

**Untersuchung eines Einschrittverfahrens zur  
Herstellung von Benzin aus Synthesegas an  
Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Extrudaten zur  
chemischen Wasserstoffspeicherung**

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

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Ing. Enrico Lorenz  
aus Dannstadt

Erstgutachterin: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Juli 2021



*Jessi, Felix und Timi gewidmet.*





# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie von Juni 2013 bis Oktober 2017 in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Mikroverfahrenstechnik.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für das Überlassen des interessanten und herausfordernden Themas. Sie gab mir den Freiraum eigene Ideen zu verwirklichen und unterstützte mich durch fachliche Diskussionen sowie bei der Veröffentlichung wissenschaftlicher Beiträge.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer vom Institut für Mikroverfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie für die fachliche Unterstützung und für die Finanzierung des Projektes im Rahmen der Helmholtz Forschungsgemeinschaft.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeiffer vom Institut für Mikroverfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr.-Ing. Sebastian Illies und Frau Sibylle Rohac danke ich herzlich für die sorgfältige Durchsicht meines Manuskriptes.

Allen Mitarbeitern und Kollegen vom Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik danke ich für die freundliche Atmosphäre, die vielen fachlichen Diskussionen und die gemeinsame Zeit. Insbesondere danke ich Herrn Dipl.-Ing. Johannes Kunz für die unzähligen Dialoge und den Austausch von Ideen über den gemeinsamen Forschungsschwerpunkt.

Maximilian Schlereth, Paul Wehling, Philipp Reitermayer, Stefan Bartmann, Michael Rauhe und Alexander Diercks danke ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit. Eure Ergebnisse, die fachlichen Diskussionen und eure Begeisterung für das Thema haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Jessi und meinen beiden kleinen Söhnen, Felix und Tim, für die liebevolle Unterstützung, Geduld und für die vielen Stunden, die ihr mir zum Verfassen dieser Arbeit gegeben habt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Hintergrund und Motivation	1
1.2	Problemstellung und Zielsetzung	2
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Methanolsynthese	4
2.2	Dimethylethersynthese	7
2.3	Dimethylether/Methanol-to-Gasoline (DMTG)	10
2.4	Syngas-to-Gasoline (STG)	16
2.4.1	DME Direktsynthese	18
2.4.2	Benzindirektsynthese	21
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>25</b>
3.1	Katalysatorherstellung	25
3.1.1	Fällung der Carbonatvorläufer	26
3.1.2	Extrusion	27
3.1.3	Kalzinierung	29
3.2	Katalysatorcharakterisierung	31
3.3	Versuchsanlage	33
3.4	Reaktionsstechnische Messungen	39
3.4.1	Messablauf	39
3.4.2	Syngas-to-Gasoline Betriebsmodus	40
3.4.3	Dimethylether/Methanol-to-Gasoline Betriebsmodus	42
3.5	Versuchsauswertung	44
3.5.1	Klassifizierung des Produktes	44
3.5.2	Auswertung der STG-Versuche	46
3.5.3	Auswertung der DMTG-Versuche	49

<b>4</b>	<b>Ergebnisse I - Untersuchung verschiedener Katalysatoranordnungen für die einstufige Benzinsynthese</b>	<b>50</b>
4.1	Charakterisierung der trifunktionellen Katalysatoren	50
4.2	Einfluss der räumlichen Katalysatoranordnung von Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Extrudaten auf die einstufige Benzinsynthese bei Prozessführung mit einer isothermen Stufe	55
4.3	Untersuchungen an trifunktionellen Cu/ZnO/H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysatoren	59
4.4	Versuche mit einer sequentiellen Katalysatoranordnung von Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kontakten bei Prozessführung mit zwei isothermen Zonen	62
<b>5</b>	<b>Ergebnisse II - Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf die Benzinsynthese ausgehend von DME/MeOH durch Co-Feed Versuche mit H<sub>2</sub>,CO und CO<sub>2</sub></b>	<b>65</b>
5.1	Einfluss von Wasserstoff auf die Kohlenwasserstoffsynthese	65
5.2	Einfluss von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf die Kohlenwasserstoffsynthese	71
5.3	Einfluss von Synthesegasmischungen auf die Kohlenwasserstoffsynthese	75
<b>6</b>	<b>Ergebnisse III - Einfluss der Prozessparameter auf ein sequentielles Verfahren mit zwei Temperaturstufen</b>	<b>80</b>
6.1	Einfluss des DME-Direktsynthesebettes auf die Eingangsbedingungen der Benzinsynthese	80
6.2	Einfluss der modifizierten Verweilzeit	83
6.3	Einfluss der DME/MeOH Eintrittskonzentration	85
6.4	Einfluss des Totaldruckes	88
6.5	Einfluss der Reaktionstemperatur	91
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>Conclusions and Outlook</b>	<b>100</b>
<b>9</b>	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>106</b>
9.1	Lateinische Symbole	106
9.2	Griechische Symbole	109
9.3	Konstanten	109

9.4	Abkürzungen . . . . .	110
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>127</b>
<b>A</b>	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>128</b>
A.1	Statistik zur Energieversorgung . . . . .	128
A.2	Grundlagen . . . . .	129
A.3	Spezifikation der verwendeten Gase und Chemikalien . . . . .	130
A.4	Methodik und ergänzende Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung .	134
A.4.1	Aufbau und Betrieb der Lachgassorptions-Anlage . . . . .	134
A.4.2	Kupferoberfläche temperaturbelasteter CZ2A2-Katalysatoren . .	137
A.4.3	Hg-Porosimetrie . . . . .	137
A.4.4	ICP Spektrometrie . . . . .	138
A.5	Anlagenaufbau . . . . .	139
A.5.1	Fließbild der Versuchsanlage . . . . .	139
A.5.2	Gasanalytik . . . . .	140
A.6	Charakterisierung des Reaktors . . . . .	147
A.6.1	Bodensteinzahl . . . . .	147
A.6.2	Abschätzung der minimalen Bettlänge . . . . .	149
A.6.3	Abschätzung der äußeren Stofftransporthemmung . . . . .	150
A.6.4	Abschätzung der inneren Stofftransporthemmung . . . . .	152
A.7	Berechnung der Gleichgewichtsumsätze . . . . .	154
A.8	Berechnung der Volumenänderung . . . . .	157
A.9	Reaktionstechnische Messungen . . . . .	160
A.9.1	Aktivierungsprotokoll des CZ2A2 Katalysators . . . . .	160
A.9.2	Ergänzende Ergebnisse zu den Versuchen mit Katalysatoranord- nungen . . . . .	161
A.9.3	Ergänzende Ergebnisse zu den Co-Feed Experimenten im DMTG- Betriebsmodus . . . . .	162
A.9.4	Ergänzende Ergebnisse zur DME-Direktsynthese . . . . .	169
A.9.5	Variation des Zeolithgehaltes im AO32-X Extrudat . . . . .	173

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund und Motivation

Das Ausbeuten fossiler Energiequellen führt mittelfristig zur Erschöpfung der erschlossenen Ressourcen, was einen Wechsel bzw. eine Diversifizierung der Energieversorgung erforderlich macht. Politische Vorgaben sowie Kosten für Emissionszertifikate fördern zusätzlich das Bestreben nach einer CO<sub>2</sub> neutralen Energieversorgung. Regenerative Energiequellen nehmen bisher nur einen vergleichsweise geringen Anteil an der weltweiten Versorgung ein (Anhang A.1 Abbildung A.1), was auf ökonomisch-geographische sowie technische Faktoren zurückzuführen ist [1].

Insbesondere die Versorgung des Stromsektors ist durch Systeme, die regenerative Quellen wie Wind- oder Solarkraft nutzen, im großtechnischen Maßstab möglich. Jedoch stellt die Nutzung von Erdöl, Erdgas und Kohle zur Energieerzeugung, bedingt durch die hohe Ressourcenkapazität und Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe, die wirtschaftlichere Variante dar. Des Weiteren kann die großtechnische Nutzung von Sonnen- und Windkraft bedingt durch die lokale Verfügbarkeit beschränkt sein. Auch in technisch entwickelten Ländern mit geographisch begünstigter Ausgangslage kann eine auf fossilen Ressourcen basierende Stromerzeugung nicht direkt durch regenerative Techniken substituiert werden. Der Grund hierfür liegt in der Verfügbarkeit erneuerbarer Quellen allgemein. Wohingegen bei Kohle- bzw. Erdgas basierter Stromerzeugung ebenso viel Brennstoff eingesetzt wird, wie erforderlich ist und damit Bereitstellung und Verbrauch genau synchronisiert werden, ist die Verfügbarkeit von Sonnen- und Windkraft saisonal als auch zeitlich abhängig. Bei einer Stromversorgung primär basierend auf erneuerbaren Energiequellen entstünden sowohl Energiesenken und damit Versorgungslücken, als auch Leistungsspitzen mit temporärer Überversorgung bedingt durch Sonnen- und Windzyklen [2]. Überschüssige Energie muss somit in Hochlast-Zeiten gespeichert werden damit sie in Niedriglast-Zeiten genutzt werden kann.

Die Qualität eines Energiespeichers wird durch Energiedichte, Be- und Entladefrequenz, Verlustrate sowie Verfügbarkeit charakterisiert. Konventionelle elektrische Speicher besitzen eine vergleichsweise geringe volumenspezifische Speicherkapazität, sowie eine abnehmende Lebensdauer mit jeder Beladung und verursachen dadurch hohe Kosten

[3]. Gegenwärtige Ansätze sehen eine hierarchische Nutzung überschüssigen Stromes vor. Nach einer direkten Nutzung durch Elektrifizierung chemisch- / metallurgischer Prozesse, steht die stoffliche Umsetzung von Elektrolyse-Wasserstoff im Mittelpunkt. Überschüssige Energie kann auf diesem Weg in hochwertigen Chemikalien gespeichert werden [4]. Dabei stehen verfahrenstechnische Prozesse im Zentrum und geben chemischen Reaktoren eine zentrale Rolle als Elemente flexibler Energiespeicher.

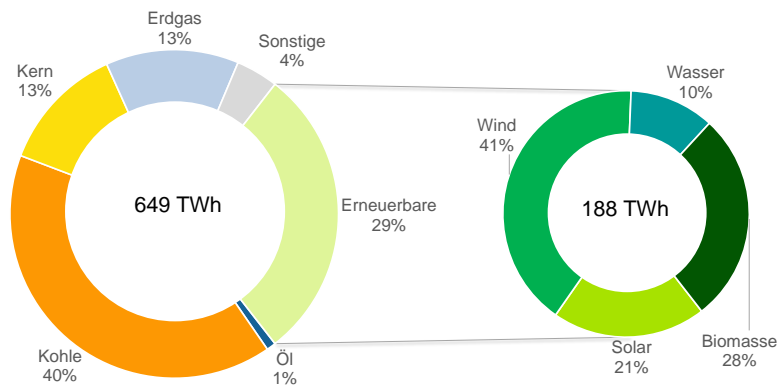


Abbildung 1.1: Bruttostromerzeugung der Bundesrepublik Deutschland, Stand 02/2017 in Terrawattstunden [5]

Abbildung 1.1 gibt die Zusammensetzung des in Deutschland erzeugten Stromes wieder. Der Anteil erneuerbarer Energien beträgt 29 %, was ein signifikantes Wachstumspotential aufzeigt. Bereits im gegenwärtigen Zustand ergeben sich Leistungsspitzen durch erneuerbare Energien, welche an den Strombörsen temporär negative Preise erzeugen [6]. In 2015 betrug die Menge an Strom, welcher nicht verbraucht oder verkauft werden konnte und daher ausgekoppelt werden musste, 5 TWh (eine Steigerung um den Faktor drei im Vergleich zum Vorjahr, Anhang A.1 Abbildung A.2). Dies zeigt eindrucksvoll die Notwendigkeit des Einsatzes von Speichertechnologien zur Erhöhung der Ressourceneffizienz erneuerbarer Energien.

## 1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Chemische Energiespeicherung erfordert einen geeigneten Energieträger, sowie eine prozesstechnische Umsetzung. Motorbenzin hat eine Reihe von Vorteilen, die es als potentiellen Energieträger zulassen. Es hat eine hohe Energiedichte, ist langzeit stabil und ferner existiert eine gut ausgebaute Infrastruktur hinsichtlich Lagerung, Transport und Endverbrauchern.

Hochoktaniges Benzin kann ausgehend von Synthesegas in einem mehrstufigen Verfahren über die Zwischenprodukte Methanol (MeOH) und Dimethylether (DME) hergestellt werden [7]. Eine von ExxonMobil und der neuseeländischen Regierung 1985 in Betrieb genommene Pilotanlage kombinierte die MeOH-Synthese und -Dehydratisierung mit dem Methanol-to-Gasoline Prozess (MTG) und produzierte 14500 bpd Rohbenzin. Der MTG-Teil des Prozesses wurde später wegen des sinkenden Ölpreises still gelegt [8].

Die chemische Speicherung von Wasserstoff soll über die Beimischung zu einem CO reichen Synthesegas (z.B.: stammend aus Biomasse) und der chemischen Umsetzung erfolgen. Die Menge des verfügbaren Wasserstoffes ist an Sonnen- bzw. Windzyklen gekoppelt und induziert einen Lastenwechsel am Reaktoreingang der eine dynamische Betriebsweise des Prozesses fordert. Die Systemantwort bei einem Bedingungswechsel muss dabei möglichst schnell erfolgen. Großtechnische Prozessketten bilden Systeme mit hohem kapazitiven Widerstand. Das liegt zum einen am Reaktor selbst, als auch an den Aufarbeitungsschritten zwischen den Reaktionsstufen. Die Trägheit großer Prozesse bedingt eine starke Verzögerung der Systemantwort bei einem Lastenwechsel. Das kann zum Verlassen stabiler Betriebspunkte und damit zum Kontrollverlust der Anlage führen, was das Durchgehen des Reaktors z.B durch unkontrollierte Temperaturzunahme begünstigt. Ein stabiler Betrieb von Aufarbeitungsapparaten wie Rektifikationskolonnen bei wechselnden Lasten ist ebenfalls problematisch.

Ein Lösungsansatz basiert auf der einstufigen Benzinsynthese in einem designierten Syngas-to-Gasoline Prozess (STG). Das Ziel ist der Einsatz von kleinen kompakten Anlagen, ohne Produktaufarbeitung zwischen den katalytischen Stufen, welche in Form modularer Container direkt an Stromproduktionsquellen eingesetzt werden können. Diese Systeme sollen schnell auf Lastenwechsel ansprechen und einen robusten Betrieb sowie eine verbesserte Prozesskontrolle ermöglichen. Das Ziel dieser Arbeit ist es, mögliche Prozesskonzepte für die einstufige Synthese von Benzin aus Synthesegas zur Wasserstoffspeicherung zu untersuchen. Dabei steht die räumliche Anordnung der verschiedenen Katalysatoren und der Einfluss der Reaktionsbedingungen im Vordergrund. Der Prozess soll zudem einfach und robust aufgebaut sein.



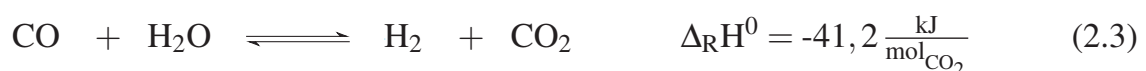
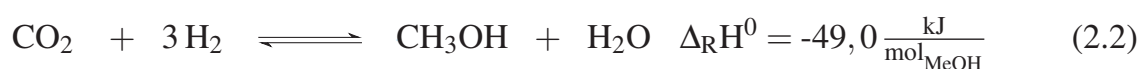
## 2 Grundlagen

### 2.1 Methanolsynthese

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die einzelnen Prozessschritte der Herstellung von Benzin aus Synthesegas über die Zwischenprodukte MeOH und DME erläutert. Der zweite Abschnitt fasst den Stand der Technik zur Kompaktierung der Prozesskette bzw. von Teilschritten des Verfahrens zusammen.

Methanol ist der einfachste Alkohol und bildet eine bedeutende Basischemikalie für eine Vielzahl an chemischen Prozessen. Dabei zählen die Produktion von Formaldehyd, Methyl-tert-butylether (MTBE), sowie Essigsäure zu den größten industriellen MeOH-Abnehmern. Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von Methylmethacrylat sowie Methylaminen [9–11]. Zunehmende Bedeutung erlangt Methanol seit 2010 als Erdölersatz zur Gewinnung von Ethen/Propen sowie Ottokraftstoffen und Aromaten basierend auf dem Methanol-to-Hydrocarbons Prozess (MTH). Auch die direkte Nutzung von MeOH als Treibstoffadditiv oder Substituent ist Gegenstand der Technik [9, 12].

MeOH wird aus Synthesegas über zwei Gleichgewichtsreaktionen nach den Gleichungen (2.1) und (2.2) hergestellt. Die Reaktionen sind exotherm und laufen unter Volumenkontraktion ab, was die Bildung des Produktes aus thermodynamischer Sicht bei niedrigen Synthesetemperaturen und hohen Drücken begünstigt. Gekoppelt sind beide Reaktionen über die Wassergas-Shiftreaktion (WGSR) nach Gleichung (2.3).



Nachdem MeOH anfänglich aus Biomasse destilliert wurde, geht die industrielle Hochdrucksynthese auf die BASF im Jahre 1923 zurück. Die zu dieser Zeit eingesetzten

Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren wurden aufgrund ihrer geringen Aktivität bei sehr hohen Temperaturen und Drücken betrieben (320-450°C, 250-300 bar). Fortschritte in der Synthesegasaufbereitung Ende der 1960er Jahre ermöglichten den Einsatz von deutlich aktiveren, jedoch in hohem Maße Schwefel-sensitiven Katalysatoren auf Kupfer-Zinkoxid Basis. Dies führte zur Etablierung eines Niederdruckverfahrens durch ICI bei Temperaturen von 200-300°C und Drücken von 50-100 bar [13]. Bis heute basiert die Synthese von MeOH auf dem Einsatz von Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kontakten. Eine Übersicht über kommerzielle Katalysatoren ist im Anhang A.2 in Tabelle A.1 zu finden. Die Herstellung erfolgt primär über Simultanfällung aus den korrespondierenden Metallsalzen. Der Katalysatorvorläufer wird dabei als Filterkuchen aufgefangen, getrocknet und anschließend kalziniert. Zur Aktivierung muss eine Reduktion des Katalysators durchgeführt werden. Die Entwicklung hoch aktiver technisch einsetzbarer Katalysatoren war im Falle der MeOH-Synthese dem Verständnis über deren Wirkungsweise weit voraus. Bis heute wird die Natur des aktiven Zentrums sowie die promotierende Rolle des Zinkoxides in Wissenschaft und Technik zum Teil kontrovers diskutiert. Als unumstritten gilt, dass Kupfer das aktive Zentrum bildet. Dabei steigt nach Auffassung einiger Forschergruppen die Aktivität des Katalysators linear mit der aktiven Kupferoberfläche. ZnO wird die Verbesserung der Dispersion des Kupfers und damit eine Steigerung der Aktivoberfläche zugeschrieben [14–20]. Jedoch zeigen frühere Untersuchungen von Frohlich sowie Klier et al. [21, 22] übereinstimmend mit neuen Arbeiten von Behrens et al. [23], dass die oberflächenspezifische Aktivität von reinem metallischem Cu mehrere Ordnungen unter denen promotierter Materialien liegt. Die Zugabe von ZnO steigert die intrinsische Aktivität deutlich.

Die aktuelle Forschung postuliert das aktive Zentrum nicht allein als ortsbezogen, sondern vielmehr als Zustand, der sich nur unter Reaktionsbedingungen ausbildet [24]. Diesem Ansatz folgen vor allem neuere Arbeiten, welche dem Zinkoxid eine Rolle zuschreiben, die weit über die Funktion eines strukturellen Promotors hinausgeht und eine Beteiligung an der Ausbildung des aktiven Zentrums einschließt. Klier beschreibt bereits früh sog. in ZnO "gelöstes" Cu<sup>+</sup> als aktives Zentrum [22], welches jedoch nur auf binären Systemen eingeschränkt nachgewiesen werden konnte. Die Forschergruppe der Haldor Topsøe geht ebenfalls von einer dynamischen Struktur aus, in welcher Cu das aktive Zentrum bildet, jedoch in starker Abhängigkeit zum Zinkoxid und zum Reduktionspotential des Synthesegases steht. Dabei ordnet sich das Kupfer in reduzierender Atmosphäre epitaktisch auf dem Zinkoxid an und vergrößert auf diese Weise die Aktivoberfläche. Der Vorgang verläuft in oxidierender Atmosphäre reversibel und führt zu sphärischen Kupferpartikeln, welche eine sehr geringe Interaktionsfläche zum ZnO aufweisen [25]. Eine

Einwirkung des Reaktionsgases auf die Form des aktiven Zentrums wurde auch von Nakamura und Fujitani beobachtet. Dabei legiert Zn in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf dem Kupfer und bildet ein aktives Zentrum für reaktive Intermediate. Für CO enthaltende Feedgase wird von einem Cu-O-Zn Zentrum gesprochen [26]. Die Forschergruppe um Behrens berichtet ebenfalls von einer dynamischen Aktivoberfläche. Hierbei lagert sich ZnO<sub>x</sub> auf der Kupferoberfläche an und trägt zur Ausbildung des aktiven Zentrums bei. Die Dynamik auf der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen verändert auch das molare Cu:Zn-Oberflächenverhältnis, im Vergleich zu frisch synthetisierten Katalysatoren [23].

Entgegen früherer Ansichten, dass Kohlenmonoxid die Hauptquelle für MeOH darstellt [22], zeigten verschiedene Studien basierend auf kinetischen Untersuchungen und Isotopen Markierung übereinstimmend, dass MeOH hauptsächlich aus Kohlendioxid gebildet wird. Die Reaktion ausgehend von CO läuft in einer langsameren parallelen Route ab [19, 27–30]. Formiat- und Methoxy-Spezies sind die am häufigsten nachgewiesenen Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche von Cu/ZnO und Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Reaktionsbedingungen. Ebenfalls gefundene Formyl-Gruppen sind instabil und werden schnell zu Methoxygruppen hydriert [31–35]. CO und CO<sub>2</sub> bilden sowohl Formiat- als auch Methoxygruppen unter Reaktionsbedingungen [31]. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Hydrierung von H<sub>2</sub>COO- [11] oder HCOO-Oberflächenspezies [34] angenommen.

Die MeOH-Synthese ist ein hoch selektiver Prozess und erreicht industriell MeOH-Produktanteile größer 99%. Nebenprodukte sind primär auf Katalysatorverunreinigungen zurückzuführen und werden zum Teil durch eine Steigerung der Reaktionstemperatur unterstützt, die industriell zur Desaktivierungskompensation gefahren wird [10]. So bilden beispielsweise Cobalt- und Eisenverunreinigungen Alkane [36], Spuren von Alkalimetallen promotieren die Bildung höherer Alkohole, Ester und Aldehyde [37, 38]. Ebenso können saure Zentren, beispielsweise enthalten im Aluminiumoxid, zur Bildung von Dimethylether und zur konsekutiven Kohlenwasserstoffbildung führen [39]. Letzter Schritt läuft bei Temperaturen größer 300°C ab.

Für Cu/ZnO Systeme sind hauptsächlich drei Arten der Desaktivierung von Bedeutung: Sintern, Schwefel- und Chlorkontamination. Der Katalysator ist sehr temperatursensitiv, eine Temperatursteigerung bedingt durch zu schlechte Wärmeabfuhr im Reaktor, führt zum Sintern des metallischen Kupfers und damit zu einer drastischen Abnahme der Aktivoberfläche. Der Einfluss von Sintereffekten wächst signifikant ab einer Temperatur von 300°C [40]. Schwefel, primär in Form von H<sub>2</sub>S, vergiftet die aktiven Zentren durch Kupfersulfid-Bildung. Vorgaben zum Schwefelgehalt im Feedgas kommer-

zieller Prozesse liegen daher deutlich unter 1 ppm [41]. Das im Katalysator enthaltene Zinkoxid bildet ebenfalls Sulfidverbindungen und agiert als Schwefelbinder. Auf diese Weise verlängert sich die Lebensdauer kommerzieller Katalysatoren. Chlor modifiziert ebenfalls die aktiven Zentren durch Reaktion mit Kupfer und Zink. Die entstehenden Halid-Verbindungen besitzen einen niedrigen Schmelzpunkt und verstärken das thermische Sintern [11]. Auch Katalysatorverunreinigungen können die Aktivität von MeOH-Synthese Katalysatoren beeinflussen. So wächst die Aktivität für die Bildung von Fischer-Tropsch Wachsen bereits bei Spuren von Eisen im Katalysator und führt zur physikalischen Blockierung der MeOH-Synthese Zentren.

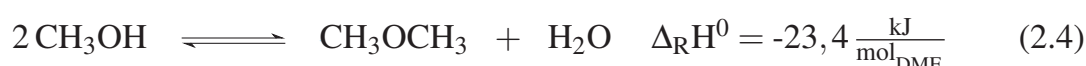
## 2.2 Dimethylethersynthese

In der chemischen Industrie wird Dimethylether primär als Edukt für die Herstellung von Dimethylsulfat eingesetzt. Eine Nutzung durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasser zur Produktion von Methylacetat im industriellen Maßstab ist ebenfalls möglich [42]. DME ist ungiftig und eignet sich somit zur stofflichen Nutzung als Arbeitsfluid in Kühlkreisläufen sowie als Aerosoltreibmittel, beispielsweise in Spraydosen [43].

Jüngste Anwendungsfelder für DME sind der Einsatz als Energieträger oder alternativer Kraftstoff. Seine physikalischen Eigenschaften zeigen sehr große Ähnlichkeit mit der von Liquefied Petroleum Gas (LPG) [43], was den Einsatz als Blend für LPG-Anwendungen ermöglicht [44, 45]. Durch fehlende C-C Bindungen verbrennt DME rußfrei bei deutlich geringerer  $\text{NO}_x$ -Emission. DME lässt sich unter leichtem Druck verflüssigen. Die hohe Cetanzahl und niedrige Selbstzündungstemperatur designieren DME zu einem umweltschonenden Dieseleratzkraftstoff [43, 46–48]. DME ist ebenfalls ein Edukt für die Synthese von Olefinen, verzweigten Alkanen und Alkenen sowie BTX-Aromaten im MTH-Prozess.

Bis in das späte 20 Jh. wurde DME noch als Nebenprodukt der Hochdruck Methanolsynthese gewonnen. Seit der Etablierung des hoch selektiven Niederdruckprozesses erfolgt die Herstellung von DME in einem separaten MeOH-Dehydratisierungsverfahren nach Gleichung (2.4).

Die Gleichgewichtsreaktion ist exotherm, damit begünstigen niedrige Temperaturen die Produktbildung. Die Reaktion ist vom Druck unabhängig, da keine Molzahländerung erfolgt. Als Koppelprodukt entsteht Wasser.



Die Dehydratisierung von MeOH ist eine sauer katalysierte Reaktion, die an Zeolithen,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , amorphem Silica-Alumina als auch an Phosphaten, Sulfaten und Mischoxidkatalysatoren technisch durchführbar ist [49]. Industrielle Prozesse fokussieren sich jedoch auf den Einsatz von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Zeolithen [42, 50].  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist ein selektiver Katalysator für die MeOH-Dehydratisierung (Selektivität > 99,99 %) mit hoher mechanischer und thermischer Stabilität [51, 52]. Die Herstellung erfolgt über Kalzinierung von Böhmit bei Temperaturen zwischen 300°C und 500°C (Abbildung 2.1). Zeolithe

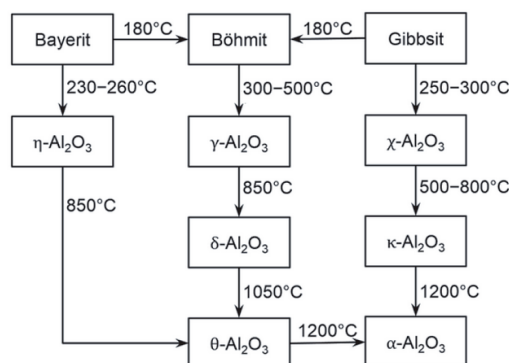


Abbildung 2.1: Aluminiumoxid-Modifikationen und Aluminiumminerale. Vervielfältigt von [53] Copyright © 2015, mit Freigabe von SpringerNature

zeigen im Vergleich zu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine sehr viel höhere Aktivität für die Dehydratisierungsreaktion. Sie katalysieren jedoch die Bildung von Folgeprodukten. Die Herstellung von Zeolithen erfolgt über Hydrothermalsynthese aus  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Vorläufern zusammen mit Alkalihydroxiden und Templatverbindungen in wässriger Phase bei Temperaturen oberhalb von 100°C [54].

Typische Temperaturen für die DME-Synthese liegen zwischen 220°C und 300°C [55, 56]. Die Reaktion ist sehr temperatursensitiv. Im genannten Temperaturbereich steigt die Ausbeute von ca 5 % auf 80 %, was auch für erhöhte Drücke gemessen wurde [55, 57]. DME ist bei den genannten Synthesetemperaturen das thermodynamisch bevorzugt gebildete Produkt. Der Gleichgewichtsumsatz liegt für 300°C bei 94 % [49].

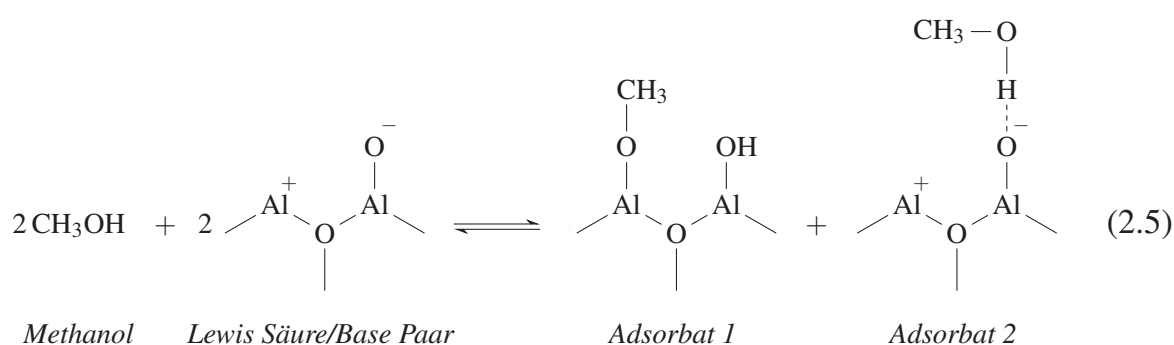
Die Bildung von DME aus MeOH kann sowohl durch Brønsted- als auch durch Lewis-saure Zentren katalysiert werden [49, 56]. Die Säurestärke hat signifikanten Einfluss auf die Produktbildung. Während schwach und moderat saure Zentren selektiv DME bilden, katalysieren stark saure Zentren Folgereaktionen zu Kohlenwasserstoffen [49, 51, 52, 56, 58]. Die Azidität von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird überwiegend von Lewis-Zentren erzeugt [59]. Diese entstehen durch die Dehydroxylierung des Vorläufers Böhmit während des

Kalzinierens [49]. Durch Behandlung mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen können Lewis- in Brønsted-saure Zentren umgewandelt werden [60].

Saure Zeolithe können Zentren unterschiedlicher Säurestärke besitzen. Brønsted-Zentren entstehen durch Ersetzen eines Siliziumatoms im Zeolithgitter mit einem Aluminiumatom. Dadurch entsteht eine negative Gitterladung, die durch ein Proton ausgeglichen werden kann. Dieses bildet mit dem gemeinsamen Sauerstoff eines Si- und Al-Tetraeders eine Hydroxylgruppe, welche saure Eigenschaften nach Brønsted besitzt.

Unkoordiniertes Aluminium, welches außerhalb des Zeolithgitters vorliegt, kann Elektronenpaare aufnehmen und fungiert als moderate Lewis-Säure. Die Gesamtsäurestärke kann über das Verhältnis beider Zentren eingestellt und durch die Kalzinierungstemperatur, den Aluminiumgehalt oder die Art des Gegenkations bei der Herstellung beeinflusst werden [49]. Die Anzahl an sauren Brønsted-Zentren von Zeolithen kann durch post-synthetische Behandlung wie Dealuminierung [55, 61, 62] oder selektive Vergiftung durch Ammoniak [63] aktiv reduziert werden.

Zur Beschreibung der DME-Synthese wird der Langmuir-Hinshelwood (LH) [64–66] und der Elay-Rideal- Ansatz (ER) [67, 68] in der Literatur diskutiert. Es herrscht jedoch teils Uneinigkeit sowohl über die Anzahl und Art der adsorbierten Oberflächenspezies, als auch über die Bildungsreihenfolge von Wasser und DME. Kubelkova et al. [67] untersuchten die DME-Synthese an HY und H-ZSM-5. Danach bildet MeOH am Brønsted sauren Zentrum eine Oberflächenmetoxygruppe ( $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$ ), die unter Wasserabspaltung eine Methylgruppe generiert. Diese reagiert mit einem MeOH aus der Gasphase zu DME und stellt das aktive Zentrum wieder her. Bestätigt wird dieser Ansatz durch Dabrowski et al. [68].



Bandiera and Naccache [66] postulieren die Bildung zweier unterschiedlicher MeOH-Adsorbate an einem Brønsted-Säure/Lewis-Base Paar an H-Mordenit. Die Protonierung eines Methanols bildet einen  $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$ -Zustand, welcher sehr schnell unter Kondensation zerfällt und eine Methylgruppe zurücklässt. Ein zweites MeOH-Molekül adsorbiert an einer  $\text{O}^{2-}$ -Base zu einem Metoxy- und Hydroxyion. Die Bildung von DME er-



folgt aus Rekombination von Methoxy- und Methylgruppe. Für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurden verschiedene Mechanismen diskutiert, die ebenfalls die Reaktion an benachbarten Säure/Base Paaren bestehend aus  $\text{Al}^+$  und  $\text{AlO}^-$  betrachten, jedoch ohne Spaltung der CO Bindung des Methanols ablaufen. Gleichung (2.5) zeigt die verschiedenen Adsorbate. Dabei erfolgt die Adsorption dissoziativ über die Bildung einer Methoxy- und einer Hydroxygruppe (Adsorbat 1) oder assoziativ an der Lewis Base (Adsorbat 2) [64, 65]. Die Rekombination zu DME kann entweder aus zwei Methoxygruppen untereinander [69] oder aus Methoxygruppe und MeOH [64, 65] erfolgen. Wasser bildet sich aus zwei Hydroxygruppen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Etherbildung.

Nebenprodukte dieser Reaktion werden in der Literatur nicht genannt. Von Bedeutung sind Folgeprodukte, primär Kohlenwasserstoffe, die bei Einsatz stark saurer Materialien (insbesondere Zeolithe) bei Temperaturen über  $300^\circ\text{C}$  gebildet werden können [49, 51]. Dadurch kann es zu Koksablagerungen kommen, was zur Blockierung der aktiven Zentren führt [56].

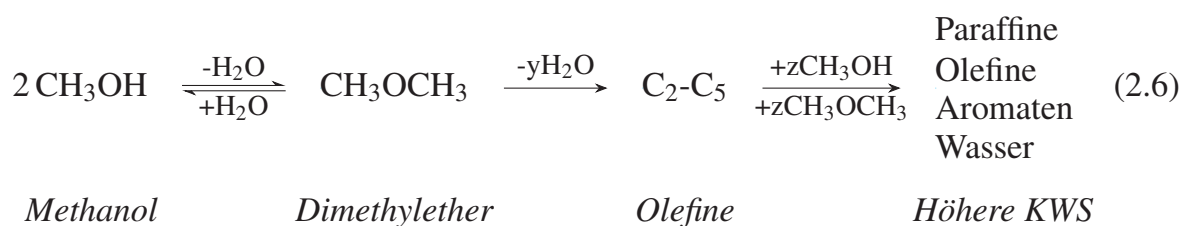
Wasser konkurriert mit MeOH bei der Besetzung der aktiven Zentren saurer Katalysatoren für die DME-Synthese und blockiert diese [56, 59, 65]. Der Vorgang ist reversibel. Bei erhöhten Temperaturen kann Wasser wieder desorbiert werden. Lewis saure Zentren sind von Wasseradsorption sehr viel stärker betroffen als Brønsted saure Zentren [56, 63].

## 2.3 Dimethylether/Methanol-to-Gasoline (DMTG)

Benzin ist ein Produkt der Erdölaufarbeitung und kommt fast ausschließlich im Mobilitätssektor in Verbrennungsmotoren zum Einsatz. Die globale Erdöl-Produktionsmenge betrug in 2016 ca. 92,15 Mio bpd, wovon ca. 24 % auf Benzin entfallen. Dem gegenüber gestellte erschlossene Erdölreserven von 1706'000 Mio bbl. datieren einen verbleibenden Förderzeitraum von 50 Jahren [1, 70]. Diese Zahlen geben nur bedingt Informationen über die Entwicklung der Erdölökonomie, jedoch verdeutlichen sie einerseits den Impuls zur Entwicklung nachhaltigerer Prozesse, aber auch das Potenzial der Anwendung alternativer Syntheserouten zur Herstellung von Benzin. Der MTH-Prozess, entdeckt von Chang und Silvestri (Mobil-Oil) in den 1980 er Jahren, ermöglicht die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus MeOH und DME an sauren Zeolithen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann das Produktspektrum in den Benzin-Siedebereich verschoben werden [7]. Die Kohlenwasserstoffverteilung des DMTG-Rohbenzins liegt nah an der Zusammensetzung kommerzieller Ottokraftstoffe und zeichnet sich besonders durch seine hohe Oktanzahl und geringe Schwefel- sowie

Stickstoffbelastung aus [71]. DMTG-Benzin kann auf Basis von Synthesegas aus einer Vielzahl kohlenstoffhaltiger Rohstoffe hergestellt werden, darunter Kohle, Erdgas und Biomasse [12].

Gleichung (2.6) zeigt ein vereinfachtes Reaktionsschema des DMTG-Prozesses nach Chang und Silvestri [7]. Sowohl MeOH als auch DME sind Edukte für die Reaktion. Die DME Bildung ist jedoch der Kohlenwasserstoffsynthese vorgelagert, da sich das Dehydratisierungsgleichgewicht sehr schnell einstellt [72].



Die Synthese von Kohlenwasserstoffen (KWS) über MeOH/DME ist eine exotherm ablaufende Reaktion ( $\Delta_R H^0 = 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{MeOH}}$ ), kurzkettige Olefine sind dabei Primärprodukte höherer Kohlenwasserstoffe [7, 73]. Wasser ist Koppelprodukt. Bei den untersuchten Temperaturen und Drücken kann eine Rückreaktion von KWS zu DME/MeOH vernachlässigt werden.

Im DMTG-Prozess werden saure Zeolithe als Katalysatoren eingesetzt. Es wurde eine Vielzahl an mikroporösen (Erionite, Offretite, Chabazite, T) und großporigen Zeolithen (X, Y, Mordenite, Beta) untersucht [74], kommerziellen Einsatz fanden jedoch nur H-ZSM-5 und SAPO-34 [75]. Das Silicoaluminophosphat ist, bedingt durch seine schmalen Kanäle, selektiv für die Herstellung kurzkettiger Olefine (Methanol-to-Olefins) [76]. Der Zeolith H-ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*) zeigt hingegen eine hohe Selektivität zu Kohlenwasserstoffen im Benzinsiedebereich, eine hohe thermische und chemische Beständigkeit, sowie eine vergleichsweise lange Standzeit [77].

Zeolith Katalysatoren sind formselektiv. Sie besitzen ein regelmäßiges Porennetzwerk, dessen Größenordnung im Bereich von Moleküldurchmessern liegt. Ein- und Ausdiffusion ist nur für Moleküle möglich, deren Durchmesser unterhalb des Kanalquerschnittes liegen. Größere durch Reaktion gebildete Stoffe verbleiben im Zeolithen. Aufgrund der Formselektivität dieser Materialien hängt die Produktzusammensetzung stark von der Porengeometrie des eingesetzten Katalysators ab. Abbildung 2.2 zeigt die Porenstruktur von ZSM-5. Dieser Katalysator liefert ein Produktspektrum von Kohlenwasserstoffen im Bereich C1-C10, bestehend aus hoch verzweigten Alkanen, Olefinen und vorrangig methylsubstituierten Aromaten [74], mit einer C5+ Benzinausbeute von 88 % [71]. Methan, Ethan und Cycloalkane werden in kleineren Mengen gebildet. Durol (1,2,4,5-



Tetramethylbenzol) ist das größte Molekül, das aus dem Zeolithen diffundieren kann und ist wegen seines hohen Schmelzpunktes ( $79,4^{\circ}\text{C}$ ) ungeeignet für den Einsatz in Verbrennungsmotoren bis ca. 0,3 % w/w.

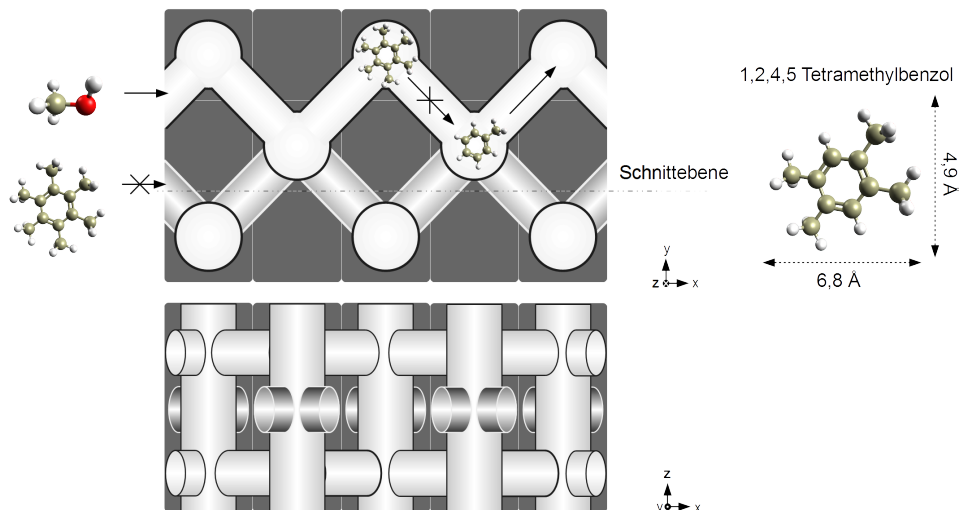


Abbildung 2.2: Porenstruktur H-ZSM-5, xy-Ebene: sinusoidal verlaufende Kanäle (elliptisch  $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ ), xz-Ebene: parallel verlaufende Kanäle (elliptisch  $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ )

Typische Reaktoreintritts- und Austrittstemperaturen der Synthese sind  $350^{\circ}\text{C}$  bzw.  $410^{\circ}\text{C}$  wobei eine weitere Temperatursteigerung zu einer Erhöhung der Crackaktivität führt und die Bildung kurzketziger Olefine promotiert [78, 79]. Um die Gesamtwärmeentwicklung der Reaktion besser beherrschbar zu machen, wird die Gleichgewichtseinstellung von MeOH, DME und Wasser in einem Vorreaktor durchgeführt [8, 12]. Die Reaktionsdrücke liegen zwischen 10 und 20 bar. Eine Steigerung des Druckes führt zu höheren Bildungsraten schwerer Moleküle, insbesondere Aromaten [74].

Die aktiven Zentren am Katalysator sind Brønsted-saure Zentren. Diese entstehen durch das Ersetzen von Silizium mit Aluminium im Zeolithgitter. Es entsteht eine negative Formalladung, die durch ein Proton ausgeglichen wird. Folglich ist die Säurestärke und ferner die Aktivität durch das Si/Al Verhältnis beeinflussbar. Sehr viele verschiedene Mechanismen wurden für die Bildung der Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen. Eine direkte Bildung aus MeOH/DME wurde jedoch experimentell kaum bestätigt [12]. Die Arbeit von Song et al. zeigt, dass die Reaktion unter Verwendung hoch reiner Edukte und Katalysatoren mehrere Ordnungen langsamer abläuft [80]. Die Forscher vermuten, dass KWS Verunreinigungen eine Rolle beim Start der Reaktion spielen können. Existiert

eine direkte Kopplung zur Bildung der ersten C-C Bindung liegt die Geschwindigkeit dieser Reaktion jedoch in der gleichen Größenordnung und hat im stationären Zustand keine Relevanz für den MeOH-Umsatz. Ein alternativer Ansatz beschreibt ein reaktives Adsorbat in den Zeolithporen als eigentliche aktive Spezies.

Bereits in den 1990er Jahren wurde durch Versuche mit Co-Feed von Alkenen [81] bzw. Aromaten [82, 83] eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Dies zeigte einerseits, dass die Edukte MeOH und DME sehr viel schneller mit den Co-Feed Substanzen reagieren als untereinander und ferner, dass die Gesamtreaktion einen autokatalytischen Charakter besitzt, in welchem Aromaten eine signifikante Rolle spielen [84, 85]. Durch Isotopenexperimente mit  $^{13}\text{C}$ -MeOH zum DMTG-Mechanismus an SAPO-34 zeigten Dahl und Kolboe, dass die Bildung von C2-C4 Olefinen nicht konsekutiv, sondern über einen modifizierten parallelen Mechanismus verläuft [86]. Sie beschrieben eine aktive Spezies im Inneren des Zeolithen als Adsorbat mit stark aromatischem Charakter, welche während der Reaktion Edukte anlagert und Produkte abspaltet. Reaktive Intermediate sind dabei Carbeniumionen [87]. Das reaktive Adsorbat wird als "Hydrocarbon Pool" bezeichnet [85, 86, 88–90]. Umfangreiche Co-Feed und Isotopen-

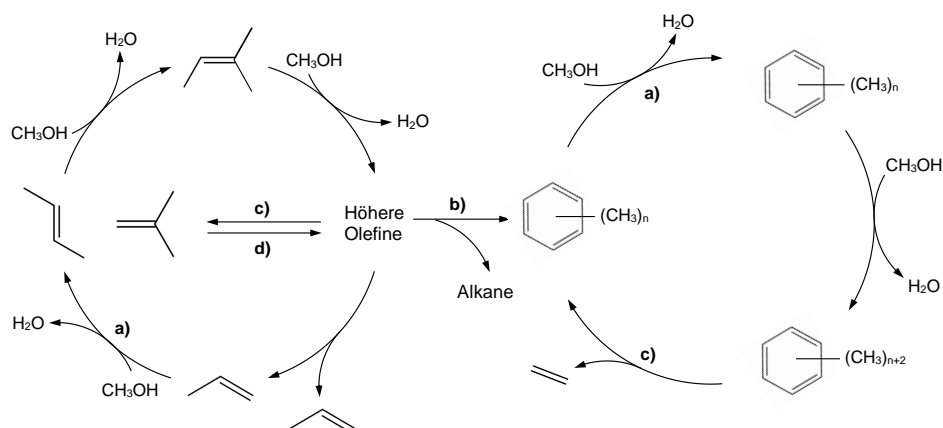


Abbildung 2.3: Dualzykluskonzept für MTG an H-ZSM-5, links: Methylierungs- und Spaltzyklus, rechts: Aromatenzyklus, (a) Methylierung durch MeOH, (b) Ringschluss/Aromatisierung mit Hydridtransfer, (c) Cracking, (d) Oligomerisation [91]

studien an H-SAPO-34 [76, 92, 93] und H-Beta [94–98] zeigten, dass polymethylierte Benzole als reaktives Adsorbat für die Bildung kurzketziger Olefine verantwortlich sind. Hexamethylbenzol und Heptamethylbenzolkationen bilden dabei wichtige Intermediate beim MTO-Prozess an großporigen Zeolithen [97, 99]. Für den genauen Mechanismus existieren zwei Hypothesen, die beide von der Methylierung eines Hexamethylbenzols ausgehen. Das Seitenketten-Methylierungsmodell (Exocyclic Methylation Mechanism)

nach Mole et al. (weiterentwickelt von Haw et al.) beschreibt die Stabilisierung eines Hexamethylmethylenecyclohexadienes (HMMC), dessen externe Doppelbindung durch MeOH alkyliert wird und niedere Olefine abspaltet [82, 83, 100]. Sullivan et al. vertreten die Ansicht, dass größere Alkylgruppen bei der Ringkontraktion eines Polymethylbenzolkations entstehen und als Olefine abgespalten werden. Dieser Mechanismus wird als Abschälmodell (Pairing-Mechanism) bezeichnet. Sowohl die Seitenkettenmethylierung [94] als auch die Ringkontraktion [93, 101] wurden experimentell bestätigt.

Die Forschergruppe um Morten Bjørgen zeigte durch eindrucksvolle Isotopenwechsellaborexperimente mit  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Methanol grundlegende Unterschiede des Hydrocarbon-Pools in großporigen Zeolithen, wie SAPO-34 und H-Beta, zu Zeolithen mit mittleren Porendurchmessern, wie ZSM-5 [73, 102]. Der Wechsel von  $^{12}\text{C}$ - auf  $^{13}\text{C}$ -Methanol im Feed mit anschließender Intervallmessung des Produktspektrums im Gasstrom als auch im Zeolithen gab dabei eine Information über die Reaktivität der einzelnen "Pool-Spezies", gemessen an der  $^{13}\text{C}$ -Einbaugeschwindigkeit. So waren hochmethylierte Aromaten wie Hexamethylbenzol in H-ZSM-5 praktisch unreaktiv, C7-C10 Aromaten zeigten eine schnellere Isotopenaufnahme. Propen und höhere Homologe besaßen eine hohe Reaktivität in H-ZSM-5, wodurch vermutet wurde, dass ein separater Zyklus zur Bildung höherer Alkene besteht. Ethen wurde einer Bildung aus Aromaten zugeordnet, da eine ähnliche  $^{13}\text{C}$ -Einbauraten einen funktionellen Zusammenhang zwischen diesen Molekülen nahelegte. Diese Erkenntnisse führten zur Entwicklung des Dualzykluskonzeptes, Abbildung 2.3. Dieses besteht aus zwei Reaktionszyklen und zeigt die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus MeOH an H-ZSM-5, sowie Sekundärreaktionen der Reaktionsprodukte. Im Methylierungs- und Spaltzyklus werden kurzkettige Olefine durch Reaktion mit MeOH/DME aufalkyliert. Die gebildeten höheren Olefine können durch Cracking wieder in kleinere Homologe gespalten werden. Olefine ab einer Zahl von sechs C-Atomen können wiederum Aromaten durch Ringschluss und Hydridtransferreaktionen bilden und beide Zyklen so miteinander koppeln. Der Wasserstoff wird dabei auf ein Olefin übertragen und es entsteht ein Alkan als Koppelprodukt. Ein Kettenwachstum ausgehend von Ethen durch Reaktion mit MeOH/DME wurde nicht beobachtet [91]. Ethen ist das Hauptprodukt des Aromatenzyklus. Es entsteht durch Methylierung und Dealkylierung von Aromaten. Die Ergebnisse unterstützen die Aussagen von Haw et al. [103], dass höher methylierte Benzole größere Olefine abspalten, wohingegen Xylole und Trimethylbenzole bevorzugt Ethen bilden. Die Ethenbildung durch Cracking höherer Olefine wird als vernachlässigbar beschrieben [91, 104, 105]. Propen kann ebenfalls über den Aromatenzyklus gebildet werden. Bjørgen et al. berichten, dass die Bildungsgeschwindigkeit vergleichbar mit der von Ethen ist, bei hohen Umsätzen ist jedoch die

Bildungsrate von Propen aus dem Methylierungs- und Spaltzyklus mehrere Ordnungen höher [91].

Nebenprodukte der Reaktion in signifikanten Mengen sind nicht bekannt, es kann jedoch zur Bildung von kleinen Mengen höherer Alkohole kommen. Für ZSM-5 sind Propan und Durol die Nebenprodukte innerhalb des Benzin-Produktspektrums. Diese fallen bei hohen MeOH/DME Umsätzen in signifikanten Mengen an. Durol kann durch Hydroisomerisierung oder Transalkylierung in einer Folgestufe in Wertprodukt umgewandelt werden. KWS mit einer C-Zahl größer elf, werden nur an der äußeren Zeolithoberfläche gebildet. Diese ist im Vergleich zur inneren Porenoberfläche vernachlässigbar klein und die schweren C10+ KWS sind folglich nur in Spuren vorhanden. Verkokung ist die Hauptursache für Katalysatordeaktivierung im DMTG-Prozess.

Für den DMTG-Festbett Betrieb ergibt sich ein charakteristisches Konzentrationsprofil, was in mehrere Zonen gegliedert werden kann und im Zusammenhang mit der Deaktivierung des Katalysators steht. Zu Beginn der Reaktion werden die Edukte MeOH und DME in einem sehr kleinen Teil am Kopf des Katalysatorbettes vollständig umgesetzt (Umsatzzone). Die entstandenen Kohlenwasserstoffe können Folgereaktionen am Rest des Katalysatorbettes eingehen (Folgereaktionszone). Mit anhaltendem Betrieb deaktiviert der Katalysator beginnend am Reaktoreingang, die Umsatzzone verschiebt sich in Richtung Reaktorausgang und hinterlässt verkokten Katalysator (Desaktivierungszone). Dabei verkleinert sich die Folgereaktionszone sukzessive bis hin zum MeOH-Durchbruch am Reaktorausgang. Die Desaktivierung geht also von Reaktionen aus an denen MeOH beteiligt ist. In großporigen 12-Ring Zeolithen wird die Desaktivierung mit dem Füllen der Poren durch polycyclische Arene ausgehend von dem Heptamethylbenzolonium-Ion in Zusammenhang gebracht [106, 107]. In medium porigen 10-Ring Zeolithen wie ZSM-5 ist die Bildung polycyclischer Arene sterisch gehindert, die Zeolithe deaktivieren deutlich langsamer. Schulz beschreibt den Verlauf der Desaktivierung im DMTG-Prozess und gibt Ansätze für mögliche Ursachen. Demnach können für H-ZSM-5 zwei verschiedene Szenarien beobachtet werden. Bei Reaktionstemperaturen unter 300°C kommt es zur Desaktivierung durch verstärkte Alkylierung von Aromaten und Blockierung der Zeolithporen durch deren Diffusionslimitierung. Der Vorgang wird als Bildung von "Softcoke" beschrieben. Diese Art der Desaktivierung ist reversibel. Durch Temperaturerhöhung werden vermehrt Seitenketten in Form von Alkenen abgespalten, was leichten BTX-Aromaten ein Ausdiffundieren ermöglicht. Auf diese Weise wird die Standzeit deutlich verlängert [77]. Eine Desaktivierung bei höheren Temperaturen wird übereinstimmend der Blockierung von Poreneingängen durch externe Verkokung zugeordnet [73, 77]. Industriell wird die Desaktivierung durch eine

Parallelschaltung von mindestens fünf Reaktoren berücksichtigt. Diese werden zeitlich versetzt betrieben, wobei sich immer ein Reaktor in der Regeneration befindet. Die Zyklusdauer eines Reaktors beträgt etwa drei Wochen [108].

## 2.4 Syngas-to-Gasoline (STG)

Die Herstellung von Benzin aus Synthesegas über die Zwischenprodukte MeOH und DME erfolgt über einen mehrstufigen Prozess, welcher Reaktionsstufen sowie intermediäre Produktbehandlungsschritte enthält. Für die einzelnen Prozessstufen, wie z.B.: die Methanolsynthese, existieren verschiedene lizenzierte Verfahren, welche sich in der Ausführung des Prozesses sowie in der Anzahl von Apparaten und Maschinen unterscheiden [109–111]. Abbildung 2.4 zeigt ein vereinfachtes Beispielfließschema für die Benzinsynthese ausgehend von Synthesegas aus der Reihenschaltung der Einzelprozesse. Zur besseren Übersicht wird auf die Darstellung von Rückführungen, Wärmekopplungen sowie Pufferbehältern verzichtet. Für den Einsatz technischer Anlagen als dezentraler, dynamisch betreibbarer Wasserstoffspeicher wird die Reduktion der Apparatedimensionen, sowie die Kombination ein oder mehrerer Prozessstufen angestrebt. Letzteres ist durch die Markierungen Bilanzraum 1 (einstufige Synthese von DME) und Bilanzraum 2 (einstufige Synthese von Benzin) im Schema angedeutet. Anhand von Abbildung 2.4 sollen mittels einer technischen Vorbetrachtung mögliche Risiken bei Lastenwechsel großtechnischer Anlagen diskutiert werden.

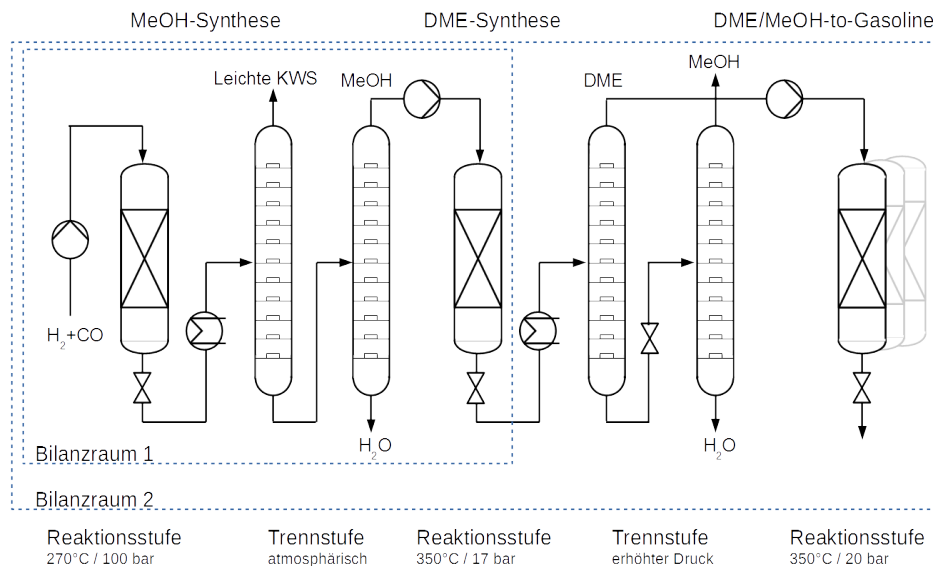


Abbildung 2.4: Vereinfachtes Fließbild des STG-Prozesses, Bilanzraum 1: einstufige DME Synthese, Bilanzraum 2: einstufige Benzinsynthese

Die Prozesskette beginnt mit der Umwandlung von Synthesegas zu MeOH bei Temperaturen von ca. 270°C und bei einem Druck von etwa 100 bar. Die nachfolgende Rektifikation findet bei Atmosphärendruck statt. Die Beschickung von Trennkolonnen erfolgt im Produktionsmaßstab mit siedender Flüssigkeit. Somit muss das Produktgemisch aus der MeOH-Synthese entspannt und verflüssigt werden. Die Rektifikation kann aus ein oder mehreren Kolonnen bestehen. Die Darstellung zeigt eine zweistufige Ausführung, welche in der ersten Kolonne leichte Kohlenwasserstoffe von einem MeOH/Wasser Gemisch trennt. Methanol wird am Kopf der zweiten Kolonne gewonnen. Die Dehydratisierung von DME erfolgt bei erhöhten Drücken und Temperaturen im Bereich von 350°C. MeOH muss im Zulauf folglich verdampft und komprimiert werden. Die Produktseparation erfolgt zweistufig bei erhöhten Drücken, damit DME am Kopf der ersten Kolonne verflüssigt werden kann. Die zweite Kolonne dient zur Trennung von MeOH und Wasser. Im Zulauf der Benzinsynthese-Stufe muss DME erneut verdampft und komprimiert werden. Der Prozess besteht folglich aus verschiedenen Reaktions- und Trennstufen, welche eine Vielzahl an Behältern, Druck- sowie Temperaturänderungen und die damit verbundenen Phasenwechsel beinhaltet.

Im Falle chemischer Wasserstoffspeicherung auf Basis von Wind- und Solarenergie soll Benzin zu Lastzeiten produziert werden, zu Ruhezeiten soll die Anlage in einem Standby-Modus laufen. Ferner soll auch der Wechsel zwischen zwei Betriebspunkten bei Laststeigerung realisiert werden. Es ist folglich ein frequentes An- und Abfahren des Prozesses bzw. ein Wechsel zwischen verschiedenen Betriebspunkten gefordert. Großtechnische Anlagen sind jedoch sehr träge durch die Menge an volumen- und masseintensiven Behältern, die einen kapazitiven Widerstand für den Betrieb bilden. Wird der Prozess angefahren, so müssen sich Temperatur- und Konzentrationsprofile in den Behältern ausbilden, was üblicherweise in einer Zeitskala von Tagen abläuft. Dies liegt weit über einer Betriebsfrequenz, welche an Solarstrom gekoppelt werden kann.

