

**Instationäre Benzinsynthese zur Speicherung von
erneuerbarem Wasserstoff: Experimentelle
Untersuchungen und Modellierung von kinetischen
Übergangszuständen**

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. Johannes Kunz
aus Karlsruhe

Erstgutachterin: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Nikolaos Zarzalis

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2022

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie von Juni 2014 bis Februar 2019. Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die Möglichkeit dieses interessante und herausfordernde Thema bearbeiten zu können. Sie gab mir die Freiräume eigene Ideen zu verwirklichen und unterstützte mich durch fachliche Diskussionen sowie bei der Publikation der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Nikolaos Zarzalis vom Institut für Verbrennungstechnik des Engler-Bunte-Institut am Karlsruher Instituts für Technologie danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Allen Mitarbeitern und Kollegen vom Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik danke ich für die freundliche Atmosphäre, die vielen fachlichen Diskussionen sowie die gemeinsame Zeit. Insbesondere danke ich Herrn Dipl.-Ing. Enrico Lorenz für die ausgesprochen lehrreichen und unterhaltsamen Gespräche im gemeinsamen Forschungsthema als auch darüber hinaus.

Den ehemaligen Studierenden Patrick Arnold, Moritz Dahlinger, Philipp Huber, Tabea Stadler, Peter Boller, Janik Seidel und Damian Stier 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 Irina für die Unterstützung sowie Geduld während der vielen Stunden, die zum Verfassen dieser Arbeit notwendig waren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund und Zielsetzung	1
1.2	Herangehensweise	4
2	Grundlagen	7
2.1	Die MTH Reaktionen	7
2.2	Der Katalysator der MTG/DMTG-Reaktion	8
2.2.1	Zeolithe	9
2.2.2	Aufbau und Struktur des Zeolith ZSM-5	9
2.2.3	Katalytisch wichtige Eigenschaften des ZSM-5	10
2.3	Reaktionsmechanismus	11
2.3.1	Direkte C-C-Bindungsbildung aus MeOH/DME	11
2.3.2	Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus	12
2.3.3	Dual-Zyklus-Mechanismus	13
2.3.4	Deaktivierung	15
2.4	Reaktionskinetik	18
2.5	Industrielle MTG Prozesse	19
2.6	Instationäre Betriebsweise	21
3	Experimentelle Methoden	23
3.1	Herstellung der Katalysatoren	23
3.2	Reaktionstechnische Messungen	24
3.2.1	Aufbau der Versuchsanlage	24
3.2.2	Versuchsdurchführung	29
3.2.3	Versuchsauswertung	34
3.3	Untersuchung gebrauchter Zeolithkontakte mittels TG und TPD Messungen	37
3.3.1	Definierte Katalysatorbelastung	37
3.3.2	Versuchsdurchführung der TG-Messung	38
3.3.3	Versuchsdurchführung der TPD-Messung	38
4	Stationäre reaktionstechnische Messungen	41
4.1	Konzentrationsabhängigkeit	41
4.2	Temperaturabhängigkeit	44
4.3	Katalysatordeaktivierung	46
5	Stationäre Reaktionskinetik mit Beschreibung der Katalysatordeaktivierung	53
5.1	Modellierung der Reaktionskinetik ohne Katalysatordeaktivierung	53

5.1.1	Ableitung eines Reaktionsnetzes.....	53
5.1.2	Reaktormodellierung.....	56
5.1.3	Bestimmung der stöchiometrischen Koeffizienten.....	57
5.1.4	Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten.....	59
5.1.5	Anpassung der Modellparameter	61
5.2	Beschreibung der Katalysatordeaktivierung	62
5.2.1	Erweiterung des Reaktionsnetzes	63
5.2.2	Änderung der autokatalytischen Spezies mit der Standzeit	64
5.2.3	Anpassung der Deaktivierungsparameter.....	65
5.3	Diskussion der Ergebnisse	66
5.3.1	Ergebnisse der Parameteranpassung.....	66
5.3.2	Bewertung der Güte der Anpassung	69
5.3.3	Bewertung der Kinetikmodellierung	74
6	Modellierung der Laboranlage	77
6.1	Modellierung der realen Rückvermischung.....	77
6.1.1	Beschreibung der Laboranlage mit dem Kaskadenmodell.....	77
6.1.2	Modellierung einer CSTR-Kaskade	79
6.1.3	Bestimmung der CSTR Anzahl mit Blindmessungen	79
6.2	Modellierung der angenäherten adiabaten Bedingungen	81
6.2.1	Energiebilanzen für die Reaktionszone	81
6.2.2	Modellierung der Reaktorwand	83
6.2.3	Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten von der Reaktionszone in die Reaktorwand	85
6.2.4	Bestimmung der Wärmekapazitäten und Reaktionsenthalpien.....	87
6.2.5	Validierung des erstellten Modells anhand stationärer Temperaturprofile	89
7	Instationäre Versuche unter isothermen Bedingungen.....	91
7.1	Einfluss einer Konzentrationsänderung.....	91
7.1.1	Konzentrationserhöhung.....	91
7.1.2	Konzentrationsverringerng	95
7.1.3	Zyklische Änderung der Konzentration	97
7.2	Einfluss einer Verweilzeitänderung.....	99
7.2.1	Verweilzeiterhöhung	99
7.2.2	Verweilzeitverringerng	100
7.2.3	Zyklische Änderung der Verweilzeit	101
7.3	Einfluss einer Temperaturänderung	103
7.3.1	Temperaturerhöhung	103
7.3.2	Temperaturverringerng.....	104

8	Instationäre Versuche unter angenäherten adiabaten Bedingungen	107
8.1	Einfluss einer Konzentrationsänderung	107
8.1.1	Konzentrationserhöhung.....	107
8.1.2	Konzentrationsverringerung.....	110
8.1.3	Zyklische Änderung der Konzentration	111
8.2	Einfluss der Verweilzeitänderung	113
8.2.1	Erhöhung bzw. Verringerung der Verweilzeit	113
8.2.2	Zyklische Änderung der Verweilzeit	114
9	Zusammenfassung und Ausblick	117
10	Summary and Outlook.....	125
11	Symbolverzeichnis	131
11.1	Lateinische Symbole.....	131
11.2	Griechische Symbole	136
11.3	Dimensionslose Kennzahlen	137
11.4	Abkürzungen	137
12	Literaturverzeichnis	139
13	Abbildungsverzeichnis	153
14	Tabellenverzeichnis	161
Anhang	163

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Zielsetzung

Durch den voranschreitenden Klimawandel haben sich nahezu alle Staaten der Welt im Pariser Klimaabkommen darauf geeinigt den effektiven CO₂-Ausstoß so zu begrenzen, dass die globale Durchschnittstemperatur deutlich unter 2°C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau gehalten wird. Hierdurch wird eine intensivierete Nutzung der erneuerbaren Energien (EE) unabdingbar um kurzfristig die CO₂-Emissionen zu reduzieren und langfristig sogar zu eliminieren.[1] Neben der klimaverträglichen Erzeugung von EE aus Windkraft, Sonnenstrahlung, Geothermie, Wasserkraft und Biomasse ist besonders die zunehmende Unabhängigkeit von verknappenden fossilen Rohstoffen ein Argument für diesen Weg der Energieerzeugung. Mit dem vermehrten Ausbau der EE gibt es neue Herausforderungen, die es zu bewältigen gilt. Diese sind zum einen der Ausbau und zum anderen die kontinuierliche Bereitstellung der benötigten Energie. Wie in Abbildung 1.1 dargestellt, ist der weltweite Primärenergieverbrauch (PEV) bis zum Jahr 2016 immer weiter angestiegen und erreicht nur langsam eine Stagnation. Der Anstieg des Energiebedarfs ist hauptsächlich auf die erhöhte Nachfrage in den asiatischen Ländern, insbesondere China, zurückzuführen. In Europa ist der PEV seit 1990 stagnierend und besitzt eine leichte Tendenz zur Abnahme. In Deutschland konnte der PEV sogar um knapp 10% seit 1990 reduziert werden.[2] Allerdings ist dies für die ambitionierten Klimaziele immer noch zu wenig. In der Primärenergie stellen die EE in Deutschland gerade einmal 13% des Gesamtverbrauchs dar. Größte Primärenergiequelle ist nach wie vor Mineralöl, welches hauptsächlich zur Bereitstellung von Kraftstoffen für den Verkehrssektor, als Energieträger zum Heizen und als Grundstoff für die chemische Industrie benötigt wird.[3] Um den Anteil an Mineralöl zu senken könnte die synthetische Herstellung von Kohlenwasserstoffen (KW) aus erneuerbaren Quellen genutzt werden. Für diesen Syntheseweg ist das sogenannte Synthesegas (Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid) das Edukt, welches durch die thermische Konversion von Biomasse oder aus CO₂ gewonnen werden kann. CO₂ kann in einer Reverse-Wassergasshift-Reaktion mit Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasser gewandelt werden. Durch weiteres zumischen von Wasserstoff wird das für die Synthese gewünschte Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid-Verhältnis sowohl für den CO₂- als auch für den Biomassekonversionspfad eingestellt. Die Erzeugung des hierfür

1 Einleitung

benötigten Wasserstoffs kann mittels Elektrolyse und dem Einsatz von elektrischer EE erzeugt werden. In diesem Fall spricht man bei dem zuvor beschriebenen Syntheseweg ebenfalls von einem sogenannten „Power-to-X“ (PtX) Prozess über welchen die elektrische EE über das Zwischenprodukt Wasserstoff in KWs gewandelt wird. Über diesen Weg kann somit eine CO₂ neutrale Bereitstellung von KWs ermöglicht werden.

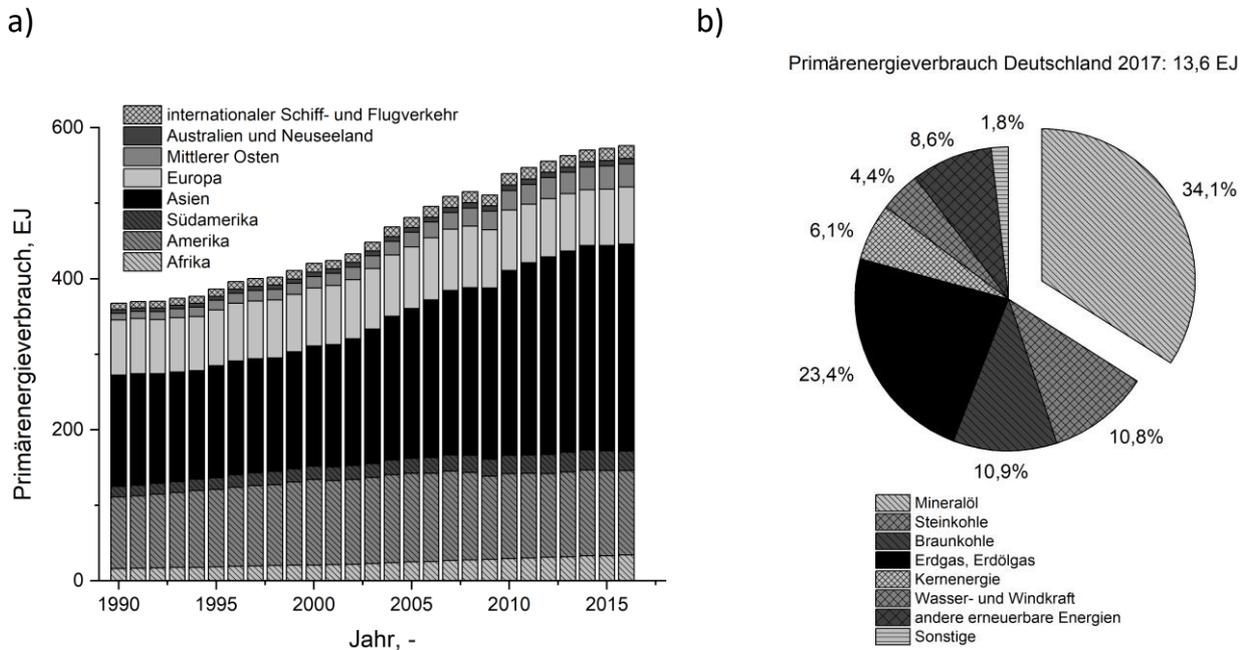


Abbildung 1.1: a) PEV weltweit mit der Aufschlüsselung der einzelnen Regionen und b) der PEV in Deutschland im Jahr 2017 mit der prozentualen Einteilung der einzelnen Quellen [2,3].

Die in Deutschland über EE erzeugte Energie wird in Zukunft hauptsächlich aus Wind- und Solarkraftanlagen gewonnen werden, da die Energiegewinnung aus Wasserkraft oder Biomasse limitiert ist. Die Nutzung von Wasserkraft ist in Deutschland bereits gut ausgebaut und besitzt somit wenig Potential den Energiebedarf zu decken [4]. Der Einsatz von Biomasse ist umwelttechnisch nur sinnvoll, wenn der Verbrauch und das Nachwachsen im Gleichgewicht stehen und zudem keine Gefährdung der Ernährung sichergestellt ist. Mit diesen Restriktionen sind lediglich biogene Reststoffe sinnvoll nutzbar, wo das ausbaubare Potential in Deutschland lediglich 3,2% vom aktuellen PEV beträgt [5]. Somit wird ein erheblicher Anteil der erzeugten Energie elektrisch sein und zudem erhebliche Fluktuationen aufweisen. Diese Fluktuationen müssen durch Energiespeicher gepuffert werden, um eine kontinuierliche Energieversorgung sicherzustellen. Schon heute kommt es in Deutschland zu erheblichen Schwankungen in der Stromproduktion bei lediglich 13% EE im Primärenergieverbrauch, was einem Anteil von 36% in der Stromproduktion entspricht. Durch dies musste bereits in Zeiten der Überproduktion Strom an Nachbarländer abgegeben werden, um das Stromnetz nicht zu überlasten, was bereits zu Abgabekosten

für die Energieerzeuger von bis zu 80 €/MWh geführt hat.[6] Zur Speicherung der Energie wären Akkus aufgrund der geringen Energieverluste bei der Speicherung ideal. Allerdings eignen sich diese aufgrund der schleichende Selbstentladung und Degradation lediglich als Kurz- bzw. Mittelzeitspeicher [7]. Als Langzeitspeicher sind chemische Energieträger und somit auch synthetisch hergestellte KWs deutlich mehr geeignet. Über die PtX-Prozesse kann die überschüssig erzeugte EE zunächst in Wasserstoff und mit einer anschließenden Synthese in KWs gespeichert werden. Die erzeugten KWs könnten zur Reduktion des Mineralölverbrauchs oder als letztes Mittel zur Rückverstromung in Zeiten der Unterproduktion verwendet werden. Vorteil hierfür wären die großen speicherbaren Energiemengen, die Langzeitspeichereigenschaften, die bereits vorhandene Infrastruktur und die Kopplung des Stromsektors mit den Sektoren von Wärme, Gas und Mobilität. Dies würde zu einer deutlichen Flexibilisierung des Energiesystems beitragen und somit helfen die Versorgung in allen Bereichen zukünftig sicherzustellen.

Im Verkehrssektor werden auch mittelfristig flüssige Kraftstoffe zur Sicherstellung der Versorgung unabdingbar sein. Für die synthetische Herstellung von flüssigen Kraftstoffen sind die Fischer-Tropsch-Synthese und das MTG (**M**ethanol-**t**o-**G**asoline)-Verfahren zwei mögliche Routen. Während die Fischer-Tropsch-Synthese vorwiegend unverzweigte Kohlenwasserstoffe produziert, wird im MTG-Verfahren ein KW-Mix im Benzinbereich synthetisiert. Das Fischer-Tropsch-Produkt eignet sich somit zur Dieselherstellung, wohingegen das MTG-Verfahren für die Benzinsynthese prädestiniert ist. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die Benzinsynthese über das MTG-Verfahren gelegt.

Im MTG-Verfahren ist Methanol (MeOH) der Ausgangsstoff, welches im ersten Schritt aus Synthesegas an Kupfer-Zinkoxid-Aluminiumoxid Katalysatoren hergestellt wird (1) [9]. Die eigentliche MTG-Reaktion setzt sich aus zwei Schritten zusammen: (2) MeOH reagiert in einer Gleichgewichtsreaktion zu Dimethylether (DME) und Wasser und (3) dieses Gemisch wird an einem Zeolith-Katalysator zu KWs der Benzinfraktion umgesetzt [10]. Die Schritte (1) und (2) können hierbei durch das Verwenden von Kupfer-Zinkoxid-Aluminiumoxid Katalysatoren in einem Prozessschritt durchgeführt werden, da Aluminiumoxid ebenfalls die Dehydratisierung von MeOH zu DME katalysiert [11] (siehe Abbildung 1.2). In Schritt (3), der sogenannten DMTG-Stufe, findet die Umsetzung von MeOH und DME typischerweise an dem Zeolithen H-ZSM-5 statt. Hierbei handelt es sich um eine äußerst komplexe autokatalytische Reaktion, in welcher unter bestimmten Bedingungen autokatalytisch wirksame Alkylaromaten im Zeolithen gebildet werden, welche in dessen Hohlraumssystem akkumulieren.[11]

Bei einer direkten Kopplung der Benzinsynthese an die EE muss diese auf Lastschwankungen reagieren können oder durch relativ kostenintensive Wasserstoffpufferspeicher erweitert werden [8], weshalb eine instationäre Betriebsweise der Benzinsynthese attraktiv sein könnte. Aus bereits durchgeführten Arbeiten am Institut für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie ist bereits bekannt, dass es durch die im Zeolith-Katalysator vorhandenen autokatalytisch wirksame Alkylaromaten nach Lastwechseln zu längeren instationären Formierungsphasen kommen kann [12]. Dies legt nahe, dass besonders in der DMTG (Dimethyether/Methanol-to-Gasoline)-Stufe mit einem komplexen Antwortverhalten auf fluktuierende Eintrittsgrößen gerechnet werden muss. Für einen instationären Betrieb der Benzinsynthese ist es erforderlich, dass diese auf Lastschwankungen mit schnellen und beherrschbaren Systemantworten reagieren kann, um somit einen sicheren und effizienten Betrieb zu gewährleisten. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit die Benzinsynthese bei Lastwechseln, gerade im Hinblick auf die instationären Formierungsphasen im Zeolithen, in allen relevanten Prozessgrößen (Verweilzeit, Feed-Konzentration und Temperatur) untersucht werden und somit die Eignung der Benzinsynthese für eine instationäre Betriebsweise beurteilt werden.

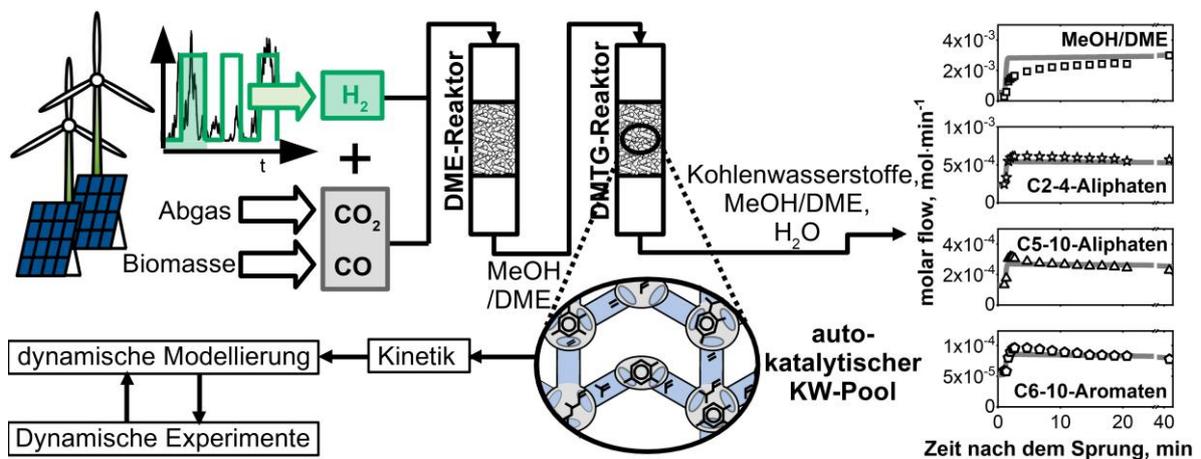


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der instationären Benzinsynthese über die DMTG-Route und die geplante Vorgehensweise zur instationären Untersuchung. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

1.2 Herangehensweise

Zur Untersuchung der instationären Betriebsweise der Benzinsynthese wurden definierte sprunghafte Änderungen in relevanten Prozessgrößen (Verweilzeit, Feed-Konzentration und Temperatur) auf das System aufgebracht. Diese Änderungen erfolgten sowohl mit und ohne Katalyse, um den genauen Einfluss potentieller Formierungsphasen im

Zeolithen auf die Systemantwort zu ermitteln. Durch eine modellgestützte Auswertung der durchgeführten Messungen konnten Rückschlüsse auf den Einfluss der Katalyse bei instationärer Betriebsweise der Benzinsynthese gewonnen werden. Des Weiteren wurde ein periodischer Betrieb durchgeführt, um somit einen realitätsnahen Betrieb zu simulieren.

Für die modellgestützte Auswertung der Ergebnisse wurde ein Anlagenmodell erstellt, welches die reale Verweilzeitcharakteristik (RTD) der verwendeten Laboranlage wiedergeben kann. Hierdurch wurden die Einflüsse der Rückvermischung auf die Systemantwort berücksichtigt. Durch die Entwicklung einer stationären Kinetik und der Kopplung dieser mit dem Anlagenmodell konnte eine Referenzantwort des Systems berechnet werden. Diese Referenz bildet den Fall ab, dass die katalytischen Prozesse im Zeolithen ohne Verzögerungen auf die neuen Betriebsbedingungen reagieren. Durch den Vergleich der berechneten Referenzen und den wirklich gemessenen Systemantworten auf schnelle/sprunghafte Änderungen in relevanten Prozessgrößen konnten potenzielle katalytische Formierungseffekte identifiziert werden. Zusätzlich zum isothermen Betrieb wurde ebenfalls ein angenäherter adiabatischer Betrieb betrachtet, welcher für die Anwendung als realitätsnaher angesehen wird. Hierfür musste das Anlagenmodell zusätzlich um Energiebilanzen ergänzt und die dafür erforderlichen Stoffdaten bestimmt werden.

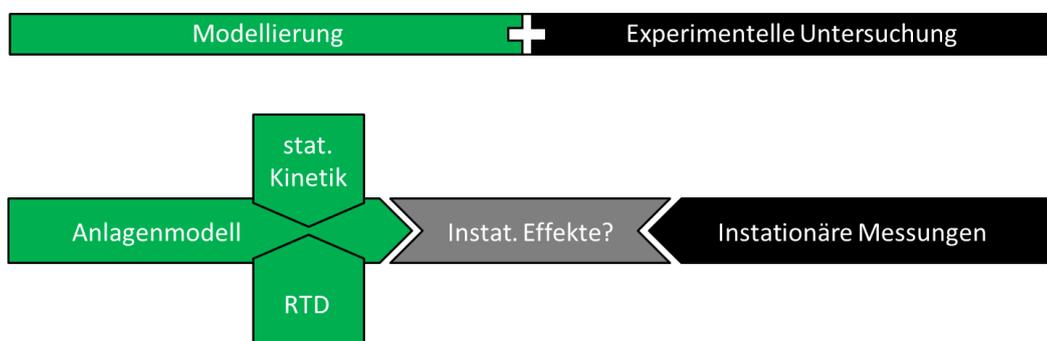


Abbildung 1.3: Vorgehensweise in dieser Arbeit zur Identifizierung potenzieller instationärer katalytischer Formierungsphasen

2 Grundlagen

2.1 Die MTH Reaktionen

Die Umsetzung von Methanol (MeOH) zu Kohlenwasserstoffen (KW) an Zeolithen wurde zuerst von Forschern der Mobil im Jahr 1977 [10] entdeckt und wird allgemein als Methanol-to-Hydrocarbons (MTH) bezeichnet. Je nach Reaktionsbedingungen, Zeolithgeometrie, Anzahl und Stärke der Säurezentren und der Feedzusammensetzung kann das Produktspektrum an KWs so beeinflusst werden, dass vorwiegend Olefine (Methanol-to-olefins, MTO) oder Aromaten (Methanol-to-Aromatics, MTA) oder ein KW-Spektrum im Benzinbereich (Methanol-to-Gasoline, MTG) erhalten werden.[13] Der MTG-Prozess wird typischerweise bei Temperaturen von 350-410°C und Drücken von 20 bar durchgeführt [11]. Der MTO-Prozess, in dem die Produktselektivität zu Ethen und Propen bei über 80% liegen kann, findet hingegen tendenziell bei höheren Temperaturen (> 400°C) und geringeren Drücken (< 5 bar) statt als der MTG-Prozess. Als Katalysator dient im MTG-Verfahren in der Regel der Zeolith H-ZSM-5 [10,14], wohingegen im MTO-Verfahren überwiegend der kleinporige Zeolith H-SAPO-34 zum Einsatz kommt [11].

Die MTH-Reaktionen umfassen sehr komplizierte Reaktionsmechanismen und bis heute werden davon bis zu 20 verschiedene postuliert.[11,15–19] Die wesentlichen Reaktionsschritte der MTH-Reaktionen können in zwei Schritte unterteilt werden. Der erste Schritt (DME-Stufe) ist die Dehydratisierung der Ausgangskomponente MeOH zu einem Gleichgewichtsgemisch aus MeOH, Wasser und Dimethylether (DME). Die Gleichgewichtseinstellung findet an einem schwach sauren Katalysator (Aluminiumoxidbasis [11]) statt. Dabei greifen Methylokationen, welche durch Wasserabspaltung von MeOH an der protonierten Katalysatoroberfläche gebildet werden, MeOH-Moleküle an und bilden dadurch DME [20,21]. Im zweiten Schritt reagieren die Eduktspezies MeOH und DME in der DMTG-Stufe am Zeolithen weiter zu kurzkettigen Olefinen, welche anschließend über klassische Carbeniumionen und Hydridtransfer Mechanismen zu Paraffinen, Aromaten (meist methylysubstituiert [22]), Cycloparaffinen und langkettigen Olefinen umgesetzt werden [15,23].

Die meisten Diskussionen wurden dabei über die erste C-C-Bindungsbildung geführt, wessen Existenz erst vor kurzem bestätigt wurde [24–31]. Hunger und Mitarbeiter konnten 2006 durch ¹³C MAS NMR und UV/vis Spektroskopie zeigen, dass Verunreinigungen im

Feed oder in den eingesetzten Katalysatoren weder die Produktverteilung noch die Bildung der Kohlenwasserstoffpoolspezies bei der MTH-Reaktion maßgeblich beeinflussen [32]. Somit wurde die lange Jahre vermutete These von Haw und Mitarbeitern [33] widerlegt, welche besagt, dass die direkte C-C-Bildung aufgrund der extrem langsamen Bildungsgeschwindigkeit keine Rolle spielt und bereits kleinste organische Verunreinigungen im Feed, Katalysator oder auch im Trägergas eine schnellere indirekte Bildung von Alkenen im Sinne des KW-Pool-Mechanismus verursachen. Durch diese neue Erkenntnis ist das Ablaufen der direkten C-C-Bindungsbildung aus den Edukten MeOH/DME zumindest in der Induktionsphase der Reaktion möglich bzw. wahrscheinlich [29]. Die relative Unreaktivität von Ethen gegenüber Methylierungsreaktionen mit MeOH führten Dahl und Kolboe zu der These, dass kurzkettige Alkene mit bis zu vier Kohlenstoffatomen direkt aus den Eduktspezies in Parallelreaktionen an einer sogenannten KW-Pool-Komponente entstehen [34]. Aus dem KW-Pool-Mechanismus wurde dann anschließend für die Zeolithe H-ZSM-5 und H-SAPO-34 das sogenannte Dualzyklenmodell entwickelt [35,36]. Auf diese beiden Modelle soll noch im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden. Generell kann heutzutage gesagt werden, dass der MTH-Prozess aus zwei wesentlichen Schritten besteht: Der Induktionsphase mit der Bildung der ersten KW-Spezies und dem stationären Betrieb, in welchem der autokatalytische KW-Pool/Dualzyklen-Mechanismus dominiert.

Sowohl der DME- als auch der DMTG-Schritt sind exotherm und weisen Reaktionsenthalpien von -56 kJ/mol MeOH beziehungsweise -45 kJ/mol MeOH-DME-H₂O auf [11]. Die beiden Schritte werden deshalb üblicherweise in getrennten Reaktoren durchgeführt, um die Wärmeproduktion aufzuteilen und somit eine bessere Wärmeabfuhr zu realisieren [37]. Zudem erfolgt somit die Einstellung des MeOH/DME Gleichgewichtes bereits vor dem Eintritt des Gemisches in den DMTG-Reaktor, welcher dadurch vollständig für die Benzinsynthese zur Verfügung steht. Des Weiteren wurde in neueren Untersuchungen festgestellt, dass aus MeOH während der ersten C-C-Bindungsbildung Formaldehyd gebildet werden kann. Dieses reagiert in einer relativ schnellen Reaktion mit den gebildeten Aromaten und bildet Koks vorläufer [38]. Somit reduziert ein Feed aus DME zudem die Koksbildung, da die MeOH-Konzentration in diesem Fall geringer ist.

2.2 Der Katalysator der MTG/DMTG-Reaktion

Im Folgenden wird der für die MTG-Reaktion verwendete Zeolithkatalysator näher erläutert. Hierzu wird zunächst der generelle Aufbau der Zeolithe betrachtet, bevor der Aufbau, die Struktur und die Eigenschaften des ZSM-5 beschrieben werden.

2.2.1 Zeolithe

Zeolithe sind mikroporöse und kristalline Aluminosilikate, welche sich aus AlO_4^- - und SiO_4^- -Tetraedern zusammensetzen. Diese sind über gemeinsam genutzte Sauerstoffatome in den Tetraederecken miteinander verbunden, woraus sich eine dreidimensionale Struktur entwickelt. Da jedes Sauerstoffatom im Netzwerk von zwei Tetraedern geteilt wird, muss der negative Ladungsüberschuss an den AlO_2^- -Gruppen von Kationen ausgeglichen werden. Hieraus ergibt sich folgende Formel für das makroskopisch gesehene neutrale Netzwerk [39]:



(K: Kation, m: Ladung des Kations, x+y: Anzahl der Tetraeder, x/y: Si/Al-Verhältnis)

Zeolithe besitzen eine streng einheitliche Porenstruktur in molekularer Größenordnung. Jeder Zeolith hat eine charakteristische Netzwerkstruktur aus regelmäßigen Kanälen und Hohlräumen, in welchen sich neben den beweglichen Kationen ebenfalls Wassermoleküle befinden, die durch Erhitzen entfernt werden können. Die Netzwerkstruktur der Zeolithe unterscheidet sich durch die Verknüpfung der einzelnen Tetraeder (primäre Baueinheit) untereinander zu einer sekundären Baueinheit. Durch die Verknüpfung der sekundären Baueinheiten entsteht eine dreidimensionale Porenstruktur, welche je nach Verknüpfung unterschiedlich ausfällt.

2.2.2 Aufbau und Struktur des Zeolith ZSM-5

Der synthetische Zeolith ZSM-5 (Zeolite Secony Mobil 5) ist der bisher effektivste Katalysator für den MTG-Prozess [40]. Beim ZSM-5 sind die primären Baueinheiten zu sogenannten 5-1-Ringen (sekundäre Baueinheit) verknüpft, weshalb sie zu der Zeolithklasse der Pentasilen gehören. Acht sekundäre Einheiten zusammengesetzt ergeben dann anschließend das Grundgerüst für das dreidimensionale Netzwerk [41]. Der ZSM-5 gehört nach der IUPAC Definition zu der Strukturklasse MFI und das Si/Al-Verhältnis liegt bei Werten größer 10 [11]. Die Porengeometrie des ZSM-5 besteht aus geraden ([010]-Ebene) und sinusförmigen ([100]-Ebene) Kanälen, welche sich untereinander senkrecht kreuzen und somit Hohlräume von einer Größe von ca. 9,4 Å erzeugen. Die Kanaleingänge bilden sich aus jeweils 10 Atomen in ringförmiger Anordnung. Beide Kanäle besitzen ellipsoide Öffnungen, wobei die sinusförmigen Kanäle eine Größe von 5.1 Å x 5.5 Å und die geraden Kanäle von 5.3 Å x 5.6 Å besitzen.

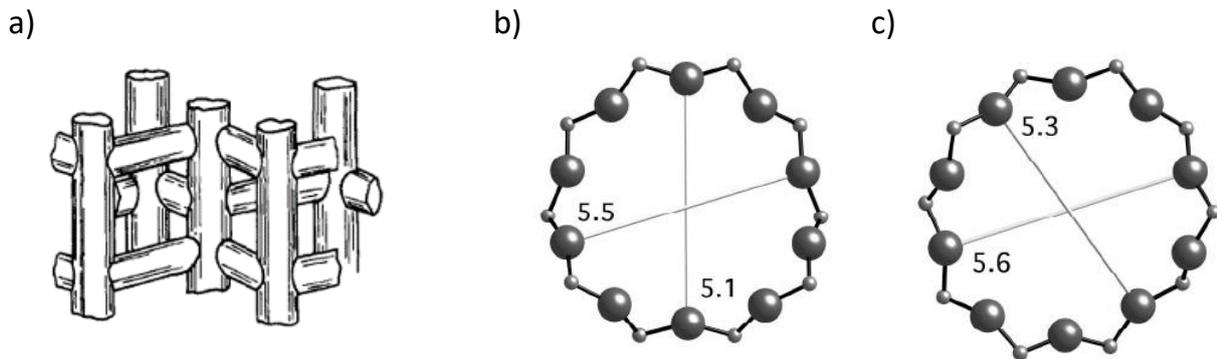


Abbildung 2.1: a) Die Porenstruktur des ZSM-5 mit den geraden und sinusförmigen Kanälen [40], b) 10-Ring-Poreneingang des sinusförmigen Kanals in [100]-Ebene [42] und c) der 10-Ring-Poreneingang des geraden Kanals in [010]-Ebene [42].

2.2.3 Katalytisch wichtige Eigenschaften des ZSM-5

Zeolithe besitzen für die Katalyse wichtige Eigenschaften. Zum einen können durch die Porengeometrie lediglich Moleküle mit einer bestimmten Größe in die Poren gelangen sowie wieder hinaus diffundieren. Zum anderen besitzen Zeolithe Brönsted- und Lewis-saure-Zentren, welche ebenfalls Einfluss auf die Katalyse haben. Diese Eigenschaften der Zeolithe werden im Folgenden anhand des ZSM-5 genauer erläutert.

Azidität

Der ZSM-5 verfügt über Lewis- als auch Brönsted-saure-Zentren, wobei für den MTG-Prozess die Brönsted-sauren-Zentren entscheidend sind. Diese Zentren entstehen durch den Ladungsausgleich mit Protonen an den negativ geladenen Aluminiumatomen im Kristallgitter. Die protonierte Form des ZSM-5 wird auch als H-Form bezeichnet, weshalb dies auch mit H-ZSM-5 gekennzeichnet wird. Die Anzahl der sauren Zentren ist variabel und hängt vom Si/Al-Verhältnis ab. Bei einem steigenden Si/Al-Verhältnis nimmt die Säurezentrendichte aufgrund des geringeren Aluminiumanteils ab. Die Säurestärke korreliert hierbei nicht eindeutig mit dem Si/Al-Verhältnis und bewirkt lediglich eine Zunahme der Säurestärke bis zum Si/Al-Verhältnis von 10 [43,44]. Bei höheren Si/Al-Verhältnissen bleibt die Säurestärke nahezu unverändert und hängt maßgeblich vom Typ des Zeolithen ab [45].

Formselektivität

Aufgrund der molekularen Abmessungen der Zeolithporen beeinflussen die Zeolithe die möglich ablaufenden chemischen Reaktionen und somit auch die Selektivität. Dies ist

allgemein als Formselektivität bekannt und kann auf drei verschiedene Weisen erfolgen [46]:

- (1) Die Edukt-Formselektivität, welche nur Moleküle als Edukte zulässt, die in die Poreneingänge diffundieren können.
- (2) Die Produkt-Formselektivität, wodurch nur Produkte gewonnen werden, die aus den Poren hindurchdiffundieren können.
- (3) Die Übergangszustand-Formselektivität, welche besagt, dass nur Moleküle gebildet werden können in deren Entstehung keine Übergangszustände auftreten deren Dimensionen größer als die des Zeolithen sind.

Thermische Stabilität

Zeolithe sind in der Regel bis mindestens 650°C thermisch stabil [47]. Die thermische Stabilität nimmt mit zunehmendem Siliziumanteil zu, da die Wahrscheinlichkeit für Gitterdefekte mit abnehmender Hydroxylgruppendichte sinkt. Für ZSM-5 mit Si/Al-Anteilen über 100 wird von einer Temperaturbeständigkeit bis über 1000°C berichtet [48].

2.3 Reaktionsmechanismus

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert wurde beinhaltet die KW-Synthese über Zeolithe und MeOH zwei grundlegende Schritte. Die Bildung der ersten KWs über eine direkte C-C-Bindungsbildung aus MeOH/DME und den anschließenden autokatalytischen Betrieb nach dem KW-Pool/Dual-Zyklen-Mechanismus. Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf tritt zudem eine Deaktivierung des Zeolithen auf, welche je nach Art des Zeolithen unterschiedlich abläuft. Sämtliche Phasen werden im Folgenden genauer erläutert.

2.3.1 Direkte C-C-Bindungsbildung aus MeOH/DME

Die Möglichkeit einer direkten C-C-Bindungsbildung wurde inzwischen wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt sowohl experimentell als auch theoretisch von einigen Forschergruppen bewiesen [24–31]. Allerdings ist der genaue Mechanismus der Bildung nach wie vor umstritten. Einigkeit herrscht dabei, dass bei der Adsorption von MeOH an den Brönsted-sauren-Zentren eine Oberflächen-Methoxy-Spezies gebildet wird, welche ein Zwischenprodukt in der Umwandlung von MeOH darstellt [26,27,31,32]. Für die Weiterreaktion dieser Spezies gibt es unterschiedliche Ansätze. Hunger, Kondo und Weckhuysen liefern Ansätze für einen Carben-Mechanismus, welcher mit Hilfe von NMR-, MAS NMR-, IR-Spektroskopie und Carben-Trapping Experimenten gefunden wurde [24–26,31,49,50].

Hierbei kann über eine C-H-Insertion eine C-C-Bindung entstehen. Zudem wurden der Methan-Formaldehyd- [51], Methylenoxy- [27], Methoxymethyl-Kation- [52,53], Koch-Karboxylierung- [26,29,54] und der Methan-Al/Oxonium-Mechanismus [30] von verschiedenen Forschergruppen vorgeschlagen. Die Anzahl an vorgeschlagenen Mechanismen zeigt, dass trotz der erreichten Fortschritte in diesem Bereich weitere Untersuchungen notwendig sind, um dieses Feld aufzuklären.

2.3.2 Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus

In den 1980er Jahren stellte Dessau einen Mechanismus für die MTH-Reaktionen auf, welcher auf Methylierungsreaktionen ausgehend von Ethen und anschließenden Crackingreaktionen beruht [55]. Der Start der Methylierungsreaktionen von Ethen wurde in den 90er Jahren von Dahl und Kolboe angezweifelt, da sich im Feed zugeführtes Ethen als ausgesprochen unreaktiv erwies und fast vollständig im Produktgas wieder nachgewiesen werden konnte. Die Mehrzahl der entstandenen Propen- und Butenmoleküle wurde direkt aus MeOH gebildet, was der Idee des Kettenwachstums ausgehend von Ethen als Primärprodukt widerspricht. Diese Erkenntnisse führten zu dem sogenannten KW-Pool-Mechanismus, welcher in Abbildung 2.2 dargestellt ist.[34,56]

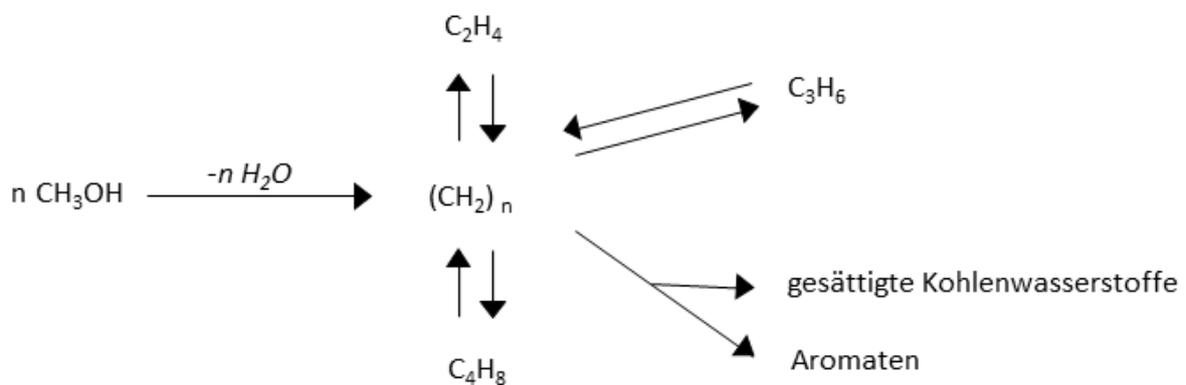


Abbildung 2.2: Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus nach Dahl und Kolboe [34,56].

Bei diesem Mechanismus wird von einer parallelen Bildung der kurzkettigen Olefine ausgegangen, welche über eine sogenannte Pool-Spezies gebildet werden. Die Stöchiometrie der Pool-Komponente, welche an der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegt, wird vereinfachend als $(\text{CH}_2)_n$ angenommen und weist koksähnliche Eigenschaften auf. Inzwischen wird davon ausgegangen, dass das H/C-Verhältnis der Pool-Komponenten in Wirklichkeit kleiner als zwei ist [11]. Die Pool-Komponente ist in diesem Mechanismus eine Art Co-Katalysator, an welchem permanent Edukte angelagert und anschließend die Produkte abgespalten werden. Dies beschreibt somit auch den autokatalytischen Charakter

der Reaktion. Der autokatalytische Charakter konnte schon früh von Chen und Reagan festgestellt werden in dem sie den für autokatalytische Reaktionen charakteristischen sigmoidalen Kurvenverlauf im Umsatz-Verweilzeit-Diagramm erhielten [57]. Zudem wurde in Versuchen durch die Zugabe von geringen Produktmengen im Feed eine schnellere Einstellung des stationären Zustandes nachgewiesen, was ebenfalls den autokatalytischen Charakter der Reaktion unterstreicht [40,58]. Die genaue Identifikation der Pool-Komponente erwies sich zunächst als äußerst schwierig und es wurden Aromaten und andere ungesättigte cyclische Spezies als aktive Komponenten in der indirekten Alkenbildung angenommen [23,59,60]. Die Bildung der Alkene über die Pool-Komponenten kann hierbei über das Abschäl- und Seitenkettenmethylierungsmodell (paring and sidechain model) beschrieben werden [61,62]. Beim Abschälmodell entstehen Alkene aus der Abspaltung von Methylgruppen durch Ringkontraktion des Methylbenzols [63]. Im Seitenkettenmethylierungsmodells werden Ethen, Propen und abhängig von den Platzverhältnissen im Zeolithen auch Isobuten infolge von Deprotonierungs- und Methylierungsschritten gebildet [11,59]. Durch neuste spektroskopische Methoden mit UV DRS und C^{13} NMR konnten in unterschiedlichen Zeolithstrukturen aktive Pool-Spezies identifiziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass je nach Zeolithstruktur und Azidität die aktiven Pool-Spezies unterschiedlich sind. So wurden zum Beispiel für den Zeolithen H-ZSM-5 die alkylierten Cyclopentadienium-Ionen als meist vorkommende aktive Pool Spezies identifiziert während bei den Zeolithen SAPO-34 und H-Beta die Hexa-/Hepta-methylbenzenium-Kationen als aktive Pool-Spezies vorherrschend sind [16,26,64–68]. Dies verdeutlicht, dass je nach Porengeometrie größere oder kleinere Moleküle als aktive Pool-Spezies agieren und sich somit auch in jedem Zeolithen unterscheiden können. Der KW-Pool-Mechanismus kann jedoch den Reaktionsverlauf bei allen Zeolithstrukturen aufgrund seiner recht allgemeinen Formulierung beschreiben. Eine genauere Aufschlüsselung des Reaktionsverlaufs wurde gerade für die beiden aus industrieller Sicht interessantesten Zeolithe durchgeführt und führt zu dem sogenannten Dual-Zyklen-Mechanismus, welcher im Folgenden detailliert erläutert wird.

2.3.3 Dual-Zyklen-Mechanismus

Zunächst soll, wie schon in Abschnitt 2.2.3 erläutert wurde, auf die Formselektivität des ZSM-5 in Bezug auf die MTH Reaktionen eingegangen werden. Am deutlichsten ist der Einfluss der Formselektivität in den Produktselektivitäten der C_9 - und C_{10} -Aromaten erkennbar. Obwohl 1,3,5-tri-Methylbenzol beziehungsweise 1,2,3,5-tetra-Methylbenzol

die thermodynamisch präferierten Isomere sind, entstehen am H-ZSM-5 überwiegend 1,2,4-tri-Methylbenzol und 1,2,4,5-tetra-Methylbenzol. Dies kann nach Chang durch die geometrischen Abmessungen der Moleküle erklärt werden, da 1,2,4-tri-Methylbenzol und 1,2,4,5-tetra-Methylbenzol wesentlich kompakter als die anderen Isomere sind und deshalb gerade noch das Kanalsystem des Zeolithen verlassen können [40,69]. Das Molekül 1,2,4,5-tetra-Methylbenzol ist hierbei das größte Molekül, welches noch aus dem Porensystem diffundieren kann und stellt somit die obere Grenze des Produktspektrums dar [23,70]. Größere Moleküle wie Penta- und Hexa-Methylbenzol können in den Hohlräumen des Zeolithen auch am Reaktionsgeschehen teilnehmen, diesen aber aufgrund ihrer Abmessungen nicht verlassen und sind somit nicht im Produktspektrum detektierbar [36].

Im Jahr 2006 fanden Björger und Mitarbeiter in transienten Isotopenwechsel-Experimenten heraus, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Bildung von Ethen und den mehrfach methylierten Benzolen existiert wie dies auch über den KW-Pool-Mechanismus postuliert wird. Allerdings wird für die Bildung höherer Alkene kein direkter Zusammenhang zu den mehrfach methylierten Benzolen gefunden, weshalb davon ausgegangen wird, dass diese nur durch Methylierungs- und Spaltreaktionen gebildet werden können. Somit sind nach dieser Erkenntnis zwei unterschiedliche Bildungsmechanismen im Zeolithen aktiv, welche das Produktspektrum beeinflussen. Hieraus wurde der sogenannte Dual-Zyklus-Mechanismus entwickelt, welcher eine Weiterentwicklung des KW-Pool-Mechanismus darstellt.[35,36] Das im Dualzyklenmodell postulierte Reaktionsschema, welches in Abbildung 2.3 abgebildet ist, beinhaltet zwei miteinander verbundene Kreisläufe, den Aromaten- und Alkenzyklus. Die darin ablaufenden Reaktionen können anhand von sechs Teilreaktionen beschrieben werden. Im Aromatenzyklus spalten alkylierte Benzole in einer Dealkylierungsreaktion vorwiegend Ethen und Propen ab und können über Methylierungsreaktionen wieder zu alter Molekülgröße heranwachsen. Im Alkenzyklus finden Spalt- und Methylierungsreaktionen von Alkenen statt. Die höheren Alkene können zudem über Ringschlussreaktionen in den Aromatenzyklus übergehen. An die Ringschlussreaktionen sind Hydridtransferreaktionen gekoppelt, welche die Bildung eines aromatischen Rings ermöglichen. Hierdurch werden aus Alkenen Alkane gebildet, welche aus dem Zyklus ausgeschieden werden und nicht weiter am Reaktionsverlauf teilnehmen. [18]

Aufgrund des gefundenen direkten Zusammenhangs von Ethen und den mehrfach methylierten Benzolen gehen Svelle und Mitarbeiter davon aus, dass Ethen hauptsächlich aus dem Aromatenzyklus entsteht [35,36]. Sun konnte hingegen anhand von Co-Feeding

Experimenten zeigen, dass beide Zyklen für die Propen- und Ethenbildung aktiv sind. Der Aromatenzyklus besitzt bei der Abspaltung niederer Olefine in etwa dieselbe Selektivität zu Ethen und Propen, wohingegen im Alkenzyklus Propen wesentlich selektiver gebildet wird als Ethen. Somit sind beide Zyklen für die Ethenbildung aktiv, allerdings wird der größte Anteil des gebildeten Ethens, aufgrund der Selektivität der einzelnen Reaktionen, über den Aromatenzyklus gebildet. [71,72] Durch die Entwicklung dieses Mechanismus ist das generelle Verständnis der MTH-Reaktionen stark gestiegen. Anhand der Identifikation von zwei konkurrierend ablaufenden Zyklen kann versucht werden den gewünschten Zyklus zu beschleunigen bzw. den unerwünschten zu unterdrücken [73].