Wird eine zyklische Änderung der Eingangsbedingungen in einer Großanlage durchgeführt, besteht ein weiteres Problem im Zusammenhang mit dem Reaktor bei adiabatem Betrieb. Die Reaktorwand heizt sich infolge der exothermen Reaktion stark auf und hält die Wärme bedingt durch die hohe Wärmekapazität des masseintensiven Apparates. Wird zwischen zwei Lastzeiten zu wenig Wärme abgeführt, kann dies zu einer zusätzlichen Steigerung der Reaktionstemperatur beim darauffolgenden Anfahrschritt führen. Wandtemperatur und Reaktionstemperatur steigern sich wechselseitig und begünstigen ein Durchgehen der Reaktion. Dies ist insbesondere bei stark exothermen Reaktionen wie DMTG zu berücksichtigen. Ein weiteres Problem sind die Phasenwechsel. Kondensation- und Verdampfungstemperatur sowie Wärmez- und Abfuhrleistung



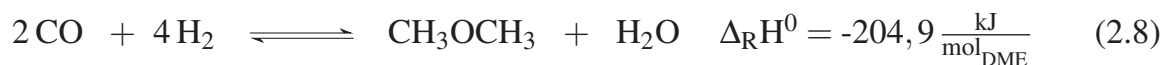
sind von der Gemischzusammensetzung sowie vom Massenstrom abhängig und für ein Betriebsfenster optimiert. Eine sprungartige Änderung der Eingangsgrößen beeinflusst Durchsatz sowie die Gemischzusammensetzung und kann zu unvollständigen Phasenwechseln führen. Dies wirkt sich auf alle Folgeschritte aus. Im Zusammenhang damit steht der Kolonnenbetrieb. Dieser benötigt sehr lange um stationäre Konzentrations- und Temperaturprofile einzustellen. Änderungen der Zusammensetzung bzw. Menge des Kolonnenfeeds können zu einem Flüssigkeitsstau in der Kolonne führen. Ein Fluten ist die Folge.

Aus diesen Gründen sinkt die Eignung für dynamische Anwendungen mit steigendem Anlagenvolumen bzw. der Komplexität des Prozesses. Die Prozesskompaktierung hat zum Ziel einen robusten Prozess zu generieren, welcher schnell auf Änderungen der Eingangsgrößen reagiert und das Verfahren durch eine bessere Prozesskontrolle beherrschbar macht. Im Falle einer einstufigen Benzinsynthese soll ein solcher Prozess ohne intermediäre Trennstufen arbeiten. Da der gesamte Prozess aus mehreren katalytischen Stufen besteht, ist die räumliche Anordnung der Katalysatoren eine Schlüsselstelle. Diese wirkt sich auch auf die Betriebsbedingungen aus. Im Folgenden werden Arbeiten im Feld der Kompaktierung der Prozessroute Synthesegas zu Benzin zusammengefasst.

### 2.4.1 DME Direktsynthese

Neben der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Syntheseroute kann DME einstufig ausgehend von Synthesegas hergestellt werden. Die Verwendung bifunktionaler Kontakte katalysiert dabei die Methanolsynthese, die *in situ* Dehydratisierung sowie die Wassergas-Shiftreaktion. Der Prozess fasst alle Apparate innerhalb des Bilanzraumes eins aus Abbildung 2.4 zusammen. Aus den Gleichungen (2.1)-(2.3) ergibt sich die Bruttoreaktion nach Gleichung (2.7). Bei geringer WGSR-Aktivität oder starkem Wasserstoffüberschuss kann die Reaktion mit der Bruttogleichung (2.8) beschrieben werden. Hohe Drücke und niedrige Temperaturen begünstigen die Produktbildung, bedingt durch die Änderung der Teilchenzahl und Exothermie der Reaktion. Die einstufige Synthese von DME bietet viele Vorteile gegenüber einer Synthese bestehend aus zwei getrennten Prozessstufen. Die Bildung von DME ist gegenüber MeOH thermodynamisch bevorzugt. Durch die *in situ* Dehydratisierung kann zudem das thermodynamische Gleichgewicht der MeOH-Synthese umgangen und so höhere Umsätze erzielt werden [112]. Das ermöglicht beispielsweise den Einsatz niedrigerer Reaktionsdrücke und somit eine Kopplung mit der Synthesegasproduktion (z.B.: durch Kohlevergasung) ohne zusätzliche Druckstufe [113]. Darüber hinaus legt Gleichung (2.7) einen reduzierten Wasser-

stoffeinsatz nahe, da produziertes Wasser durch die Dehydratisierung über die WGSR direkt zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  reagieren kann. Dies würde den Einsatz von Synthesegas basierend auf Biomasse oder Kohle ( $\text{H}_2 : \text{CO} \leq 1$ ) begünstigen und somit das Arbeiten ohne zusätzlichen WGSR-Reaktor ermöglichen. Die einstufige Synthese von DME hat somit erhebliches Potential zur Kostenreduktion durch Einsparung von Reaktions-, Trennstufen und Kompressorleistung. Großtechnisch ist diese Syntheseroute noch nicht verbreitet.



Versuche im Festbett- als auch im Slurryreaktor sind Stand der Technik [114]. Im Folgenden wird primär auf die erste Prozessvariante eingegangen. Die eingesetzten bifunktionellen Katalysatoren verfügen über eine metallische Hydrier- sowie eine sauerkatalytische Dehydratisierungskomponente. Zur Erzeugung der Hydrieraktivität werden fast ausschließlich Cu/ZnO basierte Systeme eingesetzt [112, 115, 116]. Die Forschergruppen um Dagle und Huang untersuchten Pd als Aktivkomponente für die CO-Hydrierung und beobachteten einen positiven Effekt auf den CO-Umsatz und eine deutlich erhöhte Temperaturresistenz des Katalysators [112, 117, 118]. Als sauerkatalytischer Teil werden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder protonierte Zeolithe verwendet [115].

Die Bifunktionalisierung erfolgt entweder durch physikalisches Mischen [116, 117, 119, 120] oder Tablettierung mit anschließendem Crushen [121]. Ein weiterer Ansatz ist der Einsatz von Core-Shell Katalysatoren [122, 123]. Untersuchungen bei denen Extrudate eingesetzt werden, sind aus der Literatur nicht bekannt. Präparation und Formgebung haben enormen Einfluss auf Aktivität, Selektivität und das Standzeitverhalten der bifunktionellen Katalysatoren. Ein entscheidender Parameter für eine effektive Kopplung von Methanolsynthese und -dehydratisierung ist die Dispersion beider Funktionen. Umso intimer der Kontakt zwischen metallischem und saurem Zentrum desto kürzer die Diffusionswege für reaktive Intermediate, was zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Die Performance der Katalysatoren hängt jedoch stark von der Katalysatorsynthese und den eingesetzten Materialien ab. Li et al. untersuchten unterschiedlich hergestellte Katalysatoren und deren Aktivität in Abhängigkeit zur Dispersion von saurer sowie metallischer Funktion und postulierten einen steigenden CO-Umsatz mit wachsender Kontaktfläche [113]. Die Forschergruppe um Garcia-Trenco zeigte, dass es bei



Kombination kupferbasierter Materialien mit Zeolithen zur Blockierung der Zeolithporen durch Cu-Partikel und zur Kontamination protonierter Zentren mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen kommen kann. Dadurch wird die Aktivität der sauren Komponente stark reduziert. Dies zeigt die Komplexität der Herstellung eines stabilen bifunktionellen Katalysators. Wenige Ansätze verfolgen die einstufige DME Synthese basierend auf einem sequentiellen Bett des Hydrier- und des sauren Katalysators. Hierbei ergeben sich ebenfalls Vorteile durch Einsparung einer Reaktionsstufe, die Störung des MeOH-Synthesegleichgewichtes findet jedoch nur an der Grenzfläche zwischen beiden Katalysatoren statt und ist gering [124, 125].

Die einstufige Synthese von DME wurde in einem großen Parameterraum hinsichtlich Temperatur, Druck und  $\text{H}_2$ :CO-Verhältnis untersucht. Huang et al. führten die DME-Direktsynthese an Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Kontakten in Kombination mit  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Zeolithen durch. Bei Temperaturen unter  $200^\circ\text{C}$  zeigte sich keine signifikante Aktivität. Maximaler CO-Umsatz und DME-Selektivität stellten sich bei  $240^\circ\text{C}$  ein. Dieses Ergebnis wurde von Yaripour et al. bestätigt [126]. Stiefel et al. geben eine optimale Synthesetemperatur von  $250^\circ\text{C}$  an. Höhere Temperaturen führten zu einer Zunahme von Nebenprodukten wie  $\text{CO}_2$  und Kohlenwasserstoffen, insbesondere unter Einsatz stark saurer Zeolithe [115]. Ereña et al. fanden keine signifikanten Nebenreaktionen und Sintereffekte bei einer Temperatur von  $275^\circ\text{C}$  an Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sofianos et al. ermittelten eine maximale DME-Ausbeute in einem Temperaturbereich von  $270^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$  [127].

Eine Variation des Totaldruckes wurde von verschiedenen Forschergruppen in einem Bereich von 10 bis 80 bar durchgeführt [116, 127, 128]. Eine Erhöhung des Druckes zeigt in Übereinstimmung eine Steigerung des CO-Umsatzes, was auf den Einfluss der Molzahländerung bei der MeOH-Synthese zurückzuführen ist. Die DME-Selektivität wird dabei nicht signifikant beeinflusst. Stiefel et al. untersuchten den Einfluss des  $\text{H}_2$ :CO-Verhältnisses von 0,5 bis 2 an Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und stellten eine Steigerung des CO-Umsatzes mit wachsendem Wasserstoffanteil fest [128]. Sofianos et al. bestätigen dieses Ergebnis und postulieren eine Zunahme der DME-Selektivität bei Synthesegasverhältnissen größer vier [127]. Ereña et al. ermittelten eine maximale DME-Selektivität für ein  $\text{H}_2$ :CO-Verhältnis von 6. Korrespondierend dazu nimmt die  $\text{CO}_2$ -Selektivität ab, was auf eine beschleunigte reverse-WGSR hindeutet [43]. Die höchste Produktivität wird jedoch mit einem  $\text{H}_2$ :CO-Verhältnis von eins erreicht, bedingt durch die höhere Menge an Kohlenstoff im Feed [117, 129]. Die Methanolsynthese wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion angegeben [119, 130].

Neben den Desaktivierungsmechanismen aus Kapitel 2.1 und 2.2 wird Verkokung als Grund für den Verlust aktiver Zentren genannt. Aguayo et al. führten Untersuchungen an Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ausbaukatalysatoren mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) durch. Diese zeigten zwei Signale bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen. Die Forscher bezogen das Messsignal der Oxidationsprodukte bei einer Temperatur von 260°C auf Koksablagerungen an metallischen Zentren. Das zweite Signal bei 400°C wurde Verkokung von sauren Zentren zugeordnet. In diesem Zusammenhang wird der positive Effekt von H<sub>2</sub>O im Feed genannt, welches mit Koks-Vorläufern bei der Adsorption an sauren Zentren konkurriert und so die Verkokung hemmt [119, 131].

## 2.4.2 Benzindirektsynthese

Die einstufige Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas fasst die gesamte Prozesskette aus Abbildung 2.4 innerhalb des Bilanzraumes zwei in einer einzigen Reaktionsstufe zusammen. Als Katalysatoren werden Kombinationen bzw. multifunktionelle Kontakte mit den Aktivmaterialien der Einzelreaktionen aus den Abschnitten 2.1 bis 2.3 untersucht. Die räumliche Anordnung der Aktivmaterialien im Reaktionsraum hat grundlegenden Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen und die Betriebsbedingungen. Abbildung 2.5 gibt einen Eindruck über Betriebsdrücke und Temperaturen für die Benzindirektsynthese auf Basis der Betriebsbedingungen von DMTG und DME-Direktsynthese. Während DMTG bei niedrigen Drücken abläuft, sind bei der DME-Direktsynthese erhöhte Drücke notwendig. Die mittlere Temperaturdifferenz beider Prozessschritte beträgt 100°C und ist insbesondere in Bezug auf die Reaktionsgleichgewichte und Katalysatorstabilität ein kritischer Parameter. Es existieren nur wenige Stu-

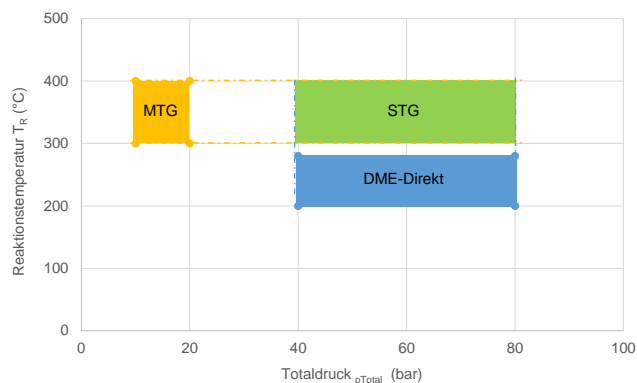


Abbildung 2.5: Druck- und Temperaturbereiche der DME-Direktsynthese, des DMTG und des STG-Prozesses

dien zum Thema der einstufigen Benzinsynthese aus Synthesegas. Die Forschergruppe um Dagle und Lebarbier untersuchten einen Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 Kompositkatalysator als Pulver bei Temperaturen von 310-375°C und Drücken von 30-70 bar. Pd zeichnete sich durch eine höhere Temperaturstabilität gegenüber Kupfer aus. Die Temperatur zeigte einen dominanten Einfluss auf Umsatz und Selektivität. So ergab sich ein maximaler Umsatz von 85 % bei 340°C. Die Selektivität an KWS nahm mit steigender Temperatur weiter zu. Leichte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Alkane und CO<sub>2</sub> waren jedoch die dominanten Produktspezies. Die Bildung von Methan nahm mit steigender Temperatur weiter zu. Höhere Drücke führten zu einem gesteigerten CO-Umsatz und zu einer Zunahme an C<sub>5</sub>+KWS. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Benzinbildung am Zeolithen wurde durch Co-Feed Experimente exemplarisch untersucht. Dabei wurde MeOH sowohl in Stickstoff als auch in Wasserstoff als Trägergas dosiert und die Reaktion an reinem H-ZSM-5 als auch am Kompositkatalysator durchgeführt. Wasserstoff zeigte einen geringen Effekt auf die Kohlenwasserstoffreaktionen an reinem Zeolith H-ZSM-5. Bei dem multifunktionellen Katalysator führte die metallische Komponente zur Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe [118, 132].

Comeli und Figoli variierten das Massenverhältnis von metallischer- und saurer Komponente unter Einsatz von Pulvermischungen aus Cr-Zn und amorphem Silica-Alumina. Das Ziel bestand darin, die Kohlenwasserstoffselektivität durch eine Steigerung der Anzahl an sauren Zentren zu erhöhen. Die besten Ergebnisse lieferte ein Katalysator mit einem Massenverhältnis von eins. Ein größerer Anteil an Silica-Alumina reduzierte den CO-Umsatz bei gleichbleibender Kohlenwasserstoffselektivität. Die Forscher determinierten die MeOH-Synthese als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Ein maximaler CO-Umsatz von 56 % wurde bei 390°C, 13 bar und einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von zwei erzielt. Der Anteil von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkanen im Kohlenwasserstoffprodukt betrug durchschnittlich 85 %. Dies deutete auf Hydrierung ungesättigter Intermediate hin. Primäres Nebenprodukt war CO<sub>2</sub> [133].

Simard et al. führten Experimente an multifunktionellen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 Extrudaten unter Variation des Zn-Gehaltes bei Temperaturen von 350-410°C, Totaldrücken von 36-45 bar und einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von eins durch. Hauptprodukt war CO<sub>2</sub>, die höchste KWS-Selektivität wurde bei niedrigen Temperaturen sowie niedrigem Zinkgehalt erreicht [134].

Die Forschergruppe um Ereña untersuchte die Benzindirektsynthese an Pulvermischungen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H-ZSM-5 in Abhängigkeit des Zink-Gehaltes sowie des Si:Al-Verhältnisses. Niedrige Zinkanteile begünstigten die Benzinsynthese, ein hoher Zinkanteil führte vermehrt zur Methanisierung. Für ein Si:Al-Verhältnis von 20-160 wurde

ein erhöhter Aromatenanteil im Produkt festgestellt. Der Umsatz und die Summenselektivität der KWS blieben unbeeinflusst. Hohe Totaldrücke, CO-reiches Synthesegas und niedrige Temperaturen führten zu maximaler C5+ KWS-Selektivität. Jedoch bestand das Produkt zu 75 % m/m aus CO<sub>2</sub> [135, 136].

Wang et al. untersuchten verschiedene Anordnungen von Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pd-ZSM-5 in einem Reaktor. Die Katalysatoren kamen als Pulver zum Einsatz. Die Forscher postulierten einen Zusammenhang zwischen der Kontaktfläche beider Katalysatoren und der Aktivität der Gesamtreaktion. Eine physikalische Mischung der Katalysatoren hatte die größte Kontaktfläche und zeigte folglich den maximalen CO-Umsatz. Die maximale KWS-Selektivität ergab sich, wenn beide Katalysatoren durch eine sequentielle Anordnung räumlich getrennt waren. Der Pd-Anteil im Zeolithkatalysator steigerte zudem die Menge an Isoparaffinen [137].

Fujimoto et al. führten ebenfalls Versuche an Schichtanordnungen mit getrennten Temperaturzonen durch. Sie setzten Kombinationen aus Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder PdSiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als DME-Synthesekomponente und PdSiO<sub>2</sub>/ZSM-5 als Benzinsynthesekomponente ein. Die Katalysatoren lagen als Pulver vor. Sie erreichten KWS-Selektivitäten von 60 %-C bei 350°C Benzinsynthesetemperatur, 50 bar und H<sub>2</sub>:CO=2 und zeigten mit ihren Ergebnissen, dass durch die Prozesskonfiguration Einfluss auf die Selektivität genommen werden kann [138]. Diese Arbeiten geben eindrucksvoll wieder, dass ein Einschrittverfahren zur Herstellung von hochoktanigem Benzin aus Synthesegas technisch möglich ist und durch die Reaktionsbedingungen Einfluss auf Umsatz und Selektivität genommen werden kann.

In der Literatur finden sich wenige Arbeiten, die sich mit Einschrittverfahren zur Herstellung von Benzin aus Synthesegas befassen. Dabei werden oft Pulver im kleinen Versuchsmaßstab eingesetzt, wobei die Synthese und Zusammensetzung verschiedener Aktivmaterialien im Vordergrund steht. Es existieren nur zwei Studien, in denen verschiedene Katalysatoranordnungen eingesetzt werden. Der Einfluss der Reaktionsgleichgewichte auf Umsatz und Selektivität bei der Wahl verschiedener Anordnungen wird dabei kaum diskutiert. Ferner finden sich keine Parameterstudien zum Einfluss von Synthesegas (H<sub>2</sub>,CO,CO<sub>2</sub>) auf die Kohlenwasserstoffsynthese am Zeolithen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung eines Einschrittverfahrens zur Herstellung von Benzin aus Synthesegas an CuO/ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H-ZSM-5/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Extrudaten für die chemische Wasserstoffspeicherung. Es wurde der Einfluss verschiedener räumlicher Katalysatoranordnungen auf die Reaktionsgleichgewichte, Umsatz und Selektivität untersucht. Mit einer ausgewählten Anordnung wurde eine Parameterstudie durchgeführt und Reaktionstemperatur, Totaldruck sowie Eduktzusammenset-

zung variiert. Zusätzlich wurden für den DMTG-Prozess Co-Feed Experimente mit  $H_2$ , CO und  $CO_2$  durchgeführt, um einen Einfluss dieser Gase auf die KWS Synthese am Zeolithen zu untersuchen. Kombinierte Reaktionsstufen, die ohne Produktaufarbeitung betrieben werden, können Stoffe enthalten, welche unerwünschte Nebenreaktionen begünstigen oder als Katalysatorgift wirken. Des Weiteren ist die Wahl der Reaktionsbedingungen ein Kompromiss aus den Betriebsparametern der Einzelprozesse. Falsche Reaktionsbedingungen können zu einer verminderten Produktausbeute oder ebenfalls zur Schädigung des Katalysators führen. Die Wahl der richtigen Katalysatoranordnung sowie der Reaktionsbedingungen für einstufige Verfahren ist entscheidend für die Machbarkeit des Prozesses und das Erreichen wirtschaftlicher Produktausbeuten.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Katalysatorherstellung

Die experimentellen Untersuchungen wurden unter Verwendung drei verschiedener Katalysatorsysteme durchgeführt. Tabelle 3.1 fasst die verwendeten Kontakte, ihre Kurzbezeichnung und den zugehörigen Reaktionsschritt zusammen. Die Bildung von MeOH und DME aus Synthesegas sowie die WGS-Reaktion laufen an Katalysator eins ab. Katalysator zwei ermöglicht die Herstellung eines Kohlenwasserstoffgemisches, welches durch Variation der Reaktionsbedingungen und Katalysatorzusammensetzung in den Benzinsiedebereich verschoben werden kann. Darüber hinaus wurde ein Kompositkatalysator synthetisiert, der alle Reaktionsschritte auf einem Katalysatorkorn kombiniert. Die Katalysatoren kamen als Extrudate zum Einsatz. In den folgenden Abschnitten werden Herstellung, Formgebung und Charakterisierung der Katalysatoren hinsichtlich ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung beschrieben.

Tabelle 3.1: Verwendete Katalysatoren

Nr.	Bezeichnung	Katalysator	Syntheseschritt
1	CZ2A2	Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Syngas → DME
2	AO32-X <sup>1)</sup>	H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DME/MeOH → Benzin
3	CZ2A2/ZSM5-X <sup>1)</sup>	Cu/ZnO/H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Syngas → Benzin

<sup>1</sup> X - Anteil an H-ZSM-5 in % m/m

#### CZ2A2

Für die direkte Synthese von DME aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurde ein bifunktionaler Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator mit einer molaren Zusammensetzung von 2/1/1,5 im kalzinierten Extrudat verwendet. Die Bezeichnung CZ2 gibt dabei das molare Verhältnis Cu zu Zn von 2 und A2 das molare Verhältnis von CuO/ZnO zu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 2 wieder. Das als Vorläufer verwendete CuCO<sub>3</sub>/ZnCO<sub>3</sub> wurde mittels Co-Fällung hergestellt. Das aus dem Vorläufer Pseudoböhmit gebildete  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirkt sowohl als

keramischer Binder zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit als auch zur säurekatalysierten Dehydratisierung von MeOH zu DME.

#### *AO32-X*

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus MeOH und DME wurde an einem matrixgebundenen Zeolith H-ZSM-5 (ExxonMobil) mit einem Si:Al-Verhältnis von 32 durchgeführt. Der Kristalldurchmesser betrug 0,3-0,8  $\mu\text{m}$ . Als Binder wurde ebenfalls  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in zwei verschiedenen Zeolith/Binder-Massenverhältnissen eingesetzt. Somit konnte die auf den Zeolithen bezogene modifizierte Verweilzeit unter Einhaltung der Kriterien für einen idealen Reaktorbetrieb in einem größeren Bereich variiert werden. Die Änderung der Zeolithkonzentration im Extrudat innerhalb des untersuchten Bereiches nahm dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung, wie im Anhang A.9.5 exemplarisch dargestellt. Die Bezeichnungen AO32-50 und A032-25 beziehen sich jeweils auf ein kalziniertes Extrudat mit 50% m/m bzw. 25% m/m Zeolithanteil.

#### *CZ2A2/ZSM5-X*

Mit einem trifunktionellen Katalysator wurden die aktiven Zentren für MeOH-Synthese, WGSR, MeOH-Dehydratisierung und die Kohlenwasserstoffsynthese auf einem multifunktionellen Katalysatorkorn kombiniert. Durch die Mischung auf synthetischer Ebene wird ein hoher Grad an Intimität zwischen den Aktivkomponenten erzielt, welcher die Kopplung der Reaktionen intensiviert. Der Katalysator besteht aus Cu/ZnO im molaren Verhältnis 2:1 und Zeolith H-ZSM-5 gebunden mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dabei sind die molaren Verhältnisse von Cu/ZnO und Binder äquivalent zum Katalysator CZ2A2. Der Zeolithanteil wurde von 10-90% m/m variiert bei gleichzeitiger Reduktion des CZ2A2-Anteils. Die Bezeichnung beschreibt den DME-Direktsynthese Katalysator CZ2A2 im Massenverhältnis zu dem Zeolith ZSM5-X.

### **3.1.1 Fällung der Carbonatvorläufer**

Die Herstellung der  $\text{CuCO}_3/\text{ZnCO}_3$ -Vorläufer erfolgte durch Co-Fällung aus den korrespondierenden Nitratlösungen mit Natriumcarbonat, analog zu einer Präparationsvorschrift für Kupfer-Katalysatoren für die Methanolsynthese [139]. Abbildung 3.1 gibt den schematischen Aufbau der verwendeten Fällungsapparatur wieder. Zu Beginn wurde ein Liter demineralisiertes Wasser in einem doppelwandigen Glaszylinder (KGW-Isotherm) mit einem Durchmesser von 14 cm und einer Höhe von 30 cm vorgelegt und auf 86°C



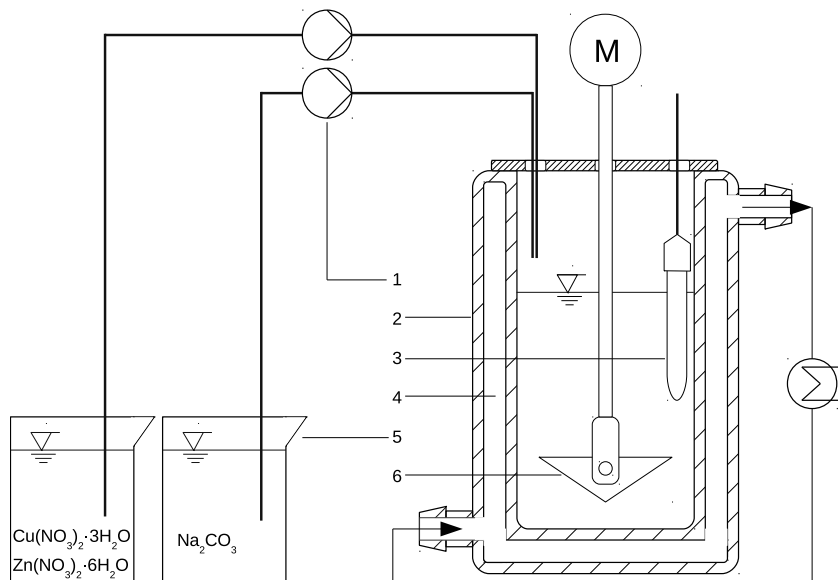


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Fällungsapparatur, 1 Dosierpumpen, 2 doppelwandiger Glaszylinder, 3 Temperatur- pH-Messelektrode, 4 Heizkreislauf, 5 Vorlagebehälter, 6 Teflonrührer

unter kontinuierlichem Rühren ( $200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ ) erhitzt. Temperatur- sowie pH-Wert Überwachung erfolgte unter Verwendung einer dualen Messelektrode (WTW SenTix 81) mit einer digitalen Auswerteeinheit (WTW pH340). Nach Erreichen der Temperatur wurde eine 1 molare Nitratlösung bestehend aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Reinheit  $\geq 99,5\%$  m/m) und  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Reinheit  $\geq 99\%$  m/m), gemischt im molaren Verhältnis 2:1, zusammen mit einer 1 molaren Lösung des Fällungsmittels  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck, Reinheit  $\geq 99,5\%$  m/m) über zwei Dosierpumpen zugegeben. Die Fällung erfolgte bei konstantem pH-Wert. Dabei wurde unter festgelegtem Nitratdurchsatz die Förderleistung der Carbonatpumpe so reguliert, dass sich ein pH-Wert von  $7 \pm 0,1$  einstellt. Nach Verbrauch der Nitratlösung wurden beide Pumpen gestoppt und die Fällungssuspension unter Abkühlung und fortlaufendem Rühren eine Stunde gealtert. Anschließend wurde durch Filtration der Carbonatniederschlag von der Muttersuspension getrennt und mit demineralisiertem Wasser resuspendiert bis das Waschfiltrat eine elektrische Leitfähigkeit von max.  $5 \mu\text{S}$  erreicht hatte. Der  $\text{CuCO}_3/\text{ZnCO}_3$ -Filterkuchen wurde im Trockenschrank bei  $120^\circ\text{C}$  für 12 h getrocknet.

### 3.1.2 Extrusion

Die Formgebung in zylindrische Körper erfolgte durch Extrusion mit einem Kolbenextruder (Eigenbau des Institutes für Chemische Verfahrenstechnik), dargestellt in Abbildung 3.2. Als Vorläufer des keramischen Binders wurde Pseudoböhmit  $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



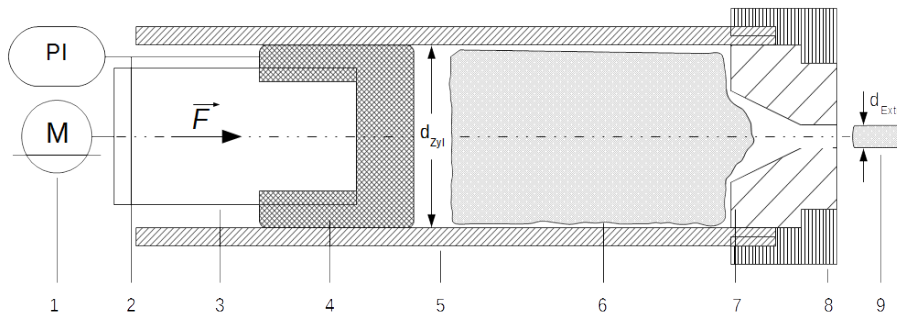


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Kolbenextruders, 1 Motor, 2 Manometer, 3 Welle, 4 Extrusionskolben, 5 Mantelrohr, 6 Extrusionsmasse, 7 Düse, 8 Überwurfmutter, 9 Extrudat

(Sasol, Pural SB-1, Reinheit  $\geq 99,5\%$  m/m) verwendet. Der Zeolith H-ZSM-5 (Exxon-Mobil, Charge AT 298-391) lag in der Tetrapropylammonium-Templatform (TPA-ZSM-5) vor.  $\text{CuCO}_3/\text{ZnCO}_3$  wurde eingesetzt wie unter Abschnitt 3.1.1 hergestellt. Im ersten Schritt wurden die festen Katalysatorbestandteile entsprechend Tabelle 3.2 eingewogen und in einem Becherglas mit einer 8,5 %-igen m/m wässrigen Lösung aus Hydroxyethylcellulose (HEC, Fluka, medium Viscosity) als Plastifizierungsmittel vorvermengt, bis das Pulvergemisch vollständig von HEC benetzt vorlag. Beim Einwiegen wurde ein Aufschlag für den Massenverlust infolge der Kalzinierung (Abschnitt 3.1.3, Tab. 3.4) berücksichtigt. Bei der Herstellung des trifunktionellen Katalysators besteht die Möglichkeit, dass sich beim Einsatz von HEC Cu(II)-Ionen in der wässrigen Phase lösen, die aktiven Zentren des Zeolithen kontaminieren und dessen Aktivität signifikant verringern. Aus diesem Grund wurde das  $\text{CuCO}_3/\text{ZnCO}_3$ -Pulver vor der Extrusion kalzinieren und in schwer lösliches  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  überführt [121]. Die eingewogenen Massen unter Berücksichtigung des Massenverlustes sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Der Mischvorgang aller Katalysatoren fand in einem Rheokneter (Haake, Polydrive Rheomix 610p) statt. In einer doppelzylindrischen, temperierbaren Knetkammer (Volumen=120 cm<sup>3</sup>) laufen zwei gegenläufige Nockenrotoren (Nettovolumen abzüglich der Rotorvolumina 85 cm<sup>3</sup>) und vermischen die pulverförmigen Katalysatorkomponenten mit HEC. Durch die auftretenden Scherkräfte kommt es zur Partikeldeagglomeration. Dies hat direkten

Tabelle 3.2: Einwaagen der CZ2A2 und AO32-X Katalysatoren für die Formgebung

Katalysator	$\text{CuCO}_3/\text{ZnCO}_3$ m (g)	$\text{AlO}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ m (g)	TPA-ZSM-5 m (g)	HEC m (g)
CZ2A2	26,8	17,1	-	24
AO32-25	-	35,5	9,67	36,1
AO32-50	-	24,3	19,8	32,4

Tabelle 3.3: Einwaagen der CZ2A2/ZSM5-X Katalysatoren für die Formgebung

Katalysator	CuO/ZnO m (g)	AlO(OH)·2H <sub>2</sub> O m (g)	TPA-ZSM-5 m (g)	HEC m (g)
CZ2A2/ZSM5-10	22,0	19	4,43	27,3
CZ2A2/ZSM5-50	12,5	10,8	22,6	27,7
CZ2A2/ZSM5-90	2,44	2,11	39,7	26,6

Einfluss auf die Porenstruktur des Katalysators. Maßgeblich ist dabei der Gesamtenergieeintrag als eine Funktion aus Drehmoment, Mischzeit, Temperatur der Knetkammer und Wassergehalt der keramischen Paste. Die Variation der Porenradienverteilung durch die Steuerung des Gesamtenergieeintrages wurde von Müller et al. beschrieben [140]. Der Knetvorgang wurde für alle Katalysatoren bei Raumtemperatur und  $40 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt. Die Dauer betrug bei den AO32-X Katalysatoren 20 min, bei den übrigen Katalysatoren 30 min. Die keramische Masse wurde anschließend der Mischkammer entnommen, im Mantelrohr ( $d_{\text{Zyl}} = 49 \text{ mm}$ ) des Extruders vorgelegt und die Öffnung an der Stirnseite mit einer Düse (Austrittsdurchmesser  $d_{\text{Ex}} = 2 \text{ mm}$ ) mittels einer Überwurfmutter verschlossen. Die Extrusion erfolgte mit einer Vorschubgeschwindigkeit des Extrusionskolbens von  $0,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einem Extrusionsdruck von ca. 3 bar. Die keramische Paste wurde zunächst in Stränge von 30 cm geformt. Nach Trocknung für 24 h bei Raumtemperatur wurden die Extrudatstränge durchtrennt, sodass alle Formkörper einen Durchmesser von 2 mm und eine Länge von 5 mm aufwiesen. Eine zusätzliche Charge des CZ2A2 und des AO32-50-Katalysators wurde für die Versuche mit Katalysatormischungen (Abschnitt 4.2) auf eine Länge von 2 mm gekürzt.

### 3.1.3 Kalzinierung

Eine abschließende thermische Behandlung dient der Ausbildung einer Porenstruktur, der Erhöhung der mechanischen Festigkeit sowie der Formierung der aktiven Katalysatorformen. Die Kalzinierung erfolgt mit den getrockneten Extrudaten in einem Muffelofen (Nabertherm) unter Luftatmosphäre nach dem Schema in Abbildung 3.3.

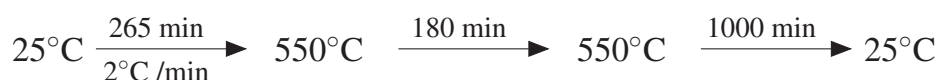
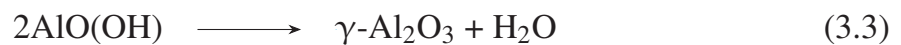


Abbildung 3.3: Temperaturprogramm der Kalzinierung

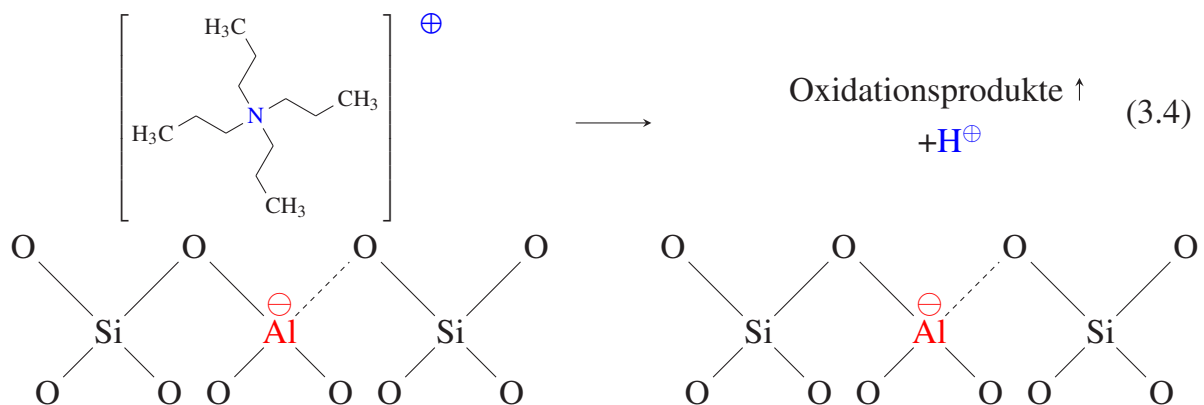
Durch die Temperaturbehandlung werden die Carbonate des CZ2A2 Katalysators nach den Gleichungen (3.1) und (3.2) unter Freisetzung von Kohlendioxid in ihre Oxidform überführt. Diese ist Vorläufer für die aktive Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Form.



Bei einer Temperatur von 550°C nimmt das Pseudoböhmit unter Wasserfreisetzung die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikation nach Gleichung (3.3) an. Hierbei bilden sich Sinterbrücken aus, welche die mechanische Stabilität des Extrudates erhöhen.



Das organische Templat des Zeolithen wird oxidativ entfernt. Unter Verwendung von TPA verbleibt nach Gleichung (3.4) ein Proton am negativ geladenen Al-Atom in der Zeolithstruktur. Ein Ionentausch ist damit nicht erforderlich.



Das Plastifizierhilfsmittel wird aus dem Extrudat ausgebrannt. Die Massenverluste während des Kalzinierens sind experimentell bestimmt und in Tabelle 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.4: Massenverluste der Katalysatorvorläufer in Folge des Kalzinierens

Katalysator	CuCO <sub>3</sub> /ZnCO <sub>3</sub>	AlO(OH)·2H <sub>2</sub> O	TPA-ZSM-5
$\Delta m_V$ (%)	27	26	9,4

## 3.2 Katalysatorcharakterisierung

Im Folgenden werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben. Die Messungen wurden mit kalzinierten Extrudaten durchgeführt.

### *Stickstoff-Physisorption*

Die Gesamtoberfläche der Katalysatoren wurde mit Stickstoff-Physisorption bestimmt. Dafür wurden 500 mg Katalysator unter Vakuum 9 h bei 350°C getrocknet. Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden mit einem ASAP 2020 (Micromeritics) bei 77 K aufgenommen. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET).

### *Quecksilber-Porosimetrie*

Die Bestimmung der Porenradienverteilung sowie der Feststoffdichte erfolgte mittels Quecksilber-Intrusion. Es wurden 500 mg Katalysator über 12 h bei 120°C getrocknet. Die Messung wurde mit einem Autopore III (Micromeritics) durchgeführt. Dabei wurde Quecksilber unter Drücken von 0,15-4200 bar(g) in den Katalysator intrudiert und das eingetretene Volumen bestimmt. Es wurde ein Kontaktwinkel zwischen dem Katalysator und Quecksilber von 130 Grad und eine Oberflächenspannung 485 dyn·cm<sup>-1</sup> zur Auswertung verwendet.

### *Lachgassorption*

Die Lachgassorption ermöglicht es, die katalytisch aktive Oberfläche für die MeOH-Synthese, über die selektive Reduktion und Reoxidation des im Katalysator zugänglichen Kupfers zu bestimmen. Die Messung folgt dabei der Methode nach Chinchén et al. [141]. Das Vorgehen bedingt die aktive Cu/ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Form. Daher muss der Katalysator zunächst reduziert werden. Es wurde eine Schüttung, bestehend aus Ein- und Auslaufzone sowie Katalysatorbett, in einem Quarzglasreaktor platziert. Dabei enthielt das Katalysatorbett 1 g CuO/ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator, dessen Zwickelvolumina mit Siliziumcarbid (SiC, ESK-SiC E-Abrasic-D F80,  $\bar{d}_p=0,2$  mm) gefüllt waren. Die Ein- und Auslaufzone bestand ebenfalls aus SiC (SiC, ESK-SiC E-Abrasic-D F20,  $\bar{d}_p=1$  mm). Der Reaktor wurde mit 2°C·min<sup>-1</sup> zunächst bis 140°C unter Heliumatmosphäre und anschließend in Präsenz von 7 % v/v H<sub>2</sub> auf 240°C aufgeheizt. Im Anschluss wurde die Konzentration des Wasserstoffes im Feedgas stufenweise erhöht. Eine vollständige Reduktion fand bei 240°C, 55 % v/v H<sub>2</sub> und einer Stunde Standzeit statt. Nach Abkühlung

des Reaktors auf eine Messtemperatur von 60°C wurde das Feedgas sprungartig auf ein Gemisch aus He mit 800 ppm N<sub>2</sub>O umgestellt und die Sprungantwort des Systems durch ein Online-Infrarotspektrometer am Reaktorausgang aufgezeichnet. Das Integral der umgesetzten Stoffmenge des Lachgases über die Versuchszeit ist dabei proportional zur Kupferoberfläche. Der detaillierte Aufbau der Versuchsanlage sowie das Vorgehen sind im Anhang A.4.1 aufgeführt.

#### *ICP-Spektrometrie*

Mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) wurde das molare Cu/Zn-Verhältnis der präzipitierten Carbonatvorläufer des CZ2A2 gemessen. Des Weiteren wurde das Si:Al-Verhältnis des Zeolithen überprüft und der Fremdmetallgehalt von Fe, Co und Cu im AO32-X-Katalysator analysiert. Für die Messungen wurde ein Agilent 725 ICP-OES eingesetzt.

#### *Environmental Scanning Electron Microscopy*

Um die Morphologie der trifunktionellen Katalysatoren orts aufgelöst zu untersuchen und mit den bestehenden Systemen CZ2A2 und AO32-X zu vergleichen, wurden Aufnahmen der Katalysatoroberfläche mittels Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) gemacht. Diese spezielle Form der Elektronenmikroskopie ermöglicht es durch Gaseinspeisung verschiedene Atmosphären in der Probenkammer zu erzeugen. Dies wurde genutzt um Wasserdampf in den Probenraum zu dosieren. Ladungsbildung auf der Katalysatoroberfläche, welche zu starkem Signalrauschen führte, konnte auf diese Weise minimiert werden. Die Messungen wurden mit Schnittstücken der Extrudate durchgeführt, auf die eine Beschichtung von 3 nm Platin aufgebracht wurde. Für die Aufnahmen wurde ein Quanta FEG 650 (FEI) genutzt. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV und der Wasserdampf-Partialdruck lag bei 100 Pa(g).

### 3.3 Versuchsanlage

Die reaktionstechnischen Messungen zur Untersuchung der einstufigen Benzinsynthese wurden an einer kontinuierlich arbeitenden Laboranlage durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt ein vereinfachtes Schema. Die Versuchsanlage wird im Folgenden funktional in vier Hauptbereiche gegliedert: Eduktdosierung, Reaktionseinheit, Analytik und Abgasnachbehandlung.

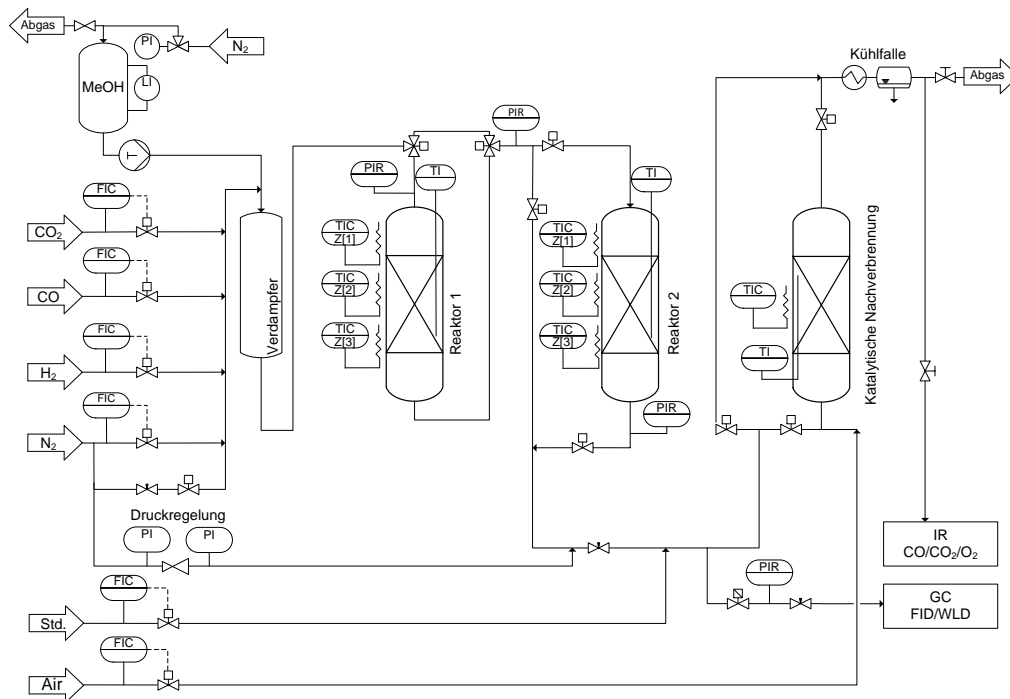


Abbildung 3.4: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage mit Gas- und Flüssigdosierung, serieller Reaktorschaltung, Druckregelung, Gaschromatograph (FID/WLD), Kühlfalle und katalytischem Nachverbrenner mit Online IR-Spektrometer ( $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ )

#### *Eduktdosierung*

Die Gasdosierung stellt die Reaktionsgase  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  bei einem maximalen Anlagendruck von 55 bar(a) bereit. Des Weiteren können Neopentan (2,2 Dimethylpropan) in Stickstoff als interner GC-Standard und Druckluft für die katalytische Nachverbrennung (KNV) gefördert werden. Alle gasförmigen Stoffe werden über thermische Massendurchflussregler (MFC, Brooks 5850S) dosiert.

Ein Teil der reaktionstechnischen Messungen wurde mit MeOH als Edukt durchgeführt, hierfür ist die Laboranlage mit einer Flüssigdosierstrecke ausgestattet. Flüssiges MeOH kann aus einem beheizbaren Vorlagebehälter über eine HPLC-Pumpe (Knauer, K-

501) in einen Rohrverdampfer gefördert und in einem Inertgasstrom verdampft werden. Der Verdampfer besteht aus einer 1/16"(1/16 x 0,014") Flüssigkeitsleitung, die konzentrisch in ein 12 mm Verdampferrohr (12 x 1 mm, L=560 mm) bis zu einem Viertel der Verdampferlänge geführt ist. Zwei Drittel des Verdampferrohres sind mit Glaskugeln ( $d_p = 4$  mm) gefüllt, um die Verdampfungsoberfläche zu erhöhen. Beheizt wird dieser Abschnitt der Anlage in zwei Zonen. Zone eins besteht aus der Heizung des Verdampfervorlaufes mit einer niedrigen Temperatur, welche bis zum Ende der Flüssigkeitsleitung führt. Dadurch sollen Druckstöße infolge eines Siedeverzuges in der Flüssigkeitsleitung vermieden werden. Auf Höhe der Verdampferschüttung beginnt die eigentliche Verdampferheizung, welche mit einem analogen Regelkreis ausgestattet ist, um bei Verdampfungstemperatur den Energieeintrag je nach Stoffmengenstrom der Flüssigkeit zu steuern. Eine Liste aller verwendeten Stoffe zur Versuchsdurchführung ist im Anhang A.3 zusammengestellt.

### *Reaktionseinheit*

Der Reaktionsteil besteht aus zwei seriell angeordneten integralen Festbettreaktoren mit identischen Abmaßen. Beide Reaktoren sind mit einer Bypass-Schaltung versehen. Auf diese Weise ist die sequentielle Kopplung verschiedener Prozesse und damit die Ausführung unterschiedlicher Prozesskonfigurationen möglich. Abbildung 3.5 zeigt den allgemeinen Aufbau eines Versuchsreaktors mit der enthaltenen Festbettschüttung. Das Reaktionsrohr hat eine Länge von 350 mm, einen Innendurchmesser von 13 mm und besteht aus Edelstahl (X15CrNiSi25-21). An den Stirnseiten ist jeweils ein Verschluss (X8CrNiNb16-13) aufgeschraubt, welcher über einen 6 mm Gewindeanschluss für den Einbau in die Anlage verfügt. Der Kopfverschluss ist mit einer Führungshülse aus Edelstahl (X6CrNiMoTi17-12-2) versehen, welche konzentrisch im Reaktionsrohr positioniert ist. Hierüber kann die Temperatur im Katalysatorbett entlang der gesamten Achse durch ein verschiebbares Ni/Cr-Ni-Thermoelement gemessen werden. Der Wärmeeintrag in den Reaktor wird über drei unabhängig voneinander regelbare elektrische Widerstandsheizungen (Horst Heizschnur HBV,  $T_{\max} = 450^\circ\text{C}$ ) umgesetzt, um Temperaturunterschiede entlang des Katalysatorbettes auszugleichen und isothermen Betrieb zu erreichen. Dabei sind die Heizkabel um ein Führungsrohr aus Edelstahl gewickelt, welches an Kopf und Fuß auf einer gelochten Isolatorplatte lagert. Nach Einsetzen des Reaktors in die Führungshülse werden Kopf- und Fußverschluss mit einer Kompositisolation versehen, sodass ein abgeschlossenes isoliertes Heizvolumen für den Reaktor entsteht. Reaktor 2 folgt dem gleichen Aufbau, als Heizelement wird hier eine 3-Zonen-Manschette



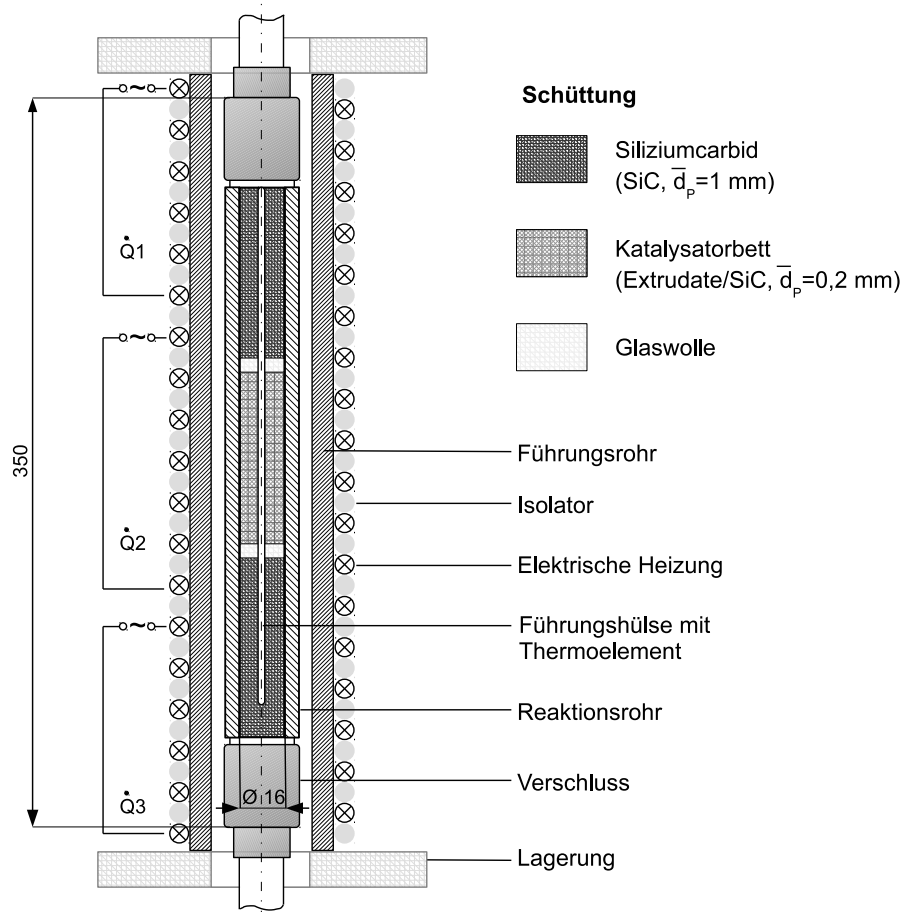


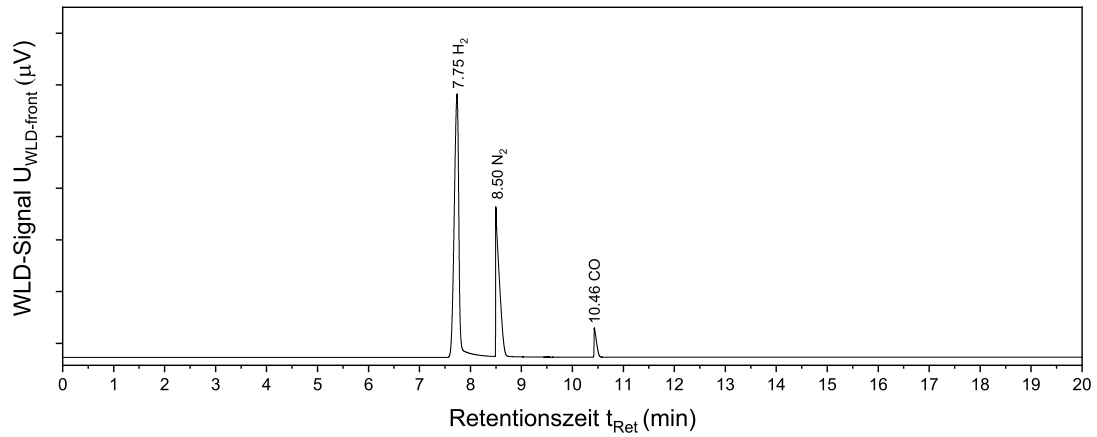
Abbildung 3.5: Schema eines Versuchsreaktors mit Schüttung und Heizzonen, Bemaßung in Millimeter

verwendet (Horst MQ00307,  $T_{\max} = 800^{\circ}\text{C}$ ). Die Schüttung im Inneren des Reaktors ist in drei Zonen aufgeteilt: Einlaufzone, Katalysatorbett und Auslaufzone. Die Einlaufzone am Reaktoreintritt hat eine Länge von 11 cm und ist mit Siliziumcarbid (SiC, ESK-SiC E-Abrasic-D F20,  $\bar{d}_p=1$  mm) befüllt. Durch die hohe Wärmekapazität sowie Wärmeleitfähigkeit des SiC wird ein guter Wärmeeintrag ermöglicht. Ferner führt die Schüttung zur Ausbildung eines Kolbenströmungsprofils. Separiert durch einen dünnen Glaswollfilm folgt die Reaktionszone mit einer Länge von 12 cm, in der sich der Katalysator befindet. Die Zwickelvolumina zwischen den Extrudaten sind mit SiC (SiC, ESK-SiC E-Abrasic-D P80,  $\bar{d}_p=0,2$  mm) gefüllt, um einen guten Wärmeübergang zu ermöglichen und die Bildung rückvermischter Volumina bzw. Bypassströmungen zu vermeiden. Die Auslaufzone stützt das Katalysatorbett und besteht wie die Einlaufzone aus SiC. Der Reaktor konnte näherungsweise als idealer PFR betrieben werden. Berechnungen zur Idealität des Strömungsprofils finden sich im Anhang A.6. Da die Synthese von MeOH als erster Teilschritt der Gesamtreaktion bei hohen Drücken unter Volumenreduktion abläuft, ist eine stabile Druckregelung Bedingung für die Stationarität und damit für

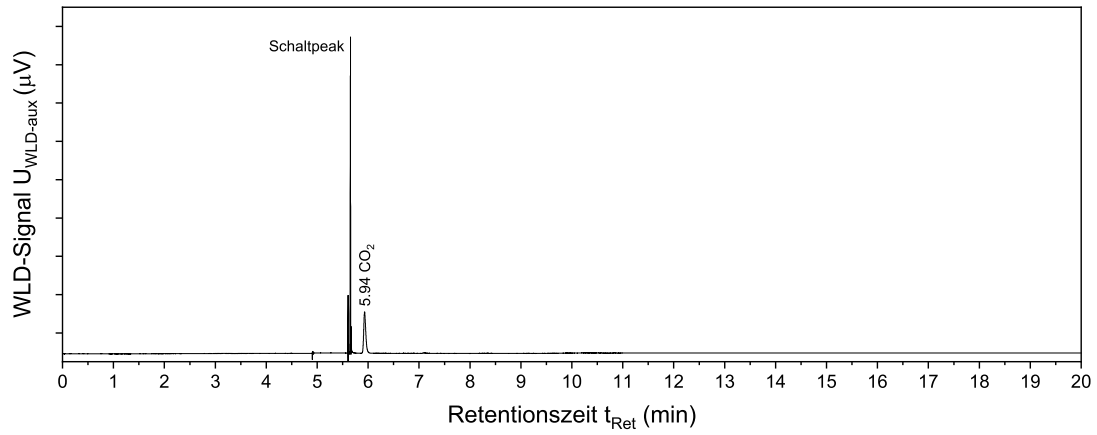
die Qualität der Messergebnisse. Realisiert wird dies mit einer analogen Druckhaltegas-Schaltung. Hierbei stellt ein Druckminderer bei konstantem Anlagen-Gesamtdruck eine Menge Gas durch, welche unmittelbar auf das Reaktionsgas vor dem Nadelventil am Reaktorausgang trifft und Druckschwankungen durch Steigerung oder Reduktion der Durchstellmenge ausgleicht. Sinkt der Druck, so wird entsprechend eine größere Menge Gas durchgestellt, um das fehlende Volumen am Entspannungsquerschnitt auszugleichen. Der Druck in der Anlage wurde über vier piezoelektrische Drucksensoren überwacht (Keller 25HTC). Die Messstellen befanden sich am Aus- und Eingang der Reaktoren sowie in der GC-Analysestrecke.

### *Online-Gasanalytik*

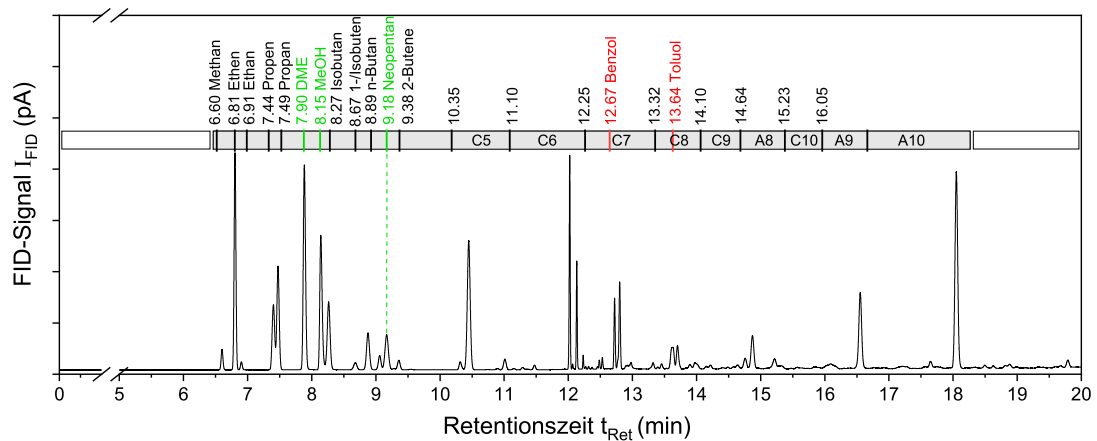
Das Reaktorausstrittsgas wird mit Neopentan (2,2 Dimethylpropan) als interner Standard für die quantitative Analyse im Gaschromatographen (GC) vermischt. Die Messung erfolgt über Teilstromentnahme. Der GC ist mit einer Säulenschaltung bestehend aus zwei Detektionsstrecken mit je einer Probenschleife ausgestattet. Zu Beginn einer Messung wird ein definiertes Probenvolumen über zwei pneumatisch gesteuerte 6/2-Wegeventile (Vici Valco) in den GC (Agilent 7890A) injiziert. Die Ergebnischromatogramme des Gesamtprozesses sind exemplarisch in Abbildung 3.6 dargestellt. Alle oxidierbaren Komponenten werden über eine DB-1 Säule getrennt (J&W 123-1064, 60 m × 320 μm × 3 μm) und über einen Flammenionisationsdetektor (FID) erfasst. Die Trennung erfolgt primär nach Siedepunkt. Kohlenwasserstoffe ab 5 C-Atomen wurden in aliphatische und aromatische Spezies gruppiert und nach C-Zahl zusammengefasst. Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Stickstoff sowie Kohlendioxid werden auf einer parallelen Detektionsstrecke gemessen, aufbauend auf einer seriellen Schaltung aus einer DB-1 (J&W 125-1012, 15 m × 530 μm × 1.5 μm) und einer Plot-Q Säule (Agilent 19095P-Q04E, 30 m × 530 μm × 40 μm). Die Detektion von CO<sub>2</sub> erfolgt über einen sekundären Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD-aux). Die Trennung der Synthesegas-Komponenten, sowie des Intergases erfolgt parallel in dem primären WLD-front mit vorgelagertem Molsieb (MS, Agilent 19095-MS6-25, 30 m × 530 μm × 25 μm). Eine Detailbeschreibung der verwendeten GC-Methode sowie der Retentionszeiten und Responsefaktoren aller Stoffe ist im Anhang A.5.2 aufgeführt.



(a) WLD-front: Detektion der Edukte  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  sowie des Inertgases  $\text{N}_2$



(b) WLD-aux: Detektion von  $\text{CO}_2$



(c) FID: Detektion der Kohlenwasserstoffe und des internen Standards

Abbildung 3.6: Chromatogramme des Produktspektrums der einstufigen Benzinsynthese, unterteilt nach Detektoren (a) WLD-front, (b) WLD-aux und (c) FID

*Abgasnachbehandlung*

Alle brennbaren Bestandteile des Hauptgasstromes werden in einem katalytischen Nachverbrenner bei 420°C nahe atmosphärischem Druck in Luft vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert. Hierbei wurden gesundheitsschädliche Stoffe aus dem Abgasstrom entfernt, darüber hinaus konnte durch Online-Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas die Kohlenstoffbilanz um die gesamte Anlage zu jedem Zeitpunkt geschlossen werden. Die Messung erfolgte über einen Teilgasstrom ( $\dot{V}_{\text{IR}} = 1000 \text{ mL/min}$ ) in einem Uras 14 Infrarotspektrometer (ABB). Die Überwachung der CO-Abgaskonzentration erfolgte simultan. Die Totaloxidation lief dabei unterhalb der unteren Explosionsgrenze des Gasgemisches ab. Eine konservative Abschätzung der benötigten Druckluftmenge orientierte sich dabei an den Explosionsgrenzen von Wasserstoff. Der Reaktorausstrittsstrom wurde mit einem Überschuss an Druckluft ( $\dot{V}_{\text{Druckluft,min}} = 7000 \text{ mL/min}$ ) verbrannt, sodass ein Überschreiten der unteren Explosionsgrenzen durch die Verdünnung bei jedem Versuch ausgeschlossen war.

## 3.4 Reaktionsstechnische Messungen

### 3.4.1 Messablauf

Es wurden Untersuchungen zur Benzinsynthese sowohl ausgehend von Synthesegas (STG-Betriebsmodus) als auch von MeOH (DMTG-Betriebsmodus) durchgeführt. Die Methodik der Versuchsdurchführung ist dabei identisch. Bei Einsatz des CZ2A2 Katalysators muss zunächst das enthaltene Kupfer von der oxidischen in die metallische Form überführt werden. Die Reduktion geschieht dabei *in situ* in der Versuchsanlage nach der Vorschrift in Tabelle A.22 im Anhang A.9.1. Zu Beginn eines Versuchs wird die Anlage bei zugeschaltetem Reaktor mit Inertgas auf Reaktionsdruck gebracht und anschließend auf Reaktorbypass geschaltet. Dies vermeidet Druckstöße beim späteren Zuschalten des Reaktors. Es wurde insbesondere der statische Druck innerhalb der Reaktorschleifen überwacht, um Leckagen frühzeitig zu erkennen und im Falle eines Druckverlustes die Durchführung abubrechen. Anschließend wurde das Eduktgas dosiert bis sich eine konstante Gaszusammensetzung am Anlagenausstritt eingestellt hat. Dies konnte anhand eines stationären CO<sub>2</sub>-Signals im Infrarotspektrometer überwacht werden. Im Falle einer Flüssigdosierung (DMTG-Modus) wurde der Totaldruck beim Anfahren der Anlage um den rechnerischen Partialdruck der Flüssigkomponente nach vollständiger Verdampfung reduziert, um ein Überschwingen des Druckes zu vermeiden. Die Bypassmessung erfolgte über den GC und bestand aus mindestens drei Wiederholungsmessungen. Nach Bestimmung der Eduktzusammensetzung wurde der Reaktor zugeschaltet. Die Temperatur entlang des Katalysatorbettes wurde während der gesamten Versuchsdurchführung im Abstand von 2 cm überwacht. Für alle Versuche wurde dabei eine maximale Temperaturdifferenz von  $\Delta T \leq 2 \text{ K}$  eingehalten und als isothermer Betrieb definiert. Für die Versuche mit einer Eingangskonzentration von 80% v/v Synthesegas wurde eine maximale Temperaturdifferenz von  $\Delta T \leq 4 \text{ K}$  eingehalten. Bei stationärer Betriebsweise erfolgte die Bestimmung der Produktstoffmengenströme durch den GC bei mindestens drei Wiederholungsmessungen. Der Betrieb eines weiteren Reaktors verlief analog. Nach der Messwertaufnahme wurden die Eduktströme gestoppt und die Anlage mit Inertgas durchströmt. Bei der Entspannung auf Atmosphärendruck wurde besonders darauf geachtet, dass durch die kurzzeitig erhöhte Brenngasmenge im Nachverbrenner in Folge der Entspannung die Explosionsgrenze nicht überschritten wird.

### 3.4.2 Syngas-to-Gasoline Betriebsmodus

Ziel der Versuche war es, die Machbarkeit eines einstufigen Prozesses zur Herstellung von Benzin ausgehend von CO und H<sub>2</sub> zu untersuchen. Schwerpunkt bildete die Anwendung verschiedener räumlicher Katalysatoranordnungen und Temperaturstufen. Anhand von Umsatz und Selektivität soll der Einfluss verschiedener Packungen auf die Reaktionsgleichgewichte abgeleitet und eine Anordnung für die Durchführung einer Parameterstudie ausgewählt werden. Die eingesetzten Katalysatorbetten sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Alle Anordnungen bestehen aus einer einzigen Reaktionsstufe, ohne

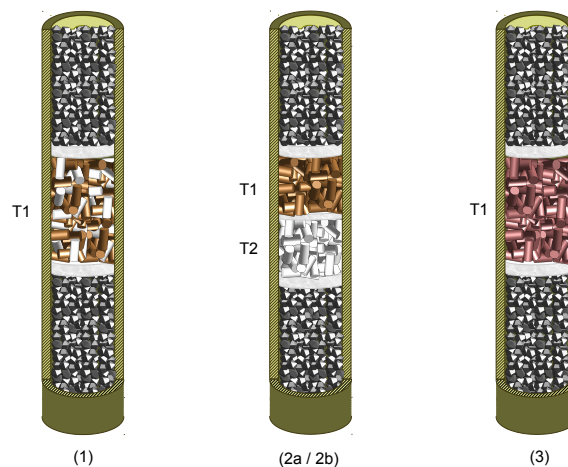


Abbildung 3.7: Untersuchte Katalysatoranordnungen, 1 physikalische Mischung, 2a sequentielle Katalysatorbetten ( $T_1 = T_2$ ), 2b sequentielle Katalysatorbetten ( $T_1 \neq T_2$ ), 3 trifunktioneller Katalysator

Produktaufarbeitung zwischen den Teilreaktionen. Weniger Prozessschritte, Druck- und Temperaturstufen vereinfachen ein Verfahren und machen es technisch kompakter umsetzbar. Aus diesem Grund wurden die Versuche mit einem Reaktor, einer Temperatur-, sowie einer Druckstufe begonnen. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 3.5 dargestellt. In der ersten Anordnung wurden die Katalysatoren physikalisch gemischt (Anordnung 1). Als Erweiterung zu Anordnung 1, wurde ein multifunktioneller Kontakt hergestellt, welcher alle Funktionen auf einem Katalysatorkorn vereint (Anordnung 3). Dieser Katalysator soll als physikalische Mischung betrachtet werden, welche einen intimeren Kontakt zwischen den verschiedenen aktiven Zentren aufweist. Vergleichend dazu wurden die Katalysatoren sequentiell angeordnet, dabei befand sich der CZ2A2-Katalysator in der oberen, der AO32-X-Katalysator in der unteren Schicht (Anordnung 2). Diese räumliche Anordnung wurde sowohl mit einer gemeinsamen Temperaturstufe für beide

Schichten (Anordnung 2a), als auch unter Anwendung individueller Temperaturstufen (Anordnung 2b) untersucht.

Durch die Änderung der räumlichen Anordnung wird in erster Linie die Kontaktfläche zwischen den unterschiedlichen Katalysatoren bzw. die Länge der Diffusionswege zwischen den aktiven Zentren variiert. Diese Kontaktfläche wird bei konstanter Partikelgröße maximal für die Mischung und minimal für eine Schichtung. Die untersuchten Packungen bilden damit die beiden Grenzzustände ab. Teilgemischte Anordnungen bzw. mehrfach gestufte Betten wurden nicht untersucht. Für eine Prozessvariante bestehend

Tabelle 3.5: Versuchsbedingungen bei den Untersuchungen zur Benzindirektsynthese im STG Betriebsmodus unter Variation der Katalysatoranordnung

Parameter	Wertebereich		
<b>Versuche mit einer isothermen Zone</b>			
Katalysatoranordnung	phys. Mischung	Schichtanordnung	Trifunkt. Katalysator
Katalysatormasse $m_{\text{Kat}}$ (g)	6	6	6
CZ2A2:AO32-50 (m/m)	9:1	9:1	-
Reaktionstemperatur $T_{\text{R}}$ (°C)	270 - 350	270 - 350	270-350
Anlagendruck $p_{\text{Total}}$ (bar)	40	40	40
Inertgasanteil $y_{\text{N}_2}$ (-)	0,6	0,6	0,6
Molares Verhältnis $\text{H}_2:\text{CO}$	1/2	2	1/2
Verweilzeit $\tau_{\text{mod}}$ ( $\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$ )	500 - 4500	500 - 4500	500 - 4500
<b>Sequentielles Katalysatorbett mit 2 isothermen Zonen</b>			
	Reaktor 1	Reaktor 2	
Katalysator	Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Katalysatormasse $m_{\text{Kat}}$ (g)	6-8	0,4 - 5,2 <sup>1)</sup>	
Reaktionstemperatur $T_{\text{R}}$ (°C)	250 - 290	310-350	
Anlagendruck $p_{\text{Total}}$ (bar)	20 - 50	20 - 50	
Inertgasanteil $y_{\text{N}_2}$ (-)	0,2 - 0,8	0,2 - 0,8 <sup>2)</sup>	
Molares Verhältnis $\text{H}_2:\text{CO}$	1 - 6	-	
Konzentr. $c_{\text{Ox}}$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$ )	-	0,8 - 1,5	
Verweilzeit $\tau_{\text{mod}}$ ( $\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$ )	500 - 6000	50 - 9600	

<sup>1</sup> bezieht sich auf die Aktivkomponente H-ZSM-5

<sup>2</sup> Funktion des Synthesegasumsatzes in Folge der Volumenkontraktion

aus zwei seriellen Katalysatorbetten und getrennten Temperaturstufen wurde eine vollständige Parameterstudie durchgeführt. Das Einstellen einer neuen Verweilzeit für den Benzinsynthese-Reaktor erfolgte über den Katalysatorausbau nach jedem Versuch. Der CZ2A2 Katalysator wurde zwischen allen Versuchen mit 5% v/v Wasserstoff in Stickstoff ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) gespült.



### 3.4.3 Dimethylether/Methanol-to-Gasoline Betriebsmodus

Bei den Untersuchungen eines Einschrittverfahrens zur Herstellung von Benzin ausgehend von Synthesegas steht der Zeolith neben MeOH und DME auch in Kontakt mit CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Höhe und Profil der Synthesegaskonzentration sind dabei abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Katalysatoranordnung. Ziel der Versuche unter DMTG-Betrieb war es, durch Aufgabe eines synthetischen Feeds zu prüfen, ob sich Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid während der Benzinsynthese chemisch inert verhalten, oder an der Reaktion teilnehmen. In Referenzversuchen wurde zunächst MeOH in einem Stickstoffstrom verdampft und am Katalysator umgesetzt. In den folgenden Experimenten wurde das Inertgas durch Co-Feed von H<sub>2</sub>, CO oder CO<sub>2</sub> bzw. Mischungen aus diesen Komponenten ersetzt. Die Partialdrücke der Synthesegaskomponenten wurden hoch gewählt. Es wurde angenommen, dass eine Partialdrucksteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit von Nebenreaktionen erhöht und diese so besser detektierbar macht. Während aller Versuche im DMTG-Betrieb wurde ein Vorreaktor benutzt, um MeOH zunächst an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in DME und Wasser zu konvertieren. Dadurch wird die gesamt entstehende Reaktionswärme auf zwei Reaktoren verteilt und der isotherme Betrieb des Benzinsynthesebettes erleichtert. Die direkte Zuführung von DME in den Benzinsynthesereaktor schafft darüber hinaus eine bessere Vergleichbarkeit zu den STG-Versuchen. Der Vorreaktor wurde in jedem Versuch bei der gleichen Temperatur betrieben und enthielt so viel Katalysator, dass der angestrebte Gleichgewichtsumsatz ( $X_{GGW,DME} = 86\%$ ) auch bei der niedrigsten mod. Verweilzeit erreicht wurde. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3.6 aufgelistet. Die Versuche wurden bei erhöhten Drücken und Temperaturen größer 300°C durchgeführt und orientieren sich an den Experimenten aus Abschnitt 3.4.2. Diese Bedingungen begünstigen in einem Einschrittverfahren sowohl den Umsatz von Synthesegas zu DME, als auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen. Aufgrund der hohen Wärmeentwicklung wurde das Katalysatorbett des Benzinsynthesereaktors im Volumenverhältnis 1:1 mit SiC verdünnt. Ein Umsatz der Synthesegaskomponenten im Vorreaktor wurde nicht beobachtet. Der AO32-50 Katalysator in Reaktor zwei wurde nach jeder Messung gewechselt, da der Zeolith während der Reaktion desaktiviert.

Tabelle 3.6: Versuchsbedingungen bei den Co-Feed Versuchen im DMTG-Betriebsmodus

Parameter	Wertebereich
<b>Varierte Parameter</b>	
Reaktionstemperatur $T_R$ (°C)	310,350
Anlagendruck $p_{\text{Total}}$ (bar)	10,40
Katalysatormasse $m_{\text{Kat}}$ (g)	0,6-1,8 <sup>1)</sup>
Verweilzeit Reaktor $\tau_{\text{mod}}$ ( $\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_N^{-3}$ )	30 - 359
Verweilzeit Vorreaktor $\tau_{\text{mod}}$ ( $\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_N^{-3}$ )	500 - 1500
<b>Feed-Zusammensetzung</b>	
Feed-Zusammensetzung (v/v)	$y_{N_2}$ $y_{H_2}$ $y_{CO}$ $y_{CO_2}$ $y_{He}$
1	0,892    0    0    0    0
2	0    0,892    0    0    0
3	0,784    0,108    0    0    0
4	0    0    0,892    0    0
5	0    0    0    0,892    0
6	0    0    0    0    0,892
7	0    0,595    0,297    0    0
8	0    0,495    0,247    0,15    0
<b>Konstante Parameter</b>	
Vorreakortemperatur $T_{R,DME}$ (°C)	290
Katalysatormasse Vorreaktor $m_{\text{Kat},DME}$ (g)	10
Methanolanteil im Feed $y_{\text{MeOH}}$ (v/v)	0,108

<sup>1)</sup> ist identisch mit der Masse der Aktivkomponente H-ZSM-5

## 3.5 Versuchsauswertung

### 3.5.1 Klassifizierung des Produktes

Zur Erklärung der verschiedenen Produktfraktionen ist in Abbildung 3.8 eine Beispielverteilung aller kohlenstoffhaltigen Produkte der Benzindirektsynthese dargestellt. Diese umfasst  $\text{CO}_2$ , die Oxygenate MeOH und DME, die im DME-Syntheseschritt gebildet werden (weiße Balken), sowie C1-C10 Kohlenwasserstoffe (graue Balken) aus dem Benzinsyntheseschritt. Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl größer 10 können nicht aus dem Porennetzwerk von H-ZSM-5 diffundieren. Diese Stoffe wurden nur in Spuren beobachtet, was auf die Entstehung an der äußeren Katalysatoroberfläche hindeutet. Die Mengen waren vernachlässigbar klein und wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Kohlenwasserstoffe im Produkt wurden in C-Gruppen sowie in aromatisch (A) und aliphatisch (C) gegliedert. Eine Unterscheidung zwischen gesättigten und ungesättigten aliphatischen Verbindungen ist bis C4 möglich. In der Auswertung wird auf folgende Produktgruppen Bezug genommen.

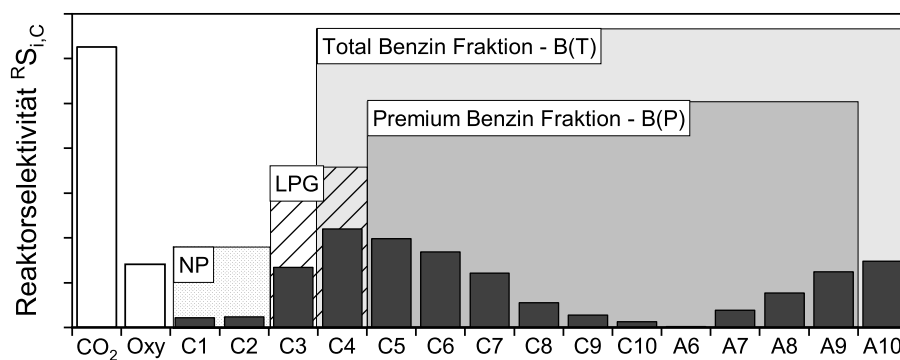


Abbildung 3.8: Beispielverteilung zur Klassifizierung des Produktspektrums der Benzindirektsynthese

#### *Benzinfraktion - B(T),B(P)*

Das hergestellte Benzin kann in zwei Qualitätsstufen unterteilt werden. Die Totalbenzinfraction umfasst alle C-Gruppen, die in kommerziellen Ottokraftstoffen enthalten sind. C4-Kohlenwasserstoffe sind nur in geringer Menge in gelöster Form vorhanden. A10 Aromaten sind nicht favorisiert, jedoch bis zu einem gewissen Anteil enthalten. Das Benzin aus den Versuchen zur Direktsynthese enthält zudem einen signifikanten Anteil Durol. Dieses A10-Isomer ist aufgrund seines hohen Schmelzpunktes unerwünscht und wirkt sich zusätzlich negativ auf die Qualität des Zielproduktes aus. Die hier aufgeführte

Premium Benzinfraktion definiert einen hochwertigeren Schnitt ohne leichte C4-KWS und A10-Aromaten.

#### *Liquified Petroleum Gas - LPG*

Die im DMTG-Prozess entstandenen Kohlenwasserstoffe kleiner C5 sind bei atmosphärischen Bedingungen gasförmig, und wie bereits erwähnt, nur geringfügig in Form von C4 in kommerziellem Produkt enthalten. Jedoch stellt anfallendes Butan sowie Propan als LPG-Fraktion ein Wertprodukt dar. Da während der Versuche zur Benzindirektsynthese bei Vollumsatz an MeOH/DME nur noch kleine Mengen an ungesättigten C3/C4 Komponenten vorhanden waren, wurden diese mit der LPG Gruppe zusammengefasst.

#### *Oxygenate MeOH, DME - Oxy*

Als Oxygenate werden MeOH und DME zusammengefasst, welche bei unvollständigem Umsatz im Benzinsynthesereaktor im Produktspektrum enthalten sind. MeOH und DME treten insbesondere bei niedrigen Temperaturen, kurzen Verweilzeiten und fortschreitender Katalysatordeaktivierung im Produkt auf. Weitere Oxygenate als Nebenprodukte entstanden nur bei den Co-Feed Versuchen mit CO sowie mit Synthesegasmischungen und sind im Abschnitt 5.2 näher erläutert und gekennzeichnet.

#### *Nebenprodukte - NP*

Methan sowie C2-KWS stehen aufgrund ihrer geringen Energiedichte im Rahmen dieses Projektes nicht im Fokus der Nutzung als Energiespeicher und sind als Nebenprodukte zusammengefasst. Die Stoffe sind gasförmig und nicht in Benzin enthalten.

### 3.5.2 Auswertung der STG-Versuche

Im Folgenden werden die verwendeten Gleichungen für die Auswertung der Versuche im STG-Betriebsmodus erläutert. Dabei entspricht der Index  $j$  den definierten Bilanzräumen (1) DME-Direktsynthesestufe, (2) DMTG-Stufe und (3) Kombination aus DME- und DMTG-Stufe. Der Index  $i$  steht für die betrachtete Komponente.

Die modifizierte Verweilzeit ist definiert nach Gleichung (3.5) als das Verhältnis aus eingesetzter Katalysatormasse  $m_{Kat}$  und dem Gesamtvolumenstrom am Eintritt des Katalysatorbettes  $\dot{V}_0$ . Dabei ist die mod. Verweilzeit, wie in den Tabellen 3.5 und 3.6 für die Kohlenwasserstoffsynthese nur auf die Zeolithmasse  $m_{ZSM-5}$  bezogen. Bei den Untersuchungen zur Katalysatoranordnung mit einer isothermen Zone, bezieht sich die mod. Verweilzeit auf die Gesamtmasse an Katalysator. Für die Variation der modifizierten Verweilzeit wurden sowohl der Eintrittsvolumenstrom als auch die Katalysatormasse variiert.

$$\tau_{mod,j} = \frac{m_{Kat,j}}{\dot{V}_0(p,T)_j} \quad (3.5)$$

Der Volumenstrom am Reaktoraustritt ändert sich in Folge der Teilchenzahländerung als eine Funktion des Umsatzes  $X_{i,j}$ , insbesondere bei der DME-Direktsynthese. Unter Annahme eines idealen Gases ( $p,T$ =konstant) kann der Austrittsvolumenstrom nach Gleichung (3.6) berechnet werden.

$$\dot{V}_{aus,j} = \dot{V}_{0,j}(1 + \varepsilon_j \cdot X_{ij}) \quad (3.6)$$

Dabei wird die relative Volumenänderung  $\varepsilon_j$  aus der Änderung der Teilchenanzahl bei Vollumsatz nach Gleichung (3.7) für jeden Bilanzraum  $j$  berechnet.

$$\varepsilon_j = \frac{\dot{V}_0(X_{ij} = 1) - \dot{V}_0(X_{ij} = 0)}{\dot{V}_0(X_{ij} = 0)} \quad (3.7)$$

Der Umsatz  $X_i$  für jede Komponente  $i$  wurde direkt aus den Stoffmengenströmen am Reaktoraustritt nach Gleichung (3.8) berechnet. Eine Umsatzbestimmung erfolgte für CO und H<sub>2</sub>. Für die Versuche mit sequentiellen Katalysatorbetten und zwei isothermen Zonen wurde zusätzlich ein Umsatz der Oxygenate DME und MeOH bezogen auf die DMTG-Stufe berechnet.

$$X_{ij} = \frac{\dot{n}_{Edukt,ij}^0 - \dot{n}_{Edukt,ij}}{\dot{n}_{Edukt,ij}^0} \quad (3.8)$$

Der kohlenstoffnormierte Stoffstrom  $y_{C,ij}$  nach Gleichung (3.9) gibt den Kohlenstoffgehalt des jeweiligen Produktmoleküls  $i$  bezogen auf den eingesetzten Kohlenstoff des Eduktes an. Die Anzahl an C-Atomen ist dabei über den Faktor  $z_{C_i}$  ausgedrückt.

$$y_{C,ij} = \frac{\dot{n}_{ij} \cdot z_{C_i}}{\dot{n}_{Edukt,j}^0 \cdot z_{C_{Edukt,j}}} \quad (3.9)$$

Die Reaktorselectivität nach Gleichung (3.10a) ist kohlenstoffnormiert und gibt an, wie viel Kohlenstoff aus dem Edukt in ein Produktmolekül  $i$  eingebaut wird. Unter Berücksichtigung des kohlenstoffnormierten Stromes kann die Gleichung zu (3.10b) vereinfacht werden.

$$R_{S_{ij,C}} = \frac{z_{C,i}}{z_{C_{Edukt,j}}} \cdot \frac{\dot{n}_{ij} - \dot{n}_{ij}^0}{\dot{n}_{Edukt,j}^0 - \dot{n}_{Edukt,j}} \quad (3.10a)$$

$$R_{S_{ij,C}} = \frac{y_{C_{ij}}}{X_j} \quad (3.10b)$$

Die Summe der Selectivitäten aller Produktströme muss definitionsgemäß 1 betragen. Insbesondere im niedrigen Umsatzbereich ist die absolute Messschwankung des GC relativ zum gemessenen Umsatz um ein Vielfaches größer als im Bereich hoher Umsätze. Dies führt dazu, dass die mit Gleichung (3.10b) berechnete Selectivitätssumme bei niedrigen Umsätzen im Bereich von 95-105% liegt. Um die Werte unter gleichen Bedingungen analysieren zu können, wird in diesem Bereich eine Normierung nach Gleichung (3.11) vorgenommen.

$$R_{S_{ij,C}}^N = \frac{R_{S_{ij,C}}}{\sum R_{S_{ij,C}}} \quad (3.11)$$

Um die H<sub>2</sub>-Speicherleistung zu bewerten, werden die Produktselectivitäten ebenfalls auf Wasserstoff bezogen. Das macht eine Aussage über die gespeicherte Menge Wasserstoff und die Qualität des Wasserstoffträgers möglich. Der wasserstoffnormierte Stoffstrom nach Gleichung (3.12) setzt die gespeicherte Wasserstoffmenge in einem Produktmolekül in Relation zum eingesetzten Wasserstoff im Feed. Der Faktor  $z_{H_i}$  gibt dabei die Anzahl an Wasserstoffatomen im Trägermolekül an.

$$y_{H,ij} = \frac{\dot{n}_{ij} \cdot z_{H_i}}{\dot{n}_{H_2}^0 \cdot z_{H_{H_2}}} \quad (3.12)$$

Gleichung (3.13a) gibt die wasserstoffnormierte Reaktorselektivität wieder und bezieht sich auf die nutzbare Menge Wasserstoff, gebunden in MeOH und DME, welche in KWS umgesetzt werden kann. Wird ein fast vollständiger Wasserumsatz der WGS während der DME-Bildung angenommen und gleichermaßen Vollumsatz der Oxygenate DME/MeOH, dann kann die Gleichung zu (3.13b) vereinfacht werden.

$$R_{S_{ij,H}} = \frac{y_{H_{ij}}}{X_{H(DME/MeOH)}} \quad (3.13a)$$

$$R_{S_{ij,H}} = \frac{y_{H_{ij}}}{X_{H_2}} \quad (3.13b)$$

Wie in Abschnitt 3.3 erläutert, wird der nicht aromatische KWS-Bereich von C5 bis C10 bei der Versuchsauswertung in C-Gruppen zusammengefasst. Eine Aussage über den genauen Wasserstoffgehalt der einzelnen Komponenten in diesen Gruppen ist nicht möglich, da die hohe Anzahl an Isomeren mit der verwendeten GC-Methode nicht aufgetrennt werden konnte. Unter der Annahme, dass die Wasserstoffbilanz vollständig geschlossen wird, kann der Gesamtwasserstoffgehalt dieser Fraktion jedoch rechnerisch ermittelt werden, da die restlichen Produktfraktionen bekannt sind. Im Falle unbekannter Aromaten im Spektrum wurde die vollständige Sättigung aller Seitenketten angenommen. Die Messstreuung der Versuchsergebnisse ist durch Fehlerbalken in den Abbildungen für die jeweils erste Messreihe eines Versuchsaufbaus wiedergegeben. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Fehlerbalken in den nachfolgenden Diagrammen verzichtet.



### 3.5.3 Auswertung der DMTG-Versuche

Da für die Kohlenwasserstoffbildung am Zeolith sowohl MeOH als auch DME Edukt für die Reaktion ist, wird für die Versuchsauswertung der DME/MeOH-Summenumsatz  $X_{MeOH/DME}$  nach Gleichung (3.14) definiert.

$$X_{MeOH/DME} = \frac{(\dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{MeOH}) \cdot z_{C,MeOH} - \dot{n}_{DME} \cdot z_{C,DME}}{\dot{n}_{MeOH,0} \cdot z_{C,MeOH}} \quad (3.14)$$

Die Reaktorselectivität ist analog auf den Summenumsatz von MeOH und DME bezogen und ist nach Gleichung (3.15a) definiert.

$$R_{S_{i,C}} = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{i,0}}{(\dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{MeOH}) \cdot z_{C,MeOH} - \dot{n}_{DME} \cdot z_{C,DME}} \quad (3.15a)$$

$$R_{S_{i,C}} = \frac{y_{C_{ij}}}{X_{MeOH/DME}} \quad (3.15b)$$

Während der DMTG-Versuche wurde eine Katalysatordesaktivierung beobachtet. Die Geschwindigkeit der Desaktivierung ist dabei abhängig von den Versuchsbedingungen. Die Bestimmung der Reaktoraustrittszusammensetzung über drei Wiederholungsmessungen mit dem GC liefert bei fortschreitender Desaktivierung keine konstanten Werte. Eine Mittelwertbildung zur Berücksichtigung der Messstreuung, wie in Abschnitt 3.4 erläutert, führt so zu einer Verfälschung der Daten. Um die Ergebnisse trotz Desaktivierung vergleichbar zu machen, wurden die auf Basis der GC-Analyse berechneten Stoffmengenströme über der Time-on-Stream (TOS) aufgetragen und zum Zeitpunkt Null (Zuschalten des Reaktors) extrapoliert. Dieser Herangehensweise liegt die Annahme zugrunde, dass sich im Zuge fortschreitender Desaktivierung nur die Anzahl, nicht aber die Art der aktiven Zentren ändert. Auf diese Weise kann eine Desaktivierung als Verkürzung der Verweilzeit interpretiert werden. Die Selectivitäten sind somit bei konstanten Versuchsbedingungen nur vom Umsatz abhängig, der Umsatz bei konstanter Verweilzeit nur von der Standzeit. Alle Größen ändern sich somit allein durch die Standzeit und können über diese extrapoliert werden. Der Vergleich verschiedener Versuchsbedingungen erfolgt so bei konstanter TOS. Da die Ergebnisse des Initialzustandes des Katalysators verglichen werden, kann der Einfluss der Desaktivierung vernachlässigt werden. Die Methodik wurde von Dahl und Kolboe vorgestellt [89]. Die Messstreuung der Versuchsergebnisse ist durch Fehlerbalken in den Abbildungen für die jeweils erste Messreihe eines Versuchsaufbaus wiedergegeben. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Fehlerbalken in den nachfolgenden Diagrammen verzichtet.

## 4 Ergebnisse I - Untersuchung verschiedener Katalysatoranordnungen für die einstufige Benzinsynthese

### 4.1 Charakterisierung der trifunktionellen Katalysatoren

Für die Untersuchungen zur einstufigen Benzinsynthese wurden drei verschiedene Katalysatorsysteme verwendet: ein bifunktioneller Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator für die Methanolsynthese mit gekoppelter *in situ* Veretherung zu DME, ein H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator für die Umsetzung von DME/MeOH zu Kohlenwasserstoffen und ein Kompositsystem, welches die vollständige Prozesskette von Synthesegas zu Kohlenwasserstoffen katalysieren soll. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Kombination der Katalysatoren, ferner ihrer räumlichen Anordnung im Prozess sowie mit der Untersuchung der damit verbundenen Effekte. Katalysatorzusammensetzung und Formgebung wurden für Kupfer-Zink Kontakte [140, 142–146] und für Matrix gebundene Zeolithe [78, 147–149] durch Arbeiten am Institut für Chemische Verfahrenstechnik am Karlsruher Institut für Technologie ausführlich charakterisiert. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Analyse des trifunktionellen Katalysators im Vergleich zu den individuellen Systemen. Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung der kalzinierten Extrudate nach den Methoden aus Abschnitt 3.2. Die Herstellung der trifunktionellen

Tabelle 4.1: Gesamtoberfläche, mittlerer Porendurchmesser und aktive Kupferoberfläche der verwendeten Katalysatoren

Katalysator	Gesamtoberfläche $A_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	mittl. Porendurchmesser $\bar{d}_{\text{Pore}} (\text{nm})$	aktive Kupferoberfläche $A_{\text{Cu}} (\text{m}_{\text{Cu}}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
CZ2A2	102	19,7	3,6
AO32-50	304	15,2	-
AO32-25	270	10,7	-
<b>Trifunktionelle Katalysatoren</b>			
CZ2A2/ZSM5-10	126	17,3	1,26
CZ2A2/ZSM5-50	233	26,5	0,63
CZ2A2/ZSM5-90	343	46,0	<0,1

Extrudate erfolgte unter gleichen Bedingungen, folglich sind Änderungen der Katalysatorcharakteristik nur auf die Zusammensetzung zurückzuführen. Es ist zu erkennen, dass ein steigender Zeolithgehalt im trifunktionellen Katalysator eine Vergrößerung der BET-Oberfläche zur Folge hat. Eine Messung der physikalischen Gesamtoberfläche von mikroporösen Festkörpern ist mittels Stickstoff-Physisorption nicht möglich, da die adsorbierte Menge an Stickstoff durch Kapillarkondensation beeinflusst wird. Jedoch kann die ermittelte BET-Oberfläche der trifunktionellen Katalysatoren als operative Fläche interpretiert und den Proben mit steigendem ZSM-5 Gehalt eine höhere Adsorptionskapazität durch mehr zugängliche Zeolithporen zugeordnet werden. Durch den steigenden Anteil an Zeolithporen wird das Verhältnis der katalytischen Funktionen zugunsten der Kohlenwasserstoffsynthese verschoben. Die aktive Kupferoberfläche sinkt mit steigendem Anteil an ZSM-5 im Katalysator. Für den trifunktionellen Kontakt mit 10 % m/m ZSM-5 liegt der Anteil an zugänglicher aktiver Kupferoberfläche bei  $1,26 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}^{-1}$ . Vergleicht man die massenspezifische Kupferoberfläche dieses Katalysators mit der des reinen CZ2A2, steht der Abnahme um 10 % m/m der Aktivmasse an CZ2A2 eine Cu-Flächenabnahme von 65 % gegenüber. Die Kupferoberfläche nimmt überproportional zur Masse ab, folglich muss es zu einer Bedeckung von Teilen der Kupferoberfläche kommen. Die Änderung der Zusammensetzung macht eine Bedeckung durch Zeolithpartikel sehr wahrscheinlich. Eine Betrachtung des Partikelzerfalls von Binder- und Aktivmaterial gibt Hinweise auf die Ausbildung der aktiven Kupferoberfläche in Abhängigkeit der Katalysatorzusammensetzung. Die bei der Formgebung des CZ2A2 eingesetzten  $\text{CuCO}_3/\text{ZnCO}_3$  Vorläufer besitzen eine Primärpartikelgröße von ca.  $16,4 \mu\text{m}$  und fragmentieren in Folge der Extrusion auf eine Größe von 10-1000 nm [140]. Bei der Herstellung der trifunktionellen Kontakte wurde das  $\text{CuCO}_3/\text{ZnCO}_3$  vor dem Mischen kalziniert. Der Austritt von  $\text{CO}_2$  aus der Struktur der  $\text{CuCO}_3/\text{ZnCO}_3$  Vorläufer

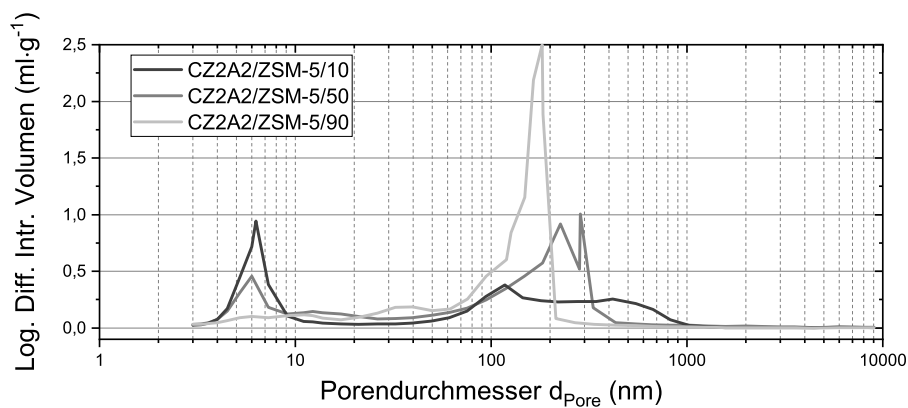


Abbildung 4.1: Porenradienverteilung der trifunktionellen Katalysatoren mit unterschiedlichen Zeolithgehalten

während des Kalzinierens erzeugt eine charakteristische Lochstruktur [146]. Diese setzt die mechanische Festigkeit herab, die Partikel brechen leichter. Es kann angenommen werden, dass die Fragmentierung von CuO/ZnO in Folge des Mischens und der Extrusion bei gleichem Energieeintrag zu kleineren Partikeln führt, als unter Verwendung der Carbonate. Die Partikel des keramischen Binders haben eine Primärpartikelgröße von 45  $\mu\text{m}$  und zerfallen bei der Formgebung in Partikel mit einer Größe von 50 nm [142]. Der Zeolith besitzt eine Kristallgröße von 0,3-0,8  $\mu\text{m}$ . Die REM-Aufnahmen zeigen sphärische Partikel mit einer Größe von 50  $\mu\text{m}$ . Da der eingesetzte Binder die Eigenschaft besitzt, schnell zu sehr kleinen Partikeln zu zerfallen, wird angenommen, dass es sich bei den Sphären um agglomerierte Zeolithpartikel handelt. Aus den Verhältnissen der finalen Partikelgrößen würde eher eine Feinverteilung kleiner CuO/ZnO Partikel auf größeren Binder bzw. Zeolithpartikeln erwartet werden. Da der Wert der aktiven Cu-Oberfläche mit steigendem Zeolithgehalt überproportional abnimmt, kommt es bei einer stärkeren Deagglomeration der Plättchen jedoch nicht gleichzeitig zu einer besseren Dispersion. Bilden sich jedoch Agglomerate besteht die Möglichkeit des Einschlusses der Plättchenfragmente in den Zeolithagglomeraten. Eine alternative Ursache zur Erklärung der kleinen Kupferoberflächen ist eine unvollständige Fragmentation der Cu/ZnO Plättchen bzw. eine Agglomeration dieser. Jedoch würden größere CuO/ZnO Fragmente durch Porenradien im Bereich von 1000 nm angezeigt werden [146]. Diese sind anhand der Daten aus Abbildung 4.1 nicht ersichtlich. Auch die REM Aufnahmen in Abbildung 4.1 zeigten keine größeren plättchenförmigen CuO/ZnO Fragmente.

Eine weitere Steigerung des Zeolithgehaltes auf 50 % m/m im CZ2A2/ZSM5-50 hat eine im Verhältnis deutlich niedrigere Cu-Flächenabnahme zur Folge. Bei einer Massenabnahme des CZ2A2 Anteils um 40% m/m im Vergleich zum CZ2A2/ZSM5-10, nimmt die aktive Kupferoberfläche etwa proportional zur Masse um 50%, von 1,26 % auf 0,65 % ab. Eine Abnahme proportional zur Masse deutet darauf hin, dass der Dispersionsgrad der Cu/ZnO Partikel in trifunktionellen Extrudaten nicht stark von der Zusammensetzung abhängt. Bei einem Zeolithgehalt von 90 % m/m im trifunktionellen Extrudat konnte unter Einsatz der Lachgassorptionsmessung keine Kupferoberfläche bestimmt werden. Jedoch zeigte dieser Katalysator einen Synthesegasumsatz während der reaktionstechnischen Messungen. Die Kupferoberfläche muss damit größer null sein. Sie ist jedoch so klein, dass die Messauflösung der Lachgassorption zu gering für eine Flächenbestimmung ist.

Eine zusätzliche Abnahme der Kupferoberfläche entsteht durch Sintern, während der Reaktion infolge von Wärmeeinwirkung in reduzierender Atmosphäre. Dieser Zusammenhang wurde für den CZ2A2 Katalysator untersucht und ist im Anhang A.4.2 aufge-

führt. Eine Fragestellung bei den trifunktionellen Katalysatoren ist, ob Migrationswege der Kupferpartikel durch Zeolithpartikel und die Feinverteilung in der Katalysatormatrix versperrt sind und so das Partikelsintern abgeschwächt werden kann. Messungen der Kupferoberfläche von trifunktionellen Ausbaurkatalysatoren wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die Porengrößenverteilung der trifunktionellen Katalysatoren ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Porengrößenverteilungen folgen aus den Zwischenräumen der Partikel und stehen damit im direkten Zusammenhang mit der Partikelgrößenverteilung. Der Katalysator mit 10 % m/m H-ZSM-5 zeigt drei Peaks. Poren mit einem Durchmesser von ca 7 nm können den Zwischenräumen der deagglomerierten Binderpartikel zugeordnet werden. Der Bereich von 100 nm bis 1000 nm besteht nach Marz aus Zwischenräumen unvollständig zerkleinerter Cu/ZnO-Plättchen [146]. Im Falle des trifunktionellen Katalysators wird dieser Bereich jedoch durch Zwischenräume der Zeolithpartikel überlagert, was bei Betrachtung der Steigerung des Zeolithanteils deutlich wird. Es kommt zu einer dominanten Ausprägung des Signals bei einer Porengröße von 180 nm. Der vierfache Porendurchmesser als Näherungswert für die Partikelgröße liegt im Bereich der Kristallgröße des Zeolithen.

Die REM Aufnahmen der Katalysatoren mit 10 und 50 % m/m Zeolith sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Für den trifunktionellen Kontakt mit 10 % m/m Zeolith (Abbildung 4.2a) ist eine eher inhomogene Oberfläche zu erkennen. Die Dominanz von sphärischen Partikelformen lässt vorrangig auf die Ansicht von Binder und Zeolithpartikeln schließen. Die Cu/ZnO Partikel sind nicht als Plättchenform identifizierbar, sondern können lediglich der zerklüfteten Oberflächencharakteristik zugeordnet werden. Dies ist besonders mit weiterer Vergrößerung zu erkennen (Abbildung 4.2b). Bei Steigerung des Zeolithgehaltes nimmt die Geschlossenheit der sphärischen Elemente zu. Ferner sind lokale Partikel mit einer Größe von bis zu 50 µm zu finden, was auf nicht deagglomerierte Binderpartikel bzw. agglomerierte Zeolithpartikel schließen lässt. Darüber hinaus wird angemerkt, dass der trifunktionelle Katalysator mit 90 % m/m Zeolith eine stark erhöhte Brüchigkeit aufwies. An den Bruchstellen waren große agglomerierte Zeolithpartikel im Extrudat zu erkennen, welche nur durch Kohäsion und nicht durch die Wirkung des Binders zusammengehalten wurden. Die Ausbildung einer stabilen Bindermatrix bei sehr hohen Zeolithanteilen erfordert eine Änderung in der Herstellung. Basierend auf der Charakterisierung kann eher auf eine mäßige Dispersion von CZ2A2- und Zeolithpartikeln geschlossen werden. Für eine starke Prozesskopplung ist eine direkte Nähe von Hydrier- und sauren Zentren notwendig.



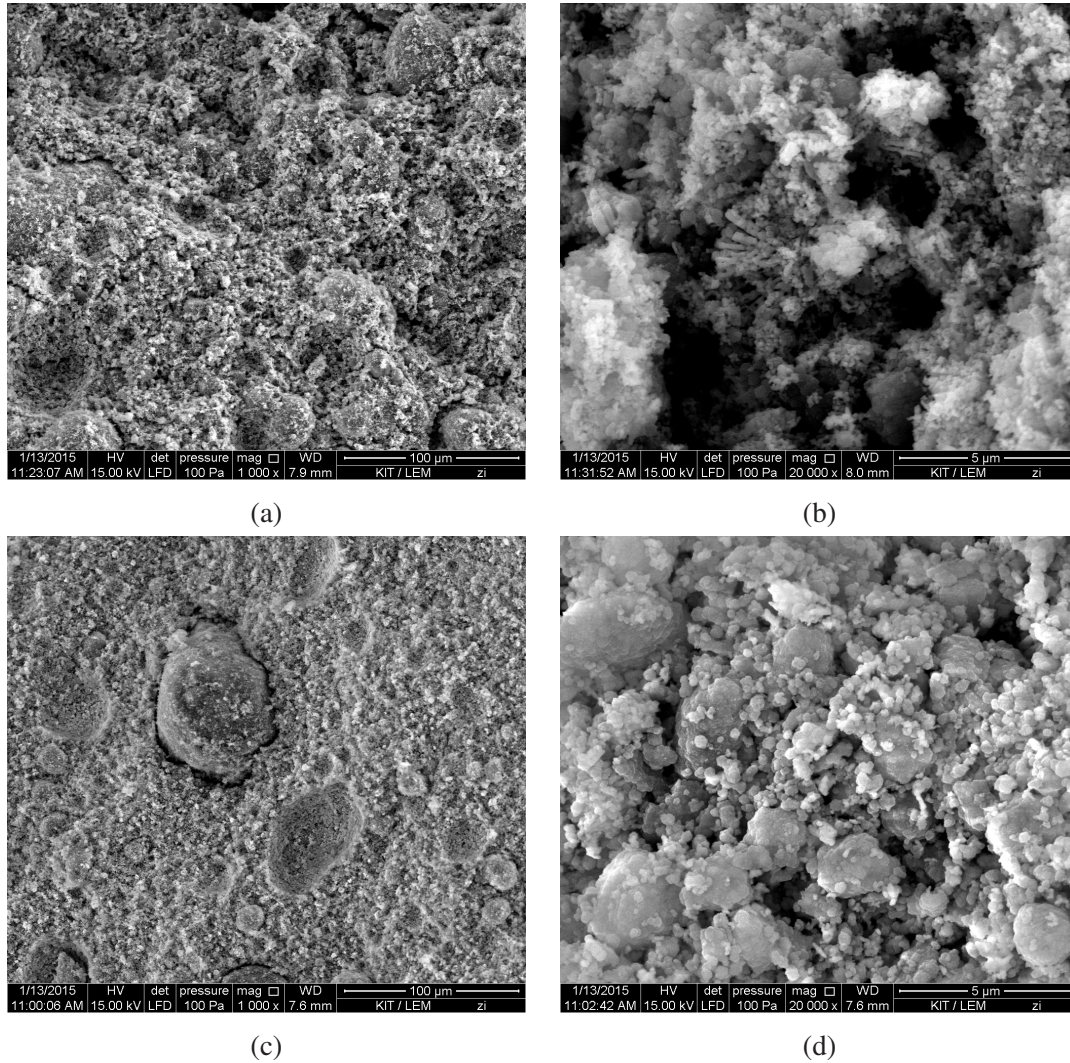


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der trifunktionellen Katalysatoren mit (a)/(b) 10% m/m Zeolithgehalt und (c)/(d) 50% m/m Zeolithgehalt

## 4.2 Einfluss der räumlichen Katalysatoranordnung von Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Extrudaten auf die einstufige Benzinsynthese bei Prozessführung mit einer isothermen Stufe

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zur Kopplung von DME-Direkt- und Benzinsynthese durch die Variation der räumlichen Anordnung beider Katalysatoren und die daraus resultierenden synergetischen Effekte diskutiert.

Die räumliche Positionierung zweier Katalysatoren innerhalb eines Festbettes ermöglicht eine hohe Anzahl möglicher Kombinationen. Die Gegenüberstellung einer vollständig gemischten mit einer vollständig separierten Anordnung zeigt Grenzzustände und soll dabei die Interpretation allgemeiner Zusammenhänge der Kopplung von DME-Direkt- und Benzinsynthese ermöglichen. Hierbei spielt insbesondere die Variation der Reaktionstemperatur und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Hauptsyntheseschritte eine Rolle. Während der Zeolithkatalysator erst bei Temperaturen größer 300°C signifikant Benzin produziert, ist die Bildung von DME in diesem Temperaturbereich aus thermodynamischer Sicht nicht begünstigt. Für die Variation der Reaktionstemperatur wurde ein Intervall zwischen typischen Prozesstemperaturen der Einzelprozesse angestrebt. Abbildung 4.3 zeigt den CO-Umsatz in Abhängigkeit von der mod. Ver-

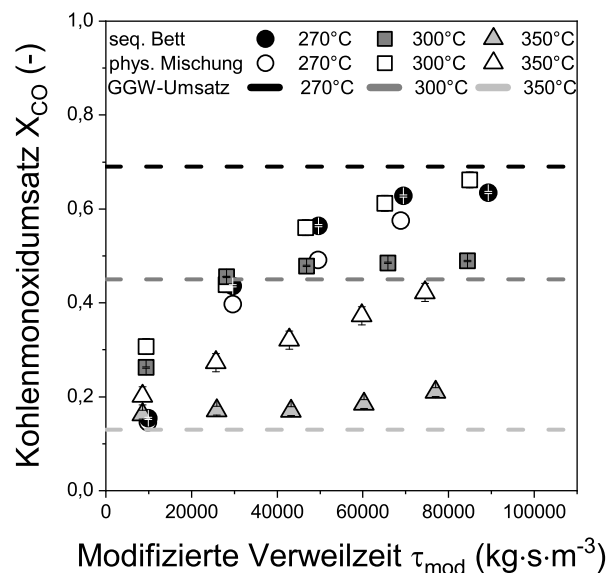


Abbildung 4.3: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit unter Variation der Katalysatoranordnung und der Reaktionstemperatur bei 40 bar, H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub>=0,27/0,13/0,6 v/v. Vervielfältigt von [150] Copyright © 2016, mit Freigabe von Elsevier

weilzeit eines physikalisch gemischten Bettes (leere Symbole) im Vergleich zu einer



sequentiellen Anordnung (volle Symbole) bei Temperaturen von 270 bis 350°C. Die gebrochenen Linien symbolisieren den Gleichgewichtsumsatz für jeden CO involvierenden Reaktionsschritt (Gleichungen (2.1)-(2.3)). Die Berechnung der Gleichgewichtsumsätze ist im Anhang A.7 erläutert. Für Mischungsanordnungen kann gezeigt werden, dass Kohlenmonoxidumsätze signifikant über dem Gleichgewichtswert bei Temperaturen größer 300°C erreicht werden können. Durch die räumliche Nähe von Zeolith- und CZ2A2 Katalysator wird das Reaktionsgleichgewicht durch permanente Abreaktion von DME und MeOH gestört. Diese Wirkung tritt jedoch nur auf, wenn eine ausreichende Aktivität des Zeolithen vorliegt. Dies ist insbesondere bei Temperaturen größer 300°C der Fall. Die CO-Umsätze des gestuften Bettes nähern sich für jede Temperatur an den Gleichgewichtsumsatz an. Daraus folgt, dass Synthesegas ausschließlich in der CZ2A2 Schicht umgesetzt wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei typischen Benzinsynthesetemperaturen von 350°C nur noch ein sehr geringer CO-Umsatz erreicht wird. Bei einer Temperatur von 270°C gleichen sich die CO-Umsätze von beiden Anordnungen an. Dies deutet auf eine sehr geringe Aktivität des Zeolithen hin. Die Reduktion des Wasserstoffes im Feed auf das molare Verhältnis  $H_2:CO=1$  senkt den CO-Umsatz, aber wirkt sich nicht signifikant auf die Kohlenwasserstoffverteilung aus (Anhang A.9.2). Abbildung 4.4 zeigt die Produktselektivitäten, welche zur besseren Übersicht in die Gruppen Oxygenate DME/MeOH, Kohlendioxid, C1-C3 KWS und schwere Kohlenwasserstoffe unterteilt ist. Die Betrachtung der Selektivitäten beider Anordnungen erfolgt bei verschiedenen Umsätzen. Die Selektivität von DME ist ein direkter Indikator für die Effektivität der Kopplung von DME- und Benzinsynthese. Ein hoher DME-Anteil im Produktgas deutet auf eine niedrige Zeolithaktivität und damit eine schwache Kopplung der Reaktionsschritte hin. Bei Temperaturen um 270°C sind aus thermodynamischer Sicht hohe Synthesegasumsätze begünstigt und damit hohe Kohlenwasserstoffausbeuten möglich. Der Zeolithkatalysator ist bei 270°C jedoch nicht ausreichend aktiv, folglich wird Synthesegas hauptsächlich zu DME und MeOH umgesetzt. Bei Steigerung der Temperatur über 300°C kommt es zu einer signifikanten Steigerung der KWS Selektivität. Bei physikalischen Mischungen konnte auch bei hoher Zeolithaktivität ein Restgehalt an DME im Produktgas beobachtet werden. Da DME entlang des gesamten Katalysatorbettes gebildet wird, ergibt sich für die Verweilzeit am Zeolithen eine Verteilung. Gebildetes DME und MeOH können nur an nachfolgenden Zeolithextrudaten weiter reagieren. Damit ist die mittlere Verweilzeit von MeOH und DME am Zeolithen in Mischungen stets kleiner als bei Schichtungsanordnungen mit gleicher Katalysatormasse. Ebenfalls steigt die Wahrscheinlichkeit für das Bypassen eines Zeolithextrudates mit steigendem CZ2A2/AO32-X Verhältnis. Das Produktgemisch zeichnet sich durch einen

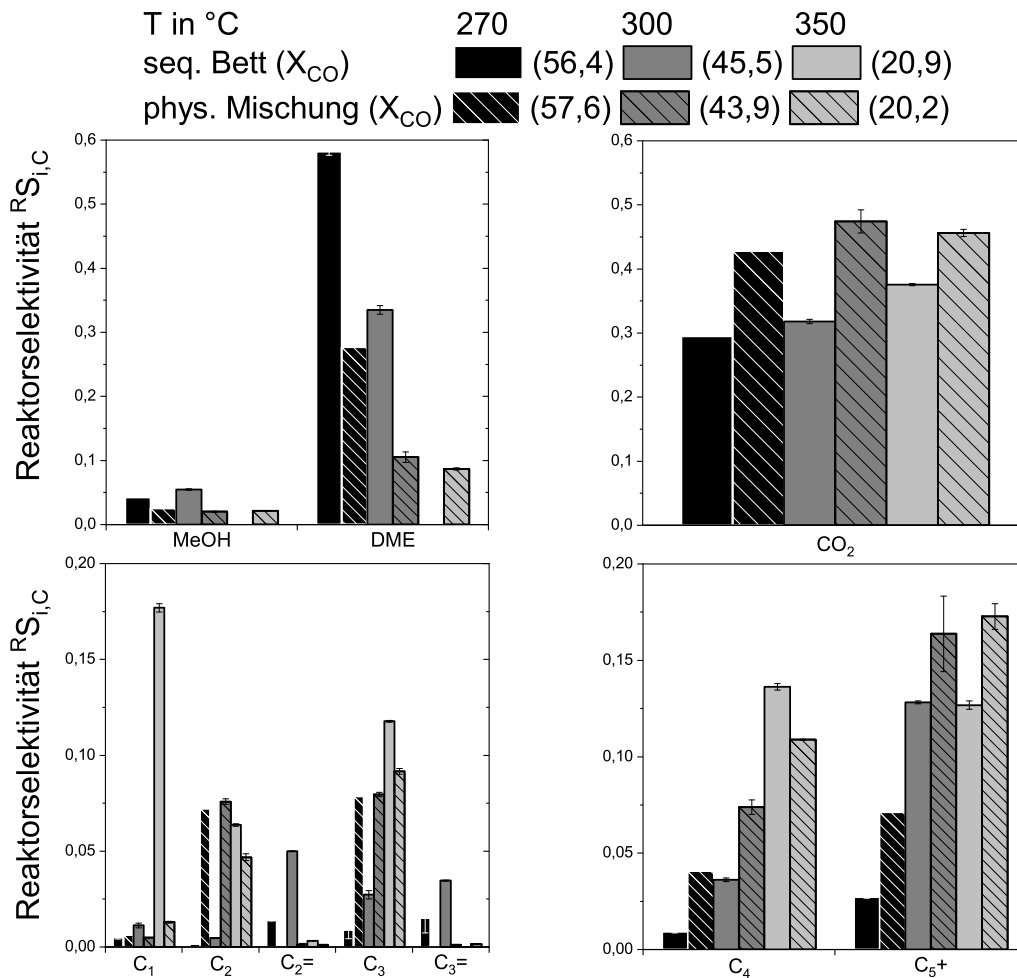
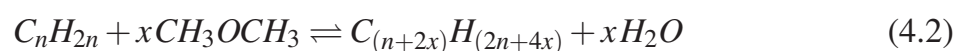


Abbildung 4.4: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten unter Variation der Katalysatoranordnung und der Reaktionstemperatur bei 40 bar,  $H_2/CO/N_2=0,27/0,13/0,6$  v/v. Vervielfältigt von [150] Copyright © 2016, mit Freigabe von Elsevier

hohen Anteil Propan/Isobutan und einer geringen C<sub>5</sub>+ Benzinfraktion für beide Anordnungen aus. Kurzkettige C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Alkane entstehen im Zeolithen durch Cracking höherer KWS und Hydridtransfer und sind in Bezug auf den Dualzyklus nicht mehr reaktiv im untersuchten Temperaturbereich. Es ist des Weiteren anzunehmen, dass der Einsatz von Mischungsanordnungen die Hydrierung von Olefinen zur Folge hat. Durch Wasserstoff im Reaktionsgas und den engen Kontakt von Zeolith und aktiven Kupferzentren ist die Hydrierung von kurzkettigen Olefinen sehr wahrscheinlich (4.1). Diese gelten als Primärbausteine für das Kettenwachstum, Gleichung (4.2).



Daraus resultiert eine Unterbrechung des Kettenwachstums und damit eine Verschiebung der Kohlenwasserstoffverteilung in den niedermolekularen Bereich. Dies wird auch aus den gemessenen Selektivitäten indikativ deutlich. Im Gegensatz dazu sind bei Temperaturen über 300°C und Einsatz eines gestuften Bettes Ethen und Propen vorhanden, wohingegen diese bei Mischung der Katalysatoren gänzlich fehlen. Eine Hydrierung kurzkettiger Olefine wurde auch bei Einsatz anderer Materialien diskutiert [132, 133, 135, 137, 138]. Die bei Mischung der Katalysatoren höhere CO<sub>2</sub>-Selektivität im Vergleich zur Schichtung resultiert aus dem höheren Wasserpartialdruck am CZ2A2 Katalysator. Durch die Kopplung der Syntheseschritte entsteht Wasser nicht nur bei der MeOH-Dehydratisierung, sondern zusätzlich auch durch die Kohlenwasserstoffsynthese. Dies führt zu vermehrter CO<sub>2</sub> Bildung durch die WGSR. Bei annähernd vollständigem Umsatz des Wassers lässt sich die Gesamtreaktion über die Bruttogleichung (4.3) ausdrücken.



Bei Einsatz eines sequentiellen Katalysatorbettes wurde ein deutlicher Anstieg der Methan-Selektivität mit zunehmender Temperatur beobachtet. Methan kann direkt aus Synthesegas oder aus MeOH gebildet werden. Eine mögliche Methanbildung während der Methanolsynthese wurde auch von [118, 151] beschrieben.

### 4.3 Untersuchungen an trifunktionellen Cu/ZnO/H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren

Die Untersuchungen zur Prozessführung mit einer physikalischen Katalysatormischung lassen vermuten, dass sowohl die Intensität der Störung des Methanolsynthesegleichgewichtes, als auch die Kohlenwasserstoffverteilung vom Abstand der aktiven Zentren des Cu/ZnO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie des H-ZSM-5 Katalysators abhängig sind. Der Einsatz eines multifunktionellen Katalysators hat zum Ziel einen intimeren Kontakt zwischen den Katalysatorkomponenten zu erzeugen und Diffusionswege zwischen den verschiedenen aktiven Zentren zu verkürzen. Der Einfluss auf Umsatz und Selektivität soll im Vergleich zu einer physikalischen Mischung diskutiert werden. Des Weiteren wurde der Zeolithgehalt der Katalysatoren variiert.