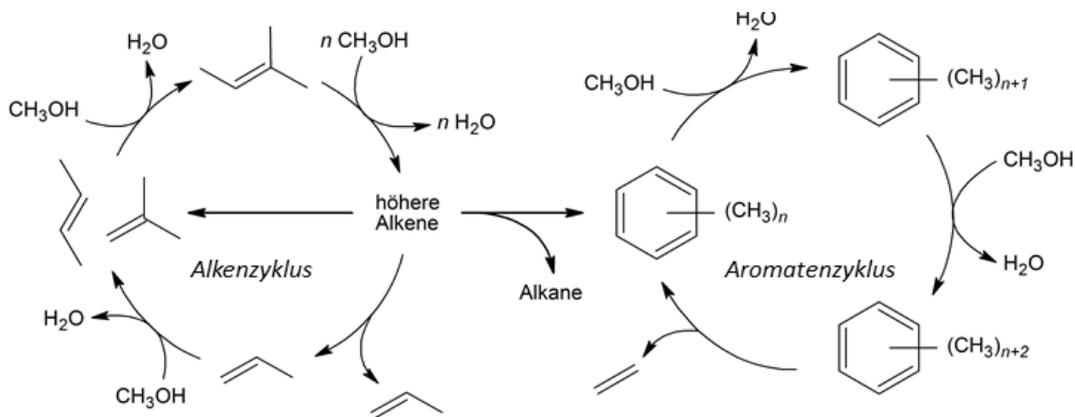


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Dual-Zyklus-Mechanismus nach Björgen [35,36].

2.3.4 Deaktivierung

Einen großen Einfluss auf die MTH-Reaktionen hat die Deaktivierung des Katalysators. Im Verlauf der Reaktion kommt es zu kohlenstoffhaltigen Ablagerungen, welche den Zugang zu mikroporösen Kanälen und aktiven Zentren im Zeolith-Katalysator blockieren oder die Diffusion der Moleküle beeinflussen. Somit ist es inzwischen weit anerkannt, dass in den MTH-Reaktionen nicht nur klassischer Koks für die Deaktivierung sorgt, sondern ebenfalls Moleküle, welche aufgrund ihrer Größe oder starker Adsorption an den aktiven Zentren die Umsetzung von MeOH/DME hemmen. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert wurde sind die aktiven Pool-Spezies je nach Zeolithstruktur unterschiedlich. Somit ist es logisch, dass ebenfalls die Art der Moleküle, welche für eine Deaktivierung sorgen können, von der Art des Zeolithen abhängen.[16] Die unterschiedlichen Einflüsse auf die Deaktivierung werden in den folgenden Unterpunkten erläutert.

Einfluss der Zeolithstruktur

Je nach Größe der Kanäle und vor allem den Hohlräumen in den Kreuzungspunkten des Zeolithen ist die Deaktivierung unterschiedlich. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass je nach Abmessungen des Zeolithen auch nur Moleküle einer bestimmten Größe gebildet werden können. Die unterschiedlichen Moleküle können einen stärkeren oder schwächeren Einfluss auf die Deaktivierung besitzen. Generell sind polyzyklische Aromaten reaktiver als monozyklische Aromaten [74,75]. Dadurch sind Zeolithe mit relativ großen Hohlräumen stärker von der Deaktivierung betroffen, da in diesen vermehrt polyzyklische Verbindungen gebildet werden können [76]. Für den ZSM-5 konnte Weckhuysen anhand von UV-VIS und Konfokal Spektroskopie feststellen, dass die Bildung von Koks bevorzugt an der Außenoberfläche der Öffnungen der geraden Kanäle entsteht. Zudem wird davon ausgegangen, dass der Koks sich von außen nach innen in den geraden Poren fortpflanzen kann. In den sinusförmigen Poren werden allerdings lediglich monozyklische Aromaten, welche auch noch für den KW-Pool aktiv sind, als deaktivierend vermutet. Somit pflanzt sich die Koksbildung von außen nach innen in den geraden Poren des H-ZSM-5 fort. [77,78] Ähnliche Erkenntnisse liefert eine DFT-Berechnung, welche zeigt, dass ebenso polyzyklische Aromaten in den Kreuzungspunkten des ZSM-5 entstehen können. Diese entstehen dann vorwiegend in der Nähe der Außenoberfläche der Zeolithkristalle. [79]

Einfluss der Azidität und der Partikelgröße des Zeolithen

Neben der Zeolithstruktur haben ebenfalls die Stärke und die Dichte der Brönsted-sauren Zentren einen Einfluss auf die Deaktivierung. So kann mit einer steigenden Stärke und Dichte der sauren Zentren ebenfalls eine stärkere Deaktivierung des Katalysators festgestellt werden. Ein weiterer Einflussfaktor stellt zudem die Kristallgröße der Zeolithpartikel dar. Mit steigender Größe der Partikel steigt die Deaktivierung. Die Einflüsse der Partikelgröße, sowie der Stärke und Dichte der sauren Zentren auf die Deaktivierung können generell über die Länge des Diffusionswegs und den Reaktionsraten an den aktiven Zentren erklärt werden. So führt eine höhere Anzahl an aktiven Zentren auf dem Diffusionsweg zu einer relativ gesehenen höheren Reaktionsrate genauso wie eine höhere Säurestärke die Reaktionsrate an einem aktiven Zentrum erhöht. Hierdurch steigt die Anzahl der möglichen Sekundärreaktionen an, welche Moleküle bilden, die einen deaktivierenden Charakter aufweisen können. [15,78,80–85]

Temperatureinfluss

Für den H-ZSM-5 wurden in einem weiten Temperaturbereich Untersuchungen zur Deaktivierung von Schulz und Mitarbeitern vorgenommen. Es konnte in diesen Arbeiten

anhand von TPD- und TG-Messungen gezeigt werden, dass die Deaktivierungsmechanismen je nach Temperatur komplett unterschiedlich sind. Bei Temperaturen $< 400^{\circ}\text{C}$ wird die Deaktivierung hauptsächlich durch große alkylierte Benzole verursacht (1-Isopropyl,2,4-Dimethylbenzol, 1-Ethyl,2,3,5-Trimethylbenzol). Bei hohen Temperaturen ist hauptsächlich die wirkliche Koksbildung auf der Oberfläche der Zeolithkristalle für die Deaktivierung verantwortlich. Der für die MTG-Reaktion interessante Temperaturbereich von 350°C - 400°C befindet sich hierbei in der sogenannten Reaktivierungsphase, in welcher die Deaktivierung durch Temperaturerhöhung teilweise wieder rückgängig gemacht werden kann. Dies wird von Schulz und Mitarbeitern über das Dealkylierungsgleichgewicht der Aromaten erklärt. Dieses wird bei Erhöhung der Temperatur hin zum Abspalten von niederen Olefinen verschoben, was zu einer geringeren Größe der Aromaten führt. Somit wird mit steigender Temperatur die Bildung von großen alkylierten Benzolen verringert, welche als deaktivierend angenommen werden. [19,86–91]

Einfluss der Eduktkonzentration

Lercher und Mitarbeiter haben die Deaktivierung des ZSM-5 bei 450°C sowohl in einem CSTR als auch in einem PFR untersucht. Hierbei konnten wesentlich geringere Deaktivierungsraten im CSTR als im PFR festgestellt werden. Dies führte zu der Vermutung, dass MeOH einen Einfluss auf die Deaktivierung besitzt, da im CSTR aufgrund der idealen Rückvermischung immer geringere MeOH-Konzentrationen vorliegen. Es wird davon ausgegangen, dass MeOH in einer Redox-Reaktion unter der Bildung von Methan koksartige Ablagerungen bildet. [92] Durch den Einsatz von reinem MeOH und reinem DME als Feed konnte festgestellt werden, dass die auf die Kohlenstoffmenge bezogene Umsetzungskapazität mit DME um das 16 fache gesteigert werden kann im Vergleich zu reinem MeOH. Dies wird damit begründet, dass DME inaktiv für die Bildung von Formaldehyd ist, welches als Kokspräcursor bekannt ist. [93] Somit besitzt ebenfalls die Art des Edukts und dessen Konzentration einen Einfluss auf die Deaktivierung. Der Einsatz eines DME-Vorreaktors scheint aus diesen Gründen vorteilhaft zu sein, da zum einen die MeOH-Konzentration geringer ist und zum anderen die freigesetzte Wärmemenge im zweiten Reaktor reduziert werden kann. Zudem konnten Guisnet und Mitarbeiter früh feststellen, dass Wasserstoff einen positiven Einfluss auf die Deaktivierung bei der Umsetzung von MeOH über Zeolithen hat [94]. Somit könnte auch der Einsatz von Wasserstoff interessant sein, um die Standzeit der Katalysatoren in den MTH-Reaktionen zu erhöhen.

Neben den oben diskutierten allgemeinen Einflüssen auf die Deaktivierung der Zeolithe bei der Umsetzung von MeOH wurden auch gezielte Untersuchungen am ZSM-5

vorgenommen. Untersuchungen von Bleken haben gezeigt, dass die fortschreitende Deaktivierung die Produktselektivitäten nur geringfügig beeinflusst [95]. Aufgrund dieses Erkenntnis wurde in einer weiteren Arbeit der Aktivitätsverlust vereinfachend als Verringerung der aktiven Katalysatormasse angesehen und nur als Funktion des MeOH-Umsatzes modelliert [96]. Im Kontrast hierzu stehen die Beobachtungen von Guisnet, welcher die Zeolith-Katalysatoren hinsichtlich der katalytischen Aktivität des Koks untersucht hat. Es konnte festgestellt werden, dass im Allgemeinen bei jeder Verkokung der Koks die Reaktion aktiv beeinflusst. Die Beeinflussung der Reaktion durch den Koks konnte zudem örtlich auf das Innere des Zeolithen beschränkt werden.[97] Diese Erkenntnisse deuten somit daraufhin, dass die Pool-Spezies mehr oder weniger aktiv sein kann und somit auch deaktivierend wirken kann.

2.4 Reaktionskinetik

In der Literatur sind bereits einige kinetische Modelle vorgestellt worden. Zum einen sind dies detailgetreue mechanistische Modelle, welche einzelne Reaktionsschritte exakt beschreiben. Dies erfordert einen immensen experimentellen Aufwand und es werden mitunter experimentell nicht nachweisbare Übergangszustände postuliert.[98–100] Andere Modelle hingegen fassen mehrere Produkte zu Produktgruppen zusammen. Diese Modelle stellen einen Kompromiss zwischen Vereinfachung und detailgetreuer Wiedergabe des Produktspektrums dar. Das erste Modell dieser Art wurde von Chen und Reagan entwickelt und umfasst lediglich drei Stoffgruppen (Oxygenate, Olefine, Produkte). Anhand dieser drei Stoffgruppen schlugen sie ein autokatalytisches Reaktionsnetz mit drei Reaktionsschritten vor: Oxygenate reagieren zu Olefinen, Olefine reagieren mit den Oxygenaten zu weiteren Olefinen und die Olefine können weiterreagieren zu den Produkten.[57] Mit diesem relativ einfachen Ansatz konnten Messergebnisse verschiedener Forschergruppen in einem weiten Temperatur- und Verweilzeitbereich gut beschrieben werden [101–103]. Schipper und Krambeck verwendeten dieselbe Einteilung der Stoffgruppen legten aber ein anderes Reaktionsnetz zugrunde. Das Reaktionsnetz beinhaltet vier Reaktionsschritte: Die Reaktion von Oxygenaten zu Olefinen, die Oligomerisierung der Olefine zu Produkten, die Reaktion von den Oxygenaten mit den Produkten zu Produkten und die Reaktion von den Olefinen mit den Produkten zu den Produkten.[104] In einer weiteren Arbeit von Sedran und Mitarbeitern wurde an die vorherigen Netzwerkmodelle angeknüpft, allerdings mit einer genaueren Aufschlüsselung der leichten Olefine. Die Olefine wurden zusätzlich in Ethen, Propen und Buten unterteilt. [105] Die Berücksichtigung der

Deaktivierung im kinetischen Modell wurde von Aguayo untersucht. Ausgehend von einem Kinetikansatz nach Schipper und Krambeck wurde ein Deaktivierungsfaktor eingeführt, der unter anderem von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten sowie von der produzierten KW-Menge pro Katalysatormasse abhängig ist. [106] Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Deaktivierung des MTH-Prozesses erstellte Janssens. In diesem Modell wurde die Deaktivierung über eine reine Abnahme der aktiven Katalysatormasse modelliert. Dies wurde zum einen mit einem Ansatz erster Ordnung für MeOH/DME durchgeführt und zum anderen mit einem autokatalytischen Ansatz in welchem alle Teilordnungen ebenfalls als erste Ordnung angenommen wurden.[96] In einer Weiterentwicklung des Kinetikmodells hat Janssens ein Reaktionsnetz, das an den Dual-Zyklus angelegt ist, erstellt. Es enthält fünf Spezies: Edukte, Alkene, Aromaten, Alkane und Koks. Dabei werden vereinfachend die Alkene als Propen, die Aromaten als Trimethylbenzole und der Koks als C₁₀-Aromaten angesehen. Des Weiteren werden die Spezies im adsorbierten Zustand modelliert. Hierzu wird angenommen, dass die Anzahl an adsorbierter Spezies direkt proportional zu der Gasphasenkonzentration ist. Über eine maximale Anzahl an Adsorptionsplätzen werden die KW-Pool-Spezies begrenzt. Zudem wird angenommen, dass Koks nicht desorbieren kann, was zu einer Deaktivierung in diesem Modell führt.[107] Ein weiteres kinetisches Modell, welches auf der Grundlage des Dual-Zyklus erstellt wurde ist erst vor kurzem veröffentlicht worden. Es wurde für einen Feed aus reinem DME aufgestellt und besitzt 7 verschiedene Stoffgruppen. Die Aufschlüsselung ist hierbei gerade bei den niederen Olefinen erhöht, wohingegen die höheren Olefine und die Aromaten nur sehr vereinfachend dargestellt sind. Die Deaktivierung des Katalysators wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.[108]

Bei sämtlichen vorgestellten Kinetikmodellen wurde vereinfachend die Reaktionsordnung von eins in allen Reaktionspfaden angenommen. Dies hängt auch mit der Tatsache zusammen, dass in diesen Arbeiten die Eintrittskonzentration von MeOH ebenfalls nicht variiert wurde. [57,96,104–108]

2.5 Industrielle MTG Prozesse

Kommerziell wurde die alternative Kraftstoffherstellung zum ersten Mal in den Jahren der beiden Energiekrisen 1973 und 1979 interessant. Durch die Entdeckung der MTH Reaktionen über Zeolithkatalysatoren im Jahr 1977 sah Mobil die Möglichkeit diesen Bedarf zu decken. Hierfür wurden in den Jahren 1981-1984 zunächst zwei Demonstrationsanlagen in den USA und in Deutschland aufgebaut und erfolgreich betrieben [37,109]. Nach der

erfolgreichen Demonstration der alternativen Kraftstoffherstellung baute die Regierung von Neuseeland gemeinsam mit Mobil im Jahre 1985 die weltweit erste industrielle Anlage für die Herstellung von synthetischem Benzin aus MeOH, um unabhängiger vom Rohöl-Weltmarkt zu werden. Die Anlage wurde in zwei separaten Einheiten betrieben: (1) der MeOH-Synthese aus Erdgas und (2) der Benzinsynthese aus MeOH. Der verwendete Katalysator für die MTG-Stufe war hierbei der von Mobil entwickelte ZSM-5 [110]. Aufgrund der Deaktivierung des ZSM-5 wurde der MTG-Reaktor im Wechselbetrieb mit mehreren parallelen Festbettreaktoren betrieben. Die Produktionskapazität der Anlage betrug hierbei 570.000 Tonnen Benzin pro Jahr.[111] Das im MTG-Prozess gewonnene schwefelfreie Benzin weist Researchoktanzahlen von 90-100 auf und kann direkt in existierenden Verbrennungsmotoren eingesetzt werden [110]. 1987 stellte Haldor Topsøe einen modifizierten Prozess vor, welcher die MeOH- und Benzinsynthese im TIGAS-Prozess direkt koppelt [112]. Durch die Kopplung der beiden Stufen bei ca. 20 bar wird die Abtrennung von MeOH als Intermediär vermieden. Die Effizienz konnte im Vergleich zum Mobil-Verfahren verbessert werden, da energieintensive Schritte, wie das Überführen des MeOH in den gasförmigen Zustand oder die Komprimierung des Synthesegases auf die bei der klassischen MeOH-Herstellung üblichen 50-100 bar, umgangen werden. Durch die geringeren Investitions- und Betriebskosten eignet sich hierfür besonders der dezentrale Betrieb in abgelegenen Gebieten mit hohem Erdgasvorkommen [113].

Lange Zeit wurden keine neuen kommerziellen Anlagen für die MTH-Reaktionen gebaut. Allerdings ist in den letzten 10 Jahren die Anzahl der neu gebauten beziehungsweise der angekündigten kommerziellen Anlagen wieder stark gestiegen. Die Ursache liegt vor allem in den steigenden Ölpreisen und der Umstrukturierung des Energiesektors. Neben neuen Anlagen zur Kraftstoffgewinnung steigt vor allem die Anzahl der Anlagen zur Produktion von niederen Olefinen über den MTO Prozess. UOP erstellt mit dem advanced MTO-Prozess 4 neue Anlagen in China, welche eine Produktionskapazität von 295-833 kt pro Jahr aufweisen. Die größte Anlage zur alternativen Kraftstoffherstellung, welche auf der Mobil-Technologie basiert, wird von dem amerikanischen Unternehmen Sundrop Fuels gebaut und soll 3.500 Barrel Benzin pro Tag produzieren.[114] Die steigende Anzahl der neuen kommerziellen Anlagen zeigt deutlich das wieder steigende Interesse an der synthetischen KW-Herstellung über die MTH-Reaktion.

2.6 Instationäre Betriebsweise

In der Zeit von 1980 bis 1990 fanden einige Untersuchungen zur instationären Prozessführung statt. Ziel dieser Untersuchungen war es maßgeblich die zeitlich gemittelte Selektivität oder Umsatz verschiedener Prozesse zu steigern. Darüber hinaus wurde ebenfalls versucht über eine Umkehr der Flussrichtung eine bessere Wärmeverteilung in Festbettreaktoren zu bekommen. [115–117]

Neuste Untersuchungen bezüglich einer instationären Prozessführung beziehen sich maßgeblich auf die Methanisierung [118–121] und die Fischer-Tropsch-Synthese [122–125]. Hier befindet sich die Triebkraft vor allem in der Speicherung von EE in chemischen Energieträgern. Untersuchungsmethoden sind vorwiegend sprunghafte Änderungen der Verweilzeit und der Edukt-Konzentration. Diese werden in den meisten Fällen periodisch mit unterschiedlichen Zyklendauern wiederholt. Diese Arbeiten liefern somit eine gute methodische Grundlage zur generellen Untersuchung instationärer Betriebsweisen sowie dem Einfluss auf die Katalyse.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung der Katalysatoren

In den reaktionstechnischen Messungen kommen zwei verschiedene Katalysatoren zum Einsatz, welche durch Extrusion nach einer am Institut für Chemischen Verfahrenstechnik entwickelten Vorschrift hergestellt wurden [126]. Zur Umsetzung von MeOH in ein Gleichgewichtsgemisch aus MeOH, DME und Wasser wird ein reiner γ -Al₂O₃-Katalysator verwendet. Im Reaktor für die Benzinsynthese, dem sogenannten DMTG-Reaktor, wird als Katalysator ein Gemisch aus dem Zeolithen H-ZSM-5 (ZSM 5 Zeolite, Exxon Chemical) und γ -Aluminiumoxid (AO) eingesetzt. Dieser Katalysator wird im Folgenden mit der Bezeichnung AO-32-50 aufgeführt. Hierbei steht das AO für die Art des Binders, die 32 für das Si/Al-Verhältnis des Zeolithen und die 50 für den Massenanteil des Zeolithen im trockenen Zustand. Der keramische Binder γ -Al₂O₃ entsteht durch die Umwandlung des eingesetzten Pseudoböhmit (AlO(OH), Pural SB-1, Sasol) bei der Kalzinierung der Kontakte und verleiht diesen mechanische Stabilität. Die Herstellung der Katalysatorkontakte erfolgt zunächst durch die Vermengung der pulverförmigen Ausgangsstoffe mit einem Plastifizierhilfsmittel bei Raumtemperatur. Durch den Einsatz einer wässrigen 8,5 wt% HEC-Lösung (Hydroxyethylcellulose, Sigma) als Plastifizierhilfsmittel wird eine extrudierfähige Masse erhalten. Die vorvermischten Komponenten werden 60 min (AO-32-50) beziehungsweise 20 min (γ -Al₂O₃) bei Raumtemperatur geknetet (Haake Polydrive), wobei die Umdrehungsgeschwindigkeit der Nockenrotoren konstant 40 rpm beträgt. Nach dem Knetvorgang wird die Masse mit einem hydraulisch betriebenen Kolbenextruder zu zylinderförmigen Extrudatsträngen ($d_E = 2$ mm) verarbeitet. Die Extrudatstränge werden zunächst für mindestens 12 h bei Raumtemperatur getrocknet bevor sie in 5 mm lange Formkörper gebrochen werden. Anschließend werden die Formkörper in einem Muffelofen (Nabertherm) kalziniert. Hierzu wird der Ofen mit einer Temperaturrampe von 2 °C/min von Raumtemperatur auf 550°C aufgeheizt und nach dreistündigem Halten dieser Temperatur wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Beim Kalzinieren wird das Pseudoböhmit unter H₂O-Abspaltung zu γ -Al₂O₃ umgewandelt. Zudem werden das Plastifizierhilfsmittel sowie weitere organische Verunreinigungen an Luftsauerstoff rückstandslos aus den Kontakten entfernt und zu CO₂ und H₂O oxidiert. Die einzuwiegenden Massen, die den Massenverlust beim Kalzinieren berücksichtigen, sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren unter Berücksichtigung des Massenverlustes durch das Kalzinieren [126].

	AO-32-50		γ -Al ₂ O ₃	
	einzuwiegende Masse (g)	Massenverlust (%)	einzuwiegende Masse (g)	Massenverlust (%)
H-ZSM-5	19,8	9,4	-	-
Pseudoböhmit	24,2	26	35	26
HEC-Lösung	32,4	100	30	100

3.2 Reaktionstechnische Messungen

Zur instationären Untersuchung der Benzinsynthese wurden reaktionstechnische Messungen mit einer Laboranlage durchgeführt. Hierbei ist die Laboranlage so ausgestattet, dass sowohl stationäre als auch instationäre Untersuchungen durchgeführt werden können. Im Folgenden wird der genaue Aufbau der Laboranlage und der verwendeten Analytik erläutert. Die Analytik ist mit einer speziell entwickelten Probenspeichertechnik ausgestattet, um eine hohe zeitliche Messauflösung des kompletten Produktspektrums zu ermöglichen.

3.2.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die verwendete Laboranlage besteht hauptsächlich aus vier Bereichen: Der Gas- und Flüssigdosierung, dem Reaktorsystem, der Analytik und der katalytischen Abgasnachbehandlung. Hierbei besitzt die Dosierung die Besonderheit einen sprunghaften Wechsel in der Eduktkonzentration und/oder des Gesamtvolumenstroms durchführen zu können. Zusammen mit dem in der Analytik verwendeten Probenspeichersystem können mit der verwendeten Anlage instationäre Untersuchungen durchgeführt werden.

Gas- und Flüssigdosierung

Die gasförmigen Komponenten Stickstoff (99,999%, AirLiquide), Druckluft (Hausversorgung CVT) und das interne Standardgas (0,5 vol% Neopentan in Stickstoff, Basi) werden der Anlage über Massendurchflussregler (MFC, Bronkhorst EL-Flow F-201AV, Brooks 5850 E) zu dosiert. Das bei Raumtemperatur flüssig vorliegende MeOH (99,5%, Roth) wird aus zwei Vorlagebehältern mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Pumpen (HPLC; Knauer Smartline Pump 1000, Knauer P4.1S) den zwei Totalverdampfern zu dosiert. Die beiden verwendeten Verdampfer (L = 250 mm, d_i = 13 mm) können komplett unabhängig

voneinander betrieben werden und besitzen jeweils eine eigene Stickstoff- und MeOH-Dosierung. MeOH und Stickstoff werden den Verdampfern am Kopf zugegeben und im Gleichstrom über eine inerte SiO_2 -Kugelschüttung geleitet. Hierbei wird das MeOH bei einer Manteltemperatur von 136-140°C komplett in den Stickstoffstrom verdampft. Um eine sprunghafte Änderung der Feedeinstellungen realisieren zu können, befinden sich direkt nach den Verdampfern 3-2-Wege-Hähne. Durch diese kann der austretende Gasstrom über die beiden Reaktoren oder über den Anlagenbypass geleitet werden (siehe Abbildung 3.1). Um bei sprunghaften Wechseln der Feedeinstellungen einen konstanten Druck beizubehalten, wird ein zusätzlicher Stickstoffstrom vor den Nadelventilen in der Reaktorstrecke und im Anlagenbypass verwendet. Diese werden über einen Leitungsdruckminderer (Swagelok, KCP-1LRF2A2P20000) druckgeregelt zugegeben und gewährleisten ein gleichbleibender Druck in den Anlagenbereichen vor den Nadelventilen. Aufgrund des sehr dynamischen Ansprechens des Leitungsdruckminderers auf Druckänderungen können auch große Änderungen im Volumenstrom ohne signifikante Druckschwankungen durchgeführt werden. Durch die Zugabe der Stickstoffströme über denselben Leitungsdruckminderer wird sichergestellt, dass im Anlagenbypass sowie in der Reaktorstrecke derselbe Druck herrscht und es somit beim Umschalten der Verdampfer zu keinen Drucksprüngen kommt. Die beiden Verdampfer-Schaltzustände sind in Abbildung 3.1 durch die gestrichelte und die kompakte Linie dargestellt.

Reaktorsystem

Die verwendete Laboranlage verfügt über zwei in Serie geschaltete kontinuierlich betreibbare Rohrreaktoren aus Edelstahl ($L = 350 \text{ mm}$, $d_R = 16 \text{ mm}$), welche beide durch eine Reaktor-Bypassschaltung umgangen werden können. Im ersten Reaktor (DME-Reaktor) wird die Gleichgewichtseinstellung zwischen MeOH, DME und Wasser an reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kontakten durchgeführt. Der Reaktor wird bei 300°C isotherm betrieben. Über eine ausreichend hohe Katalysatormasse von 10 g wird in allen durchgeführten Versuchen der MeOH-Gleichgewichtsumsatz von 86,6% im DME-Reaktor sichergestellt. Im zweiten Reaktor (DMTG-Reaktor) wird das aus dem DME-Reaktor austretende Gleichgewichtsgemisch am Zeolithkatalysator AO-32- 50 zu KWs im Benzinbereich umgesetzt. Im Gegensatz zum DME-Reaktor wird der DMTG-Reaktor nicht ausschließlich isotherm, sondern auch annähernd adiabatisch betrieben. Hierauf wird im Abschnitt 3.2.2.2 genauer eingegangen. Beide Reaktoren werden jeweils über drei elektrische Widerstandsheizungen (Horst, $T_{\text{max}} = 900^\circ\text{C}$) beheizt, welche auf ein dickwandiges Edelstahlrohr spiralförmig gewickelt sind. In die dickwandigen Edelstahlrohre können die Reaktoren eingeführt und somit

beheizt werden. Durch die Verwendung von drei unabhängigen Heizzonen pro Reaktor können isotherme ($\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$) Betriebsbedingungen gewährleistet werden. In Abbildung 3.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten unterschiedlichen Befüllungen der Reaktoren dargestellt. Hierbei wird immer ober und unterhalb des Katalysatorbettes eine Ein- und Auslaufzone aus feinen ($d_p = 0,2 \text{ mm}$) und groben ($d_p = 1 \text{ mm}$) Siliziumkarbidpartikeln (SiC; ESK-SiC GmbH) angebracht. Dies dient der Einstellung einer ideale Kolbenströmung und dem Aufheizen des Gasstroms auf Reaktionstemperatur vor dem Eintritt in die Reaktionszone.

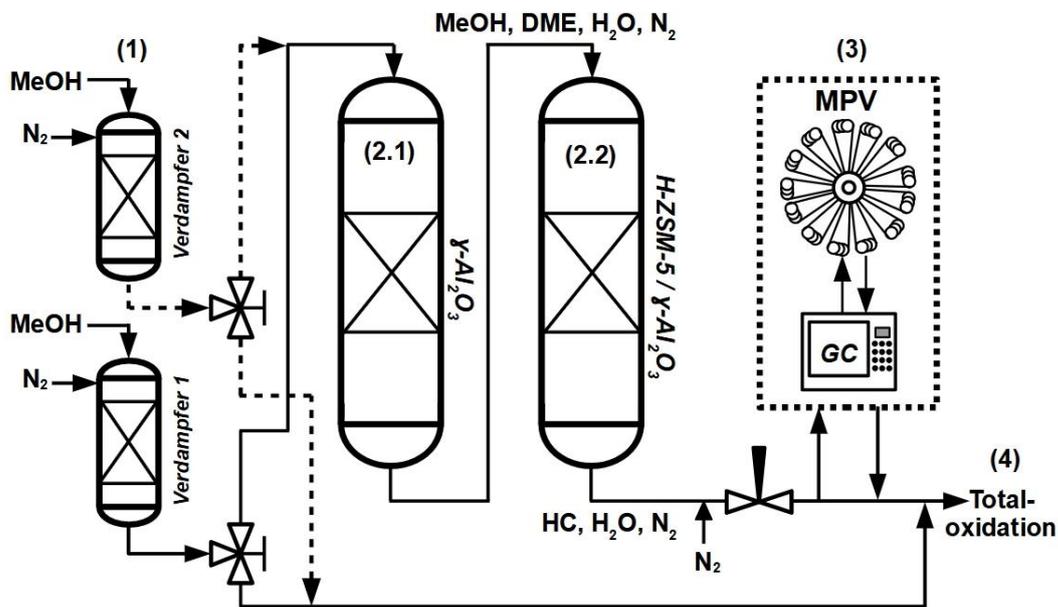


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Laboranlage sowie Untergliederung in die vier charakteristischen Anlagenbereiche: (1) Gas- und Flüssigdosierung, Reaktorsystem mit (2.1) DME- und (2.2) DMTG-Reaktor, (3) Analytik mit Probenspeichertechnik anhand MPV (Multipositionsventil) sowie (4) katalytischen Abgasnachbehandlung.

Das Katalysatorbett wird je nach verwendetem Katalysator und der Betriebsweise des Reaktors unterschiedlich befüllt. Im DME-Reaktor wird keine effektive Verdünnung des Katalysatorbettes vorgenommen und es werden lediglich die Hohlräume zwischen den Extrudaten mit feinen SiC-Partikeln ($d_p = 0,2 \text{ mm}$) befüllt. Das Katalysatorbett des DMTG-Reaktors wird bei isothermer Betriebsweise mit feinen SiC-Partikeln verdünnt, um eine bessere Temperaturkontrolle in der Reaktionszone zu ermöglichen. Dies ist aufgrund der Versuche mit sprunghaften Feedwechseln notwendig, da in diesen Fällen ansonsten keine isothermen Bedingungen gewährleistet werden könnten. Die Verdünnung wird hierbei nach einem genau vorgeschriebenen Ablauf durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit sicherzustellen. Durch das abwechselnde Füllen des Reaktors mit 0,5 mL feinem SiC und

vier AO-32-50 Extrudaten ergibt sich eine Bettlänge von 8 cm. Am Ein- und Austritt der Reaktionszone wird jeweils eine Schicht aus 0,5 mL feinem SiC angebracht, um sämtliche Extrudate in SiC einzubetten. Für die angenäherte adiabate Betriebsweise des DMTG-Reaktors wird sowohl ein verdünntes als auch unverdünntes Katalysatorbett eingesetzt, wodurch bei letzterem ein höherer Temperaturanstieg im Betrieb erreicht wird. Zwischen allen beschriebenen Zonen wird eine dünne Schicht aus Glaswolle angebracht, um eine Vermischung der einzelnen Zonen zu verhindern. Die Temperatur in der Reaktionszone kann anhand eines axial verschiebbaren Thermoelements (NiCr-Ni, Typ K, Horst) gemessen werden (siehe Abbildung 3.2).

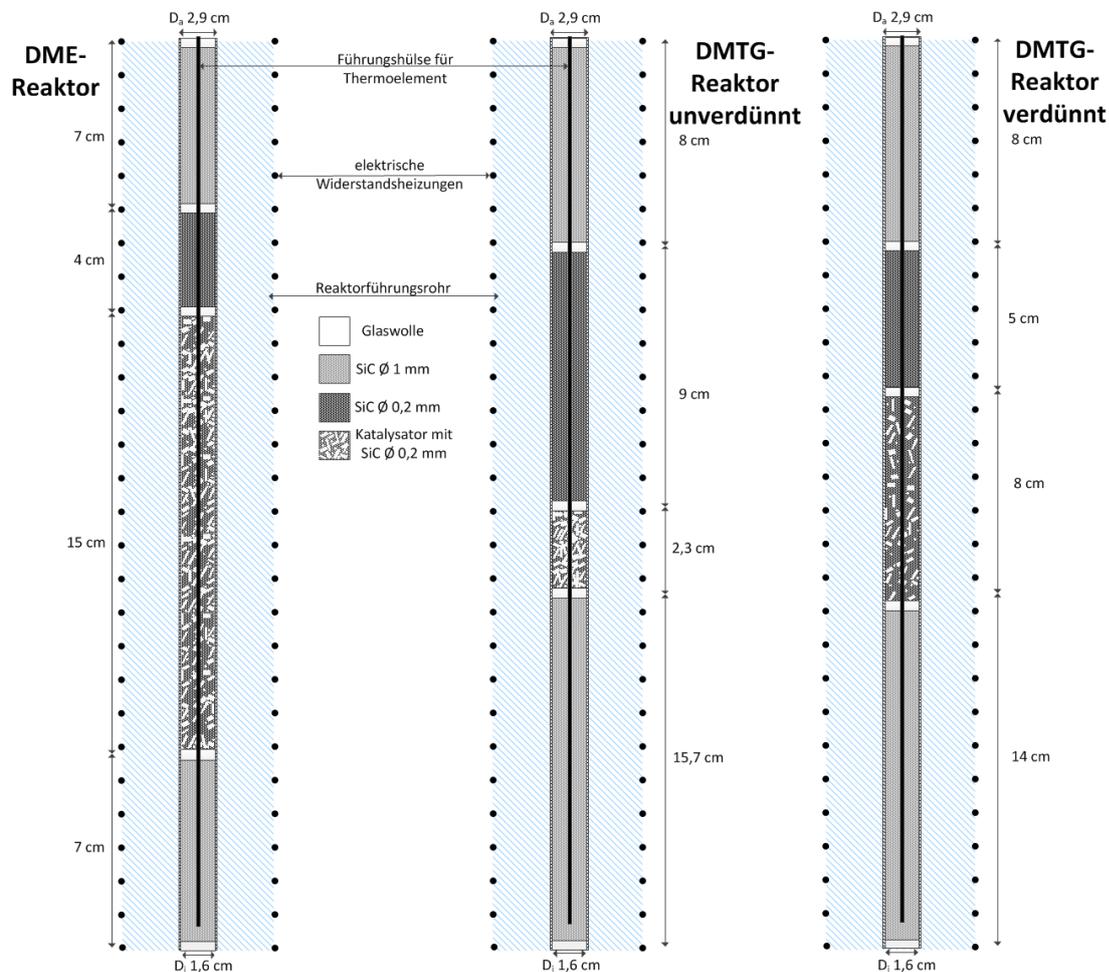


Abbildung 3.2: Unterschiedliche Befüllungen der verwendeten Reaktoren: DME-Reaktor mit 10 g γ - Al_2O_3 (links), DMTG-Reaktor gefüllt mit 1,2 g AO-32-50 mit unverdünntem (mitte) und verdünntem Katalysatorbett (rechts).

Analytik

Zur Analyse des Gasstroms wird ein Gaschromatograph (GC; Agilent Technologies 7820A) mit einem Probenspeichersystem eingesetzt. Die Trennung der verschiedenen Komponenten im Gasstrom wird anhand von vier Trennsäulen, einem Flammenionisationsdetektor (FID) sowie einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) durchgeführt. Die Verschaltung der Trennsäulen und der Detektoren ist im Anhang in Abbildung A.3.1 abgebildet. Die zu analysierende Probe wird durch das Probenahme Ventil V3 aufgegeben und mit dem Trägergas Argon (99,999%, Air-Liquide) über die Säulen transportiert. Hierbei passiert die Probe zunächst die Kapillarsäulen PoraBondU (Agilent J&W CP7381, 25m x 320µm x 7µm) und PoraBondQ (Agilent J&W CP7354, 25m x 530µm x 10µm), welche für die Auftrennung der KWs sorgen. Durch die leicht polare Säule PoraBondU kann eine bessere Auftrennung der Oxygenate MeOH und DME erzielt werden. Die PoraBondQ ist unpolar und eignet sich sehr gut zum Auftrennen von unpolaren KWs. Nachdem die Permanentgase und Methan diese beiden Säulen aufgrund der geringen Wechselwirkung zuerst passiert haben, wird das Ventil V3 geschaltet. Hierdurch werden alle restlichen KW Komponenten zum FID geleitet und dort detektiert. Die Permanentgase werden hingegen über die beiden gepackten Säulen HayesepQ (Agilent J&W CP1305, 1.5m x 1mm, mesh size 80/100) und das Molsieb5A (Agilent J&W CP1306, 1.5m x 1mm, mesh size 80/100) geleitet und anschließend mit dem WLD detektiert. Die HayesepQ hält Wasser und Kohlenstoffdioxid zurück, da diese das Molsieb beschädigen würden. Durch das Schalten des Ventils V4 kann die Reihenfolge der HayesepQ und des Molsiebs getauscht werden, wodurch Wasser und Kohlenstoffdioxid den WLD erreichen, ohne das Molsieb passiert zu haben. Das Molsieb dient hierbei zur Trennung von Stickstoff und Methan. Der aus dem WLD austretende Gasstrom wird ebenfalls in den FID geleitet. Durch die wesentlich höhere Nachweisgrenze des FID für KWs ist auch Methan in relativ geringen Mengen detektierbar. Zur quantitativen Analyse aller Komponenten wird eine definierte Menge an Standardgas (0,5 % Neopentan in Stickstoff, Basi) dem Gasstrom vor dem GC zugegeben.

Aufgrund der relativ langen Analysedauer von ca. 40 min ist der GC mit einem Probenspeichersystem gekoppelt, um trotzdem eine hohe zeitliche Messauflösung zu gewährleisten. Dies ist für die instationäre Untersuchung des DMTG-Prozesses unabdingbar. Zur Probenspeicherung ist ein Multipositionsventil (MPV; Trapping-Path, Vici) mit 16 Probenschleifen der konventionellen Probenschleife nachgeschaltet. Somit wird das MPV ebenfalls permanent mit dem zu analysierenden Gasstrom durchströmt. Hierbei kann lediglich eine der 16 Probenschleifen durchströmt werden, während alle anderen Probenschleifen

verschlossen sind. Durch eine externe Steuereinheit (GC-Multi-Tec, Teckso) kann die durchströmte Probenschleife gewechselt werden und eine zeitlich beliebige Probenentnahme erfolgen. Die Analyse der gespeicherten Proben ist durch das Schalten der Ventile V1 und V2 möglich. Das Ventil V1 kann die Analytik und die Laboranlage voneinander entkoppeln und über einen druckgesteuerten Argonstrom (PCM 2) sämtliche Leitungen vor dem Aufgeben der Probe spülen. Das Spülen der Leitungen ist erforderlich, um beim Schalten von V2 keine KWs auf die HayesepQ und das Molsieb aufzugeben. Durch die Ventile V2 und V3 können die gespeicherten Proben des MPV auf die Kapillarsäulen Porabond U und Q aufgegeben und somit analysiert werden. Die jeweiligen Schaltzeitpunkte der Ventile sowie die Druck- und Temperaturrampen der unterschiedlich durchgeführten Methoden sind im Anhang A.3 aufgeführt. Die Einstellung der GC Betriebsbedingungen sowie die Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme erfolgt mittels der Software ChemStation (Agilent).

Katalytische Abgasnachbehandlung

Sämtliche Gase, die die Anlage durchlaufen, werden zusammen mit einem Druckluftstrom über einen katalytischen Nachverbrenner (KNV) geleitet. Bei einer Temperatur von 420°C bis 460°C werden an einem Cr/MnO-Katalysator sämtliche KWs zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert. Anhand eines Infrarotspektrometers (Binos 100, Leybold-Heraeus) kann eine kontinuierliche online-CO₂-Messung im Abgas vorgenommen werden. Hierdurch kann die Kohlenstoffbilanz um die komplette Anlage zu jedem Zeitpunkt überprüft werden. Des Weiteren ermöglicht die online-CO₂-Messung eine Überprüfung der Dosierung auf Stationarität. Vor dem Infrarotspektrometer wird sämtliches Wasser aus dem Abgas entfernt, um eine Beschädigung der darin verbauten Messzelle zu verhindern.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Im Folgenden wird die Vorgehensweise bei der Durchführung der reaktionstechnischen Messungen erläutert. Hierbei gibt es Unterschiede zwischen stationärer und instationärer Betriebsweise. Bei allen stationären Versuchen werden die verwendeten Reaktoren unter isothermen Bedingungen betrieben. Bei der instationären Betriebsweise werden sowohl isotherme als auch angenäherte adiabate Bedingungen im DMTG-Reaktor eingestellt. Der DME-Reaktor wird hierbei allerdings ebenfalls isotherm betrieben.

3.2.2.1 Stationäre Versuche

Das stationäre Verhalten des DMTG-Prozesses wurde in 9 Messreihen untersucht. Zur Identifizierung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Benzinsynthese wurden jeweils drei unterschiedliche Temperaturen im DMTG-Reaktor ($T_{\text{DMTG}} = 340^{\circ}\text{C}$, 350°C , 360°C) sowie MeOH-Anteile im Feed ($y_{\text{MeOH},0} = 10,8\%$, $21,5\%$, $32,3\%$) eingestellt. In allen Messreihen wurde zudem der Umsatz über die modifizierte Verweilzeit variiert. Der Gesamtdruck in der Anlage war bei allen Versuchen 10 bar. Weitere Betriebsparameter und Einstellungen, welche in der Versuchsdurchführung entweder konstant gehalten oder variiert wurden, können Tabelle 3.2 entnommen werden. Die Durchführung eines stationären Messpunkts wird im Folgenden erläutert.

Anfahren der Anlage

Der DME- und DMTG-Reaktor werden zu Beginn der Messreihen, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, befüllt. Aufgrund der geringen Deaktivierung der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kontakte müssen diese lediglich alle 6 Monate getauscht werden. Das Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes im DME-Reaktor wurde regelmäßig bei der kürzesten Verweilzeit und der höchsten Eduktkonzentration überprüft. Somit war die Gleichgewichtseinstellung am Austritt des DME-Reaktors immer sichergestellt. Der Zeolithkatalysator AO-32-50 muss vor jedem Versuchstag getauscht werden und mit frischen Extrudaten befüllt werden. Nachdem Einbau des DMTG-Reaktors wird die Anlage auf Dichtigkeit geprüft. Hierfür wird der komplette Bereich vor dem Nadelventil, inklusive den beiden Reaktoren, mit 10 bar Stickstoff beaufschlagt. Über die Drucksensoren kann der Druckverlauf aufgenommen werden. Bei einem Druckverlust von weniger als 50 mbar/h wird die Anlage als leckagefrei angesehen. Anschließend werden beide Reaktoren in den Bypass geschaltet. Dabei wird darauf geachtet, dass beide Reaktoren beim Erreichen ihrer jeweiligen Endtemperatur den Versuchsdruck von 10 bar besitzen müssen. Der DME-Reaktor muss im Normalfall nicht getauscht werden und befindet sich somit schon auf Versuchstemperatur. Dadurch wird dieser bei 10 bar in den Bypass geschaltet. Der DMTG-Reaktor befindet sich zu Beginn jedes Versuchstages aufgrund des Reaktorwechsels auf Umgebungstemperatur. Aus diesem Grund wird der DMTG-Reaktor bei ca. 4 bar in den Bypass geschaltet und besitzt somit beim Erreichen der Betriebstemperatur ebenfalls einen Druck von 10 bar. Während sich die Reaktoren im Bypass befinden, kann mit den Verdampfern der jeweilige Betriebspunkt eingestellt werden. Hierzu wird der erforderliche Stickstoffstrom und anschließend der Druckluftstrom für den KNV eingestellt. Die Druckluft wird immer im Überschuss zu dosiert, sodass sich bei dem jeweiligen Betriebspunkt kein explosionsfähiges Gemisch im

KNV bilden kann. Anschließend wird über das Nadelventil ein Druck von 6 bar eingestellt. Über die HPLC-Pumpe kann das MeOH in den Verdampfer dosiert werden. Nachdem eine stationäre Förderung des MeOH anhand der CO₂-Konzentration im Abgas festgestellt werden kann, wird der Druck mit Hilfe des Nadelventils auf 8 bar erhöht. Die restliche Erhöhung des Betriebsdrucks auf 10 bar wird anhand der Zugabe des zusätzlichen Stickstoffstroms über den Leitungsdruckminderer erreicht. Parallel zur Einstellung der Edukt-dosierung wird der DMTG-Reaktor in ca. 3 h auf Betriebstemperatur gebracht.

Bestimmung der Eduktzusammensetzung

Die Eduktzusammensetzung wird durch mindestens drei GC-Messungen bestimmt, bei denen sich die Reaktoren noch in Bypassstellung befinden. Zur quantitativen Analyse wird hierfür ebenfalls die Dosierung des Standardgases Neopentan gestartet, welches kurz vor der Analytik eingespeist wird. Die GC-Methode für die Bypassmessung ist im Anhang A.3 beschrieben.

Tabelle 3.2: Übersicht der konstanten und variierten Parameter bei stationärer Versuchsdurchführung.

Konstante Parameter	Varierte Parameter
$p = 10 \text{ bar}$	$\tau_{\text{mod}} = 43 - 891 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$
$T_{\text{DME}} = 300^\circ\text{C}$	$T_{\text{DMTG}} = 340 - 360^\circ\text{C}$
$T_{\text{Verdampfer},1} = 136 - 140^\circ\text{C}$	$T_{\text{KNV}} = 420 - 460^\circ\text{C}$
$T_{\text{Verdampfer},2} = 136 - 140^\circ\text{C}$	$m_{\text{Kat,DMTG}} = 0,6 - 2,4 \text{ g}$
$m_{\text{Kat,DME}} = 10 \text{ g}$	$\gamma_{\text{MeOH},0} = 0,108 - 0,323$
$w_{\text{Zeo}} = 0,5$	$\dot{m}_{\text{MeOH},0} = 0,0334 - 0,835 \text{ g}/\text{min}$
	$\dot{V}_{\text{Standard}} = 49,95 - 79,95 \text{ mL}_\text{N}/\text{min}$
	$\dot{V}_{\text{N}_2} = 121,9 - 1605,6 \text{ mL}_\text{N}/\text{min}$

Bestimmung der Produktzusammensetzung

Nachdem die stationäre Dosierung sichergestellt ist werden die beiden Reaktoren nacheinander zugeschaltet. Mit Hilfe der drei Heizzonen je Reaktor wird ein isothermes Temperaturprofil im Katalysatorbett ($\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$) eingestellt. Dies wird durch permanentes Aufnehmen des axialen Temperaturprofils und dem entsprechenden Nachregeln der drei Heizzonen erreicht. Nach Erreichen des isothermen Betriebszustandes wird die erste GC-Messung des Produktgases gestartet. Pro Messpunkt werden mindestens fünf gaschromatographische Analysen durchgeführt. Die GC-Methode ist im Anhang A.3 beschrieben.

Abfahren der Anlage

Nachdem Starten der letzten GC-Messung wird die Dosierung von MeOH und des Standardgases gestoppt. Erst nachdem sämtliche KWs die Anlage passiert haben, was mithilfe des CO₂-Signals überprüft werden kann, wird das Druckhaltegas stufenweise reduziert. Anschließend wird ebenfalls der Stickstoffstrom schrittweise auf den Standby-Wert reduziert. Zuletzt werden die DMTG-Reaktorheizungen abgeschaltet, damit der Reaktor am nächsten Versuchstag bei Raumtemperatur ausgebaut werden kann.

3.2.2.2 Instationäre Versuche

Die Versuchsdurchführung bei instationären Messpunkten erfolgt im Wesentlichen analog zum Vorgehen bei stationären Messpunkten. Allerdings werden bei den instationären Versuchen zwei unterschiedliche Betriebspunkte eingestellt, um durch das simultane Umschalten der Verdampfer eine sprunghafte Änderung zu erzeugen. Die Vorgehensweise ist bis zum Einstellen der Eduktdosierung dieselbe wie bei den stationären Messungen im vorangegangenen Abschnitt. Durch die zwei unterschiedlichen Betriebspunkte müssen die Nadelventilstellungen in der Reaktorstrecke und im Anlagenbypass so eingestellt werden, dass mit dem größeren der beiden Stickstoffströme ein Druck von 6 bar erreicht wird. Danach wird über den Leitungsdruckminderer ein Druck von 10 bar eingestellt. Der Bezug auf den größeren Stickstoffstrom bei der Nadelventileinstellung ist notwendig, damit immer ein zusätzlicher Stickstoffstrom über den Druckminderer zugegeben wird, um den gewünschten Druck von 10 bar zu erreichen. Hierüber wird eine permanente Druckregelung sichergestellt. Anschließend wird die jeweilige MeOH-Dosierung über die beiden HPLC-Pumpen gestartet. Die Dosierung wird hierbei nacheinander gestartet, um eine schwankende Dosierung den beiden Verdampfern zuordnen zu können. Analog zur stationären Vorgehensweise werden die Eduktzusammensetzungen von beiden Betriebspunkten über GC-Bypassmessungen bestimmt und die beiden Reaktoren anschließend zugeschaltet. Eine sprunghafte Änderung der Feedeinstellung wird anhand des simultanen Umschaltens der beiden Verdampfer durchgeführt. Über das MPV können 15 Proben in beliebigen zeitlichen Abständen nach der sprunghaften Änderung entnommen werden.

Die Änderung kann einzeln oder auch zyklisch mit einer bestimmten Zyklendauer, wie dies in Abbildung 3.3 dargestellt ist, durchgeführt werden. Bei einem einzelnen Sprung werden sobald sich der stationäre Zustand des zweiten Betriebspunktes eingestellt hat zwei bis drei weitere online-GC-Messungen durchgeführt, um den zweiten Betriebspunkt stationär zu messen. Nach dem Beenden des Versuchs werden die im MPV eingespeicherten Proben automatisch über Nacht im GC analysiert.

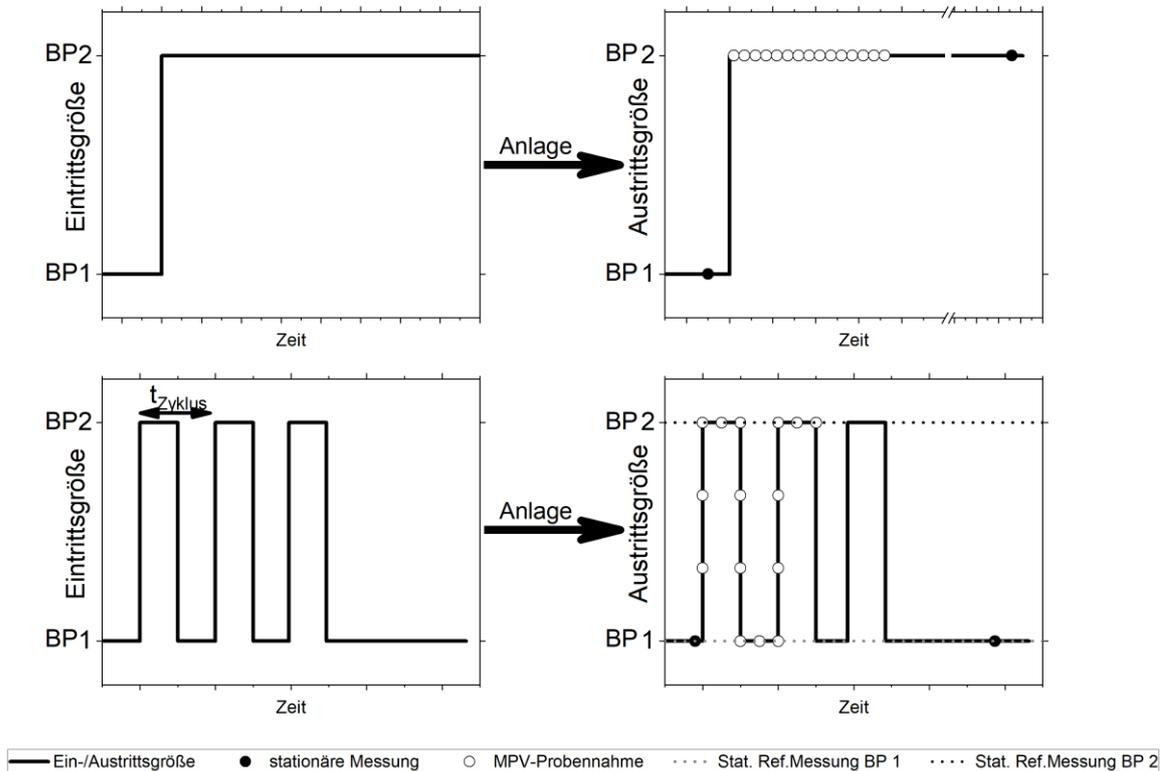


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der instationär durchgeführten Versuche zwischen den zwei Betriebspunkten BP1 und BP2: Einzelsprungänderung (oben) und zyklische Sprungänderung (unten).

Isotherme Betriebsweise

Mit Hilfe der drei Heizzonen an jedem Reaktor wird ein isothermes Temperaturprofil im Katalysatorbett ($\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$) hergestellt. Dies wird durch permanentes Aufnehmen des axialen Temperaturprofils und dem entsprechenden Nachregeln der drei Heizzonen erreicht. Durch den sprunghaft wechselnden Feedstrom verändert sich ebenfalls die Wärmefreisetzung am Katalysator. Es tritt somit eine Änderung der mittleren Temperatur im DMTG-Reaktor auf, welche allerdings maximal 2°C aufgrund der Verdünnung mit feinen SiC-Partikeln und der Heizungsregelung in der mittleren Heizzone (HK 15, siehe Anhang Abbildung A.1.1) war. Das axiale Temperaturprofil blieb zudem weiterhin isotherm. Somit traten durch den Betriebspunktwechsel nur leichte Änderungen in der Temperatur auf, welche für die Aussagen zum instationären Verhalten des DMTG-Prozesses als vernachlässigbar angesehen werden.

Schnelle Temperaturänderung mit isothermer Betriebsweise

Die schnelle Temperaturänderung im DMTG-Reaktor erfolgt über direktes Ansteuern des mittleren Heizkreises (HK 15, siehe Anhang Abbildung A.1.1). Hierfür wird die maximale Heizleistung über das Programm TwinCat in diesem Heizkreis eingestellt. Diese wird

solange gehalten bis die Sollwerttemperatur etwa 8°C über dem Wert des zu erreichenden stationären Wertes liegt. Die beiden äußeren Heizzonen (HK7 und HK8, siehe Anhang Abbildung A.1.1) werden gleichzeitig auf ihre jeweiligen Endsollwerttemperaturen eingestellt. Die Sollwerte für die Mantelheizungen waren hierbei durch die zuvor durchgeführten stationären Messungen bekannt. Bei einer Verringerung der Temperatur wird zum Erreichen der Temperaturänderung die Heizung ausgeschaltet und erst wieder angeschlossen, wenn die Sollwerttemperatur des neuen stationären Punktes erreicht ist.

Angenäherte adiabate Betriebsweise

Um diesen Betrieb zu realisieren wird bei einer reinen Stickstoffdurchströmung des DMTG-Reaktors ein isothermes Temperaturprofil von 340°C über die komplette Länge des Reaktors eingestellt. Hierfür werden die Sollwerte der DMTG-Reaktorheizungen folgendermaßen eingestellt: $T_{\text{HK},7} = 350^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{HK},8} = 330^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{HK},15} = 335^{\circ}\text{C}$. Der Heizkreis 15 ist hierbei kontinuierlich regelbar, weshalb eine definierte Heizleistung über das Programm TwinCat festgelegt werden kann. Die bei reiner Stickstoffdurchströmung im stationären Zustand eingebrachte Heizleistung entspricht hierbei den Wärmeverlusten an die Umgebung in diesem Bereich. Durch das Festlegen der Heizleistung können somit die Wärmeverluste an die Umgebung ausgeglichen und somit ein adiabater Betrieb angenähert werden. Die Heizkreise 7 und 8 sind nicht kontinuierlich regelbar, weshalb keine konkrete Heizleistung fixiert werden kann. Aus diesem Grund werden die bereits oben genannten Sollwerte für die Temperatur in diesen Heizzonen über die komplette Versuchsdauer beibehalten.

3.2.3 Versuchsauswertung

Die zur Versuchsauswertung benötigten Stoffströme können mithilfe der vom GC aufgenommenen Chromatogramme berechnet werden. Die Berechnung erfolgt über die aus den Chromatogrammen erhaltenen Peakflächen der einzelnen Komponenten A_i , welche sich proportional zu deren Stoffströmen verhalten. Der Proportionalitätsfaktor f_i ist je nach Komponente und Detektor unterschiedlich. Durch den Bezug auf eine Standardsubstanz, von welcher der genaue Stoffstrom bekannt ist, kann eine quantitative Bestimmung des Stoffstroms erfolgen (siehe Gleichung (3.1)). Diese Standardsubstanz ist in dieser Arbeit Neopentan, da es im DMTG-Prozess nicht als Produkt gebildet wird. Der auf den Standard Neopentan bezogene Korrekturfaktor $f_{i,\text{Neo}}$ für die Komponente i wurde teilweise experimentell und teilweise theoretisch nach Ackman [127] bestimmt. Die Vorgehensweise und die darüber bestimmten Werte für $f_{i,\text{Neo}}$ sind im Anhang A.3 aufgeführt.

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Neo}} = \frac{f_i}{f_{Neo}} \cdot \frac{A_i}{A_{Neo}} = f_{i,Neo} \cdot \frac{A_i}{A_{Neo}} \quad (3.1)$$

Ab einer Kohlenstoffzahl von vier kann mit der verwendeten Analytik lediglich eine Unterscheidung zwischen Aliphaten und Aromaten mit gleicher C-Zahl vorgenommen werden. Aus diesem Grund werden alle Moleküle mit gleicher Kohlenstoffzahl zu einer aliphatischen und einer aromatischen Spezies zusammengefasst und hierfür jeweils ein Korrekturfaktor bestimmt. Die einzelnen Komponenten/Spezies werden anhand ihrer Retentionszeiten (siehe Anhang A.3), welche experimentell bestimmt wurden, identifiziert.

Zur Beurteilung des Konzentrations- und Temperatureinflusses auf den DMTG Prozess unter stationären Bedingungen, sowie für die Kinetikmodellierung wird das Verhalten des frischen Katalysators ohne Deaktivierung verwendet. Hierzu werden die aus den GC-Messungen ermittelten Stoffströme für jeden Versuch und jede Komponente/Produktgruppe nach Gleichung (3.2) auf den Zeitpunkt $t_{os} = 0$ linear extrapoliert.

$$\dot{n}_i(t_{os}) = a \cdot t_{os} + \dot{n}_i^* \quad (3.2)$$

Hierbei kennzeichnet (*) am Stoffstrom den extrapolierten Wert auf $t_{os} = 0$. Der Anpassungsparameter a liefert Erkenntnisse über den zeitlichen Verlauf der Produktgruppen, welche sich durch die Deaktivierung ändern.

Im Folgenden werden die Größen zur Bewertung der Messergebnisse unterschieden zwischen auf den frischen Katalysator (*) oder auf den gebrauchten Katalysator (ohne Markierung) bezogen.

Die einzelnen gemessenen Spezies können zur Vereinfachung und besseren Übersichtlichkeit ebenfalls zu weiteren Produktgruppen mit einer mittleren Kohlenstoffkettenlänge zusammengefasst werden. Hierfür werden alle einzelnen Stoffströme der Komponenten i in der Gruppe j mit ihrer jeweiligen C-Zahl z_i multipliziert und dann aufsummiert. Durch den Bezug auf den Gesamtstoffstrom der Gruppe j ergeben sich die mittleren Kohlenstoffkettenlängen.

$$\tilde{z}_j = \frac{\sum \dot{n}_i^* \cdot z_i}{\sum \dot{n}_i^*} \quad (3.3)$$

In dieser Arbeit werden MeOH und DME als eine Eduktspezies angesehen, da im DME-Reaktor bei allen Messungen der Gleichgewichtsumsatz von 86,6% durch eine ausreichend hohe Katalysatormasse sichergestellt werden konnte. Hierdurch befindet sich am Eintritt des DMTG-Reaktors stets ein konstantes MeOH/DME-Verhältnis. Zur Berechnung

3 Experimentelle Methoden

des Umsatzes der beiden Edukte werden diese zu einer Produktspezies mit der C-Zahl eins zusammengefasst. Hierfür wird DME entsprechend seiner C-Zahl doppelt gewichtet und der kohlenstoffnormierte MeOH/DME-Summenumsatz berechnet sich dann wie folgt:

$$X_{MeOH/DME} = \frac{(\dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{MeOH}) \cdot z_{MeOH} - \dot{n}_{DME} \cdot z_{DME}}{\dot{n}_{MeOH,0} \cdot z_{MeOH}} \quad (3.4)$$

$$X_{MeOH/DME}^* = \frac{(\dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{MeOH}^*) \cdot z_{MeOH} - \dot{n}_{DME}^* \cdot z_{DME}}{\dot{n}_{MeOH,0} \cdot z_{MeOH}} \quad (3.5)$$

Zur Feststellung, welche Produkte bevorzugt aus den umgesetzten Eduktspezies gebildet werden, kann die kohlenstoffnormierte Reaktorselektivität herangezogen werden. Anhand der initiellen Selektivität, bei $X_{MeOH/DME} \rightarrow 0$, kann erkannt werden ob es sich bei dem Produkt um ein Primär- oder Sekundärprodukt handelt. Liegt die initiale Selektivität bei einem Wert größer null kann auf ein Primärprodukt rückgeschlossen werden. Gibt es mehrere Produkte, welche eine initiale Selektivität zwischen null und eins aufweisen, lässt dies auf eine parallele Bildung dieser Produkte rückschließen. Weist ein Produkt eine Selektivität bei $X_{MeOH/DME} \rightarrow 0$ von null auf handelt es sich hierbei um ein Sekundärprodukt. Bei Betrachtung der Selektivität bei $X_{MeOH/DME} \rightarrow 1$ kann zudem erkannt werden, ob es sich um ein intermediäres Produkt handelt. In diesem Fall sinkt die Selektivität auf den Wert null ab. [128] Die Summe der Selektivitäten aller Spezies muss hierbei definitionsgemäß dem Wert eins entsprechen.

$$RS_i = \frac{(\dot{n}_i - \dot{n}_{i,0}) \cdot z_i}{(\dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{MeOH}) \cdot z_{MeOH} - \dot{n}_{DME} \cdot z_{DME}} \quad (3.6)$$

$$RS_i^* = \frac{(\dot{n}_i^* - \dot{n}_{i,0}) \cdot z_i}{(\dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{MeOH}^*) \cdot z_{MeOH} - \dot{n}_{DME}^* \cdot z_{DME}} \quad (3.7)$$

Über die Variation der modifizierten Verweilzeit wird bei den Versuchen ein breiter Umsatzbereich untersucht. Die modifizierte Verweilzeit ist dabei definiert als die Zeolithmasse im DMTG-Reaktor bezogen auf den Gesamtvolumenstrom am Reaktoreintritt bei Reaktionsbedingungen.

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Zeolith}}{\dot{V}_0(p_R, T_R)} \quad (3.8)$$

Zur Bestimmung der Kinetikparameter werden die experimentellen Konzentrationen der einzelnen Produktgruppen benötigt. Diese können anhand der mit Gleichung (3.2)

ermittelten linearen Anpassungsparameter a und \dot{n}_i^* , sowie dem Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen für jeden Zeitpunkt nach Gleichung (3.9) berechnet werden.

$$c_j(tos) = \frac{\sum(a \cdot tos + \dot{n}_i^*)}{\dot{V}(p_R, T_R)} \quad (3.9)$$

3.3 Untersuchung gebrauchter Zeolithkontakte mittels TG und TPD Messungen

Aufgrund der Deaktivierung des Zeolithkatalysators AO-32-50 werden zusätzlich zu den reaktionstechnischen Messungen Untersuchungen mittels Thermogravimetrie (TG) und temperaturprogrammierter-Desorption (TPD) durchgeführt. Hierüber sollen weitere Rückschlüsse auf die genaue Deaktivierungsursache gezogen werden. Es werden hierfür wie in Abschnitt 3.2.2 bereits vorgestellt, Versuche stationär wie auch instationär durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Proben bei unterschiedlichen Bedingungen werden die Katalysatoren mit derselben umgesetzten MeOH/DME Masse belastet und danach mittels TG und/oder TPD untersucht.

3.3.1 Definierte Katalysatorbelastung

Der Zeolithkatalysator wird zunächst mit der gewünschten umgesetzten Masse an MeOH/DME belastet. Wenn die gewünschte Masse erreicht ist, wird die MeOH-Zufuhr gestoppt. Die Probe wird dann für 30 min mit dem für diesen Betriebspunkt eingestellten Stickstoffstrom gespült. Nach 30 min wird der Druck in der Reaktionszone langsam auf Umgebungsdruck reduziert und der Reaktor für weitere 30 min mit Stickstoff gespült. Anschließend wird der Reaktor aus der Versuchsanlage ausgebaut, verschlossen und auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Nachdem der Reaktor abgekühlt ist, kann die Untersuchung mit der TG oder TPD gestartet werden.

$$m_{umg.} = \left((1 - X_{MeOH,VR}) \cdot \dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{MeOH} \right) \cdot \check{M}_{MeOH} \cdot tos + \left(\left(\frac{X_{MeOH,VR}}{Z_{DME}} \right) \cdot \dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{DME} \right) \cdot \check{M}_{DME} \cdot tos \quad (3.10)$$

3.3.2 Versuchsdurchführung der TG-Messung

Für die Analyse mittels TG wird der Zeolithkatalysator zunächst aus dem abgekühlten Reaktor ausgebaut und anschließend in die TG (Rubotherm, DynTherm HP-ST) überführt. Die Messungen an der TG konnten nicht am CVT durchgeführt werden und wurden am EBI-CEB des KIT durchgeführt. Mit der TG können die Gase Argon und synthetische Luft exakt zu dosiert werden. Die Probe wird hierbei von den zu dosierten Gasen überströmt und kann mittels eines Ofens mit einer exakten Temperaturrampe aufgeheizt werden. Beim Aufheizen der Probe auf 600°C wird diese zunächst lediglich mit inertem Argon überströmt und nach einer Haltezeit von 30 min bei 600°C auf eine Luftüberströmung umgeschaltet. Das Umschalten auf Luft soll die restlichen Moleküle durch die Zugabe von Sauerstoff abbrennen und somit sämtliche auf dem AO-32-50 abgelagerten Komponenten entfernen. Während der kompletten Versuchszeit wird die Probe mittels einer Feinwaage gewogen, wodurch über die komplette Versuchsdauer ein Massenverlust ermittelt werden kann. Um die Einflüsse des Aufheizens und der Gasüberströmung auf die Messung der Masse zu berücksichtigen wird unter denselben Bedingungen eine Referenzmessung ohne Katalysatorprobe durchgeführt. Die Referenzmessung wird von der eigentlichen Messung subtrahiert, wodurch lediglich der Massenverlust der Katalysatorprobe über der Analysezeit erhalten wird. Das verwendete Messprogramm für die TG-Messung ist in Tabelle 3.3 aufgelistet.

3.3.3 Versuchsdurchführung der TPD-Messung

Für die TPD-Messung wird der mit MeOH/DME belastete Katalysator nicht aus dem Reaktor ausgebaut, sondern mit dem Reaktor wieder in die Laboranlage eingebaut. Dies wird zur besseren Vergleichbarkeit mit der TG-Messung nach derselben Prozedur durchgeführt. Der Katalysator wird somit ebenfalls mit denselben Stickstoffströmen beaufschlagt wie bei der TG-Messung. Anhand der Reaktorheizungen des DMTG-Reaktors kann die Probe aufgeheizt werden. Die Temperaturrampe wird ebenfalls wie in den TG-Versuchen gewählt und durch eine definierte Heizleistung der mittleren Heizzone (HK 15, siehe Abbildung A.1.1) erreicht. Während der kompletten Versuchsdauer wird die Temperatur im Katalysatorbett mittels des Thermoelements und dem Programm LabView aufgezeichnet. Das den Reaktor verlassende Abgas kann mit der vorhandenen GC-Analytik in beliebig kurzen Abständen mithilfe des Probenspeichersystems analysiert werden. Hierfür wird ab dem Erreichen der Temperatur im Katalysatorbett von 300°C alle 4 min eine Probe mittels des MPV entnommen. Mit der verwendeten Analytik kann das komplette

3.3 Untersuchung gebrauchter Zeolithkontakte mittels TG und TPD Messungen

Produktspektrum aufgelöst werden. Somit kann die TPD-Messung dazu genutzt werden, um neben dem reinen Massenverlust auch Rückschlüsse auf die Art der Moleküle zu schließen, welche den Katalysator verlassen.

Tabelle 3.3: Versuchsprogramm für die TG und die TPD-Messungen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

TG	TPD	Heizraterate, °C/min	Haltezeit bei Temperatur	\dot{V}_{N_2} , mL/min	\dot{V}_{Luft} , mL/min
		10	30 min bei 150 °C		
		10	30 min bei 300 °C	100	0
		5	30 min bei 600 °C		
		-	60 min bei 600 °C	0	100

4 Stationäre reaktionstechnische Messungen

Im folgenden Abschnitt wird die Untersuchung des DMTG-Prozesses bei stationären Bedingungen vorgestellt, welche in dieser Arbeit als Referenz zu den instationären Messungen dient. Aufgrund der vorhandenen Deaktivierung des Zeolithkatalysators AO-32-50 werden für die Betrachtung der Konzentrations- und Temperatureinflüsse in den Abschnitten 4.1 und 4.2 Stoffströme verwendet, welche auf den Zeitpunkt $t_{os} = 0$ extrapoliert sind und somit den frischen Katalysator charakterisieren. Bei allen extrapolierten Stoffströmen konnte ein gutes Bestimmtheitsmaß der linearen Regression erzielt werden, welches in der Regel deutlich über dem Wert 0,9 lag. Bei sämtlichen Versuchen in dieser Arbeit konnte ein breites Spektrum an KWs im Bereich von C_1 - C_{10} detektiert werden. Im Folgenden werden mehrere Produktkomponenten aus Darstellungsgründen zu Gruppen zusammengefasst, da aus den Selektivitätsverläufen der Einzelkomponenten ein qualitativ identischer Trend gemessen werden konnte. Die Selektivitätsverläufe der einzelnen Komponenten sind im Anhang in Abbildung A.10.1 und Abbildung A.10.2 exemplarisch für drei verschiedene MeOH-Anteile im Feed und für eine DMTG-Reaktortemperatur von 340°C aufgetragen. Die Bildung von Methan war in den durchgeführten Messungen sehr gering und besaß lediglich eine Selektivität von kleiner 0,5%, weshalb diese Komponente im Folgenden nicht dargestellt wird.

4.1 Konzentrationsabhängigkeit

Zur Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit der DMTG-Reaktionen wurden drei verschiedene MeOH-Anteile im Feed angewandt. Die Ergebnisse sind für eine DMTG-Reaktortemperatur von 340°C in Abbildung 4.1 dargestellt. Anhand der Auftragung des Umsatzes über der Verweilzeit kann festgestellt werden, dass mit sinkender Konzentration und steigender Verweilzeit der Umsatz zunimmt. Dieser Einfluss kann ebenfalls bei den DMTG-Reaktortemperaturen von 350°C und 360°C im Anhang in Abbildung A.10.3 und Abbildung A.10.4 beobachtet werden. Durch Berechnungen der Abreaktionsgeschwindigkeit der Edukte aus den gezeigten Daten (siehe Anhang A.11) kann geschlossen werden, dass die Reaktionsordnung in MeOH/DME zwischen null und eins liegen muss. Hierbei werden allerdings keine mehreren Abreaktionspfade von MeOH/DME berücksichtigt, weshalb diese Abschätzung lediglich einen mittleren Wert für die Reaktionsordnungen in MeOH/DME aller Teilpfade, in den MeOH/DME abreagiert, liefert.

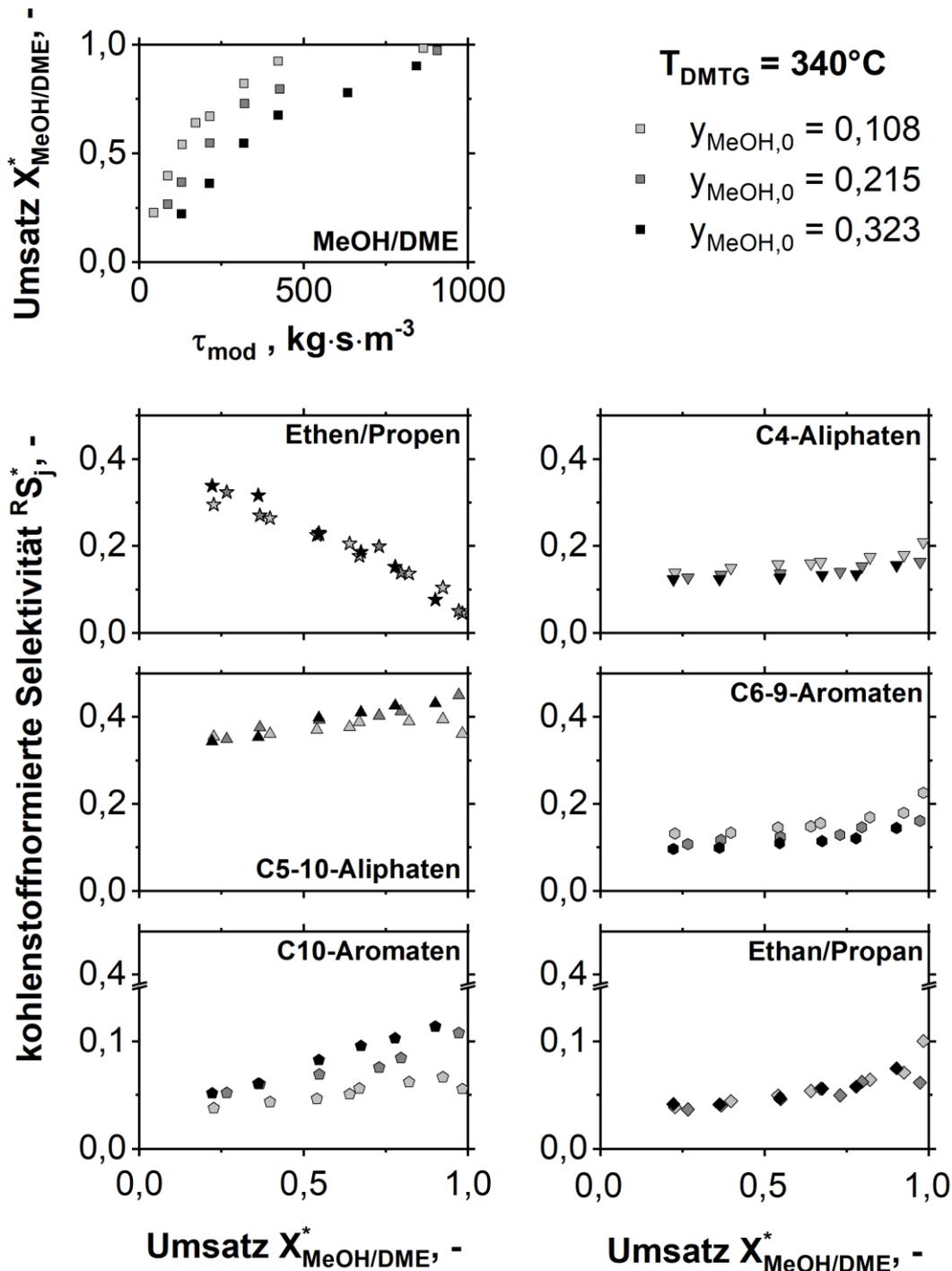


Abbildung 4.1: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und MeOH-Anteilen im Feed (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Aufgrund des autokatalytischen Charakters der DMTG-Reaktion wäre ein sigmoidaler Verlauf der Umsatzkurve zu erwarten gewesen, welcher allerdings in unseren Messungen nicht erkannt werden kann. Dies könnte darin begründet sein, dass der charakteristische Verlauf sich erst bei kleineren Verweilzeiten ausbildet, bei welchen allerdings aufgrund

des Anlagenaufbaus nicht gemessen werden konnte. Daraus lässt sich schließen, dass mit dem verwendeten Katalysator sowie Versuchsaufbau bereits bei niedrigen Verweilzeiten autokatalytische KWs gebildet werden und somit die Bildung der ersten KWs bei den durchgeführten Bedingungen sehr schnell ablaufen muss. Dies könnte sowohl durch den verwendeten Katalysator als auch durch den verwendeten DME-Vorreaktor begründet sein, welcher bereits vor dem Eintritt in den DMTG-Reaktor für die Gleichgewichtseinstellung von MeOH/DME sorgt, welche der eigentlichen KW-Synthese vorgeschaltet ist [10].

Die Selektivitätsverläufe weisen eine relativ schwache Umsatzabhängigkeit auf. Die initiale Selektivität (vgl. Abschnitt 3.2.3) kann aufgrund der fehlenden Messpunkte bei Umsätzen unter 20% nicht eindeutig identifiziert werden. Allerdings kann bei den Produkten Ethen/Propen davon ausgegangen werden, dass diese direkt aus den Edukten gebildet werden, da diese die höchsten Selektivitäten bei niedrigen Umsätzen aufweisen und mit steigendem Umsatz stetig abfallen. Diese Beobachtung kann ebenso mit dem in der Literatur bekannten KW-Pool Mechanismus [34,56] sowie mit dem für den H-ZSM-5 entwickelten Dualzyklenkonzept [35,36] erklärt werden. In diesen beiden Mechanismen wird die KW-Bildung darüber beschrieben, dass zunächst niedrigere Olefine aus den Edukten gebildet werden und dann als Intermediäre stufenweise durch MeOH/DME aufmethyliert werden. Alle anderen gemessenen Produktgruppen weisen einen steigenden Verlauf der Selektivität mit steigendem Umsatz auf, was auf eine Bildung aus den Methylierungsreaktionen schließen lässt. Wenn man sämtliche Selektivitäten der einzelnen Produktgruppen gegen den Umsatz null extrapoliert, scheinen allerdings weitere Produkte parallel aus den Edukten initiell gebildet werden zu können. Vor allem die Produktgruppen der Aliphaten von C₄-C₁₀ deuten auf eine höhere initiale Selektivität als null hin.

Interessant ist ebenfalls der Bereich gegen Vollumsatz. Hier zeigen sich in einigen Produktgruppen signifikante Änderungen in den Selektivitäten, welche auf den Mangel von MeOH/DME zurückzuführen sind. Durch das Fehlen von MeOH/DME werden die Methylierungsreaktionen stark verlangsamt und alle Reaktionspfade ohne die Beteiligung der Edukte gewinnen an Einfluss. Der abfallende Verlauf der C₅₋₁₀-Aliphaten und der dabei gleichzeitige Anstieg der C₆₋₉-Aromaten lassen auf einen verhältnismäßig vermehrten Ringschluss verglichen zur Bildung der Aliphaten aus Methylierungsreaktionen schließen. Der gleichzeitig stattfindende Anstieg der C₄-Aliphaten könnte auf vermehrte Crackreaktionen zurückzuführen sein. Aufgrund der an den Ringschluss gekoppelten Hydridtransferreaktionen steigt auch die Selektivität der Alkane an, was in unseren Messungen anhand der Selektivität von Ethan/Propan gesehen werden kann. Der Hydridtransfer könnte

auch zu Alkanen mit einer C-Zahl größer von drei führen, was allerdings aufgrund der verwendeten Analytik nicht separat aufgeschlüsselt werden konnte. Somit könnte der Anstieg der C₄-Aliphaten wie bereits vermutet durch Crackreaktionen aber auch über den verhältnismäßig vermehrten Ringschluss erfolgen, da C₄-Alkane ebenfalls über die Hydridtransferreaktionen gebildet werden könnten.

Die im vorherigen Abschnitt getroffenen Aussagen zum Selektivitätsverlauf treffen auf alle gemessenen Konzentrationen zu und sind in erster Linie vom Umsatz abhängig. Allerdings gibt es auch weitere Erkenntnisse aus den durchgeführten Messungen, welche Rückschlüsse auf den Einfluss der Konzentration zulassen. So weisen die Produktgruppen der C₄-Aliphaten, der C₅₋₁₀-Aliphaten, der C₆₋₉-Aromaten und der C₁₀-Aromaten eine Konzentrationsabhängigkeit auf. Hierbei können zum Teil die bereits im vorherigen Abschnitt erläuterten Erkenntnisse herangezogen werden, welche aus dem Selektivitätsverlauf gegen Vollumsatz hervorgegangen sind. Sobald die Eduktkonzentration limitierend wirkt, also bei einer niedrigeren Eintrittskonzentration an MeOH und/oder hohen Umsätzen, steigt der Einfluss der Reaktionen ohne Eduktbeteiligung an. Dies wirkt sich somit auf alle Komponenten aus, welche mit Ringschluss- und Spaltreaktionen direkt verknüpft sind. Dadurch ergeben sich bei niedrigeren Konzentrationen fallende Selektivitäten bei gleichem Umsatz für die C₅₋₁₀-Aliphaten, da die Bildung durch Methylierungsreaktionen verringert wird und die Abreaktion durch Ringschluss und Spaltreaktionen nahezu unbeeinflusst bleiben. Analog hierzu steigen die Selektivitäten bei gleichem Umsatz für die C₆₋₉-Aromaten und die C₄-Aliphaten an, welche aus Ringschluss- und Spaltreaktionen gebildet werden. Ein weiterer Konzentrationseinfluss, welcher im Vollumsatzverhalten nicht festgestellt wird, ist bei den C₁₀-Aromaten deutlich zu erkennen. Mit sinkender Eintrittskonzentration von MeOH fällt ebenso die Selektivität der C₁₀-Aromaten bei gleichem Umsatz ab. Somit besitzen die C₁₀-Aromaten einen gegenläufigen Trend zu den restlichen gemessenen Aromaten. Dies deutet darauf hin, dass die C₁₀-Aromaten nicht direkt über die Ringschlussreaktion höherer Olefine gebildet werden, sondern über die anschließende Methylierung der niederen Aromaten. Somit wäre deren Bildung auch an die Eduktkonzentration geknüpft und würde das beschriebene Verhalten erklären.

4.2 Temperaturabhängigkeit

Anhand der Verweilzeitvariation, welche in Abbildung 4.2 aufgetragen ist, kann erwartungsgemäß festgestellt werden, dass mit zunehmender Reaktionstemperatur im DMTG-Reaktor der Umsatz ebenfalls zunimmt. Dabei ist die Zunahme vor allem im Bereich

zwischen 340°C und 350°C stark ausgeprägt. Interessanter ist in diesem Fall jedoch der Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung. Hierfür werden erneut die Selektivitäten der einzelnen Produktgruppen über dem Umsatz aufgetragen.

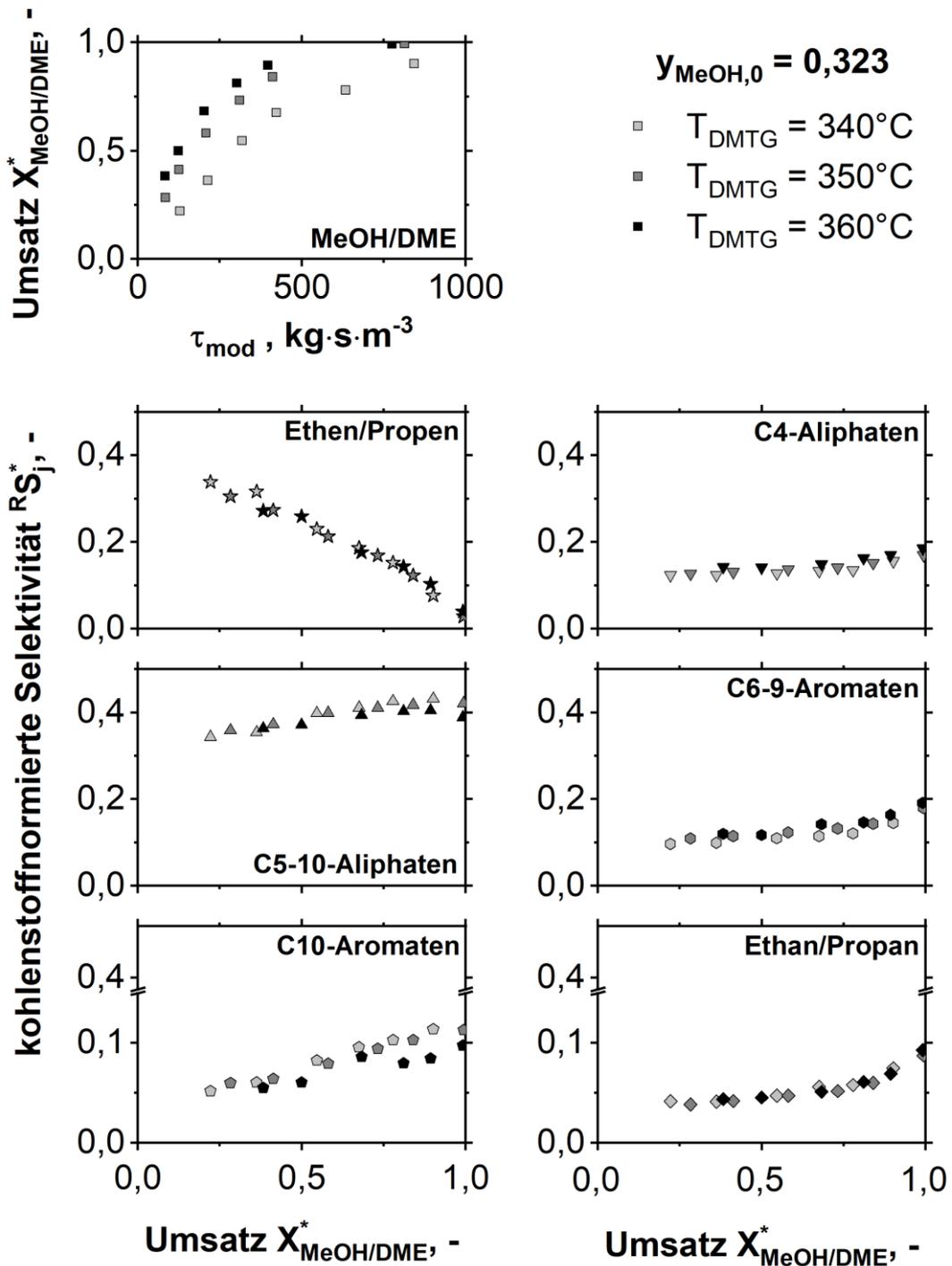


Abbildung 4.2: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und DMTG-Reaktortemperaturen (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen und einem MeOH-Anteil im Feed von 0,323. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Temperaturvariationen führten zu relativ geringen Änderungen in der Produktzusammensetzung. Anhand der Selektivitätsverläufe kann festgestellt werden, dass gerade Komponenten, welche an Reaktionen ohne MeOH/DME Beteiligung geknüpft sind, durch die Reaktionstemperatur beeinflusst werden. So führt ein Erhöhen der Temperatur zu einem verstärkten Ablaufen der Spaltreaktionen, welche einen Anstieg der C₄-Aliphaten und eine Verringerung der C₅₋₁₀-Aliphaten verursachen. Bei den Aromaten kann ein gegenläufiger Trend mit steigender Temperatur zwischen den C₆₋₉-Aromaten und den C₁₀-Aromaten festgestellt werden. Mit steigender Temperatur fällt die Selektivität der C₁₀-Aromaten ab und die der C₆₋₉-Aromaten steigt an. Entsprechend des Dualzyklenmodells könnte diese Tendenz durch ein verstärktes Ablaufen der Abspaltung von Ethen und Propen aus dem Aromatenzyklus verursacht werden.

4.3 Katalysatordeaktivierung

Bei sämtlichen durchgeführten Versuchen konnte eine Deaktivierung des Zeolithkatalysators AO-32-50 in der DMTG-Stufe festgestellt werden. Der γ -Al₂O₃-Katalysator, welcher in der DME-Stufe eingesetzt wurde, zeigte hingegen während der kompletten Versuche keine merkliche Deaktivierung, was anhand regelmäßigen Referenzmessungen im reinen DME-Betrieb überprüft wurde.

Exemplarische Deaktivierungsverläufe des Zeolithkatalysators AO-32-50 sind in Abbildung 4.3 aufgetragen, welche in Form eines normierten Umsatzes über der umgesetzten Masse an MeOH/DME dargestellt sind. Der normierte Umsatz wurde hierbei auf den Startumsatz bei $t = t^*$ bezogen und zeigt somit die relative Umsatzabnahme mit der Umsetzung von MeOH/DME. Hieraus kann erkannt werden, dass mit unterschiedlicher Eduktkonzentration, DMTG-Reaktortemperatur und Verweilzeit der Umsatz unterschiedlich stark abfällt. Hierbei beeinflussen die Eduktkonzentration und die Temperatur die Deaktivierung deutlich stärker als die Änderung der Verweilzeit. Es ist hierbei erstaunlich, dass die Deaktivierung mit steigender Temperatur abnimmt, da der Temperatureinfluss auf die Deaktivierung bei Verkokung gerade umgekehrt ist. Dies wird von Schulz anhand des Dealkylierungsgleichgewichts der Aromaten begründet, welches sich mit steigender Temperatur hin zur Abspaltung von niederen Olefinen verschiebt (siehe Kapitel 2.3.4). Hierbei liegt die Vermutung zugrunde, dass die Deaktivierung bei relativ niedrigen Temperaturen nicht durch Koksbildung, sondern durch große reaktionsträge Moleküle verursacht wird. Diese sind vorwiegend große Aromaten mit Alkylgruppen, welche eine C-Zahl von 11-12

besitzen. Durch die vermehrte Abspaltung von niederen Olefinen sinkt ebenso die Anzahl dieser Moleküle und sorgt für eine geringere Deaktivierung. Diese Charakteristik wird von Schulz als Reaktivierung bezeichnet und ist in den durchgeführten Messungen gut erkennbar.

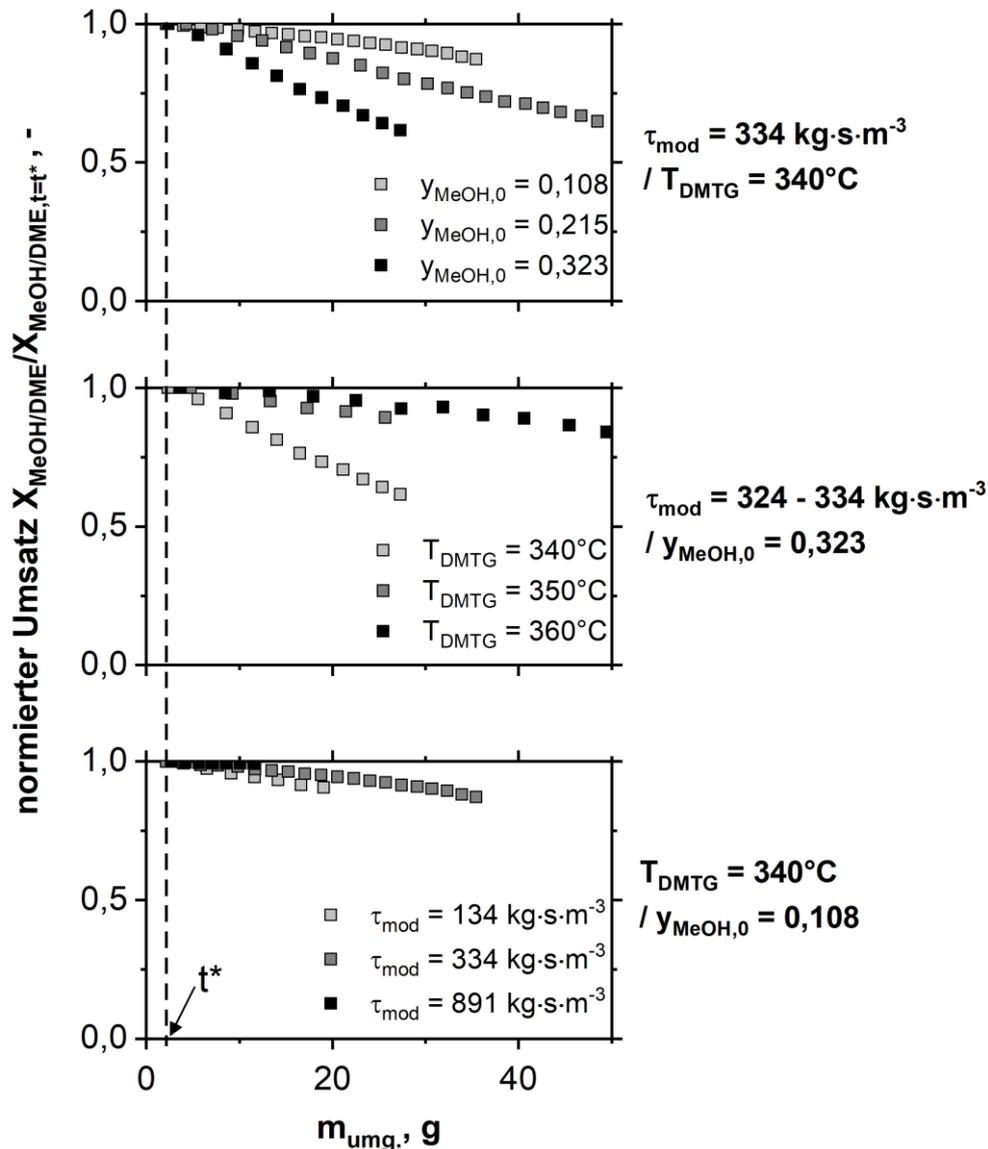


Abbildung 4.3: Deaktivierung des AO-32-50 bei verschiedenen MeOH-Anteilen im Feed (oben), DMTG-Reaktortemperaturen (mitte) und modifizierten Verweilzeiten (unten) anhand der Auftragung des normierten Umsatzes über der umgesetzten Masse an MeOH/DME.