Betrachtet man die Katalysatorformkörper der physikalischen Mischung aus Abschnitt 4.2 vereinfacht als Kugel, ist der intimste Kontakt der Funktionen und damit der kürzeste Diffusionsweg durch die hexagonal dichteste Kugelpackung vorgegeben. Nimmt man an, dass in einem beliebigen Volumenelement einer physikalischen Mischung jeweils immer ein CZ2A2 mit einem AO32-X Extrudat benachbart ist, ergibt sich ein maximaler Diffusionsweg von Partikelzentrum zu Partikelzentrum von 2 mm. Die REM Aufnahmen der trifunktionellen Katalysatoren in Abschnitt 4.1 deuten auf eine Mischung der Funktionen im Mikrometerbereich hin. Dies würde eine Steigerung der Intimität beider Funktionen um drei Ordnungen bedeuten. Durch einen dichten Kontakt von aziden und Hydrierzentren sollte die Kopplung aller Reaktionsschritte intensiviert werden. Abbildung 4.5 zeigt die Kohlenmonoxidumsätze der trifunktionellen Kontakte über der mod. Verweilzeit bei Reaktionstemperaturen von 300°C bis 350°C. Die Ergebnisse bei 270°C wurden nicht dargestellt, da der Katalysator bei dieser Temperatur nur aktiv für die DME-Synthese ist. Die Kohlenmonoxidumsätze zeigen gegenläufiges Verhalten für die untersuchten Temperaturen. Während eine Steigerung des Zeolithgehaltes von 10% m/m auf 50% m/m bei 300°C zu einem deutlich niedrigeren CO-Umsatz führt, ergibt sich bei 350°C eine deutliche Steigerung. Dies zeigt, dass die Temperatur der dominante Einflussfaktor für die Umgehung der Gleichgewichtslimitierung des CO-Umsatzes ist. Ist der Zeolith nicht ausreichend aktiv, wirkt sich auch eine Steigerung der mittleren Verweilzeit am H-ZSM-5 durch Erhöhung des Zeolithanteils nicht positiv auf den CO-Umsatz aus. Viel mehr tritt der gegenteilige Effekt ein. Die Kupferoberfläche und damit die Aktivität für den Synthesegasumsatz nimmt ab (Tabelle 4.1). Für 350°C ist zu erkennen, dass die gemessenen Umsätze den berechneten Gleichgewichtswert weit übertreffen und eine Steigerung des Zeolithgehaltes diesen Effekt verstärkt. Besonders

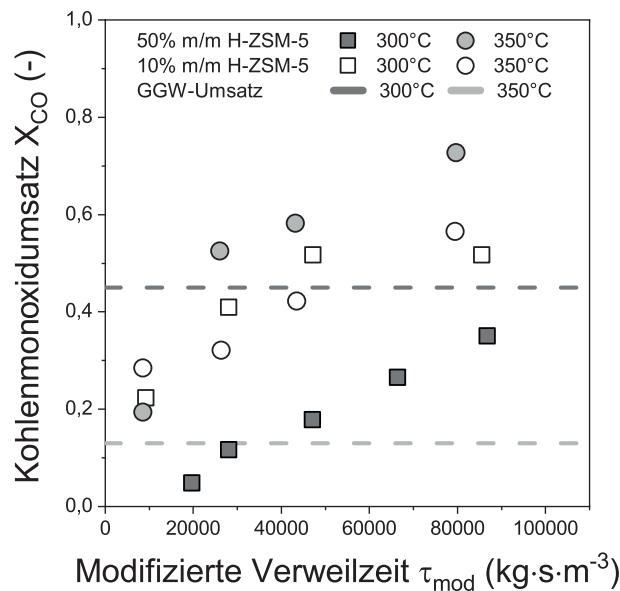


Abbildung 4.5: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit der trifunktionellen Katalysatoren unter Variation des Zeolithgehaltes und der Reaktionstemperatur bei 40 bar,  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2 = 0,27/0,13/0,6$  v/v. Vervielfältigt von [150] Copyright © 2016, mit Freigabe von Elsevier

auffällig ist dabei die Gesamtaktivität im Hinblick auf die sehr geringe Kupferoberfläche. Dies kann als Indikator für eine starke Reaktionskopplung interpretiert werden. Am Katalysator mit 90 % m/m Zeolith wurden nur sehr geringe CO-Umsätze gemessen. Die gemessene aktive Kupferoberfläche liegt unterhalb der Detektionsgrenze. Demnach sind nur sehr wenig aktive Zentren für den Umsatz von Synthesegas zu MeOH und DME zugänglich. Abbildung 4.6 zeigt die Produktverteilung der trifunktionellen Katalysatoren. Für eine Temperatur von 300°C produziert der Katalysator mit 10 % m/m Zeolith fast ausschließlich DME. Eine Steigerung des Zeolithgehaltes auf 50 % m/m erhöht die KWS-Selektivität signifikant. Die Änderung des Massenverhältnisses der Katalysatoren erhöht die mod. Verweilzeit am Zeolith, reduziert jedoch in gleichem Maß die Verweilzeit am CZ2A2. Wie bereits diskutiert nimmt der CO-Umsatz ab. Die Temperatur ist nicht hoch genug zur Kompensation, es werden längere Verweilzeiten für den gleichen CO-Umsatz benötigt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 300°C auf 350°C führt bei allen Katalysatoren zu einem vollständigen Umsatz an MeOH und DME. Der Anteil der C5+ Benzinfraktion liegt für alle Katalysatoren unter 10 %. Das Produktspektrum zeigt einen dominanten Anteil an  $\text{CO}_2$  und Kohlenwasserstoffen im LPG Bereich. Mit steigendem Zeolithgehalt ist eine Tendenz zu kleineren Produktmolekülen erkennbar, insbesondere bei einer Temperatur von 350°C. Durch den engeren Kontakt der aktiven Zentren im trifunktionellen Katalysator entstehen sehr kurze Diffusionswege für die Intermediate MeOH und DME zum nächsten sauren Zentrum am Zeolithen. Die lokale Konzentration dieser Intermediate bleibt damit minimal und Synthesegas wird weiter

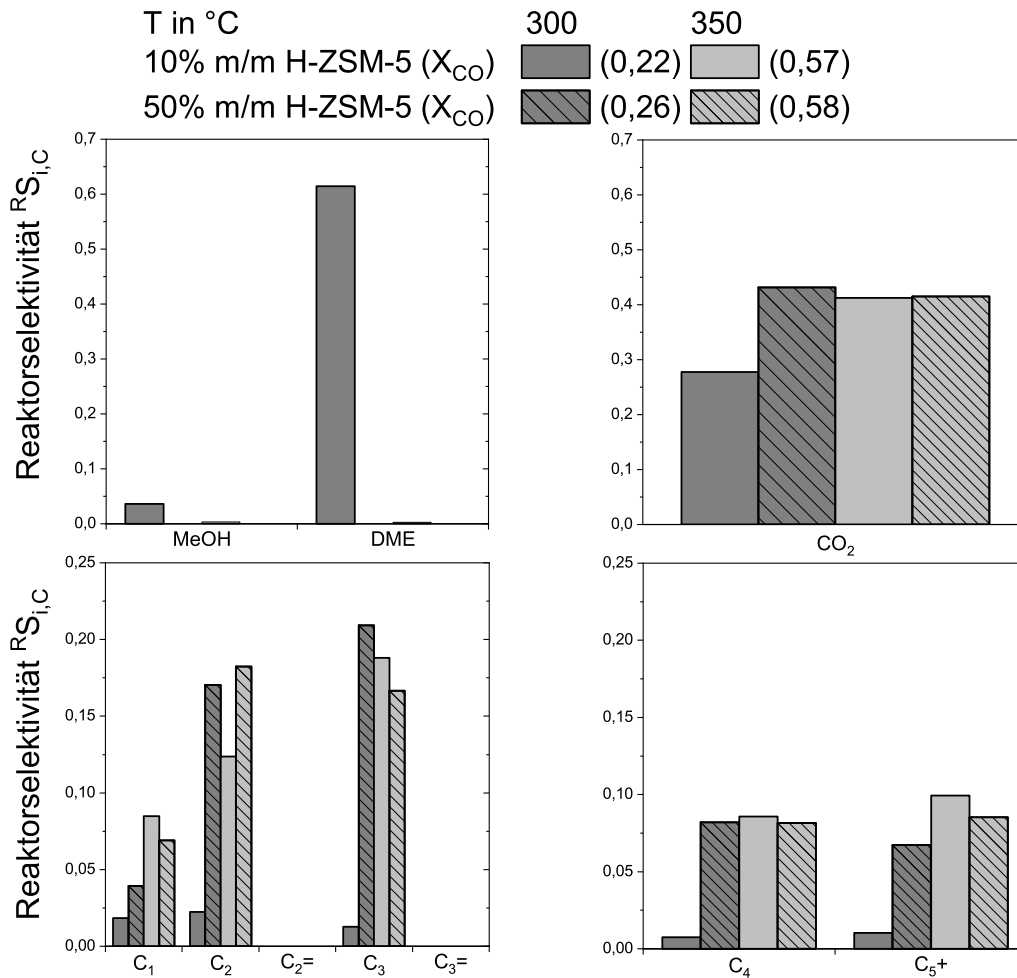


Abbildung 4.6: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten unter Einsatz der trifunktionellen Katalysatoren und Variation des Zeolithgehaltes und der Reaktionstemperatur bei 40 bar, H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub>=0,27/0,13/0,6 v/v. Vervielfältigt von [150] Copyright © 2016, mit Freigabe von Elsevier

umgesetzt. Kurzketten Olefine, die als Primärprodukt am Zeolithen gebildet werden, treffen auf diese Weise jedoch auch viel schneller auf ein metallisches Kupferzentrum und können so hydriert werden. Es wird angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit der Hydrierung steigt desto kürzer der Diffusionsweg zwischen metallischem und saurem Zentrum ist. Dies hätte zur Folge, dass sich das Produktspektrum in Richtung kürzerer Kohlenwasserstoffe verschiebt, da Kettenwachstumsreaktionen vermehrt unterbrochen werden.

## 4.4 Versuche mit einer sequentiellen Katalysatoranordnung von Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kontakten bei Prozessführung mit zwei isothermen Zonen

Die Prozessführung mit einer isothermen Stufe zeigte eine grundlegende Problematik der einstufigen Benzinsynthese. Für das Erreichen hoher Benzinspezifitäten sind Reaktionstemperaturen größer 300°C notwendig, Messungen der aktiven Kupferoberfläche von CZ2A2-Ausbaukatalysatoren haben jedoch gezeigt, dass eine Oberflächenabnahme durch Partikelsintern bereits ab 270°C nachweisbar ist. Ab 300°C kommt es zu einer drastischen Abnahme der Aktivoberfläche des CZ2A2 (Anhang A.4.2, Tab. A.6). Da der optimale Betriebsbereich der Katalysatoren deutliche Unterschiede aufweist, ist aus reaktionstechnischer Sicht eine Trennung der Katalysatorbetten in zwei verschiedene Temperaturzonen sinnvoll. Zu diesem Zweck wurden die Katalysatoren in zwei sequentiell verbundenen Versuchsreaktoren angeordnet. Daraus ergab sich die Möglichkeit, sowohl die Reaktion von Synthesegas zu DME (obere Schicht) als auch die Umsetzung zu Kohlenwasserstoffen (untere Schicht) bei individuellen Temperaturen durchzuführen. Abbildung 4.7 vergleicht eine sequentielle Prozessführung mit getrennten Temperaturstufen mit den unter Abschnitt 4.2 getesteten einstufigen Anordnungen bei gleichem CO-Umsatz und etwa gleicher mod. Verweilzeit am Zeolithen. Dabei ist die Verweilzeit auf den Volumenstrom am Eintritt bezogen. Die reduzierte Verweilzeit der Oxygenate DME/MeOH bei Einsatz einer phys. Mischung, bedingt durch die Bildung entlang der Achse des Katalysatorbettes, wurde nicht berücksichtigt. Dies ist jedoch eine Charakteristik einer physikalischen Mischung und macht die Anordnung unter den definierten Bedingungen vergleichbar. Der Vergleich dient der Ableitung grundlegender Fakten zur Temperaturführung in Abhängigkeit zur Katalysatoranordnung.

Bei Einsatz zwei isothermer Zonen kann CO nur im DME-Synthesebett umgesetzt werden, eine Störung des Gleichgewichtes durch Abreaktion von DME/MeOH findet nicht statt. Jedoch kann mit dieser Konfiguration die Aktivität des Zeolithen über die Temperatur im zweiten Katalysatorbett unabhängig von der Vorstufe gesteigert werden. Der Betrieb des DME-Direktsynthesebettes kann hingegen bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Aus thermodynamischer Sicht sind auf diese Weise hohe Synthesegasumsätze möglich. Die Ergebnisse zeigen im Vergleich zur gestuften Anordnung mit einer isothermen Zone einen signifikant erhöhten C<sub>5</sub>+ Anteil im Produktgemisch. Darüber hinaus kann der Zerfall von MeOH/DME bzw. eine direkte Methanisierung des Synthesegases durch die Wahl niedrigerer Temperaturen des DME-Bettes unterbunden werden. Der Vergleich zwischen einer physikalischen Mischung und der gestuften Anordnung



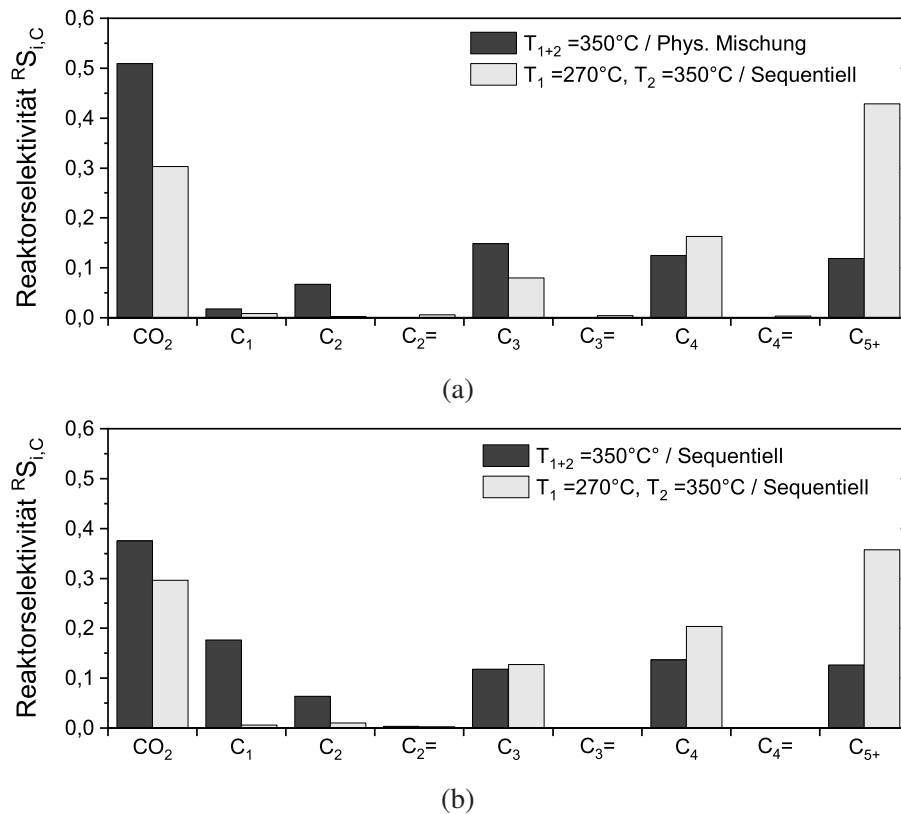


Abbildung 4.7: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten, Prozessführung mit zwei isothermen Zonen im Vergleich zu (a) einer physikalischen Mischung ( $X_{\text{CO}} = 42\%/208 \text{ kg}_Z \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ ) und (b) einer sequentiellen Anordnung ( $X_{\text{CO}} = 21\%/240 \text{ kg}_Z \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ ) mit einer isothermen Zone bei 40 bar,  $T_1$ (CZ2A2),  $T_2$ (AO32-X),  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2=0,27/0,13/0,6 \text{ v/v}$

mit zwei Temperaturzonen zeigt ähnliche Tendenzen. Hier folgt die höhere C5+ Selektivität der zweistufigen Variante aus der Unterbindung der Hydrierung von Intermediaten. Eine Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes durch KWS-Synthese aus DME/MeOH ist durch die fehlende Kontaktfläche beider Katalysatoren jedoch ebenso ausgeschlossen. Darüber hinaus ist eine verstärkte  $\text{CO}_2$  Bildung bedingt durch Verbrauch des Wassers aus der Benzinsynthese durch die WGSR nicht gegeben.

Die Katalysatoranordnung und die Temperaturführung haben deutliche Auswirkungen auf den Umsatz und das Produktspektrum. Folgende Aussagen können von den Ergebnissen abgeleitet werden. Bei sequentieller Kopplung von Cu-basierten Systemen mit Zeolithen ist eine thermische Trennung sinnvoll, da die Kohlenwasserstoffsynthese bei Temperaturen größer  $300^\circ\text{C}$  betrieben werden muss, um Benzin mit hoher Selektivität zu erzeugen. Da Cu-basierte Katalysatoren eine geringe Temperaturstabilität aufweisen, führt dies jedoch zur Zerstörung des Katalysators durch Sintern des Kupfers. Mischungssysteme nehmen eine Sonderstellung ein, da hier durch konsekutive Reaktionen das thermodynamische Gleichgewicht umgangen wird und der Prozess bei für die

Kohlenwasserstoffsynthese typischen Temperaturen betrieben werden kann. Der erzielte synergetische Effekt kann durch einen intimeren Kontakt der aktiven Zentren verstärkt werden, hat aber ein leichteres Kohlenwasserstoffspektrum zur Folge. Die Anwendung von Katalysatormischungen könnte eine geeignete Alternative zur Wasserstoffspeicherung in LPG bieten. Aus technischer Sicht stellt ein Prozess mit einer sequentiellen Katalysatoranordnung und mehreren Temperaturstufen nicht die kompakteste Prozessvariante dar. Jedoch bietet sie aus reaktionstechnischer Sicht eine geeignete Option für die Direktsynthese von Benzin aus Synthesegas und soll als Anordnung für weitere Parameterstudien genutzt werden.

## **5 Ergebnisse II - Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf die Benzinsynthese ausgehend von DME/MeOH durch Co-Feed Versuche mit H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>**

Durch unvollständigen Umsatz der Reaktionen (2.1)-(2.3) bei Kopplung der DME-Direktsynthese mit einer konsekutiv ablaufenden Kohlenwasserstoffsynthese enthält die Reaktionsmischung am Zeolithen neben DME/MeOH auch Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie Kohlendioxid. Die Fragestellung, ob sich diese Gase in einem Zeolithen mit ausgebildetem Kohlenwasserstoffpool inert verhalten oder die Reaktion physikalisch/chemisch beeinflussen ist unabhängig von der Katalysatoranordnung. Durch gezielte Co-Feed Versuche soll eine Beeinflussung der Benzinsynthese analysiert werden. Als Referenzversuche wurden Messreihen im DMTG-Modus aufgenommen, in denen MeOH in Stickstoff verdampft wurde. In den Co-Feed Versuchen wurde der Stickstoffanteil durch H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> oder Mischungen dieser Stoffe ersetzt. Die Untersuchungen bei hohen Partialdrücken von Synthesegaskomponenten ist aus prozesstechnischer Sicht von Interesse. Der Einsatz von überschüssigem Wasserstoff wirkt sich positiv auf die Methanolsynthese aus und bedingt folglich große Restmengen, die am Eingang der Benzinstufe in einem sequentiellen Prozess anfallen würden. Ebenso unterliegt der Zeolith bei Einsatz physikalischer Mischungen, insbesondere am Beginn des Katalysatorbettes, hohen Synthesegaspartialdrücken.

### **5.1 Einfluss von Wasserstoff auf die Kohlenwasserstoffsynthese**

Abbildung 5.1 zeigt den Summenumsatz von DME/MeOH über der mod. Verweilzeit für eine DMTG Prozessführung in Stickstoff- sowie Wasserstoffatmosphäre. Die Versuche mit Stickstoff/MeOH lassen für eine Temperatur von 310°C einen s-förmigen Umsatzverlauf erkennen, was den autokatalytischen Charakter der Reaktion zeigt. Bei einer Temperatur von 350°C stellte sich im untersuchten Bereich nahezu bei allen Experimenten Vollumsatz an DME/MeOH ein. Das Ersetzen des Stickstoffes mit Wasserstoff führt

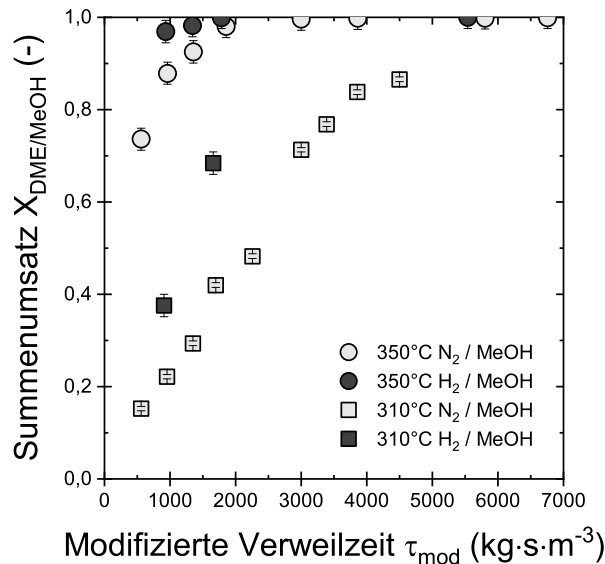


Abbildung 5.1: DME/MeOH Summenumsatz über modifizierter Verweilzeit bei 40 bar, 310/350°C und (i) MeOH/N<sub>2</sub>, (ii) MeOH/H<sub>2</sub> =0,108/0,892 v/v

zu einer signifikanten Umsatzsteigerung. So steigt beispielsweise der Umsatz von 42 % auf 68 % bei gleicher modifizierter Verweilzeit. Ein Wasserstoffumsatz wurde nicht beobachtet. Folglich nimmt der Wasserstoff nicht direkt als Reaktionspartner an der Kohlenwasserstoffsynthese teil. Die kohlenstoffnormierten Selektivitäten sind in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt. Bei Dosierung von Wasserstoff ist abhängig von der Stoffgruppe ein Einfluss auf die Selektivität erkennbar. Während die Selektivität zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen im Bereich von C5 bis C9 keinen Unterschied in Bezug auf die Reaktionsatmosphäre zeigt, wirkt sich der Co-Feed von Wasserstoff deutlich auf

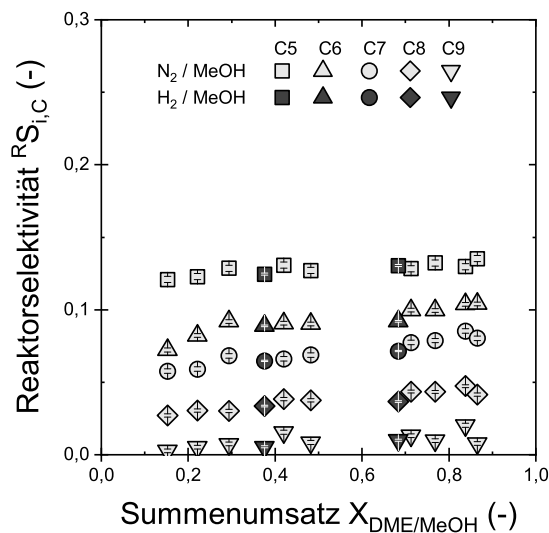


Abbildung 5.2: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der C5 bis C9 KWS über DME/MeOH Summenumsatz bei 40 bar, 310°C und (i) MeOH/N<sub>2</sub>, (ii) MeOH/H<sub>2</sub> =0,108/0,892 v/v

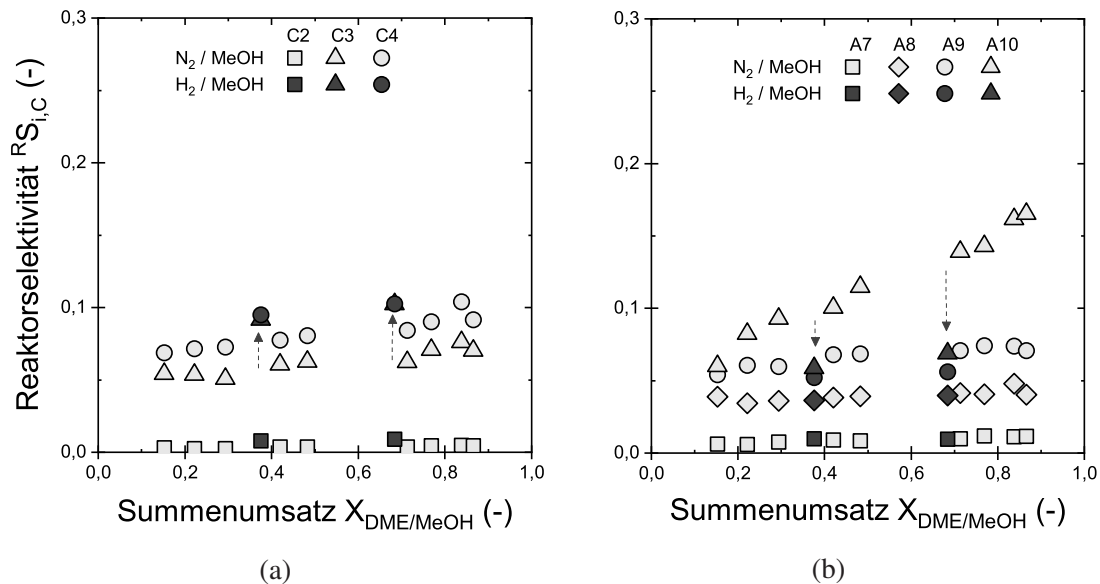


Abbildung 5.3: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der (a) C2 bis C4 Alkane und (b) A6 bis A10 KWS über DME/MeOH Summenumsatz mit Wasserstoff Co-Feed bei 40 bar, 310°C und (i) MeOH/N<sub>2</sub>, (ii) MeOH/H<sub>2</sub> = 0,108/0,892 v/v

die Bildung von Aromaten und C1 bis C4 Kohlenwasserstoffen aus. Insbesondere die C10 Aromatenfraktion zeigt einen deutlichen Rückgang bei Co-Feed von Wasserstoff, C9 Aromaten weisen eine ähnliche Tendenz auf. Dem gegenüber steht ein Anstieg der Selektivität von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, vorrangig Propan und Isobutan. Eine Senkung der C10 Aromaten mit einem Teil an Durol ist dabei gleichbedeutend mit einer Steigerung der Produktqualität des hergestellten Benzins. Die Speicherung von Wasserstoff im Zuwachs der LPG Fraktion ist ebenfalls positiv. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 350°C ist eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der unterschiedlichen Reaktionsatmosphären, aufgrund des Vollumsatzes an MeOH und DME, nur bei gleicher modifizierter Verweilzeit möglich. KWS-Folgereaktionen laufen weiterhin ab und verändern das Produktspektrum. Die Ergebnisse sind im Anhang A.9.3 in Abb. A.13 und Abb. A.14 aufgeführt. Es zeigt sich eine signifikante Senkung des Aromatengehaltes in H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Dabei ist der Rückgang der Selektivität direkt proportional zur C-Zahl. Im Gegenzug erhöht sich der Gehalt an C4-C9 Aliphaten.

Werden die Selektivitätsdifferenzen aller Stoffgruppen der Versuche mit N<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Atmosphäre addiert, kann über die gebildete Gesamtselektivitätsänderung der Einfluss des Wasserstoffes vereinfacht quantifiziert werden. Die Gesamtselektivitätsänderung nimmt bei Wechsel von N<sub>2</sub>- auf H<sub>2</sub>-Atmosphäre für beide Reaktionstemperaturen mit steigendem Reaktionsfortschritt zu. Je mehr MeOH/DME verbraucht ist bzw. je länger die Verweilzeit, desto größer die Unterschiede in der Selektivität zwischen beiden Reaktionsatmosphären. Der Einfluss wird also mit steigender Menge gebildeter KWS größer.

Danach kann vermutet werden, dass Wasserstoff nicht auf Reaktionen Einfluss nimmt, an denen DME oder MeOH beteiligt sind, sondern Kohlenwasserstoff-Folgereaktionen viel stärker betroffen sind. Im Folgenden soll der Einfluss des Wasserstoffes auf die Reaktionen am Zeolithen kritisch diskutiert werden.

Eine Hemmung der Desaktivierung von Zeolithkatalysatoren durch Wasserstoffatmosphäre wird übereinstimmend von mehreren Forschergruppen bestätigt [152, 153]. Eine direkte Wirkung von Wasserstoff auf die Kohlenwasserstoffsynthese an H-ZSM-5, ausgehend von MeOH, wurde jedoch bisher nur von Dagle et al. untersucht. Dabei wurde ein geringer Einfluss auf den MeOH-Umsatz sowie die Produktion an flüssigen KWS beobachtet [132]. Unterschiede zwischen diesen Ergebnissen und der vorliegenden Arbeit zeigen sich im Partialdruckverhältnis von MeOH zum Begleitgas im Feed. Demnach nutzte die Forschergruppe um Dagle ein molares Verhältnis von Wasserstoff zu Methanol von etwa 0,5. Das heißt im Feed befand sich doppelt so viel MeOH wie Wasserstoff. Kanazirev and Tsoncheva vermuteten jedoch, dass die Dosierung hoher Wasserstoffüberschüsse Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Folgereaktionen im Zeolithen haben kann [154]. Zur Untersuchung dieser Aussage wurden Versuche mit unterschiedlichen Wasserstoffpartialdrücken durchgeführt, Abbildung 5.4. Die Reduzierung des Wasserstoffes im Feed wurde dabei durch Stickstoff ausgeglichen. Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse bei gleichem MeOH/DME-Summenumsatz. Für gleiche Partialdrücke an MeOH und Wasserstoff ergibt sich weder eine Veränderung im Umsatz noch in der Selektivität. Erst bei einer weiteren Steigerung des Wasserstoffgehaltes wird der Einfluss erkennbar. Eine katalytische Hydrierung der aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> KWS könnte sowohl eine niedrigere Aromatenselektivität, als auch höhere MeOH/DME-Umsätze erklären. Gesättigte C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> KWS nehmen nach dem Dualzyklusmodell im untersuch-

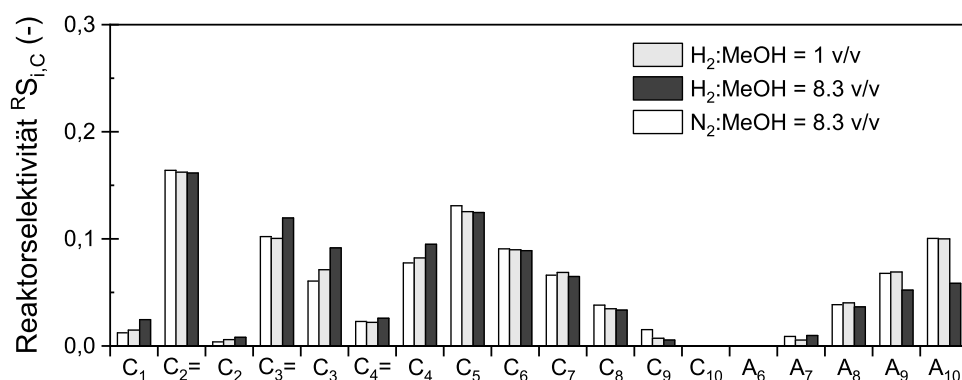


Abbildung 5.4: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten unter Variation des Wasserstoffpartialdruckes im Co-Feed bei 40 bar, 310°C, 42% Summenumsatz an MeOH/DME und (i) MeOH/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=0,108/0,108/0,784 (ii) MeOH/H<sub>2</sub>=0,108/0,892 (iii) MeOH/N<sub>2</sub>=0,108/0,892 v/v

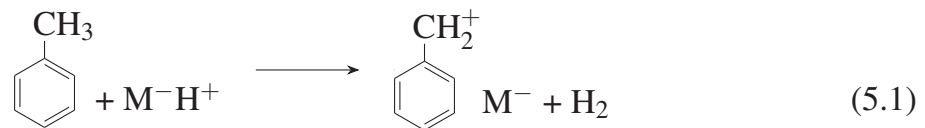
ten Parameterbereich nicht an der Reaktion teil und besetzten folglich keine aktiven Zentren am Zeolithen. Dies würde auch Ringschlussreaktionen hemmen. An der nun höheren Zahl freier saurer Zentren laufen verstärkt Alkylierungsreaktionen unter Beteiligung von MeOH/DME ab. Eine Hydrierung der Aromaten mit anschließender Crack-Reaktion könnte die Produktverteilung ebenfalls von den Aromaten in Richtung kurzkettiger KWS verschieben. Allerdings ist dadurch kein höherer MeOH/DME-Umsatz zu erwarten. H-ZSM-5 ist jedoch kein Hydrierkatalysator und nicht in der Lage, Wasserstoff zu aktivieren. Katalytische Hydrierung wäre als eine Nebenreaktion basierend auf Metallverunreinigungen, wie beispielsweise Eisen oder Chrom, im Zeolithen denkbar. Tabelle A.8 im Anhang A.4.4 zeigt die Elementaranalyse des Zeolithkatalysators. Es konnten Spuren von Eisen nachgewiesen werden, jedoch wird kein Wasserstoffumsatz detektiert, was eine Selektivhydrierung als Grund für Selektivitätsänderungen in dieser Größenordnung ausschließt. Ein Effekt auf Umsätze und Selektivitäten durch Film- bzw. Porendiffusion, bedingt durch die höhere Diffusivität der Edukte MeOH und DME in Wasserstoffatmosphäre, wurde experimentell ausgeschlossen. Der Vergleich von Stickstoff, Helium und Kohlendioxid als Begleitgas zeigt keinen signifikanten Unterschied in Umsatz und Selektivität, Abbildungen A.20 und A.21 im Anhang A.9.3. Eine starke initiale Desaktivierung in Stickstoffatmosphäre, welche im Vergleich zu Wasserstoff einen Einfluss auf die Ergebnisse nimmt, wurde experimentell ausgeschlossen.

Da keine Selektivitätsabhängigkeit der aliphatischen C5-C9 KWS von der Reaktionsatmosphäre beobachtet wurde, kann vermutet werden, dass sich die Anwesenheit von Wasserstoff nicht auf die Kettenwachstumsreaktionen im Methylierungs- und Spaltzyklus auswirkt. Im Schritt der Aromatenbildung wird Wasserstoff jedoch nach dem Dualzyklus-Modell durch Hydridtransfer übertragen. Eine Auswirkung auf diesen Schlüsselschritt oder ferner eine Auswirkung auf KWS-Folgereaktionen durch Wasserstoff ist mit Blick auf die Selektivitäten der Aromatenfraktion sehr viel wahrscheinlicher. Blackmond et al. untersuchten Cracking von 1-Hexen an H-MOR zwischen 200°C und 400°C und 1 bar mittels *in situ*-FTIR Spektroskopie. Dabei stellten sie eine Stabilisierung des 1-Hexens unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre fest. Eine Reaktion, hier beschrieben als Verzweigung, Aromatisierung und Verkokung, war signifikant gehemmt und trat erst bei höheren Temperaturen im Vergleich zu Stickstoff-Feed auf [155].

Gnep und Guisnet analysierten die Disproportionierung von Toluol an H-MOR bei Temperaturen um 400°C und Drücken zwischen 1 bar und 20 bar, ebenfalls unter Wechsel der Reaktionsatmosphäre von Stickstoff zu Wasserstoff. Dabei stellten sie eine Hemmung der Reaktion in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes fest und vermuteten ein Ad-



sorptionsgleichgewicht. Dabei adsorbiert Toluol unter Wasserstofffreisetzung nach Gleichung (5.1).



Bei den Ergebnissen handelt es sich um die Reaktion von Alpha-Olefinen und alkylierten Aromaten an sauren Zeolithen, die analog auch aus gebildeten KWS im DMTG Prozess ablaufen können. Es wird vermutet, dass die Bildung höherer Aromaten unter Wasserstoffatmosphäre durch zwei Effekte gehemmt wird. Durch eine Stabilisierung von ungesättigten aliphatischen Ausgangsverbindungen am aktiven Zentrum wird der Ringschluss als Folgereaktion gehemmt und die direkte Bildung schwerer Aromaten vermieden. Da auch die Selektivität leichter Aromaten in Wasserstoffatmosphäre abnimmt, ist auch die Bildung schwerer Aromaten über Alkylierung mit MeOH/DME gehemmt. Existiert ein Wasserstoff abhängiges Adsorptionsgleichgewicht, hätte das ebenfalls Einfluss auf eine Aromatenalkylierung. Der erhöhte DME/MeOH-Umsatz unter Wasserstoffatmosphäre kann mit einer gesteigerten Anzahl freier aktiver Zentren erklärt werden, welche nicht mit Aromaten besetzt sind. Zudem nimmt die Reaktivität von Aromaten mit steigendem Methylierungsgrad im H-ZSM-5 ab. Ein niedriger Anteil an bspw. Durol bedeutet im Umkehrschluss einen höheren Anteil an leichteren Aromaten oder Aliphaten, welche wesentlich schneller mit MeOH und DME reagieren [73]. Die erhöhte C3/C4 Selektivität ist allein über den Dualzyklus nur bedingt erklärbar. Eine direkte Bildung aus den Aromaten ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da der aromatische Ring zu stabil ist und ein Cracken die vorherige Hydrierung des aromatischen Ringes benötigt. Ebenfalls ist die Entstehung über eine Abspaltung von Seitenketten keine Erklärung, da Aromaten mit C3/C4- Seitenketten nur in Spuren detektiert wurden. Des Weiteren sollte bei einer Seitenkettenabspaltung ein aromatischer Rest in Form von Benzol oder Toluol zurückbleiben. Es konnte ebenfalls keine erhöhte Konzentration dieser Komponenten gemessen werden. Die Bildung könnte direkt aus C5-C9 Aliphaten erfolgen. Hierbei wäre das Cracken mit anschließender Disproportionierung ein möglicher Reaktionsweg. Jedoch ist auch eine Interaktion mit dem KWS Pool nicht ausgeschlossen. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Wasserstoff auch Einfluss auf die Zusammensetzung und Form des Kohlenwasserstoff Pools hat [152].

## 5.2 Einfluss von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf die Kohlenwasserstoffsynthese

Um den Einfluss kohlenstoffhaltiger Gase aus der DME Vorstufe zu untersuchen, wurden Co-Feed Versuche mit CO und CO<sub>2</sub> durchgeführt. Abbildung 5.5 zeigt die DME/MeOH Summenumsätze über der modifizierten Verweilzeit. Analog zu Abschnitt 5.1 bilden Versuche mit Stickstoff die Referenz. Weder die Zugabe von CO<sub>2</sub> noch von CO

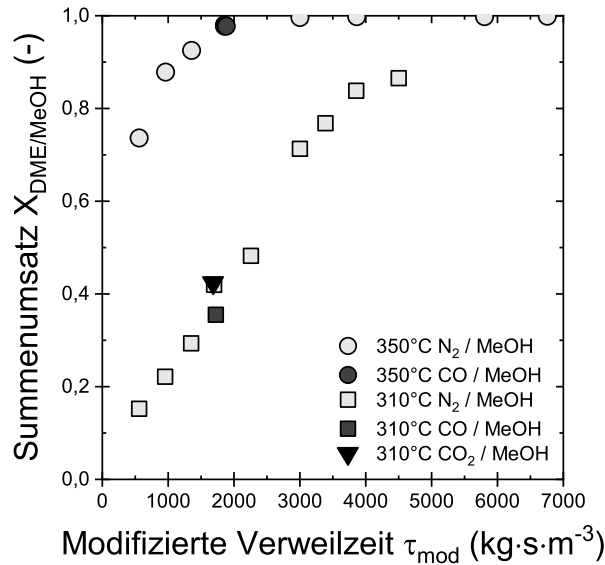


Abbildung 5.5: DME/MeOH Summenumsatz über modifizierter Verweilzeit mit CO und CO<sub>2</sub> Co-Feed bei 40 bar, 310/350°C und (i) MeOH/N<sub>2</sub>, (ii) MeOH/CO und (iii) MeOH/CO<sub>2</sub> = 0,108/0,892

hat einen signifikanten Einfluss auf den Umsatz. Die Selektivitäten sind in den Abbildungen A.15 und A.16 im Anhang A.9.3 dargestellt und enthalten zur besseren Übersicht nur die Werte der Co-Feed Versuche von CO. Die Applikation von CO<sub>2</sub> als Begleitgas führt zur exakten Reproduktion der Ergebnisse mit Stickstoffatmosphäre, Abbildung A.20 im Anhang A.9.3. Co-Feed von CO hat im Bezug auf die gruppierten Selektivitäten bei 310°C keinen deutlichen Einfluss auf die Kohlenwasserstoffverteilung. Es ist ein leichter Rückgang der C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub> sowie eine Zunahme der C<sub>6</sub> und C<sub>7</sub> Spezies zu beobachten. Bei einer Temperaturerhöhung auf 350°C verstärkt sich dieser Einfluss auf die Produktverteilung. Unter Co-Feed von CO sind deutlich weniger C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> KWS vorhanden, dafür nimmt der Gehalt an C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> KWS zu. Die Auswertung der Ergebnis-Chromatogramme in Abbildung 5.7 zeigt nicht zugewiesene Signale. Zum Vergleich ist ebenfalls der Signalverlauf bei Wasserstoffatmosphäre dargestellt, bei dem sich nur die relative Fläche, nicht aber die Gesamtanzahl der Signalpeaks ändert.

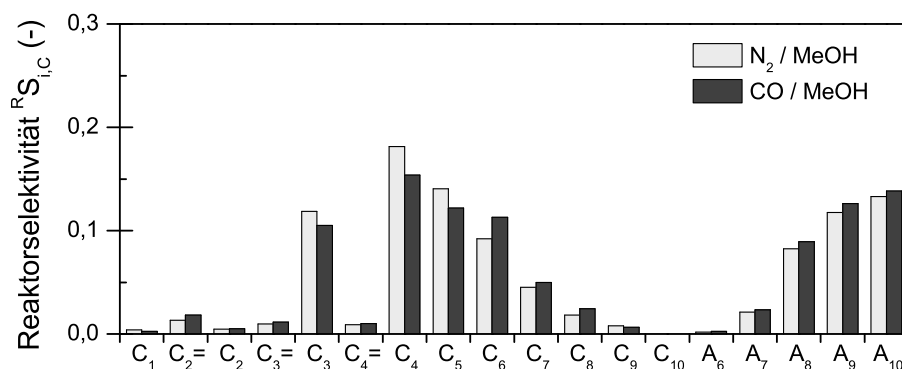


Abbildung 5.6: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten Co-Feed von CO bei 40 bar, 350°C , 98 kg · s · m<sub>N</sub><sup>-3</sup> (DME/MeOH-Summenumsatz=100%) und (i) MeOH/N<sub>2</sub> und (ii) MeOH/CO=0,108/0,892 v/v

Eine Reaktion mit CO und MeOH bzw. von CO mit Kohlenwasserstoffen kann dabei nicht ausgeschlossen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass Carbonsäuren und Carbonsäureester an sauren Zeolithen nach dem KOCH-Mechanismus gebildet werden können [156–164]. Ein beispielhaftes Reaktionsschema ist in den Abbildungen A.50 und A.51 im Anhang A.9.3 dargestellt. Die Reaktion verläuft über die Protonierung eines Alkohols oder eines Olefins am sauren Zentrum des Zeolithen und die Bildung eines Acetylions durch CO Addition an der Katalysatoroberfläche. Durch konsekutive Hydrolyse entsteht so eine Carbonsäure, durch Reaktion mit einem Alkohol ein Carbonsäureester. Der letzte Schritt verläuft unter simultaner Wiederherstellung des aktiven Zentrums. Die Reaktion läuft typischerweise bei hohen CO-Partialdrücken und Temperaturen bis 300°C ab. Im Zusammenhang mit H-ZSM-5 wird die Bildung von Methylacetat, ausgehend von Methanol und Dimethylether, beschrieben [156, 160, 161, 163]. Des Weiteren wurde die Bildung von Trimethylelessigsäure aus Butanol, als auch ausgehend von C<sub>4</sub>-Olefinen und Wasser an H-ZSM-5 beobachtet [157–159, 162]. Für die unbekanntenen Signale der Co-Feed Versuche mit CO wurde eine Retentionszeitbestimmung mit Reinsubstanzen durchgeführt. In guter Übereinstimmung konnten Methylacetat bei 11,3 min und Trimethylelessigsäure bei 13,5 min für die Versuche bei 310°C zugeordnet werden, A.17 Anhang A.9.3. Die Resonanz bei einer Retentionszeit von 11,75 min innerhalb der Versuche bei 350°C ergab eine zusätzliche Übereinstimmung mit Essigsäure. Eine Retentionszeitbestimmung ist nicht als direkter Nachweis für die jeweilige Substanz zu werten, sie gibt jedoch unter Berücksichtigung der Literatur einen Hinweis auf mögliche Nebenreaktionen. Durch die Applikation der hohen Partialdrücke an CO und insbesondere durch den hohen Gehalt ungesättigter C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Olefine während der DMTG-Reaktion ist eine Bildung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureestern wahrscheinlich. Durch vorge-

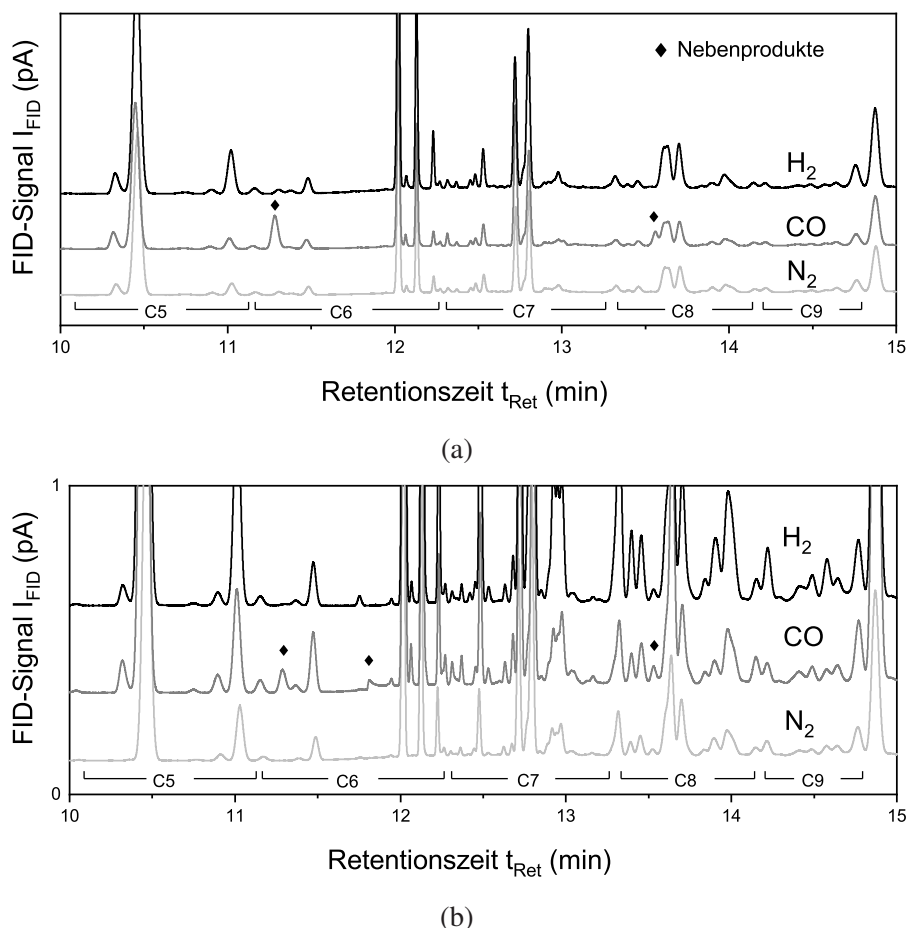


Abbildung 5.7: Chromatogramme (FID) der Co-Feed Versuche mit H<sub>2</sub> und CO bei (a) 310°C ( $X_{\text{DME/MeOH}} = 32\%$ ) und (b) 350°C ( $X_{\text{DME/MeOH}} = 100\%$ ) 40 bar und einer Eduktgaszusammensetzung von (i) MeOH/CO (ii) MeOH/H<sub>2</sub>=0,108/0,892 v/v

lagerte Oligomerisationsreaktionen ist ebenfalls eine Bildung höherer Oxygenate möglich, welche unter Umständen Überlagerungen im Chromatogramm verursachen und damit eine Detektion erschweren. Ein funktioneller Zusammenhang aus der Abnahme der C3-C5 KWS und der Zunahme an C6-C8 Spezies könnte jeweils als Bildung höherer Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester aus niederen Olefinen oder direkt aus MeOH/DME interpretiert werden. Ein niedrigerer Gehalt an Olefinen, welche Wasserstoffakzeptoren bei den Hydridtransferreaktionen sind, wird dabei als geringerer Alkangehalt im Produktspektrum sichtbar. Die Gehalte an Carbonsäuren bzw. an Carbonsäureestern sollten bei 310°C höher sein als bei 350°C, da höhere Temperaturen eher die autokatalytische Reaktion zu Kohlenwasserstoffen begünstigen. Des Weiteren entsteht im DMTG Prozess viel Wasser, welches im Zusammenhang mit der Inhibierung durch Co-Adsorption mit CO genannt wird [160]. Die Co-Feed Versuche bei 310°C zeigten im Vergleich zu 350°C einen geringeren MeOH/DME Summenumsatz und enthielten folglich einen geringeren Wassergehalt. Des Weiteren zeigten die Versuche der niedrigeren Temperatur

die höhere Selektivität an kurzkettigen Olefinen, welche die Bildung von Carbonsäuren bzw. von Carbonsäureestern begünstigt. Ein Vergleich der Selektivitäten bei gleichem MeOH/DME Summenumsatz konnte mit den Messdaten nicht durchgeführt werden.

### 5.3 Einfluss von Synthesegasmischungen auf die Kohlenwasserstoffsynthese

Um einen Einfluss des Synthesegases als Mischung am Zeolithen zu untersuchen, wurde ein synthetischer Feed aus H<sub>2</sub>,CO und CO<sub>2</sub> zusammen mit MeOH in die Benzinstufe gefördert. Aus Abschnitt 5.1 ist bekannt, dass Wasserstoff bei einem entsprechend hohen H<sub>2</sub>:MeOH-Partialdruckverhältnis auf Umsatz und Selektivität der Kohlenwasserstoffsynthese Einfluss nimmt. Durch eine weitere Steigerung dieses Verhältnisses wurde überprüft, ob die beobachteten Effekte intensiviert werden können. Über ein zweistufiges Reaktorsystem, bei dem in der ersten Stufe Synthesegas zu DME umgesetzt wird, konnte das H<sub>2</sub>:MeOH-Partialdruckverhältnis am Eintritt des Benzinsynthesereaktors (über das H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis) in einem weiteren Bereich eingestellt werden. Druck, Temperatur und die DME-Eintrittskonzentration am Eintritt des Benzinsynthesereaktors waren dabei identisch zu den Co-Feed Versuchen. Auf diese Weise soll zusätzlich ein Zusammenhang zwischen den Effekten aus den Co-Feed Versuchen und der Benzindirektsynthese hergestellt werden. Abbildung 5.8 zeigt die DME/MeOH Summenumsätze bei Dosierung eines synthetischen Feeds bestehend aus Methanol und Synthesegas mit und ohne CO<sub>2</sub> in die Benzinstufe.

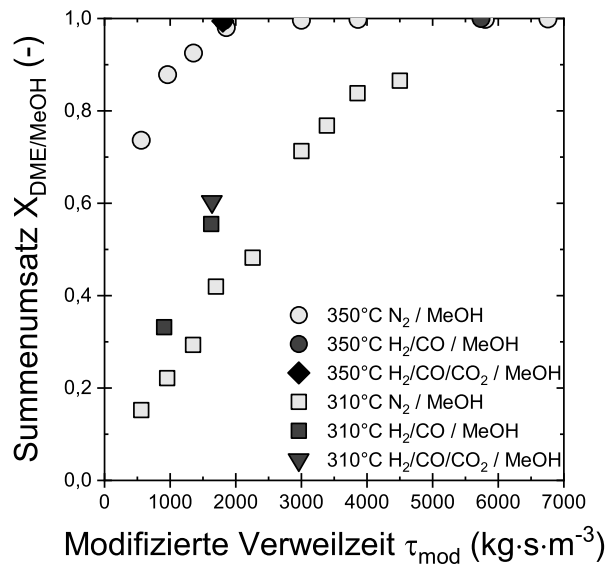


Abbildung 5.8: DME/MeOH Summenumsatz über modifizierter Verweilzeit der Versuche im DMTG Betrieb mit synthetischem Feed bestehend aus (i) MeOH/N<sub>2</sub> =0,108/0,892 v/v (ii) MeOH/H<sub>2</sub>/CO=0,108/0,595/0,297 v/v (iii) MeOH/H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> = 0,108/0,495/0,247/0,150 v/v bei 40 bar und 310°C /350°C

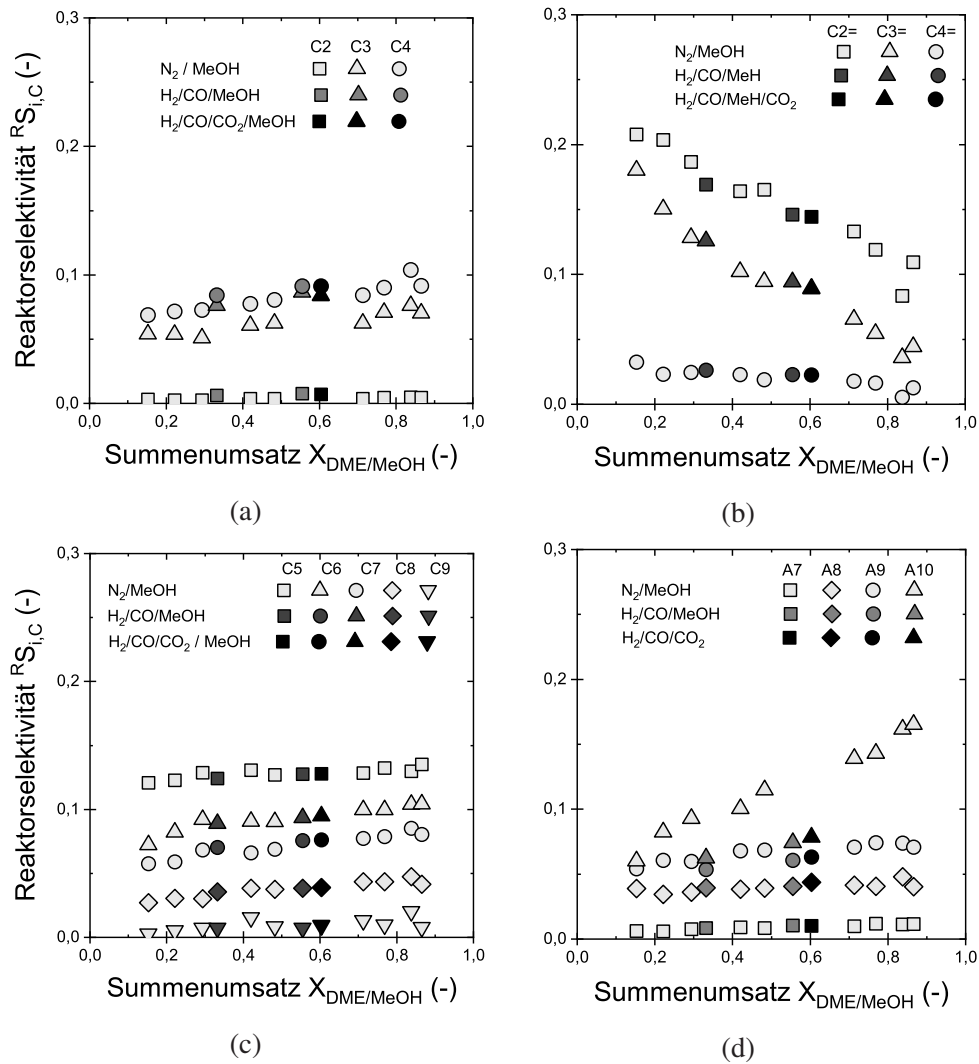


Abbildung 5.9: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten über DME/MeOH Summenumsatz der Versuche mit synthetischem Feed bestehend aus MeOH/H<sub>2</sub>/CO=0,108/0,595/0,297 v/v und MeOH/H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>=0,108/0,495/0,247/0,150 v/v bei 40 bar und 310°C

Bei einer Temperatur von 350°C werden MeOH/DME unabhängig von der Feed Zusammensetzung vollständig umgesetzt. Für 310°C liefert das Methanol/Synthesegasgemisch einen höheren Umsatz im Vergleich zur Stickstoffreferenz. Der Einfluss auf den Umsatz verhält sich analog zum Co-Feed mit reinem Wasserstoff, ist jedoch aufgrund des geringeren Wasserstoffpartialdruckes weniger stark ausgeprägt. Die Applikation eines CO<sub>2</sub> Anteils im Synthesegas zeigte keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatz. Zuvor durchgeführte Blindversuche zeigten keine Aktivität des Zeolithen hinsichtlich Gemischen, bestehend aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Effekte treten folglich nur bei Präsenz eines aktiven Kohlenwasserstoff-Pools im Inneren des Zeolithen auf. Die Selektivitäten in Abbildung 5.9 zeigen ebenfalls analog zu reinem H<sub>2</sub> Co-Feed einen signifikant reduzierten Gehalt an A10 Aromaten und im Gegenzug einen Anstieg an



LPG Kohlenwasserstoffen im Produktgas. Die Selektivität zu kurzkettigen Olefinen als auch C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> Aliphaten bleibt unverändert und zeigt auch keine Sensitivität zu CO<sub>2</sub> im untersuchten Bereich. Methan wurde nur in Spuren detektiert. Die Bildung von Methylacetat und Trimethyllessigsäure konnte qualitativ auch für den synthetischen Feed eines Synthesegasgemisches anhand der Chromatogramme nachgewiesen werden. Auch bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 350°C bewegt sich das Produktspektrum innerhalb der Grenzen, welche bei den Co-Feed Versuchen von CO und H<sub>2</sub> beobachtet wurden, wie in Abbildung A.18 im Anhang dargestellt. Da die Chromatogramme der Versuche ebenfalls keine zusätzlichen Komponenten anzeigen, ist eine Überlagerung der Einflüsse von H<sub>2</sub> und CO sehr wahrscheinlich.