Mittels Thermogravimetrischer (TG) Messungen wurde der Massenverlust der mit MeOH/DME belasteten AO-32-50-Kontakte beim Aufheizen auf 600°C untersucht (siehe Tabelle 4.1). Hierbei wurden die Katalysatorproben beim Aufheizen zunächst lediglich mit inertem Gas überspült, weshalb ein Massenverlust lediglich auf Desorption von

4 Stationäre reaktionstechnische Messungen

Molekülen zurückzuführen ist, was im Folgenden anhand der durchgeführten TPD-Messungen genauer erläutert werden soll. Nach Erreichen der 600°C wurde nach 30 min Haltdauer die Überspülung des Katalysators von inertem Gas auf Luft umgestellt, wodurch eine Reaktion der auf dem Katalysator befindlichen KWs mit O₂ möglich wurde und somit nicht desorbierte Moleküle vom Katalysator abgebrannt wurden. Die Moleküle, welche lediglich mit der Zugabe von O₂ vom Katalysator entfernt werden konnten, werden im Folgenden als Koks bezeichnet. Anhand der Ergebnisse der TG-Messung konnte bestätigt werden, dass Koks im Vergleich zu den restlichen im Zeolithen verbliebenen Molekülen relativ gering gebildet wird (Verhältnis ca. 3:1). Zudem unterscheidet sich die gebildete Koksmenge bei den mit unterschiedlich Eduktkonzentrationen belasteten Katalysatoren nur geringfügig. Im Gegensatz hierzu ist bei den ohne O₂-Zugabe desorbierten Molekülen ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Somit besitzt die Koksbildung eine geringere Abhängigkeit von der Eduktkonzentration als die Bildung von großen reaktionsträgen Molekülen.

Tabelle 4.1: Versuchsbedingungen der definierten Belastung der AO-32-50-Kontakte mit MeOH/DME bei MeOH-Anteilen im Feed von 0,108 und 0,323 (oben) sowie die Ergebnisse der nach Ausbau der Katalysatoren durchgeführten Thermogravimetrischen-Messungen (TG) (unten). Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier

Bedingungen der definierten Belastung der AO-32-50-Kontakte		
Umgesetzte Masse an MeOH/DME, g	7,5	7,5
MeOH-Anteil im Feed, -	0,108	0,323
DMTG-Reaktortemperatur, °C	340	340
Ergebnisse der TG-Messung nach Ausbau der AO-32-50-Kontakte		
Gesamter Massenverlust, 10 ⁻³ g	26,6	33,3
Massenverlust ohne Zugabe von O ₂ , 10 ⁻³ g	19,8	26,1
Massenverlust mit Zugabe von O ₂ , 10 ⁻³ g	6,8	7,2

Anhand von TPD-Messungen wurde dieser Sachverhalt genauer untersucht. Durch eine gleichmäßige Temperaturerhöhung auf 600°C in einer reinen Stickstoffatmosphäre konnten Moleküle vom Katalysator desorbiert werden. Hierbei wurden hauptsächlich Aromaten von C₇-C₁₀ und die Olefine Ethen und Propen detektiert. Zudem konnte ein geringer Anteil an Paraffinen gefunden werden, welche aus Methan und Propan bestehen. Die Ergebnisse in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 bestätigen deutlich die Vermutung, dass das Verschieben des Dealkylierungsgleichgewichts hin zur Abspaltung von niederen Olefinen eine wichtige Rolle einnimmt. Durch die Abspaltung erlangen die Aromaten eine Größe,

mit der sie den Zeolithen verlassen, d.h. desorbieren können. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse der TPD-Messungen für Katalysatoren, welche bei 340°C und 360°C mit MeOH/DME belastet wurden dargestellt. Hierin ist zu erkennen, dass die Gesamtdesorptionsrate bei einer niedrigeren Temperatur deutlich höher ist. Somit befinden sich in diesem Fall mehr sperrige Moleküle im Zeolithen. Dies erklärt die damit verbundene deutlich höhere Deaktivierungsrate bei einer geringeren Temperatur, wie dies in Abbildung 4.3 festgestellt wurde.

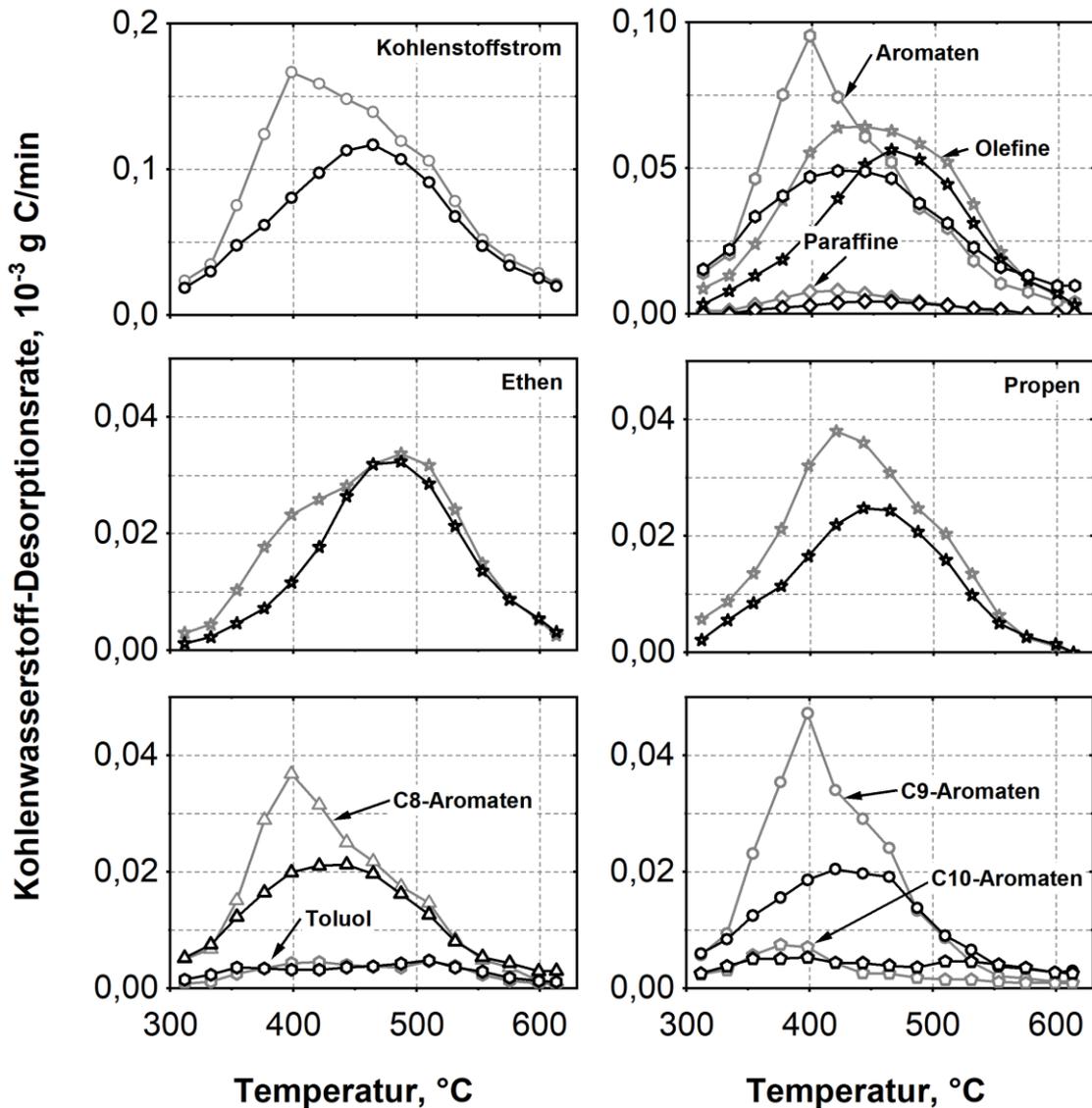


Abbildung 4.4: TPD-Ergebnisse der mit 7,5 g MeOH/DME bei $\tau_{\text{mod}} = 334/324 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$, $y_{\text{MeOH},0} = 0,323$, $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$ (hellgrau) und $T_{\text{DMTG}} = 360^\circ\text{C}$ (schwarz) belasteten AO-32-50-Kontakte. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen.

Katalysatoren, die mit unterschiedlichen Konzentrationen belastet wurden, sind ebenfalls mittels TPD analysiert worden und in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Unterschiede in den Desorptionsraten zwischen den unterschiedlich belasteten Katalysatoren sehr ähnlich zu den Unterschieden in Abbildung 4.4 sind. Somit können auch in diesem Fall die Deaktivierungsraten durch die Mengen an sperrigen Molekülen im Zeolithen erklärt werden. Im Vergleich zum Konzentrations- und Temperatureinfluss zeigt die Verweilzeit lediglich einen geringen Einfluss auf die Deaktivierung. Dies zeigt sich ebenso in den TPD-Messungen, welche in Abbildung A.12.1 dargestellt ist. Der Unterschied in der Gesamtdesorptionsmenge bei allen Verweilzeiten ist bei sonst gleicher Temperatur und Eduktkonzentration deutlich geringer als bei der Konzentrations- und Temperaturvariation.

Die Konzentrations- und/oder Temperaturänderung haben einen ähnlichen Einfluss auf den KW-Pool und somit auf das Deaktivierungsverhalten. Dies ergibt auch im Hinblick auf die These, dass das Dealkylierungsgleichgewicht der Aromaten für dieses Verhalten verantwortlich ist, Sinn. Denn sowohl die Konzentration bzw. die Partialdrücke als auch die Temperatur beeinflussen das thermodynamische Gleichgewicht stark. Eine Verringerung der Partialdrücke sowie eine Erhöhung der Temperatur verschieben das Gleichgewicht hin zur Abspaltung von niederen Olefinen. Neben der Gesamtmenge an eingeschlossenem Kohlenstoff kann erkannt werden, dass gerade die Desorptionsrate von Propen verglichen zu Ethen große Unterschiede bei den beiden verglichenen Bedingungen aufweist. Nach Schulz besitzen gerade Aromaten mit Propyl-Gruppen einen großen Einfluss auf die Deaktivierung, da diese als besonders reaktionsträge angenommen werden. Die Veränderung in den Aromaten hingegen scheint auf alle Aromatenspezies in etwa gleich aufgeteilt zu sein.

Erstaunlich im Verlauf der Deaktivierung sind zudem die Selektivitätsverläufe einiger Produktgruppen. Hierzu sind in Abbildung 4.6 die Selektivitäts-Umsatzverläufe aus Abbildung 4.1 als Linien eingezeichnet. Die Selektivitäten der Messpunkte, welche durch die Deaktivierung ebenfalls ihren Umsatz ändern, sind als Punkte eingezeichnet. Bei einem reinen Verlust an aktiver Katalysatormasse müssten sich die Selektivitätsverläufe durch fortschreitende Deaktivierung genau wie bei einer Verweilzeitvariation verhalten. In Abbildung 4.6 ist allerdings zu erkennen, dass die Selektivitätsverläufe mit fortschreitender Deaktivierung bei einer niedrigen Eduktkonzentration hiervon abweichen. Besonders ausgeprägt ist dies bei den C₁₀-Aromaten zu erkennen, welche mit fallendem Umsatz ebenfalls abfallen müssten. Somit kann die Deaktivierung in diesem Fall nicht durch einen

reinen Verlust an aktiver Katalysatormasse erklärt werden. Die Ursache muss in einem veränderten aktiven Zentrum und somit in der autokatalytischen Pool Spezies vorliegen. Dieser Sachverhalt zeigt sich ebenso bei einer höheren Eduktkonzentration sowie Reaktionstemperatur (siehe Abbildung A 12.2), wo die Abweichungen zum Umsatz-Selektivitätsverlauf des frischen Katalysators allerdings nicht so stark ausgeprägt sind. In der Literatur wird berichtet, dass die Produktverteilung nahezu unabhängig von der Deaktivierung ist und sich gemäß dem Umsatz ändert [95]. Dies kann anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht bestätigt werden.

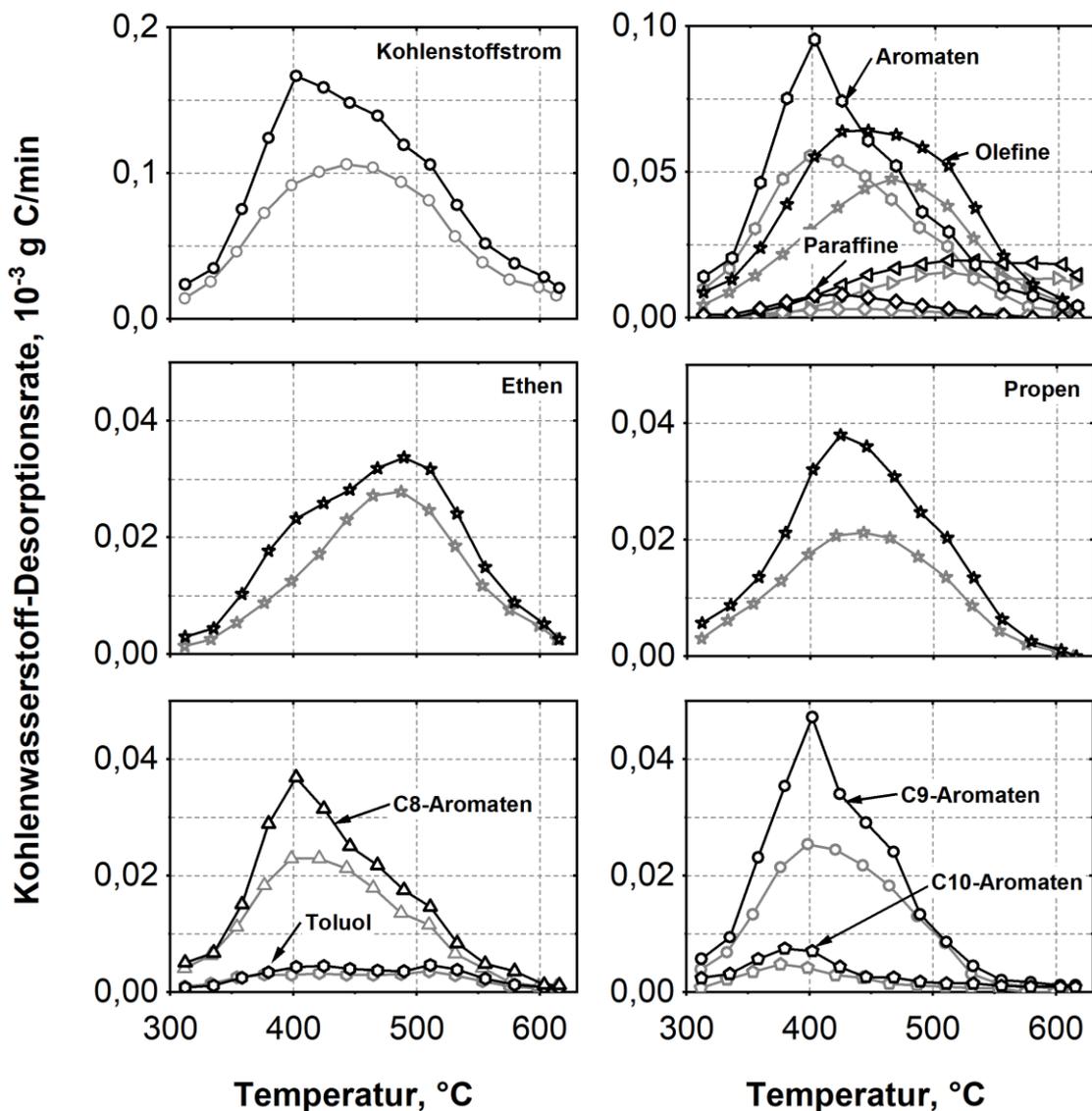


Abbildung 4.5: TPD-Ergebnisse der mit 7,5 g MeOH/DME bei $\tau_{mod} = 334 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$, $T_{DMTG} = 340^\circ\text{C}$, $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ (hellgrau) und $y_{\text{MeOH},0} = 0,323$ (schwarz) belasteten AO-32-50-Kontakte. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen.

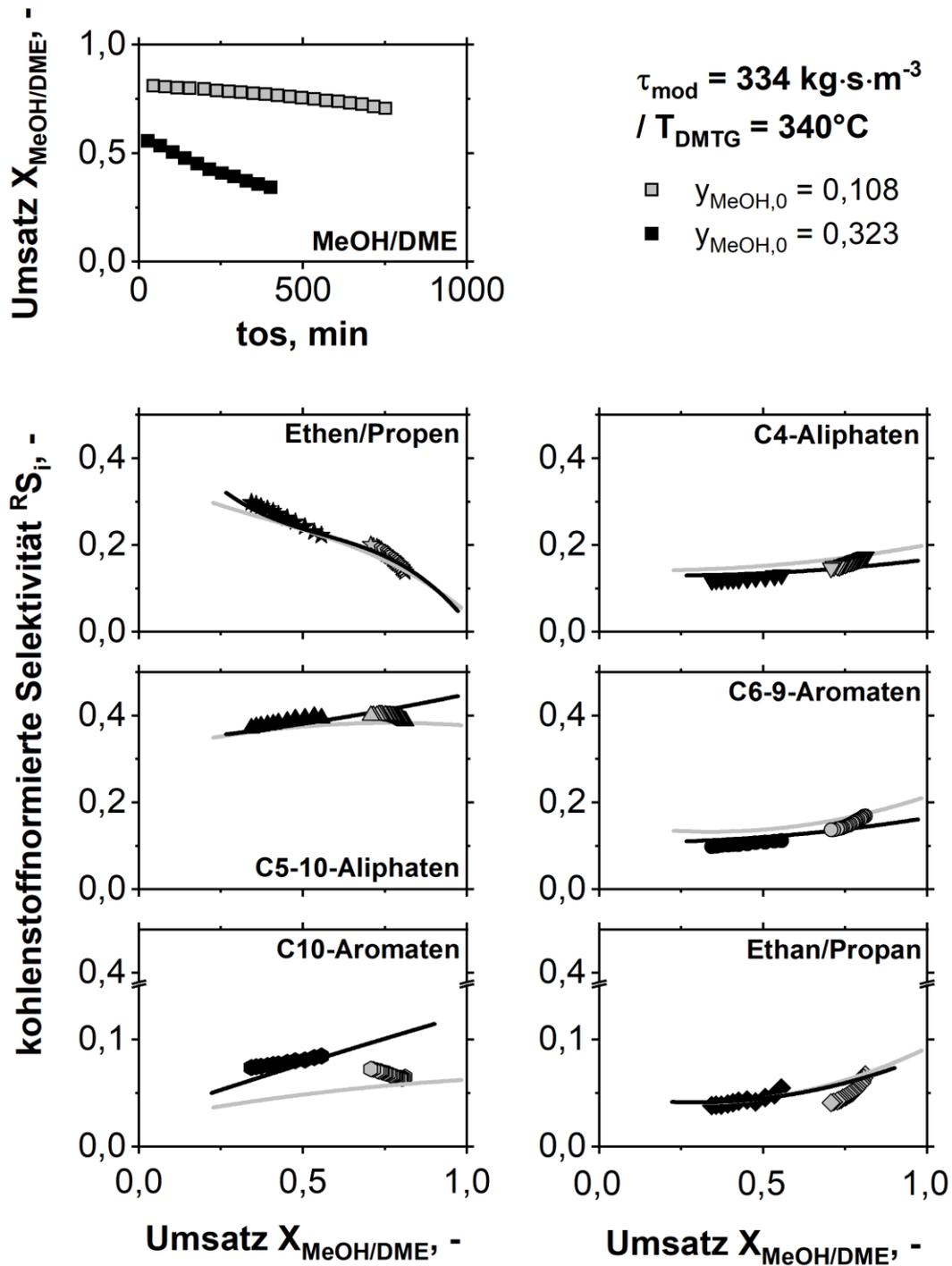


Abbildung 4.6: Umsatzverlauf über der Standzeit und Selektivitätsverläufe über dem Umsatz. Die Umsatzvariationen wurden durch Verweilzeitänderung (Linien) oder durch fortschreitende Deaktivierung (Punkte) bei $y_{\text{MeOH},0}=0,108$ (hellgrau) bzw. $y_{\text{MeOH},0}=0,323$ (schwarz) bei $\tau_{\text{mod}} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ und $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$ hervorgerufen.

5 Stationäre Reaktionskinetik mit Beschreibung der Katalysatordeaktivierung

Mit Hilfe einer kinetischen Modellierung der DMTG-Reaktionen soll in dieser Arbeit die instationäre Betriebsweise der Benzinsynthese hinsichtlich Formierungsphasen im auto-katalytischen KW-Pool und deren Einfluss auf die Systemantwort untersucht werden (vgl. Abschnitt 1.2). Das stationäre Kinetikmodell soll hierfür sowohl die Abreaktion der Edukte MeOH/DME als auch die Bildung der Produkte beschreiben können. Dafür wird aus den in Kapitel 2 und 4 gewonnenen Erkenntnissen aus der Literatur und den reaktionstechnischen Messungen ein Reaktionsnetz entwickelt, mit welchem eine mathematische Beschreibung möglich ist. Durch die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten anhand von Potenzansätzen und der Bestimmung der stöchiometrischen Koeffizienten in allen Reaktionspfaden ergibt sich ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem, welches numerisch gelöst wird. Die kinetischen Parameter werden anhand einer Optimierungsfunktion in MATLAB (MathWorks©) angepasst. Durch die Verwendung der auf den Zeitpunkt $t_{os} = 0$ extrapolierten Messdaten (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.2) kann zunächst die Kinetik der DMTG-Reaktionen ohne Deaktivierungseinfluss modelliert werden. Anschließend wird durch eine Erweiterung des Reaktionsnetzes und der Berücksichtigung einer Veränderung des KW-Pools mit der Laufzeit die Deaktivierung des AO-32-50 modelliert. Hierzu werden die Deaktivierungsparameter an die zeitlichen Verläufe der einzelnen Messpunkte (vgl. Abschnitt 4.3) mittels einer Optimierungsfunktion in MATLAB angepasst.

5.1 Modellierung der Reaktionskinetik ohne Katalysatordeaktivierung

5.1.1 Ableitung eines Reaktionsnetzes

Für das Aufstellen des Reaktionsnetzes werden dieselben Produktgruppen wie in Kapitel 4 verwendet, da die Einzelkomponenten dieser Produktgruppen identische Trends in den Selektivitätsverläufen zeigen und somit aus ähnlichen Pfaden gebildet werden (vgl. Abbildung A.10.1 und Abbildung A.10.2). Hierdurch wird ein Kompromiss zwischen der Komplexität des Reaktionsnetzes und der Auflösung des Produktspektrums getroffen. Ethen

und Propen werden trotz der aus der Literatur bekannten unterschiedlichen Reaktivität sowie Bildungswege (Vgl. 2.3.2) zu einer Produktgruppe zusammengefasst, da beide Komponenten bei unseren Bedingungen identische Trends aufzeigen. Zudem liegt der Fokus in diesem Modell auf dem DMTG-Produktspektrum. Die Hauptprodukte der Benzinsynthese sind langkettige Aliphaten und Aromaten, welche aus diesem Grund im Vergleich zur Literatur [57,104,105,107,108,129,130] höher aufgelöst betrachtet werden. Diese beiden Hauptgruppen werden gemäß den beobachteten Tendenzen aus Kapitel 4 weiter unterteilt. Die C₄-Aliphaten werden getrennt von den C₅₋₁₀-Aliphaten betrachtet, da diese als Hauptspaltprodukte aus Spaltreaktionen der höheren Aliphaten vermutet werden. Die Aromaten werden gemäß dem gegensätzlichen Verhalten der C₁₀-Aromaten und der C₆₋₉-Aromaten in diese beide Produktgruppen unterteilt. Die Alkane Ethan und Propan, welche gekoppelt zur Ringschlussreaktion gebildet werden stellen ebenfalls eine eigene Produktgruppe dar. Die Edukte MeOH/DME werden im Kinetik-Modell als eine gemeinsame Eduktspezies mit der C-Zahl eins betrachtet. Für die 7 zu modellierenden Gruppen können anhand der stationären Versuchsdaten mittlere Kohlenstoffkettenlängen \bar{z}_j anhand von Gleichung (3.3) bestimmt werden. Gleichung (3.3) wird dementsprechend für jeden durchgeführten Versuch gelöst und aus den erhaltenen Werten ein Mittelwert für jede Modellgruppe j gebildet. Hierbei ergeben sich für die mittleren Kohlenstoffkettenlängen bei der Mittelung der 57 durchgeführten Versuche nur sehr geringe Abweichungen zwischen den verschiedenen Versuchsbedingungen. Dies spiegelt sich in einer sehr geringen Standardabweichung von maximal 1,98% wider. Das deutet darauf hin, dass sich trotz veränderter Versuchsbedingungen die Produktverteilung innerhalb einer Modellgruppe nur geringfügig ändert. Die Gruppeneinteilung kann somit als schlüssig betrachtet werden. Die ermittelten Werte für die mittleren Kohlenstoffkettenlängen der einzelnen Modellgruppen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

In Abbildung 5.1 ist das entwickelte Reaktionsnetz dargestellt. Das Dualzyklenkonzept dient hierbei als Grundlage für die Bildung der KWs im Benzinbereich. Reaktionspfad 1 beschreibt die direkte Bildung von Ethen/Propen aus den Edukten MeOH/DME. Diese direkte C-C-Bindungsbildung ist laut der Literatur bei einem ausgebildeten autokatalytischen KW-Pool vernachlässigbar. In unserem Modell ist dieser Pfad zwingend notwendig, da ansonsten keine initiale KW-Bildung stattfinden würde, da der KW-Pool nicht explizit enthalten ist. Dies liegt daran, dass die adsorbierte Pool-Spezies zum Teil aufgrund ihrer Molekülgröße und der Porengeometrie des Zeolithen, im Abgas nicht detektiert werden können. Die Pfade 2 und 3 stellen die Methylierungspfade von niederen Olefinen zu

höheren Olefinen dar. Reaktionspfad 4 stellt die Ringschlussreaktion, die gekoppelte Hydridtransferreaktion und einen nichtgeschwindigkeitsbestimmenden Methylierungsschritt dar. Anhand der Methylierung in Pfad 4 kann die Kohlenstoffbilanz in diesem Reaktionspfad geschlossen werden, indem die Unterschiede der mittleren Kohlenstoffkettenlängen der C₅₋₁₀-Aliphaten und der C₆₋₉-Aromaten durch MeOH/DME ausgeglichen werden. Durch die Hydridtransferreaktionen werden bevorzugt kurzkettigen Olefinen zu Alkane gewandelt. In Pfad 4 wird davon ausgegangen, dass nur Ethan/Propan durch Hydridtransferreaktionen gebildet werden. Dies ist der verwendeten Analytik geschuldet, mit welcher lediglich diese beiden Alkane aufgetrennt werden konnten. Reaktionspfad 5 beschreibt die Methylierung nieder alkylierter Aromaten zu den C₁₀-Aromaten. In Pfad 6 wird die gerade bei höheren Temperaturen vermehrt eintretende Spaltreaktion der höheren Aliphaten zu C₄-Aliphaten und Ethen/Propen berücksichtigt [131]. Pfad 7 beschreibt die Dealkylierung der höher alkylierten Aromaten, welche unter Abspaltung von Ethen/Propen zu nieder alkylierten Aromaten reagieren. Reaktionspfad 8 beschreibt die möglichen Oligomerisierungsreaktionen von Ethen/Propen, wie dies von Vandichel [65] beschrieben wird. Die Oligomerisierungsreaktionen werden auch deshalb berücksichtigt, da Ethen/Propen gegen Vollumsatz und somit ohne das Vorhandensein von MeOH/DME weiter einen fallenden Verlauf besitzen. Somit müssen Ethen/Propen in einem Reaktionspfad ohne die Beteiligung von MeOH/DME weiterreagieren können, was am wahrscheinlichsten über Oligomerisierungsreaktionen möglich ist. Die den einzelnen Reaktionspfaden zu Grunde liegenden Reaktionsgleichungen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der stöchiometrischen Koeffizienten wird im Abschnitt 5.1.3 erläutert.

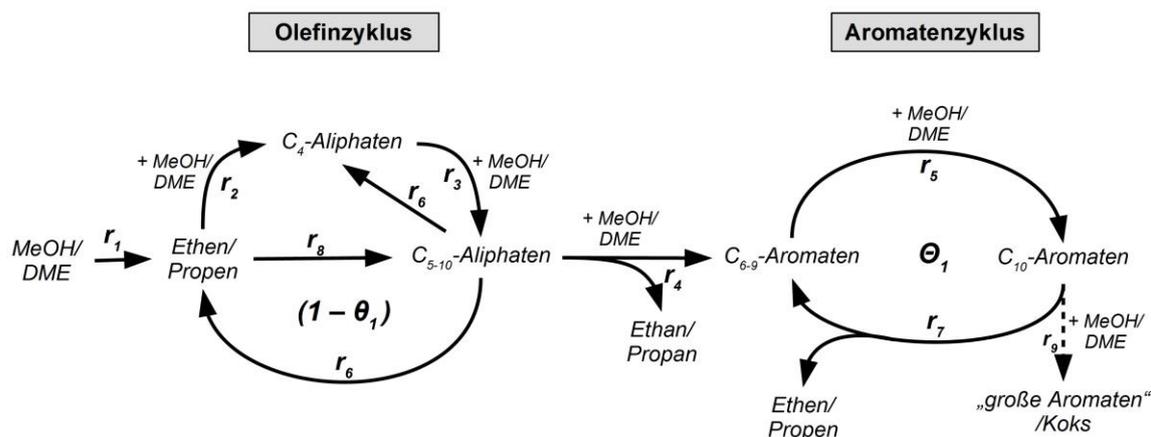


Abbildung 5.1: Vereinfachtes Reaktionsnetz für die Modellierung der Reaktionskinetik der DMTG-Reaktionen an ZSM-5/ γ -Al₂O₃-Extrudaten. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

5 Stationäre Reaktionskinetik mit Beschreibung der Katalysatordeaktivierung

Tabelle 5.1: Mittlere Kohlenstoffkettenlängen \bar{z}_j der Modellgruppen und die Standardabweichungen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

j	Modellgruppen	\bar{z}_j
1	MeOH/DME	1
2	Ethen/Propen	2.36 +/- 0.05
3	C ₄ -Aliphaten	4
4	C ₅₋₁₀ -Aliphaten	6.10 +/- 0.09
5	C ₆₋₉ -Aromaten	8.36 +/- 0.04
6	C ₁₀ -Aromaten	10
7	Ethan/Propan	2.95 +/- 0.01

5.1.2 Reaktormodellierung

Für die Modellierung der Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit wird der verwendete Laborreaktor als isothermer Festbettreaktor mit idealer Pfropfenströmung modelliert. Alle für das Reaktormodell getroffenen Annahmen sind im Folgenden aufgeführt:

- Die axiale Dispersion kann vernachlässigt werden, da in allen durchgeführten Versuchen die Bodensteinzahl in der Einlaufzone größer als 100 und zudem das Mears-Kriterium in der Katalysatorschüttung erfüllt war (siehe Anhang A.7).
- Die Randgängigkeit kann durch das Verwenden von feinen Siliziumkarbid-Partikeln in der Reaktionszone vernachlässigt werden, da durch das Siliziumkarbid das Verhältnis von Rohr- und Partikeldurchmesser deutlich größer 10 gewährleistet ist ($d_R/d_P \gg 10$).
- Die Temperatur in der Reaktionszone ist durch die Einstellung der drei Reaktorheizungen bei allen stationären Versuchen nahezu konstant ($T_{DMTG} \pm 1^\circ\text{C}$) und wurde mittels des axial verschiebbaren Thermoelements bei jedem Versuch überprüft.
- Die Volumenstromänderung durch chemische Reaktion wird aufgrund einer maximalen Änderung von ca. 6 % vernachlässigt. Die Volumenstromänderung wurde sowohl theoretisch berechnet als auch experimentell bestimmt und wird in Anhang A.6 erläutert.
- Äußere Stofftransportlimitierung kann durch das Abschätzen des maximal auftretenden Konzentrationsgradienten im Film ausgeschlossen werden (Anhang A.8).

- Die innere Stofftransportlimitierung wurde sowohl durch rechnerische Abschätzung als auch durch experimentelle Versuche mit Helium als Trägergas untersucht. Hierbei kann ein leichter Einfluss des inneren Stofftransports auf die Messpunkte bei niedrigen Konzentrationen und hohen Temperaturen festgestellt werden (Anhang A.9). Somit ist das erstellte Modell eine effektive Kinetik.

Ein idealer PFR, bei dem axiale Dispersion sowie radiale Gradienten vernachlässigt werden können, kann anhand der in Gleichung (5.1) aufgestellten differentiellen Bilanz einer Komponente um ein infinitesimales Volumenelement modelliert werden.

$$\frac{dn_j}{dt} = (\dot{n}_j)_z - (\dot{n}_j)_{z+dz} + \sum_p v_{j,p} \cdot r_{V,p} \cdot A_R \cdot dz \quad (5.1)$$

Der Term auf der linken Seite stellt den Akkumulationsterm dar, welcher bei stationären Versuchsbedingungen den Wert null annimmt. Auf der rechten Seite werden die in das Volumen ein- und austretenden Stoffströme bilanziert und über die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionspfade die Bildung oder Abreaktion der Modellgruppe j berücksichtigt. Da die Volumenstromänderung in dieser Arbeit als vernachlässigbar angesehen werden kann, kann zusätzlich noch die modifizierte Verweilzeit (siehe Gleichung (3.8)) eingeführt werden und somit die Differentialgleichung in Gleichung (5.2) erlangt werden. Mit dieser gewöhnlichen Differentialgleichung kann der Konzentrationsverlauf der Modellgruppe j als Funktion der modifizierten Verweilzeit bestimmt werden.

$$\frac{dc_j}{dt_{mod}} = \sum_p v_{j,p} \cdot r_p \quad (5.2)$$

Die zum Lösen der Differentialgleichung benötigten stöchiometrischen Koeffizienten und die Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

5.1.3 Bestimmung der stöchiometrischen Koeffizienten

Ausgehend von dem entwickelten Reaktionsnetz in Abbildung 5.1 können Modell-Reaktionsgleichungen für die einzelnen Reaktionspfade aufgestellt werden, mit welchen die stöchiometrischen Koeffizienten $v_{j,p}$ bestimmt werden können. Hierbei werden die Reaktionsgleichungen entsprechend ihrer beteiligten Produktgruppen und den jeweiligen mittleren Kohlenstoffkettenlängen so aufgestellt, dass die Kohlenstoffbilanz immer erfüllt ist. Sämtliche Reaktionsgleichungen und stöchiometrischen Koeffizienten, welche durch die mittleren Kohlenstoffkettenlängen dargestellt sind, sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Bei

5 Stationäre Reaktionskinetik mit Beschreibung der Katalysatordeaktivierung

allen Methylierungsreaktionen wird die Kohlenstoffbilanz in den Reaktionsgleichungen durch MeOH/DME ausgeglichen. Bei den Spaltreaktionen wird die Kohlenstoffbilanz durch die Koeffizienten vor den entstehenden Produkten geschlossen. Eine Ausnahme bildet der Reaktionspfad 4 bei dem die Ringschlussreaktion gekoppelt mit den Hydridtransferreaktionen stattfindet. Die aus den Hydridtransferreaktionen gebildeten Alkane, Ethan/Propan, können nur aus Ethen/Propen gebildet werden, weshalb diese beiden Produktgruppen in dieser Reaktionsgleichung untereinander so angepasst werden, dass die Kohlenstoffbilanz erfüllt ist. Die restlichen Produktgruppen in diesem Reaktionspfad werden wie bereits zuvor beschrieben durch die Anzahl an Eduktspezies angepasst.

Tabelle 5.2: Reaktionsgleichungen von allen Reaktionspfaden mit den stöchiometrischen Koeffizienten, welche aus den mittleren Kohlenstoffkettenlängen berechnet werden. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Pfad	Reaktionsgleichungen
1	$\tilde{z}_2 \text{ MeOH/DME} \rightarrow \text{Ethen/Propen} + \tilde{z}_2 \cdot \left(\frac{1-\tilde{z}_{\text{DME}}}{\tilde{z}_{\text{DME}}} \cdot X_{\text{MeOH,VR}} + 1 \right) \text{H}_2\text{O}$
	$(\tilde{z}_3 - \tilde{z}_2) \text{ MeOH/DME} + \text{Ethen/Propen}$
2	$\rightarrow \text{C}_4\text{-Aliphaten} + (\tilde{z}_3 - \tilde{z}_2) \cdot \left(\frac{1-\tilde{z}_{\text{DME}}}{\tilde{z}_{\text{DME}}} \cdot X_{\text{MeOH,PR}} + 1 \right) \text{H}_2\text{O}$
	$(\tilde{z}_4 - \tilde{z}_3) \text{ MeOH/DME} + \text{C}_4\text{-Aliphaten}$
3	$\rightarrow \text{C}_{5-10}\text{-Aliphaten} + (\tilde{z}_4 - \tilde{z}_3) \cdot \left(\frac{1-\tilde{z}_{\text{DME}}}{\tilde{z}_{\text{DME}}} \cdot X_{\text{MeOH,VR}} + 1 \right) \text{H}_2\text{O}$
	$(\tilde{z}_5 - \tilde{z}_4) \text{ MeOH/DME} + \text{C}_{5-10}\text{-Aliphaten} + \text{Ethen/Propen} \rightarrow \text{C}_{6-9}\text{-Aromaten} + (\tilde{z}_2/\tilde{z}_7)$
4	$\text{Ethan/Propan} + (\tilde{z}_5 - \tilde{z}_4) \cdot \left(\frac{1-\tilde{z}_{\text{DME}}}{\tilde{z}_{\text{DME}}} \cdot X_{\text{MeOH,VR}} + 1 \right) \text{H}_2\text{O}$
	$(\tilde{z}_6 - \tilde{z}_5) \text{ MeOH/DME} + \text{C}_{6-9}\text{-Aromaten}$
5	$\rightarrow \text{C}_{10}\text{-Aromaten} + (\tilde{z}_6 - \tilde{z}_5) \cdot \left(\frac{1-\tilde{z}_{\text{DME}}}{\tilde{z}_{\text{DME}}} \cdot X_{\text{MeOH,VR}} + 1 \right) \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{C}_{5-10}\text{-Aliphaten} \rightarrow \tilde{z}_4 / (\tilde{z}_2 + \tilde{z}_3) (\text{Ethen/Propen} + \text{C}_4\text{-Aliphaten})$
7	$\text{C}_{10}\text{-Aromaten} \rightarrow \tilde{z}_6 / (\tilde{z}_2 + \tilde{z}_5) (\text{Ethen/Propen} + \text{C}_{6-9}\text{-Aromaten})$
8	$\tilde{z}_4 / \tilde{z}_2 \text{ Ethen/Propen} \rightarrow \text{C}_{5-10}\text{-Aliphaten}$
	$(12 - \tilde{z}_6) \text{ MeOH/DME} + \text{C}_{10}\text{-Aromaten}$
9	$\rightarrow \text{große Aromaten/Koks} + (12 - \tilde{z}_6) \cdot \left(\frac{1-\tilde{z}_{\text{DME}}}{\tilde{z}_{\text{DME}}} \cdot X_{\text{MeOH,VR}} + 1 \right) \text{H}_2\text{O}$

Neben dem Ausgleich der Kohlenstoffbilanz wird ebenso die Sauerstoffbilanz in den einzelnen Reaktionsgleichungen durch die Bildung von Wasser geschlossen. Dabei wird angenommen, dass die einzigen Moleküle, die Sauerstoff beinhalten die Edukte MeOH/DME sind. Dies ist gerechtfertigt, da aus der Literatur [90] und aus unseren eigenen Messungen bekannt ist, dass andere Oxygenate beim DMTG-Prozess nur in sehr geringen Mengen

gebildet werden. Somit ist ein Ausgleich der Sauerstoffbilanz lediglich in den Methylierungsreaktionen notwendig, da lediglich dort die Edukte MeOH/DME enthalten sind. Aufgrund der Betrachtung der Komponenten MeOH und DME als eine Eduktspezies mit der Kohlenstoffzahl von 1, muss der Sauerstoffanteil pro Eduktspezies bestimmt werden, um die Sauerstoffbilanz ausgleichen zu können. Aufgrund des immer sichergestellten MeOH/DME Gleichgewichts im Vorreaktor kann anhand des Gleichgewichtsumsatzes ($X_{MeOH,VR} = 86,6 \%$) der Sauerstoffgehalt pro Mol Eduktspezies berechnet werden und somit das gebildete Wasser in jedem Reaktionspfad bestimmt werden.

5.1.4 Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_p werden in dieser Arbeit bei sämtlichen Reaktionspfaden p mittels Potenzansätzen gebildet (siehe Gleichungen (5.3) und (5.4)). Alle Ansätze der Methylierungsreaktionen (Pfade 2-5) enthalten die Konzentrationen der zu methylierenden Produktgruppe und der Edukte MeOH/DME, womit auch der autokatalytische Charakter der Reaktion ausgedrückt wird. Die Reaktionspfade 1,6,7 und 8 besitzen in den gewählten Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen lediglich eine Konzentrationsabhängigkeit in dem jeweiligen Edukt der Reaktion. Alle Teilordnungen in den Edukten MeOH/DME werden mit α_p und alle Teilordnungen in den restlichen Produktgruppen werden mit β_p bezeichnet.

$$r_p = k_p \cdot \prod_j c_j^{\alpha_p, \beta_p} \cdot \theta_1 \quad (5.3)$$

$$r_p = k_p \cdot \prod_j c_j^{\alpha_p, \beta_p} \cdot (1 - \theta_1) \quad (5.4)$$

Neben der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Temperaturabhängigkeit über die Funktion k_p in den Ansätzen berücksichtigt, welche anhand der Arrhenius-Gleichung (Gleichung (5.5)) berechnet werden kann.

$$k_p = k_{p,\infty} \cdot \exp \left\{ -\frac{E_{A,p}}{R \cdot T_{DMTG}} \right\} \quad (5.5)$$

Um unterschiedliche KW-Pool-Zusammensetzungen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen wird ein sogenannter Aromatenfüllgrad θ_1 definiert. Die Berechnung dieses Füllgrads basiert auf der Annahme, dass der Aromatengehalt im autokatalytischen KW-Pool abhängig vom thermodynamischen Gleichgewicht der Dealkylierungsreaktion der Aromaten ist. Liegt das Gleichgewicht eher auf der Seite der höher alkylierten Aromaten, so diffundieren die Aromaten im Mittel auf Grund ihrer

Molekülgröße langsamer durch den Zeolithen. Somit erhöht sich die mittlere Verweilzeit der Aromaten im Zeolithen und der verhältnismäßige Anteil der Aromaten nimmt zu. Diese Theorie wird anhand der in Kapitel 4.3 diskutierten Ergebnisse der TPD-Messungen ebenfalls gestützt. Somit wird der Aromatenfüllgrad θ_1 in direkte Korrelation zum thermodynamischen Gleichgewicht der Dealkylierungsreaktion in Reaktionspfad 7 gesetzt und mit dem Proportionalitätsfaktor A_1 multipliziert (siehe Gleichungen (5.6) und (5.7)).

$$\theta_1 = A_1 \cdot \exp\left\{\frac{\Delta_R G}{R \cdot T_R}\right\} \cdot \prod_j \left((y_j)^{v_{j,7}} \cdot (p_R)^{v_{j,7}} \right) \quad (5.6)$$

In Gleichung (5.6) ist die allgemeine Form des Ansatzes des Aromatenfüllgrades dargestellt, welcher die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts beinhaltet. Die Anwendung auf Reaktionspfad 7, wie sie letztlich im Kinetikmodell verwendet wird, ist in Gleichung (5.7) dargestellt.

$$\theta_1 = A_1 \cdot \exp\left\{\frac{A_2}{R \cdot T_R}\right\} \cdot \frac{y_{\text{Ethen/Propen}}^{\tilde{z}_6/(\tilde{z}_2+\tilde{z}_5)} \cdot y_{\text{C6-9-Aromaten}}^{\tilde{z}_6/(\tilde{z}_2+\tilde{z}_5)}}{y_{\text{C10-Aromaten}}} \cdot p_R^{\frac{2 \cdot \tilde{z}_6 - 1}{\tilde{z}_2 + \tilde{z}_5}} \quad (5.7)$$

Hierbei kann der Aromatenfüllgrad lediglich Werte zwischen 0 und 1 annehmen, da dieser den relativen Anteil der Aromaten an der Gesamtanzahl im KW-Pool vorhandenen autokatalytischen Spezies darstellt. Da davon ausgegangen wird, dass autokatalytische Spezies im KW-Pool lediglich Aromaten und Olefine sind, ist der Füllgrad an Olefinen direkt über den Aromatenfüllgrad definiert und beträgt $(1-\theta_1)$. Der Füllgrad ist somit ein Maß für den relativen Einfluss des Aromaten- und des Olefinzyklus auf das Gesamtreaktionsgeschehen. Um dies im Modell zu berücksichtigen werden sämtliche Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionspfade im Olefinzyklus (Pfade 1-4,6,8, Gleichung (5.4)) mit dem Anteil der Olefine $(1-\theta_1)$ und im Aromatenzyklus (Gleichung (5.3)) mit θ_1 multipliziert. Hierdurch wird das unterschiedlich starke Ablaufen dieser beiden Zyklen berücksichtigt. Sämtliche Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für alle Reaktionspfade sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Damit ergeben sich die folgenden Größen als Modellparameter der numerischen Anpassung: die Teilordnungen α_p und β_p , die Frequenzfaktoren $k_{p,\infty}$, die Aktivierungsenergien $E_{A,p}$ aller Pfade, sowie die Parameter A_1 und A_2 zur Beschreibung der KW-Pool Zusammensetzung. Die Anzahl der Parameter für die stationäre Kinetik ohne Deaktivierungseinfluss beträgt somit 30.

Tabelle 5.3: Potenzansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten in sämtlichen Pfaden p mit den Geschwindigkeitskoeffizienten k_p , den Reaktionsordnungen in den Edukten MeOH/DME α_p , den Reaktionsordnungen in den Produktgruppen β_p sowie dem Füllgrad an Aromaten θ_1 sowie an Olefinen ($1 - \theta_1$). Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Pfad	Reaktionsgeschwindigkeitsansatz
1	$r_1 = k_1 \cdot c_1^{\alpha_1} \cdot (1 - \theta_1)$
2	$r_2 = k_2 \cdot c_1^{\alpha_2} \cdot c_2^{\beta_2} \cdot (1 - \theta_1)$
3	$r_3 = k_3 \cdot c_1^{\alpha_3} \cdot c_3^{\beta_3} \cdot (1 - \theta_1)$
4	$r_4 = k_4 \cdot c_1^{\alpha_4} \cdot c_4^{\beta_4} \cdot (1 - \theta_1)$
5	$r_5 = k_5 \cdot c_1^{\alpha_5} \cdot c_5^{\beta_5} \cdot \theta_1$
6	$r_6 = k_6 \cdot c_4^{\beta_6} \cdot (1 - \theta_1)$
7	$r_7 = k_7 \cdot c_6^{\beta_7} \cdot \theta_1$
8	$r_8 = k_8 \cdot c_2^{\beta_8} \cdot (1 - \theta_1)$
9	$r_9 = k_9 \cdot c_1^{\alpha_9} \cdot c_6^{\beta_9} \cdot \theta_1$

5.1.5 Anpassung der Modellparameter

Mit dem Einsetzen der stöchiometrischen Koeffizienten (Tabelle 5.2) und der Reaktionsgeschwindigkeiten (Tabelle 5.3) in die Stoffbilanz (Gleichung (5.2)) ergibt sich ein System aus gewöhnlichen Differentialgleichungen. Dieses System kann mit Hilfe von MATLAB und dem Solver ode45 gelöst werden. Hierzu werden den Modellparametern zunächst Startwerte zugewiesen. Diese werden anhand der in MATLAB implementierten Funktion lsqnonlin (Least-Square-Schätzer) durch eine nicht-lineare Regression angepasst, indem die Funktion F mit dem trust-region-reflective-Algorithmus minimiert wird. Die Funktion F ist die Summe der relativen quadratischen Fehler zwischen den gemessenen und simulierten Konzentrationen.

$$F = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (e_{j,n})^2 = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J \left(\frac{c_{j,sim}^* - c_{j,exp}^*}{c_{j,exp}^*} \right)_n^2 \quad (5.8)$$

N steht hierbei für die Anzahl an ausgewerteten Messpunkten und J für die Anzahl an Stoffgruppen im Modell. Die zur Anpassung der kinetischen Parameter benötigten gemessenen Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit können nach den Gleichungen (3.8) und (3.9) berechnet werden. Durch diese Optimierung werden die Kinetikparameter ermittelt, welche das Verhalten des frischen Katalysators am besten beschreiben können. Zur Bewertung der Güte der Anpassung wird zudem der mittlere

relative Fehler nach Gleichung (5.9) berechnet. Dieser Wert zeigt um welchen relativen Betrag sich die simulierten und gemessenen Konzentrationen im Mittel unterscheiden.

$$f = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J \left| \frac{c_{j,sim}^* - c_{j,exp}^*}{c_{j,exp}^*} \right|}{N \cdot J} \quad (5.9)$$

Der Aufbau des MATLAB-Programmes ist in Abbildung 5.2 in Form eines Programmablaufplans dargestellt.

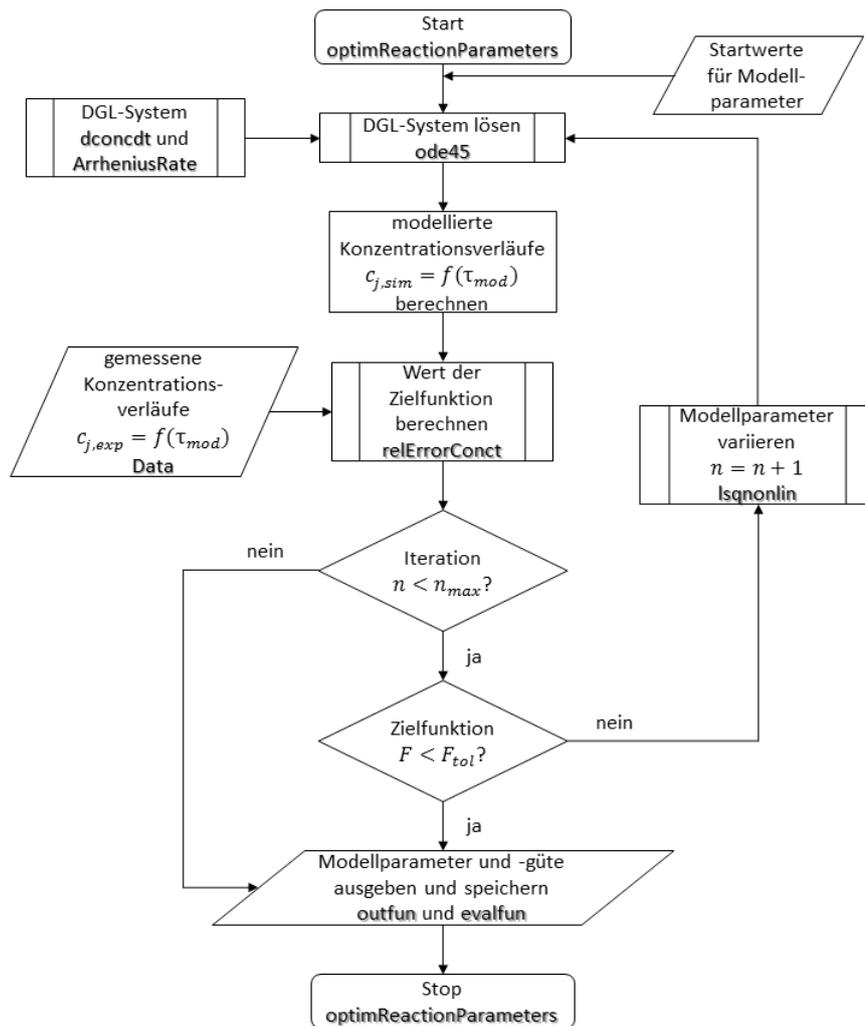


Abbildung 5.2: Programmablaufplan des MATLAB-Programmes zur Optimierung der kinetischen Parameter der DMTG-Reaktion ohne Deaktivierungseinfluss.

5.2 Beschreibung der Katalysatordeaktivierung

Aufgrund der Deaktivierung des Zeolithkatalysators AO-32-50 wird die für den frischen Katalysator entwickelte Kinetik erweitert, um auch das sich zeitlich ändernde Verhalten mit dem Kinetikmodell abbilden zu können. Hierzu werden zwei zeitliche Veränderungen

berücksichtigt. Die effektive Abnahme aller Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Bildung von nahezu inerten sperrigen C₁₁₋₁₂-Aromaten sowie Koks [21,86–89]. Zum anderen die Änderung der Art der autokatalytischen Pool Spezies mit der Standzeit des Katalysators [36,88]. Die Implementierung dieser beiden Änderungen in das bestehende Kinetikmodell wird in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

5.2.1 Erweiterung des Reaktionsnetzes

Um die effektive Abnahme aller Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Bildung von nahezu inerten C₁₁₋₁₂-Aromaten oder Koks zu berücksichtigen wird ein weiterer Reaktionspfad in das Reaktionsnetz eingeführt. Dieser ist in Abbildung 5.1 als Reaktionspfad 9 abgebildet und stellt die Methylierung der C₁₀-Aromaten zu sperrigen C₁₁₋₁₂-Aromaten oder Koks dar. Zur Ermittlung der stöchiometrischen Koeffizienten in diesem Reaktionspfad wird eine mittlere Kohlenstoffkettenlänge der deaktivierenden Spezies von 12 angenommen (siehe Tabelle 5.2). Der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit bildet sich analog zu den restlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Methylierungsreaktionen und ist ebenso in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Die effektive Dämpfung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Bildung dieser unreaktiven Spezies wird über einen weiteren Füllgrad θ_2 beschrieben.

$$\theta_2 = \frac{1}{n_{max}} \cdot \int_0^{tos} r_g \cdot dt \quad (5.10)$$

Dieser Füllgrad kann ebenfalls nur die Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Er stellt das Verhältnis zwischen der gebildeten Anzahl an unreaktiven Spezies und der volumetrisch maximal aufnehmbaren Anzahl dieser Moleküle im Zeolithen dar. Die maximale Anzahl an deaktivierender Spezies pro Zeolithmasse wird durch $n_{max}(4,314 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{zeo}^{-1})$ ausgedrückt. Für die Berechnung von n_{max} werden die Dichte von 1-Isopropyl-2,4-Dimethylbenzol [88] und das Gesamtporenvolumen der Zeolithextrudate, welches mittels Stickstoff Sorptionsmessung ermittelt wurde, verwendet. Das Molekül 1-Isopropyl-2,4-Dimethylbenzol wurde als deaktivierende Spezies gewählt, da dies in der Literatur von Schulz als stark deaktivierend vermutet wird.

Da mit steigendem Füllgrad auch die Anzahl an unreaktiver Spezies im Zeolithen und somit auch die Deaktivierung steigt, wird der Dämpfungsfaktor $(1 - \theta_2)$ mit sämtlichen Reaktionsgeschwindigkeiten multipliziert. Damit wird durch jedes gebildete sperrige Molekül die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Pfaden verringert und somit eine Deaktivierung des

Katalysators simuliert. Wie Tabelle 5.3 zu entnehmen ist ergeben sich aus diesem Reaktionspfad die Parameter $k_{9,\infty}$, α_9 , β_9 und $E_{A,9}$, welche zur Beschreibung der Deaktivierung angepasst werden müssen.

5.2.2 Änderung der autokatalytischen Spezies mit der Standzeit

Aus der Literatur und den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen (Vgl. Abbildung 4.6) ist bekannt, dass sich ebenfalls die Zusammensetzung der autokatalytischen Pool-Spezies mit der Standzeit ändert. Diese wird laut Schulz mit der Zeit immer homogener und die Anzahl an Alkylgruppen der Aromaten steigt vermutlich an [88]. Diese Veränderung beeinflusst das thermodynamische Gleichgewicht der Dealkylierung der Aromaten und somit ebenfalls den Füllgrad Θ_1 , welcher bereits in Kapitel 5.1 vorgestellt wurde. Durch die vermehrte Anzahl und/oder Länge der Alkylgruppen am Aromaten steigt der Einfluss der sterischen Hinderung dieser Moleküle im Zeolithen an. In dem erstellten Modell wird davon ausgegangen, dass durch eine verstärkte sterische Hinderung des Aromaten ebenfalls die freie Reaktionsenthalpie aus Gleichung (5.6) steigt. Dieser Anstieg bewirkt ein Verschieben des Gleichgewichts auf die Seite der C₁₀-Aromaten und führt somit zu einem Anstieg des Aromatengehalts im KW-Pool. Somit simuliert der beschriebene Sachverhalt das erschwerte Abspalten von niederen Olefinen vom Aromaten durch die vermehrte sterische Hinderung, was zu einem Anstieg der Aromaten im KW-Pool führt. Um diese Veränderung ebenfalls im Kinetikmodell zu berücksichtigen wird ein Alkylierungsgrad eingeführt, welcher eine Kohlenstoffbilanz für die Alkylgruppen der Aromaten darstellt.

$$AG=f(tos)=\int_0^{tos}\left(\frac{2,36\cdot r_4+1,64\cdot r_5-1,64\cdot r_7-4\cdot r_9}{r_4-r_9}\right)\cdot dtos \quad (5.11)$$

In Gleichung (5.11) ist die Definition des Alkylierungsgrads dargestellt. Im Zähler wird die effektive Änderung der C-Zahl in den Seitenketten der Aromaten durch Methylierungs- und Abspaltreaktionen bilanziert. Diese Änderung bezieht sich auf die Änderung der Gesamtanzahl an Aromaten. Aromaten können dabei den Aromatenzyklus nur über Reaktionspfad 9 verlassen. Durch die Integration dieses Terms wird die zeitliche Änderung des Alkylierungsgrads aufsummiert und bildet somit die zum aktuellen Zeitpunkt t_{os} vorliegende Änderung des Alkylierungsgrads im Vergleich zum frischen Katalysator ab. Da der Parameter A_2 für den frischen Katalysator für eine bestimmte KW-Pool Zusammensetzung bestimmt wird, muss sich dieser mit der Veränderung der Pool-Zusammensetzung ebenfalls ändern. Die Änderung des Parameters A_2 mit der Änderung des Alkylierungsgrads wird wie in Gleichung (5.12) dargestellt angenommen.

$$A_2(t_{os}) = A_2(0) \cdot (1 + A_3 \cdot AG) \quad (5.12)$$

Durch die Berücksichtigung der zeitlichen Änderung des KW-Pool muss zusätzlich der Parameter A_3 angepasst werden.

5.2.3 Anpassung der Deaktivierungsparameter

Die Deaktivierungsparameter $k_{9,\infty}$, α_9 , β_9 , $E_{A,9}$ und A_3 werden analog zu Abschnitt 5.1.5 durch das Optimieren einer Zielfunktion über eine nicht-lineare Regression angepasst. Die Modellparameter für den frischen Katalysator werden dabei nicht verändert. Der Unterschied ist, dass die Zielfunktion, welche in Gleichung (5.14) dargestellt ist, ebenfalls Konzentrationen bei $t_{os} > 0$ enthält. Dies ist notwendig, um das zeitliche Verhalten des Katalysators über die genannten Deaktivierungsparameter wiedergeben zu können. Bei der Zielfunktion werden aufgrund des Rechenaufwands lediglich alle 30 min die Konzentrationen ermittelt und der mittlere relative Fehler berechnet. Um die Konzentrationen für einen Zeitpunkt $t_{os} > 0$ zu simulieren ist eine instationäre Modellierung des PFR notwendig, da durch die eingeführten Deaktivierungsparameter die Kinetik ebenfalls Zeitabhängigkeiten besitzt. Der in dieser Arbeit verwendete PFR kann wie bereits in Abschnitt 5.1.2 als idealer isothermer PFR angenommen werden. Die instationäre Modellierung wird dabei anhand des sogenannten Kaskadenmodells durchgeführt. Dafür werden mehrere CSTR (Kaskaden) in Serie geschaltet, was einer Diskretisierung des PFR entspricht. Die Anzahl der Kaskaden wird auf 100 Elemente festgelegt, um das PFR Verhalten mit ausreichender Genauigkeit abzubilden.

$$\frac{V_S}{N_S} \cdot \frac{dc_{j,k}}{dt} = (c_{j,k-1} - c_{j,k}) \cdot \dot{V}(p_k, T_k) + \frac{m_{zeolith}}{N_S} \cdot \sum_p v_{j,p} \cdot r_p \quad (5.13)$$

In Gleichung (5.13) ist die Bilanz für eine Stoffgruppe j und eine Kaskade k dargestellt. Die Kaskadenanzahl ist hierbei als N_S bezeichnet und beträgt für den Reaktor 100 sowie V_S das Volumen des Reaktors angibt. Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems wird anhand der MATLAB-Solver ode45 oder ode15s durchgeführt. In MATLAB wird zur Berechnung der einzelnen Kaskaden eine Schleifenwiederholung verwendet. Dabei werden die berechneten Ausgangskonzentrationen einer Kaskade als die Eintrittskonzentrationen der darauffolgenden Kaskade gesetzt. Durch die Verwendung dieses Modells können die benötigten Konzentrationen ermittelt und die Deaktivierungsparameter angepasst werden. Um den Fehler der Kinetik für den frischen Katalysator, welcher durch die

Deaktivierungsparameter nicht geändert werden kann, nicht mit zu berücksichtigen, wird der relative Fehler zum Zeitpunkt $t_{os} = 0$ abgezogen.

$$F_t = \sum_{t=0}^{210} \left(\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J \left(\frac{c_{j,sim} - c_{j,exp}}{c_{j,exp}} \right)^2 - \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J \left(\frac{c_{j,sim}^* - c_{j,exp}^*}{c_{j,exp}^*} \right)^2 \right) \quad (5.14)$$

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Kinetikmodellierung dargestellt. Es werden dabei die angepassten Parameter und die daraus resultierende Güte der Kinetik diskutiert.

5.3.1 Ergebnisse der Parameteranpassung

Die Parameter, welche die besten Ergebnisse für die Beschreibung der stationären Messungen ergeben, sind in Tabelle 5.4 und Tabelle 5.5 aufgelistet. Alle angepassten Parameter liegen in einem physikalisch sinnvollen Bereich und besitzen keine systematische Korrelation untereinander, was anhand der Cross-Correlation Matrix untersucht wurde (siehe Anhang A.14). Die Konfidenzintervalle der bestimmten Parameter sind sehr gering, was ebenso die Güte der Anpassung widerspiegelt.

Tabelle 5.4: Ergebnisse aller angepassten Reaktionsordnungen mit den 95% Konfidenzintervallen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Reaktionspfad	Reaktionsordnung α_p	Reaktionsordnung β_p
1	$1,70 \pm 2,2 \cdot 10^{-3}$	
2	$1,42 \pm 9,7 \cdot 10^{-4}$	$0,27 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$
3	$1,57 \pm 9,2 \cdot 10^{-4}$	$0,20 \pm 8,1 \cdot 10^{-4}$
4	$1,32 \pm 3,8 \cdot 10^{-5}$	$0,29 \pm 8,0 \cdot 10^{-4}$
5	$0,49 \pm 9,9 \cdot 10^{-4}$	$0,31 \pm 9,5 \cdot 10^{-4}$
6		$0,65 \pm 9,6 \cdot 10^{-4}$
7		$0,08 \pm 8,2 \cdot 10^{-4}$
8		$1,55 \pm 1,8 \cdot 10^{-3}$
9	$2,17 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,03$

Die in der Literatur beschriebenen Kinetikmodelle (siehe Abschnitt 2.4) verwenden hauptsächlich Reaktionsgeschwindigkeitsansätze, die eine Konzentrationsabhängigkeit erster Ordnung haben. Somit berücksichtigen diese Modelle keine unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit in den einzelnen Reaktionsschritten, welche bei den in dieser Arbeit

durchgeführten stationären Messungen allerdings sehr wohl zu erkennen sind. Dies lässt sich ebenso in den Reaktionsordnungen der angepassten Kinetikparameter erkennen, welche allesamt einen Wert ungleich eins besitzen. Bei der Betrachtung der Reaktionsordnungen der Olefinmethylierungen kann festgestellt werden, dass diese in den Edukten MeOH/DME wesentlich höher sind als die Ordnungen in den beteiligten KW-Gruppen. Die Methylierung der niederen Aromaten in Reaktionspfad 5 weist im Gegensatz hierzu eine deutlich geringere Ordnung in MeOH/DME auf und ist in etwa im selben Größenbereich wie die Ordnung in den Aromaten. Die Methylierung der C₁₀-Aromaten besitzt eine Reaktionsordnung in MeOH/DME von größer zwei. Generell ist die Ordnung in den Edukten in dem in dieser Arbeit erstellten Modell größer als die Ordnung in den beteiligten KWs.

Wie in Kapitel 4.1 bereits beschrieben wurde, konnte für die Gesamtabreaktion von MeOH/DME eine Reaktionsordnung zwischen null und eins in den Edukten festgestellt werden. Der Unterschied zu den angepassten Ordnungen kann dadurch erklärt werden, dass der Aromatenfüllgrad, welcher mit jeder Reaktionsgleichung multipliziert wird, ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit besitzt. Der Aromatenfüllgrad wird durch eine steigende Konzentration ebenfalls größer, was zu einem geringeren Olefinfüllgrad führt. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts besitzen die Olefinreaktionen eine effektive Reaktionsordnung von kleiner eins und sind somit in Übereinstimmung mit unseren Messergebnissen. Dies erklärt ebenso den relativ großen Unterschied zur Methylierungsreaktion der C₆₋₉-Aromaten, welche durch den Aromatenfüllgrad eine effektiv steigende Ordnung erhält.

Bei der Betrachtung der Aktivierungsenergien kann ein Trend in den Methylierungsreaktionen der Olefine festgestellt werden. Mit steigender Kettenlänge der Olefine sinkt die Aktivierungsenergie für die Methylierung. Generell sind die ermittelten Aktivierungsenergien relativ hoch. Besonders die Crackingreaktion 6 weist einen sehr hohen Wert von 130 kJ/mol auf, was die starke Beschleunigung dieses Reaktionspfads mit steigender Reaktionstemperatur zeigt. Dies ist in guter Übereinstimmung zum allgemeinen Verhalten von Spaltreaktionen. Reaktionspfad 4, welcher die gekoppelte Ringschluss-, Hydridtransfer- und Methylierungsreaktion darstellt, besitzt ebenfalls eine relativ hohe Aktivierungsenergie von nahezu 100 kJ/mol. Somit wird der Ringschluss mit steigender Temperatur ebenfalls stark beschleunigt, allerdings weniger stark als die Crackingreaktion. Darum werden mit steigenden Temperaturen trotzdem vermehrt niedere Olefine gebildet, wie dies allgemein für die MTH-Reaktionen bekannt ist.

5 Stationäre Reaktionskinetik mit Beschreibung der Katalysatordeaktivierung

Tabelle 5.5: Ergebnisse der angepassten Frequenzfaktoren, Aktivierungsenergien und den Parametern A_{1-3} mit den 95% Vertrauensintervallen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

$k_{1,\infty} / \text{m}^{5.1} \text{mol}^{-0.7} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	9242,4 ±11,7
$k_{2,\infty} / \text{m}^{5.07} \text{mol}^{-0.69} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	6873,9 ±2,9
$k_{3,\infty} / \text{m}^{5.31} \text{mol}^{-0.77} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	387,1 ±0,3
$k_{4,\infty} / \text{m}^{4.83} \text{mol}^{-0.61} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	73751,5 ±77,0
$k_{5,\infty} / \text{m}^{2.4} \text{mol}^{0.2} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	474,9 ±0,6
$k_{6,\infty} / \text{m}^{1.95} \text{mol}^{0.35} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	49951864,8 ±40977,7
$k_{7,\infty} / \text{m}^{0.24} \text{mol}^{0.92} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	969,8 ±0,9
$k_{8,\infty} / \text{m}^{4.65} \text{mol}^{-0.55} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	1551,4 ±1,5
$k_{9,\infty} / \text{m}^{6.66} \text{mol}^{-1.22} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$6,36 \cdot 10^{-6} \pm 6,53 \cdot 10^{-8}$
$E_{A,1} / \text{kJ mol}^{-1}$	81,88 ±0,07
$E_{A,2} / \text{kJ mol}^{-1}$	79,24 ±0,07
$E_{A,3} / \text{kJ mol}^{-1}$	67,31 ±0,07
$E_{A,4} / \text{kJ mol}^{-1}$	97,23 ±0,08
$E_{A,5} / \text{kJ mol}^{-1}$	73,06 ±0,07
$E_{A,6} / \text{kJ mol}^{-1}$	130,81 ±0,11
$E_{A,7} / \text{kJ mol}^{-1}$	81,29 ±0,07
$E_{A,8} / \text{kJ mol}^{-1}$	70,64 ±0,07
$E_{A,9} / \text{kJ mol}^{-1}$	15,76 ±0,39
$A_1 / \text{Pa}^{-0.866}$	$4,5 \cdot 10^{-8} \pm 1,1 \cdot 10^{-10}$
$A_2(0) / \text{kJ mol}^{-1}$	39,96 ±0,05
A_3 / s^{-1}	$6,58 \cdot 10^{-7} \pm 0,40 \cdot 10^{-7}$
f (%)	12,1
F	12,08
F_t	8,6

Der Parameter A_2 , welcher die freie Reaktionsenergie der Dealkylierung widerspiegelt, besitzt einen Wert von 40 kJ/mol. Der berechnete Wert für die Modellreaktion 7 liegt bei nur 27 kJ/mol. Für die Berechnung wurden typische Produktzusammensetzungen der Produktgruppen Ethen/Propen und den C₆₋₉-Aromaten, welche aus den durchgeführten Messungen bekannt sind, verwendet. Die Stoffdaten für die Komponenten wurden von Yaws [132] entnommen. Die vorhandene Abweichung könnte daraus resultieren, dass Aromaten mit einer C-Zahl größer als 10 ebenfalls die Pool-Zusammensetzung durch ihr

Dealkylierungsgleichgewicht beeinflussen. Wie bereits im Deaktivierungsmodell in Kapitel 5.2 erwähnt wurde könnte eine sterische Hinderung die freie Reaktionsenthalpie erhöhen. Darum kann der angepasste Wert höher sein, da bei der Berechnung lediglich die Modellreaktion ohne die C₁₀₊-Aromaten berücksichtigt wird.

Die Parameter zur Beschreibung der Deaktivierung zeigen in den Reaktionsordnungen des Reaktionspfads 9 interessante Ergebnisse. Hier ist die Ordnung in den Edukten mit einem Wert größer als zwei verhältnismäßig hoch, wohingegen die Abhängigkeit in den C₁₀-Aromaten nahezu nicht vorhanden ist. Somit scheint die Bildung von sperrigen Aromaten/Koks lediglich von der Eduktkonzentration abzuhängen. Aus diesem Grund führt eine hohe Eintrittskonzentration an MeOH/DME zu einer stärkeren Deaktivierung als bei einer niedrigen. Zudem ist die Aktivierungsenergie im Reaktionspfad 9 sehr niedrig und besitzt einen Wert von ca. 16 kJ/mol. Dies zeigt, dass dieser Reaktionspfad mit steigender Temperatur nur verhältnismäßig langsam beschleunigt wird. Der Parameter A₃ zeigt, dass durch die Änderung des Alkylierungsgrads die freie Reaktionsenthalpie lediglich geringfügig geändert wird. Allerdings ist durch den exponentiellen Charakter des Gleichgewichts ebenfalls nur eine kleine Änderung in der freien Reaktionsenthalpie notwendig, um den Aromatenfüllgrad signifikant zu beeinflussen.

5.3.2 Bewertung der Güte der Anpassung

Zur Bewertung des Kinetikmodells wird im Folgenden zunächst die Anpassung ohne und anschließend mit dem Einfluss der Katalysatordeaktivierung betrachtet.

Die in den Abschnitten 4.1 und 4.2 vorgestellten Ergebnisse, welche den Katalysator ohne den Einfluss der Deaktivierung charakterisieren, können mit dem erstellten Kinetikmodell sehr gut beschrieben werden. Der mittlere relative Fehler zwischen den gemessenen und simulierten Konzentrationen von allen Komponenten beträgt lediglich 12,1 %. In Abbildung 5.3 sind die Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit bei einer Temperatur von 340°C und für drei verschiedene MeOH-Anteile im Feed dargestellt. Durch den Vergleich der Messpunkte und den simulierten Kurven kann erkannt werden, dass sowohl die Bildung der Produkte als auch die Abreaktion der Edukte MeOH/DME qualitativ sowie quantitativ sehr gut beschrieben werden können. Somit kann mit den angepassten Parametern die Konzentrationsabhängigkeit der DMTG-Reaktion über einen weiten Umsatzbereich (20-100%) beschrieben werden.

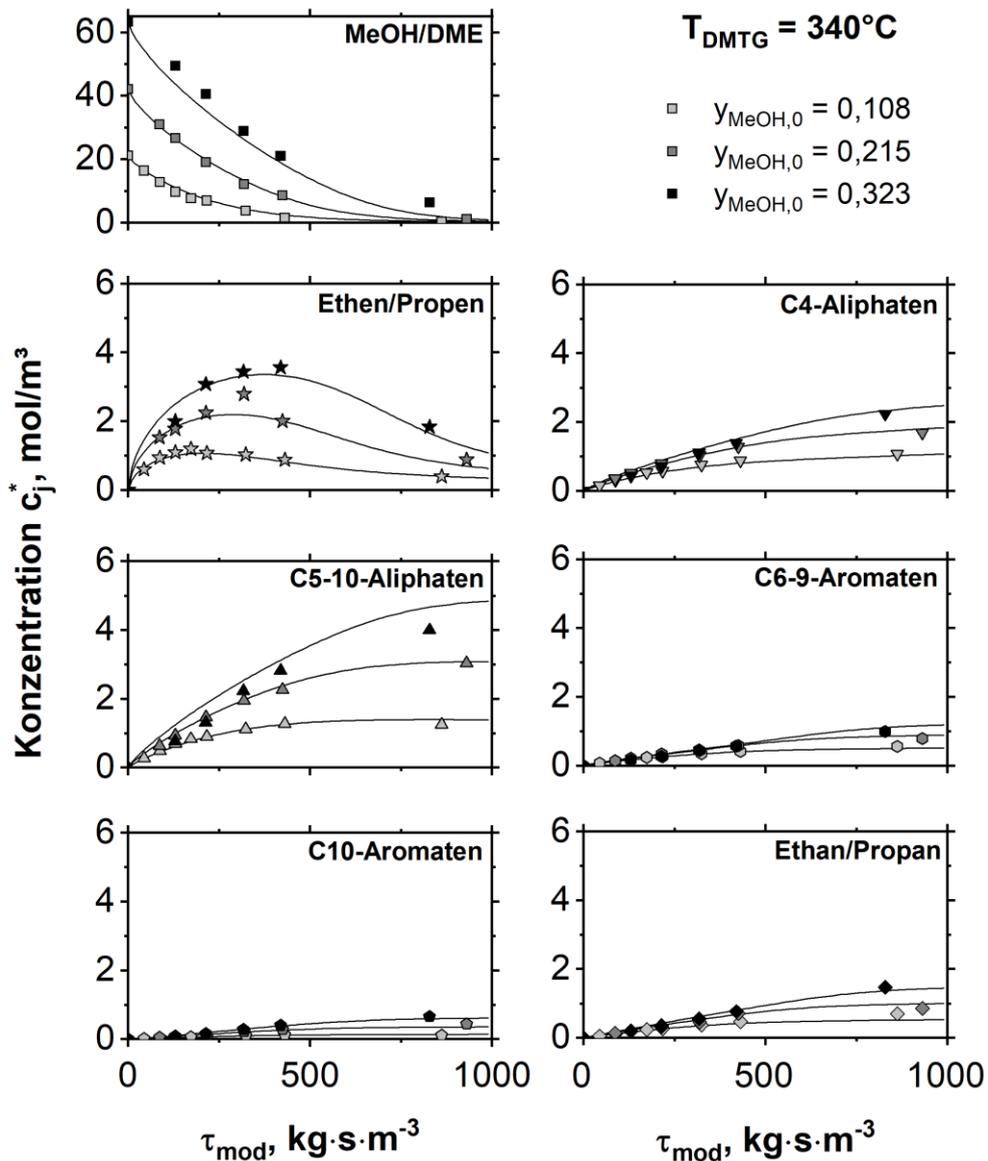


Abbildung 5.3: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed von 0,108; 0,215; 0,323 sowie einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

In Abbildung 5.3 ist besonders der Konzentrationsverlauf von Ethen/Propen erwähnenswert, welcher ein deutliches Maximum aufzeigt. Dieser Verlauf kann vom Kinetikmodell ebenfalls sehr gut beschrieben werden, da mit Reaktionspfad 8 die Oligomerisierung berücksichtigt wird. Die Oligomerisierungsreaktion ist hierbei entscheidend, da Ethen/Propen auch gegen Vollumsatz noch einen fallenden Verlauf besitzen und somit auch ohne die Anwesenheit von MeOH/DME weiterreagieren müssen. Bei den restlichen Produkten werden lediglich die C₅₋₁₀-Aliphaten bei hohen Konzentrationen überschätzt und die Edukte werden hierfür unterschätzt. Die Anpassungen bei den beiden anderen Temperaturen sind im Anhang A.13 abgebildet.

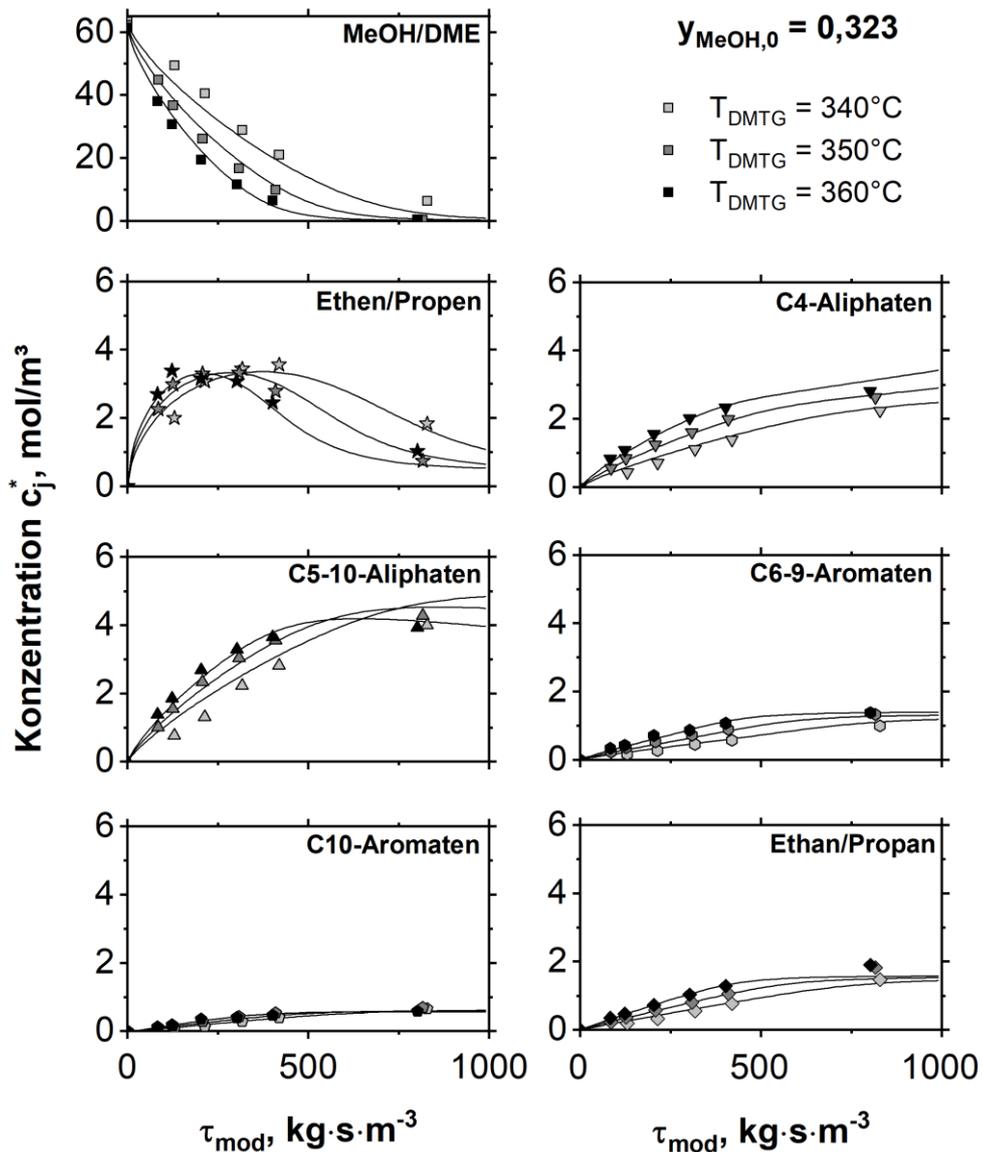


Abbildung 5.4: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen bei unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen von 340°C; 350°C; 360°C sowie bei einem MeOH-Anteil im Feed von 0,323.

In Abbildung 5.4 sind die Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für drei verschiedene DMTG-Reaktortemperaturen und einen MeOH-Anteil im Feed von 0,323 aufgetragen. Die Auftragung zeigt, dass auch die Temperaturabhängigkeit der DMTG-Reaktion sehr gut beschrieben werden kann. Die komplexen Verläufe von Ethen/Propen sowie den C₅₋₁₀-Aliphaten, welche beide kreuzende Verläufe mit steigender Verweilzeit aufzeigen, können qualitativ gut wiedergegeben werden. Die kreuzenden Verläufe resultieren daraus, dass bei einer höheren Temperatur bereits bei einer geringeren Verweilzeit ein MeOH/DME Mangel eintritt, welcher einen Wechsel hin zu Reaktionspfaden ohne MeOH/DME Beteiligung verursacht. Die Verläufe für die beiden anderen Konzentrationen sind im Anhang A.13 abgebildet.

Um die Anpassung der Kinetik in allen 57 Messpunkten und allen Produktgruppen bewerten zu können sind in Abbildung 5.5 sämtliche gemessenen und simulierten Konzentrationen in Form eines Parity-Plots dargestellt. Hieraus wird deutlich, dass über den kompletten Messbereich eine gute Anpassung des Kinetikmodells für den frischen Katalysator erreicht wurde. Erwähnenswert ist, dass durch die Einführung des Aromatenfüllgrads eine erhebliche Verbesserung der Anpassung gefunden werden konnte. Der mittlere relative Fehler reduzierte sich hierdurch von 16,2% auf 12,1%, was vor allem bei einer Temperatur von 340°C für eine deutliche Verbesserung sorgte.

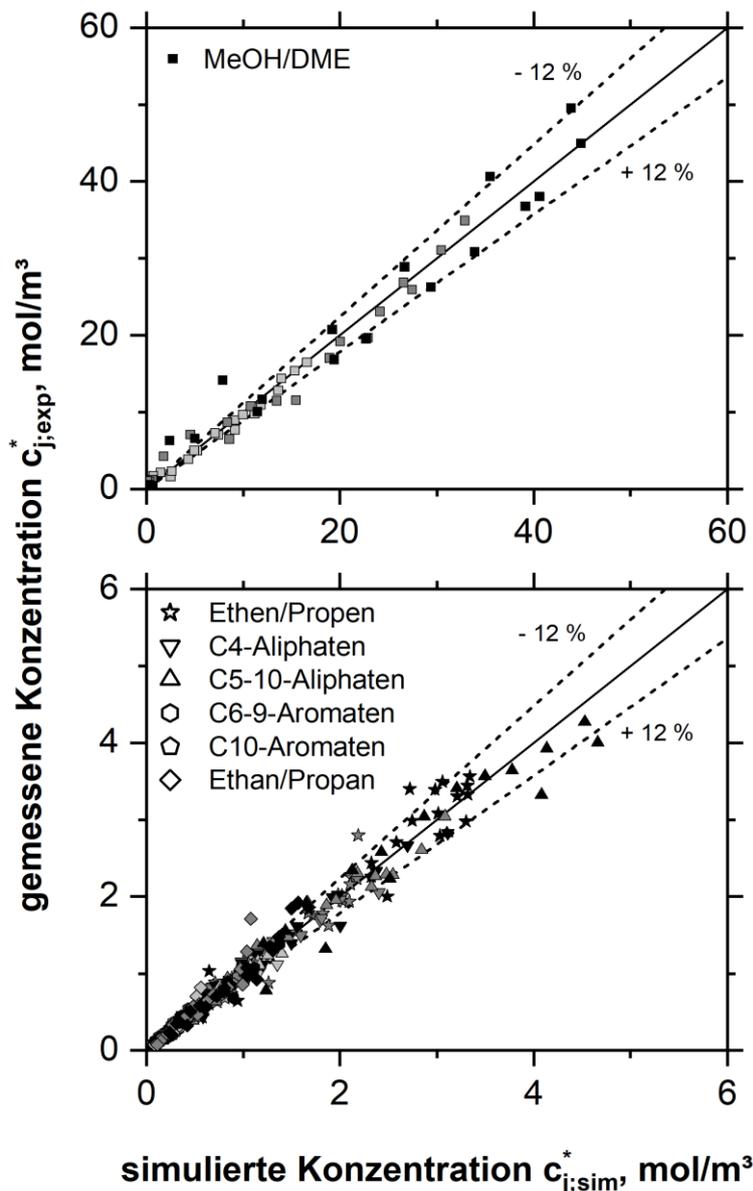


Abbildung 5.5: Gemessene und simulierte Konzentrationen aller Produktgruppen für alle stationären Messpunkte in Form eines Parity-Plots. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

In Abbildung 5.6 sind die gemessenen und simulierten Umsatz- und Selektivitätsverläufe für zwei unterschiedliche MeOH-Anteile im Feed über der Standzeit des Zeolithkatalysators AO-32-50 aufgetragen. Anhand der Verläufe kann erkannt werden, dass das entwickelte Deaktivierungsmodell den zeitlichen Deaktivierungsverlauf bei diesen Bedingungen sehr gut beschreiben kann. Dies trifft ebenso bei anderen Verweilzeiten, Konzentrationen und Temperaturen zu. Ein weiterer exemplarischer Verlauf bei 360°C ist im Anhang in Abbildung A.13.5 abgebildet.

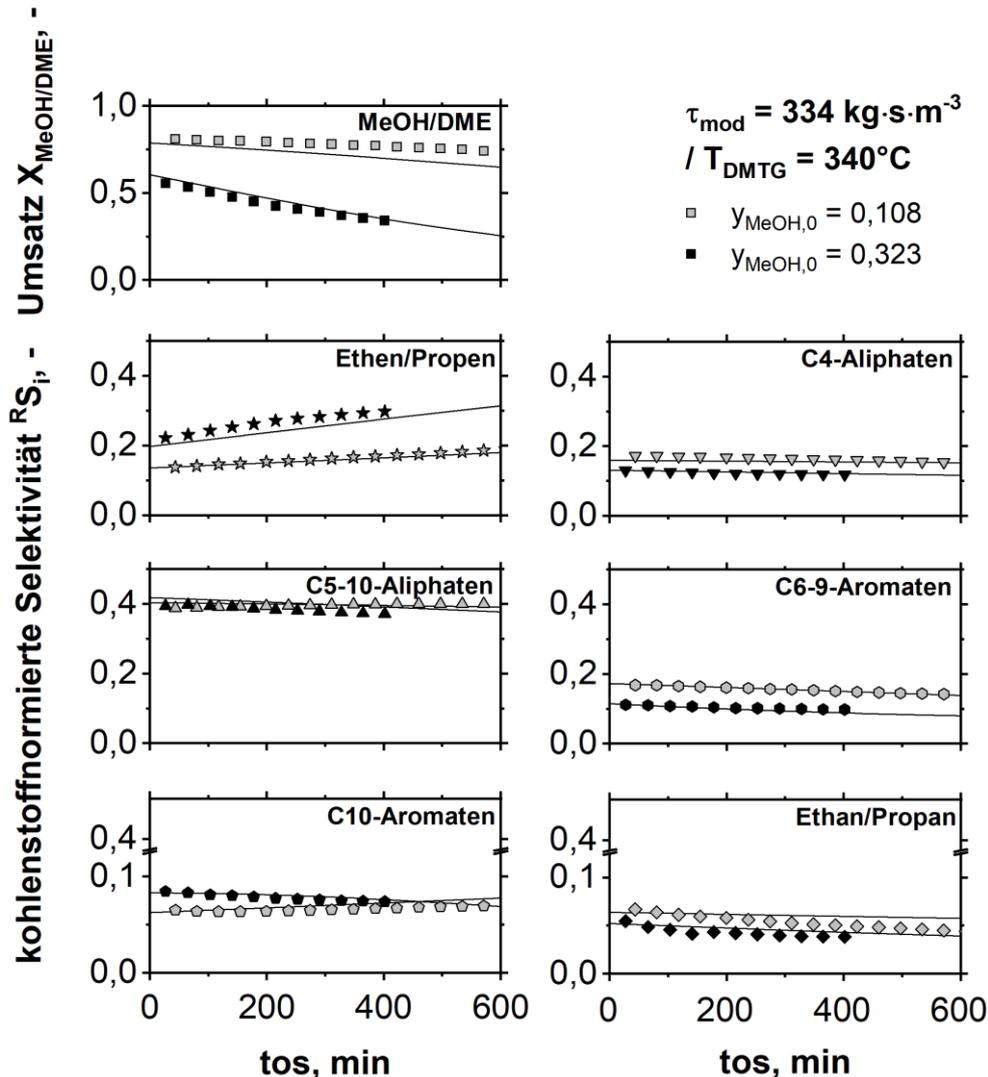


Abbildung 5.6: Gemessene und simulierte kohlenstoffnormierte Selektivität aller Produktgruppen und der Umsatz der Edukte MeOH/DME über der time-on-stream für einen MeOH-Anteil im Feed von 0,108 (hellgrau) und 0,323 (schwarz) bei der modifizierten Verweilzeit von $334 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ und einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C . Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Der in Kapitel 4 festgestellte gegensätzliche Verlauf der C₁₀-Aromaten bei niedrigen Konzentrationen kann ebenfalls mit dem Deaktivierungsansatz beschrieben werden. Im Modell wird bei höheren Konzentrationen von MeOH/DME die Methylierung der C₁₀-

Aromaten zu den großen Aromaten/Koks im Vergleich zu niedrigeren MeOH/DME-Konzentrationen stark beschleunigt. Die starke Abhängigkeit zeigt hierbei die Reaktionsordnung in MeOH/DME in Pfad 9, welche größer als 2 ist. Somit dominiert bei hohen Konzentrationen die Deaktivierung durch große Aromaten/Koks. Eine Änderung des KW-Pools findet in diesem Fall allerdings nahezu nicht statt, da der Alkylierungsgrad durch Reaktionspfad 9, welcher eine relativ große Anzahl an Alkylgruppen dem Aromatenzyklus entzieht, gleichbleibt. Bei niedrigen Konzentrationen findet im Modell die Bildung der hoch alkylierten Aromaten/Koks hingegen nahezu nicht statt. Hier dominiert der Einfluss der Änderung des KW-Pools, welcher mit der Zeit vermehrt Alkylgruppen an den Aromaten bildet. Dies bewirkt eine Erhöhung der freien Reaktionsenergie der Dealkylierung, welche wiederum einen höheren Füllgrad an Aromaten bewirkt. Somit kommt es zu einem vermehrten Ablaufen des Aromatenzyklus. Aufgrund der geringeren Reaktionsraten der Aromatenmethylierungen im Vergleich zu denen der Olefine sinkt der Umsatz von MeOH/DME. Infolgedessen steigen die Konzentrationen von MeOH/DME an, wodurch die Methylierung der C₆₋₉-Aromaten im Vergleich zur Dealkylierung in Pfad 7 stärker beschleunigt wird. Dies bewirkt wiederum ein steigenden Selektivitätsverlauf in den C₁₀-Aromaten bei niedrigen Konzentrationen.

5.3.3 Bewertung der Kinetikmodellierung

Das erstellte Kinetikmodell liefert eine sehr gute Beschreibung der Abreaktion der Edukte MeOH/DME sowie der Bildung der sechs erstellten Produktgruppen. Hierfür wurde zunächst ein Kinetikmodell für den frischen Katalysator entwickelt, welches durch eine spätere Erweiterung auch die zeitliche Deaktivierung beschreiben kann. Im Vergleich zu anderen Kinetikmodellen aus der Literatur kann mit diesem Modell eine detaillierte Auflösung des Produktspektrums realisiert werden. Hierbei wurde zur Erstellung des Reaktionsnetzes das Dual-Zyklusmodell verwendet [36], welches für den Zeolithen H-ZSM-5 weit anerkannt ist. Es kann gezeigt werden, dass mit Hilfe dieser Modellvorstellung eine sehr gute Beschreibung des DMTG-Prozesses in dem von uns durchgeführten Messbereich möglich ist. Zudem wird die Konzentrationsabhängigkeit aller Reaktionswege berücksichtigt, was die meisten anderen kinetischen Modelle in der Literatur nicht berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.4). Ein völlig neuer Ansatz im erstellten Kinetikmodell ist die Berücksichtigung der KW-Pool Zusammensetzung und somit des unterschiedlich starken Ablaufens der beiden Zyklen. Zur Beschreibung der KW-Pool Zusammensetzung wurde ein Aromatenfüllgrad definiert, welcher direkt an das Dealkylierungsgleichgewicht der

Aromaten gekoppelt ist. Mit den getroffenen Annahmen zur KW-Pool Zusammensetzung und dem dadurch verbundenen stärkeren Ablaufen der jeweiligen Zyklen kann eine wesentlich bessere Beschreibung der Messergebnisse gefunden werden.

Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung des DMTG-Prozesses kann über einen weiteren Methylierungspfad der C₁₀-Aromaten zu sperrigen Aromaten/Koks und durch eine effektive Änderung der KW-Pool Zusammensetzung sehr gut beschrieben werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei der DMTG-Reaktion die Deaktivierung nicht durch einen reinen Massenverlust an aktiver Katalysatormasse, sondern ebenfalls durch den sich ändernden KW-Pool verursacht wird. Hierbei führt eine vermehrte Anzahl Alkylgruppen an den Aromaten zu einem steigenden Anteil an Aromaten im KW-Pool. Zudem ist in dem entwickelten Kinetikmodell berücksichtigt, dass der Verlust der aktiven Katalysatormasse nicht ausschließlich durch Koks entsteht, sondern vielmehr durch die Bildung sperriger Aromaten, welche aufgrund ihrer Reaktionsträgheit nicht mehr an den Pool Reaktionen teilnehmen.