Über eine sequentielle Reaktorschaltung bestehend aus DME-Direktsynthese Stufe und DMTG-Stufe soll überprüft werden, ob die beobachteten Effekte auch bei einer direkten Kopplung beider Reaktionsschritte infolge der Prozesskompaktierung mit Synthesegas als Einsatzstoff auftreten. Dabei wurden sowohl die Reaktionsbedingungen der DME-Direktsynthese-Stufe als auch die Katalysatormasse des Zeolithkatalysators so variiert, dass die Eingangsbedingungen am Eintritt der DMTG-Stufe als auch die DME/MeOH Summenumsätze vergleichbar zu den Co-Feed Versuchen sind. Das H<sub>2</sub>:CO Verhältnis im Feedgas wurde von eins bis sechs variiert. Der Umsatz an DME/MeOH nimmt bei

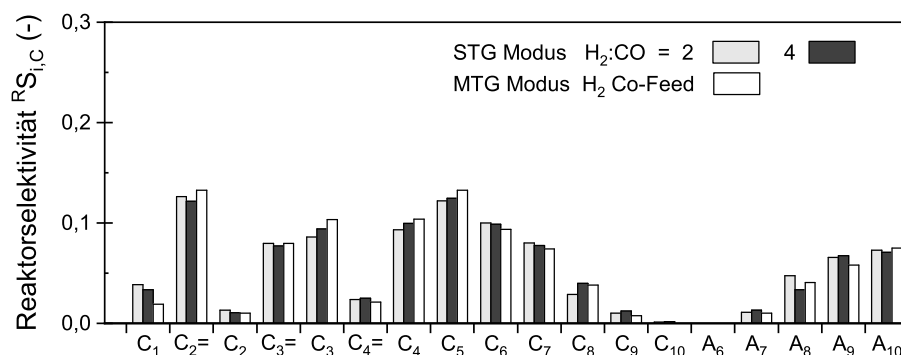


Abbildung 5.10: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der H<sub>2</sub> Co-Feed Versuche im Vergleich zur Prozessführung mit Synthesegasvorreaktor unter Variation des H<sub>2</sub>:CO Verhältnisses / 40 bar, 310°C, 4,6% v/v DME und ca 65% DME/MeOH-Umsatz

gleicher Verweilzeit in der DMTG-Stufe mit steigendem Wasserstoffanteil im Feedgas zu, wie aus Tabelle 5.1 hervorgeht. In Abbildung 5.10 sind die Kohlenwasserstoffverteilungen der Versuche mit Synthesegas Feed und einem H<sub>2</sub>:CO Verhältnis von zwei bis vier den Co-Feed Versuchen mit Wasserstoff und MeOH gegenübergestellt. Alle Versuche zeigen vergleichbare Selektivitäten, sie unterscheiden sich jedoch im H<sub>2</sub>:DME-Partialdruckverhältnis. Bei dem Co-Feed Versuch beträgt das Verhältnis 18,8 und weist

damit den höchsten Wasserstoffeinsatz auf. Die Selektivität bleibt jedoch selbst bei einer nahezu Halbierung des Wasserstoffeinsatzes bezogen auf DME konstant. Das zeigt der Versuch ausgehend von Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>:CO Verhältnis von zwei. Dies wirkt sich direkt auf die Produktausbeute aus. Bei weiterer Steigerung des Wasserstoffanteils auf ein H<sub>2</sub>:CO Verhältnis von sechs im Feed erfolgt der Vergleich bei einer geringeren DME-Eingangskonzentration in die Benzinstufe, bedingt durch die hohe Wasserstoffverdünnung, Abbildung A.19 im Anhang A.9.3. Zugleich befinden sich diese Ergebnisse im Bereich des vollständigen Umsatzes an DME/MeOH. Jedoch sind auch bei einer Erhöhung des Synthesegasverhältnisses auf sechs die Auswirkungen auf das Produktspektrum nicht signifikant und unterstützen die qualitativ getroffenen Aussagen. Das heißt, es besteht ein funktioneller Zusammenhang zwischen Wasserstoffpartialdruck im Feed und Umsatz bzw. Selektivität auch für eine sequentielle Anordnung aus DME und Benzinsynthese. Die Bildung von Carbonsäuren und deren Estern wurde für einen syntheti-

Tabelle 5.1: Einfluss des H<sub>2</sub>:CO Verhältnisses im Feedgas auf die Eingangsbedingungen und den DME/MeOH Umsatz in der DMTG-Stufe / 40 bar, 310°C, 4,6% v/v DME

Syngas	H <sub>2</sub> :CO=2	H <sub>2</sub> :CO=2	H <sub>2</sub> :CO=4	MeOH/H <sub>2</sub> Co-Feed
mod. VWZ $\tau_{\text{mod}}$ (kg · s · m <sub>N</sub> <sup>-3</sup> )	1685	2075	1660	1562
molares Verhältnis CO:DME	4,1	4,2	1,1	-
molares Verhältnis H <sub>2</sub> : DME	11,1	11,8	13,3	18,8
Umsatz X <sub>DME/MeOH</sub> (%)	48	64	63	65

schen Feed mit deutlichem Überschuss an CO beobachtet. Durch die hohe Abhängigkeit vom CO-Partialdruck, ist zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Einsatz von Synthesegas mit steigendem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis abnimmt. Der Gehalt an Carbonsäuren und deren Estern im STG-Prozess wurde für verschiedene H<sub>2</sub>:CO-Verhältnisse ausgewertet. Der höchste CO-Lastfall wird durch ein Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 1 simuliert, wie er für biomassestämmige Synthesegase typisch ist. Die Ergebnisse aus Tabelle 5.2 zeigen, dass die Selektivität zu den Nebenprodukten bei einem äquimolaren Synthesegasverhältnis bereits bei niedrigen Umsätzen einen Wert von 1,5% annimmt. Das deutet darauf hin, dass bei Einsatz wasserstoffarmer Synthesegase Säuren- und Esterbildung als Nebenreaktionen berücksichtigt werden sollten. Bei Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes sinkt die Selektivität dieser Stoffe signifikant, und sie sind nur noch in Spuren vorhanden. Im Allgemeinen sind Prozesstemperaturen über

Tabelle 5.2: Selektivität der Oxygenat-Nebenprodukte unter Variation des H<sub>2</sub>:CO Verhältnisses im Feedgas / 40 bar, 310°C, 4,6% v/v DME

Syngas	H <sub>2</sub> :CO=1	H <sub>2</sub> :CO=2	H <sub>2</sub> :CO=4	MeOH/CO Co-Feed
Sel. Ox. Nebenprod. $\sum^R S_{i,C}$ (%)	1,5	0,7	0,2	4,2
Umsatz $X_{DME/MeOH}$ (%)	28	63	65	36

300°C zu hoch für die Bildung von Carbonsäuren/-estern nach dem Koch-Mechanismus und begünstigen eher die autokatalytische Bildung von Kohlenwasserstoffen nach dem DMTG Mechanismus. Des Weiteren wird in der Literatur auch eine Inhibierung der Säurebildung durch Wasser diskutiert, welches im Zusammenhang der Co-Adsorption mit Wasser genannt wird.

## **6 Ergebnisse III - Einfluss der Prozessparameter auf ein sequentielles Verfahren mit zwei Temperaturstufen**

Die Bewertung verschiedener Prozesskonfigurationen aus Kapitel 4 zeigte eine Variante mit gestuften Betten und individuellen Temperaturzonen als mögliche Option für einen Kompaktprozess hinsichtlich des Vergleiches von Umsatz und Selektivität. Dabei wird Synthesegas bei Temperaturen unter 300°C und erhöhtem Druck im ersten Katalysatorbett zu einem Produktgemisch aus Dimethylether, Methanol, CO<sub>2</sub> und Wasser umgesetzt und reagiert folgend am zweiten Katalysatorbett zu einem Kohlenwasserstoffgemisch bei Temperaturen über 300°C. Die gewählte Prozesskonfiguration beinhaltet zwar folglich zwei katalytische Stufen. Aus prozesstechnischer Sicht ist sie jedoch als eine Reaktionsstufe zu betrachten, da keine Aufarbeitungsschritte zwischen den Reaktionen erfolgen. Im folgenden Kapitel soll durch eine Prozessstudie der Einfluss der Reaktionsparameter auf beide katalytischen Stufen untersucht werden. Die DME-Direktsynthese ist ein umfangreich studierter Prozess, der Fokus liegt hier auf Benzinausbeute und Wasserstoffspeicherkapazität der Kohlenwasserstoffsynthese infolge der Integration in einen sequentiellen Kompaktprozess.

### **6.1 Einfluss des DME-Direktsynthesebettes auf die Eingangsbedingungen der Benzinsynthese**

Die versuchstechnische Umsetzung des Konzeptes basiert auf der Reihenschaltung zweier identischer Versuchsreaktoren, welche durch je einen Bypass vom Hauptgasstrom entkoppelt werden können, um jeden Reaktionsschritt isoliert zu untersuchen. Es ergeben sich also zwei Bilanzräume, DME-Direktsynthese und Benzinsynthese, schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Parameterstudie der DME-Direktsynthese ist aus folgenden Gründen relevant. Aus Kapitel 5 kann abgeleitet werden, dass Wasserstoff nur während der Methanolsynthese am Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umgesetzt wird. Daraus ergibt sich die maximal mögliche Speichermenge pro Reaktordurchlauf über den Synthesegasumsatz als Funktion der Reaktionsbedingungen in Bett eins. Ferner ist die Zusammensetzung

des Gases aus Katalysatorbett eins am Eintritt in Katalysatorbett zwei in Bezug auf die Selektivität und damit die Qualität des Kohlenwasserstoffgemisches von Interesse. Um-

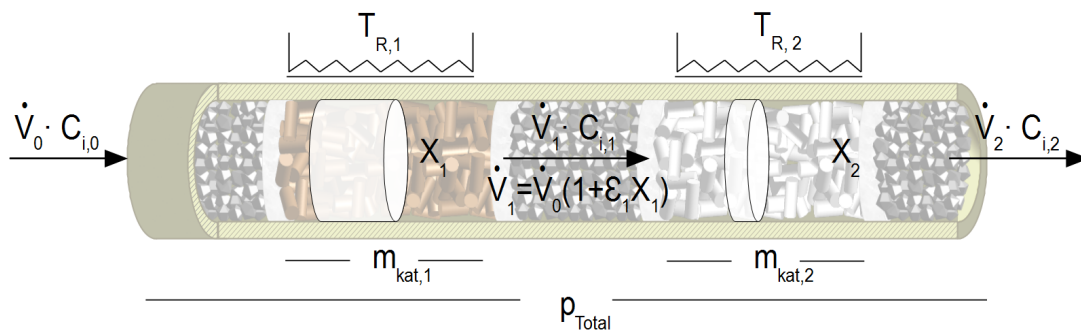


Abbildung 6.1: Schema des sequentiellen Prozesskonzeptes zur Darstellung des Einflusses der Synthesegasstufe auf die Kohlenwasserstoffsynthese

satz und Selektivitäten der DME-Direktsyntheseschicht sind zusammengefasst in Abbildung 6.2 aufgeführt. Eine detaillierte Übersicht zur Parameterstudie ist im Anhang A.9.4 zusammengestellt. Eine Erhöhung des Totaldruckes zeigt eine signifikante Steigerung des Synthesegasumsatzes. Dabei entspricht die Zunahme im Bereich niedriger Verweilzeiten und kinetischer Kontrolle der Reaktion, der Verweilzeiterhöhung bedingt durch die Gaskompression. Im Bereich hoher Verweilzeiten resultiert der Umsatzanstieg aus der veränderten Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes. Ein analoges Verhalten ist bei der Steigerung der Eingangskonzentration zu beobachten. Eine höhere Aktivität wird auch mit der Steigerung der Reaktionstemperatur erreicht, jedoch ergeben sich durch die starke Gleichgewichtslimitierung der Methanolsynthese niedrige Umsätze bei Temperaturen über 270°C und langen Verweilzeiten. Die Selektivitätsverläufe zeigen einen Rückgang des DME-Anteils im Produkt mit steigendem Druck bzw. zunehmender Eingangskonzentration an Synthesegas. Im Gegenzug ist mehr MeOH im Produkt vorhanden. Folglich ist der Katalysator nicht aktiv genug, um entstandenes MeOH bis zur Gleichgewichtszusammensetzung zu dehydratisieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit steigendem Partialdruck an Synthesegas. Dieser kann über die Eingangskonzentration oder den Totaldruck eingestellt werden und liefert gleiche Ergebnisse für Umsatz und Selektivität (Kreuzsymbole in Abbildung 6.2b). Eine Temperatursteigerung zeigt eine verbesserte Dehydratisierung. Jedoch gewinnt die Bildung von C1-C4 Alkanen ab einer Temperatur von 290°C an Signifikanz. Verstärkt wurde diese Nebenreaktion, bei sehr langen Verweilzeiten und niedrigen Eingangskonzentrationen beobachtet. Abbildung A.30 im Anhang A.9.4 zeigt darüber hinaus eine deutliche Abnahme an DME, was auf eine Folgereaktion hindeutet. Für die DME-Direktsyntheseschicht

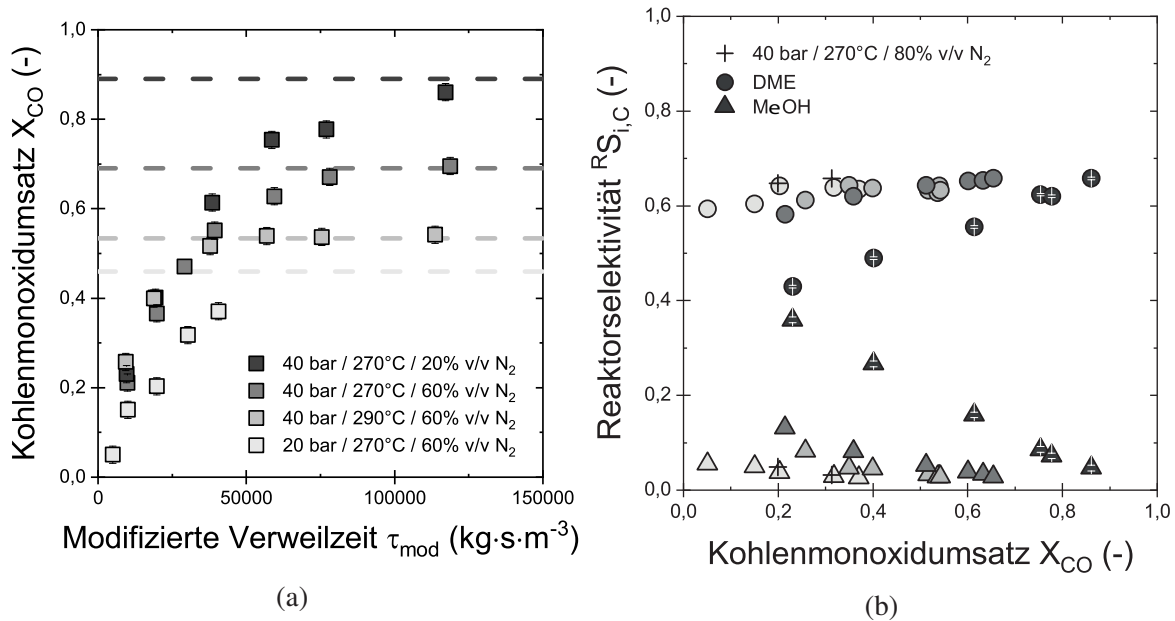


Abbildung 6.2: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit (a) und kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz (b) der DME-Direktsyntheseschicht, H<sub>2</sub>:CO=2

sind die Betriebsparameter Druck, Temperatur, Eingangskonzentration und Verweilzeit direkt einstellbar. Für die zweite Schicht stehen diese Parameter, mit Ausnahme der Temperatur, in einer Abhängigkeitsbeziehung zur ersten Schicht. Eine Vorbetrachtung soll verdeutlichen, wie die Benzinsynthese an den Betrieb der DME-Direktsynthese gekoppelt ist. Umsatz und Selektivität der DME-Direktsynthese werden dabei als virtuelle Betriebsparameter betrachtet, welche über die Änderung verschiedener Betriebsparameter in Bett eins eingestellt werden können und die Eintrittszusammensetzung sowie die Verweilzeit des zweiten Bettes beeinflussen. Änderungen im DME-Direktsynthesebett wirken primär über drei Parameter auf die Benzinsynthese, Verweilzeit, Totaldruck und Eingangskonzentration. Die Verweilzeit in einem Reaktionsrohr bei konstantem Druck und Temperatur ändert sich nur in Folge einer Teilchenzahländerung. Während der Bildung von Methanol kommt es zu einer Volumenverringerung, folglich sinkt der Druck und damit die Verweilzeit, weil das Gas schneller durch das Rohr strömen kann. Wird der Druck des Reaktors jedoch über eine Regelung konstant gehalten, wie in der Versuchsdurchführung, ergibt sich für die Benzinsynthese eine steigende Kontaktzeit am Katalysator mit Zunahme des Synthesegasumsatzes. Die Einflussnahme des Umsatzes auf die Kontaktzeit wird insbesondere bei hohen Synthesegaskonzentrationen signifikant. Die Eingangszusammensetzung der Benzinsynthesestufe ändert sich sowohl mit dem Umsatz als auch mit der Selektivität der Vorstufe. So wird beispielsweise bei niedrigem Umsatz eine geringe Oxygenatkonzentration und damit mehr Synthesegas in die zweite Schicht dosiert und umgekehrt. Eine Änderung der Selektivität durch Einfluss-



nahme auf das Verhältnis von DME/MeOH über die Reaktionstemperatur während der DME-Direktsynthese ändert ebenfalls die Eingangskonzentration für die Folgeschicht. Der Totaldruck nimmt hier eine Sonderstellung ein. Durch die Drucksteigerung, wird sowohl Verweilzeit als auch die absolute Konzentration an MeOH/DME am Eingang der Kohlenwasserstoffsyntheseschicht erhöht. Einzig entkoppelt kann nur die Reaktionstemperatur gewählt werden.

## 6.2 Einfluss der modifizierten Verweilzeit

Die direkte Bildung von DME nach der Bruttogleichung 2.7 unterliegt einer Volumenkontraktion. Als theoretischer Wert für den Vollumsatz von reinem Synthesegas ergibt sich eine Volumenverringerng um etwa zwei Drittel. Die maximal mögliche Kontraktion der Gesamtreaktion wurde im Anhang A.8 abgeschätzt und variiert je nach Gleichgewichtslage sowie Gaszusammensetzung. Die Volumenverringerng nimmt bei hohen Synthesegaskonzentrationen signifikant Einfluss auf die Verweilzeit in der Kohlenwasserstoffsynthese. Bei konstantem Druck kommt es dabei zu einer Erhöhung der Verweilzeit, die einen höheren Umsatz an MeOH/DME im Benzinsynthese-Bett und damit eine höhere Wärmefreisetzung zur Folge hat. Auch nach Erreichen des vollständigen Umsatzes an MeOH und DME ist eine weitere Einwirkung auf die Verweilzeit der Benzinsyntheseschicht von Interesse, da Folgereaktionen der KWS die Produktzusammensetzung bestimmen. Bei konstantem Betrieb der DME-Synthese unter gleichen Bedingungen wurde die Verweilzeit der Benzinsynthese-Schicht durch Erhöhung der Katalysatormasse variiert, um den Einfluss der Verweilzeitzunahme isoliert zu betrachten. Abbildung 6.3 veranschaulicht die Produktverteilung. Tabelle 6.1 zeigt die Verteilung des gespeicherten Wasser- und Kohlenstoffs in den definierten Produktgruppen in Bezug auf die umgesetzten Stoffmengen an CO und Wasserstoff. Wasser sowie CO<sub>2</sub> sind nicht mit aufgeführt, diese waren konstant über alle Versuche mit einer Selektivität von ca 35 % und 33 %. Für den Versuch bei der niedrigsten Verweilzeit ist das Produktspektrum gekennzeichnet durch die Oxygenate DME und MeOH im Produkt. Im C1-C4 Schnitt der Verteilung sind Olefine zu erkennen, die aus DME und MeOH gebildet werden können. Der Anteil der aliphatischen Kohlenwasserstoffe ist im Vergleich zum Gehalt der Aromaten höher und sinkt mit steigender C-Zahl. Bei Erhöhung der Verweilzeit stellt sich Vollumsatz an MeOH/DME ein und die Benzinspezifität nimmt, bedingt durch das Kettenwachstum niederer Olefine über MeOH/DME-Alkylierung bzw. Oligomerisationsreaktionen, zu. Damit verbunden ist auch eine Steigerung des Aromatenanteils, bedingt durch den Ringschluss vermehrt gebildeter langkettiger Aliphaten. Mit der Er-



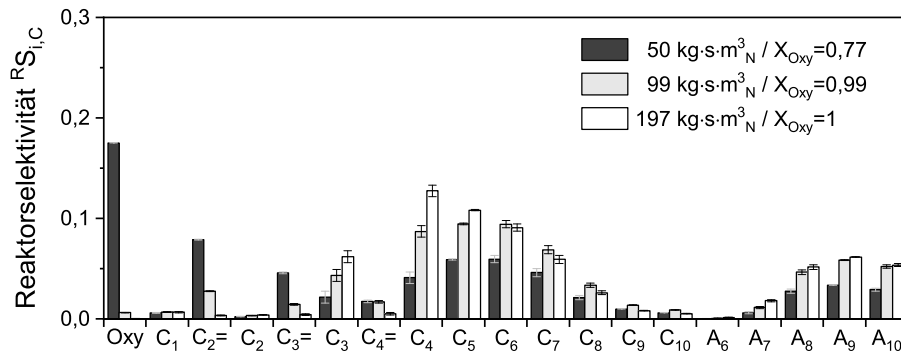


Abbildung 6.3: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der Versuche mit sequentiellem Kompaktverfahren unter Variation der modifizierten Verweilzeit der Benzinsyntheseschicht / 40 bar, Stufe 1: 290°C , H<sub>2</sub>:CO=2, 60% v/v N<sub>2</sub> , 34% CO-Umsatz, Stufe 2: 310°C , 0,8 mol·m<sub>N</sub><sup>-3</sup> DME, 30% Selektivität zu CO<sub>2</sub>

höhung des Benzingehaltes nimmt auch die Gesamtmenge an gespeichertem Wasserstoff zu. Da MeOH/DME bereits vollständig umgesetzt sind, wird bei weiterer Steigerung der Verweilzeit die Katalysatorbettlänge für die Kohlenwasserstoffoligoreaktionen erhöht. Die Gesamtbenzinsselektivität nimmt leicht zu, was auf das Kettenwachstum der verbleibenden C2-C4 Olefine hinweist. Der Anteil an Premium Benzin stagniert, wohingegen die LPG Fraktion signifikant wächst. Bei den ablaufenden Folgereaktionen wirken sich primär zwei Reaktionen auf das Produktspektrum aus. Langkettige Aliphaten reagieren durch Ringschluss zu Aromaten und geben dabei Wasserstoff durch Hydridtransfer ab. Der abgegebene Wasserstoff wird vorrangig auf kurzkettige Olefine übertragen, welche nach Erreichen des Vollumsatzes an MeOH/DME aus Crackreaktionen langkettiger Aliphaten zusätzlich entstehen müssen. Bedingt durch den Hydridtransfer und die Aromatisierung wirkt sich dieser Umstand auf die H<sub>2</sub> Speichermenge in Benzin entsprechend stärker aus, folglich sinkt der Speichergehalt im Premiumbenzinschnitt. Der

Tabelle 6.1: Wasserstoff- und kohlenstoffnormierte Selektivität mit einem sequentiellen Kompaktverfahren unter Variation der modifizierten Verweilzeit / 40 bar, Stufe 1: 290°C , H<sub>2</sub>:CO=2, 60% v/v N<sub>2</sub> , 34% CO-Umsatz, Stufe 2: 310°C, 0,8 mol·m<sub>N</sub><sup>-3</sup> DME, 30% Selektivität zu CO<sub>2</sub>

Stoff	Reaktorselectivitäten $R_{S_{i,C}}$ (%)					
	VWZ (-)	B(T) C <sub>4</sub> -A <sub>10</sub> (%)	B(P) C <sub>5</sub> -A <sub>9</sub> (%)	LPG C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> (%)	SA A <sub>10</sub> (%)	NP C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> (%)
C	50	35,6	26,9	12,6	2,90	8,70
	99	58,6	43,0	16,2	5,20	3,76
	197	61,6	43,0	19,9	5,36	1,40
H	50	45,6	34,4	17,9	2,54	11,8
	99	54,2	39,0	18,5	3,41	4,31
	197	54,9	35,9	23,6	3,52	2,11

Aromatengehalt des Benzins sowie die Menge an LPG im Produkt können bei gleicher C/H-Gesamtspeichermenge in Wertprodukt durch eine Verweilzeitsteigerung signifikant erhöht werden. Die qualitative Änderung der Produktzusammensetzung durch Folgereaktionen ist für die Benzinsynthese ausgehend von Methanol (Anhang A.9.3, Abbildung A.12) analog und kann ergänzend zur Bewertung herangezogen werden.

### 6.3 Einfluss der DME/MeOH Eintrittskonzentration

Die Konzentration von DME/MeOH am Eintritt der Benzinsyntheseschicht wurde bei konstantem Druck und  $H_2 : CO$ -Verhältnis über den Inertgasanteil sowie über den CO-Umsatz im DME-Synthesebett variiert. Die Senkung des Inertgasanteils führt dabei zu einer Steigerung des DME-Gehaltes am Austritt des DME-Synthesereaktors, wie in Abschnitt 6.1 erläutert. Die Erhöhung der DME/MeOH-Eintrittskonzentration im Benzinsynthesereaktor über den CO-Umsatz ist abhängig von den Betriebsgrößen der Vorstufe. Abbildung 6.4 zeigt die Produktverteilung bei verschiedenen Inertgaskonzentrationen im Feed der Koppelstufe, konstantem CO-Umsatz und etwa gleicher Verweilzeit in der Benzinsyntheseschicht. In beiden Versuchen sind Oxygenate sowie niedere Ole-

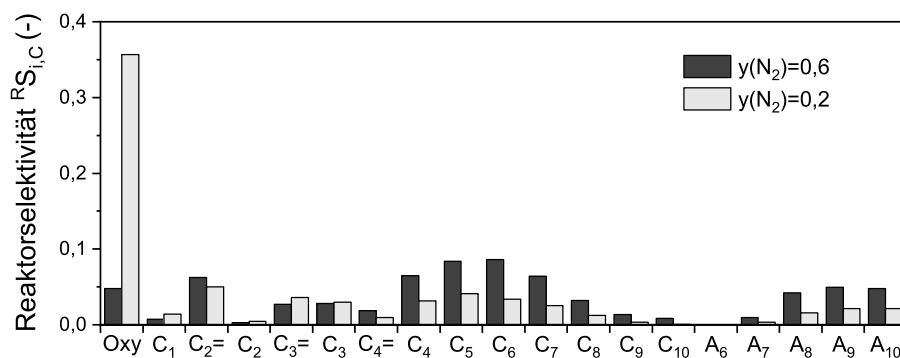


Abbildung 6.4: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der Versuche mit sequentiellem Kompaktverfahren unter Variation des Inertgasanteils / 40 bar, Stufe 1: 270-290°C,  $H_2 : CO=2$ , 42% CO-Umsatz, Stufe 2: 310°C, 91-100  $kg \cdot s \cdot m_N^{-3}$ , 29% Selektivität zu  $CO_2$

fine im Produktspektrum vorhanden, was einen unvollständigen Umsatz an DME/MeOH anzeigt. Die Kohlenwasserstoffselektivitäten werden in Bezug auf den CO-Umsatz verglichen. Mit steigender Synthesegaskonzentration geht der Umsatz an DME/MeOH drastisch zurück, was nicht allein durch den geringen Verweilzeitunterschied in der Benzinsyntheseschicht erklärt werden kann. Es finden sich neben einem Drittel  $CO_2$  weitere 35% Oxygenate im Produkt, welche den Gehalt an Wertprodukt senken. Durch die Reduktion des Inertgasanteils wird die Eingangskonzentration an MeOH/DME mehr als

verdoppelt. Olsbye et al. diskutieren diesen Sachverhalt für DMTG und stellen einen Zusammenhang zwischen der Bildung von Hexamethylbenzol in den Zeolithporen mit steigender Eingangskonzentration an MeOH/DME fest. Die vermehrte Bildung von Hexamethylbenzol, welches aufgrund seiner Größe nicht im Stande ist, aus den Poren zu diffundieren, füllt die Hohlräume des Zeolithen und blockiert somit die aktiven Zentren. Je höher die MeOH/DME Konzentration, desto schneller verläuft die Bildung von Hexamethylbenzol. Folglich wirkt sich eine steigende DME/MeOH Eingangskonzentration negativ auf den Umsatz aus. Die relativ gespeicherten Wasser- und Kohlenstoffmengen nehmen bedingt durch den niedrigen Umsatz mit steigender DME/MeOH Eingangskonzentration ab.

Abbildung 6.5 in Kombination mit Tabelle 6.2 geben Informationen über die Produktverteilung in Abhängigkeit der DME-Eingangskonzentration durch Änderung des CO-Umsatzes bei gleicher Inertgaskonzentration. Die DME-Direktsynthese wurde so betrieben, dass der Gehalt an MeOH vernachlässigbar klein bleibt. Da sich bei gegebenen Bedingungen Vollumsatz an MeOH/DME einstellte, wurden die Versuche bei konstanter Verweilzeit in der Benzinsyntheseschicht verglichen. Bei circa einer Verdoppelung

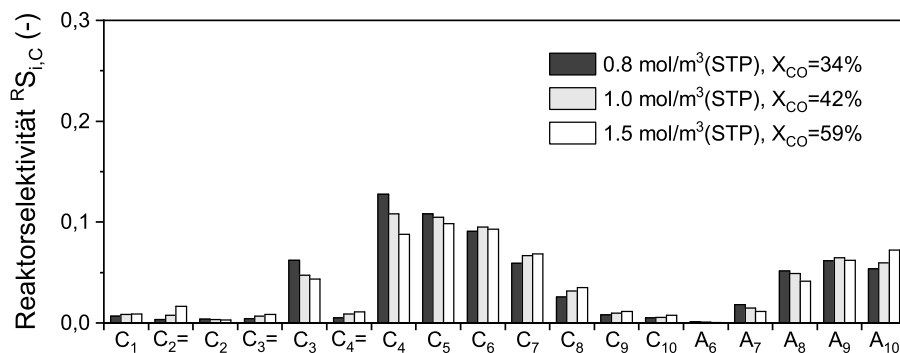


Abbildung 6.5: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der Versuche mit sequentiellem Kompaktverfahren unter Variation der DME-Eintrittskonzentration / 40 bar, Stufe 1: 270-290°C, H<sub>2</sub>:CO=2, 60% v/v N<sub>2</sub>, Stufe 2: 310°C, 200 kg·s·m<sub>N</sub><sup>-3</sup>

des Umsatzes und damit der Eintrittskonzentration verändert sich die gespeicherte Menge an Kohlenstoff in beiden Benzinschnitten in Summe nicht signifikant. Innerhalb der Verteilung nehmen jedoch aliphatische KWS mit einer Kohlenstoffanzahl größer vier in Summe zu. Während sich der Anteil an Aromaten tendenziell verringert. Ausnahme bildet hier der Anstieg der A-10 Gruppe. Der LPG Anteil nimmt ebenfalls ab. Analog zur Variation des Inertgasanteils kommt es zu einer Verzögerung des Reaktionsfortschrittes bei steigender DME/MeOH Eingangskonzentration. Dies wird ganz besonders durch das Auftauchen kurzkettiger Olefine gekennzeichnet, welche als Primärbau-

stein für KWS Ketten aus MeOH/DME gebildet werden. Eine gesteigerte Olefinsynthese durch Cracking ist bei einer Reaktionstemperatur von 310°C nicht wahrscheinlich. Auch der Zuwachs an C5-C9 Aliphaten, gekoppelt mit dem Aromatenrückgang, lässt auf einen geringeren Umsatz der langkettigen Kohlenwasserstoffe durch Ringschluss und anschließender Aromatisierung schließen. Folglich ist auch eine Bildung von Propan und Isobutan, deren ungesättigte Form als Wasserstoffakzeptor während des Hydridtransfers fungiert, rückläufig mit steigender DME/MeOH Eintrittskonzentration. Die Verteilung des gespeicherten Wasserstoffes zeigt einen ähnlichen Trend, unterscheidet sich jedoch im Bezug auf den Premiumbenzinschnitt. Die Zunahme der wasserstoffreicheren Aliphaten führt zu einer deutlichen Steigerung des gespeicherten Wasserstoffes. Über die Erhöhung des Umsatzes in der DME-Direktsyntheseschicht kann folglich der Gehalt des Produktes an aliphatischen Kohlenwasserstoffen und die relative Wasserstoffspeichermenge im Benzin erhöht werden. Im Gegenzug treten kurzkettige Olefine vermehrt im Produkt auf, für die jedoch die Möglichkeit der Rückführung besteht. Ferner ist der A10 Gehalt nicht ausschließlich negativ zu werten, da die Problematik des hohen Schmelzpunktes einzig auf Durol zutrifft. Sowohl Isodurol (1,2,3,5-Tetramethylbenzol) als auch Prehnilol (1,2,3,4-Tetramethylbenzol) können als Bestandteil eines kommerziellen Ottokraftstoffes eingesetzt werden. Der Durolgehalt wurde mit der verwendeten Analytik nicht quantifiziert und sollte weiter untersucht werden.

Tabelle 6.2: Wasserstoff- und kohlenstoffnormierte Selektivität mit einem sequentiellen Kompaktverfahren unter Variation der DME-Eintrittskonzentration /  $p_{\text{Total}} = 40 \text{ bar}$ , Stufe 1: 40 bar, 270-290°C,  $H_2:CO=2$ , 60% v/v  $N_2$ , Stufe 2: 310°C,  $200 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_N^{-3}$

Stoff (-)	Konzentration $c_{\text{DME},0} \text{ (mol} \cdot \text{m}_N^{-3} \text{)}$	Reaktorselectivitäten $^R S_{i,C} \text{ (%)}$				
		B(T) $C_4\text{-}A_{10} \text{ (%)}$	B(P) $C_5\text{-}A_9 \text{ (%)}$	LPG $C_3/C_4 \text{ (%)}$	SA $A_{10} \text{ (%)}$	NP $C_1/C_2 \text{ (%)}$
C	0,8	61,6	43,0	19,9	5,36	1,40
	1,0	62,0	44,3	17,1	5,98	1,93
	1,5	60,0	42,9	15,1	7,23	2,86
H	0,8	54,9	35,9	23,6	3,52	2,11
	1,0	54,9	37,9	19,6	3,84	2,70
	1,5	55,6	39,6	17,5	4,73	3,68

## 6.4 Einfluss des Totaldruckes

Während die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol typischerweise bei Totaldrücken von 50 bis 100 bar abläuft, wird der DMTG-Prozess eher bei Drücken von 10 bis 20 bar betrieben. Bei einer Kopplung der Reaktionen soll von einer zusammenhängenden Druckstufe ohne Zwischenentspannung ausgegangen werden. Daher wurde die Variation des Totaldruckes für die Reihenschaltung beider Syntheseschichten in Summe untersucht. Der untersuchte Bereich beginnt bei einem für die Benzinsynthese typischen Druck von 20 bar. Der höchste untersuchte Druck von 50 bar stellt typische Bedingungen für die DME-Direktsynthese dar. Reaktionstemperaturen, sowie die Zusammensetzung des Feedgases wurden konstant gehalten. In Abbildung 6.6 sind die Produktselektivitäten bei Variation des Totaldruckes abgebildet. Tabelle 6.3 gibt die Verteilung des Wasser- und Kohlenstoffes auf die Produktgruppen wieder.

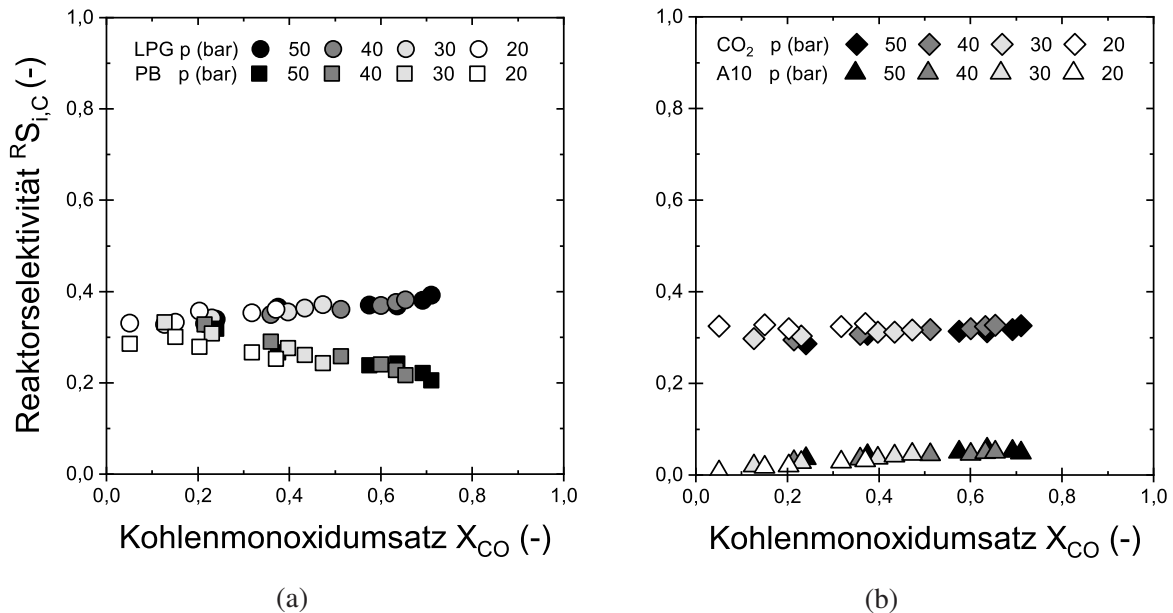


Abbildung 6.6: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten über Kohlenmonoxidumsatz von (a) LPG und Premiumbenzin und (b) Nebenprodukten unter Variation des Totaldruckes /  $H_2$ : $CO=2$ , 60% v/v  $N_2$ , Stufe 1: 270°C, Stufe 2: 350°C

Da die Durchführung eine zusammenhängende Kompaktstufe in Summe betrachtet, werden die Selektivitäten über dem CO-Umsatz aufgetragen. Der Einfluss des Synthesegasumsatzes bei steigendem Totaldruck wurde unter Abschnitt 6.1 bereits diskutiert. Die Oxygenate MeOH und DME wurden in jedem Versuch voll umgesetzt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Totaldruck im untersuchten Bereich keinen starken Einfluss auf die Bildung der Zielprodukte Benzin und LPG hat. Jedoch kann eine leicht-

te Tendenz zur Bildung schwerer Moleküle mit steigendem Druck abgelesen werden. Dies bildet einen Zusammenhang zum MTO-Prozess, bei welchem die Bildung kurzkettiger Olefine unter hohen Temperaturen und niedrigen Drücken an sauren Zeolithen abläuft. Analog werden unter Bedingungen, die sich dem MTO Regime nähern, tendenziell leichtere Moleküle gebildet. Es ist jedoch zu beachten, dass eine Änderung des Totaldruckes eine simultane Variation der Eingangskonzentration sowie der Verweilzeit in der Benzinsyntheseschicht und damit eine Überlagerung dieser Effekte zur Folge hat. In den Abschnitten 6.2 sowie 6.3 wurden die Effekte von Verweilzeit und Eingangskonzentration auf die Benzinsyntheseschicht diskutiert. Die Wirkung auf das Produktspektrum bei Steigerung beider Parameter ist gegenläufig und es kann angenommen werden, dass sich diese Effekte zu einem signifikanten Teil aufheben und die Änderung des Totaldruckes folglich keine nennenswerten Auswirkungen hat. Die resultierende Favorisierung schwerer Moleküle mit steigendem Druck lässt auf ein Überwiegen des Konzentrationseinflusses schließen. Ein weiterer Einflussparameter ist der Kohlenstoffverbrauch in der DME-Schicht. Im Abschnitt 6.1 wurde gezeigt, dass die Gleichgewichtszusammensetzung des Produktes der DME Direktsynthese nach Gleichung (2.7) mit steigendem Druck erst bei höheren Umsätzen erreicht wird. Folglich kam es bei einer Steigerung des Druckes zu einer geringeren CO<sub>2</sub> Bildung durch die WGSR bei gleichem Umsatz. Damit ist der CO<sub>2</sub> Gehalt bei steigendem Druck im Bereich niedriger Umsätze leicht fallend, was sich auch in den Selektivitäten durch eine leicht steigende Benzineselektivität zeigt. Eine deutliche Änderung erfährt das Produktspektrum mit Zunahme des CO-Umsatzes. Hieraus resultiert eine Zunahme des LPG Anteils und ein Rückgang der Aliphaten im Benzinschnitt durch fortlaufenden Ringschluss mit konsekutiver Aromatisierung. Dies ist auf die stark gesteigerte Verweilzeit im Benzinsynthese-Bett infolge der Druckerhöhung zurückzuführen.

Tabelle 6.3: Wasserstoff- und kohlenstoffnormierte Selektivität mit einem sequentiellen Kompaktverfahren bei Variation des Totaldruckes /H<sub>2</sub>:CO=2, 60% v/v N<sub>2</sub>, Stufe 1: 270°C, Stufe 2: 350°C

Stoff (-)	Druck (X <sub>CO</sub> ≈ 20%) p <sub>Total</sub> (bar)	Reaktorselektivitäten <sup>R</sup> S <sub>i,C</sub> (%)				
		B(T) C <sub>4</sub> -A <sub>10</sub> (%)	B(P) C <sub>5</sub> -A <sub>9</sub> (%)	LPG C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> (%)	SA A <sub>10</sub> (%)	NP C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> (%)
C	20	50,8	27,9	35,7	1,99	2,46
C	30	54,0	30,9	34,2	2,66	1,88
C	40	56,0	32,8	33,0	2,89	1,86
C	50	56,0	31,9	33,9	3,58	1,98
H	20	43,3	17,7	42,7	1,30	3,72
H	30	45,0	20,1	39,9	1,69	2,75
H	40	44,5	19,3	38,9	1,85	2,72
H	50	43,7	18,6	38,8	2,24	2,82



## 6.5 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur ist der einzige Parameter, der entkoppelt zur DME-Syntheseschicht eingestellt werden kann, um Einfluss auf die Produktzusammensetzung zu nehmen. Die Variation erfolgte zwischen 310°C und 350°C bei gleichen Bedingungen der DME-Direktsyntheseschicht und gleicher Verweilzeit in der Benzinsyntheseschicht. Vollumsatz an DME/MeOH wurde in jedem Versuch erreicht. Abbildung 6.7 und Tabelle 6.4

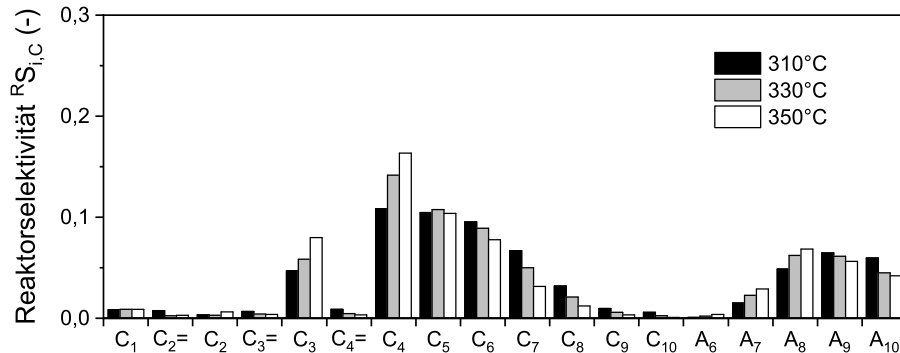


Abbildung 6.7: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der Versuche mit sequentiellem Kompaktverfahren unter Variation der Reaktionstemperatur in der Benzinsyntheseschicht / 40 bar, Stufe 1: 270-290°C, H<sub>2</sub> :CO=2, 60% v/v N<sub>2</sub>, Stufe 2: 1,0mol · m<sub>N</sub><sup>-3</sup> DME, 200 kg · s · m<sub>N</sub><sup>-3</sup>, 31% Selektivität zu CO<sub>2</sub>

geben einen Überblick über die Ergebnisse. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur hat einen deutlichen Anstieg an Propan und Butan zur Folge. Dies lässt auf eine deutlich erhöhte Cracking Aktivität schließen. Für den Hydridtransfer während der Aromatisierung steht folglich eine höhere Anzahl an C3/C4 Olefinen zur Wasserstoffaufnahme zu Verfügung. Die Analyse der Aromatenfraktion zeigt eine signifikante Verschiebung zu leichteren Aromaten, was auf Dealkylierungsreaktionen bei erhöhten Temperaturen schließen lässt. Die Verschiebung der kohlenstoffnormierten Selektivitäten zeigt sich auch in den gespeicherten Wasserstoffmengen. Es kommt zu einem deutlichen Rückgang an Wasserstoff, gebunden in der Premiumbenzin-Fraktion und zu einem starken Anstieg an gespeichertem Wasserstoff in leichten C3/C4 Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 6.4: Wasserstoff- und kohlenstoffnormierte Selektivität der Versuche mit sequentiellem Kompaktverfahren unter Variation der Reaktionstemperatur in der Benzinsyntheseschicht / 40 bar, Stufe 1: 270-290°C, H<sub>2</sub>:CO=2, 60% v/v N<sub>2</sub>, Stufe 2: 1,0 mol·m<sub>N</sub><sup>-3</sup> DME, 200 kg·s·m<sub>N</sub><sup>-3</sup>, 31% Selektivität zu CO<sub>2</sub>

Stoff (-)	Temperatur T <sub>R2</sub> (°C)	Reaktorselectivitäten <sup>R</sup> S <sub>i,C</sub> (%)				
		B(T) C <sub>4</sub> -A <sub>10</sub> (%)	B(P) C <sub>5</sub> -A <sub>9</sub> (%)	LPG C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> (%)	SA A <sub>10</sub> (%)	NP C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> (%)
C	310	62,0	44,3	17,1	5,98	1,93
	330	61,6	42,5	20,9	4,50	1,46
	350	59,6	38,7	25,1	4,19	1,76
H	310	54,9	37,9	19,6	3,84	2,70
	330	56,2	34,8	24,9	2,96	2,35
	350	55,1	28,3	30,4	2,80	2,80

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Der steigende Anteil an Wind- und Solarkraft bei der Bruttostromerzeugung führt zu einer wachsenden geografischen und zeitlichen Abhängigkeit der Elektrizitätsversorgung. Die mit Ort und Tages- bzw. Jahreszeit verbundenen Leistungsspitzen erzeugen Phasen der Überversorgung, in denen Energie gespeichert werden muss, damit diese nicht verloren geht bzw. sie in Phasen der Unterversorgung nutzbar gemacht werden kann. Konventionelle Batteriesysteme sind für die Langzeitspeicherung großer Energiemengen aufgrund ihrer geringen volumenspezifischen Energiedichte, Verlustrate und Haltbarkeit ungeeignet [3]. Dem gegenüber steht die chemische Speicherung von überschüssigem Strom durch die Elektrolyse-basierte Herstellung von Wasserstoff und die Umwandlung zu chemischen Wertprodukten [4]. Benzin ist aufgrund seiner hohen Energiedichte und der vorhandenen Infrastruktur ein potentieller Energieträger, welcher in bestehende Energienetze integriert werden kann und ferner den Energie- und Mobilitätssektor koppelt und somit Synergien schafft. Die Herstellung von hochoktanigem Benzin, ausgehend von Synthesegas über die Zwischenprodukte Methanol und Dimethylether in einem mehrstufigen Prozess, ist Stand der Technik [7, 8]. Der erneuerbare Wasserstoff kann hierbei CO-reichen Synthesegasen beigesetzt und auf diese Weise chemisch gespeichert werden. Jedoch reagieren großtechnische Prozesse zu träge auf die schnellen Wechsel der Sonnen- und Windlast, was zu einem Kontrollverlust des Prozesses bis hin zum Verlassen stabiler Betriebspunkte führen kann. Die Ursache hierfür sind die kapazitiven Widerstände durch volumen- und masseintensive Reaktoren als auch durch Aufreinigungsschritte zwischen den Prozessstufen. Kleine kompakte Anlagen reagieren schneller auf Lastenwechsel und eignen sich deutlich besser für einen dynamischen Betrieb. Sie können zudem als dezentrale Module dort eingesetzt werden, wo eine Verwertung von Sonnen- und Windkraft technisch und wirtschaftlich durchführbar ist.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung eines Einschnittverfahrens zur Herstellung von Benzin aus Synthesegas an  $\text{CuO/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{H-ZSM-5}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Extrudaten für die chemische Wasserstoffspeicherung. Es wurde der Einfluss verschie-

dener räumlicher Katalysatoranordnungen auf die Reaktionsgleichgewichte, Umsatz und Selektivität untersucht. Mit einer ausgewählten Anordnung wurde eine Parameterstudie durchgeführt und Reaktionstemperatur, Totaldruck sowie Eduktzusammensetzung variiert. Zusätzlich wurden für den DMTG-Prozess Co-Feed Experimente mit  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  durchgeführt, um einen Einfluss dieser Gase auf die KWS Synthese am Zeolithen zu untersuchen. Drei verschiedene Katalysatoren kamen in dieser Arbeit in Form von Extrudaten zum Einsatz,  $CuO/ZnO/\gamma-Al_2O_3$  für die Umsetzung von Synthesegas zu DME,  $H-ZSM-5/\gamma-Al_2O_3$  für die Benzinsynthese aus  $MeOH/DME$  und ein multifunktionaler  $CuO/ZnO/H-ZSM-5/\gamma-Al_2O_3$  Katalysator, welcher alle Reaktionsschritte auf einem Katalysatorkorn abbildet. Es konnte gezeigt werden, dass die Benzinsynthese ausgehend von Synthesegas über  $MeOH/DME$  ohne intermediäre Trennstufen an Kombinationen von  $Cu/ZnO/\gamma-Al_2O_3$  und  $H-ZSM-5/\gamma-Al_2O_3$  Extrudaten technisch möglich ist. Untersucht wurde zunächst die einfachste Konfiguration, bestehend aus einem Behälter mit einer Druck- sowie Temperaturzone. Dabei hat die Katalysatoranordnung als auch die Reaktionstemperatur einen signifikanten Einfluss auf Umsatz und Selektivität. Durch Mischen beider Extrudate konnte entstandenes  $DME/MeOH$  direkt zu KWS reagieren. Durch die permanente Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes der DME Synthese konnten  $CO$ -Umsätze deutlich über dem berechneten Gleichgewichtsumsatz erzielt werden. So wurde bei 40 bar,  $350^\circ C$ , 60 % v/v  $N_2$  und  $H_2:CO=2$  ein Umsatz von 42 % gegenüber einem Gleichgewichtsumsatz von 12 % erreicht. Bei Einsatz von gestuften Betten reagierte  $CO$  nur in der DME-Syntheseschicht. Die Reaktorselectivität zeigte unabhängig von der Katalysatoranordnung eine Temperaturabhängigkeit, gebunden an die Aktivität beider Katalysatoren. Kohlenwasserstoffe entstanden am Zeolithen erst ab einer Temperatur  $> 300^\circ C$ . Bei niedrigeren Temperaturen wurde nur DME,  $MeOH$  und  $CO_2$  gemessen. Die maximale Benzineselektivität (C4-C10) betrug dabei 32 % für die Mischung ( $X_{CO} = 62\%$ ) und 27 % ( $X_{CO} = 49\%$ ) für die Schichtanordnung. Das Produktspektrum war unter Einsatz von Mischungen stark geprägt von C3/C4 Alkanen, bedingt durch die Hydrierung primär gebildeter Olefine am  $Cu$  des DME-Direktsynthesekatalysators. Dies führte zu einem Abbruch des Kettenwachstums.  $CO_2$  war mit bis zu 50 % ebenfalls in großen Mengen im Produkt vorhanden, welches aus dem entstandenen Wasser der Gesamtreaktion durch die WGSR ebenfalls um  $Cu$  gebildet wurde. Der Einsatz sequentieller Betten bei Prozessführung mit einer isothermen Stufe führte zu niedrigen  $CO$ -Umsätzen, bedingt durch die Gleichgewichtslimitierung der DME-Direktsynthese bei Temperaturen  $> 300^\circ C$ . Methanbildung stellte ein weiteres Problem dar. Thermisches Sintern des  $Cu/ZnO/\gamma-Al_2O_3$  wurde durch Untersuchung der Kupferoberfläche von Ausbaukatalysatoren mittels Lachgassorptionsmessungen, be-

reits für Temperaturen ab 270°C, nachgewiesen. Dies führte zu einer starken Abnahme der Aktivoberfläche und damit zu einer stark reduzierten Gesamtaktivität, welche speziell bei Anwendung gestufter Betten beobachtet wurde. Für eine Kompaktfahrweise bei einem Anlagendruck und einer Temperaturzone kann der Einsatz von Katalysatormischungen bestehend aus Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Extrudaten einen alternativen Speicherprozess von Wasserstoff in LPG bieten. Durch Einsatz eines multifunktionalen CuO/ZnO/H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators konnte die Kopplung der Einzelreaktionsschritte weiter intensiviert werden. Mit diesem Katalysator konnten bei 40 bar, 350°C, 60 % v/v N<sub>2</sub> und einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von zwei, LPG Selektivitäten von 26 % bei CO-Umsätzen von 72 % erzielt werden.

Co-Feed von MeOH mit Synthesegas und CO<sub>2</sub> zur Untersuchung des Einflusses auf die KWS-Synthese am H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator zeigte, dass Wasserstoff als Reaktionsatmosphäre einen signifikant gesteigerten Umsatz im Vergleich zu Stickstoff zur Folge hat. Dabei wurde jedoch kein Wasserstoffumsatz gemessen. Der DME/MeOH-Umsatz betrug 68 % bei H<sub>2</sub> Co-Feed, im Vergleich zu 42 % für den Stickstoff Referenzversuch bei gleicher Verweilzeit, 310°C, 40 bar und 10,8 % v/v MeOH im Feed. Des Weiteren wurde der Anteil an C9- und C10-Aromaten im Produkt deutlich gesenkt, der Gehalt an LPG-KWS stieg hingegen an. Die Selektivität von aliphatischen C5-C9 Kohlenwasserstoffen wurde nicht beeinflusst. Ein Einfluss von Wasserstoff auf die Kettenwachstumsreaktionen durch Alkylierung von Olefinen mit MeOH/DME wird nicht vermutet. Aufgrund der Änderung von LPG und Aromatenselektivität wird vermutet, dass Wasserstoff die Benzinsynthese im Schritt des Ringschlusses, der Aromatisierung und des Hydridtransfers beeinflusst. Aus der Literatur ist bekannt, dass Wasserstoff an sauren Zeolithen zur Stabilisierung adsorbierter Olefine und zur Hemmung von Aromatenbildung führen kann [155]. Wasserstoff hatte keinen Einfluss auf Umsatz und Selektivität bei äquimolarem Feed von MeOH. Der Betrieb mit einem sequentiellen Kompaktverfahren ausgehend von Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von zwei zeigte die gleiche Produktverteilung wie die Co-Feed Versuche mit Wasserstoff bei gleicher Verweilzeit und einem geringeren H<sub>2</sub>:DME-Verhältnis. Eine weitere Steigerung auf H<sub>2</sub>:CO= 4 und gleichen Bedingungen der Benzinstufe im Vergleich zu den Wasserstoff Co-Feed Versuchen führte zu keiner weiteren Änderung.

Der Co-Feed von CO und MeOH deutet auf die Bildung von Carbonsäuren sowie Carbonsäureestern hin. Diese können über den KOCH-Mechanismus ausgehend von MeOH und CO, sowie von Olefinen, CO und Wasser über ein Acetylintermediat und anschließende Hydrolyse bzw. Reaktion mit einem Alkohol gebildet werden. Die Bildung wird insbesondere bei hohen CO-Partialdrücken und Temperaturen < 300°C begünstigt [156].

Für H-ZSM-5 wird in der Literatur im Zusammenhang mit der Bildung von Carbonsäuren bzw. deren Estern aus MeOH/DME oder Olefinen/H<sub>2</sub>O und CO von Methylacetat, Trimethylelessigsäure sowie Essigsäure berichtet. Signale im Produktchromatogramm der CO Co-Feed Versuche zeigten bei einer Retentionszeitanalyse Übereinstimmung mit den Reinsubstanzen der genannten Komponenten, was allerdings nicht als direkter Nachweis gewertet werden kann. Auch die Bildung höherer Homologe und deren Isomere ist möglich. Der Anteil an Carbonsäuren bzw. -estern betrug für die Co-Feed Versuche mit CO 4,2 % in Summe ( $X_{\text{DME/MeOH}} = 36\%$ ). Für Experimente, ausgehend von Synthesegas, wurde diese Nebenreaktion erst bei einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von eins mit einer Selektivität von 1,5 % ( $X_{\text{DME/MeOH}} = 28\%$ ) beobachtet und ist damit relevant für den Einsatz CO-reicher Synthesegase. Der Co-Feed von CO<sub>2</sub> zeigte keinen Einfluss auf Umsatz und Selektivität.

Unter Einsatz einer sequentiellen Katalysatoranordnung, bestehend aus Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Extrudaten betrieben mit zwei Temperaturzonen, konnte sowohl ein hoher CO-Umsatz als auch eine hohe Benzinselktivität im Vergleich zum Betrieb mit einer isothermen Zone erreicht werden. Diese Prozesskonfiguration bietet eine geeignete Variante zur chemischen Wasserstoffspeicherung in Benzin. Es wurde eine Parameterstudie für beide Katalysatorbetten durchgeführt. Der Wasserstoffumsatz im DME-Direktsynthesebett bestimmt die maximale mögliche Wasserstoffspeichermenge (ein Umsatz von Wasserstoff am Zeolithen im zweiten Bett wurde nicht beobachtet). Hohe Partialdrücke an Synthesegas und niedrige Temperaturen steigerten die Bildung von MeOH/DME und damit die gespeicherte Wasserstoffmenge. Für 40 bar, 270°C, 20 % v/v N<sub>2</sub> und einem H<sub>2</sub>:CO Verhältnis von zwei konnten 42 % des eingesetzten Wasserstoffes umgesetzt werden. MeOH wurde fast vollständig *in situ* dehydratisiert. Im Produkt war primär DME und CO<sub>2</sub> vorhanden, diese lagen mit 66 % und 33 % kohlenstoffnormierter Selektivität am Gleichgewichtswert. Der MeOH-Gehalt nahm mit sinkender Temperatur und steigendem Synthesegas-Partialdruck zu. Spuren von C1-C4 KWS konnten am Austritt der DME Syntheseschicht beobachtet werden, speziell bei hohen Temperaturen, hoch verdünnten Edukten und langen Verweilzeiten. Die maximal gemessene Selektivität an C1-C4 KWS betrug 6 % (CO-Umsatz=30%) bei 40 bar, 290°C, 80 % N<sub>2</sub> und einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 2.

Der Austrittsstrom der DME-Direktsynthese gelangt unprozessiert in das Benzinsynthesebett. In der untersuchten Anordnung sind Druck, Volumenstrom und Gaszusammensetzung der Benzinsynthese abhängig vom Betrieb der Vorstufe. Das Kohlenwasserstoffprodukt wurde kategorisiert in Benzin (Gesamt- und Premiumschnitt), LPG und Nebenprodukte. Durch die Wahl der Betriebsbedingungen kann dabei aktiv Einfluss auf



das Verhältnis dieser Schnitte und damit auf die Produktqualität genommen werden. Die umgesetzte Menge an Wasserstoff des Synthesegases wird nur in Benzin gespeichert, wenn auch die Zwischenprodukte MeOH und DME vollständig umgesetzt werden. Mit zunehmendem Umsatz laufen vermehrt KWS-Folgereaktionen ab und nehmen Einfluss auf das Produktspektrum. So kann der Benzin Produktschnitt durch eine Steigerung der Verweilzeit bzw. einer Reduktion der Eintrittskonzentration von einem aliphatenreichen Benzin hin zu einem aromatenreichen Benzin verschoben werden. Als Nebenprodukt entsteht dabei LPG. Eine Druckerhöhung hat keinen signifikanten Einfluss auf die Produktzusammensetzung bis zu einem Druck von 50 bar. Jedoch wird hierdurch sowohl die Verweilzeit als auch Eintrittskonzentration im zweiten Bett gesteigert. Es wird angenommen, dass diese Effekte sich überlagern und aufheben. Die Reaktionstemperatur kann individuell gewählt werden. Bei Temperaturerhöhung kommt es zu einer Steigerung von kurzkettigen Paraffinen, welche durch Crack Reaktionen entstehen. Zusätzlich wird der Aromatenschnitt von tri- und tetra methylierten Benzolen hin zu Toluol und Xylol verschoben.

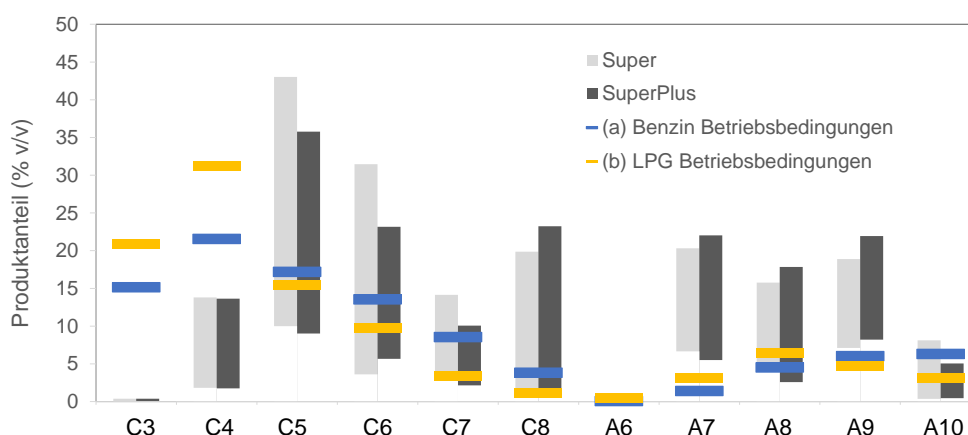


Abbildung 7.1: Vergleich der Produktzusammensetzung von komm. Winterbenzin mit STG-Rohbenzin in (a) Benzinfahrweise 40 bar, 310°C, 4,6 % v/v DME, 2 gH-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und (b) LPG Fahrweise 40 bar, 350°C, 4,6 % v/v DME, 4 gH-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Abbildung 7.1 zeigt die Benzinzusammensetzung unter STG-Betrieb mit einem sequentiellen Katalysatorbett und zwei Temperaturzonen im Vergleich zu typischen Zusammensetzungen kommerzieller Ottokraftstoffe aus 14 deutschen Raffinerien [165]. Das STG-Rohbenzin zeigt eine gute Vergleichbarkeit zum kommerziellen Produkt. Es zeichnet sich besonders durch den hohen Anteil an verzweigten Alkanen und Aromaten aus, was eine hohe Oktanzahl einstellt. Das Produkt enthält nur Spuren an Benzol (Gehalt < 1 %). Dieses darf aufgrund seiner Toxizität nur zu max. 1 % in Motorbenzin vorhanden



sein. Ein weiterer Vorteil von Benzin hergestellt aus Synthesegas ist, dass die Zusammensetzung durch die Prozessbedingungen definiert ist. Es kann also gleichbleibende Produktqualität erzielt werden. Bei Erdöl basierten Kraftstoffen hat die Zusammensetzung des Rohöls einen deutlichen Einfluss. Nachteilig ist der relativ hohe Anteil an C3/C4 KWS und schweren C10 Aromaten. Der Durolgehalt im A10-Schnitt wurde nicht näher bestimmt. Mit dem verwendeten Prozess können Benzinspezifitäten (C4-C10) von 62 % (CO-Umsatz=43%) erreicht werden. 56 % (H<sub>2</sub>-Umsatz=23%) des umgesetzten Wasserstoffes konnte in Benzin gespeichert werden.