Mit dem erstellten Kinetikmodell konnte somit eine sehr gute mathematische Beschreibung der in dieser Arbeit erzielten stationären Messergebnisse gefunden werden.

6 Modellierung der Laboranlage

In diesem Kapitel wird die Modellierung der Laboranlage beschrieben. Durch das Implementieren der stationären Kinetik in das Modell der Laboranlage kann eine Referenzsystemantwort berechnet werden. Diese Referenzantwort soll für eine modellgestützte Auswertung der experimentellen Ergebnisse bei instationärer Betriebsweise der Benzinsynthese verwendet werden. In der modellgestützten Auswertung wird durch den Abgleich der experimentell erzielten Daten mit der berechneten Referenzsystemantwort der Laboranlage festgestellt, ob es in den autokatalytischen DMTG-Reaktionen zu instationären Formierungsphasen kommt und unter welchen Bedingungen diese auftreten.

6.1 Modellierung der realen Rückvermischung

Um die realen Rückvermischungsverhältnisse der Laboranlage abbilden zu können, wird die Anlage in Bereiche mit unterschiedlichen Charakteristika unterteilt. Mit Hilfe des sogenannten Kaskadenmodells können sämtliche Zustände zwischen idealem Rückvermischungs- oder idealem Pfropfenstromverhaltens durch seriell geschaltete CSTR beschrieben werden, deren Anzahl mit abnehmendem Rückvermischungsgrad zunimmt. Hierdurch können die Anlagenbereiche mit einem vom idealen Rückvermischungsverhalten abweichenden Zustand simuliert werden. Das Gesamtvolumen des Anlagenbereichs wird zu gleichen Teilen auf die einzelnen Kaskaden aufgeteilt, wodurch eine Aneinanderreihung von N gleichgroßen CSTR in den jeweiligen Bereichen entsteht. Die Simulation der Laboranlage beschränkt sich in dieser Arbeit auf sämtliche Anlagenteile vor der Analytik, wodurch die katalytische Nachbehandlung des Abgases nicht berücksichtigt wird. Dies wird so gehandhabt, da die gemessene Systemantwort mit der GC-Analytik aufgenommen und somit ebenfalls nur von den Anlagenteilen vor der Analytik beeinflusst wird.

6.1.1 Beschreibung der Laboranlage mit dem Kaskadenmodell

Für die Berechnung der Systemantwort sind exakte Informationen in den unterschiedlichen Bereichen der Anlage wie Rückvermischungsgrad, Volumen, Temperatur und Druck notwendig. Die Aufteilung der Laboranlage in Bereiche mit unterschiedlichen Charakteristika wird im Folgenden erläutert.

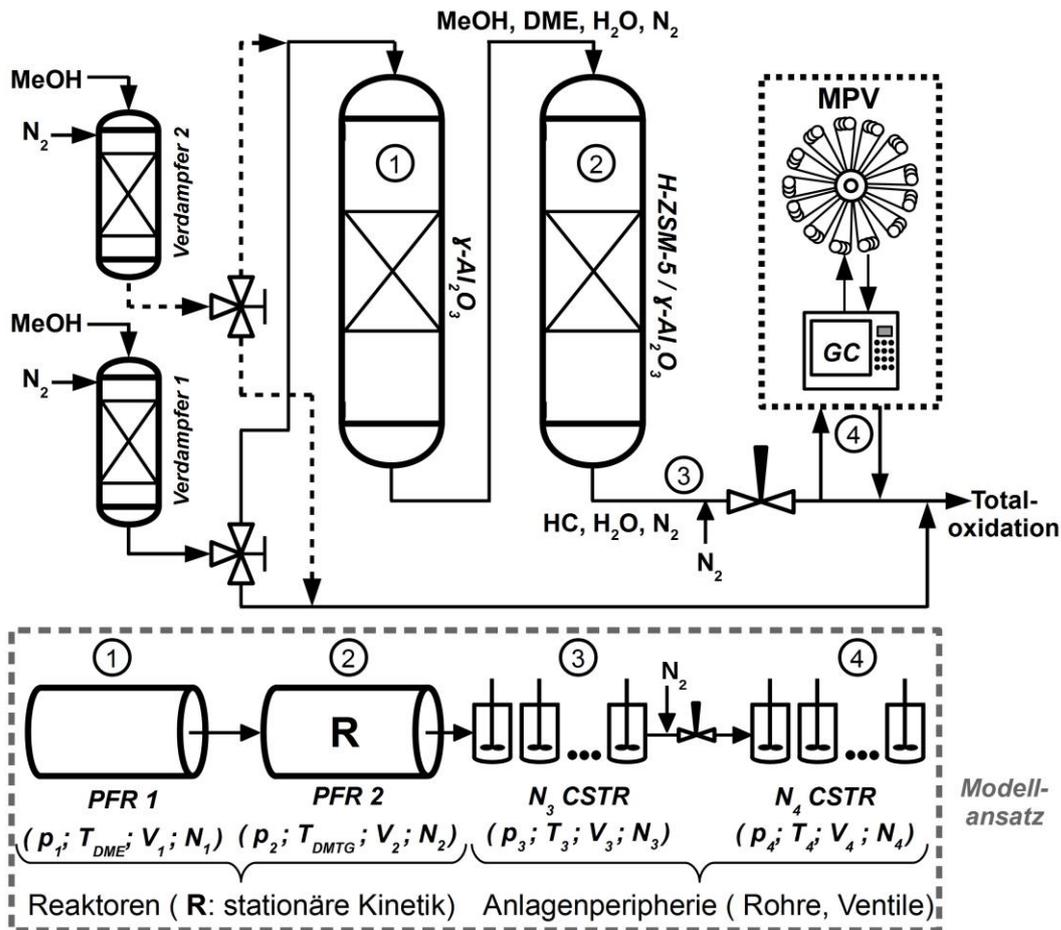


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau der Laboranlage (oben) sowie deren Unterteilung in Bereiche mit unterschiedlichen Charakteristika hinsichtlich Rückvermischungsgrad N , Volumen V , Temperatur T sowie Druck p und der daraus resultierende Ansatz für instationärer Modellierung anhand des Kaskadenmodells (unten). Bereiche: (1) DME-Reaktor, (2) DMTG-Reaktor, (3) Rohrleitung zwischen DMTG-Reaktor und N_2 -Druckhaltung sowie (4) Rohrleitung zwischen N_2 -Druckhaltung und Analytik. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 beschrieben wurde, können die beiden verwendeten Reaktoren als ideale PFR angesehen werden. Aus diesem Grund sind in diesen beiden Bereichen die Rückvermischungsverhältnisse genau bekannt. Allerdings herrschen in beiden Reaktoren unterschiedliche Temperaturen, weshalb jedem Reaktor ein Bereich zugeordnet wird (Abbildung 6.1). Die Anzahl der CSTR-Kaskaden in Serie wird in den Bereichen 1 und 2 auf 100 gesetzt, da dies dem idealen PFR-Verhalten sehr nahekommt. Bei den restlichen Anlagenteilen sind die genauen Rückvermischungsverhältnisse unbekannt. Die Temperatur beträgt dort überall 200°C. Allerdings herrschen in diesen Anlagenteilen unterschiedliche Druckniveaus, weshalb die Anlagenteile als zwei weitere Modellbereiche dargestellt werden. Somit erfolgt eine Einteilung der Laboranlage in vier Bereiche, welche in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt ist. Für diese Bereiche werden die genauen Werte für das Volumen, die Temperatur und den Druck ermittelt. Das Volumen aller Anlagenteile kann

bis auf die beiden Reaktoren über die Abmessungen der Bauteile bestimmt werden. Das Gasvolumen der beiden Reaktoren ist aufgrund der Befüllung mit Siliziumkarbid, Glaswolle und Katalysator nicht direkt zugänglich. Aus diesem Grund wurden die beiden Reaktoren mit einer bestimmten Menge an Stickstoff beaufschlagt und der daraus resultierende Druck gemessen. Anhand der idealen Gasgleichung konnte das resultierende Volumen bestimmt werden. Dieser Versuch wurde mehrmals durchgeführt und ein Mittelwert gebildet. Die Förderung von Stickstoff erfolgte anhand eines MFC, wessen Fördermenge genau bekannt war. Durch das Stoppen der Gaszufuhr nach einer bestimmten Zeit kann die zugeführte Stoffmenge bestimmt werden. Der Druck in den einzelnen Anlagenteilen ist aufgrund der definierten Versuchsdurchführung bekannt, ebenso wie die Temperatur im isothermen Betrieb.

Somit ist im isothermen Betrieb lediglich das Rückvermischungsverhalten in den Bereichen 3 und 4 unbekannt. Dies kann experimentell über instationäre Blindversuche ermittelt werden. Das Vorgehen hierzu wird in den folgenden zwei Unterpunkten erläutert.

6.1.2 Modellierung einer CSTR-Kaskade

Die Stoffbilanz für eine einzelne Kaskade k im Bereich S ist in Gleichung (6.1) dargestellt. Hierbei wird in allen Anlagenbereichen ohne Reaktion, also in den Bereichen 1,3 und 4, der Reaktionsterm r_p zu null und entfällt somit.

$$\frac{V_S}{N_S} \cdot \frac{dc_{j,k,S}}{dt} = (c_{j,k-1,S} - c_{j,k,S}) \cdot \dot{V}(p_{k,S}, T_{k,S}) + \frac{m_{Zeolith}}{N_S} \cdot \sum_p v_{j,p} \cdot r_p \quad (6.1)$$

V_S steht für das Gesamtvolumen im Bereich S und N_S für die Anzahl an Kaskaden in diesem Bereich. Die Konzentrationen $c_{j,k-1,S}$ und $c_{j,k,S}$ stehen für die unterschiedlichen Produktgruppen j , wie diese schon in Kapitel 5 vorgestellt wurden, und für das jeweilige Kaskadenelement k . Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems wird anhand der MATLAB-Solver ode45 oder ode15s durchgeführt.

6.1.3 Bestimmung der CSTR Anzahl mit Blindmessungen

Um die realen Rückvermischungsverhältnisse der Anlagenteile außerhalb der Reaktoren beschreiben zu können, müssen die Kaskadenanzahlen der Bereiche 3 und 4 ermittelt werden. Hierzu werden instationäre Sprungversuche ohne die Verwendung von Katalysatoren durchgeführt. Dadurch wird der Einfluss der Katalyse eliminiert und die Sprungantwort wird nur durch das Rückvermischungsverhalten der Anlage beeinflusst.

Durch das Anpassen der Parameter N_3 und N_4 können mit dem erstellten Modell die gemessenen Sprungantworten angenähert werden. Hierzu werden mehrere Sprungversuche mit einer Änderung in der Verweilzeit als auch im MeOH-Anteil im Feed durchgeführt. Die Werte für die Anzahl an Kaskaden in den Bereichen 3 und 4, welche die gemessenen Sprungantworten am besten wiedergeben konnten sind in Tabelle 6.1 mit den restlichen ermittelten Werten aufgelistet. Anhand von Abbildung 6.2 kann festgestellt werden, dass eine sehr gute Beschreibung des realen Rückvermischungsverhaltens der Laboranlage möglich ist.

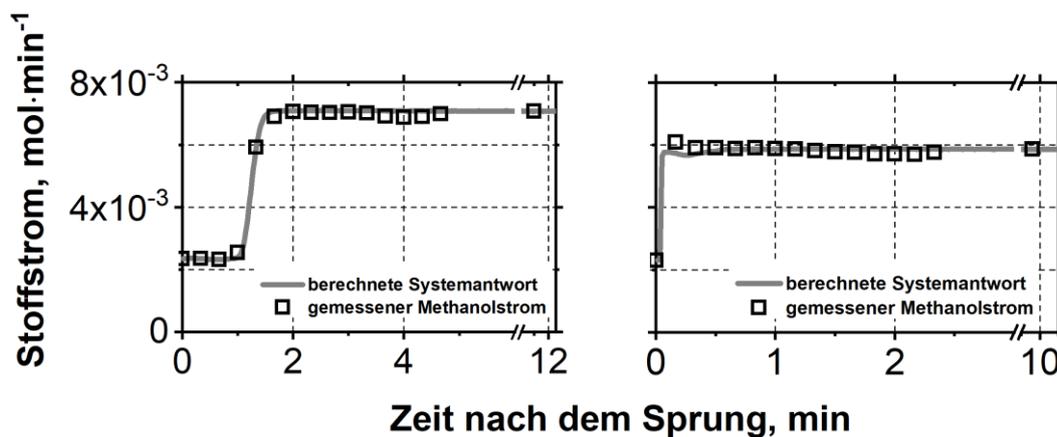


Abbildung 6.2: Gemessene und berechnete Systemantwort ohne Verwendung von Katalysatoren nach einer sprunghaften Änderung der modifizierten Verweilzeit von 334 auf 134 $\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ (rechts) und des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 (links). Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Die Rückvermischung in der Laboranlage besitzt lediglich einen geringen Einfluss auf die Systemantwort. Bei der Änderung des MeOH-Anteils im Feed benötigt die Zustandsänderung 10-20 s, was auf einen geringen Einfluss der Rückvermischung schließen lässt. Dies kann auch mit den ermittelten Parametern für das Anlagenmodell bestätigt werden. Die Kaskadenanzahl in Bereich 4 liegt bei 50 und ist somit nahe am idealen PFR-Verhalten. In Bereich 3 ergibt sich ein größerer Einfluss der Rückvermischung und die Kaskadenanzahl beträgt 11. Dies wird durch das in diesem Bereich verbaute Nadelventil verursacht. Es ist wahrscheinlich, dass es dort zu Verwirbelungen kommt, welche zu einer erhöhten Rückvermischung führen. Die Dauer bis sich das Signal ändert, die sogenannte Totzeit, entsteht aufgrund des Anlagenvolumens, welches mit 156 mL klein ist. Dies wurde bei der Planung der Anlage bewusst niedrig gehalten, damit die Anlageneinflüsse im Vergleich zu den katalytischen Einflüssen gering sind. Die Totzeit tritt im Falle der Verweilzeitänderung nahezu nicht auf, da durch die Regelung der Druck konstant gehalten wird, weshalb die Änderung im Volumenstrom direkt in allen Anlagenteilen erfolgt.

Tabelle 6.1: Ermittelte und berechnete Parameter für das Anlagenmodell. Die Bereiche 1-4 sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Bereich S	$N_s, -$	V_s, cm^3	p_s, bar	$T_s, \text{°C}$
1 (DME-Reaktor)	100	43	10	300
2 (DMTG-Reaktor)	100	43	10	340-380
3 (Rohrleitung (zwischen DMTG-Reaktor / N ₂ -Druckhaltung))	11	30	10	200
4 (Rohrleitung (zwischen N ₂ -Druckhaltung / GC-Analytik))	50	40	3	200

6.2 Modellierung der angenäherten adiabaten Bedingungen

In diesem Abschnitt wird auf die Modellierung des DMTG-Reaktors eingegangen, welcher in den instationären Experimenten sowohl isotherm als auch annähernd adiabat betrieben wurde. Das Modell muss zur Simulation des nicht isothermen Betriebs neben den Stoffbilanzen (Vgl. Gleichung (6.1)) auch mit Energiebilanzen ausgestattet werden. Aufgrund des nicht idealen adiabaten Betriebs des DMTG-Reaktors werden auch Energiebilanzen für die Reaktorwand aufgestellt, welche die Wärmeverluste aus der Reaktionszone in die Reaktorwand berücksichtigen. Die Berechnung der benötigten Stoffdaten zum Lösen der Energiebilanzen werden ebenso im Folgenden erläutert.

6.2.1 Energiebilanzen für die Reaktionszone

Da das Anlagenmodell in Form von CSTR-Kaskaden aufgebaut ist, werden die Energiebilanzen ebenfalls für einen CSTR aufgestellt. Im CSTR ist an jedem Ort dieselbe Konzentration sowie Temperatur. Durch die Diskretisierung anhand von 100 Kaskaden wird neben dem Konzentrationsverlauf auch der Temperaturverlauf sehr gut an das Verhalten eines idealen PFRs angenähert. Der Modellansatz für die Energiebilanzen sowie der Aufbau des Reaktors sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

Die Energiebilanz für das Katalysatorbett ist in Gleichung (6.2) dargestellt. Hierin sind die Wärmekapazität des Katalysatorbettes, der Wärmetransport durch Konvektion des Gasstroms, die Wärmefreisetzung durch chemische Reaktion und die Wärmeverluste vom Katalysatorbett hin zur Reaktorwand berücksichtigt. Bei den Wärmeverlusten an die Reaktorwand beschreiben die Koeffizienten k_{eff} und α_{N_2} den Wärmeaustausch zwischen den Siliziumkarbid-Partikeln/Reaktorwand sowie von der Gasphase/Reaktorwand.

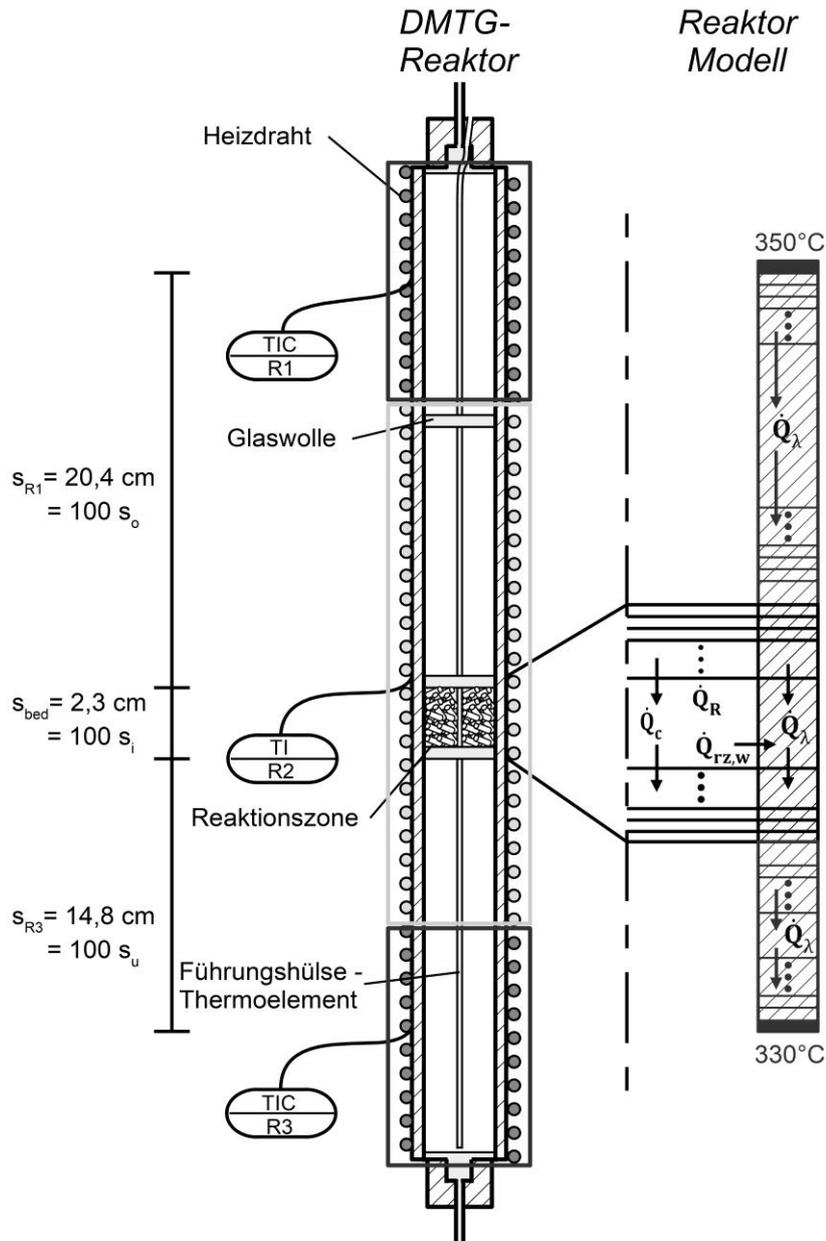


Abbildung 6.3: Aufbau des DMTG-Reaktors (links) sowie der Modellierungsansatz der Energiebilanzen zur Beschreibung der angenäherten adiabaten Bedingungen (rechts).

Die Wärmeaustauschfläche A_k ist die Mantelinnenfläche eines Segments k des DMTG-Reaktors. Der Indizes j beschreibt die jeweilige Produktgruppe. Die Wärmekapazität $c_{p,B}$ stellt ein auf die Masse gemittelten Wert für das Katalysatorbett dar. Er setzt sich aus den Katalysatorpartikeln und dem Siliziumkarbid zusammen. Dementsprechend ist die Masse m_B die Gesamtmasse des Katalysatorbettes. Im Konvektionsterm werden die einzelnen Konzentrationen c_j mit den zugehörigen molaren Wärmekapazitäten der Produktgruppen j multipliziert.

$$\frac{m_B}{N_S} \cdot \bar{c}_{p,B} \cdot \frac{dT_k}{dt} = \dot{V}_{k-1} \cdot \sum_j (c_{j,k-1} \cdot c_{p,j}) \cdot T_{k-1} - \dot{V}_k \cdot \sum_j (c_{j,k} \cdot c_{p,j}) \cdot T_k - (\alpha_{N_2} + k_{eff}) \cdot A_k \cdot (T_k - T_{RW,k}) + \sum_p^{N_p} (r_p \cdot \Delta H_{R,p}) \cdot \frac{m_{Kat}}{N_S} \quad (6.2)$$

In der Energiebilanz müssen sämtliche Stoffe, die den Reaktor durchströmen, berücksichtigt werden. Denn auch Spezies, die nicht an der Reaktion teilnehmen, müssen auf die jeweiligen Temperaturen aufgeheizt/abgekühlt werden. Somit muss ebenfalls das gebildete Wasser und das Inertgas Stickstoff berücksichtigt werden. Anhand von Tabelle 5.2 kann analog zu den restlichen Stoffbilanzen eine Stoffbilanz für Wasser aufgestellt werden. Hierüber kann die Konzentration von Wasser in Gleichung (6.2) berücksichtigt werden. Anders als in den restlichen Produktstoffbilanzen muss bei der Wasserbilanz ein Eingangsstoffstrom berücksichtigt werden, da bereits im DME-Reaktor bei der Umsetzung von MeOH Wasser gebildet wird. Der Eingangsstoffstrom kann über den immer sichergestellten Gleichgewichtsumsatz von 86,6% berechnet werden. Für Stickstoff muss keine eigene Stoffbilanz aufgestellt werden, da dies sich vollkommen inert verhält und die Stoffmenge über den kompletten Reaktionsverlauf nicht verändert wird. Im Wärmequellterm steht $\Delta H_{R,p}$ für die Reaktionsenthalpie und r_p für die Reaktionsgeschwindigkeit jedes Reaktionspfades p .

6.2.2 Modellierung der Reaktorwand

Aufgrund des Anlagenaufbaus können nur konstante Temperaturen am oberen und unteren Ende des Reaktors realisiert werden. Hierdurch können effektive Wärmeverluste an die Umgebung auftreten, da durch das Nachregeln der Heizungen, die eingestellte Heizleistung zum Ausgleich der Verluste verändert wird. In der mittleren Heizzone konnte hingegen eine konstante Heizleistung eingestellt und somit die Wärmeverluste an die Umgebung ausgeglichen werden. Deshalb findet im Bereich der Reaktionszone ein effektiver Wärmetransport in der Reaktorwand lediglich axial zur oberen und unteren Heizzone statt. Die Reaktorwand besitzt im Vergleich zum Katalysatorbett eine relativ große Masse und Wärmekapazität. Hierdurch wird im instationären Fall ein signifikanter Wärmetransport vom Katalysatorbett in die Reaktorwand stattfinden um die Reaktorwand auf dieselbe Temperatur wie das Katalysatorbett zu bringen. Aus diesem Grund muss die Reaktorwand bilanziert werden (siehe Gleichung (6.3)), um die nicht idealen Verhältnisse möglichst genau im Modell abzubilden. Die Anzahl an Wandelementen im Bereich der Reaktionszone wird auf 100 gewählt, sodass jedes Element aus Gleichung (6.2) ein

Gegenelement in der Reaktorwand besitzt. Die axiale Länge der Segmente s_k in Gleichung (6.3) sind somit einhundertstel der Gesamtbettlänge von 2,3 cm.

$$\frac{m_{RW,B}}{N_S} \cdot \bar{c}_{P,RW} \cdot \frac{dT_{RW,k}}{dt} = (\alpha_{N_2} + k_{eff}) \cdot A_k \cdot (T_k - T_{RW,k}) - \frac{\lambda_{RW} A_{RW,ax}}{(s_k - s_{k-1})} \cdot (T_{RW,k} - T_{RW,k-1}) - \frac{\lambda_{RW} A_{RW,ax}}{(s_{k+1} - s_k)} \cdot (T_{RW,k} - T_{RW,k+1}) \quad (6.3)$$

In der Energiebilanz für die Reaktorwand werden somit die Wärmeströme von der Reaktionszone in die Reaktorwand sowie in die angrenzenden Wandsegmente berücksichtigt. Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit λ_{RW} und die Dichte der Reaktorwand werden mittels eines Datenblattes für den Stahl 1.4841 ermittelt und sind im Anhang A.15 aufgelistet. Die axiale Wärmeaustauschfläche in der Reaktorwand $A_{w,ax}$ kann anhand des Innen- und Außendurchmessers ($d_i = 16$ mm; $d_a = 58$ mm) der Reaktorwand bestimmt werden. Die Masse $m_{rw,B}$ der Reaktorwand in der Reaktionszone wird anhand der Dichte und des Volumens bestimmt.

Zur Beschreibung des axialen Wärmetransports in der Reaktorwand werden zwei weitere Wandbereiche bilanziert. Wie aus Abbildung 6.3 entnommen werden kann ist an der Stelle des Mantelthermoelements für die obere und untere Heizzone eine konstante Temperatur von 330°C und 350°C sichergestellt. Die Position der Mantelthermoelemente sowie des Katalysatorbettes ist aufgrund des genau bekannten Aufbaus bekannt. Hieraus kann die Länge des oberen und unteren Wandbereichs ermittelt werden. Für eine ausreichende Diskretisierung werden diese beiden Bereiche in 100 Segmente aufgeteilt. Die Energiebilanz für den oberen Reaktorwandbereich ist in Gleichung (6.4) dargestellt. Im Vergleich zu Gleichung (6.3) wird der Wärmetransport vom Reaktorinneren nicht berücksichtigt, da in diesem Bereich keine weitere Wärmefreisetzung stattfindet. Es wird davon ausgegangen, dass in diesen Bereichen der axiale Wärmetransport in die Reaktorwand aufgrund der besseren Wärmeleitfähigkeit überwiegt. Dies stellt im Hinblick auf die benötigte Rechenleistung eine zweckmäßige Vereinfachung dar, da ansonsten ebenfalls das Reaktorinnere über die komplette Reaktorlänge bilanziert werden müsste. Gleichung (6.4) ist mit Gleichung (6.3) über das angrenzende Element an der Stelle s_1 und $s_{o,100}$ verbunden. Analog hierzu wird die Bilanz für den unteren Wandbereich aufgestellt. Die Temperaturen an den Segmentstellen $s_{o,1}$ und $s_{u,100}$ werden hierbei wie bereits erläutert auf 350°C und 330°C fixiert.

$$\frac{m_{RW,o}}{N_S} \cdot \bar{c}_{p,RW} \cdot \frac{dT_{RW,o,k}}{dt} = - \frac{\lambda_{RW} \cdot A_{RW,ax}}{(s_{o,k} - s_{o,k-1})} \cdot (T_{RW,o,k} - T_{RW,o,k-1}) - \frac{\lambda_{RW} \cdot A_{RW,ax}}{(s_{o,k+1} - s_{o,k})} \cdot (T_{RW,o,k} - T_{RW,o,k+1}) \quad (6.4)$$

6.2.3 Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten von der Reaktionszone in die Reaktorwand

Die Koeffizienten α_{N_2} und k_{eff} aus den Gleichungen (6.2) und (6.3) beschreiben den Wärmetransport von der Reaktionszone in die Reaktorwand. Hierbei kann α_{N_2} über entsprechende Nusseltkorrelationen für eine Rohrströmung nach dem VDI-Wärmeatlas [133] bestimmt werden. Dieser beschreibt den Wärmetransport von der Gasphase an die Reaktorwand. Für die Berechnung wird der Gasstrom als reiner Stickstoffstrom aufgrund der hohen Verdünnung angenommen. Die Bettporosität wird aufgrund der feinen Siliziumkarbidpartikel als homogen mit einem Wert von 32 % angenommen. Daraus ergibt sich ein Wert zwischen 10,3 bis 12,1 W·m⁻²·K⁻¹ für den Koeffizienten α_{N_2} , welcher je nach Verweilzeit variiert. Der Koeffizient k_{eff} beschreibt hingegen den Wärmetransport von den Feststoffpartikeln an die Reaktorwand. Dieser Wert ist rechnerisch schwer zugänglich, da der exakte Wandkontakt sowie der Kontakt zwischen den Partikeln unbekannt sind. Aus diesem Grund wird der Wert experimentell bestimmt. Hierzu wird der vorhandene Versuchsaufbau sowie die instationäre Wärmeleitungsgleichung verwendet. Die verwendeten Reaktoren werden indirekt über ein Mantelrohr beheizt. Dieses Führungsrohr besitzt eine große Masse aus Stahl und kann auf eine definierte Temperatur beheizt werden. Durch das Einbauen des DMTG-Reaktors zu einem bestimmten Zeitpunkt und das Aufzeichnen der Temperatur im Katalysatorbett kann mittels der instationären Wärmeleitungsgleichung der Koeffizient k_{eff} bestimmt werden. Hierfür wird der DMTG-Reaktor wie in den instationären angenäherten adiabaten Versuchen befüllt, um den gleichen Aufbau der Schüttung zu gewährleisten. Die Temperatur im Reaktorführungsrohr kann aufgrund der großen Masse und dem permanenten Nachregeln der Heizungen als konstant angenommen werden und beträgt 200°C. Während des Aufheizvorgangs wird der Reaktor nicht mit Stickstoff durchspült, um nur den Wärmetransport der Festkörper zu messen. Die Gleichung für die instationäre Wärmeleitung mit dem Koeffizienten k_{eff} ist in Gleichung (6.5) dargestellt.

$$\bar{\vartheta}(t) = \frac{\bar{T}(t) - T_{RW}}{\bar{T}(0) - T_{RW}} = \exp(-NTU) = \exp\left(-\frac{k_{eff} \cdot A_{RW}}{\sum m_B \cdot \bar{c}_{p,B}} \cdot t\right) \quad (6.5)$$

Aufgrund der bekannten Dimensionen des Versuchsaufbaus sowie der bekannten Materialdaten ist die einzige Unbekannte in Gleichung (6.5) der Wärmedurchgangskoeffizient k_{eff} . Da kein radiales Temperaturprofil aufgenommen werden kann, wird die instationäre Wärmeleitungsgleichung in der Form einer kalorischen Mitteltemperatur verwendet. Das Verwenden einer Mitteltemperatur bei einem Aufheiz- oder Abkühlprozess führt laut VDI-Wärmeatlas lediglich zu einem Fehler von +/- 2% und ist somit vernachlässigbar [134]. Die Annahme der Homogenität der Katalysatorschüttung und der Reaktorwand könnte einen Fehler beinhalten. Allerdings ist die Wärmeleitung in der Schüttung aufgrund der Verwendung von feinen Siliziumkarbidpartikeln gut. Die Wärmeleiteigenschaften der Reaktorwand und der Schüttung sind somit ähnlich und der Wert für die Temperaturleitfähigkeit der beiden Bereiche liegt in derselben Größenordnung.

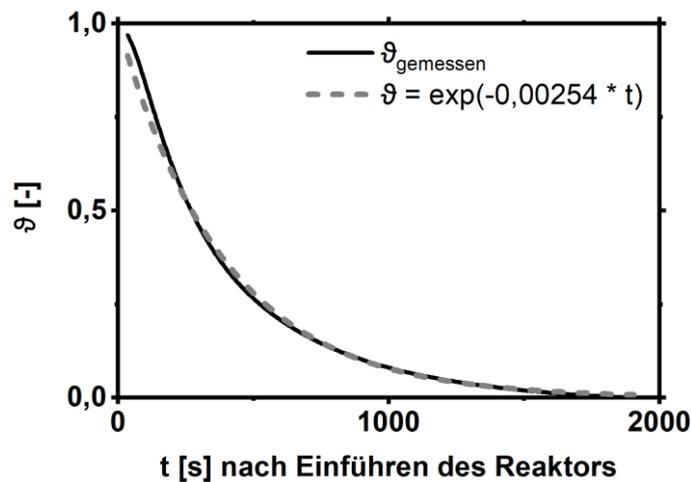


Abbildung 6.4: Normierte Aufheizkurve des DMTG-Reaktors nach Einführen in das auf 200°C beheizte Reaktorführungsrohr (durchgezogene Linie) sowie an die Ergebnisse angepasste Exponentialfunktion (gestrichelte Linie) zur Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizient k_{eff} .

Anhand der normierten Aufheizkurve in Abbildung 6.4 kann der Term vor der Zeit t in Gleichung (6.5) mittels einer Exponentialfunktion bestimmt werden. Die sonstigen Materialdaten, welche zur Berechnung von k_{eff} verwendet werden, sind im Anhang A.15 aufgelistet. Dabei wird lediglich die aufzuheizende Reaktionszone aus Reaktorwand und Schüttung berücksichtigt, da die Temperatur in diesem Bereich gemessen wurde. Die Masse der Extrudate sowie der Reaktorwand sind bekannt. Die verwendete Masse an SiC in der Reaktionszone wird experimentell beim Entleeren eines frisch befüllten Reaktors erhalten und beträgt 3,73 g. Für die Wärmekapazität der Extrudate wird vereinfachend der Wert für reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ angenommen. Als Referenzaustauschoberfläche wird die in den Gleichungen (6.2) und (6.3) verwendete Mantelinnenfläche des Reaktors gewählt. Hieraus ergibt sich für die effektive Wärmeleitung der Feststoffpartikel ein Wert von

$112,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Dies entspricht einem sehr hohen Wert verglichen zum Wärmetransport zwischen Gasphase und Reaktorwand.

6.2.4 Bestimmung der Wärmekapazitäten und Reaktionsenthalpien

Die in Gleichung (6.2) benötigten Reaktionsenthalpien aller ablaufenden Reaktionspfade sowie die Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten die den Reaktor durchströmen werden im Folgenden bestimmt. Die Reaktionsenthalpien können anhand der Reaktionsgleichungen in Tabelle 5.2 und den jeweiligen Bildungsenthalpien bestimmt werden. In der Kinetik werden allerdings Produktgruppen verwendet, weshalb die genaue Zusammensetzung dieser Gruppen bekannt sein muss, um die Gruppenbildungsenthalpien aus den Einzelbildungsenthalpien berechnen zu können. Aufgrund der verwendeten Analytik kann nur zwischen Molekülen unterschiedlicher C-Zahl sowie zwischen Aliphaten und Aromaten unterschieden werden. Bildungsenthalpien können allerdings nur für konkrete Moleküle bestimmt werden, weshalb im Folgenden Vereinfachungen getroffen werden müssen.

Bei den Bildungsenthalpien der KWs liegen die größten Unterschiede in der Kettenlänge. Diese kann mit der Analytik bestimmt und somit berücksichtigt werden. Die unterschiedlichen Isomere bei gleicher C-Zahl haben lediglich geringe Unterschiede in den Bildungsenthalpien, weshalb diese Unterschiede vernachlässigt werden. Deutlichere Unterschiede gibt es zwischen Olefinen und Alkanen, welche in dieser Arbeit nur bis zu den C₃-KWs aufgeschlüsselt werden können. Aus diesem Grund wird bei der Berechnung der Gruppenbildungsenthalpien davon ausgegangen, dass ab den C₄-KWs sämtliche Aliphaten Olefine sind. Dies beinhaltet gerade in den C₄-Aliphaten einen Fehler, da hier aus der Literatur bekannt ist, dass eine größere Menge an Butanen durch den Hydridtransfer gebildet werden. Bei den Aliphaten mit einer C-Zahl größer als 4 ist der Fehler relativ gering, da der Hydridtransfer vorwiegend zu kurzkettigen Olefinen stattfindet. Somit wird zur Bestimmung der Gruppenbildungsenthalpie lediglich zwischen unterschiedlichen Kettenlängen und zwischen Aliphaten und Aromaten unterschieden. Die Berechnung der Molanteile der KWs mit gleicher C-Zahl in den jeweiligen Produktgruppen kann mittels Gleichung (6.6) und den Stoffströmen aus den stationären Messungen analog zur mittleren Kohlenstoffkettenlänge (Vgl. Kapitel 4) erfolgen.

$$a_{i,j} = \frac{\dot{n}_{i,j}}{(\sum_i \dot{n}_{i,j})_j} \quad (6.6)$$

Die Gruppenbildungsenthalpien werden anhand Gleichung (6.7) berechnet. Für die Bildungsenthalpie der KWs mit gleicher C-Zahl werden Moleküle verwendet, welche in der Literatur mit dieser Kettenlänge am meisten detektiert wurden [40,90].

$$\Delta_f H_j^0 = \sum_i (a_{i,j} \cdot \Delta_f H_i^0) \quad (6.7)$$

Mit der Standardbildungsenthalpie der einzelnen Produktgruppen kann die Standardreaktionsenthalpie für jeden Reaktionspfad anhand der stöchiometrischen Koeffizienten aus Tabelle 5.2 berechnet werden. Diese können anschließend mittels des Kirchhoff'schen Gesetzes in die Reaktionsenthalpien bei Reaktionsbedingungen umgerechnet werden. Hierfür sind die Wärmekapazitäten der einzelnen Produktgruppen notwendig, welche analog zu den Gruppenbildungsenthalpien berechnet werden können. Dabei werden dieselben Annahmen getroffen wie bei der Berechnung der Gruppenbildungsenthalpien und es werden lediglich die Enthalpien durch die dementsprechenden Wärmekapazitäten ersetzt. Alle verwendeten Stoffdaten wurden aus der NIST Datenbank [135] oder über Gruppenbeitragsmethoden nach Joback-Reid [136] oder Benson [137] bestimmt. Die verwendeten Werte sind in Tabelle A 15.2 im Anhang aufgelistet. Die daraus resultierenden Reaktionsenthalpien bei Standardbedingungen und bei 340°C sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Berechnete Reaktionsenthalpien aller Reaktionspfade für Standardbedingungen und Reaktionsbedingungen bei 340°C.

Pfad p	$\Delta_R H_p^0, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_R H_p^{340^\circ\text{C}}, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	-30,4	-26,7
2	-99,3	-96,4
3	-109,4	-102,2
4	-125,8	-138,6
5	-98,2	-93,9
6	85,7	81,7
7	86,2	85,5
8	-160,7	-156,4
9	-83,0	-80,0

Alle Reaktionspfade bis auf Pfad 6 und 7, welche Spaltreaktionen darstellen, sind exotherm. Am ausgeprägtesten ist die Exothermie bei der Oligomerisierungsreaktion in Pfad 8. Die berechneten Werte für die Reaktionsenthalpien sind vergleichbar mit den Werten von Chang [10], welche für eine Reaktionstemperatur von 371°C bestimmt wurden. Für den Vergleich müssen die berechneten Reaktionsenthalpien zusammengefasst werden, da das von Chang verwendete Reaktionsnetz deutlich weniger aufgeschlüsselt ist und lediglich zwischen MeOH, DME, niederen Olefinen und KWs im Benzinbereich unterscheidet. Zudem bezieht Chang sämtliche Werte auf DME was sich ebenfalls zu den in dieser Arbeit berechneten Werten unterscheidet. Die durch die Umrechnung resultierende Gesamtreaktionsenthalpie pro Mol gewandeltem Edukt MeOH/DME liegt in dieser Arbeit je nach Umsatz bei $-(31,8-43) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Wert von Chang liegt bei $-34,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ DME und somit genau in dem berechneten Bereich.

6.2.5 Validierung des erstellten Modells anhand stationärer Temperaturprofile

Zur Überprüfung, ob das erstellte Modell das reale axiale Temperaturprofil abbilden kann werden die berechneten und gemessenen axialen Temperaturprofile unter stationären Bedingungen miteinander verglichen.

In Abbildung 6.5 kann gesehen werden, dass die simulierten Temperaturverläufe die realen Verläufe gut wiedergeben können. Es treten Abweichungen im gemessenen und simulierten Verlauf auf, welche allerdings auch durch die gute Wärmeleitfähigkeit des verbauten Führungsrohrs für das Thermoelement verursacht werden können. Dies könnte

zu einem Abflachen des realen T-Profiles beitragen und somit die Abweichungen verursachen. Aufgrund der Komplexität der DMTG-Reaktion und der daraus resultierenden Annahmen für das Modell, liefern die simulierten Verläufe gute Ergebnisse.

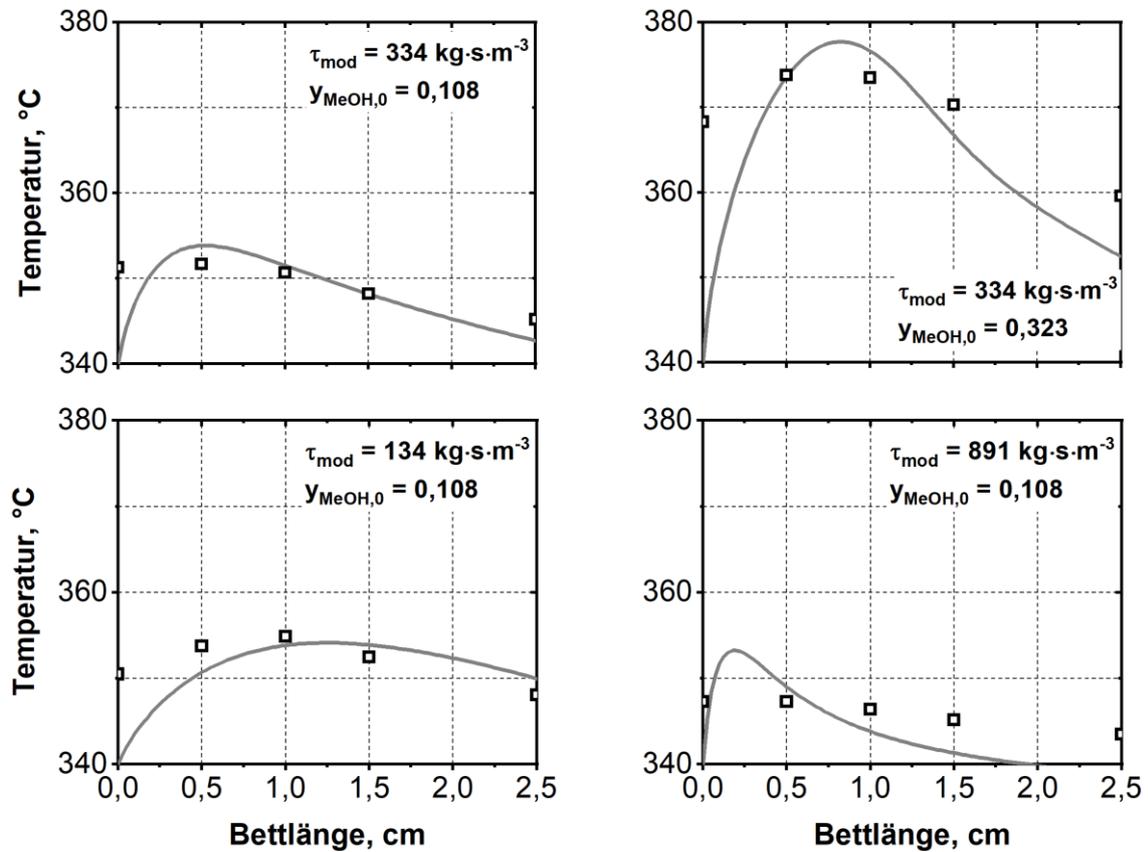


Abbildung 6.5: Gemessene und simulierte axiale Temperaturprofile in der Reaktionszone des DMTG-Reaktors bei stationären Bedingungen.

7 Instationäre Versuche unter isothermen Bedingungen

In den instationären Untersuchungen unter isothermen Bedingungen wurde lediglich die Änderung in einer einzelnen Eintrittsgröße untersucht, um den genauen Einfluss dieser Größe zu ermitteln. Hierfür wurde der MeOH-Anteil im Feed und die modifizierte Verweilzeit als Einzelsprungänderungen sowie als zyklische Änderungen durchgeführt. Die Temperaturänderung wurde aufgrund der relativen Trägheit lediglich als Einzelsprungänderung durchgeführt. Durch den Vergleich von gemessenen und berechneten Systemantworten wird anschließend untersucht, ob es in der Benzinsynthese bei den durchgeführten Lastwechseln zu instationären Formierungsphasen im Zeolithen kommt. Hierbei wurde in allen untersuchten Größen auf den Einfluss der Änderungsrichtung geachtet.

7.1 Einfluss einer Konzentrationsänderung

7.1.1 Konzentrationserhöhung

In Abbildung 7.1 ist eine sprunghafte Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed aufgetragen. Hierbei handelt es sich um die erste sprunghafte Erhöhung, was im Folgenden noch von Bedeutung sein wird. Die gemessene Systemantwort der Laboranlage ist durch die schwarzen Symbole gekennzeichnet. Bei der berechneten Systemantwort gibt es zwei unterschiedliche Varianten. Die graue Kurve beschreibt die Systemantwort, welche mittels des Anlagenmodells und der stationären Kinetik berechnet wurde. Die schwarze Kurve wurde ebenfalls mit dem Anlagenmodell und der stationären Kinetik berechnet, allerdings wird hier von einer limitierten Anpassungsgeschwindigkeit des KW-Pools ausgegangen. Hierfür wurde eine begrenzte Änderungsrate für den Aromatenfüllgrad Θ_1 eingeführt, welcher die Zusammensetzung des KW-Pools in der stationären Kinetik beschreibt.

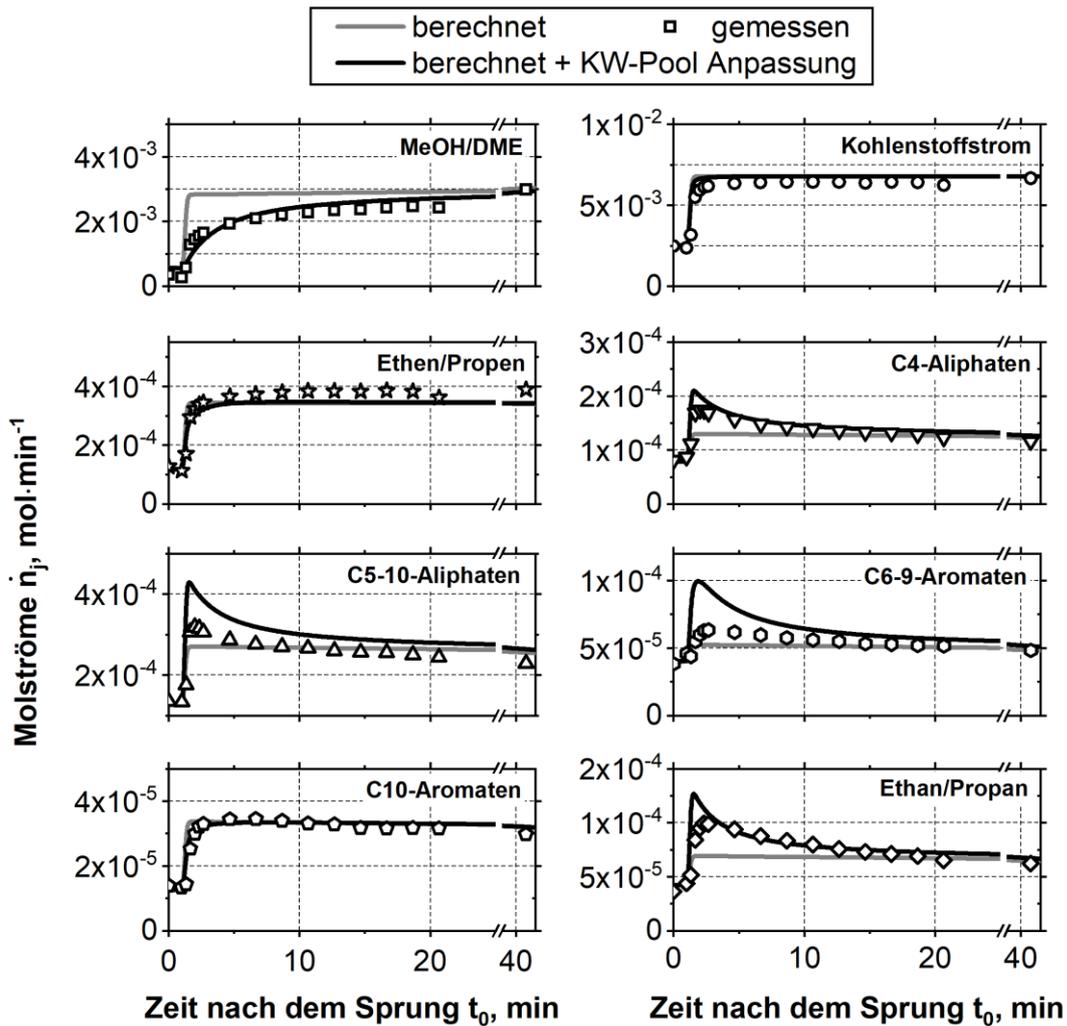


Abbildung 7.1: Gemessene (schwarze Punkte) und mit/ohne KW-Pool Anpassung berechnete (schwarze/graue Linie) Systemantwort der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach der ersten sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei $T_{DMTG} = 340^{\circ}\text{C}$ und $\tau_{mod} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Beim Vergleich der schwarzen Punkte und der grauen Kurve wird deutlich, dass diese signifikante Unterschiede in einigen Stoffgruppen aufweisen. Die Systemantwort kann somit im Fall der ersten Konzentrationserhöhung nicht mit der stationären Kinetik beschrieben werden und es müssen instationäre Anpassungen im Zeolithen stattfinden. Zum Erreichen des neuen stationären Zustandes benötigt das System ungefähr 30-40 min, was durch Messungen bis mindestens 120 min nach der ersten sprunghaften Änderung sichergestellt wurde. In der transienten Übergangsphase werden die Komponenten C₄-Aliphaten, C₅₋₁₀-Aliphaten, C₆₋₉-Aromaten und Ethan/Propan deutlich mehr gebildet als im stationären Zustand. Im Gegensatz hierzu besitzen die Edukte MeOH/DME einen geringeren Stoffstrom und werden somit deutlich mehr umgesetzt. Es kann zudem eine Diskrepanz im Kohlenstoffstrom ausgemacht werden, welche sich in einer zwischenzeitlichen Summenselektivität von lediglich 85% zeigt. Somit muss ein Teil des zugeführten Kohlenstoffs

innerhalb der Zeolithporen akkumulieren, was auf eine Veränderung des KW-Pools rück-schließen lässt. Dies wird ebenfalls durch das ausgeprägte Überschwingen der C₆₋₉-Aromaten sowie von Ethan/Propan angedeutet, was auf einen vermehrten Ringschluss zurückzuführen ist. Die C₄-Aliphaten und die C₅₋₁₀-Aliphaten werden zunächst ebenfalls vermehrt gebildet, wohingegen die C₁₀-Aromaten und Ethen/Propen kein Über- oder Unterschwingen aufweisen. In Kapitel 4.3 konnte bereits gezeigt werden, dass die Eduktkonzentration einen großen Einfluss auf die KW-Pool Zusammensetzung besitzt. Dies kann somit auch in der instationären Betriebsweise festgestellt werden. Neu ist allerdings, dass diese Änderung für einen katalytischen Prozess sehr langsam abläuft und die Systemantwort somit signifikant beeinflusst.

Bei der Betrachtung des Aromatenfüllgrads, welcher in Kapitel 5 in der stationären Kinetik eingeführt wurde, kann festgestellt werden, dass dieser bei unterschiedlichen Konzentrationen deutliche Unterschiede aufweist. In dem hier durchgeführten Versuch ergibt sich für die stationären Zustände ein Aromatenfüllgrad von 80% für die niedrige Konzentration und von 95% für die höhere Konzentration. Dies stimmt qualitativ gut mit der TPD-Messung aus Kapitel 4.3 und der TPD-Messung, welche die adsorbierten Spezies vor und nach der sprunghaften Änderung vergleicht (Abbildung A 16.1), überein. Somit muss der Gehalt an Aromaten im KW-Pool während der transienten Übergangsphase steigen, weshalb auch mehr Aromaten gebildet werden. Um die Vermutung einer langsamen Anpassung des KW-Pools zu untersuchen wurde eine limitierte Änderungsgeschwindigkeit des Aromatenfüllgrads in das stationäre Kinetikmodell eingeführt. Dieses berücksichtigt nämlich nicht die Geschwindigkeit der Bildung/Abbau von autokatalytischen Komponenten im Zeolithen, sondern geht immer von einem erreichten Gleichgewichtszustand aus. Für die limitierte Änderungsgeschwindigkeit des KW-Pools wurde folgender Ansatz verwendet:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = 3 \cdot 10^{-9} \cdot (\theta_1^{pot} - \theta_1)^2 \quad (7.1)$$

Der Fall einer begrenzten Bildungs- oder Abbaurate der autokatalytischen Pool-Spezies ist nun in Abbildung 7.1 als schwarze Kurve dargestellt. Wie gesehen werden kann beschreibt dieser Fall die gemessenen Werte sehr gut, was die Vermutung einer langsamen Anpassung des KW-Pools bestätigt. Der in Gleichung (7.1) gewählte Ansatz wurde aufgrund der besten Beschreibung der Messergebnisse in dieser Form gewählt und soll lediglich qualitativ dazu dienen die gemessenen Ergebnisse besser zu verstehen. Hierbei bildet θ_1 den momentanen Wert des Aromatenfüllgrads ab und θ_1^{pot} stellt den mit Gleichung (5.7) berechneten potenziellen Wert des Aromatenfüllgrads im Gleichgewichtszustand dar. Durch die eingeführte limitierte Änderungsrate der Pool-Aromaten befinden

sich in der transienten Übergangsphase mehr Olefine im KW-Pool als dies im stationären Betrieb der Fall wäre. Dadurch laufen alle Reaktionspfade, welche mit dem Olefin-Zyklus gekoppelt sind, vermehrt ab, was eine erhöhte Bildung aller Olefine verursacht. Durch die vermehrte Bildung von hohen Olefinen wird die Ringschlussreaktion und somit die Bildung der C₆₋₉-Aromaten beschleunigt. Dies erklärt somit das Überschwingen von einigen Produkten. Der zwischenzeitlich erhöhte MeOH/DME Umsatz kann durch die deutlich höheren Reaktionsraten der Olefinmethylierungen im Vergleich zu den Aromatenmethylierungen erklärt werden. Ethen/Propen und die C₁₀-Aromaten zeigen im Vergleich zu den restlichen Produkten keine Besonderheiten in der Übergangsphase, da sich hier zwei gegensätzliche Einflüsse auslöschen. Im Fall von Ethen/Propen wird die Bildungsrate in Reaktionspfad 1 durch den sinkenden Olefinanteil im KW-Pool verringert. Allerdings wird diese durch den damit verbundenen Umsatzverlust / steigenden MeOH/DME Konzentrationen wieder beschleunigt. Bei den C₁₀-Aromaten ist es umgekehrt. Hier wird die Bildung über den Reaktionspfad 5 durch einen steigenden Aromatengehalt und eine steigende MeOH/DME-Konzentration beschleunigt. Allerdings wird die Bildung von den C₆₋₉-Aromaten durch den sinkenden Olefingehalt verringert, was wiederum die Bildungsgeschwindigkeit der C₁₀-Aromaten in Reaktionspfad 5 verringert. Somit können alle gesehenen Effekte in der instationären Zwischenphase über eine verlangsamte Anpassung des KW-Pool erklärt werden.

In Abbildung 7.2 ist ebenfalls eine sprunghafte Konzentrationserhöhung dargestellt. Allerdings wurde diese zum zweiten Mal in einem zyklischen Experiment durchgeführt. Betrachtet man die gemessenen und die berechneten Verläufe, kann man erkennen, dass die Systemantwort auf die zweite Konzentrationserhöhung qualitativ ähnlich zur ersten Konzentrationserhöhung ist, diese allerdings in den einzelnen Produktgruppen ein weniger ausgeprägtes Über- bzw. Unterschwingen aufweist. Die Systemantwort der zweiten Konzentrationserhöhung kann qualitativ ebenfalls über eine langsame Anpassung des KW-Pool nach Gleichung (7.1) erklärt werden. Allerdings muss sich die Anpassungsrate oder der Aromatengehalt nach dem ersten Sprung geändert haben. Es gibt also einen Unterschied, ob die Konzentrationsänderung zum ersten oder zweiten Mal durchgeführt wird, welcher sehr wahrscheinlich auf eine Veränderung im KW-Pool bzw. des Aromatenfüllgrads zurückzuführen ist. Dies bedeutet somit, dass Betriebspunkte aus der Vergangenheit aktuelle Betriebspunkte beeinflussen.

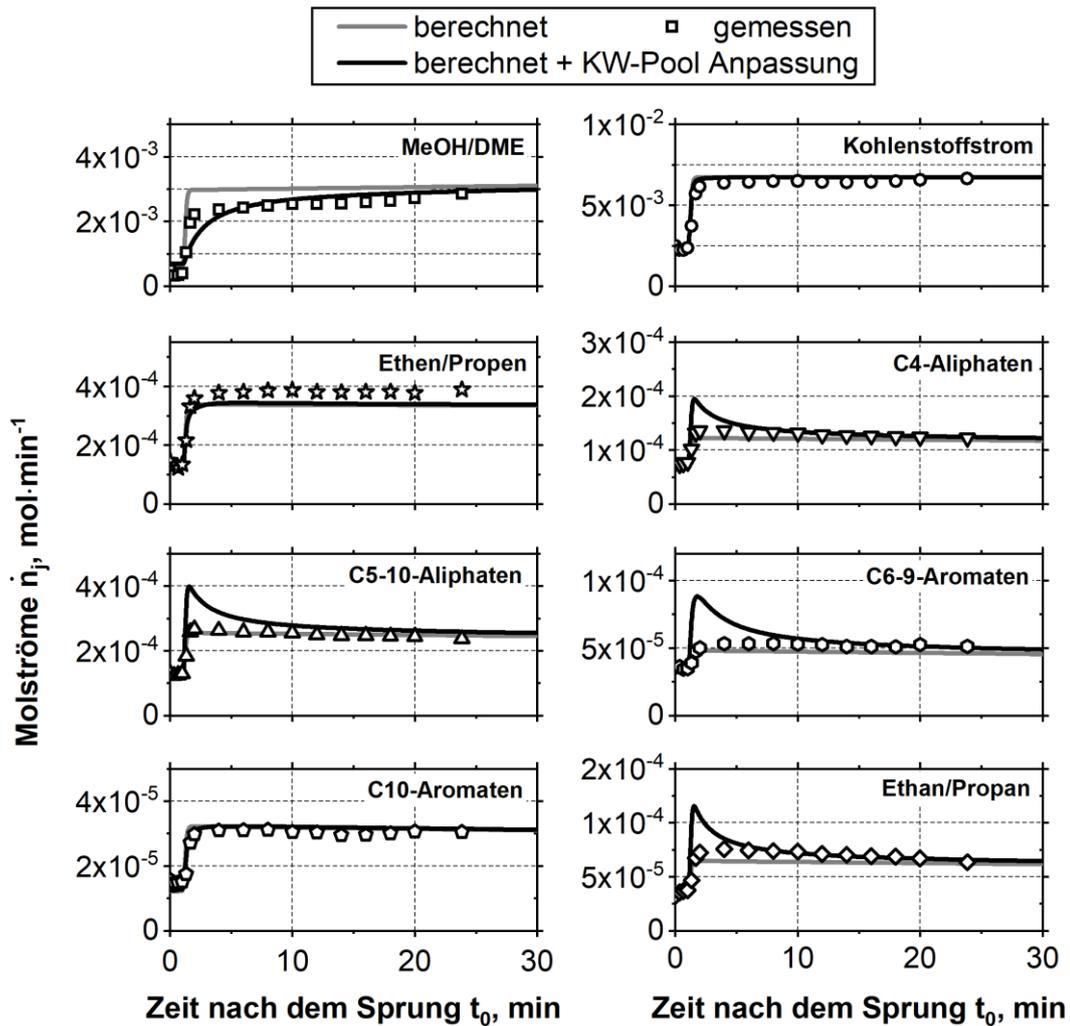


Abbildung 7.2: Gemessene (schwarze Punkte) und mit/ohne KW-Pool Anpassung berechnete (schwarze/grau Linie) Systemantwort der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach der zweiten sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei $T_{DMTG} = 340^{\circ}\text{C}$ und $\tau_{mod} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

7.1.2 Konzentrationsverringering

In Abbildung 7.3 ist eine sprunghafte Verringerung des MeOH-Anteils im Feed dargestellt. Im Vergleich zur Konzentrationserhöhung können die Messergebnisse durch die berechnete Sprungantwort, welche keine Anpassungsverzögerung des KW-Pools berücksichtigt, beschrieben werden. Somit scheint die Änderung des KW-Pools wesentlich schneller umgesetzt zu werden als im Fall der Konzentrationserhöhung. Zudem ist die Kohlenstoffbilanz zu jeder Zeit erfüllt, wodurch keine zusätzliche Akkumulation von KWs im Zeolithen vorliegt. Warum die Anpassung bei einer Verringerung der Konzentration deutlich schneller als bei einer Konzentrationserhöhung verläuft kann mehrere Ursachen haben. Eine Möglichkeit ist, dass sich der KW-Pool bei einer Konzentrationserhöhung irreversibel verändert. Dies könnte dazu führen, dass die zweite Konzentrationserhöhung sowie die

Konzentrationsverringering wesentlich schneller vorstättengehen. Denn in beiden Fällen wäre dadurch die Differenz im Aromatenanteil des KW-Pools geringer. Eine zweite Möglichkeit ist, dass durch die wesentlich schnellere Bildung der Olefine im Vergleich zu den Aromaten der höhere Olefingehalt schneller erreicht wird. Aufgrund der veränderten Charakteristik zwischen der ersten und der zweiten Konzentrationserhöhung muss allerdings eine irreversible Veränderung des KW-Pools vorliegen. Es ist somit wahrscheinlich, dass beide vorgestellten Möglichkeiten für das Verhalten verantwortlich sind und sich gegenseitig überlagern.

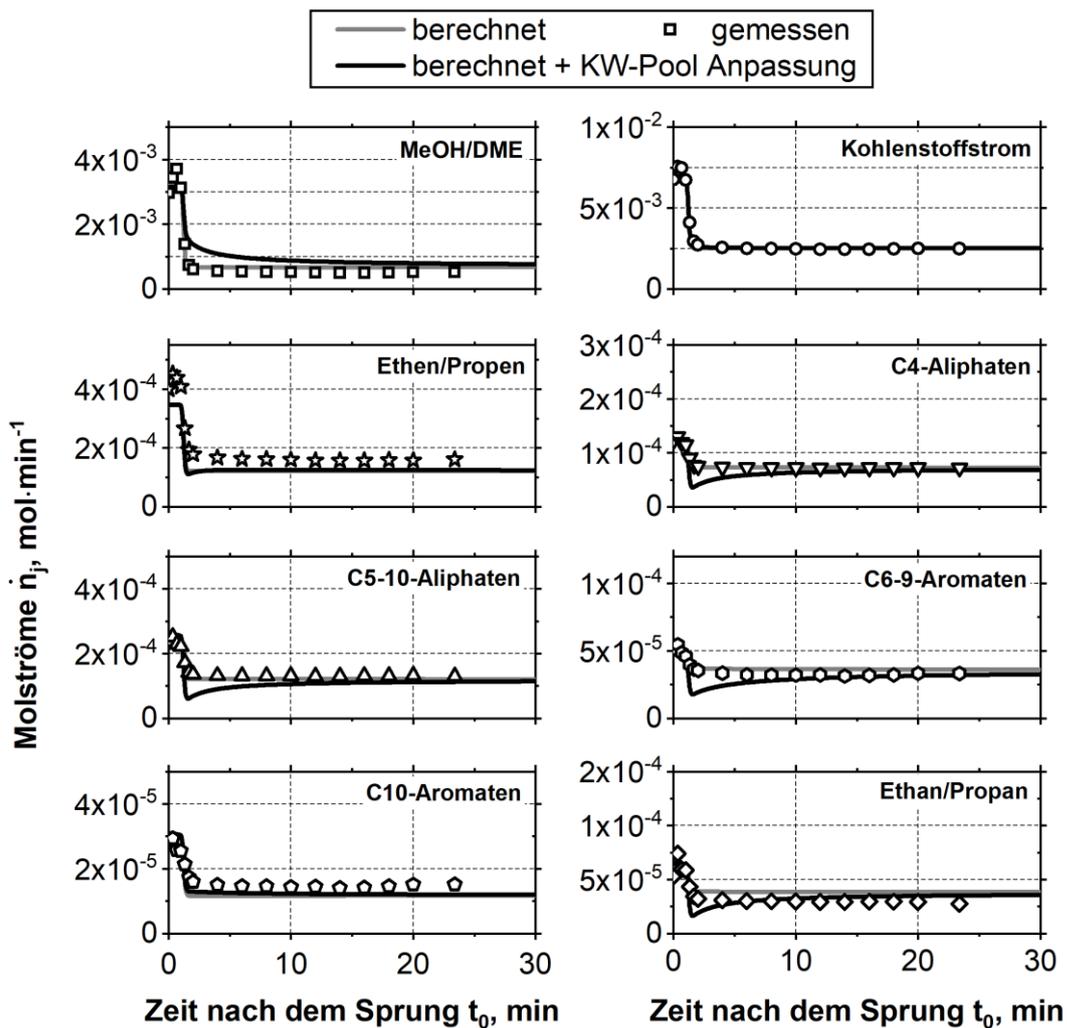


Abbildung 7.3: Gemessene (schwarze Punkte) und mit/ohne KW-Pool Anpassung berechnete (schwarze/graue Linie) Systemantwort der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach einer sprunghaften Verringerung des MeOH-Anteils im Feed von 0,323 auf 0,108 bei $T_{DMTG} = 340^{\circ}\text{C}$ und $\tau_{mod} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

7.1.3 Zyklische Änderung der Konzentration

Um ein besseres Verständnis der bereits gezeigten Versuche zu bekommen wurden die Einzeländerungen in einer zyklischen Fahrweise untersucht. Die Ergebnisse sind in Form von Umsätzen und Selektivitäten in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Zyklusdauer wurde so gewählt, dass nach jeder Änderung der stationäre Zustand erreicht wurde. Die gezeigten Messpunkte der zyklischen Fahrweise stellen somit stationäre Messpunkte dar. Als Referenz wurden die beiden Betriebspunkte, welche ohne Betriebspunktwechsel während der Versuchszeit aufgenommen wurden, als gestrichelte Linien eingezeichnet. Um die unterschiedlichen Belastungen des Katalysators bei der zyklischen und nicht-zyklischen Fahrweise zu berücksichtigen wurden die Ergebnisse über der umgesetzten Menge an MeOH/DME aufgetragen.

In Abbildung 7.4 kann deutlich gesehen werden, dass nach der ersten Belastung des Katalysators mit einer erhöhten MeOH/DME Konzentration der Umsatz beim Umschalten auf die niedrigere Konzentration stark einbricht. Dieser Einbruch im Umsatz kann nicht über die Deaktivierung, welche ebenfalls unter nicht-zyklischen Bedingungen stattfindet, erklärt werden. Auch eine langsame Anpassung an die neuen Bedingungen kann dieses Verhalten nicht erklären, da dies lediglich die Übergangsphase beeinflusst aber nicht den stationären Wert. Somit verstärken diese Ergebnisse die Vermutung einer irreversiblen Veränderung des KW-Pools bei einer Belastung des Katalysators mit einer höheren Konzentration. Interessant ist, dass der Betriebspunkt mit der höheren Konzentration nicht beeinflusst wird und lediglich die niedrige Konzentration Veränderungen aufweist. Neben dem Umsatz treten bei der niedrigen Konzentration auch Veränderungen in den Selektivitäten auf. Bemerkenswert ist hierbei das abweichende Verhalten der C₁₀-Aromaten, dass bereits in Kapitel 4.3 und 5.2 bei der Deaktivierung unter stationären Bedingungen aufgefallen ist. Nur wenige Minuten mit einer höheren MeOH-Konzentration haben die gleiche Wirkung, wie eine Belastung des Katalysators mit einer niedrigen MeOH-Konzentration für über 600 Minuten. Die irreversible Änderung des KW-Pools durch eine Konzentrationserhöhung sowie die Deaktivierung bei konstant niedrigen MeOH-Konzentrationen könnten somit dieselbe Ursache besitzen. Bei der Deaktivierung unter gleichbleibenden Bedingungen (siehe Kapitel 4.3 und 5.2) wurde die Annahme getroffen, dass sich mit der Standzeit des Katalysators ebenfalls der Alkylierungsgrad der Aromaten und somit der Aromatenanteil im KW-Pool ändert. Die irreversible Veränderung des KW-Pools könnte somit ebenfalls durch einen sich schlagartig ändernden Alkylierungsgrad auftreten, was allerdings mit dem in dieser Arbeit entwickelten stationären Kinetikmodell nicht

beschrieben werden kann. Dies liegt daran, dass in der stationären Kinetik der KW-Pool nicht ins Detail aufgeschlüsselt wird und lediglich zwischen Olefinen und Aromaten unterschieden wird. Somit zeigt der Alkylierungsgrad A_2 im Kinetikmodell einen mittleren Alkylierungsgrad an, welcher für alle unter stationären Bedingungen gemessenen Konzentrationen bestimmt wurde. Aus den vorherigen Ergebnissen ist bekannt, dass der Alkylierungsgrad der Pool-Spezies ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit besitzt, welche wie erläutert mit der Kinetik somit nicht abgebildet wird.

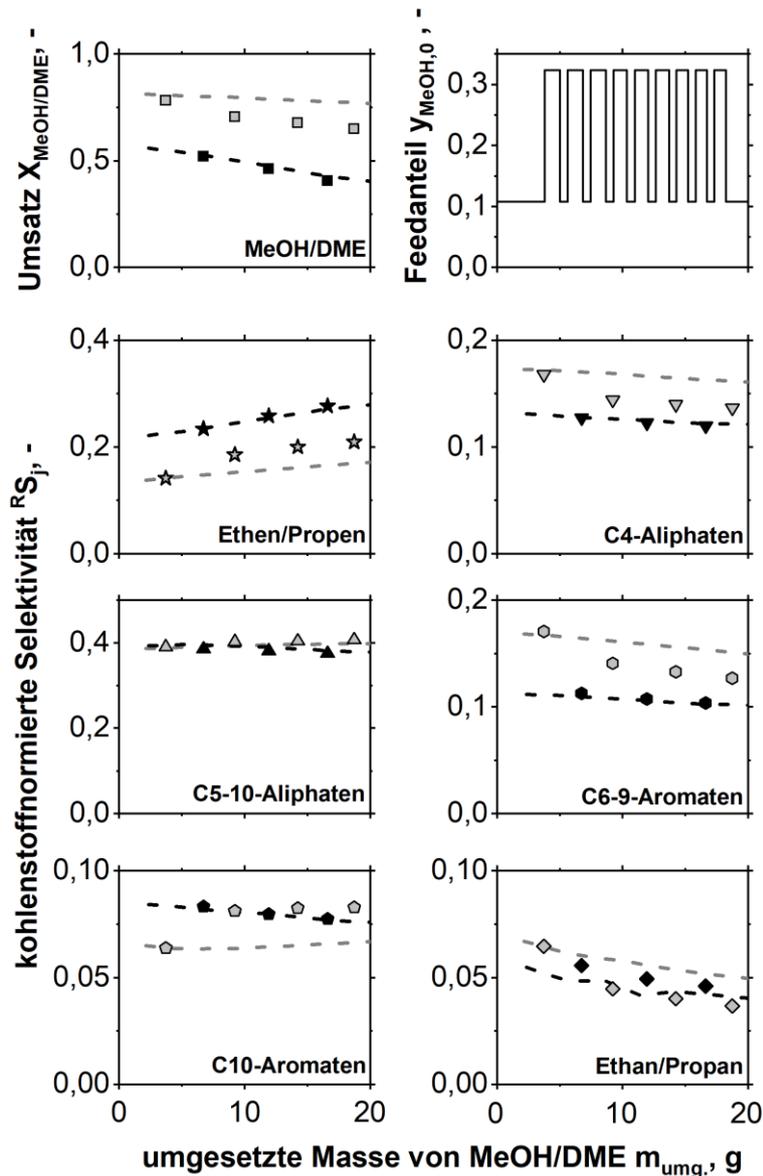


Abbildung 7.4: Umsatz und kohlenstoffnormierte Selektivitäten aller Produktgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von sprunghaften Änderungen der MeOH-Anteile im Feed von 0,108 (hellgrau) auf 0,323 (schwarz) mit einer Zyklendauer von 30 min und den dazugehörigen stationären Referenzmessungen (gestrichelte Linien) bei $T_{DMTG} = 340^{\circ}\text{C}$ und $\tau_{mod} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Die Kinetik müsste somit um eine genauere Beschreibung des KW-Pools erweitert werden, was eine Charakterisierung der KW-Spezies bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen z.B. per TPD benötigen würde.

7.2 Einfluss einer Verweilzeitänderung

7.2.1 Verweilzeiterhöhung

In Abbildung 7.5 ist eine sprunghafte Verweilzeiterhöhung aufgetragen, welche durch eine Volumenstromverringerng erreicht wird.

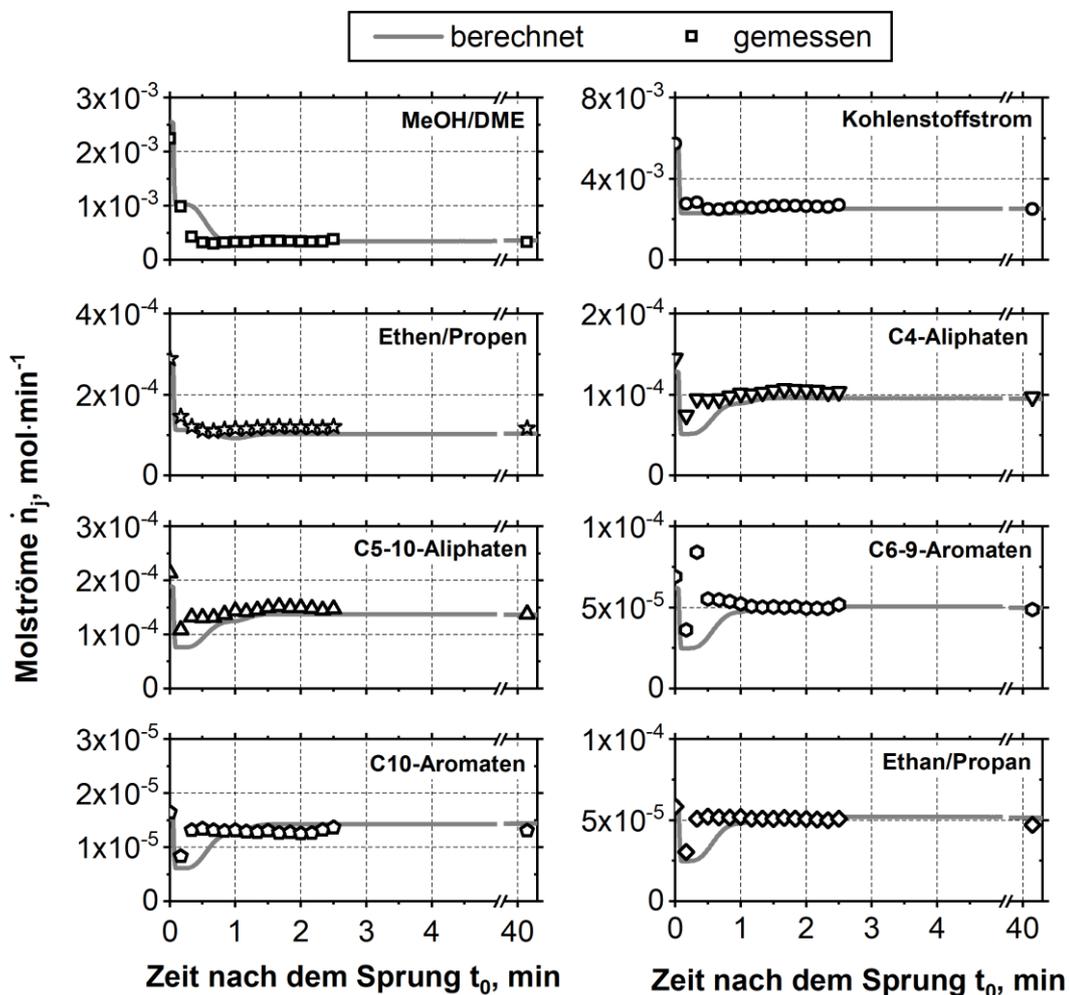


Abbildung 7.5: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten für alle Stoffgruppen nach einer sprunghaften Verweilzeiterhöhung von 132 auf $329 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ bei $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ und $T_{\text{DMTG}} = 350^\circ\text{C}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

Anhand der Systemantworten ist ersichtlich, dass der neue stationäre Zustand nach ungefähr 1 Minute erreicht ist. Das System reagiert somit wesentlich schneller auf eine Verweilzeitänderung als auf eine Konzentrationsänderung. Bevor der stationäre Zustand

erreicht wird kann in einigen Komponenten ein über- und unterschwingendes Verhalten festgestellt werden. Dies kann durch das verwendete Druckhaltegas erklärt werden und dadurch auch über das Anlagenmodell mit stationärer Kinetik beschrieben werden. Das Druckhaltegas stellt sicher, dass immer ein konstanter Druck vor dem Nadelventil herrscht. Somit wird während des Versuchs der Volumenstrom über das Nadelventil konstant gehalten, da nur dann derselbe Druckverlust erzeugt wird. Bei einer sprunghaften Änderung der modifizierten Verweilzeit muss sich das Druckhaltegas ebenso schlagartig ändern. Dadurch wird die Volumenstromänderung direkt an jeder Stelle vor dem Nadelventil umgesetzt, was an den direkt abfallenden Sprungantworten erkennbar ist. Anschließend findet eine weitere Änderung der Systemantworten im Bereich von 0,5-1 Minuten statt. Dies wird durch die Umsatz- und Selektivitätsänderungen infolge der Verweilzeitänderung verursacht. Die Verzögerung dieser Änderungen tritt dadurch auf, dass lediglich die Volumenstromänderung direkt umgesetzt wird. Die Konzentrationsänderung muss hingegen zunächst durch die Anlage transportiert werden. Somit werden die Konzentrationen, welche sich vor der sprunghaften Änderung in der Anlage eingestellt hatten, mit einem verringerten Volumenstrom zur Analytik transportiert. Vor dem Sprung war eine kürzere Verweilzeit eingestellt, weshalb der Umsatz geringer und somit die MeOH/DME Konzentration höher war. Dies erklärt das zunächst überschwingende Verhalten von MeOH/DME. Durch die Verweilzeitänderung steigt anschließend der Umsatz und somit sinkt der Stoffstrom von MeOH/DME im Bereich von 0,5-1 Minute. Ethen/Propen sind die einzigen Produkte, welche mit steigendem Umsatz eine fallende Selektivität aufweisen (Vgl. Kapitel 4). Diese zeigen somit analog zu MeOH/DME ebenfalls ein überschwingendes Verhalten. Alle restlichen Produkte besitzen steigende Selektivitäten mit steigendem Umsatz und haben dementsprechend ein unterschwingendes Verhalten. Das beschriebene Verhalten kann sehr gut von dem entwickelten Anlagenmodell und der stationären Kinetik wiedergegeben werden. Lediglich der dritte Messpunkt bei den C₆₋₉-Aromaten, welcher deutlich überschwingt, kann mit dem Anlagenmodell nicht beschrieben werden. Dieses Verhalten könnte wie bereits im vorherigen Kapitel vermutet wurde auf eine Änderung im KW-Pool zurückzuführen sein, wodurch der Aromatengehalt im Pool reduziert wird.

7.2.2 Verweilzeitverringerung

Es wurde ebenfalls eine Verweilzeitverringerung durchgeführt, welche qualitativ ähnliche Ergebnisse zu der Verweilzeiterhöhung lieferte. Der Versuch ist im Anhang A.16

dargestellt. Das Anpassungsverhalten der Katalyse wird somit bei einer modifizierten Verweilzeitänderung nicht durch die Änderungsrichtung beeinflusst. Generell kann in diesem Fall keine signifikante instationäre Übergangsphase festgestellt werden. Deshalb scheint sich die KW-Pool Zusammensetzung bei einer Verweilzeitänderung weniger stark zu ändern als bei einer Konzentrationsänderung. Dies konnte ebenfalls schon bei den TPD-Messungen in Kapitel 4.3 gezeigt werden. Zudem wird dies über den in der stationären Kinetik definierten Aromatenfüllgrad Θ_1 gestützt. Dieser ändert sich im Falle der durchgeführten Verweilzeitänderung im Mittel lediglich um 0,05, wohingegen bei der durchgeführten Konzentrationsänderung eine Änderung in Θ_1 von 0,15 auftritt und somit ca. das Dreifache beträgt.

7.2.3 Zyklische Änderung der Verweilzeit

Um die Verweilzeitänderung ebenfalls hinsichtlich einer irreversiblen Änderung des KW-Pools zu untersuchen, wurden die Änderungen analog zu Abschnitt 7.1 zyklisch durchgeführt. Dabei wurde der stationäre Zustand zwischen den Wechseln ebenfalls immer erreicht.

In Abbildung 7.6 kann erkannt werden, dass im Falle einer zyklischen Verweilzeitänderung keine signifikanten Unterschiede zwischen den Referenz- und den zyklischen Messpunkten auftreten. Somit zeigt dieses Experiment, dass im Falle einer Verweilzeitänderung keine irreversible Veränderung des KW-Pools stattfindet. Offenbar verändert sich der KW-Pool bei unterschiedlichen Verweilzeiten deutlich weniger als bei einer Konzentrationsänderung.

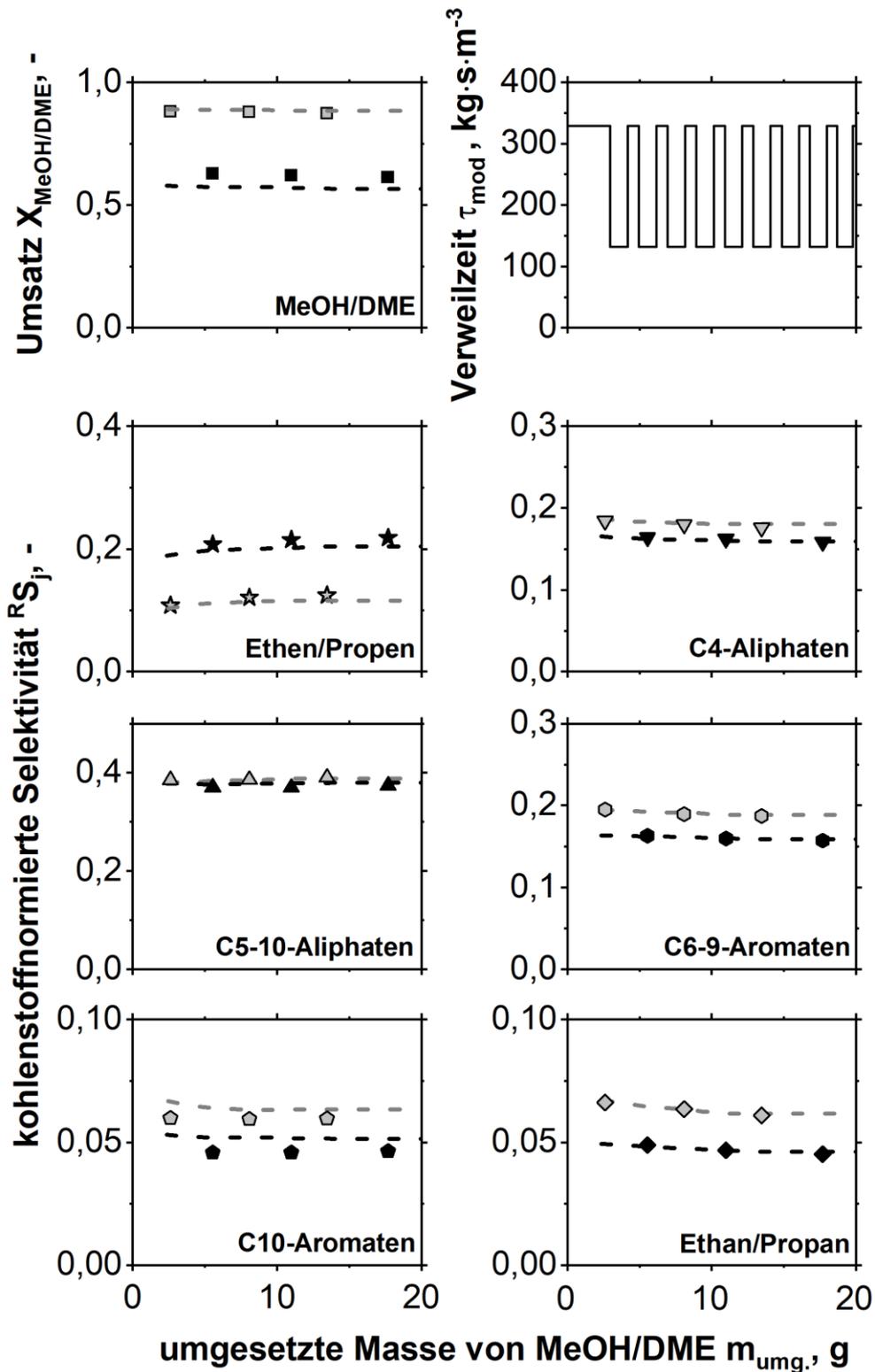


Abbildung 7.6: Umsatz und kohlenstoffnormierte Selektivitäten aller Produktgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von sprunghaften Änderungen in der modifizierten Verweilzeit von 329 (hellgrau) auf 132 (schwarz) $kg \cdot s \cdot m^{-3}$ mit einer Zyklendauer von 30 min und den dazugehörigen stationären Referenzmessungen (gestrichelte Linien) bei $T_{DMTG} = 350^{\circ}C$ $y_{MeOH,0} = 0,108 kg \cdot s \cdot m^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

7.3 Einfluss einer Temperaturänderung

Aus den TPD-Messungen aus Abschnitt 4.3 ist bekannt, dass eine Temperaturänderung einen ähnlich großen Einfluss auf die KW-Pool Zusammensetzung besitzt wie die Konzentrationsänderung. Deshalb könnte bei dieser Art der Änderung ebenfalls eine instationäre Zwischenphase auftreten, weshalb diese nun genauer untersucht werden soll. Die Temperatur in der Reaktionszone kann hierbei nur indirekt über die Heizleistung der elektrischen Widerstandsheizungen eingestellt werden. Somit ist die Änderung nur mit einer begrenzten Änderungsrate möglich. Mit dem verwendeten Anlagenaufbau war gerade eine schnelle Abkühlung schwierig zu realisieren.

7.3.1 Temperaturerhöhung

Die Ergebnisse für eine Temperaturerhöhung sind in Abbildung 7.7 aufgetragen. Hierbei wurde die Temperatur von 340°C auf 360°C erhöht und die in der Reaktionszone gemessene Temperatur ist im linken oberen Diagramm abgebildet. Um die Systemantworten mit dem Anlagenmodell berechnen zu können wurde der gemessene Temperaturverlauf mit einer Zeitfunktion angepasst und ins Anlagenmodell implementiert. Die angepasste Funktion ist ebenfalls im linken oberen Diagramm in grau dargestellt. Die Verläufe zeigen, dass nach einer Totzeit von ca. 2-3 Minuten die Zieltemperatur von 360°C nach ca. 7-8 Minuten erreicht wird. Somit konnte die Änderung relativ schnell durchgeführt werden, allerdings nicht annähernd sprunghaft. Anhand der gemessenen und berechneten Systemantworten ist zu erkennen, dass der experimentelle Verlauf gut über das Anlagenmodell mit stationärer Kinetik beschrieben werden kann. Somit tritt bei dieser Änderung keine erkennbare instationäre Zwischenphase auf, was allerdings auch mit der limitierten Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur begründet sein könnte. Zudem konnte in Kapitel 7.1 festgestellt werden, dass eine instationäre Zwischenphase lediglich bei einer Erhöhung des Aromatengehalts im KW-Pool auftritt. Eine Temperaturerhöhung führt gemäß dem thermodynamischen Gleichgewicht der Dealkylierung zu einer Verringerung des Aromatengehalts im KW-Pool. Somit müsste eine Temperaturverringerung, welche ebenfalls eine Erhöhung des Aromatengehalts bewirkt ähnliche Ergebnisse wie in Kapitel 7.1 liefern.

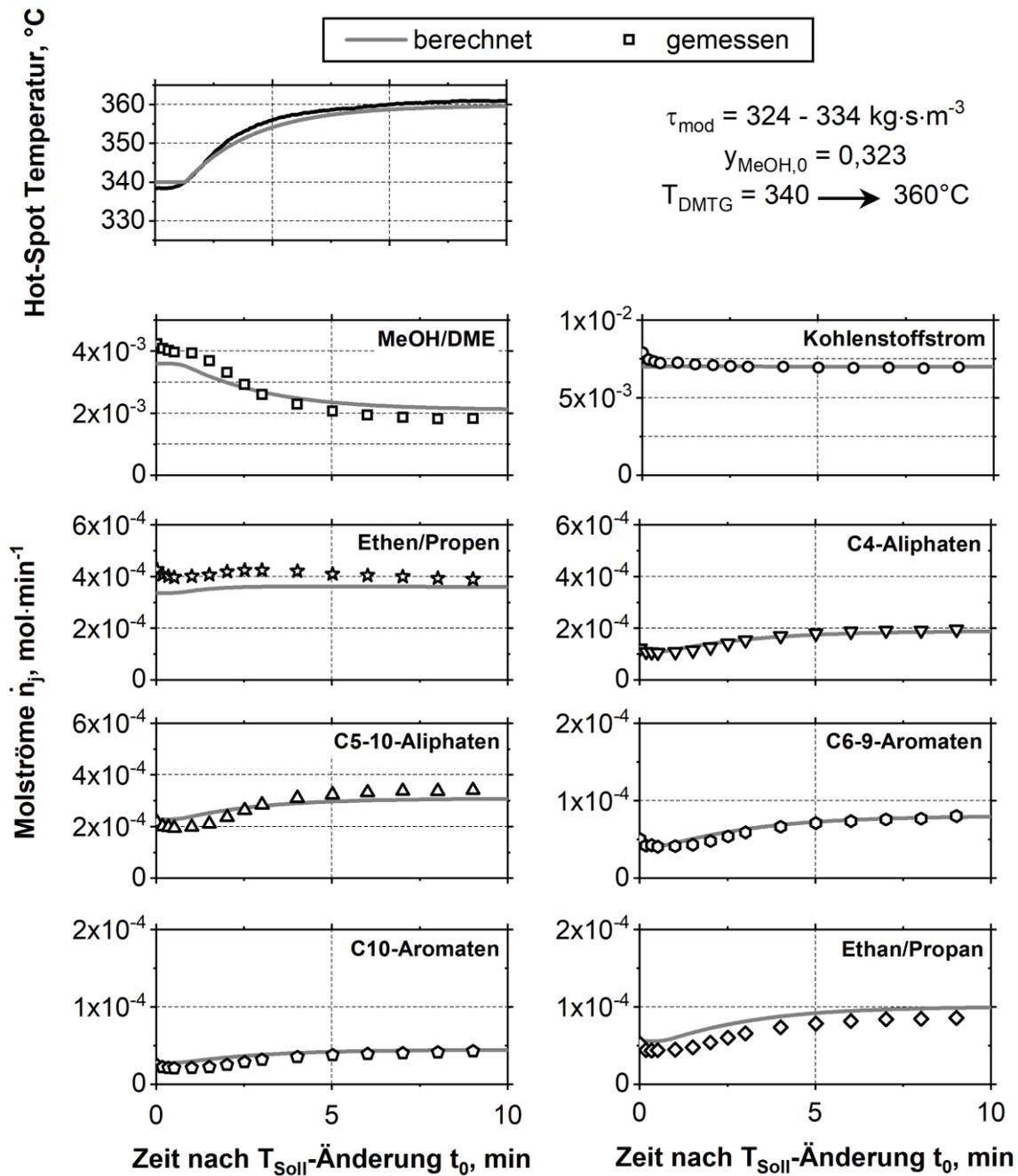


Abbildung 7.7: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten für alle Stoffgruppen nach einer Änderung der DMTG-Reaktortemperatur von 340°C auf 360°C bei $y_{\text{MeOH},0} = 0,323$ und $\tau_{\text{mod}} = 324\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$.

7.3.2 Temperaturverringering

In Abbildung 7.8 ist eine Temperaturverringering aufgetragen, welche nach ca. 15 min abgeschlossen und somit deutlich langsamer als die Temperaturerhöhung ist. Die gemessenen und die berechneten Verläufe zeigen eine gute Übereinstimmung. Das leichte Abweichen in den Edukten MeOH/DME ist durch die Anpassungsgenauigkeit der stationären Kinetik erklärbar. Die Temperaturverringering in diesem Fall führt somit zu keiner

instationären Zwischenphase, was durch die begrenzte Abkühlgeschwindigkeit oder die Art der durchgeführten Änderung begründet sein kann. Bei einer schnelleren Änderung der Temperatur kann das Auftreten einer instationären Zwischenphase somit nicht ausgeschlossen werden.