## Ausblick

Weitere Arbeiten sollten mehrere Anordnungen weiter untersuchen. Es wurde gezeigt, dass der trifunktionelle Katalysator eine Kopplung der Einzelreaktionsschritte erzeugte, trotz inhomogener Dispersion der Katalysatorkomponenten. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich die Verhältnisse der Einzelkomponenten während der Katalysatorherstellung variiert. Über den Einfluss der Formgebungsparameter, wie z.B.: Feuchtigkeitsgehalt und Energieeintrag während der Extrusion, kann die Homogenität des Katalysators möglicherweise verbessert werden.

Interessant wäre in diesem Zusammenhang auch die Bestimmung und Kontrolle des Dispersionsgrades der Aktivkomponenten, um einen Zusammenhang zwischen Katalysatorsynthese und Aktivität sowie Selektivität herstellen zu können. Auf diese Weise könnte analysiert werden, ob über die Dichte der sauren oder der Hydrierzentren Einfluss auf die Sättigung primär gebildeter Olefine und damit auf die Kettenabbruchreaktion genommen werden kann. Über die Kontrolle des Kettenabbruches kann die Produktverteilung in verschiedene C-Zahl Bereiche verschoben werden. Weiterhin sollte die Kupferoberfläche von trifunktionellen Ausbaukatalysatoren untersucht werden. Weitere Experimente könnten zeigen, ob über eine feine Verteilung der Cu-Partikel in der Zeolith-Bindermatrix ein Migrationswiderstand erzeugt werden kann, welcher das Partikelsintern abschwächt.

Weitere Ergebnisse dieser Arbeit zeigen einen deutlichen Einfluss von Wasserstoff auf Umsatz, Selektivität und Standzeit der KWS-Synthese am Zeolithen. Ein Wasserstoffumsatz wurde dabei nicht gemessen. Die Änderung der Selektivität kann nur teilweise durch das Dualzyklusmodell erklärt werden. Isotopenversuche mit Deuterium und MeOH könnten zu einem besseren Verständnis beitragen und untersuchen, ob ein Austausch des Wasserstoffes mit dem Kohlenwasserstoffpool stattfindet. Ferner existieren keine Vergleichsdaten zur Natur der KWS-Pool Spezies, für Katalysatoren, welche im

DMTG-Prozess mit Wasserstoff als Begleitgas eingesetzt wurden. Demnach wäre ein Aufschluss von Ausbaukatalysatoren und die Bestimmung der Kohlenwasserstoffspezies in den Poren interessant.

## 8 Conclusions and Outlook

With increasing contribution of renewable sources like sun and wind to the production of electrical current, the power supply is influenced by environmental factors like geographical location, season and daytime. This kind of dependence entails phases with oversupply, where the amount of produced current is exceeding the demand. The resulting excess energy needs to be stored to bridge the gap in phases of undersupply. Direct electrical storage of excess energy, e.g. using battery systems, suffers from low volumetric energy density, high loss rates and limited durability [3]. An alternative approach considers the production of hydrogen based on electrolysis and the subsequent storage via conversion into high value chemicals [4]. Gasoline is a potential energy carrier based on its high energy density, longterm stability and the existing infrastructure. High octance gasoline can be produced starting from synthesis gas via the intermediates methanol and dimethyl ether, within a large scale multi stage process [7, 8]. Energy and mobility sector could be coupled this way, which leads to enhanced flexibility.

Hydrogen from electrolysis could be added to CO rich synthesis gas (e.g. stemming from biomass) and stored via chemical conversion. The production of hydrogen is directly correlated to the fluctuating availability of sun and wind. However, large scale processes give a delayed response on severe changes of the hydrogen load in the feed, because of their dimensions, high mass capacity and intermediate separation units. As a consequence plant operation at non-defined process conditions could lead to a loss of control and endanger stable operation. Compact rig design gives way to a faster system response and is more suited for dynamic operations. Smaller rig design however requires the combination, re-design and/or removal of unit operations. An interesting option are small, truckable modules, that can be operated in remote areas, directly at wind- or solar power production facilities.

The present work investigates a single-stage gasoline synthesis starting from synthesis gas via the intermediates MeOH/DME at  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and H-ZSM-5/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  extrudates for chemical hydrogen storage. Different spatial catalyst arrangements have been tested to investigate the effect on reaction equilibria, activity and selectivity. With one selected arrangement a parameter study has been performed, varying the reaction

temperature, total pressure and feed composition. Over DMTG Co-Feed experiments with MeOH and H<sub>2</sub>, CO CO<sub>2</sub> the influence of these gases on the hydrocarbon synthesis has been examined.

Three different catalysts have been used as shaped extrudates, a CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the direct conversion of synthesis gas to DME, a H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the synthesis of hydrocarbons from MeOH/DME and a multifunctional CuO/ZnO/H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that combined all reaction steps on a single catalyst grain.

The experiments have revealed the feasibility for the production of single-stage gasoline starting from synthesis gas, without intermediate reprocessing steps, using mixed and stacked beds of Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. First experiments have been carried out with the most compact configuration, based on one vessel, running one temperature zone and a single pressure stage. The spatial catalyst arrangement and the reaction temperature have a dominant influence on conversion and selectivity. A physical mixture of both catalysts leads to the intermediate consumption of MeOH/DME to form hydrocarbons, based on the close contact of the different functions. Meeting the thermodynamic equilibrium was avoided and CO conversion far beyond the calculated equilibrium value could be achieved. Operating at 40 bar, 350°C, 60% v/v N<sub>2</sub> and a H<sub>2</sub>:CO molar ratio of two, a CO conversion of 42% was measured facing an equilibrium conversion of only 12%. In turn thermodynamic equilibrium conversion of CO was met running long residence times with stacked beds. Thereby CO only reacts at the CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the top layer.

A strong temperature influence on the activity of the different catalysts has been observed independently from the spatial arrangement. Hydrocarbons have been produced in a significant amount above a temperature of 300°C. At lower reaction temperatures only the intermediates DME, MeOH and CO<sub>2</sub> have been found in the effluent. The maximum gasoline selectivity (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbons) was measured to be 32% for the physical mixture ( $X_{CO} = 62\%$ ) and 27% ( $X_{CO} = 49\%$ ) for a stacked catalyst bed. The product distribution was pronounced by the presence of C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Alkanes running a physical catalyst mixture. Thereby the active copper from the CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provides hydrogenation activity, hence primarily formed olefines can be hydrogenated. In consequence chaingrowth to larger product molecules is interrupted and saturated species are dominating the product. With a quantity of 50% CO<sub>2</sub> was the major side product. CO<sub>2</sub> was formed by the WGS reaction, consuming water produced by the MeOH dehydration and gasoline synthesis, at the CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contact. Since temperatures above 300°C are necessary to provide the activity for the zeolite to form hydrocarbons, stacked bed processing suffers from low CO conversion due to the thermodynamic equilibri-

um. Sintering of active copper was found to start already at 270°C analyzing processed catalysts by nitrous oxide chemisorption experiments. Sintering is further reducing the overall activity of the Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, especially affecting the stacked bed arrangement. Furthermore the extensive formation of methane has been observed running stacked beds. Based on the results a single-stage gasoline synthesis using a physical mixture of CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates could provide an interesting option for the chemical hydrogen storage into LPG. The synthesis of a multifunctional CuO/ZnO/H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, that combines all functions on a single catalyst grain, further intensified the observed characteristics of the physical mixture. Operating this special catalyst at 40 bar, 350°C, 60 % v/v N<sub>2</sub> and a H<sub>2</sub>:CO molar ratio of two, a LPG selectivity of 26 % at a CO conversion of 72 % could be achieved. Co-Feed experiments of MeOH with synthesis gas and CO<sub>2</sub> should give an information about the influence of CO, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on the hydrocarbon synthesis at the H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The presence of hydrogen in the reaction leads to an enormous increase of MeOH/DME conversion (68 %) compared to a reference experiment with a MeOH/N<sub>2</sub> feed (42 %) at equal residence time, 310°C 40 bar and a MeOH content of 10,8 % v/v. However, a hydrogen consumption could not be measured. Furthermore an increase of LPG hydrocarbons at the expense of C<sub>9</sub> and C<sub>10</sub> aromatics has been observed. The selectivity of aliphatic C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> hydrocarbons was not affected by the co-feed of hydrogen, accordingly an influence on the chaingrowth based on alkylation of small olefins was not assumed. The selectivity shift of the LPG and aromatics content suggests an influence of hydrogen on the ring closure and aromatization reaction step, as well as hydride transfer. It is reported in the literature that hydrogen co-feed leads to the stabilization of olefins at zeolite acidic sites and a reduced aromatics formation during the cracking of 1-hexene [155]. Feeding an equimolar content of MeOH and hydrogen by replacing the latter partially with nitrogen, reproduced the reference experiments with a mixture of MeOH and pure nitrogen. No influence of hydrogen could be observed. Experiments of gasoline synthesis starting from CO and H<sub>2</sub>, using a stacked bed reactor setup, at equal reaction conditions for the zeolite bed and a H<sub>2</sub>:CO molar ratio of two, have shown the same MeOH/DME conversion and product distribution like with the co-feed experiments. However, the H<sub>2</sub>:DME molar ratio at the zeolite bed, operating with synthesis gas, was significantly lower (11,8 to 19,4). A further increase of the H<sub>2</sub>:CO molar feed ratio did not further affect the results.

Co-feed of CO and MeOH revealed the presence of carboxylic acids and their esters in the reactor effluent. Via the KOCH-mechanism a formation of those oxygenates is basically possible starting from both, MeOH and CO or olefins, CO and water. Thereby

an acetyl intermediate is produced in a first step and reacts consecutively by hydrolysis or esterification. Formation of carboxylic acids and esters is favored at high CO partial pressure and temperatures  $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  [156]. The formation of methyl acetate, trimethyl acetic acid and acetic acid is reported by the literature contacting H-ZSM-5 with mixtures of MeOH/DME or olefins/H<sub>2</sub>O and CO. With a retention time analysis in the GC, the mentioned components could be found in good agreement to the analytical standard. Higher homologues or isomers of acids and esters could also be formed. The maximum product selectivity of carboxylic acids and esters was measured to be 4,2 % ( $X_{\text{DME/MeOH}}=36\%$ ) for the co-feed experiments with CO. Starting from synthesis gas the selectivity of those side products was significantly lower (1,5 %,  $X_{\text{DME/MeOH}}=28\%$ ) and have only been observed running a H<sub>2</sub>:CO molar ratio of one. Hence by application of biomass based synthesis gases this side reaction may play a role. Co-feeding CO<sub>2</sub> has not shown changes in MeOH/DME conversion or selectivity.

The application of a sequential catalyst arrangement consisting of CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates running two individual temperature zones, was suited to meet both, high CO conversion as well as high gasoline selectivity and was therefore be picked to carry out a detailed parameter study for the purpose of chemical hydrogen storage. Both catalyst stages have been investigated separately as well as in sequence. The overall quantity of hydrogen, that can be stored in a one through operation, is governed by the synthesis gas conversion in the top layer. Each molecule of hydrogen, transferred into MeOH, can potentially be converted in the bottom layer (an additional hydrogen conversion at the H-ZSM-5, running the sequential reactor system, was not observed). High synthesis gas partial pressure and low reaction temperatures increased the DME formation and hence the hydrogen storage capacity. At 40 bar, 270 °C, 20 % v/v N<sub>2</sub> and a H<sub>2</sub>:CO molar ratio of two, 42 % of the fed hydrogen could be converted. Thereby MeOH was dehydrated *in-situ* almost entirely to DME. The product distribution consists predominantly of DME and CO<sub>2</sub> meeting the equilibrium carbon selectivity of 66 % and 33 % respectively. Declining temperature and increasing synthesis gas partial pressure shifted the MeOH:DME molar ratio to higher values. Accordingly, the catalyst was not active enough for the *in situ* dehydration. The water content increased at the expense of CO<sub>2</sub>. C1-C4 paraffins have been observed to increase operating the top layer DME direct synthesis at 40 bar, 290 °C, especially feeding strongly diluted synthesis gas into the top layer and running at extended residence times. The maximum C1-C4 selectivity was found to be 6 % (CO-conversion=30%) at 40 bar, 290°C, 80 % N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>:CO molar of 2. The reactor effluent leaving the top layer was fed without any intermediate processing directly into the gasoline synthesis layer. The inlet conditions at the gasoline



synthesis bed are governed by total pressure, inlet flow and inlet concentration from the upstream layer. The overall hydrocarbon product was categorized into gasoline fraction (total and premium cut), LPG and side products. The ratio between those fractions can be influenced by the reaction conditions, hence the quality of the produced gasoline can be adjusted.

Only if full conversion of MeOH/DME at the zeolite bed can be achieved, the entire hydrogen from the syngas conversion step can be stored into gasoline. With growing content of hydrocarbons along the gasoline synthesis bed, hydrocarbon follow-up reactions became dominant and influenced the product distribution. Hence the gasoline fraction can be shifted from an aliphatic pronounced cut to a gasoline fraction rich in aromatics. As side product from ring closure and aromatization, olefins will be saturated by hydride transfer and the LPG content of the product is increasing. An influence of the total pressure has not been observed within the tested range. However, the pressure increase led to the variation of both, inlet concentration and residence time in the gasoline synthesis bed. It was assumed that both effects are cancelling out each other, no overall effect on the results would be observable. The reactor temperature is the only parameter that can be adjusted independently from the first stage. With increasing temperature the production of short paraffins was improved by accelerating cracking of aliphatic hydrocarbons and aromatics side chains, accordingly lower alkylated aromatics have been found in the product at the expense of higher alkylated ones. The highest gasoline selectivity was achieved, running at 40 bar, 270°C (layer 1), 310°C (layer 2), 60 % v/v N<sub>2</sub> and a H<sub>2</sub>:CO molar ratio of 2.

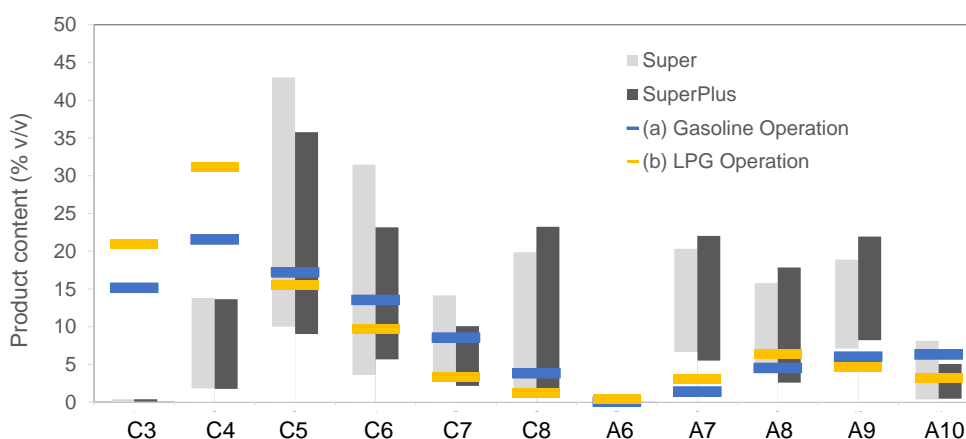


Abbildung 8.1: Comparison of the hydrocarbon composition of comm. winter gasoline with STG-gasoline (a) gasoline conditions 40 bar, 310°C, 4,6 % v/v DME, 2 gH-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und (b) LPG conditions 40 bar, 310°C, 4,6 % v/v DME, 4 gH-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



A comparison of the produced synthetic raw gasoline running the sequential stage setup with a commercial product of 14 German refineries (figure 8.1) revealed that the STG-gasoline meets the target range of the commercial product for C5 till C10 hydrocarbons [165]. Furthermore the high content of branched aliphatic hydrocarbons improves the octane number. The synthetic gasoline provides a very low benzene content. The German legal requirement of maximum 1 % benzene allowed for gasoline, because of its toxicity, will not be met with the synthetic product. The maximum benzene selectivity was measured to be 0,2 %. A general advantage of syngas based gasoline is the steady product quality. Motor fuels stemming from crude oil are strongly influenced by the nature of the feedstock.

## Outlook

This work has shown interesting results for chemical hydrogen storage in both, LPG and gasoline, therefore it could be interesting to pursue both approaches in parallel. The multifunctional catalyst has shown a coupling of all synthesis steps in spite of a non homogeneous distribution of the catalyst components. Within this work only the composition of the different ingredients has been varied. By influence of shaping parameters, like moisture content and energy input during the extrusion, the homogeneity of the catalyst possibly could be enhanced. The determination and control of the dispersion of the catalyst components would also be important to discuss the correlation between activity, selectivity and catalyst synthesis. Following this approach, the concentration of the acidic and hydrogenation sites may be influenced and the saturation of primarily formed olefins can be affected. Shifting the hydrocarbon distribution to a desired pattern would be highly desirable. Another interesting option is to investigate, if sintering, based on migration and agglomeration of active copper on the catalyst surface, can be slowed by influencing the grade of dispersion in the trifunctional contact.

This work has shown, that the presence of hydrogen significantly affects activity, selectivity and decay during the hydrocarbon synthesis at the zeolite. A hydrogen conversion however was not observed. The influence on the selectivity can only partially be explained by the dual cycle model. Isotope tracing experiments using deuterium and MeOH could help to understand, if the hydrogen is reacting with the hydrocarbon pool. No data about the nature of the pool species considering a catalyst processed with MeOH/DME and hydrogen was found in the literature. Dissolving the catalyst and analyzing the pool species could contribute to a better understanding of the phenomena induced by co-feed of hydrogen.

## 9 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### 9.1 Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$A_i$	$\text{pA} \cdot \text{s}, \mu\text{V} \cdot \text{s}$	Signalflächen im GC
$A_{\text{BET}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Katalysatoroberfläche nach dem BET-Modell
$A_{\text{Cu}}$	$\text{m}_{\text{Cu}}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Aktive Kupferoberfläche
$A_{\text{R}}$	$\text{m}^2$	Reaktorquerschnittsfläche
$B_0$	–	Bodenstein-Zahl
$C_{\text{Gas}}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Eduktkonzentration in der Gasphase
$C_{\text{Kat}}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Eduktkonzentration an der Katalysatoroberfläche
$c_{i,0}$	$\text{mol} \cdot \text{m}_{\text{N}}^{-3}$	Eintrittskonzentration der Komponente i
$c_{\text{Ox}}$	$\text{mol} \cdot \text{m}_{\text{N}}^{-3}$	Konzentration der Oxygenate MeOH und DME
$D_{\text{ax}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
$D_{\text{eff}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{\text{Knudsen}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Knudsen Diffusionskoeffizient
$D_{\text{Pore}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Poren Diffusionskoeffizient
$D_{12}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Binärer axialer Dispersionskoeffizient bei Reaktordruck
$D_{12}^{\text{id}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Binärer axialer Dispersionskoeffizient bei 1 bar
$d_{\text{Ex}}$	m	Durchmesser der Katalysatorextrudate
$d_{\text{p}}$	m	Geometrischer Partikeldurchmesser
$\bar{d}_{\text{p}}$	m	Mittlerer Partikeldurchmesser
$\bar{d}_{\text{Pore}}$	nm	Mittlerer Porendurchmesser
$d_{\text{Zyl}}$	m	Durchmesser des Extruder-Mantelrohres
$F_{\text{Geo}}$	$\text{m}^2$	Geometrische Katalysatoroberfläche
$f_{i,\text{Heptan}}$	–	Experimenteller Responsefaktor des Zwischenstandards
$f_{i,\text{Neopentan}}$	–	Experimenteller Responsefaktor der Komponente i im GC

$f_{i,th}$	–	Berechneter Responsefaktor der Komponente i im GC
$I_{FID}$	pA	Messstromstärke am FID
i	–	Komponentenlaufzahl
j	–	Reaktionslaufzahl
K	–	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante
$K_{y,p}$	–	Gleichgewichtskonstante n. dem Massenwirkungsgesetz
$k_m$	$m^3 \cdot (kg \cdot s)^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient
$k_V$	$s^{-1}$	Volumen bezogener Geschwindigkeitskoeffizient
L	m	Länge
$L_{Bett}$	m	Länge des Katalysatorbettes
$L_{Char}$	m	Charakteristische Länge
$\tilde{M}_i$	$g \cdot mol^{-1}$	Molare Masse des Stoffes i
m	g	Feststoffmasse
$m_{Kat}$	g	Katalysatormasse
n	–	Reaktionsordnung in Komponente i
$\dot{n}_i^0$	$mol \cdot min^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente i am Reaktoreintritt
$\dot{n}_i$	$mol \cdot min^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente i am Reaktorausritt
$P_{ax,Partikel}$	–	Axiale Peclet-Zahl für umströmte Partikel
$p_c$	bar	Kritischer Druck
$p_{Total}$	bar	Anlagendruck
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
$R_{S_{ij,C}}$	–	Kohlenstoffnormierte Reaktorselektivität der Reaktion j
$R_{S_{i,C}}^N$	–	Normierte Reaktorselektivität der Reaktion j
$R_{S_{ij,H}}$	–	Wasserstoffnormierte Reaktorselektivität der Reaktion j
$Re_{Partikel}$	–	Reynolds-Zahl für umströmte Partikel
$RMR_i$	–	Relative Molar Response
$r_p$	m	Porenradius
$Sc$	–	Schmitt-Zahl
$Sh$	–	Sherwood-Zahl
T	°C	Celsius-Temperatur
$T_{GC}$	°C	Temperatur des GC Ofens
$T_{max}$	°C	Maximaltemperatur

---

$T_R$	$^{\circ}\text{C}$	Reaktortemperatur
$T_{R,DME}$	$^{\circ}\text{C}$	Reaktortemperatur DME-Vorreaktor
$t_{GC}$	min	Methodenlaufzeit des GC
$t_H$	min	Haltezeit
$t_1, t_2$	min	Startzeitpunkte Lachgasadsorptionsmessung
$t_{end}$	min	Endzeitpunkt Lachgasadsorptionsmessung
$U_{WLD-aux}$	$\mu\text{V}$	Messspannung am WLD-aux
$U_{WLD-front}$	$\mu\text{V}$	Messspannung am WLD-front
$u_0$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit
$\dot{V}_{ges}$	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Gesamtvolumenstrom
$\dot{V}_{GC,i}$	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Volumenstrom über die GC Säule i
$\dot{V}_0$	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Eintrittsvolumenstrom unter Normbedingungen
$\dot{V}_0(p, T)$	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Eintrittsvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen
$v_D$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Molares Diffusionsvolumen
$Wz$	–	Weisz-Zahl
$X_i$	–	Umsatz der Komponente i
$X_{GGW,i}$	–	Gleichgewichtsumsatz der Komponente i
$X_{MeOH/DME}$	–	MeOH/DME-Summenumsatz
$x_{C,i}$	–	Massenbezogener Kohlenstoffgehalt
$y_{C,i}$	$\text{mol}_C / \text{mol}_C$	Kohlenstoffstrom bezogen auf eingesetzten Kohlenstoff
$y_{H,i}$	$\text{mol}_H / \text{mol}_H$	Wasserstoffstrom bezogen auf eingesetzten Wasserstoff
$y_i$	mol/mol	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
$z_{C_i}$	–	Kohlenstoffzahl der Komponente i
$z_{H_i}$	–	Wasserstoffzahl der Komponente i
$z_{O_i}$	–	Sauerstoffzahl der Komponente i

---

## 9.2 Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\beta$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient
$\Delta m_V$	%	Massenverlust während der Kalzinierung
$\Delta_R G^0$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Freie Bildungsenthalpie bei 298 K
$\Delta_R H^0$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Freie Reaktionsenthalpie bei 298 K
$\varepsilon_j$	–	Relative Volumenänderung der Reaktion j
$\zeta_{\text{Bett}}$	–	Porösität der Katalysatorschüttung
$\zeta_{\text{Kat}}$	–	Porösität des Katalysators
$\eta$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	Dynamische Viskosität
$\nu$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Kinematische Viskosität
$\nu_i$	–	Stöchiometrischer Faktor der Komponente i
$\rho$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Gasdichte
$\rho_{\text{Kat}}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Katalysatordichte
$\tau_{\text{mod}}$	$\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_N^{-3}$	Modifizierte Verweilzeit
$\phi$	–	Thiele-Modul
$\chi$	–	Tortuosität
$\omega$	–	Azentrischer Faktor

## 9.3 Konstanten

Symbol	Wert	Bezeichnung
$N_A$	$6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$	Avogadrokonstante
$N_{0,\text{Cu}}$	$5 \cdot 10^{18} \text{m}^{-2}$	Sauerstoffaufnahme pro Flächeneinheit Kupfer
$R$	$8,314 \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	Universelle Gaskonstante
$V_m$	$22,4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molares Volumen eines idealen Gases bei 1 bar, 273 K

## 9.4 Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
AO32-X	H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysator
BASF	Badische Anilin- und Sodafabrik
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
B(P)	Premium-Benzinfraktion
Bpd	Barrels per Day
B(T)	Total- Benzinfraktion
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CZ2A2	CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysator
CZ2A2/ZSM5-X	CuO/ZnO/H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysator
DME	Dimethylether
DMTG	Dimethylether/Methanol-to-Gasoline
ER	Elay-Rideal- Ansatz
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
GC	Gaschromatograph
HEC	Hydroxyethylcellulose
HMMC	Hexamethylmethylencyclohexadien
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
H-MOR	Mordenit (Zeolith) in der Wasserstoff-Form
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
IR	Infrarotspektrometer
KGW	Karlsruher Glastechnisches Werk
KNV	Katalytische Nachverbrennung
KWS	Kohlenwasserstoffe
LH	Langmuir Hinshelwood- Ansatz
LPG	Liquified Petroleum Gas
MeOH	Methanol

MFC	Massflowcontroller
MS	Molsieb
MTBE	Methyl-tert-butylether
MTH	Methanol-to-Hydrocarbons
MTG	Methanol-to-Gasoline
NP	Nebenprodukte
PFR	Plug Flow Reactor
REM	Rasterelektronenmikroskop
SA	Schwere Aromaten-Fraktion
STG	Syngas-to-Gasoline
TPA	Tetrapropylammoniumion
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
VWZ	Verweilzeit
WGSR	Wassergas-Shift Reaktion
WLD-front	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (primär)
WLD-aux	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (sekundär)
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil 5

---



# Literaturverzeichnis

- [1] BP - Statistical Review of World Energy, [www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html](http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html) (Letzter Zugriff: 05.11.2020).
- [2] J. Nitsch, T. Pregger, Y. Scholz, T. Naegler, M. Sterner, N. Gerhardt, A. von Oehsen, C. Pape, Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global, [www.dlr.de/tt/desktopdefault.aspx/tabid-2885/4422\\_read-15254](http://www.dlr.de/tt/desktopdefault.aspx/tabid-2885/4422_read-15254) (Letzter Zugriff: 05.11.2020).
- [3] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review, *Prog. Nat. Sci.* 19 (2009) 291–312. doi:10.1016/j.pnsc.2008.07.014.
- [4] DECHEMA Diskussionspapier - Überschussstrom nutzbar machen, [www.dechema.wordpress.com/2014/01/31/ueberschussstrom\\_1/](http://www.dechema.wordpress.com/2014/01/31/ueberschussstrom_1/) (Letzter Zugriff: 05.11.2020).
- [5] B. für Wirtschaft und Energie (BMWi), BMWI - Energiedaten: Gesamtausgabe, Stand Mai 2017, <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/Energiedaten/gesamtausgabe,did=476134.html> (Letzter Zugriff: 06.11.2018).
- [6] epexspot - Negative Strompreise, [www.epexspot.com/de/Unternehmen/grundlagen\\_des\\_stromhandels/negative\\_preise](http://www.epexspot.com/de/Unternehmen/grundlagen_des_stromhandels/negative_preise) (Letzter Zugriff: 06.11.2018).
- [7] C. D. Chang, A. J. Silvestri, The Conversion of Methanol and other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts, *J. Catal.* 47 (2) (1977) 249 – 259. doi:10.1016/0021-9517(77)90172-5.
- [8] C. D. Chang, The New Zealand Gas-to-Gasoline plant: An Engineering Tour de Force, *Catal. Today* 13 (1) (1992) 103 – 111. doi:10.1016/0920-5861(92)80190-X.
- [9] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, WILEY-VCH. doi:10.1002/14356007.a16\_465.
- [10] A. English, J. Rovner, J. Brown, S. Davies, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons. doi:10.1002/0471238961.1305200805140712.a01.

- [11] J. B. Hansen, P. E. Højlund Nielsen, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, WILEY-VCH (2008) 2920–2949. doi:10.1002/9783527610044.hetc0148.
- [12] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe: Wie Zeolith-Hohlräume und Porengröße die Produktselektivität bestimmen, *Angew. Chem.* 124 (24) (2012) 5910–5933. doi:10.1002/ange.201103657.
- [13] D. H. Bolton, Methanol Herstellung nach dem Niederdruck-Verfahren der ICI, *Chem. Ing. Tech.* 41 (3) (1969) 129–134. doi:10.1002/cite.330410313.
- [14] B. Denise, R. Sneed, B. Beguin, O. Cherifi, Supported Copper Catalysts in the Synthesis of Methanol: N<sub>2</sub>O-Titrations, *Appl. Catal.* 30 (2) (1987) 353 – 363. doi:10.1016/S0166-9834(00)84125-1.
- [15] A. Bridgewater, M. Wainwright, D. Young, A Comparison of Raney Copper-Zinc and Coprecipitated Copper-Zinc-Aluminium Oxide Methanol Synthesis Catalysts, *Appl. Catal.* 28 (1986) 241 – 253. doi:10.1016/S0166-9834(00)82508-7.
- [16] T. Fleisch, R. Mieville, Studies on the Chemical State of Cu during Methanol Synthesis, *J. Catal.* 90 (1) (1984) 165 – 172. doi:10.1016/0021-9517(84)90099-X.
- [17] W. Pan, R. Cao, D. Roberts, G. Griffin, Methanol Synthesis Activity of CuZnO Catalysts, *J. Catal.* 114 (2) (1988) 440 – 446. doi:10.1016/0021-9517(88)90047-4.
- [18] P. Rasmussen, M. Kazuta, I. Chorkendorff, Synthesis of Methanol from a Mixture of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on Cu(100), *Surf. Sci.* 318 (3) (1994) 267 – 280. doi:10.1016/0039-6028(94)90101-5.
- [19] G. Chinchin, K. Waugh, D. Whan, The Activity and State of the Copper Surface in Methanol Synthesis Catalysts, *Appl. Catal.* 25 (1) (1986) 101 – 107. doi:10.1016/S0166-9834(00)81226-9.
- [20] K. Waugh, Methanol Synthesis, *Catal. Today* 15 (1) (1992) 51 – 75. doi:10.1016/0920-5861(92)80122-4.
- [21] P. K. Frolich, M. R. Fenske, P. S. Taylor, C. A. Southwick, Catalysts for the Formation of Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen: II—Synthesis of Methanol with Catalysts Composed of Copper and Zinc, *Ind. Eng. Chem.* 20 (12) (1928) 1327–1330. doi:10.1021/ie50228a016.
- [22] K. Klier, Methanol Synthesis, *Adv. Catal.* 31 (1982) 243–313. doi:10.1016/S0360-0564(08)60455-1.

- [23] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts, *Science* 336 (6083) (2012) 893–897. doi:10.1126/science.1219831.
- [24] R. Schlögl, Heterogene Katalysatoren - Fundamental betrachtet, *Ancead* 127 (11) (2015) 3195–3592. doi:10.1002/ange.201410738.
- [25] B. S. Clausen, J. Schiøtz, L. Gråbæk, C. V. Ovesen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, H. Topsøe, Wetting/ Non-Wetting Phenomena during Catalysis: Evidence from in situ on-line EXAFS Studies of Cu-Based Catalysts, *Top. Catal.* 1 (3) (1994) 367–376. doi:10.1007/BF01492289.
- [26] J. Nakamura, Y. Choi, T. Fujitani, On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts, *Top. Catal.* 22 (3) (2003) 277–285. doi:10.1023/A:1023588322846.
- [27] J. Skrzypek, M. Lachowska, H. Moroz, Kinetics of Methanol Synthesis over Commercial Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 46 (11) (1991) 2809 – 2813. doi:10.1016/0009-2509(91)85150-V.
- [28] A. Y. Rozovskii, G. I. Lin, Fundamentals of Methanol Synthesis and Decomposition, *Top. Catal.* 22 (3) (2003) 137–150. doi:10.1023/A:1023555415577.
- [29] G. Chinchin, P. Denny, D. Parker, M. Spencer, D. Whan, Mechanism of Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> Mixtures over Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts: use of 14C-labelled Reactants, *Appl. Catal.* 30 (2) (1987) 333 – 338. doi:10.1016/S0166-9834(00)84123-8.
- [30] G. Graaf, E. Stamhuis, A. Beenackers, Kinetics of Low-Pressure Methanol Synthesis, *Chem. Eng. Sci.* 43 (12) (1988) 3185 – 3195. doi:10.1016/0009-2509(88)85127-3.
- [31] J. F. Edwards, G. Schrader, *In situ* Fourier Transform Infrared Study of Methanol Synthesis on Mixed Metal Oxide Catalysts, *J. Catal.* 94 (1) (1985) 175 – 186. doi:10.1016/0021-9517(85)90093-4.
- [32] S. Bailey, G. F. Froment, J. W. Snoeck, K. C. Waugh, A DRIFTS Study of the Morphology and Surface Adsorbate Composition of an Operating Methanol Synthesis Catalyst, *Catal. Lett.* 30 (1) (1994) 99–111. doi:10.1007/BF00813676.
- [33] J. Saussey, J. Lavalley, An *in situ* FT-IR Study of Adsorbed Species on a Cu – ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Methanol Catalyst under 1 MPa Pressure and at 525 K: Effect of the H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> Feed Stream Composition, *J. Mol. Catal.* 50 (3) (1989) 343 – 353. doi:10.1016/0304-5102(89)80290-1.

- [34] Q. Sun, C.-W. Liu, W. Pan, Q.-M. Zhu, J.-F. Deng, *In situ* IR Studies on the Mechanism of Methanol Synthesis over an Ultrafine Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.* 171 (2) (1998) 301 – 308. doi:10.1016/S0926-860X(98)00096-9.
- [35] S.-i. Fujita, M. Usui, E. Ohara, N. Takezawa, Methanol Synthesis from Carbon Dioxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO Catalyst. Role of Methoxide Species formed on ZnO Support, *Catal. Lett.* 13 (4) (1992) 349–358. doi:10.1007/BF00765037.
- [36] E. Ramaroson, R. Kieffer, A. Kiennemenn, Reaction of CO-H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> on Copper-zinc Catalysts Promoted by Metal Oxides of Groups III and IV, *Appl. Catal.* 4 (3) (1982) 281 – 286. doi:10.1016/0166-9834(82)80111-5.
- [37] K. Klier, Catalytic Chemistry of Low Alcohol Synthesis - Following R. B. Anderson's Lead, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 19 (1984) 439–455. doi:10.1016/S0167-2991(09)60128-2.
- [38] H. T. Luk, C. Mondelli, D. C. Ferré, J. A. Stewart, J. Pérez-Ramírez, Status and Prospects in Higher Alcohols Synthesis from Syngas, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1358–1426. doi:10.1039/C6CS00324A.
- [39] G. Chinchén, P. Denny, J. Jennings, M. Spencer, K. Waugh, Synthesis of Methanol: Part 1. Catalysts and Kinetics, *Appl. Catal.* 36 (1988) 1 – 65. doi:10.1016/S0166-9834(00)80103-7.
- [40] M. V. Twigg, M. S. Spencer, Deactivation of Copper Metal Catalysts for Methanol Decomposition, Methanol Steam Reforming and Methanol Synthesis, *Top. Catal.* 22 (3) (2003) 191–203. doi:10.1023/A:1023567718303.
- [41] M. V. Twigg, M. S. Spencer, Deactivation of Supported Copper Metal Catalysts for Hydrogenation Reactions, *Appl. Catal. A:Gen.* 212 (1) (2001) 161 – 174, catalyst Deactivation. doi:10.1016/S0926-860X(00)00854-1.
- [42] M. Müller, U. Hübsch, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, WILEY-VCH.
- [43] J. Ereña, R. Garoña, J. M. Arandes, A. T. Aguayo, J. Bilbao, Direct Synthesis of Dimethyl Ether From (H<sub>2</sub>+CO) and (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) Feeds. Effect of Feed Composition, *Int. J. Chem. React. Eng.* 3 (1) (2005) 1295 – 1312. doi:10.2202/1542-6580.1295.
- [44] M. Marchionna, R. Patrini, D. Sanfilippo, G. Migliavacca, Fundamental Investigations on Dimethyl ether (DME) as LPG Substitute or Make-up for Domestic uses, *Fuel Process. Technol.* 89 (12) (2008) 1255 – 1261. doi:10.1016/j.fuproc.2008.07.013.

- [45] R. Anggarani, C. S. Wibowo, D. Rulianto, Application of Dimethyl Ether as LPG Substitution for Household Stove, *Enrgy. Proced.* 47 (2014) 227 – 234. doi: 10.1016/j.egypro.2014.01.218.
- [46] T. Fleisch, A. Basu, R. Sills, Introduction and Advancement of a New Clean Global Fuel: The Status of DME Developments in China and Beyond, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 9 (2012) 94 – 107. doi:10.1016/j.jngse.2012.05.012.
- [47] T. A. Semelsberger, R. L. Borup, H. L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an Alternative Fuel, *J. Power Sources* 156 (2) (2006) 497 – 511. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.082.
- [48] T. Patten, J. McWha, Dimethyl Ether Fuel Literature Review, National Research Council Canada. Automotive and Surface Transportation, Publications Archive (2015) 497 – 511doi:10.4224/23000192.
- [49] J. J. Spivey, Review: Dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction, *Chem. Eng. Commun.* 110 (1) (1991) 123–142. doi:10.1080/00986449108939946.
- [50] J. Topp-Jorgensen, Process for the Preparation of Catalysts for use in Ether Synthesis, US Patent No. 4,536,485.
- [51] V. Vishwanathan, H.-S. Roh, J.-W. Kim, K.-W. Jun, Surface Properties and Catalytic Activity of TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides in Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether, *Catal. Lett.* 96 (1) (2004) 23–28. doi:10.1023/B:CATL.0000029524.94392.9f.
- [52] J. Khom-in, P. Prasertdam, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong, Dehydration of Methanol to Dimethyl ether over Nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Mixed  $\gamma$ - and  $\chi$ -Crystalline Phases, *Catal. Commun.* 9 (10) (2008) 1955 – 1958. doi:10.1016/j.catcom.2008.03.009.
- [53] W. Reschetilowski, Einführung in die Heterogene Katalyse, Katalysatorklassifizierung, -vorauswahl und -präparation, Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [54] Zeolithe, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-26-00214> (Letzter Zugriff: 05.11.2020).
- [55] Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, J. Shen, Surface Acidity and the Dehydration of Methanol to Dimethyl ether, *Thermochim. Acta* 434 (1) (2005) 22 – 26. doi: 10.1016/j.tca.2004.12.023.
- [56] M. Xu, J. H. Lunsford, D. Goodman, A. Bhattacharyya, Synthesis of Dimethyl ether (DME) from Methanol over Solid-Acid Catalysts, *Appl. Catal. A:Gen.* 149 (2) (1997) 289 – 301. doi:10.1016/S0926-860X(96)00275-X.

- [57] S. D. Kim, S. C. Baek, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, M. J. Kim, I. S. Yoo, Effect of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content on Catalytic Performance of Modified ZSM-5 for Dehydration of Crude Methanol to Dimethyl ether, *Appl. Catal. A:Gen.* 309 (1) (2006) 139 – 143. doi:10.1016/j.apcata.2006.05.008.
- [58] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl ether (DME) over Solid-Acid Catalysts, *Catal. Commun.* 6 (2) (2005) 147 – 152. doi:10.1016/j.catcom.2004.11.012.
- [59] K.-W. Jun, H.-S. Lee, H.-S. Rho, S.-E. Park, Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether (DME) over Solid Acid Catalysts, *Bull. Korean Chem. Soc.* 23 (6) (2002) 803 – 807. doi:10.5012/bkcs.2002.23.6.803.
- [60] M. Mollavali, F. Yaripour, H. Atashi, S. Sahebdehfar, Intrinsic Kinetics Study of Dimethyl Ether Synthesis from Methanol on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (9) (2008) 3265–3273. doi:10.1021/ie800051h.
- [61] E. Brunner, H. Ernst, D. Freude, T. Fröhlich, M. Hunger, H. Pfeifer, Magic-Angle-Spinning NMR Studies of Acid Sites in Zeolite H-ZSM-5, *J. Catal.* 127 (1) (1991) 34 – 41. doi:10.1016/0021-9517(91)90206-J.
- [62] C. S. Triantafyllidis, A. G. Vlessidis, L. Nalbandian, N. P. Evmiridis, Effect of the Degree and Type of the Dealumination Method on the Structural, Compositional and Acidic Characteristics of H-ZSM-5 Zeolites, *Micropor. Mesopor. Mat.* 47 (2) (2001) 369 – 388. doi:10.1016/S1387-1811(01)00399-7.
- [63] T. Takeguchi, K. ichi Yanagisawa, T. Inui, M. Inoue, Effect of the Property of Solid Acid upon Syngas-to-Dimethyl ether Conversion on the Hybrid Catalysts Composed of Cu–Zn–Ga and Solid Acids, *Appl. Catal. A:Gen.* 192 (2) (2000) 201 – 209. doi:10.1016/S0926-860X(99)00343-9.
- [64] J. R. Jain, C. Pillai, Catalytic Dehydration of Alcohols over Alumina: Mechanism of Ether Formation, *J. Catal.* 9 (4) (1967) 322 – 330. doi:10.1016/0021-9517(67)90260-6.
- [65] D. Kalló, H. Knözinger, Zur Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid. V. Mitt. über Kinetik und Mechanismus der Äther-Bildung aus Methanol, *Chem. Ing. Techn.* 39 (11) (1967) 676–680. doi:10.1002/cite.330391108.
- [66] J. Bandiera, C. Naccache, Kinetics of Methanol Dehydration on Dealuminated H-Mordenite: Model with Acid and Basic Active Centres, *Appl. Catal.* 69 (1) (1991) 139 – 148. doi:10.1016/S0166-9834(00)83297-2.
- [67] L. Kubelková, J. Nováková, K. Nedomová, Reactivity of Surface Species on Zeolites in Methanol Conversion, *J. Catal.* 124 (2) (1990) 441 – 450. doi:10.1016/0021-9517(90)90191-L.



- [68] J. E. Dabrowski, J. B. Butt, H. Bliss, Monte Carlo Simulation of a Catalytic Surface: Activity and Selectivity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Dehydration, *J. Catal.* 18 (3) (1970) 297 – 313. doi:10.1016/0021-9517(70)90324-6.
- [69] J. Parera, N. Figoli, Active Sites and Mechanisms of Dehydration of Methanol and Methylation of Methylaniline on Alumina and on Silica-Alumina, *J. Catal.* 14 (4) (1969) 303 – 310. doi:10.1016/0021-9517(69)90320-0.
- [70] U.S. Energy Information Administration - Global Transportation Energy Consumption: Examination of Scenarios to 2040 using ITEDD, [www.eia.gov/analysis/studies/transportation/scenarios/](http://www.eia.gov/analysis/studies/transportation/scenarios/) (Letzter Zugriff: 05.11.2020).
- [71] C. R. Morgan, J. P. Warner, S. Yurchak, Gasoline from Alcohols, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1) (1981) 185–190. doi:10.1021/i300001a028.
- [72] E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. van Hooff, B. P. Spekman, J. C. Védrine, C. Naccache, Elucidation of the Mechanism of Conversion of Methanol and Ethanol to Hydrocarbons on a new Type of Synthetic Zeolite, *J. Catal.* 53 (1) (1978) 40 – 55. doi:10.1016/0021-9517(78)90006-4.
- [73] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Zeolite H-ZSM-5: On the Origin of the Olefinic Species, *J. Catal.* 249 (2) (2007) 195 – 207. doi:10.1016/j.jcat.2007.04.006.
- [74] C. D. Chang, Hydrocarbons from Methanol, *Catal. Rev.* 25 (1) (1983) 1–118. doi:10.1080/01614948308078874.
- [75] U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, Mechanistic Insight into the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction, *Catal. Today* 106 (1) (2005) 108 – 111. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.135.
- [76] W. Song, J. F. Haw, J. B. Nicholas, C. S. Heneghan, Methylbenzenes Are the Organic Reaction Centers for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (43) (2000) 10726–10727. doi:10.1021/ja002195g.
- [77] H. Schulz, “Coking” of Zeolites During Methanol Conversion: Basic Reactions of the MTO-, MTP- and MTG Processes, *Catal. Today* 154 (3) (2010) 183 – 194. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.012.
- [78] J. Freiding, Extrusion von technischen ZSM-5 Kontakten und ihre Anwendung im MTO-Prozess, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2009).
- [79] B. Vora, T. Marker, P. Barger, H. Nilsen, S. Kvisle, T. Fuglerud, Economic Route for Natural Gas Conversion to Ethylene and Propylene, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 87 – 98. doi:10.1016/S0167-2991(97)80321-7.



- [80] W. Song, D. M. Marcus, H. Fu, J. O. Ehresmann, J. F. Haw, An Oft-Studied Reaction That May Never Have Been: Direct Catalytic Conversion of Methanol or Dimethyl Ether to Hydrocarbons on the Solid Acids HZSM-5 or SAPO-34, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (15) (2002) 3844–3845. doi:10.1021/ja016499u.
- [81] R. Dessau, R. LaPierre, On the Mechanism of Methanol Conversion to Hydrocarbons over HZSM-5, *J. Catal.* 78 (1) (1982) 136 – 141. doi:10.1016/0021-9517(82)90292-5.
- [82] T. Mole, J. A. Whiteside, D. Seddon, Aromatic Co-Catalysis of Methanol Conversion over Zeolite Catalysts, *J. Catal.* 82 (2) (1983) 261 – 266. doi:10.1016/0021-9517(83)90192-6.
- [83] T. Mole, G. Bett, D. Seddon, Conversion of Methanol to Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolite: An Examination of the Role of Aromatic Hydrocarbons using <sup>13</sup>Carbon- and Deuterium-Labeled Feeds, *J. Catal.* 84 (2) (1983) 435 – 445. doi:10.1016/0021-9517(83)90014-3.
- [84] N. Chen, W. Reagan, Evidence of Autocatalysis in Methanol to Hydrocarbon Reactions over Zeolite Catalysts, *J. Catal.* 59 (1) (1979) 123 – 129. doi:10.1016/S0021-9517(79)80050-0.
- [85] S. Kolboe, Methanol Reactions on ZSM-5 and Other Zeolite Catalysts: Autocatalysis and Reaction Mechanism, *Acta Chem. Scand.* 40A (1986) 711–713. doi:10.3891/acta.chem.scand.40a-0711.
- [86] I. M. Dahl, S. Kolboe, On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: 2. Isotopic Labeling Studies of the Co-reaction of Propene and Methanol, *J. Catal.* 161 (1) (1996) 304 – 309. doi:10.1006/jcat.1996.0188.
- [87] C. D. Chang, Unpublished data - Hydrocarbons from Methanol, *Catal. Rev.* 25 (1) (1983) 56. doi:10.1080/01614948308078874.
- [88] I. M. Dahl, S. Kolboe, On the Reaction Mechanism for Propene Formation in the MTO Reaction over SAPO-34, *Catal. Lett.* 20 (3) (1993) 329–336. doi:10.1007/BF00769305.
- [89] I. Dahl, S. Kolboe, On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: I. Isotopic Labeling Studies of the Co-Reaction of Ethene and Methanol, *J. Catal.* 149 (2) (1994) 458 – 464. doi:10.1006/jcat.1994.1312.
- [90] S. Kolboe, Methanol Reactions on ZSM-5 and Other Zeolite Catalysts: Autocatalysis and Reaction Mechanism, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 36 (1988) 189 – 193. doi:10.1016/S0167-2991(09)60512-7.

- [91] M. Bjørgen, F. Joensen, K.-P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle, The Mechanisms of Ethene and Propene Formation from Methanol over High Silica H-ZSM-5 and H-Beta, *Catal. Today* 142 (1) (2009) 90–97. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.015.
- [92] B. Arstad, S. Kolboe, The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (33) (2001) 8137–8138. doi:10.1021/ja010668t.
- [93] B. Arstad, S. Kolboe, Methanol-to-Hydrocarbons Reaction over SAPO-34. Molecules Confined in the Catalyst Cavities at short Time on Stream, *Catal. Lett.* 71 (3) (2001) 209–212. doi:10.1023/A:1009034600533.
- [94] A. Sassi, M. A. Wildman, H. J. Ahn, P. Prasad, J. B. Nicholas, J. F. Haw, Methylbenzene Chemistry on Zeolite HBeta: Multiple Insights into Methanol-to-Olefin Catalysis, *J. Phys. Chem. B* 106 (9) (2002) 2294–2303. doi:10.1021/jp013392k.
- [95] A. Sassi, M. A. Wildman, J. F. Haw, Reactions of Butylbenzene Isomers on Zeolite HBeta: Methanol-to-Olefins Hydrocarbon Pool Chemistry and Secondary Reactions of Olefins, *J. Phys. Chem. B* 106 (34) (2002) 8768–8773. doi:10.1021/jp020811k.
- [96] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Svelle, S. Kolboe, Conversion of Methanol to Hydrocarbons: The Reactions of the Heptamethylbenzenium Cation over Zeolite H-Beta, *Catal. Lett.* 93 (1) (2004) 37–40. doi:10.1023/B:CATL.0000016945.28495.f0.
- [97] M. Bjørgen, U. Olsbye, D. Petersen, S. Kolboe, The Methanol-to-Hydrocarbons Reaction: Insight into the Reaction Mechanism from [12C]Benzene and [13C]Methanol Coreactions over Zeolite H-Beta, *J. Catal.* 221 (1) (2004) 1–10. doi:10.1016/S0021-9517(03)00284-7.
- [98] S. Svelle, M. Bjørgen, S. Kolboe, D. Kuck, M. Letzel, U. Olsbye, O. Sekiguchi, E. Uggerud, Intermediates in the Methanol-to-hydrocarbons (MTH) Reaction: A Gas Phase Study of the Unimolecular Reactivity of Multiply Methylated Benzenium Cations, *Catal. Lett.* 109 (1) (2006) 25–35. doi:10.1007/s10562-006-0052-8.
- [99] J. Li, Y. Wei, J. Chen, P. Tian, X. Su, S. Xu, Y. Qi, Q. Wang, Y. Zhou, Y. He, Z. Liu, Observation of heptamethylbenzenium cation over sa-po-type molecular sieve dnl-6 under real mto conversion conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2) (2012) 836–839. doi:10.1021/ja209950x.
- [100] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis, *Acc. Chem. Res.* 36 (5) (2003) 317–326. doi:10.1021/ar020006o.

- [101] Øyvind Mikkelsen, P. O. Rønning, S. Kolboe, Use of Isotopic Labeling for Mechanistic Studies of the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction. Methylation of Toluene with Methanol over H-ZSM-5, H-Mordenite and H-Beta, *Micropor. Mesopor. Mat.* 40 (1) (2000) 95 – 113. doi:10.1016/S1387-1811(00)00245-6.
- [102] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjørgen, Conversion of Methanol into Hydrocarbons over Zeolite H-ZSM-5: Ethene Formation is Mechanistically separated from the Formation of Higher Alkenes, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (46) (2006) 14770–14771. doi:10.1021/ja065810a.
- [103] W. Song, H. Fu, J. F. Haw, Supramolecular Origins of Product Selectivity for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (20) (2001) 4749–4754. doi:10.1021/ja0041167.
- [104] S. Teketel, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, Selectivity Control Through Fundamental Mechanistic Insight in the Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.* 136 (1) (2010) 33 – 41. doi:10.1016/j.micromeso.2010.07.013.
- [105] J. Abbot, B. W. Wojciechowski, Catalytic cracking and skeletal isomerization of n-hexene on zsm-5 zeolite, *Can. J. Chem. Eng.* 63 (3) (1985) 451–461. doi:10.1002/cjce.5450630314.
- [106] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Kolboe, Coke Precursor Formation and Zeolite Deactivation: Mechanistic Insights from Hexamethylbenzene Conversion, *J. Catal.* 215 (2003) 30–44. doi:10.1016/S0021-9517(02)00050-7.
- [107] M. Bjørgen, S. Akyalcin, U. Olsbye, S. Benard, S. Kolboe, S. Svelle, Methanol to Hydrocarbons over Large Cavity Zeolites: Toward a Unified Description of Catalyst Deactivation and the Reaction Mechanism, *J. Catal.* 275 (2010) 170 – 180. doi:10.1016/j.jcat.2010.08.001.
- [108] H.-J. Arpe, *Basisprodukte der industriellen Synthese*, WILEY-VCH, Weinheim, 2007, pp. 36–37.
- [109] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H. Wernicke, *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 2014.
- [110] JGC - DME Prozesstechnologie, [http://www.jgc.com/en/02\\_business/03\\_tech\\_innovation/01\\_gas\\_petro\\_chemi/dme.html](http://www.jgc.com/en/02_business/03_tech_innovation/01_gas_petro_chemi/dme.html) (Letzter Zugriff: 29.10.2020).
- [111] TOYO - DME Prozesstechnologie, <https://www.toyo-eng.com/jp/en/products/energy/dme/> (Letzter Zugriff: 29.10.2020).
- [112] K. Fujimoto, K. Asami, T. Shikada, H.-o. Tominaga, Selective Synthesis of Dimethyl ether from Synthesis Gas, *Chem. Lett.* 13 (12) (1984) 2051–2054. doi:10.1246/cl.1984.2051.

- [113] J.-L. Li, X.-G. Zhang, T. Inui, Improvement in the Catalyst Activity for Direct Synthesis of Dimethyl ether from Synthesis Gas Through Enhancing the Dispersion of CuO/ZnO $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Hybrid Catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 147 (1) (1996) 23 – 33. doi:10.1016/S0926-860X(96)00208-6.
- [114] J. W. Jung, Y. J. Lee, S. H. Um, P. J. Yoo, D. H. Lee, K.-W. Jun, J. W. Bae, Effect of Copper Surface Area and Acidic Sites to Intrinsic Catalytic Activity for Dimethyl Ether Synthesis from Biomass-derived Syngas, *Appl. Catal. B: Environ.* 126 (2012) 1 – 8. doi:10.1016/j.apcatb.2012.06.026.
- [115] M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, M. Döring, Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Carbon-Monoxide-rich Synthesis Gas: Influence of Dehydration Catalysts and Operating Conditions, *Fuel Processing Technol.* 92 (8) (2011) 1466 – 1474. doi:10.1016/j.fuproc.2011.03.007.
- [116] J. Erena, I. Sierra, M. Olazar, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, Deactivation of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in the Synthesis of Dimethyl Ether, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (7) (2008) 2238–2247. doi:10.1021/ie071478f.
- [117] M.-H. Huang, H.-M. Lee, K.-C. Liang, C.-C. Tzeng, W.-H. Chen, An Experimental Study on Single-Step Dimethyl Ether (DME) Synthesis from Hydrogen and Carbon Monoxide under Various Catalysts, *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (39) (2015) 13583 – 13593. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.168.
- [118] V. M. Lebarbier, R. A. Dagle, L. Kovarik, J. A. Lizarazo-Adarme, D. L. King, D. R. Palo, Synthesis of Methanol and Dimethyl Ether from Syngas over Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2116–2127. doi:10.1039/C2CY20315D.
- [119] J. W. Jung, Y. J. Lee, S. H. Um, P. J. Yoo, D. H. Lee, K.-W. Jun, J. W. Bae, Effect of Copper Surface Area and Acidic Sites to Intrinsic Catalytic Activity for Dimethyl Ether Synthesis from Biomass-derived Syngas, *Appl. Catal. B: Environ.* 126 (2012) 1 – 8. doi:10.1016/j.apcatb.2012.06.026.
- [120] G. Moradi, J. Ahmadpour, M. Nazari, F. Yaripour, Effects of Feed Composition and Space Velocity on Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (20) (2008) 7672–7679. doi:10.1021/ie800888z.
- [121] A. García-Trenco, A. Vidal-Moya, A. Martínez, Study of the Interaction Between Components in Hybrid CuZnAl/HZSM-5 Catalysts and its Impact in the Syngas-to-DME Reaction, *Catal. Today* 179 (1) (2012) 43 – 51. doi:10.1016/j.cattod.2011.06.034.
- [122] W. Ding, M. Klumpp, S. Lee, S. Reuß, S. A. Al-Thabaiti, P. Pfeifer, W. Schwieger, R. Dittmeyer, Simulation of one-stage dimethyl ether synthesis over a core-shell catalyst, *Chem. Ing. Tech.* 87 (6) (2015) 702–712.

- [123] G. Baracchini, M. Klumpp, P. Arnold, R. Dittmeyer, Structured catalysts for the direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: A comparison of core@shell versus hybrid catalyst configuration, *Catal. Today* 342 (2020) 46 – 58. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.016>.
- [124] K. Ng, D. Chadwick, B. Toseland, Kinetics and Modelling of Dimethyl Ether Synthesis from Synthesis Gas, *Chem. Eng. Sci.* 54 (15) (1999) 3587 – 3592. doi:10.1016/S0009-2509(98)00514-4.
- [125] Y. Zhu, S. Wang, X. Ge, Q. Liu, Z. Luo, K. Cen, Experimental Study of Improved Two Step Synthesis for DME Production, *Fuel Processing Technol.* 91 (4) (2010) 424 – 429. doi:10.1016/j.fuproc.2009.05.001.
- [126] G. R. Moradi, R. Ghanei, F. Yaripour, Determination of the Optimum Operating Conditions for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas, *Int. J. Chem. React. Eng.* 5 (1) (2007) A14. doi:10.2202/1542-6580.1295.
- [127] A. C. Sofianos, M. S. Scurrall, Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl ether over Bifunctional Catalytic Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (11) (1991) 2372–2378. doi:10.1021/ie00059a002.
- [128] M. Stiefel, Dimethylether-Direktsynthese aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2010).
- [129] X. D. Peng, A. W. Wang, B. A. Toseland, P. J. A. Tijm, Single-step syngas-to-dimethyl ether processes for optimal productivity, minimal emissions, and natural gas-derived syngas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (11) (1999) 4381–4388. doi:10.1021/ie9901269.
- [130] J. Ereña, R. Garoña, J. M. Arandes, A. T. Aguayo, J. Bilbao, Modification of HZSM-5 and CuO/ZnO $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Formaldehyde and Its Application in the Synthesis of Dimethyl Ether from Syn-gas, *Bull. Korean. Chem. Soc.* 23 (8) (2002) 1103–1105. doi:10.5012/bkcs.2002.23.8.1103.
- [131] A. T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, Deactivation and Regeneration of Hybrid Catalysts in the Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas and CO<sub>2</sub>, *Catal. Today* 106 (1) (2005) 265 – 270. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.144.
- [132] R. A. Dagle, J. A. Lizarazo-Adarme, V. L. Dagle, M. J. Gray, J. F. White, D. L. King, D. R. Palo, Syngas Conversion to Gasoline-range Hydrocarbons over Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZSM-5 Composite Catalyst System, *Fuel Process. Technol.* 123 (2014) 65 – 74. doi:10.1016/j.fuproc.2014.01.041.
- [133] R. A. Comelli, N. S. Figoli, Synthesis of Hydrocarbons from Syngas using Mixed Zinc-Chromium Oxides: Amorphous Silica-Alumina Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (11) (1993) 2474–2477. doi:10.1021/ie00023a005.

- [134] F. Simard, U. Sedran, J. Sepúlveda, N. Fígoli, H. D. Lasa, ZnO – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM-5 Catalyst with very low Zn/Cr Ratio for the Transformation of Synthesis Gas to Hydrocarbons, *Appl. Catal. A:Gen* 125 (1995) 81–98. doi:10.1016/0926-860X(94)00275-4.
- [135] J. Ereña, J. M. Arandes, J. Bilbao, A. T. Aguayo, H. I. de Lasa, Study of Physical Mixtures of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZSM – 5 Catalysts for the Transformation of Syngas into Liquid Hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (4) (1998) 1211–1219. doi:10.1021/ie970568p.
- [136] J. Ereña, J. M. Arandes, J. Bilbao, M. Olazar, H. I. de Lasa, Effect of the Operating Conditions on the Conversion of Syngas into Liquid Hydrocarbons over a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZnO/ZSM5 Bifunctional Catalyst, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 190–196. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199806)72:2<190::AID-JCTB895>3.0.CO;2-8.
- [137] C. Wang, D. Zhang, C. Fang, Q. Ge, H. Xu, Synthesis of Gasoline from Syngas in a Dual Layer Catalyst System, *Fuel* 134 (2014) 11 – 16. doi:10.1016/j.fuel.2014.05.045.
- [138] K. Fujimoto, K. Asami, H. Saima, T. Shikada, H. Tominaga, Two-stage Reaction System for Synthesis Gas Conversion to Gasoline, *Ind. Eng. Chem. Prod. RD* 25 (2) (1986) 262–267. doi:10.1021/i300022a023.
- [139] R. Herman, K. Klier, G. Simmons, B. Finn, J. Bulko, T. Kobylinski, Catalytic Synthesis of Methanol from COH<sub>2</sub>: I. Phase Composition, Electronic Properties, and Activities of the Cu/ZnO/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *J. Catal.* 56 (3) (1979) 407 – 429. doi:10.1016/0021-9517(79)90132-5.
- [140] S. P. Müller, M. Kucher, C. Ohlinger, B. Kraushaar-Czarnetzki, Extrusion of Cu/ZnO Catalysts for the Single-Stage Gas-Phase Processing of Dimethyl maleate to Tetrahydrofuran, *J. Catal.* 218 (2) (2003) 419 – 426. doi:10.1016/S0021-9517(03)00157-X.
- [141] G. Chinchén, C. Hay, H. Vandervell, K. Waugh, The Measurement of Copper Surface Areas by Reactive Frontal Chromatography, *J. Catal.* 103 (1) (1987) 79 – 86. doi:10.1016/0021-9517(87)90094-7.
- [142] S. P. Müller, Einstufige Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zu Tetrahydrofuran an extrudierten Kupfer-Kontakten, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2005).
- [143] M. Mokhtar, C. Ohlinger, J. H. Schlander, T. Turek, Hydrogenolysis of dimethyl maleate on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Chem. Eng. Technol.* 24 (4) (2001) 423–426. doi:10.1002/1521-4125(200104)24:4<423::AID-CEAT423>3.0.CO;2-G.



- [144] C. Ohlinger, B. Kraushaar-Czarnetzki, Improved Processing Stability in the Hydrogenation of Dimethyl maleate to  $\gamma$ -butyrolacton, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran, *Chem. Eng. Sci.* 58 (8) (2003) 1453 – 1461. doi:10.1016/S0009-2509(02)00672-3.
- [145] C. Ohlinger, Untersuchung der einstufigen Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zur Herstellung von  $\gamma$ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol and Tetrahydrofuran, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2005).
- [146] S. Marz, Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zu Tetrahydrofuran - Prozessintensivierung und Kinetik, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2012).
- [147] T. Mäurer, S. P. Müller, B. Kraushaar-Czarnetzki, Aggregation and Peptization Behavior of Zeolite Crystals in Sols and Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (12) (2001) 2573–2579. doi:10.1021/ie0010013.
- [148] T. Mäurer, Investigation of Mass Transport Phenomena in the Conversion of Methanol to Olefins over Technical Alumina/ZSM-5 Catalysts, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2005).
- [149] J. Freiding, B. Kraushaar-Czarnetzki, Novel Extruded Fixed-Bed MTO Catalysts with High Olefin Selectivity and High Resistance Against Coke Deactivation, *Appl. Catal. A: Gen.* 391 (1) (2011) 254 – 260. doi:10.1016/j.apcata.2010.05.035.
- [150] E. Lorenz, P. Wehling, M. Schlereth, B. Kraushaar-Czarnetzki, Influence of the Spatial Arrangement of Catalyst Components in the Single-Stage Conversion of Synthesis Gas to Gasoline, *Catal. Today* 275 (2016) 183 – 190. doi:10.1016/j.cattod.2016.03.004.
- [151] V. M. Vlasenko, V. L. Chernobrivets, N. K. Lunev, A. I. Malchevskii, Formation of methane in methanol synthesis on zinc-chromium catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 6 (2) (1977) 195–200. doi:10.1007/BF02084197.
- [152] F. Bauer, H. Ernst, E. Geidel, R. Schödel, Reactivation of Coked H-ZSM-5 by Treatment with Hydrogen and Alkanes, *J. Catal.* 164 (1996) 146–151. doi:10.1006/jcat.1996.0370.
- [153] N. Gnep, M. Guisnet, Toluene Disproportionation over Mordenites - II: Kinetic Study, *Appl. Catal.* 1 (6) (1981) 329 – 342. doi:https://doi.org/10.1016/0166-9834(81)80051-6.
- [154] V. Kanazirev, T. Tsoncheva, A Study of the Nonstationary Character of the Methanol-to-Hydrocarbons Conversion, *Canad. J. Chem.* 70 (7) (1992) 1997–2002. doi:10.1139/v92-250.



- [155] D. G. Blackmond, J. G. Goodwin, J. E. Lester, The effect of hydrogen on the adsorption and reaction of 1-hexene over hydrocracking catalysts, *J. Catal.* 78 (1) (1982) 247 – 252. doi:[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90304-9).
- [156] F. Kaoru, S. Tsutomu, O. Kohji, T. Hiro-o, Vapor Phase Carbonylation of Methanol with Solid Acid Catalysts, *Chem. Lett.* 13 (12) (1984) 2047–2050. doi:10.1246/c1.1984.2047.
- [157] A. G. Stepanov, M. V. Luzgin, V. N. Romannikov, K. I. Zamaraev, NMR Observation of the Koch Reaction in Zeolite H-ZSM-5 under Mild Conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (12) (1995) 3615–3616. doi:10.1021/ja00117a032.
- [158] M. V. Luzgin, V. N. Romannikov, A. G. Stepanov, K. I. Zamaraev, Interaction of Olefins with Carbon Monoxide on Zeolite H-ZSM-5 NMR Observation of the Friedel-Crafts Acylation of Alkenes at Ambient Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (44) (1996) 10890–10891. doi:10.1021/ja9615381.
- [159] A. G. Stepanov, M. V. Luzgin, V. N. Romannikov, V. N. Sidelnikov, K. I. Zamaraev, Formation of Carboxylic Acids from Alcohols and Olefins in Zeolite H-ZSM-5 under Mild Conditions via Trapping of Alkyl Carbenium Ions with Carbon Monoxide: An *in situ* <sup>13</sup>C Solid State NMR Study, *J. Catal.* 164 (2) (1996) 411 – 421. doi:10.1006/jcat.1996.0397.
- [160] P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, E. Iglesia, Selective Carbonylation of Dimethyl Ether to Methyl Acetate Catalyzed by Acidic Zeolites, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (10) (2006) 1617–1620. doi:10.1002/anie.200503898.
- [161] P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia, Site Requirements and Elementary Steps in Dimethyl ether Carbonylation Catalyzed by Acidic Zeolites, *J. Catal.* 245 (1) (2007) 110 – 123. doi:10.1016/j.jcat.2006.09.020.
- [162] T. Li, N. Tsumori, Y. Souma, Q. Xu, Highly Active and Stable Performance of Catalytic Vapor Phase Koch-Type Carbonylation of Tert-butyl Alcohol over H-Zeolites, *Chem. Commun.* (2003) 2070–2071 doi:10.1039/B304353C.
- [163] A. Bhan, A. D. Allian, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia, Specificity of Sites within Eight-Membered Ring Zeolite Channels for Carbonylation of Methyls to Acetyls, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (16) (2007) 4919–4924. doi:10.1021/ja070094d.
- [164] Q. Xu, S. Inoue, N. Tsumori, H. Mori, M. Kameda, M. Tanaka, M. Fujiwara, Y. Souma, Carbonylation of Tert-butyl Alcohol over H-Zeolites, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 170 (1) (2001) 147 – 153. doi:10.1016/S1381-1169(01)00054-1.
- [165] H. P. Schmiedel, Zusammensetzung von Ottokraftstoffen aus deutschen Raffinerien, DGMK Forschungsbericht 502-01.
- [166] A. für Erneuerbare Energien Deutschland (AEE), AEE - Abregelung von Strom aus erneuerbaren Energien, [www.unendlich-viel-energie.de/mediathek/grafiken/abregelung-erneuerbare-energie](http://www.unendlich-viel-energie.de/mediathek/grafiken/abregelung-erneuerbare-energie) (Letzter Zugriff: 06.11.2018).

- [167] M. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, A. Páez, Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (1) (2002) 177 – 182. doi:10.1016/S1010-6030(02)00040-0.
- [168] M. Liang, W. Kang, K. Xie, Comparison of Reduction Behavior of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by TPR Technique, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (1) (2009) 110 – 113. doi:10.1016/S1003-9953(08)60073-0.
- [169] R. Ackman, Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons, *J. Chromatogr. A* (1964) 173–179.
- [170] C. Wen, L. Fan, Models for Flow Systems and Chemical Reactants 3.
- [171] E. N. Fuller, P. D. Schettler, J. C. Giddings, A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients, *Ind. Eng. Chem.* 58 (5) (1966) 18 – 27. doi:10.1022/ie50677a007.
- [172] D. Maers, Test for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des.* 10 (4) (1971) 541 – 547.
- [173] C. L. Yaws, Appendix C - Physical Properties of Liquids and Gases, Gulf Pub., Houston, 2006, p. 851.

# A Anhang

## A.1 Statistik zur Energieversorgung

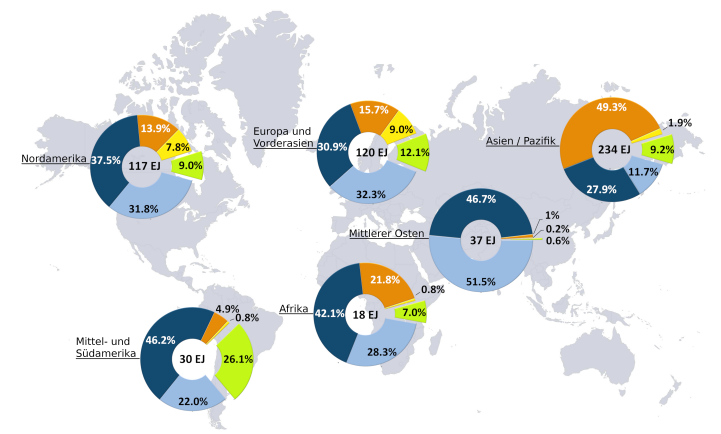


Abbildung A.1: Globaler Primärenergieverbrauch nach Energieträgern 2016 [1]

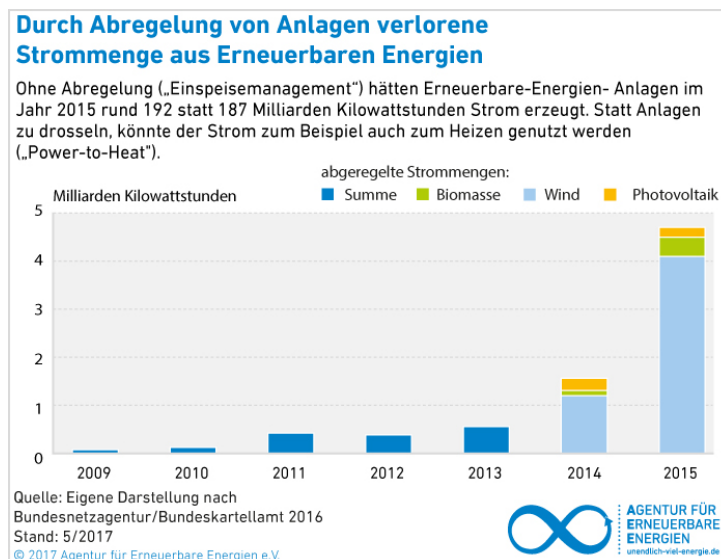


Abbildung A.2: Auskopplung von Strom aus erneuerbaren Energien in Deutschland. Vervielfältigt von [166] Copyright © 2017, mit Freigabe von Agentur für erneuerbare Energien e.V.

## A.2 Grundlagen

Tabelle A.1: Kommerzielle MeOH-Synthesekatalysatoren und Hersteller  
[11]

Hersteller	Cu %-atom	Zn %-atom	Al %-atom	Andere %-atom
IFP	25-80	10-50	4-25	-
Südchemie <sup>1)</sup>	66-75	18-23	8-12	-
Shell	71	24	-	5 (selt. Erden)
ICI	61	30	9	-
BASF	65-75	20-30	5-10	-
Du Pont	50	19	31	-
United Catalysts	62	21	17	-
Haldor Topsoe	37	15	-	48 (Cr)

<sup>1)</sup> Übernahme durch Clariant in 2011

## A.3 Spezifikation der verwendeten Gase und Chemikalien

Tabelle A.2: Spezifikation und Anwendung der eingesetzten Gase

Gas	Reinheit (-)	Konzentration (% v/v)	Hersteller (-)
<b>Reaktionstechnische Versuche in der Laboranlage</b>			
Wasserstoff	N50	99,999	AirLiquide
Kohlenmonoxid	N25	99,5	AirLiquide
Kohlenstoffdioxid	N45	99,995	AirLiquide
Stickstoff	N50	99,999	AirLiquide
Helium	N46	99,996	AirLiquide
Druckluft	trocken, ölfrei	-	Hausversorgung
<b>Lachgas-Sorptionsanlage</b>			
Helium	N46	99,996	AirLiquide
Wasserstoff	N50	99,999	AirLiquide
Lachgas in Helium			
-Lachgas 827 ppm	-	827 ± 17 ppm	AirLiquide
-Helium 99,9172	N50	Rest	
<b>Gaschromatograph - Betrieb und Analytik</b>			
Argon	N50	99,999	AirLiquide
Stickstoff	N50	99,999	AirLiquide
Wasserstoff	N50	99,999	AirLiquide
Kohlenmonoxid	N25	99,5	AirLiquide
Interner Standard			
-Neopentan 0,05	N20	0,4991 ± 0,00998	Basi
-Stickstoff 99,95	N60	99,95	-
Synthetische Luft			
-Sauerstoff 20	N50	20,5 ± 0,5	AirLiquide
-Stickstoff 80	N50	Rest	-
Prüfgas 1			
-Kohlendioxid 0,5	N45	4,99 ± 0,1	AirLiquide
-Stickstoff 99,5	N50	Rest	-
Prüfgas 2			
-Methan 10	N25	10,00 ± 0,2	AirLiquide
-Stickstoff 90	N50	Rest	-
Prüfgas 3			
-Ethen 10	N30	10,06 ± 0,2	AirLiquide
-Stickstoff 90	N50	Rest	-

Prüfgas 4			
-Propen 10	N25	10,08 ± 0,2	AirLiquide
-Stickstoff 90	N50	Rest	-
Prüfgas 5			
-1-Buten 5	N28	5,31 ± 0,11	AirLiquide
-Stickstoff 95	N50	Rest	-
Prüfgas 6			
-cis-Buten 2	N24	2,154 ± 0,043	AirLiquide
-trans-Buten 1	N24	1,029 ± 0,021	-
-Stickstoff 97	N50	Rest	-
Prüfgas 7			
-Isobuten 5	N28	4,654 ± 0,093	AirLiquide
-Stickstoff 95	N50	Rest	-
Prüfgas 8			
-Isobutan 10	N25	9,13 ± 0,18	AirLiquide
-Stickstoff 90	N50	Rest	-
Prüfgas 9			
-Isobutan 0,5	N25	0,507 ± 0,01	AirLiquide
-n-Butan 0,5	N20	0,504 ± 0,01	-
-Cyclopropan 1	N20	1,045 ± 0,021	-
-Propan 3	N25	2,943 ± 0,059	-
-Ethan 3	N25	3,053 ± 0,061	-
-Methan 25	N25	26,43 ± 0,53	-
-Kohlendioxid 6	N45	6,18 ± 0,12	-
-Kohlenmonoxid 12,5	N18	12,46 ± 0,25	-
-Stickstoff 23,5	N50	22,82 ± 0,46	-
-Wasserstoff 25	N50	Rest	-
Prüfgas 10			
-Methanol 0,7	-	0,72 ± 0,036	AirLiquide
-Stickstoff 99,3	N50	Rest	-
Prüfgas 11			
-Dimethylether 1	N30	1,082 ± 0,054	AirLiquide
-Stickstoff 99	N50	Rest	-
<b>Infrarotspektrometer Kalibrierung</b>			
Prüfgas 12			
-Kohlendioxid 5	N45	4,99 ± 0,1	AirLiquide
-Stickstoff 95	N50	Rest	-
Prüfgas 13			
-Kohlendioxid 0,5	N45	4,99 ± 0,1	AirLiquide
-Stickstoff 99,5	N50	Rest	-

Tabelle A.3: Spezifikation und Anwendung der eingesetzten flüssigen Chemikalien

Stoff	Formel (-)	Reinheit (% GC-Fläche)	Hersteller (-)
<b>Reaktionstechnische Versuche in der Laboranlage</b>			
Methanol	MeOH	≥ 99,5	Roth
<b>Gaschromatograph - Analytik</b>			
<b>Aliphaten und Naphtene</b>			
n-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	≥ 99	Fluka
2-Methyl-2-buten	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	≥ 95	Fluka
2-Methylbutan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	≥ 99,5	Merck
n-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	≥ 99,5	Roth
Methylcyclopentan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	≥ 96	Merck
Cyclohexen	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	≥ 99	Fluka
n-Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	≥ 99	Merck
2,3 Dimethylpentan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	≥ 99	Sigma
Methylcyclohexan	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	≥ 99	Merck
n-Oktan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	≥ 99	Merck
Isooktan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	≥ 99,5	Merck
n-Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	≥ 99	Fluka
n-Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	≥ 99	Merck
Methylacetat	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	≥ 99	Sigma
<b>Aromaten</b>			
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	≥ 99,7	VWR
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	≥ 99,9	Merck
Ethylbenzol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	≥ 99	Merck
o-Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	≥ 99	Merck
m-Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	≥ 99	Merck
p-Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	≥ 99	Merck
Cumol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	≥ 99	Merck
1/2/4-Trimethylbenzol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	≥ 98	Merck
1/3/5-Trimethylbenzol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	≥ 98	Merck



Tabelle A.4: Spezifikation und Anwendung der eingesetzten festen Chemikalien

Stoff	Formel (-)	Reinheit (% m/m)	Hersteller (-)
<b>Katalysatorherstellung</b>			
Kupfernitratt	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,5$	Merck
Zinknitratt	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,0$	Merck
Natriumcarbonat	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\geq 99,5$	Merck
TPA-ZSM-5 (AT 298-391)			ExxonMobil
Pseudoböhmit	$\text{AlO}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,5$	Sasol
Hydroxyethylcellulose			Fluka
<b>Gaschromatograph</b>			
Trimethylelessigsäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\geq 99$	Sigma
1/2/4/5-Tetramethylbenzol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	$\geq 99$	Merck

## A.4 Methodik und ergänzende Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung

### A.4.1 Aufbau und Betrieb der Lachgassorptions-Anlage

Für die Lachgassorptionsmessungen wurde die in Abbildung A.3 dargestellte Anlage verwendet. Die Gase He, N<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> werden mit Massflowcontrollern (Brooks, 5850E,  $\dot{V}_{\max, \text{He}} = 250 \text{ mL(N)} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\dot{V}_{\max, \text{H}_2} = 80 \text{ mL(N)} \cdot \text{min}^{-1}$ ) dosiert.

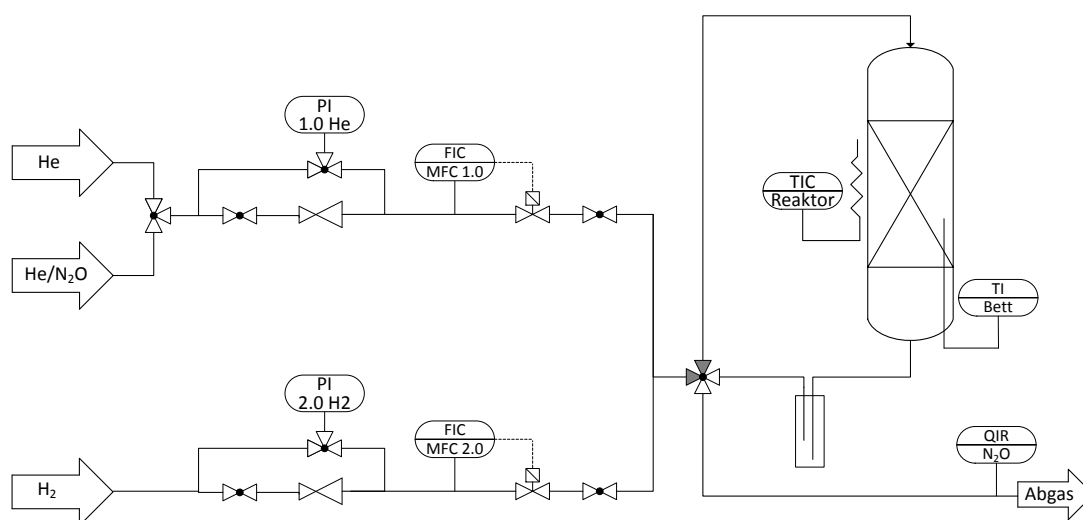


Abbildung A.3: Fließbild der Sorptionsanlage

Über ein 3/2-Wegeventil kann ein sprunghaftes Umschalten zwischen He und He/N<sub>2</sub>O realisiert werden. Durch ein 4/2-Wege Ventil wird eine Reaktor/Bypass-Schaltung gesteuert. Der Reaktor selbst besteht aus einem Quarzglasrohr ( $d_i = 12 \text{ mm}$ ,  $L = 180 \text{ mm}$ ) und wird über einen Regelkreis elektrisch beheizt (Omron, E5CS). Die Temperatur im Katalysatorbett kann über ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement gemessen werden. Dem Reaktor ist ein Infrarotspektrometer (Leybold-Heraeus, Binos 4b1) zur Bestimmung der Lachgaskonzentration im Abgas nachgeschaltet. Da das Gas infolge der Reaktion keine Volumenänderung erfährt, ist eine direkte Konzentrationsmessung möglich. Wasser, was durch die Reduktion des Kupfers entsteht, und die Messküvetten des Spektrometers beschädigen könnte, wird zuvor durch eine Kühlfalle auskondensiert. Die Datenaufzeichnung wurde mit der Steuersoftware LabVIEW realisiert. Die Reduktion des Kupferoxides im Katalysator erfolgt nach der Vorschrift in Tabelle A.5. Dabei wird im verwendeten Temperatur- und Konzentrationsbereich ausschließlich Kupfer reduziert, Zink verbleibt in seiner Oxidform [167, 168].

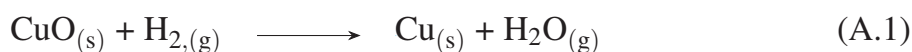
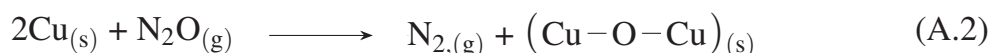


Tabelle A.5: Reduktion des CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Katalysators für die Lachgassorption

MFC (He) Öffnung (%)	MFC (H <sub>2</sub> ) Öffnung (%)	Temperaturdifferenz T (°C )	Haltezeit t <sub>H</sub> (min)
80	0	25-140	-
80	20	140-240	-
20	80	240	60
80	0	240-60	-

Nach Abschluss der Reduktion wird der Reaktor in den Bypass geschaltet und die He/N<sub>2</sub>O -Mischung durch die Anlage gefördert um den Realwert der N<sub>2</sub>O -Konzentration im Feed-Gas als Endwert der anschließenden Reoxidationsmessung festzuhalten (Blindmessung). Den Ausgangspunkt eines Versuches bildet das Durchströmen des Reaktors mit 200 mL · min<sup>-1</sup> He bei 60°C . Die Messung startet mit Umlegen des 3/2-Wegeventils von He auf den He/N<sub>2</sub>O -Zulauf bei gleichzeitigem Start der Werteaufzeichnung.



Die ablaufende Reaktion ist in Gleichung A.2 dargestellt. Mit zunehmender Oxidation des elementaren Kupfers kommt es zum Durchbruch des Lachgases am Reaktoraustritt und damit zur Detektion im Infrarotspektrometer (graue Kurve, Abbildung A.4).

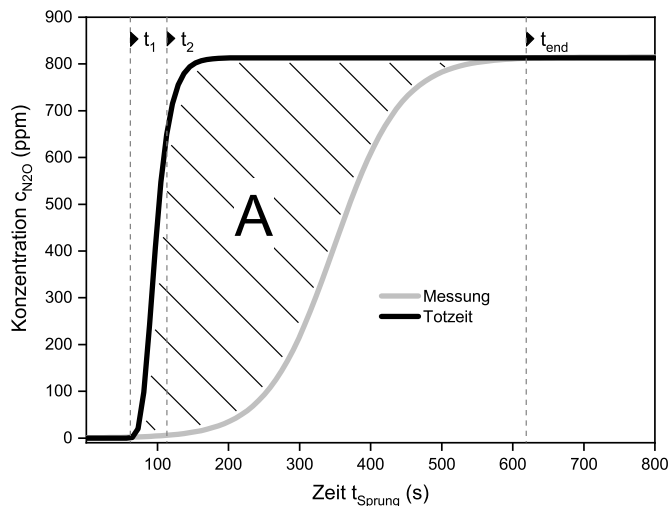


Abbildung A.4: Systemantwort nach sprunghafter Änderung der Lachgaskonzentration am Reaktoreintritt

Die Messwertaufnahme wird gestoppt, wenn der vorher bestimmte Blindwert an N<sub>2</sub>O erreicht wird. Anschließend wird der Reaktor mit He gespült bis die N<sub>2</sub>O -Konzentration am Reaktoraustritt auf null sinkt. Die Aufgabe eines zweiten Sprungs mit He/N<sub>2</sub>O liefert die hydrodynamische Verweilzeit (Totzeit) des Gasgemisches in der Anlage ohne

Reaktion. Durch Subtraktion der Fläche der Mess- von der Fläche der Totzeitkurve, kann die integrale Menge an umgesetztem Lachgas nach Gleichung (A.3) ermittelt werden.

$$A = \int_{t_1}^{t_{end}} c_{N_2O} dt - \int_{t_2}^{t_{end}} c_{N_2O} dt \quad (\text{A.3})$$

Durch die Kenntnis des Raumbedarfes eines Sauerstoffatoms bei der Kupfer-Reoxidation und dem gemessenen Verbrauch an  $N_2O$  kann die aktive Kupferoberfläche anhand von Gleichung (A.4) berechnet werden. Zur Bildung eines Messwertes wurden mindestens drei Wiederholungsmessungen aufgenommen.

$$A_{Cu} = \frac{N_A \cdot \dot{V}_{gesamt} \cdot A}{V_M \cdot m_{Kat} \cdot N_{0,Cu} \cdot 10^6} \quad (\text{A.4})$$

mit	$N_A$	Avogadrokonstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
	$\dot{V}_{ges}$	Gesamtvolumenstrom ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
	$A$	Integraler Lachgasverbrauch ( $\text{ppm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
	$V_m$	Molares Volumen eines idealen Gases bei 273 K ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
	$m_{Kat}$	Katalysatormasse (g)
	$N_{0,Cu}$	Sauerstoffaufnahme pro Flächeneinheit Kupfer, ( $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ )

## A.4.2 Kupferoberfläche temperaturbelasteter CZ2A2-Katalysatoren

Tabelle A.6: Vergleich der aktiven Kupferoberfläche von frischen zu belasteten Katalysatoren bei 40 bar,  $H_2:CO=2$ , 60% v/v  $N_2$  und einer Gesamt CO-Belastung von 0,1 kg

Reaktionstemperatur $T_R$ ( $^{\circ}C$ )	unbelastet	270	300	310	320	350
Aktive Cu-Oberfläche $A_{Cu}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	3,7	2,9	2,4	2,2	2	1,7
Flächenabnahme (%)	-	22	35	40	46	54

## A.4.3 Hg-Porosimetrie

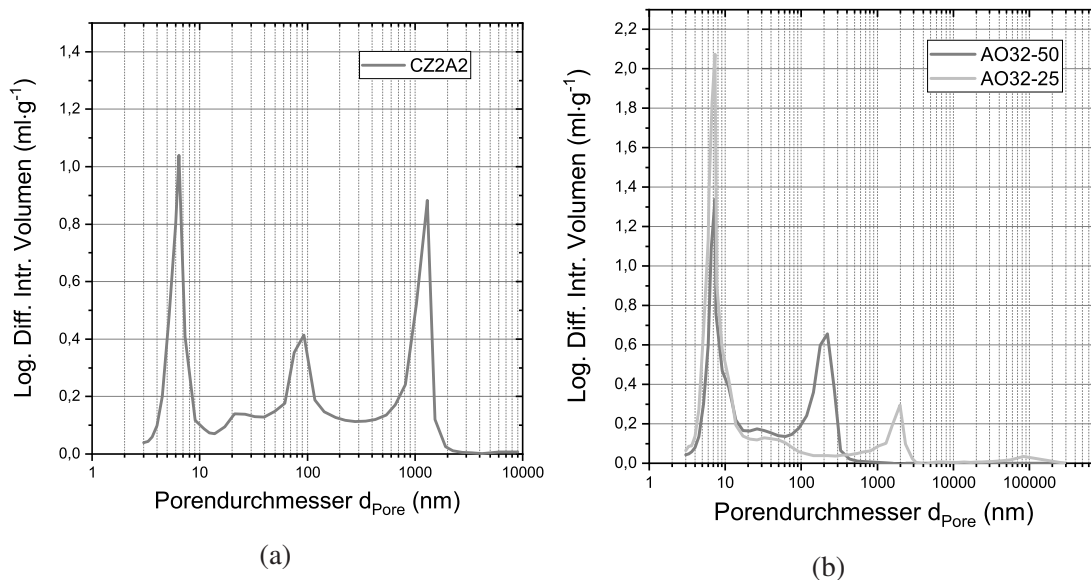


Abbildung A.5: Porenradialverteilung des (a)  $CuO/ZnO/\gamma-Al_2O_3$  -Katalysators und (b) der  $H-ZSM-5/\gamma-Al_2O_3$  -Katalysatoren mit variiertem Zeolithgehalt

### A.4.4 ICP Spektrometrie

Tabelle A.7: Ergebnisse der ICP-OES zur Analyse des Cu:Zn-Verhältnisses im CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Katalysator

Katalysator	Cu μg/mL	Zn μg/mL	Cu:Zn mol/mol
CuCO <sub>3</sub> /ZnCO <sub>3</sub> Pulver	68112	33797	2,07

Tabelle A.8: Ergebnisse der ICP-OES zur Analyse von Metallverunreinigungen im H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Katalysator

Katalysator	Fe %-mol	Al %-mol	Si %-mol	Co %-mol	Cr %-mol	Cu %-mol
H-ZSM- Pulver	0,038	1,45	45	-	-	-
AO32-50-Extrudat	0,044	26,3	22,5	-	-	-





## A.5.2 Gasanalytik

### Messmethode

Eine Methode in der Gaschromatographie umfasst alle physischen Komponenten und Parameter vom Eintritt des Analyten in den GC bis zur Erfassung im Detektor. Der interne Aufbau des GC mit Fokus auf der Säulenschaltung ist in Abbildung A.7 schematisch dargestellt.

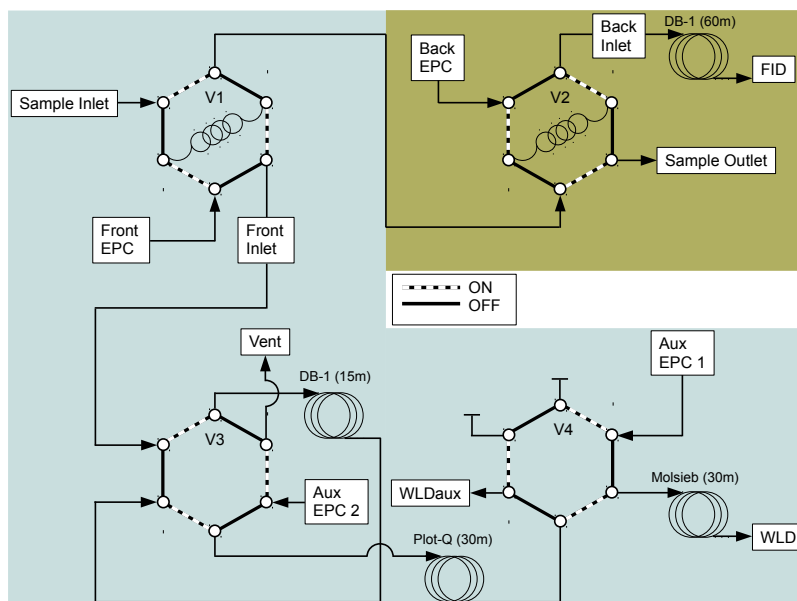
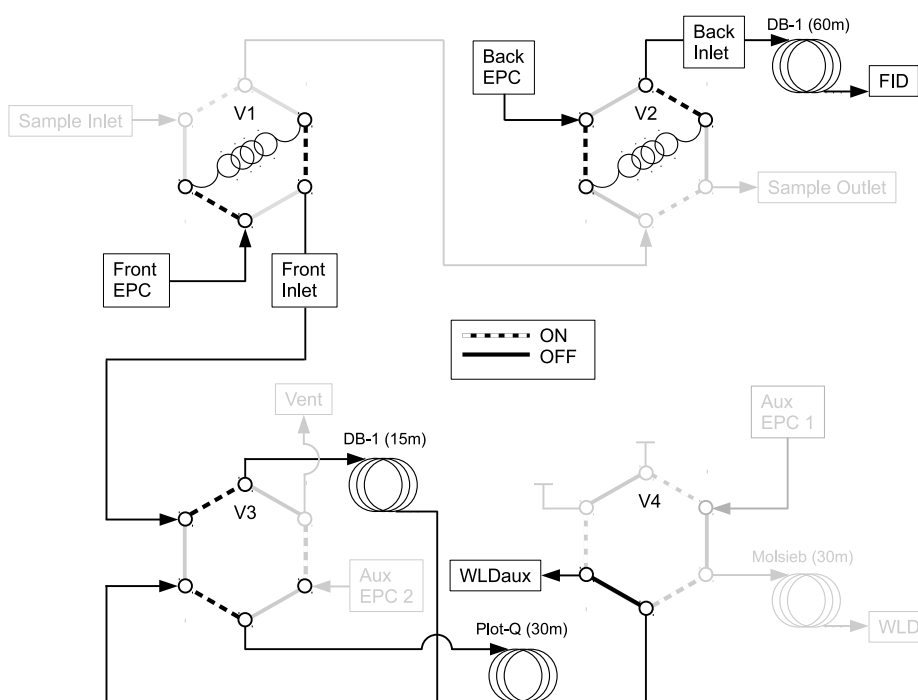
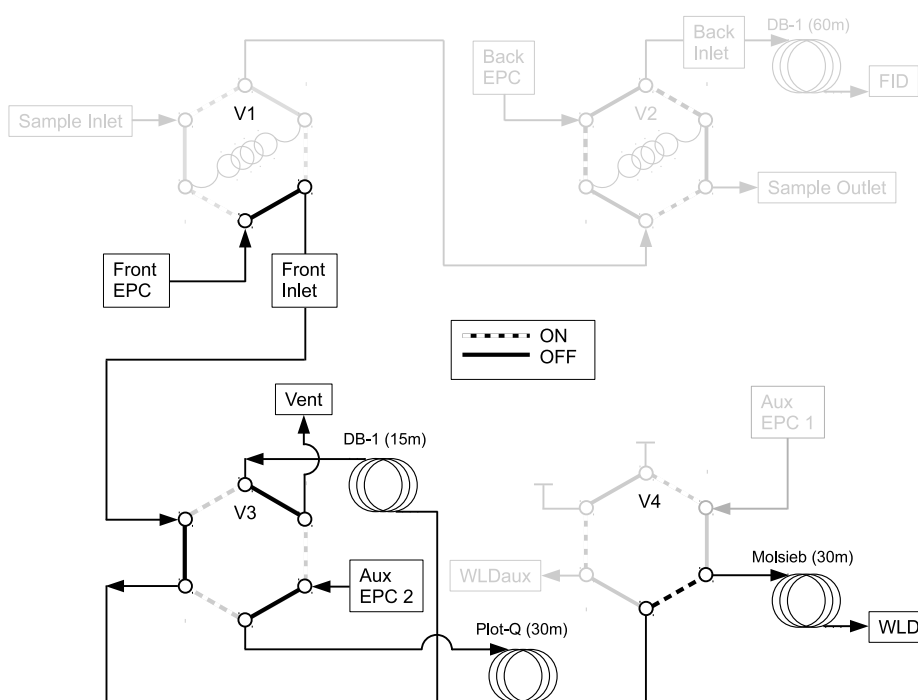


Abbildung A.7: Säulenschaltung des Gaschromatographen mit FID-Detektionsstrecke (braun) und WLD-Detektionsstrecke (blau)

Als Trägergas wurde Argon (N50) verwendet, die Ventile der Säulenschaltung werden mit Stickstoff (N50) gesteuert. Für das Erzeugen der FID-Flamme wurde ein Gemisch aus Wasserstoff (N50) und synthetischer Luft (N50) dosiert. Der Ablauf jeder Messung ist in drei Phasen gegliedert. Im Grundzustand ( $V1+V2=OFF$ ,  $V3=ON$ ,  $V4=OFF$ ) werden die Proben Schleifen kontinuierlich mit dem Analyten durchströmt. Abbildung A.8a zeigt Phase 1 ( $V1+V2=ON$ ), hierbei werden die Proben in den GC injiziert. Auf der FID-Strecke führt das nach eluieren über die Säule zur direkten Detektion aller KWS. Innerhalb der WLD Strecke werden die Kohlenwasserstoffe auf der DB-1 Säule stark zurückgehalten, während die leichten Gase  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $N_2$  sich bereits auf der Folgesäule befinden. In Phase 2 ( $V3=OFF$ ) wird die zurückgehaltene KWS-Bulkphase auf der WLD-Strecke in das Abgas gespült, Abbildung A.8b. Dies führt zu einer signifikanten Reduzierung der Methodendauer. Phase 3 beschreibt das Separieren der übrigen Gase von  $CO_2$ . Ventil 4 schaltet ( $V4=ON$ ) das Molsieb genau so lange frei, bis sich das Synthesegas und Stickstoff auf dem Molsieb befinden. Durch Rückschalten ( $V4=OFF$ ) wird  $CO_2$  in den WLD-aux geleitet.  $H_2$ ,  $CO$  und  $N_2$  werden im WLD-front detektiert. Kohlendioxid hätte eine Kontamination des Molsiebes zur Folge. Die wäh-



(a) Phase 1: Injektion des Analyten auf die Detektionsstrecken



(b) Phasen 2 und 3: Rückspülung, Separation von CO<sub>2</sub> und den Restgasen

Abbildung A.8: Säulenschaltung im Gaschromatographen mit Detektionsphasen

rend des Messablaufes initiierten Temperatur- und Flussgradienten sind in Abbildung A.9 dargestellt.

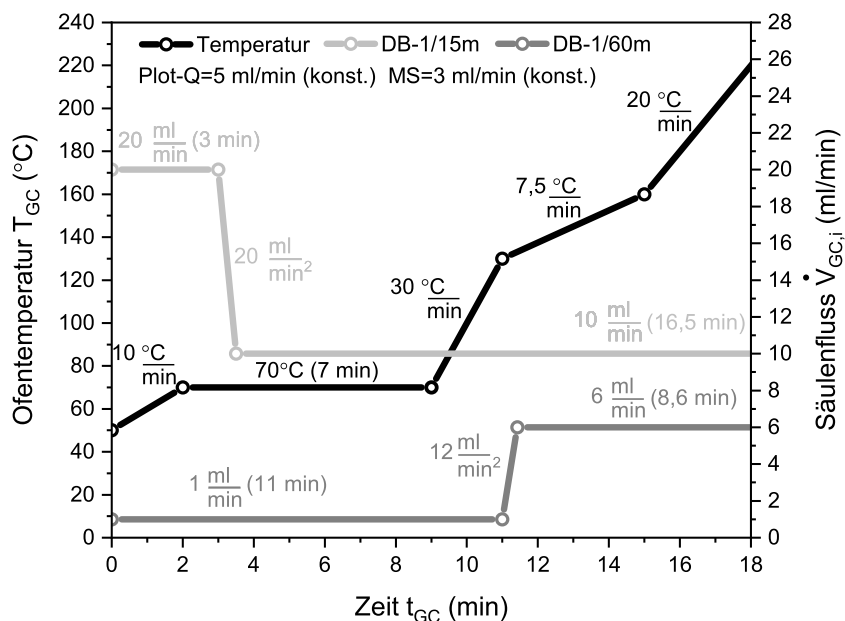


Abbildung A.9: Temperaturrampe des GC Ofens und Flussrampen der Säulen DB-1 (60 m), DB-1 (15 m), Plot-Q, Molsieb

Die Methodenparameter sind in Tabelle A.9 zusammengestellt.

Tabelle A.9: Geräteparameter des GC 7890A

Sektor	Spezifikationen			
<b>Inlet</b>	<b>Frontinlet</b>		<b>Backinlet</b>	
Temperatur $T_{Inl}$ (°C)	250		250	
Volumenstrom $\dot{V}_{T,0}$ (mL · min <sup>-1</sup> )	43		24	
Septumpurge $\dot{V}_{Purge}$ (mL · min <sup>-1</sup> )	3		3	
Split-Verhältnis	1:1		1:20	
Detektoren	WLD (front/aux)		FID	
<b>Säulen</b>	<b>DB-1 60</b>	<b>DB-1 15</b>	<b>Plot-Q</b>	<b>Molsieb</b>
Modus	Fluss-Rampe	Fluss-Rampe	konstant	konstant
Druckregler	Back EPC	Front EPC	Aux EPC (2)	Aux EPC (1)
Druck $p_{Col}$ (bar)	0,77483	0,53415	0,53415	0,8214
<b>Detektoren</b>		<b>WLD-front</b>	<b>WLD-aux</b>	<b>FID</b>
Temperatur $T_{Det}$ (°C)		250	250	300
Referenzvolumenstrom $\dot{V}_{Ref}$ (mL · min <sup>-1</sup> )		20	20	-
H <sub>2</sub> -Volumenstrom $\dot{V}_{Ref}$ (mL · min <sup>-1</sup> )		-	-	35
Synluft-Volumenstrom $\dot{V}_{Ref}$ (mL · min <sup>-1</sup> )		-	-	350
<b>Ventile</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>	<b>V4</b>
Schaltpunkt (min) 0,01	ON	ON	ON	OFF
2	OFF	OFF	ON	OFF
2,4	OFF	OFF	OFF	OFF
4,9	OFF	OFF	OFF	ON
5,6	OFF	OFF	OFF	OFF
<b>Ventilbox</b>				
Temperatur $T_{Box}$ (°C)			150	

## Responsefaktoren und Retentionszeiten

Der Responsefaktor nach Gleichung A.5 gibt die Relation zwischen Stoffmengen- und Flächenverhältnis eines Analyten zu einer Referenzsubstanz (interner Standard) wieder. Ist der Stoffmengenstrom des internen Standards bekannt, kann der gesuchte Stoffmengenstrom des Analyten aus dem Verhältnis der GC-Flächen bestimmt werden. Als interner Standard für alle Analyten kam Neopentan zum Einsatz. Der Responsefaktor ist komponentenspezifisch und wurde in dieser Arbeit auf zwei Arten bestimmt. Für alle Permanentgase sowie für C1-C4 KWS, MeOH und DME erfolgte die Ermittlung durch direkte Kalibrierung über die Aufnahme der Flächenverhältnisse unter Variation der Stoffmengenverhältnisse. Aus dem Anstieg der geraden nach Gleichung A.5 kann der Responsefaktor direkt abgelesen werden. Im Bereich der C4+ Kohlenwasserstoffe ist eine direkte Kalibrierung aller Analyten durch die hohe Isomerenanzahl nicht geeignet. Diese wurden theoretisch, auf Basis des Modells von Ackman bestimmt [169]. Danach ist die Anzeigeempfindlichkeit einer Komponente im FID proportional zum Kohlenstoffgehalt. Über die "Relative Molar Response"(RMR) kann ein theoretischer Responsefaktor in Bezug auf den Standard berechnet werden.

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Neopentan}} = f_{i,Neopentan} \cdot \frac{A_i}{A_{Neopentan}} \quad (\text{A.5})$$

Der Kohlenstoffgehalt eines Analyten errechnet sich aus Gleichung A.6.

$$x_{C,i} = \frac{z_{C_i} \cdot \tilde{M}_C}{z_{C_i} \cdot \tilde{M}_C + z_{H_i} \cdot \tilde{M}_H + z_{O_i} \cdot \tilde{M}_O} \quad (\text{A.6})$$

Die relative Anzeigeempfindlichkeit eines Analyten (RMR) in Bezug auf Neopentan ergibt sich aus der C-Zahl und dem Verhältnis der Kohlenstoffgehalte nach Gleichung A.7.

$$RMR_{i,Neopentan} = z_{C_i} \cdot 100 \cdot \frac{x_{C,i}}{x_{C,Neopentan}} \quad (\text{A.7})$$

Aus dem Verhältnis der RMR errechnet sich der theoretische Responsefaktor nach Gleichung A.8. Analyten mit einer kleineren C-Zahl als Neopentan werden bei gleicher Stoffmenge nach oben korrigiert. Steigt die C-Zahl über fünf, nimmt die relative Anzeigeempfindlichkeit im FID zu, der Responsefaktor ist in diesem Falle kleiner eins und sinkt mit steigender C-Zahl.

$$f_{i,th} = \frac{RMR_{Neopentan}}{RMR_i} \quad (\text{A.8})$$

Die theoretisch ermittelten Faktoren wurden für jede C-Gruppe exemplarisch mit einer Kalibrierung überprüft. Stoffe im Bereich größer 4 C-Atome erforderten eine Flüssigkalibrierung. Dazu wurde n-Heptan als Zwischenstandard verwendet. Nach Gleichung A.9

kann der experimentell bestimmte Responsefaktor für Neopentan auf Basis der RMR umgerechnet werden.

$$f_{i,Neopentan} = f_{i,Heptan} \cdot \frac{RMR_{Neopentan}}{RMR_{Heptan}} \quad (\text{A.9})$$

Tabelle A.10 fasst die berechneten und experimentell ermittelten Responsefaktoren sowie die gemessenen Retentionszeiten der Stoffe bzw. Stoffgruppen aller Detektoren zusammen. Für theoretisch und experimentell ermittelte Faktoren konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden. Das Modell von Ackman weist höhere Ungenauigkeiten für Oxygenate auf, was am Bsp. von MeOH zu erkennen ist. Der theoretische Responsefaktor wurde für alle nichtaromatischen KWS im Bereich C5-C10 sowie für die schweren C10+ Aromaten verwendet.

Tabelle A.10: Retentionszeiten und Responsefaktoren von FID, WLD-front und WLD-aux

Komponente	Retentionszeit $t_{Ret}$ (min)	Responsefaktor	
		$f_{i,exp}$ (-) experimentell	$f_{i,th}$ (-) theoretisch
<b>WLD-front</b>			
Wasserstoff	7,75	7,858	-
Stickstoff	8,50	-	-
Methan	9,29	-	-
Kohlenmonoxid	10,46	67,39	-
<b>WLD-aux</b>			
Kohlendioxid	5,94	84,4	-
<b>FID</b>			
Methan	6,60	5,068	5,56
Ethen	6,81	2,579	2,43
Ethan	6,91	2,465	2,6
Propen	7,44	1,688	1,62
Propan	7,49	1,596	1,7
DME	7,90	3,829	3,99
MeOH	8,15	7,145	11,1
Isobutan	8,27	1,297	1,26
1-Buten/Isobuten	8,67	1,292	1,22
n-Butan	8,89	1,212	1,26
Neopentan	9,18	-	1
2-Butene	9,38	1,295	1,22
C5	10,35-11,10	-	0,97
C6	11,10-12,25	-	0,83
C7	12,25-13,32	-	0,71
C8	13,32-14,1	-	0,6
C9	14,1-14,64	-	0,51
C10	15,23-16,05	-	0,47
Benzol	12,67	0,799	-
Toluol	13,64	0,690	-
A8 (p-Xylol)	14,64-15,23	0,619	-
A9 (1,2,3-TMB)	16,05-16,96	0,526	-
A10+	16,96-18,5	-	0,47
Methylacetat	11,29	3,65	-
Pavlinsäure	13,5	1,253	-



## A.6 Charakterisierung des Reaktors

### A.6.1 Bodensteinzahl

Die Bodensteinzahl nach Gleichung (A.10) gibt das Verhältnis von konvektivem zu dispersem Stofftransport wieder und ist nach dem Dispersionsmodell eine dimensionslose Kennzahl für den Rückvermischungsgrad in Reaktoren. Für eine Bodensteinzahl  $>100$  kann die axiale Dispersion vernachlässigt und ein Kolbenströmungsprofil angenommen werden. Die Bodensteinzahlen wurden für STG- und DMTG-Betrieb jeweils für die Reaktoreinlaufzone berechnet. Das Verhältnis von Reaktorinnendurchmesser zu Extrudatdurchmesser war größer 10.

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L}{D_{ax}} \quad (\text{A.10})$$

mit  $u_0$  Leerrohrgeschwindigkeit unter Reaktionsbedingungen (m/s)  
 $L$  Länge der Einlaufzone im Reaktor (m)  
 $D_{ax}$  axialer Dispersionskoeffizient ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

Die Peclet-Zahl nach Gleichung (A.11) beschreibt das Verweilzeitverhalten bei umströmten Partikeln.

$$Pe_{ax,Partikel} = \frac{u_0 \cdot \bar{d}_p}{D_{ax}} \quad (\text{A.11})$$

Auf Basis experimenteller Daten korrelierten Wen und Fan die Peclet-Zahl nach Gleichung (A.12)[170].

$$Pe = \left( \frac{0,3}{Re_{Partikel} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{Partikel} \cdot Sc}} \right)^{-1} \quad (\text{A.12})$$

gültig für  $0,008 < Re_{Partikel} < 400$   
 $0,28 < Sc < 2,2$   
 mit  $Re_{Partikel}$  Reynolds-Zahl für umströmte Partikel (-)  
 $Sc$  Schmitt-Zahl (-)

Schmitt-Zahl, Reynolds-Zahl und die Leerrohrgeschwindigkeit berechnen sich nach den Gleichungen (A.13),(A.14) und (A.15).

$$Re_{Partikel} = \frac{u_0 \cdot \bar{d}_p}{\nu} \quad (\text{A.13})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (\text{A.14})$$

$$u_0 = \frac{\dot{V}(p, T)}{A_R} \quad (\text{A.15})$$

mit	$\nu$	Kinematische Viskosität (m <sup>2</sup> /s)
	$\dot{V}(p, T)$	Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen (m <sup>3</sup> /s)
	$D_{12}$	binärer Dispersionskoeffizient (m <sup>2</sup> /s)
	$A_R$	Reaktorquerschnittsfläche (m <sup>2</sup> )

Der binäre Dispersionskoeffizient kann durch Gleichung (A.16) nach Fuller, Schettler und Giddings berechnet werden [171]. Die Berechnung erfolgt unter STG-Betriebsbedingungen für ein Gemisch aus H<sub>2</sub> und CO, unter DMTG-Betriebsbedingungen für ein Gemisch aus H<sub>2</sub> und MeOH.

$$\frac{D_{12}^{id}}{\text{cm}^2/\text{s}} = \frac{0,00143 \cdot \left(\frac{T_R}{K}\right)^{1,75} \cdot \left[ \left(\frac{\tilde{M}_1}{\text{g/mol}}\right)^{-1} + \left(\frac{\tilde{M}_2}{\text{g/mol}}\right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{p}{\text{bar}}\right) \cdot \sqrt{2} \cdot \left[ (v_{D,1})^{\frac{1}{3}} + (v_{D,2})^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (\text{A.16})$$

mit	$D_{12}^{id}$	binärer Dispersionskoeffizient bei 1 bar (cm <sup>2</sup> /s)
	$T_R$	Reaktortemperatur (K)
	$\tilde{M}$	molare Masse (g/mol)
	$p_{Total}$	Reaktordruck (bar(g))
	$v_D$	molares Diffusionsvolumen (cm <sup>3</sup> /mol)

Die Berechnungsmethode für den Dispersionskoeffizienten ist für Drücke bis 10 bar anwendbar. Zur Berechnung des Wertes bei höheren Drücken wird Korrelation (A.17) zur Korrektur des Druckeinflusses verwendet.

$$\frac{(\rho \cdot D_{12})}{(\rho \cdot D_{12})^{id}} = 1,07 \cdot \left( \frac{\eta}{\eta^{id}} \right)^{B + \frac{C \cdot p}{p_c}} \quad (\text{A.17})$$

$$B = -0,27 - 0,38 \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot \omega_i \quad (\text{A.18})$$

$$C = -0,05 - 0,1 \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot \omega_i \quad (\text{A.19})$$

mit	$D_{12}$	binärer Dispersionskoeffizient bei erhöhten Drücken (cm <sup>2</sup> /s)
	$\rho$	Gasdichte bei erhöhten Drücken (g/cm <sup>3</sup> )
	$\rho^{id}$	Gasdichte bei 1 bar (g/cm <sup>3</sup> )
	$\eta$	dynamische Viskosität bei erhöhten Drücken (Pa·s)
	$\eta^{id}$	dynamische Viskosität bei 1 bar (Pa·s)
	$p_c$	kritischer Druck (bar)
	$\omega$	azentrischer Faktor (-)

Tabelle A.11 zeigt die Berechnung der Bodensteinzahl für den jeweils kritischsten Betriebspunkt.

Tabelle A.11: Ergebnisse der Bodensteinzahl-Berechnung

Größe	Bezeichnung	Werte DME	Werte DMTG	Einheit
$L$	Länge der Einlaufzone im Reaktor	0,115	0,08	m
$A_R$	Querschnittsfläche des Reaktors	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	m <sup>2</sup>
$d_p$	Durchmesser SiC-Partikel	0,001	0,001	m
$T_R$	Reaktortemperatur	250	350	°C
$p_R$	Reaktordruck	40	40	bar(g)
$\dot{V}(p, T)$	Reaktionsvolumenstrom	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$3,37 \cdot 10^{-7}$	m <sup>3</sup> /s
$\tilde{M}_{H_2}$	Molare Masse H <sub>2</sub>	2	2	g/mol
$\tilde{M}_{CO}$	Molare Masse CO	28	-	g/mol
$\tilde{M}_{MeOH}$	Molare Masse MeOH	-	32	g/mol
$\nu$	kinematische Viskosität des Fluids	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	m <sup>2</sup> /s
$\nu_{D,H_2}$	Mol. Diffusionsvolumen H <sub>2</sub>	7,07	7,07	cm <sup>3</sup> /mol
$\nu_{D,CO}$	Mol. Diffusionsvolumen CO	18,9	-	cm <sup>3</sup> /mol
$\nu_{D,MeOH}$	Mol. Diffusionsvolumen MeOH	-	29,9	cm <sup>3</sup> /mol
$u_0$	Lehrvorgeschwindigkeit	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	m/s
$Re_{Partikel}$	Reynolds-Zahl	0,66	0,79	-
$Sc$	Schmitt-Zahl	0,42	0,57	-
$D_{12}$	binärer Diffusionskoeffizient	$5,29 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	m <sup>2</sup> /s
$Pe_{ax,Partikel}$	axiale Peclet-Zahl	0,893	1,4	-
$Bo$	Bodenstein-Zahl	103	113	-

## A.6.2 Abschätzung der minimalen Bettlänge

Durch die Betrachtung der minimalen Bettlänge nach dem Maers-Kriterium wird abgeschätzt, ab welcher Schüttungshöhe Konzentrationsgradienten verursacht durch die Reaktion vernachlässigt werden können. Die minimale Bettlänge wird nach Gleichung (A.20) berechnet [172].

$$L_{Bett,min} = \frac{20 \cdot n \cdot d_{Extrudat}}{Pe_{ax,Partikel}} \cdot \ln \left( \frac{1}{1 - X_i} \right) \quad (\text{A.20})$$

mit  $n$  Reaktionsordnung in Komponente  $i$  (-)  
 $X_i$  Umsatz der Komponente  $i$  (-)

Tabelle A.12 fasst die Ergebnisse zur Abschätzung der minimalen Bettlänge zusammen. Der Wert wurde für alle Versuche überschritten. Der axiale Konzentrationsgradient durch die Reaktion ist somit vernachlässigbar.

Tabelle A.12: Ergebnisse der Abschätzung zur minimalen Bettlänge

Größe	Bezeichnung	Werte DME	Werte DMTG	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	250	350	°C
$p_R$	Reaktordruck	40	40	bar(g)
$\dot{V}(p, T)$	Reaktionsvolumenstrom	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$3,37 \cdot 10^{-7}$	m <sup>3</sup> /s
$d_p$	Durchmesser Extrudat	0,002	0,002	m
$X_i$	Umsatz	0,75	0,95	-
$n$	Reaktionsordnung	1	1	-
$Pe_{ax,Partikel}$	axiale Peclet-Zahl	0,893	1,4	-
$L_{Bett,min}$	Minimale Bettlänge	0,059	0,085	m

### A.6.3 Abschätzung der äußeren Stofftransporthemmung

Auf Basis des Filmmodells bildet sich bei einer chemischen Reaktion eine laminare Grenzschicht um das Katalysatorpartikel aus, durch welche die Edukte zur Katalysatoroberfläche diffundieren. Äußere Stofftransportlimitierung liegt vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit des Eduktes größer ist als die Transportgeschwindigkeit. Die Reaktion an der Oberfläche verarmt an Edukt. Folglich muss der Stofftransport durch die Grenzschicht mindestens genau so schnell sein wie die Reaktion, Gleichung (A.21)

$$\frac{m_{Kat}}{F_{geo}} \cdot k_m \cdot C_{gas} = \beta \cdot (C_{Gas} - C_{Kat}) \quad (A.21)$$

mit  $m_{Kat}$  Katalysatormasse (kg)  
 $F_{geo}$  Geometrische Katalysatoroberfläche (m<sup>2</sup>)  
 $C_{Gas}$  Eduktkonzentration Gasphase (mol/m<sup>3</sup>)  
 $C_{Kat}$  Eduktkonzentration Oberfläche (mol/m<sup>3</sup>)  
 $\beta$  Stoffübergangskoeffizient (m/s)  
 $k_m$  Geschwindigkeitskoeffizient (1. Ordnung) (m<sup>3</sup>/kg · s)

Durch umstellen der Gleichung erhält man den dimensionslosen Konzentrationsgradienten in Bezug auf die Gasphasenkonzentration nach Gleichung (A.22).

$$\frac{\Delta C_s}{C_s} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{m_{Kat}}{F_{geo}} \cdot k_m \quad (A.22)$$

Der Stoffübergangskoeffizient wird nach Gleichung (A.23) mit Hilfe der Sherwood-Zahl ermittelt.

$$\beta = Sh \cdot \frac{D_{12}}{d_{Kat}} \quad (A.23)$$

mit  $Sh$  Sherwood-Zahl (-)  
 $d_{Kat}$  Katalysatordurchmesser (m)

Die Ermittlung der Sherwood-Zahl erfolgt über Schüttungsporösität und die Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper nach Gleichung (A.24).

$$Sh_{Schtt} = 1 + 1,5 \cdot (1 - \zeta_{Bett}) \cdot Sh_K \quad (A.24)$$

mit  $Sh_K$  Sh für überströmte Einzelkörper (-)  
 $\zeta_{Bett}$  Schüttungsporösität (-)

Die Berechnungen der Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper ergibt sich aus den Gleichungen (A.25) bis (A.27).

$$Sh_K = Sh_{K,min} + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (A.25)$$

$$Sh_{lam} = 0,644 \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{2}} \quad (A.26)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Sc \cdot Re^{\frac{4}{5}}}{1 + 2,44 \cdot (Sc^{\frac{2}{3}} - 1) \cdot Re^{-\frac{1}{10}}} \quad (A.27)$$

In der Tabelle A.13 sind die Ergebnisse zur Berechnung des Einflusses des äußeren Stofftransportes zusammengefasst. Dieser ist für die DME-Direktsynthese vernachlässigbar. Für die Versuche bei DMTG-Betrieb ergibt sich ein max. Konzentrationsgradient von 9,8 % bei 350°C Reaktionstemperatur. Die experimentelle Untersuchung bei diesen Versuchsbedingungen unter Variation der Anströmgeschwindigkeit des Katalysatorbettes bei gleicher Verweilzeit zeigten keine Änderung von Umsatz und Selektivität.

Tabelle A.13: Ergebnisse der Abschätzung des äußeren Stofftransportes

Größe	Bezeichnung	Werte DME	Werte DMTG	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	290	350	°C
$p_{Total}$	Reaktordruck	40	40	bar
$\frac{\Delta C_s}{C_s}$	Konzentrationsgradient	0,0002	0,098	-

### A.6.4 Abschätzung der inneren Stofftransporthemmung

Heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen an porösen Festkörpern können eine Überlagerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen. Im Falle einer Porendiffusionslimitierung ist die Geschwindigkeit des Stofftransportes kleiner als die der Reaktion und somit der Diffusionsweg von der Katalysatoroberfläche hin zum aktiven Zentrum zu lang. Es resultiert ein schlechter Porennutzungsgrad. Das Thiele-Modul nach Gleichung (A.28) beschreibt die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Diffusion.

$$\Phi = L_{char} \cdot \sqrt{\frac{k_v}{D_{eff}}} \quad (\text{A.28})$$

$$W_z = \frac{L_{char}^2 \cdot k_m \cdot \rho_{Kat}}{D_{eff}} = \Phi \cdot \tanh \Phi \quad (\text{A.29})$$

mit	$L_{char}$	Charakteristische Länge (m)
	$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
	$k_m$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient (1. Ordnung) ( $\text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{s}$ )
	$\rho_{Kat}$	Katalysatordichte ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
	$\Phi$	Thiele Modul (-)

Das Thiele Modul kann mit Hilfe der Weisz-Zahl nach Gleichung (A.29) abgeschätzt werden, da die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit oftmals keine direkt zugängliche Größe ist. Ab Weisz-Zahlen  $< 0,6$  bzw. Werten für das Thiele Modul  $< 0,3$  kann die Porendiffusion gegenüber der Reaktion vernachlässigt werden. Gleichung (A.30) zeigt die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten aus Poren-Diffusionskoeffizient, Porösität des Katalysators und Tortuosität. Für letztere kann in erster Näherung ein Wert von 3 angenommen werden.

$$D_{eff} = D_{Pore} \cdot \frac{\zeta_{Kat}}{\chi} \quad (\text{A.30})$$

mit	$D_{Pore}$	Porendiffusionskoeffizient ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
	$\zeta_{Kat}$	Porösität des Katalysators (-)
	$\chi$	Tortuosität (-)

Der Poren-Diffusionskoeffizient setzt sich zusammen aus einem Teil für molekulare Diffusion und einem Knudsen-Teil nach Gleichung (A.31). Die Berechnung des binären Koeffizienten basiert auf den Gemischen  $\text{CO}/\text{H}_2$  und  $\text{DME}/\text{N}_2$  jeweils für DME-Direktsynthese und DMTG.

$$\frac{1}{D_{Pore}} = \frac{1}{D_{Knudsen}} + \frac{1}{D_{12}} \quad (\text{A.31})$$

mit  $D_{Knudsen}$  Knudsen-Diffusionskoeffizient ( $m^2/s$ )  
 $D_{12}$  binärer Diffusionskoeffizient ( $m^2/s$ )

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient kann nach Gleichung(A.32) berechnet werden. Hierbei wurden jeweils die schwersten Eduktmoleküle DME und CO betrachtet.

$$D_{Knudsen} = 9700 \frac{r_p}{cm} \cdot \left( \frac{T/K}{\tilde{M}/g \cdot mol^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{cm^2}{s} \quad (A.32)$$

mit  $r_p$  Porenradius (m)

Für die beiden Hauptreaktionen DME-Direktsynthese und DMTG wurde die Berechnung nach der Bedingung der jeweils größten Weisz-Zahl durchgeführt. Im Falle des H-ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators wurde die Rechnung für die Poren Bindermatrix durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.14 zusammengefasst. Bei den Versuchen der

Tabelle A.14: Ergebnisse der Abschätzung des inneren Stofftransportes

Größe	Bezeichnung	Werte DME	Werte DMTG	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	290	350	°C
$p_{Total}$	Reaktordruck	40	40	bar(g)
$r_p$	Porenradius	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$	m
$\rho_{Kat}$	Katalysatordichte	1190	931	kg/m <sup>3</sup>
$\zeta_{Kat}$	Katalysatorporösität	0,65	0,77	-
$\chi$	Tortuosität	3	3	-
$\tilde{M}_{DME}$	Molare Masse DME	-	46	g/mol
$\tilde{M}_{N_2}$	Molare Masse N <sub>2</sub>	-	28	g/mol
$\tilde{M}_{H_2}$	Molare Masse H <sub>2</sub>	2	-	g/mol
$\tilde{M}_{CO}$	Molare Masse CO	28	-	g/mol
$D_{12}$	binärer Diffusionskoeffizient	$6,02 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	m <sup>2</sup> /s
$k_m$	Geschwindigkeitskoeffizient	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$2,87 \cdot 10^{-4}$	m <sup>3</sup> /kg <sub>Kat</sub> · s
$L_{char}$	Charakteristische Länge	$4,16 \cdot 10^{-4}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$	m
$W_z$	Weisz-Zahl	0,006	0,3	-
$\phi$	Thiele-Modul	0,08	0,45	-

DME-Direktsynthese kann Porendiffusionslimitierung vernachlässigt werden. Für die DMTG Versuche bei 310°C ergibt sich eine Weisz-Zahl von 0,3, das Thiele-Modul überschreitet jedoch den Grenzwert. Für 350°C ergeben sich Weisz-Zahlen von 1,1. Es wurden in Kapitel 5 jedoch Versuche unter Gleichen Bedingungen und Wechsel des Inertgases durchgeführt, um die Diffusivität zu variieren. Dies zeigte keine Änderung von Umsatz oder Selektivität trotz stark variiertes Diffusionseigenschaften.



## A.7 Berechnung der Gleichgewichtsumsätze

Für die DME-Direktsynthese erfolgt die Berechnung des CO Gleichgewichtsumsatzes mittels Verwendung von Gleichung (A.36) unter Einbezug aller CO involvierenden Schritte.



Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  für Reaktionsgemische wird nach Gibbs mit Gleichung (A.37) berechnet. Die Gleichgewichtseinstellung folgt dem Prinzip der minimalen freien Enthalpie. Bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes ist  $\Delta_R G$  gleich null und die thermodynamische Gleichgewichtskonstante berechnet sich nach Gleichung (A.38).

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (\text{A.37})$$

$$\ln(K(T)) = -\frac{\Delta_R G^0}{R \cdot T} \quad (\text{A.38})$$

Die freie Bildungsenthalpie  $\Delta_R G^0$  berechnet sich aus den Bildungsenthalpien der Reinstoffe bei Reaktionstemperatur nach Gleichung (A.39). Ist die betrachtete Komponente  $i$  ein Edukt, wird der stöchiometrische Koeffizient  $\nu$  negativ. Die freie Bildungsenthalpie  $\Delta_B G_i(T)$  der Reinstoffe wurden mit Gleichung (A.40) nach Yaws et al. berechnet [173]. Für Elemente ist die freie Bildungsenthalpie null.

$$\Delta_R G^0(T) = \sum (\nu_i \cdot \Delta_B G_i^0(T)) \quad (\text{A.39})$$

$$\text{mit } \Delta_B G_i^0(T) = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 \quad (\text{A.40})$$

Nachstehend sind in Tabelle A.15 die stoffspezifischen Konstanten zur Berechnung der freien Bildungsenthalpie aufgelistet. Für die Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes muss nun ein Zusammenhang zwischen thermodynamischer Gleichgewichtskonstante  $K(T)$  und dem Massenwirkungsgesetz nach Gleichung (A.41) hergestellt werden

$$K_{y,p}^0 = \frac{\prod_{\text{Produkte}} y_i^{|\nu_i|}}{\prod_{\text{Edukte}} y_i^{|\nu_i|}} \quad (\text{A.41})$$

$$\text{mit } y_i = \frac{y_{i,0} + \frac{\nu_i}{|\nu_k|} \cdot y_{k,0} \cdot X_{GGW}}{1 + \frac{\sum \nu_i}{|\nu_k|} \cdot y_{k,0} \cdot X_{GGW}} \quad (\text{A.42})$$

Tabelle A.15: Stoffspezifische Koeffizienten zur Berechnung der freien Bildungsenthalpie, Gültigkeitsbereich: 290 K-1000 K[173]

Komponente	$A_i$ (kJ · mol)	$B_i$ (kJ · (mol · K) <sup>-1</sup> )	$C_i$ (kJ · (mol · K <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup> )
Kohlenmonoxid	-109,885	-9,2218 · 10 <sup>-2</sup>	1,4547 · 10 <sup>-6</sup>
Kohlendioxid	-393,360	-3,8212 · 10 <sup>-3</sup>	1,3220 · 10 <sup>-6</sup>
Methanol	-201,860	1,2542 · 10 <sup>-1</sup>	2,0345 · 10 <sup>-5</sup>
Dimehtylether	-185,257	2,3378 · 10 <sup>-1</sup>	2,7075 · 10 <sup>-5</sup>
Wasser	-241,740	4,1740 · 10 <sup>-2</sup>	7,4281 · 10 <sup>-6</sup>

Für Gasphasenreaktionen ist die Gleichgewichtskonstante  $K_{y,p}$  eine Funktion von Gemischzusammensetzung und Gesamtdruck nach Gleichung (A.43). Bei Mohlzahl beständigen Reaktionen, wie der Metanol Dehydratisierung gilt  $K_{y,p}^0 = K_{y,p}$ .

$$\ln(K_{y,p}) = \ln(K_{y,p}^0) + \sum (v_i) \cdot \ln(p) \quad (\text{A.43})$$

Das Auflösen der Gleichung ist in den vielen Fällen nicht auf analytischem Weg möglich und bedarf der numerischen Lösung. Hierfür wird  $\ln(K_{y,p})$  in Abhängigkeit der Feed-Molenbrüche  $y_i$  und des Totaldruckes über dem Gleichgewichtsumsatz aufgetragen und die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $\ln(K(T))$  für die Berechnungstemperatur des Gleichgewichtsumsatzes eingesetzt. In den Tabellen A.16 bis A.19 sind die Gleichgewichtsumsätze für die Reaktionen (A.34) und (A.36) für die in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen aufgeführt.

Tabelle A.16: CO-Gleichgewichtsumsatz für Gleichung (A.36) in Abhängigkeit der Temperatur und des Totaldruckes, Feed-Zusammensetzung H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub>=0,267/0,133/0,6

Reaktionstemperatur $T_R$ (°C)	X(CO) <sub>GGW</sub> bei Gesamtdruck $p_i$			
	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar
270	0,47	0,61	0,69	0,75
300	0,22	0,35	0,45	0,52
350	0,039	0,072	0,12	0,17

Tabelle A.17: CO-Gleichgewichtsumsatz für Gleichung (A.36) in Abhängigkeit der Temperatur und des Inertgasanteils, molares Verhältnis  $H_2:CO=2$ , Totaldruck 40 bar

Reaktionstemperatur	$X(CO)_{GGW}$ bei $N_2$ -Anteil $y_i$			
$T_R$ (°C)	0,8	0,6	0,4	0,2
270	0,45	0,69	0,82	0,88
300	0,21	0,45	0,61	0,72
350	0,039	0,12	0,23	0,34

Tabelle A.18: CO-Gleichgewichtsumsatz für Gleichung (A.36) in Abhängigkeit der Temperatur und des molaren  $H_2:CO$ -Verhältnisses,  $y_{N_2} = 0,2$ , Totaldruck 40 bar

Reaktionstemperatur	$X(CO)_{GGW}$ bei $H_2:CO$ $y_i$				
$T_R$ (°C)	1:1	2:1	3:1	4:1	6:1
270	0,75	0,88	0,90	0,90	0,90
300	0,59	0,72	0,74	0,74	0,73
350	0,28	0,34	0,35	0,35	0,34

Tabelle A.19: Methanol Gleichgewichtsumsatz im DME-Vorreaktor nach Gleichung (A.34) bei Prozessführung im DMTG-Modus

Reaktionstemperatur	$X(MeOH)_{GGW}$ bei $MeOH:N_2$
$T_R$ (°C)	0,108/0,892
290	0,865

## A.8 Berechnung der Volumenänderung

Die relative Volumenänderung  $\varepsilon_{i,th}$  während einer Reaktion wird für konstanten Druck und konstante Temperatur über die Differenz von Eingangsvolumenstrom und Austrittsvolumenstrom bei Vollumsatz mittels Gleichung A.44 berechnet.

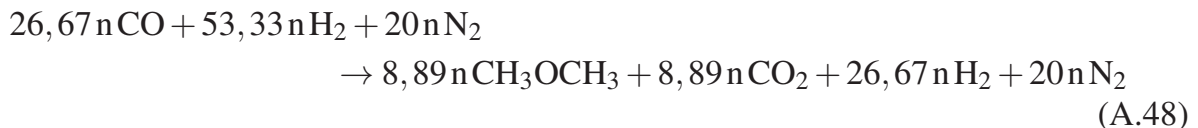
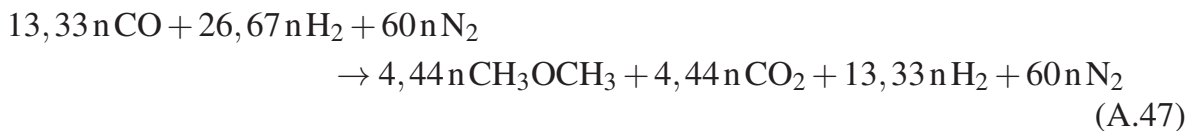
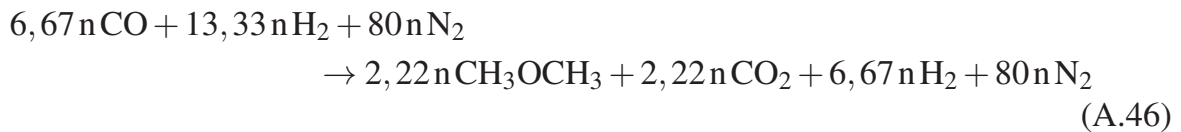
$$\varepsilon_{i,th} = \frac{\dot{V}(X_i = 1) - \dot{V}(X_i = 0)}{\dot{V}(X_i = 0)} \quad (\text{A.44})$$

Die verwendete GC-Analytik ermöglichte eine vollständige Auflösung des Produktspektrums. Wasser bildet hier die Ausnahme, dessen Stoffmengenstrom im Produkt kann jedoch als einzige fehlende Komponente aus der Stoffbilanz ermittelt werden. Folglich kann für den jeweiligen Umsatz ein experimentell ermittelter Wert für die Volumenänderung  $\varepsilon_{i,ex}$  nach Gleichung A.45 aus den Messdaten ermittelt und mit dem theoretisch berechneten Wert verglichen werden. Die Abschätzung der Volumenänderung wird im Folgenden für die untersuchten Hauptreaktionsschritte DME-Direktsynthese und Kohlenwasserstoffsynthese vorgenommen.

$$\varepsilon_{i,ex} = \frac{\frac{\dot{V}_{aus}}{\dot{V}_{ein}} - 1}{X_{CO}} \quad (\text{A.45})$$

### *DME-Direktsynthese*

Die vollständige Volumenänderung der DME-Direktsynthese wird unter Annahme des vollständigen Umsatzes an CO bezogen auf Gleichung 2.7 berechnet. Die reale maximale Volumenänderung ist durch den Gleichgewichtsumsatz limitiert. Die Gleichungen (A.46) bis (A.48) zeigen die berechneten Gaszusammensetzungen für alle Versuchsbedingungen am Reaktoreintritt sowie die für Vollumsatz berechneten Zusammensetzungen am Reaktorausstritt bezogen auf den Eintrittsstrom.



Bedingt durch die Methanolsynthese verringert sich das Volumen mit fortschreitendem Umsatz. In Tabelle A.20 sind die ermittelten relativen Volumenänderungen aufgeführt. Im Vergleich zu den theoretisch berechneten sind die experimentell gemessenen Volu-

menänderungen für den jeweils größten Umsatz aufgeführt. Die berechneten sowie die

Tabelle A.20: Berechnete und experimentelle relative Volumenänderung für alle untersuchten Eduktzusammensetzungen /  $p_{\text{Total}}=40$  bar,  $H_2:CO=2$  und experimentell ermittelte Werte für eine Verweilzeit von  $6000\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}_N^{-3}$

Temperatur $T_R$ (°C)	Inertgasanteil $y_{N_2}$ (%)	theor. rel. Volumenänderung $\epsilon_{i,th}$ (-)	exp. rel. Volumenänderung $\epsilon_{i,ex}$ (-)
250	20	-0,356	-0,386
	60	-0,178	-0,188
	80	-0,089	-0,093
270	20	-0,356	-0,379
	60	-0,178	-0,184
	80	-0,089	-0,093
290	20	-0,356	-0,371
	60	-0,178	-0,190
	80	-0,089	-0,103

experimentell ermittelten Werte für die relative Volumenänderung liegen in der gleichen Größenordnung, jedoch fällt der experimentelle Wert tendenziell größer aus. Zum Einen beeinflusst die Messgenauigkeit bei der Umsatzbestimmung den Wert. Ein weiterer Grund für die höhere Volumenkontraktion ist die Synthese von Kohlenwasserstoffen welche gerade bei Temperaturen von  $290^\circ\text{C}$  und langen Verweilzeiten signifikant ist.

### *Kohlenwasserstoffsynthese*

Bei der Dehydratisierung eines MeOH Moleküls während der KWS Synthese bildet sich Wasser und eine CH<sub>2</sub> Gruppe des KWS-Pools, dabei wird der Reaktionsvolumenstrom vergrößert. Der Umsatz mehrerer Eduktmoleküle schafft die Basis für die Bildung längerer Kohlenwasserstoffketten. Je länger die Kette eines gebildeten KWS desto geringer die Volumenexpansion. Dabei ist die Kettenlänge bzw. Molekülgrößenverteilung abhängig von den Reaktionsbedingungen und kann durch Kenntnis der Selektivitäten für ein Experiment über einen Mittelwert abgeschätzt werden. Die relative Volumenänderung soll für die Versuche mit maximaler Eintrittskonzentration, das heißt der höchst anzunehmenden Volumenänderung berechnet werden. Dafür bilden die Versuche im DMTG Betrieb die Grundlage, Gleichung (A.49). Die Volumenänderung wurde auch für Versuche mit Vollumsatz und weiterer Steigerung der Verweilzeit berechnet, da sich das Produktspektrum und damit die mittlere Kettenlänge bedingt durch Folgereaktionen ändert.

Dabei erfolgt die Berechnung beginnend am Eintritt des DMTG-Reaktors. Die vorgelagerte Dehydratisierung ist volumenstabil. Tabelle A.21 zeigt die Ergebnisse.

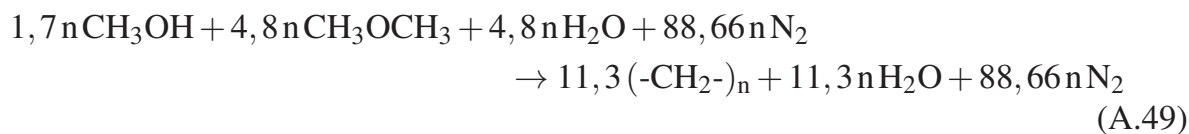


Tabelle A.21: Berechnete und experimentelle relative Volumenänderung für alle untersuchten Eduktzusammensetzungen /  $p_{\text{Total}}=40$  bar,  $\text{H}_2:\text{CO}=2$  und experimentell ermittelte Werte für eine Verweilzeit von  $6000\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}_\text{N}^{-3}$

Temperatur	Verweilzeit	Umsatz	mittl. Kettenlänge	th. rel. Vol.-Änderung	exp. rel. Vol.-Änderung
$T_R$ (°C)	$\tau_{\text{mod}}$ ( $\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}_\text{N}^{-3}$ )	X (-)	n	$\varepsilon_{i,th}$ (-)	$\varepsilon_{i,ex}$ (-)
310	30	15,3	4,84	2,33	3,10
	160	71,3	5,67	1,99	2,00
	239	90,1	6,23	1,81	1,95
350	72	98,0	6,53	1,72	2,12
	205	100	6,4	1,76	2,15
	359	100	6,33	1,78	2,22

Mit zunehmendem Umsatz wird eine Steigerung der mittleren Kettenlänge deutlich, bedingt durch das Kettenwachstum primär gebildeter niederer Olefine. Nach Erreichen des Vollumsatzes expandiert das Volumen leicht, da es bei längerer Reaktionszeit vermehrt zu Crackreaktionen kommt. Die theoretischen und praktisch ermittelten Werte für die Volumenänderung zeigen nur sehr geringe Abweichungen und können bei einem Wert von max. 3,1% vernachlässigt werden.

## A.9 Reaktionstechnische Messungen

### A.9.1 Aktivierungsprotokoll des CZ2A2 Katalysators

Tabelle A.22: Vorschrift für die *in situ* Reduktion des CZ2A2-Katalysators für die reaktionstechnischen Messungen, Temperatur- und Konzentrationsgradienten für einen Gesamtvolumenstrom von  $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und 1 bar Totaldruck

H <sub>2</sub> -Konzentration $y_{\text{H}_2, \text{Red}} (\% \text{ v/v})$	N <sub>2</sub> -Konzentration $y_{\text{N}_2, \text{Red}} (\% \text{ v/v})$	Intervall $T_1 - T_2 (\text{°C})$	Heizrate $\Delta T (\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	Haltezeit $t_{\text{H}} (\text{min})$
<b>Aufheizen des Katalysators</b>				
0	100	$T_{\text{U}} - 140$	2	0
0	100	140	0	30
<b>Temperaturrampe mit H<sub>2</sub> Co-Feed</b>				
3	97	140 - 200	2	0
3	97	200 - 240	1	0
3	97	240	0	30
<b>Konzentrationsrampe</b>				
10	90	240	0	10
25	75	240	0	10
50	50	240	0	10
75	25	240	0	10
100	0	240	0	45
<b>Post-Reduktionsbehandlung</b>				
5	95	$240 - T_{\text{Reaktion}}$	2	12(h)



## A.9.2 Ergänzende Ergebnisse zu den Versuchen mit Katalysatoranordnungen

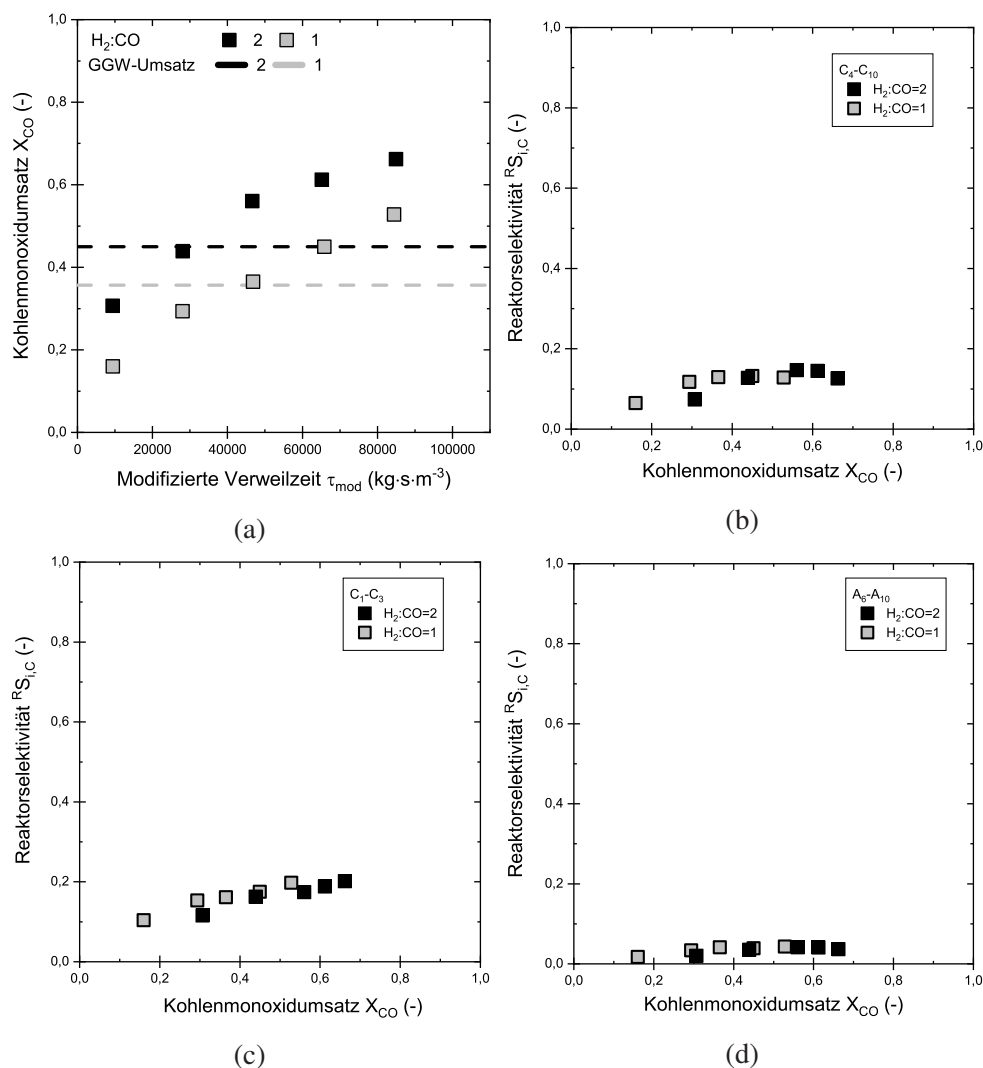


Abbildung A.10: (a) Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit und (b)-(d) kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz unter Variation des  $H_2:CO$ -Verhältnisses mit einer Mischungsanordnung bei 40 bar, 300°C,  $H_2/CO/N_2 = 0,27/0,13/0,6$  v/v

### A.9.3 Ergänzende Ergebnisse zu den Co-Feed Experimenten im DMTG-Betriebsmodus

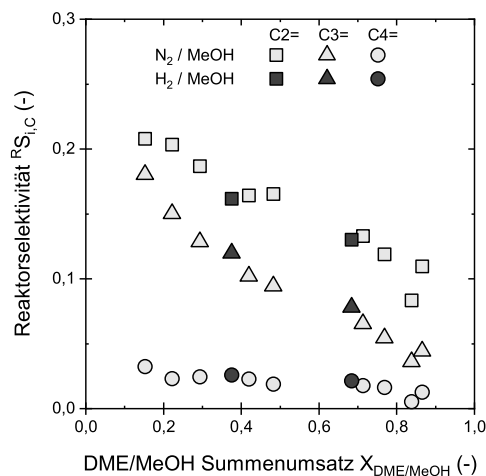


Abbildung A.11: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der C2-C4 Olefine über DME/MeOH Summenumsatz unter  $H_2$  Co-Feed bei 40 bar, 310°C und (0,108/0,892) MeOH/ $H_2$

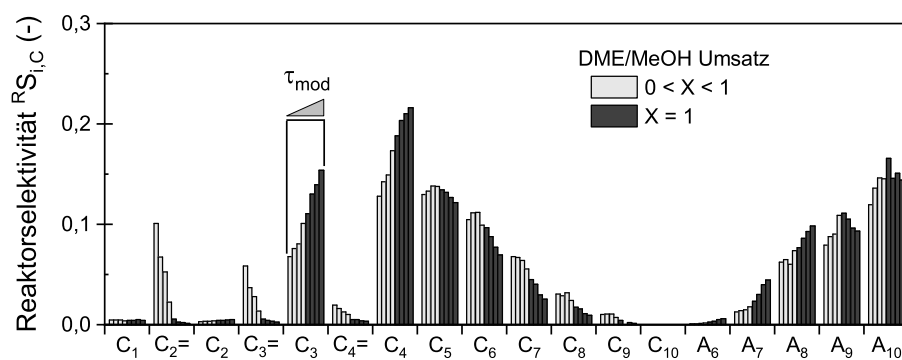


Abbildung A.12: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten unter Variation der modifizierten Verweilzeit von 30-359  $kg \cdot s \cdot m_N^{-3}$  bei 40 bar, 350°C und (0,108/0,892) MeOH/ $N_2$

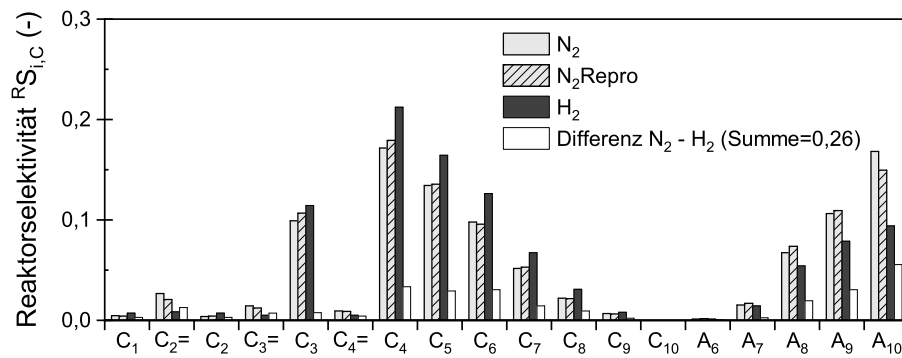


Abbildung A.13: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der Versuche im DMTG Betrieb mit synthetischem Feed bestehend aus (i)  $MeOH/N_2=0,108/0,892$  und (ii)  $MeOH/H_2=0,108/0,892$  bei 40 bar,  $350^\circ C$  und  $98 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_N^{-3}$

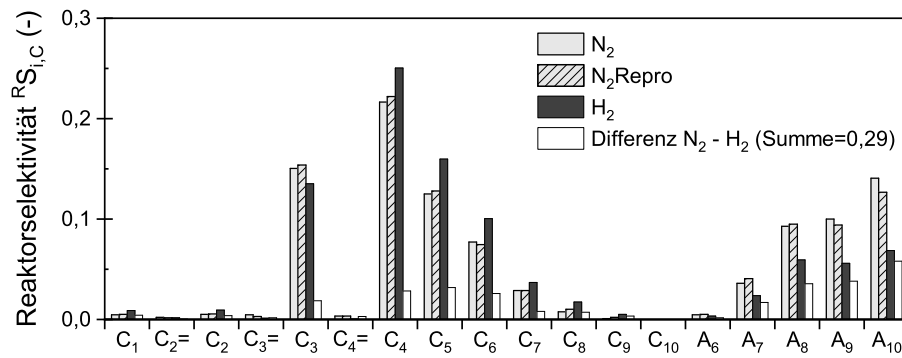


Abbildung A.14: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der Versuche im DMTG Betrieb mit synthetischem Feed bestehend aus (i)  $MeOH/N_2=0,108/0,892$  und (ii)  $MeOH/H_2=0,108/0,892$  bei 40 bar,  $350^\circ C$  und  $308 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_N^{-3}$

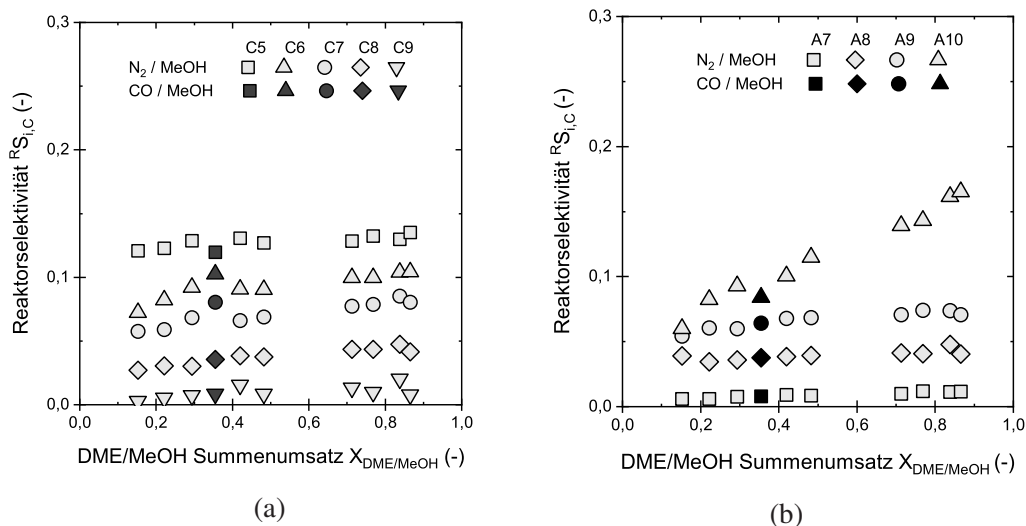


Abbildung A.16: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der (a) C5-C9 KWS und (b) A6-A10 Aromaten über DME/MeOH Summenumsatz unter CO-Cofeed bei 40 bar, 310°C und (0,108/0,892) MeOH/CO

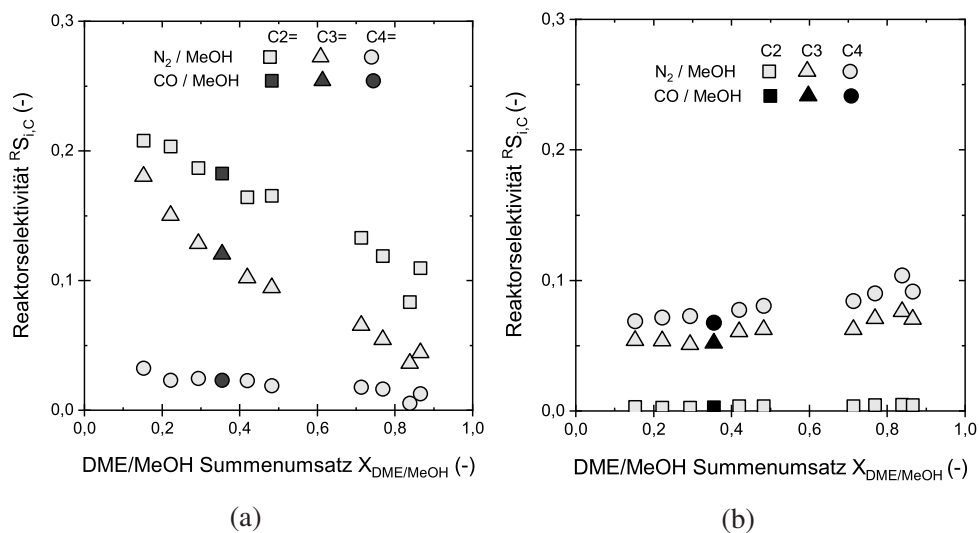


Abbildung A.15: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der (a) C2-C4 Olefine und (b) C2-C4 Paraffine über DME/MeOH Summenumsatz unter synthetischem Feed bei 40 bar, 310°C und (0,108/0,892) MeOH/CO

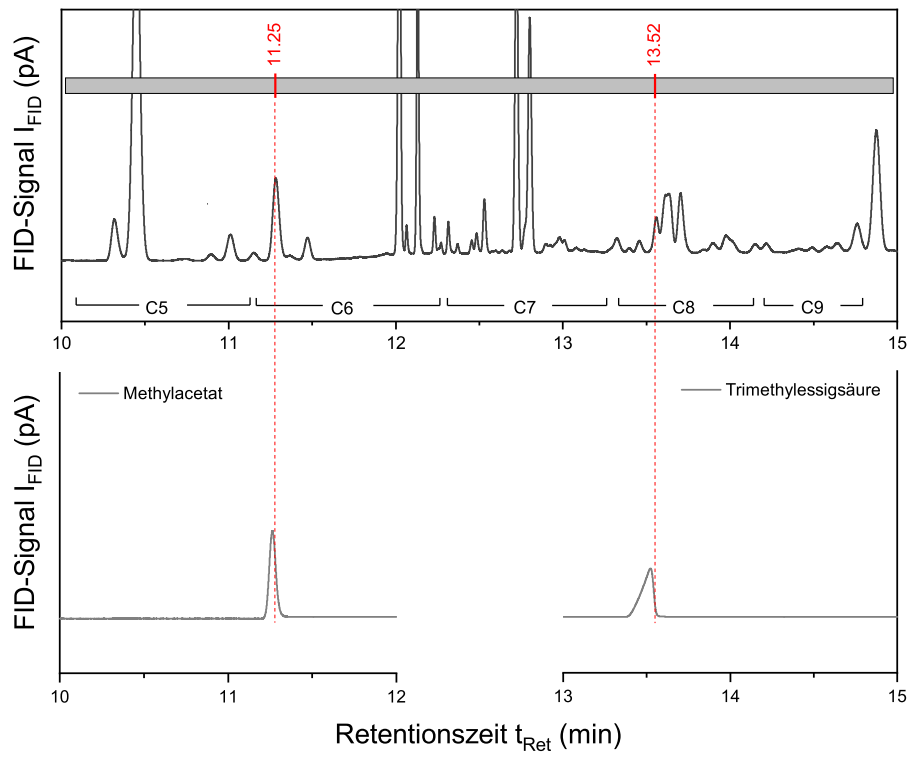


Abbildung A.17: Retentionszeitüberprüfung von Methylacetat und Trimethyllessigsäure mit CO Co-Feed  
Versuch bei 40 bar, 310°C, (0,108/0,892) MeOH/CO und  $90 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_N^{-3}$



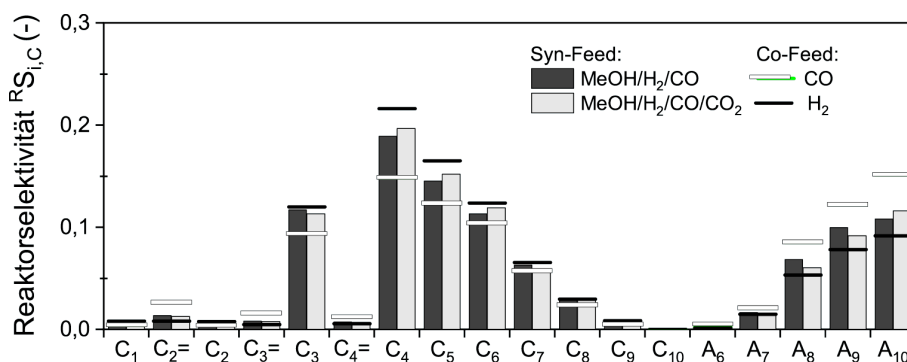


Abbildung A.18: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der Versuche mit synthetischem Feed bestehend aus MeOH/H<sub>2</sub>/CO (0,108/0,595/0,297) und MeOH/H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> (0,108/0,495/0,247/0,150) im Vergleich zu CO- und H<sub>2</sub> Co-Feed bei 40 bar, 350°C, 98 kg · s · m<sub>N</sub><sup>-3</sup> und Vollumsatz an DME/MeOH

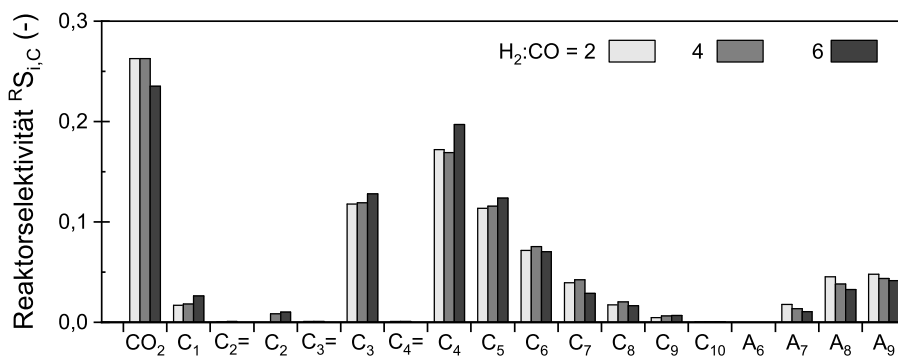


Abbildung A.19: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten der Versuche mit synthetischem Feed aus Synthesegas-Vorreaktor bei 40 bar, 310°C, 3,6% v/v DME und Vollumsatz an DME/MeOH

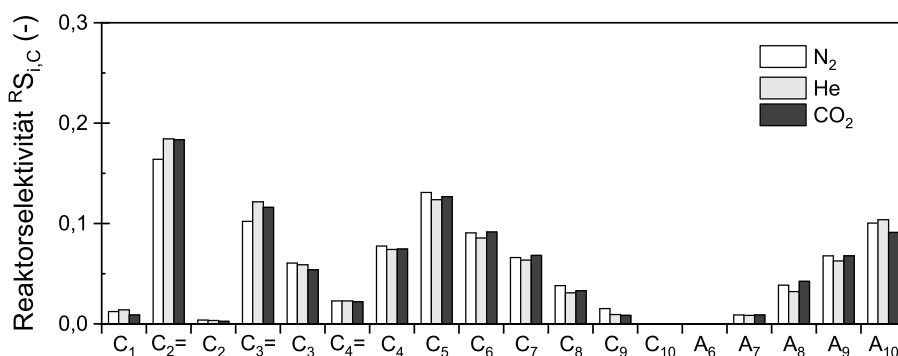


Abbildung A.20: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten unter Variation des Inertgases bei 40 bar, 310°C, (0,108/0,892) MeOH/Inertgas und 90 kg · s · m<sub>N</sub><sup>-3</sup>



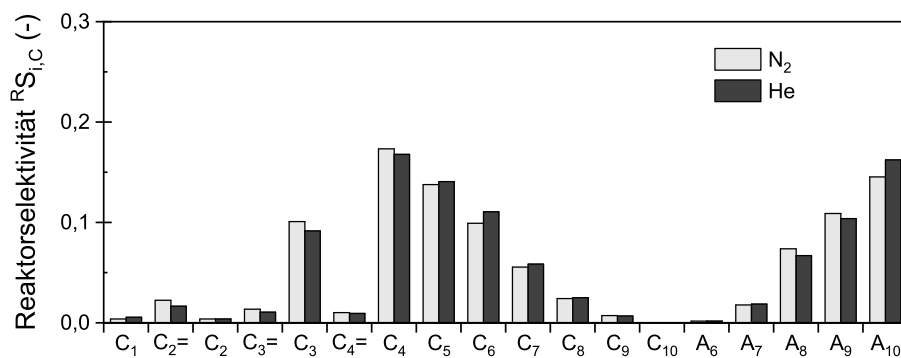


Abbildung A.21: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten unter Variation des Inertgases bei 40 bar, 350°C , (0,108/0,892) MeOH/Inertgas und 98 kg · s · m<sub>N</sub><sup>-3</sup>

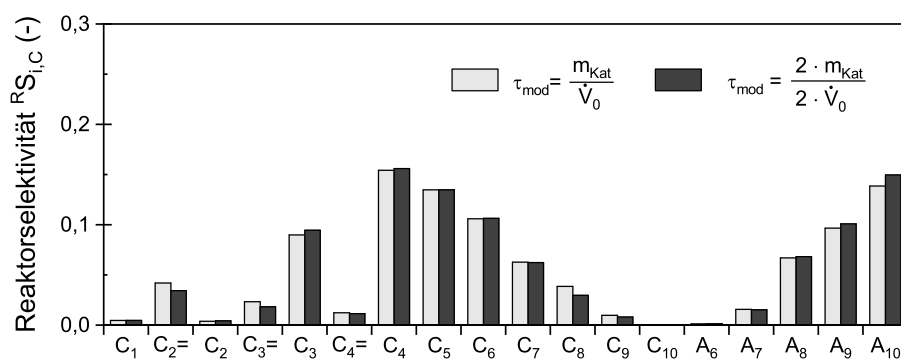


Abbildung A.22: Kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten unter Variation der Anströmgeschwindigkeit an den Katalysator bei 40 bar, 350°C , (0,108/0,892) MeOH/Inertgas und 72 kg · s · m<sub>N</sub><sup>-3</sup>

### A.9.4 Ergänzende Ergebnisse zur DME-Direktsynthese

Nachfolgend sind die Ergebnisse aus der Parameterstudie der DME-Direktsynthese dargestellt. Diese Versuche wurden im Rahmen der Untersuchungen der Kompaktkonfiguration mit sequentiellen Katalysatorbetten und entkoppelten Temperaturzonen durchgeführt. Dabei zeigt die Graphen in Abbildung A.23 den Umsatz und die Reaktorselectivität unter Variation des Totaldruckes.

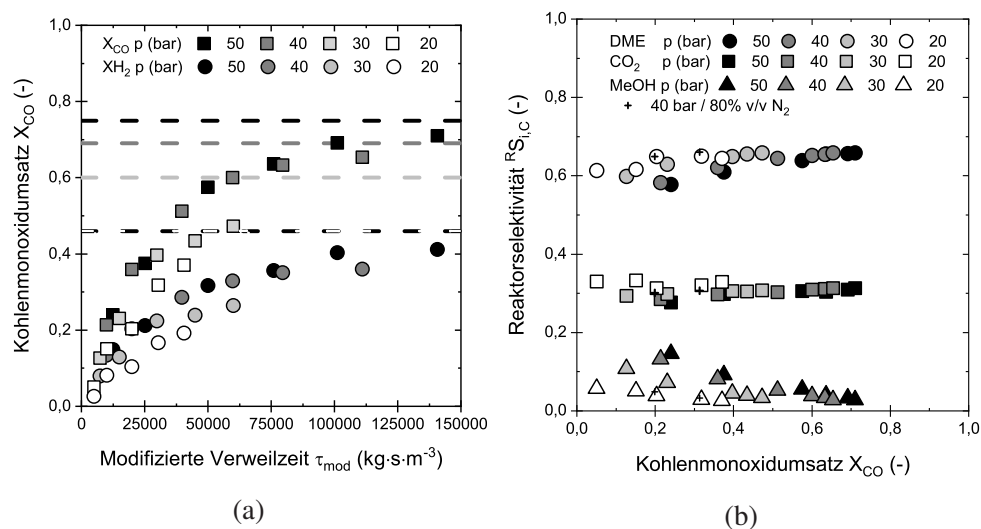


Abbildung A.23: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit (a) und kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz (b) der DME-Direktsynthesestufe unter Variation des Totaldruckes bei  $270^\circ C$ ,  $H_2:CO=2$ , 60 % v/v  $N_2$

Die Abbildungen A.24 bis A.26 zeigen die Variation der Reaktionstemperatur bei allen untersuchten Eingangskonzentrationen.

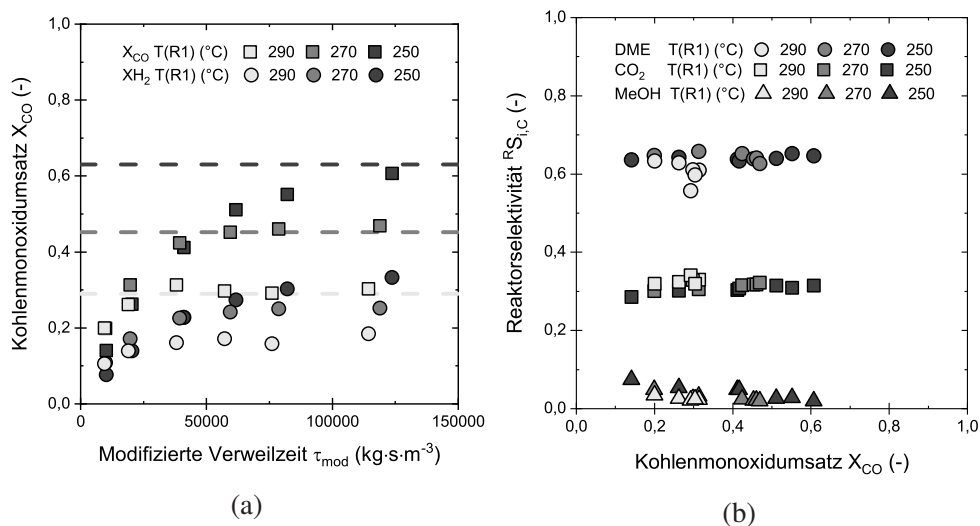


Abbildung A.24: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit (a) und kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz (b) der DME-Direktsynthesestufe unter Variation der Reaktionstemperatur bei 40 bar,  $H_2:CO=2$ , 80 % v/v  $N_2$

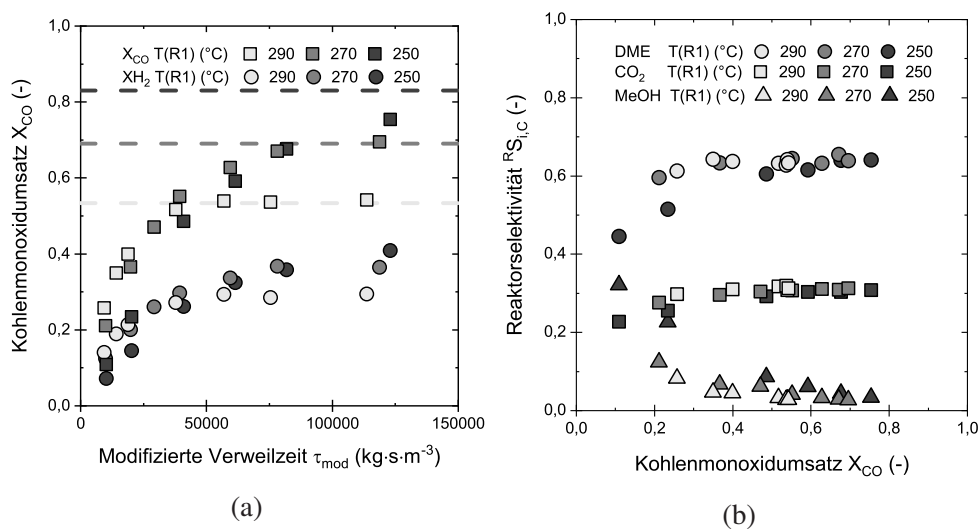


Abbildung A.25: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit (a) und kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz (b) der DME-Direktsynthesestufe unter Variation der Reaktionstemperatur bei 40 bar,  $H_2:CO=2$ , 60 % v/v  $N_2$

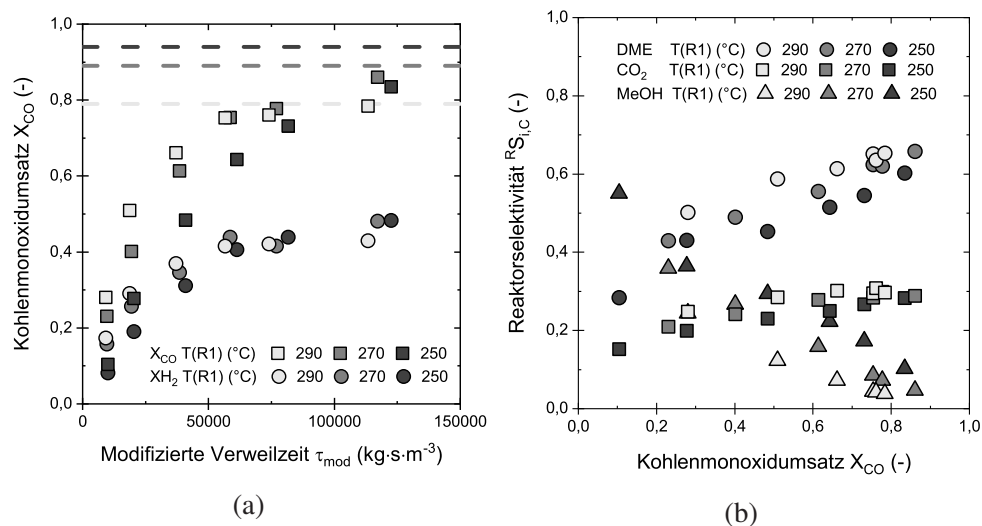


Abbildung A.26: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit (a) und kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz (b) der DME-Direktsynthesestufe unter Variation der Reaktionstemperatur bei 40 bar,  $H_2:CO=2$ , 20 % v/v  $N_2$

Die Abbildungen A.27 bis A.29 zeigen die Variation des Inertgasanteils und damit der Eingangskonzentration des Synthesegases bei allen untersuchten Reaktionstemperaturen.

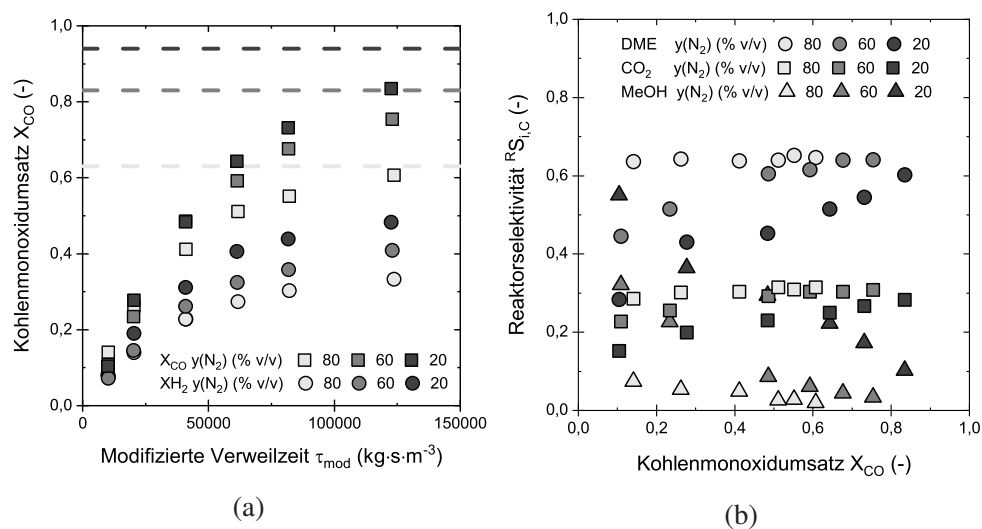


Abbildung A.27: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit (a) und kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz (b) der DME-Direktsynthesestufe unter Variation des Inertgasanteils bei 40 bar, 250°C,  $H_2:CO=2$

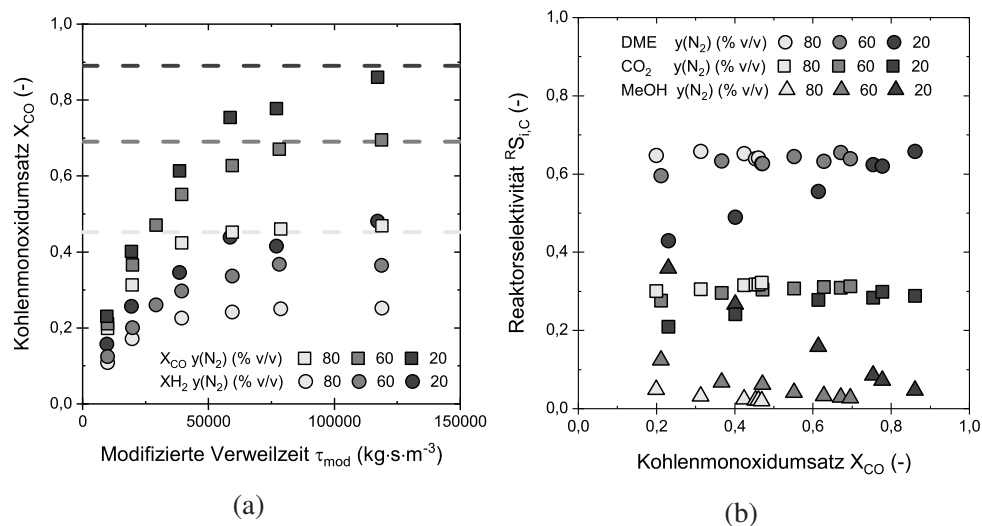


Abbildung A.28: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit (a) und kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz (b) der DME-Direktsynthesestufe unter Variation des Inertgasanteils bei 40 bar, 270°C, H<sub>2</sub>:CO=2

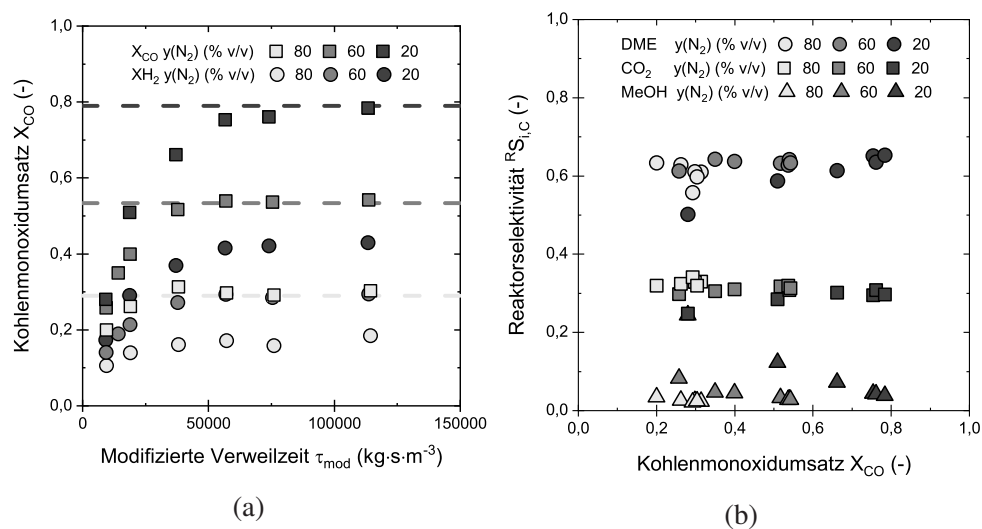


Abbildung A.29: Kohlenmonoxidumsatz über modifizierter Verweilzeit (a) und kohlenstoffnormierte Selektivität über Kohlenmonoxidumsatz (b) der DME-Direktsynthesestufe unter Variation des Inertgasanteils bei 40 bar, 290°C, H<sub>2</sub>:CO=2

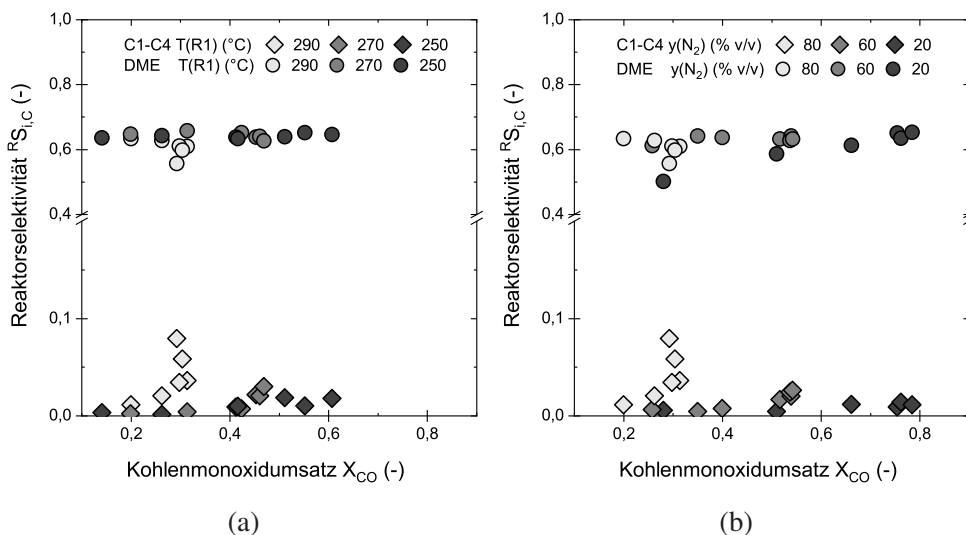


Abbildung A.30: Kohlenstoffnormierte Selektivität der C1-C4 KWS in der DME-Synthesestufe (a) unter Variation der Reaktionstemperatur bei 80% v/v N<sub>2</sub> (b) Variation des Stickstoffanteils bei 290°C bei 40 bar, H<sub>2</sub>:CO=2

### A.9.5 Variation des Zeolithgehaltes im AO32-X Extrudat

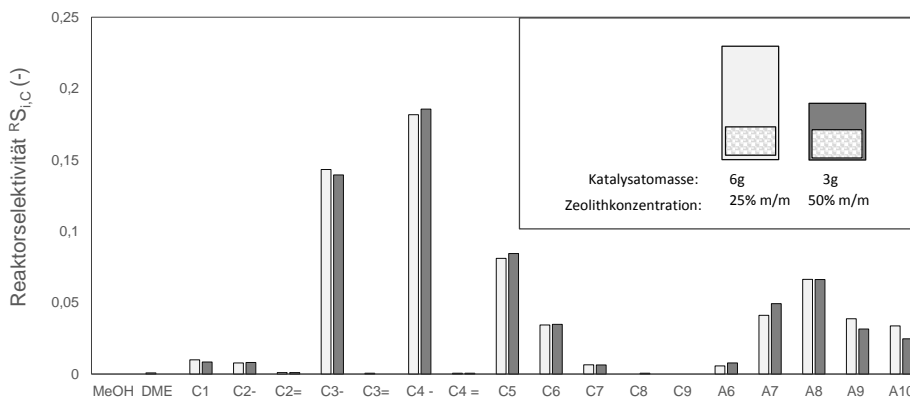


Abbildung A.31: STG Versuche bei gleicher Zeolithmasse im Extrudat des AO32-X Katalysators bei unterschiedlichen Zeolith Massenkonzentrationen / 40 bar S1:270°C , H<sub>2</sub>:CO=2, 60 % v/v N<sub>2</sub>, S2: 310°C