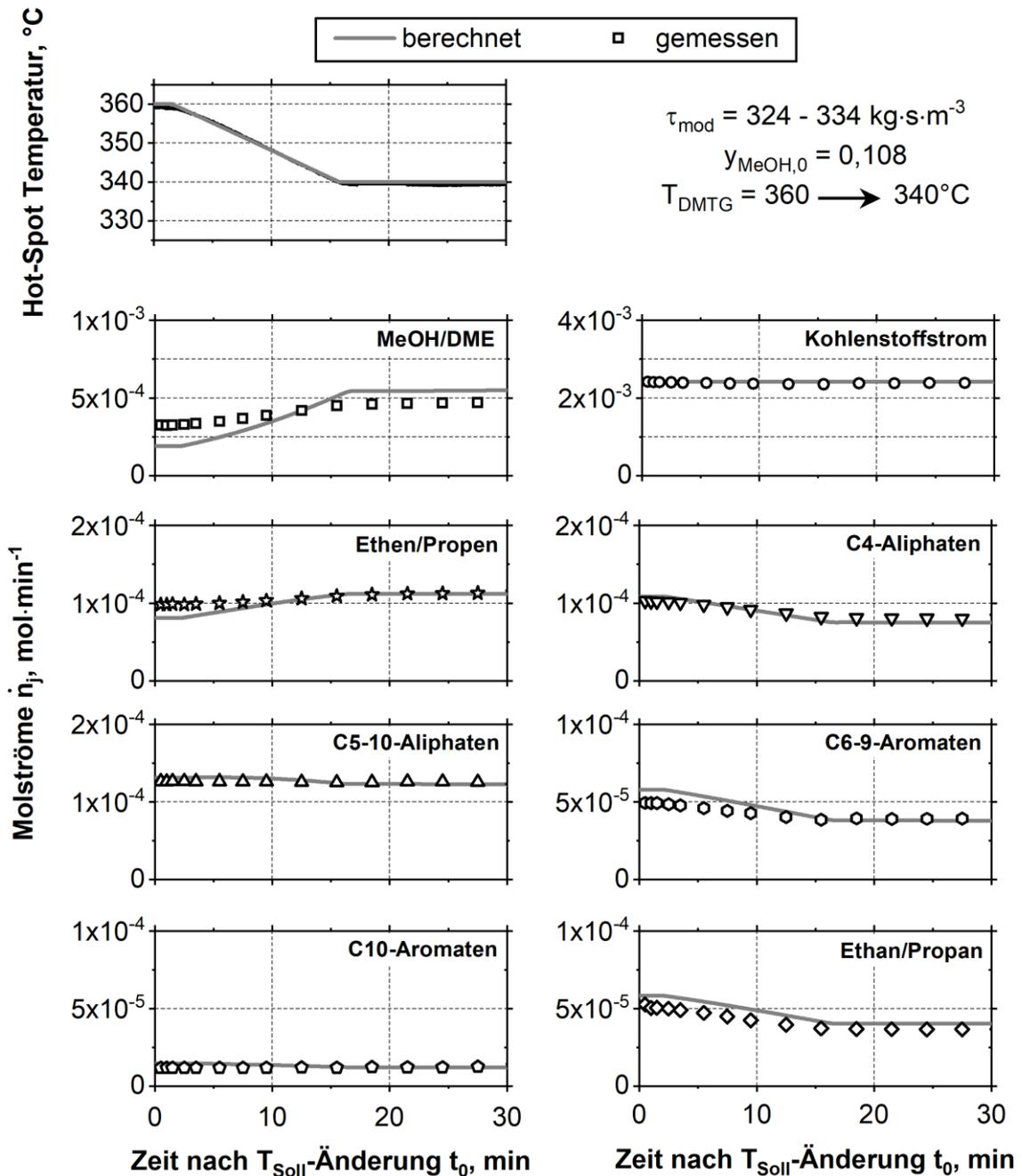


Abbildung 7.8: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten für alle Stoffgruppen nach einer Änderung der DMTG-Reaktortemperatur von 360°C auf 340°C bei $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ und $\tau_{\text{mod}} = 324\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$.

8 Instationäre Versuche unter angenäherten adiabaten Bedingungen

Zusätzlich zum isothermen Betrieb soll im Folgenden ein angenäherter adiabatischer Betrieb betrachtet werden, da dieser für die Anwendung als realitätsnaher angesehen wird. Die Besonderheit dieser Betriebsweise ist, dass im Vergleich zu Kapitel 7 bei einer Konzentrations- bzw. Verweilzeitänderung ebenfalls eine Änderung der Temperatur in der Reaktionszone hervorgerufen wird. In Kapitel 7 wurde explizit versucht nur eine einzelne Änderung hinsichtlich des instationären Verhaltens zu untersuchen. Nun sollen somit gezielt überlagerte Änderungen des MeOH-Anteils im Feed oder der modifizierten Verweilzeit mit der Temperatur untersucht werden und potentielle gegenseitige Einflüsse auf die Systemantwort ermittelt werden.

Um im Folgenden den zeitlichen Verlauf der Temperatur im Katalysatorbett übersichtlich darstellen zu können wird ein einzelner axialer Punkt, die Hot-Spot Temperatur, in den folgenden Abbildungen aufgetragen. Die grauen Linien stellen die berechneten und die schwarzen Punkte die experimentell gemessenen Werte dar.

8.1 Einfluss einer Konzentrationsänderung

8.1.1 Konzentrationserhöhung

Zunächst wird die Systemantwort auf eine sprunghafte Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed untersucht. Unter isothermen Bedingungen (vgl. Abschnitt 7.1.1) wurde eine instationäre Übergangsphase mit einer Dauer von bis zu 30 min beobachtet. In Abbildung 8.1 sind die Ergebnisse des entsprechenden Versuchs unter angenäherten adiabaten Bedingungen dargestellt.

Der zeitliche Verlauf der Temperatur kann durch das Anlagenmodell qualitativ abgebildet werden. Die Abweichung der gemessenen und der berechneten Temperatur liegt bei $< 5^{\circ}\text{C}$ und kann über die getroffenen Annahmen in den Energiebilanzen als auch über die Genauigkeit der stationären Kinetik erklärt werden. Sämtliche gemessenen und berechneten Stoffströme erreichen schnell nach der sprunghaften Änderung ihren stationären Wert, und die Abweichungen zwischen Berechnung und Messungen treten hauptsächlich

8 Instationäre Versuche unter angenäherten adiabaten Bedingungen

in den stationären Zuständen vor oder nach der sprunghaften Änderung auf. Diese Abweichungen sind allerdings maßgeblich durch die Abweichungen der modellierter Temperatur von bis zu 5°C zu erklären.

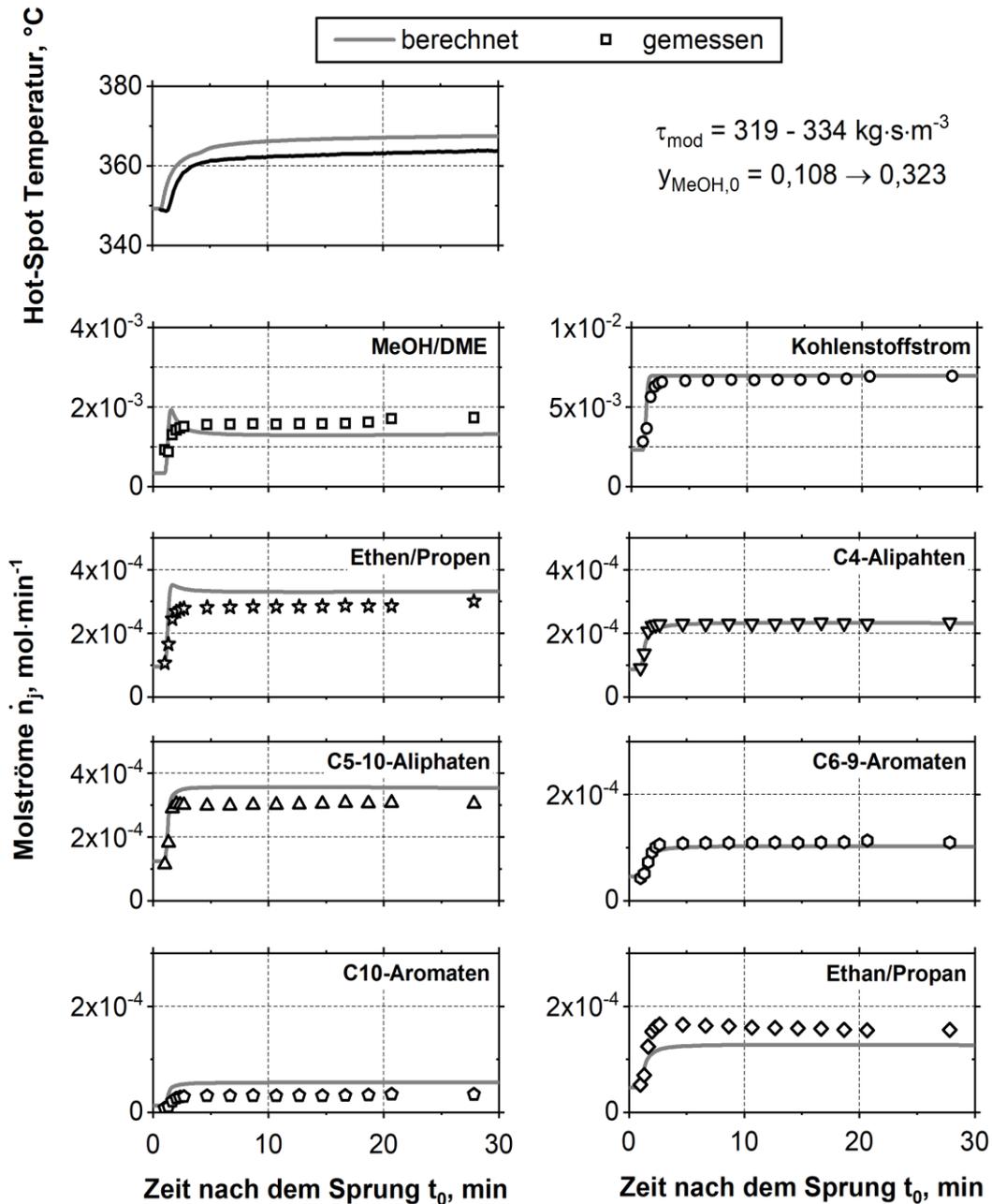


Abbildung 8.1: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach der ersten sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $\tau_{mod} = 319-334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$.

Die modellierten Stoffströme von MeOH/DME und Ethen/Propen weisen ein leichtes Überschwingen kurz nach der sprunghaften Änderung auf, welches in den gemessenen Verläufen nicht zu erkennen ist. Das Überschwingen der Stoffströme im Modell wird durch die Trägheit des Katalysatorbettes verursacht, welches zunächst auf die jeweilige

Reaktionstemperatur gebracht werden muss. Die Reaktionstemperatur im Experiment passt sich allerdings langsamer an die neuen Bedingungen an als dies im Anlagenmodell der Fall ist, weshalb ebenfalls ein Überschwingen in den gemessenen Stoffströmen auftreten müsste. Somit kann der Unterschied zwischen der berechneten und gemessenen Systemantwort auf eine transiente Zwischenphase hindeuten, welche durch einen zwischenzeitlichen höheren Umsatz an MeOH/DME aufgrund des höheren Olefingehalts im KW-Pool gekennzeichnet ist (siehe Kapitel 7.1.1). Allerdings muss die transiente Zwischenphase in diesem Versuch wesentlich geringer ausgeprägt sein als dies unter isothermen Bedingungen der Fall war, da die Temperatur in der Reaktionszone nach ca. 5 min ihren Endwert nahezu erreicht hat. Im isothermen Fall dauerte die transiente Zwischenphase ca. 30 min, weshalb trotz der Trägheit der Temperaturänderung ein ausgeprägtes Über- und Unterschwingen von einigen Komponenten erkennbar sein müsste. Der gemessene Verlauf kann hingegen gut von den berechneten Werten beschrieben werden, was für ein schnelles Erreichen des neuen stationären Zustands spricht. Dies weist somit einen deutlichen Unterschied zu den isothermen Versuchen auf. Bei der Betrachtung des Aromatenfüllgrads Θ_1 , welcher an das thermodynamische Gleichgewicht der Aromaten-Dealkylierung gekoppelt ist, kann erkannt werden, dass eine Konzentrationserhöhung zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zu höher alkylierten Aromaten und somit zu einem generell höheren Aromatengehalt im KW-Pool führt. Eine Temperaturerhöhung hingegen verschiebt das Gleichgewicht hin zum Abspalten von niederen Olefinen und somit zu mehr niedrig alkylierten Aromaten, was gleichzeitig zu einem niedrigeren Aromatengehalt im KW-Pool führt (siehe Kapitel 5.1). Durch die gegenläufigen Effekte von Konzentration und Temperatur ist die KW-Pool Zusammensetzung vor und nach der sprunghaften Änderung wesentlich ähnlicher als dies noch unter isothermen Bedingungen der Fall war. Somit ist es wahrscheinlich, dass es dadurch zu einer deutlich kürzeren transienten Anpassungsphase kommt. Dies kann ebenso durch TPD-Messungen von Ausbaukatalysatoren in Abbildung A 17.3 im Anhang bestätigt werden. Hierfür wurde ein Katalysator bei gleicher Versuchsführung wie in Abbildung 8.1 vor und nach der sprunghaften Änderung ausgebaut und mittels TPD analysiert. Die Desorptionsraten zeigen, dass die KW-Pool-Spezies unter angenäherten adiabaten Bedingungen wesentlich ähnlicher sind als noch unter isothermen Bedingungen (vgl. Abbildung 4.5). Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass eine höhere Temperatur eine schnellere Anpassung des KW-Pool an den Gleichgewichtszustand verursacht und somit die zuvor beschriebenen Einflüsse überlagern kann. Bei der zweiten Durchführung dieser Änderung in einem zyklischen Experiment konnte erwartungsgemäß keine transiente Zwischenphase detektiert werden.

8.1.2 Konzentrationsverringering

In Abbildung 8.2 ist eine Konzentrationsverringering unter angenäherten adiabatischen Bedingungen aufgetragen. Der zeitliche Verlauf der Temperatur kann auch in diesem Versuch durch das Anlagenmodell qualitativ abgebildet werden und die Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Temperatur werden über die getroffenen Annahmen in den Energiebilanzen als auch über die Genauigkeit der stationären Kinetik verursacht. Die Stoffströme der einzelnen Komponenten können sehr gut mittels des Anlagenmodells und der stationären Kinetik beschrieben werden, weshalb unter diesen Bedingungen keine langanhaltende instationäre Formierungsphase im Zeolithen erkannt werden kann. Somit tritt bei einer Konzentrationsverringering analog zur isothermen Versuchsdurchführung keine transiente Formierungsphase im Zeolithen auf (vgl. Kapitel 7.1.2).

Erwähnenswert ist, dass eine Temperaturverringering einen starken Einfluss auf den Aromatengehalt im KW-Pool besitzt, weshalb bei der Untersuchung der Temperaturänderung in Abschnitt 7.3. bereits mit einer transienten Zwischenphase gerechnet wurde. Allerdings konnte eine solche Zwischenphase dort aufgrund der möglicherweise zu langsamen Temperaturänderung nicht festgestellt werden. Bei der Konzentrationsverringering unter angenäherten adiabatischen Bedingungen findet parallel ebenfalls eine Verringering der Temperatur statt, welche wesentlich schneller verläuft als in Abschnitt 7.3.. Bei einer Konzentrationsverringering unter isothermen Bedingungen ist keine instationäre Zwischenphase aufgetreten, weshalb eine Überlagerung der Konzentrations- und Temperaturverringering durch die schnellere Temperaturänderung in diesem Versuch zu einer solchen Phase hätte führen können, was allerdings nicht der Fall ist. Dies kann, wie bereits im vorherigen Abschnitt 8.1.1 erläutert, durch die gegenläufigen Effekte von Konzentration und Temperatur auf die KW-Pool Zusammensetzung begründet werden, da die Änderung des KW-Pools aufgrund der gegenläufigen Effekte vor und nach der sprunghaften Änderung relativ gering ist.

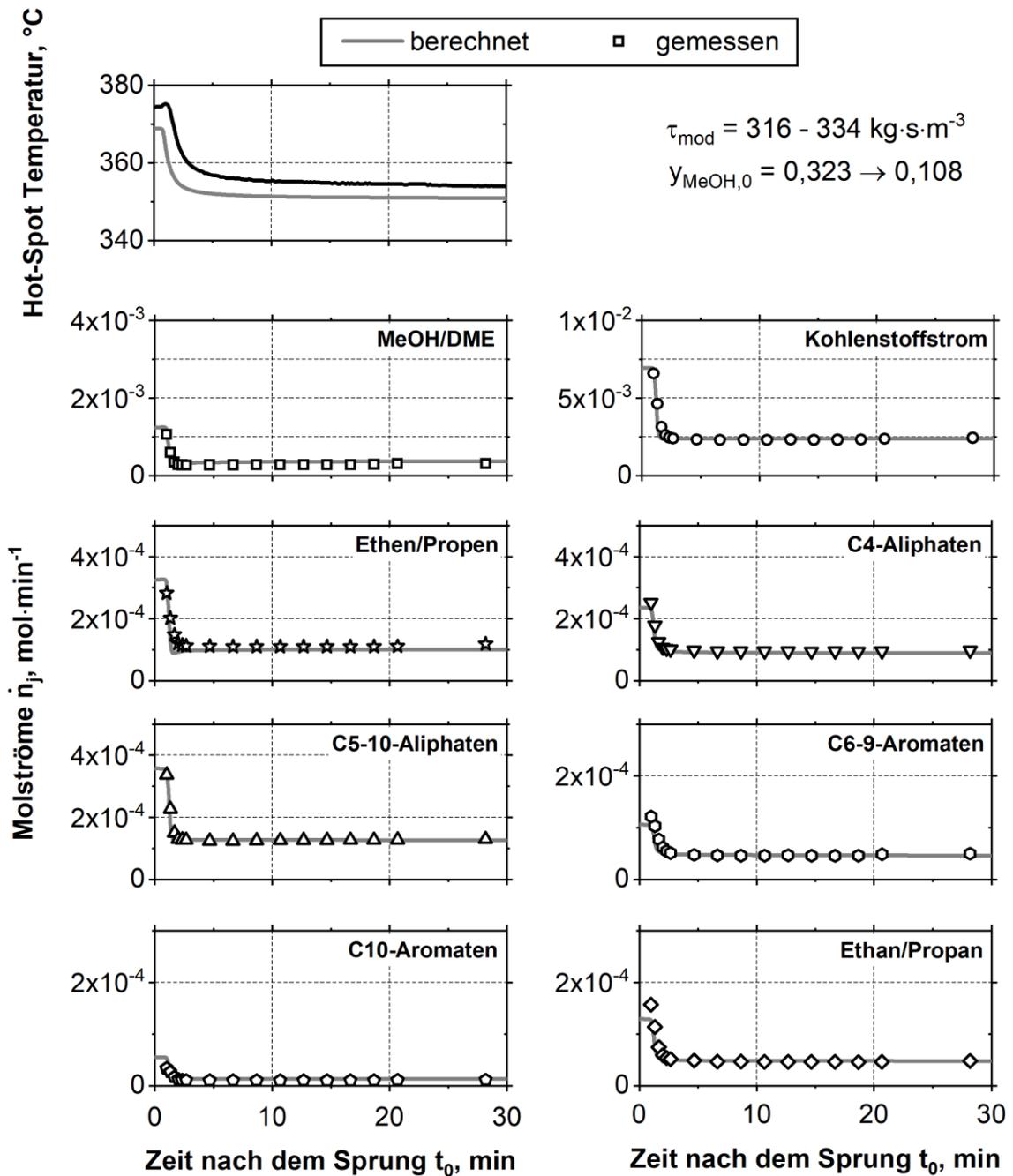


Abbildung 8.2: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach der ersten sprunghaften Verringerung des MeOH-Anteils im Feed von 0,323 auf 0,108 bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $\tau_{\text{mod}} = 316\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$.

8.1.3 Zyklische Änderung der Konzentration

Neben den Einzelsprungänderungen wurden ebenfalls zyklisch Änderungen untersucht. In Abbildung 8.3 ist der Versuch mit der kürzesten Zyklusdauer von 2 min dargestellt.

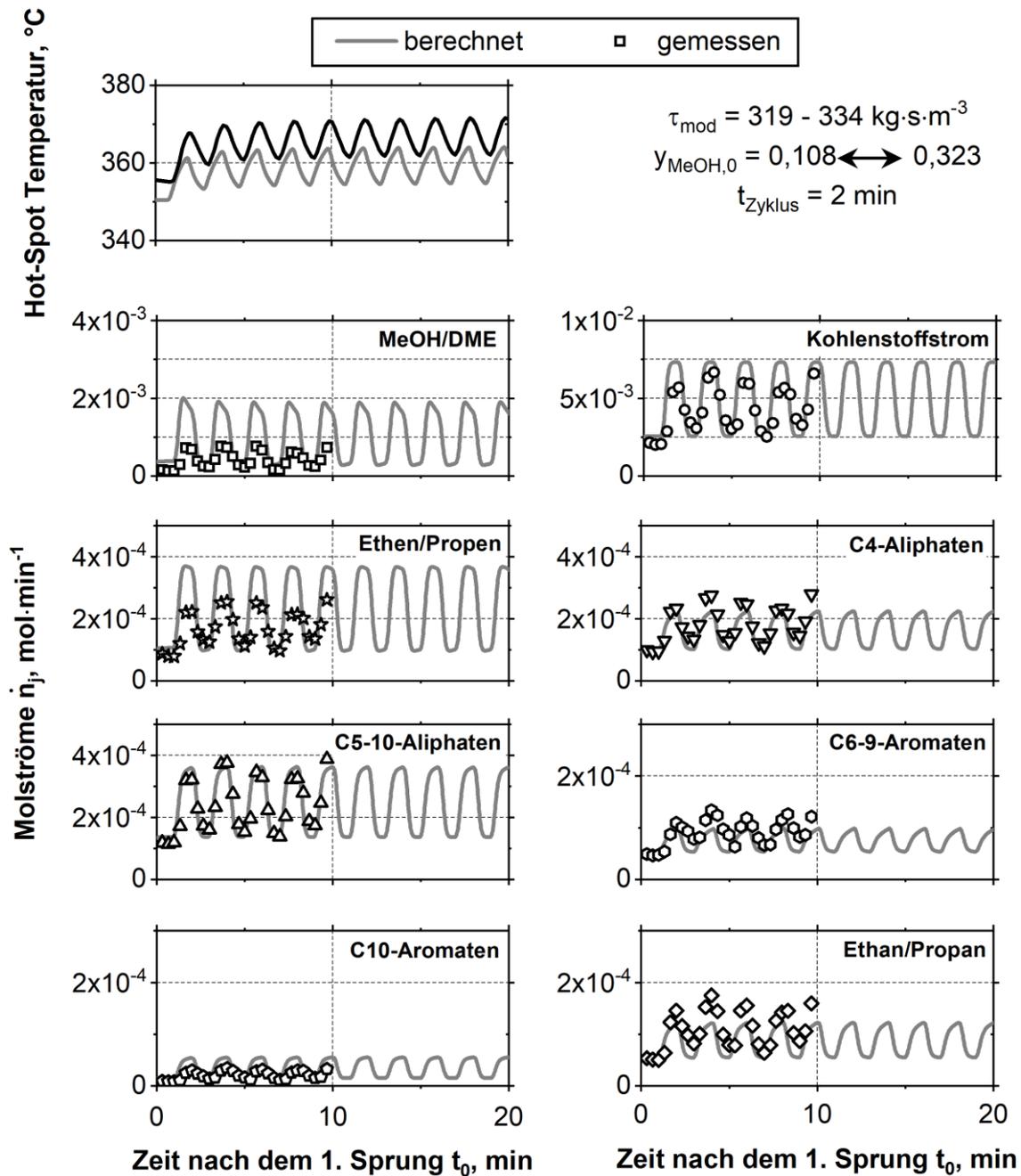


Abbildung 8.3: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von 2 min der sprunghaften Änderung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $\tau_{mod} = 319-334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$.

Die Temperatur in der Reaktionszone ändert sich periodisch gemäß den Konzentrationsänderungen im Feed und der dadurch verursachten unterschiedlichen Wärmefreisetzung in der Reaktionszone. Die Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Hot-Spot Temperatur werden durch die Abweichungen in der Modellierung und der Anpassungsgenauigkeit der Kinetik verursacht. Der Versuch wurde länger durchgeführt als in Abbildung 8.3 dargestellt, um ein potentiell Aufschwingen der Temperatur bei

zyklischer Fahrweise zu untersuchen. Dabei konnte auch bei einer längeren Versuchsdauer von 120 min kein Aufschwingen der Reaktortemperatur beobachtet werden, was zeigt, dass die Temperatur eine schnelle Anpassung an die aufgegebenen Änderungen besitzt.

Alle gemessenen Komponenten besitzen analog zur Temperatur eine schnelle Anpassung an die aufgegebenen Konzentrationsänderungen im Feed und können gut vom Anlagenmodell und der stationären Kinetik beschrieben werden. Der relative große Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Stoffströmen bei den Edukten MeOH/DME sowie bei Ethen/Propen kann durch die abweichende Temperatur im Modell erklärt werden. Zudem besitzen die einzelnen gemessenen Komponenten eine leicht unterschiedliche Antwortzeit auf die aufgegebenen Änderungen. Hierbei gibt es eine logische Verbindung zwischen der Antwortzeit und der Position der Komponenten im Reaktionsnetz. So reagieren die Olefine, welche zuerst gebildet werden, dynamischer als die in der Reaktionskette später gebildeten Aromaten. Die Reihenfolge in der Antwortzeit von schnell nach langsam stellt sich folgendermaßen dar: MeOH/DME, Ethen/Propen, C₄-Aliphaten, C₅₋₁₀-Aliphaten, C₆₋₉-Aromaten, Ethan/Propan, C₁₀-Aromaten. Durch die leichte Verschiebung der Antwortzeiten der einzelnen Komponenten ist es möglich, dass bei manchen Komponenten das Maximum gemessen wurde während bei anderen Komponenten noch ein steigender oder fallender Verlauf vorlag. Dies könnte zum Beispiel bei MeOH/DME und Ethen/Propen der Fall sein, wo eventuell der maximale Wert durch die Messauflösung nicht detektiert wurde.

8.2 Einfluss der Verweilzeitänderung

8.2.1 Erhöhung bzw. Verringerung der Verweilzeit

In Abbildung 8.4 ist eine sprunghafte Verringerung der Verweilzeit aufgetragen. Die berechnete Temperatur beschreibt auch hier den gemessenen Temperaturverlauf qualitativ gut. Erwähnenswert ist, dass sich im Falle der Verweilzeitänderung die Temperatur in der Reaktionszone ebenfalls direkt ohne Totzeit ändert. Dies liegt daran, dass die Verweilzeitänderung direkt umgesetzt wird und somit ebenfalls direkt für eine Umsatzänderung sorgt. Die Stoffströme weisen lediglich eine sehr kurze Totzeit auf und haben anschließend ein Über- und Unterschwingen, welches bereits in Kapitel 7.2.1 unter isothermen Bedingungen erläutert wurde. Generell reagieren die DMTG-Reaktionen wie unter isothermen Bedingungen sehr schnell auf eine Verweilzeitänderung. Die angenäherte

adiabate Versuchsführung verursacht somit keine instationären Formierungsphase im Zeolithen und der neue stationäre Betriebspunkt kann nach nur 1 Minute erreicht werden. Im Vergleich zu den Versuchen unter isothermen Bedingungen steigen die Stoffströme nach ca. 1 min weiter leicht an, da die Temperatur sich in der Reaktionszone aufgrund des Betriebspunktwechsels noch ändert. Der relativ große Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Werten in MeOH/DME wird durch die im Modell unterschätzte Temperatur verursacht. Dies führt zu einem niedrigeren berechneten Umsatz und somit zu höheren MeOH/DME Stoffströmen. Bei einer Verweilzeiterhöhung, welche im Anhang in Abbildung A 17.2 dargestellt ist, kann ebenfalls keine instationäre Formierungsphase im Zeolithen festgestellt werden.

8.2.2 Zyklische Änderung der Verweilzeit

Die Verweilzeitänderungen wurden ebenfalls in einer zyklischen Abfolge von 2 min wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Der DMTG Prozess reagiert auch in diesem Fall sehr schnell auf die aufgegebenen Änderungen. Die Systemantwort wird lediglich durch die Rückvermischungscharakteristik der Laboranlage und der Temperaturänderung in der Reaktionszone beeinflusst. Aus diesem Grund können die gemessenen Stoffströme gut vom Anlagenmodell beschrieben werden, da dies die Rückvermischungscharakteristik und die Temperaturänderungen in der Reaktionszone berücksichtigt. Die leichten Abweichungen in den gemessenen und berechneten Verläufen können maßgeblich durch die abweichenden Temperaturen in der Reaktionszone zwischen Modell und Experiment begründet werden.

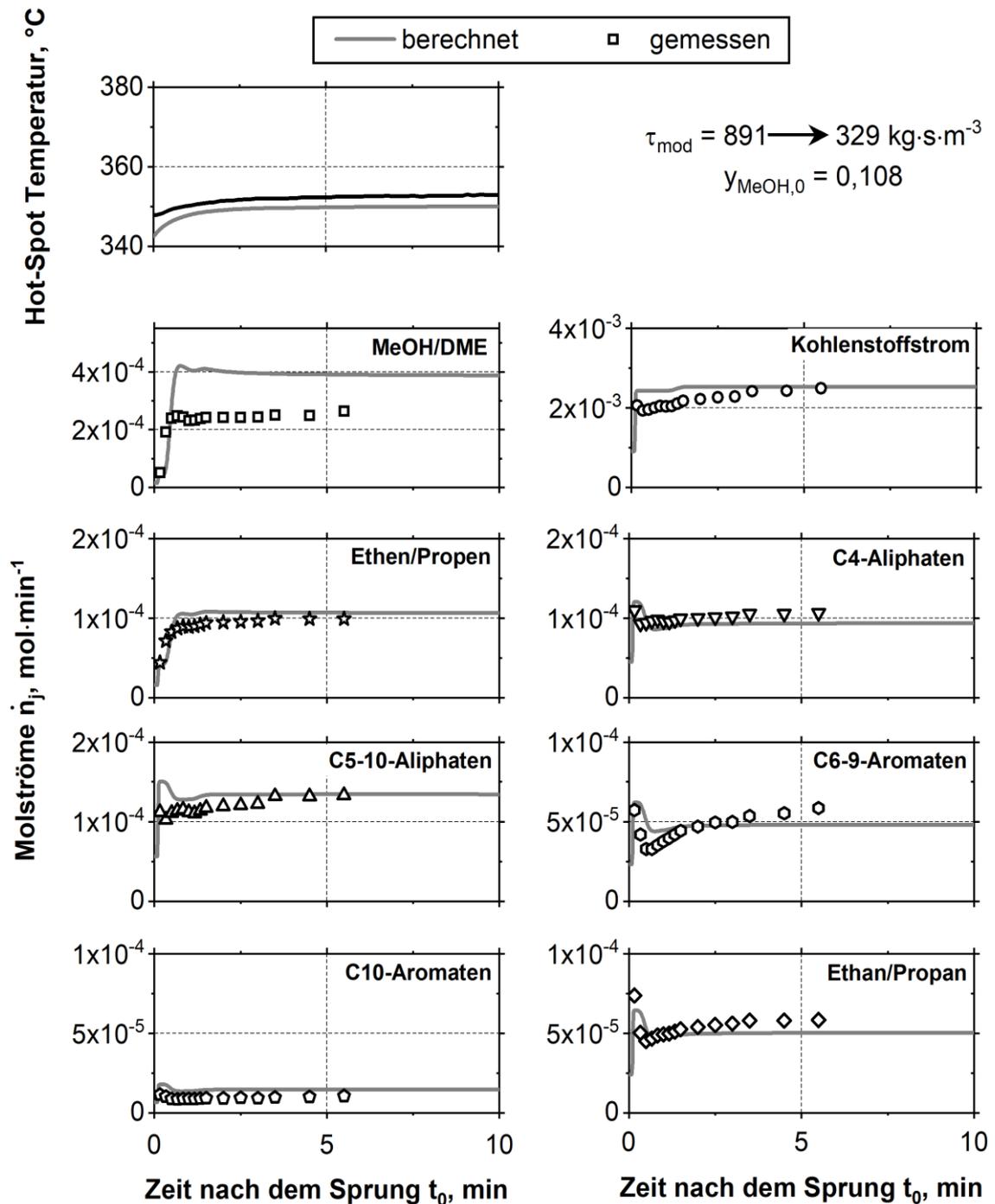


Abbildung 8.4: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen einer sprunghaften Verringerung der modifizierten Verweilzeit von 891 auf $329 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $Y_{\text{MeOH},0} = 0,108$.

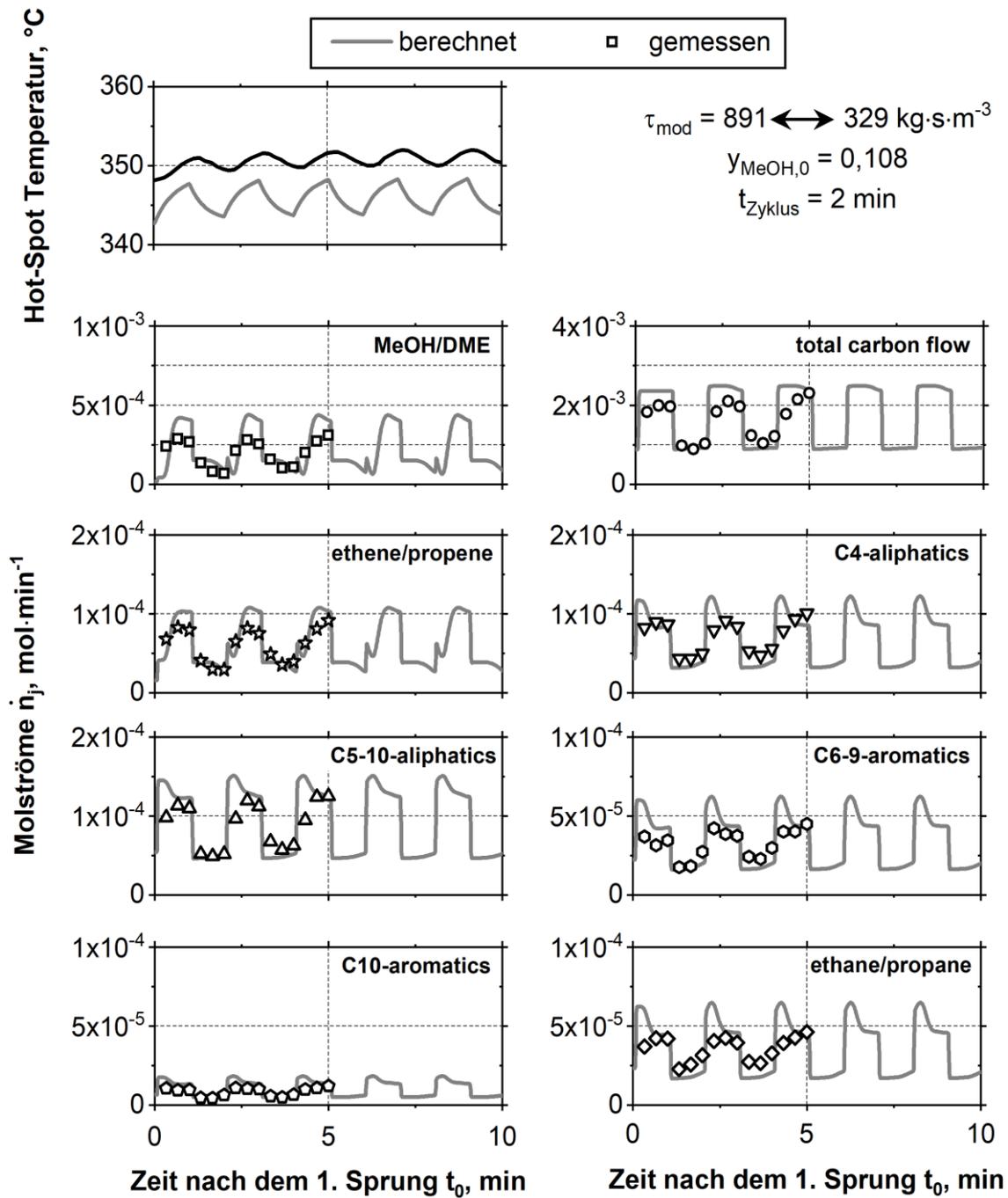


Abbildung 8.5: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von 2 min der sprunghaften Änderung der modifizierten Verweilzeit von 891 auf 329 kg·s·m⁻³ bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Erreichung der Ziele des Pariser Klimaabkommens muss der effektive CO₂-Ausstoß sukzessive reduziert und bis 2050 sogar komplett eliminiert werden [1], weshalb eine intensivierete Nutzung der erneuerbaren Energien unabdingbar ist. Somit müssen zukünftig Speichermöglichkeiten für die fluktuierend erzeugte Energie zur Verfügung stehen, um eine kontinuierliche Energieversorgung sicherzustellen. Kohlenwasserstoffe sind hierbei aufgrund ihrer sehr guten Langzeitspeichereigenschaften, der bereits vorhandenen Infrastruktur sowie der großen speicherbaren Energiemengen attraktiv. Durch den Einsatz von Wasserstoff, welcher z.B. mittels Elektrolyse erneuerbar erzeugt werden kann, sowie einer regenerativen Kohlenstoffquelle (CO₂, Biomasse) können über den Zwischenschritt Methanol und Dimethylether flüssige Kohlenwasserstoffe im Benzinbereich über den DMTG-Prozess (**D**imethylether/**M**ethanol-**t**o-**G**asoline) klimaneutral erzeugt werden. Der DMTG-Prozess wird hierbei typischerweise am Zeolithen ZSM-5 bei Temperaturen zwischen 350-410°C sowie Drücken von 20 bar durchgeführt [11]. Durch die Kopplung des Stromsektors mit den Sektoren von Wärme und Mobilität könnte dieser Weg bereits heute zu einer Reduktion des Mineralölverbrauchs beitragen und zudem helfen die Versorgung in allen Bereichen auch zukünftig sicherzustellen. Bei einer direkten Kopplung der Benzinsynthese an erneuerbare Energien muss diese ebenfalls auf Lastschwankungen reagieren können, wenn auf kostenintensive Wasserstoffpufferspeicher verzichtet werden soll [8]. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Benzinsynthese über den DMTG-Prozess bei Lastwechseln (Verweilzeit, Feed-Konzentration und Temperatur) untersucht, um somit zu beurteilen, ob die Benzinsynthese für eine instationäre Betriebsweise geeignet ist.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten reaktionstechnischen Messungen wurde analog zur industriellen Anwendung Methanol als Ausgangsstoff verwendet, welches an γ -Al₂O₃-Kontakten im DME-Vorreaktor zu einem Gleichgewichtsgemisch aus MeOH, DME und Wasser umgesetzt wurde. Die anschließende Benzinsynthese fand an H-ZSM-5/ γ -Aluminiumoxid-Kontakten im nachgeschalteten DMTG-Reaktor statt. Beide Katalysatorkontakte wurden mittels Extrusion hergestellt [126]. Die Untersuchungen in dieser Arbeit können dabei in die folgende Abschnitte unterteilt werden:

- Kinetische Untersuchungen der DMTG-Reaktionen an zwei in Serie geschalteten kontinuierlich betriebenen Rohrreaktoren (DME-Vorreaktor, DMTG-Reaktor) unter stationären sowie isothermen Bedingungen.
- Erstellung eines Kinetikmodells, welches mittels eines Reaktionsnetzes die Abreaktion von MeOH/DME sowie die Bildung von sechs Produktgruppen bei stationären Bedingungen beschreiben kann.
- Erstellung eines mathematischen Modells der Laboranlage, welches die Systemantwort der Laboranlage abbildet, in der die katalytischen Prozesse im Zeolithen ohne Verzögerungen auf die neuen Betriebsbedingungen reagieren.
- Reaktionstechnische Untersuchungen bei instationärer Betriebsweise der Benzinsynthese anhand von definierten sprunghaften / schnellen Änderungen in relevanten Prozessgrößen (Verweilzeit, Feed-Konzentration und Temperatur) unter isothermen / angenäherten adiabaten Bedingungen.
- Modellgestützte Auswertung der Messergebnisse bei instationärer Betriebsweise der Benzinsynthese mit Hilfe des erstellten mathematischen Modells der Laboranlage zur Identifizierung instationärer Formierungsphasen im Zeolith-Katalysator.

Für die Erstellung der Kinetik wurden Messungen im stationären Betrieb durchgeführt, wobei die Temperatur (340°C; 350°C; 360°C), der Anteil an Methanol im Feed (0,108; 0,215; 0,323) und die modifizierte Verweilzeit (43-891 kg·s/m³) variiert wurden. Der Druck betrug in der kompletten Arbeit konstant 10 bar. Über einen autokatalytischen Aromaten- und Olefinzyklus werden im Zeolithen durch Spalt-, Methylierungs-, Hydridtransfer und Ringschlussreaktionen der Olefine sowie Methylierung und Dealkylierung von Aromaten, Kohlenwasserstoffe erzeugt [18][35,36]. Bei niedrigen Umsätzen konnten vorwiegend Methylierungsreaktionen von niederen Olefinen beobachtet werden. Mit steigendem Umsatz sinkt die Eduktkonzentration und die mittlere Kettenlänge der Olefine nimmt zu, weshalb im weiteren Reaktionsverlauf ein Wechsel in den dominierenden Reaktionen von Methylierungs- zu Ringschluss- und Spaltreaktionen stattfindet. Mit längerer Standzeit des Zeolith-Katalysators kommt es aufgrund von Koksablagerungen und der Bildung von reaktionsträgen Molekülen zu einer Deaktivierung.[16] Der ZSM-5 hat die Besonderheit Hohlräume in den Kreuzungspunkten der Poren zu besitzen, welche größere Abmaße haben als die Poren selbst. Somit werden im Zeolithen Moleküle gebildet, die diesen nicht verlassen und aufgrund ihrer Größe im Zeolithen äußerst reaktionsträge sein können. Den

C_{10} -Aromaten konnte hierbei eine Schlüsselrolle zugeordnet werden, da diese die größtmöglichen Moleküle darstellen, die den H-ZSM-5 noch verlassen können und somit als Indikator für reaktionsträge Aromaten im Inneren des Zeolithen dienen. Durch die Erhöhung des MeOH-Anteils wurden sämtliche Methylierungsreaktionen beschleunigt, wohingegen eine Erhöhung der Temperatur zu einer verhältnismäßig höheren Beschleunigung aller restlichen Reaktionen führte. Bei einem hohen MeOH-Anteil konnten folglich hohe Selektivitäten zu langkettigen Aliphaten festgestellt werden. Auf die Aromaten zeigte der MeOH-Anteil einen gegensätzlicher Einfluss. Während die C_{6-9} -Aromaten sinkende Selektivitäten mit steigendem MeOH-Anteil zeigten, konnte bei den C_{10} -Aromaten mit steigendem MeOH-Anteil eine ebenfalls steigende Selektivität beobachtet werden. Dies erklärt sich dadurch, dass die C_{6-9} -Aromaten über den Ringschluss von langkettigen Olefinen gebildet werden und somit nicht direkt an eine Methylierungsreaktion gekoppelt sind. Die C_{10} -Aromaten müssen gemäß der steigenden Selektivität mit hohem MeOH-Anteil aus einer anschließenden Methylierung der niedrig alkylierten C_{6-9} -Aromaten gebildet werden. Somit wurden bei einem höheren MeOH-Anteil ebenfalls verstärkt C_{10+} -Aromaten im Zeolithen gebildet, welche aufgrund ihrer Größe reaktionsträge sind und somit zu sinkenden Reaktionsraten von MeOH/DME führten. Dies zeigte sich ebenfalls in einer über alle Teilreaktionen gemittelten Reaktionsordnung in MeOH/DME von kleiner eins. Zudem bewirkte die fortwährende Bildung der C_{10+} -Aromaten mit steigender Laufzeit eine Deaktivierung des Katalysators. Die Erhöhung der Temperatur sorgte hingegen für die vermehrte Bildung kurzkettiger Olefine aus der Spaltung langkettiger Olefine sowie der Abspaltung von Ethen/Propen von den Aromaten. Durch die vermehrte Anzahl an Spaltreaktionen wurden ebenfalls weniger C_{10+} -Aromaten gebildet, was sich in einer geringeren Deaktivierung bei höheren Temperaturen zeigte. Dieses Verhalten ist für eine Deaktivierung durch Koksbildung untypisch und zeigt, dass im untersuchten Temperaturbereich die Deaktivierung durch reaktionsträge Moleküle dominierend ist. Neben dem Aktivitätsverlust führte die Deaktivierung zudem zu einer Veränderung in den Selektivitäten bei ansonsten gleichen Bedingungen. Die Änderung der Selektivitäten konnte über die Bildung einer aromatenreicheren autokatalytischen Spezies in den Zeolithporen erklärt werden.

Das in dieser Arbeit entwickelte Kinetikmodell liefert eine sehr gute Beschreibung der Abreaktion der Edukte MeOH/DME sowie der Bildung der sechs erstellten Produktgruppen (Ethen/Propen; Ethan/Propan; C_4 -Aliphaten; C_{5-10} -Aliphaten; C_{6-9} -Aromaten; C_{10} -Aromaten) unter den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsbedingungen. Zur Erstellung des Reaktionsnetzes wurden die zuvor gewonnenen Erkenntnisse der reaktionstechnischen

Messungen bei stationären Bedingungen sowie das aus der Literatur bekannte Dual-Zyklusmodell verwendet [36]. Ein völlig neuer Ansatz im Kinetikmodell ist die Berücksichtigung der Zusammensetzung der autokatalytischen Spezies in den Zeolithporen. Diese wurde vereinfacht durch eine Aufteilung in Olefine sowie Aromaten beschrieben und zeigt somit das unterschiedlich starke Ablaufen des Olefin- bzw. Aromatenzyklus an. Zur Berechnung der Zusammensetzung der autokatalytischen Spezies wurde das Dealkylierungsgleichgewicht der Aromaten herangezogen, da dies die mittlere Aromatengröße und somit die entsprechenden Diffusionslimitierungen der Aromaten im Zeolithen beeinflusst. Bei einer stärkeren Diffusionslimitierung steigt die mittlere Verweilzeit der entsprechenden Moleküle und somit steigt ebenfalls deren verhältnismäßiger Anteil im Zeolithen. Die gewählten Zeitgesetze stellen simple Potenzansätze dar, in welchen die Zusammensetzung der autokatalytischen Spezies je nach Olefin- bzw. Aromatenzyklus berücksichtigt wurde. Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung der DMTG-Reaktionen kann über einen weiteren Methylierungspfad der C₁₀-Aromaten zu reaktionsträgen Aromaten/Koks sowie durch eine zeitliche Änderung der Zusammensetzung der autokatalytischen Spezies gut beschrieben werden. Die zeitliche Änderung der autokatalytischen Spezies wurde im Kinetikmodell über eine steigende Anzahl an Alkylgruppen der Aromaten beschrieben, welche anhand einer Kohlenstoffbilanz um die Aromaten mit Hilfe der definierten Reaktionspfade berechnet wurde.

Bei einer Konzentrationserhöhung unter isothermen Bedingungen konnte eine instationäre Formierungsphase im Zeolithen von ca. 30 min anhand der Systemantwort festgestellt werden. Ursache hierfür ist die Ausbildung einer neuen Zusammensetzung der autokatalytischen Spezies im Zeolithen, welche durch den zuvor beschriebenen Reaktionsverlauf aus mehr Aromaten besteht. Die Ausbildung der Aromaten muss hierbei eine limitierte Änderungsgeschwindigkeit aufweisen, weshalb es zu einer solchen Formierungsphase im Zeolithen kommt. Zudem ist die Erhöhung des Aromatenanteils im Zeolithen zum Teil irreversibel, da nach einem Wechsel auf eine geringere Konzentration eine veränderte Charakteristik des Katalysators festgestellt wurde, welche durch einen erhöhten Aromatenanteil der autokatalytischen Spezies im erstellten Kinetikmodell beschrieben werden kann. Die irreversible Änderung der autokatalytischen Spezies führte ebenfalls dazu, dass in allen weiteren Konzentrationserhöhungen keine instationären Formierungsphasen mehr festgestellt werden konnten. Somit konnten allgemein lediglich instationäre Formierungsphasen bei Änderungen gesehen werden, welche eine Änderung in der autokatalytischen Spezies hervorrufen. Somit fanden bei einer

Verweilzeitänderung keine Anpassungseffekte statt, da diese die Zusammensetzung der autokatalytischen Spezies lediglich geringfügig beeinflussen. Bei einer Temperaturänderung konnte aufgrund der begrenzten Änderungsgeschwindigkeit keine instationäre Anpassungsphase identifiziert werden.

Bei angenähertem adiabaten Betrieb des DMTG-Reaktors hatte eine sprunghafte Konzentrationsänderung ebenfalls eine Änderung der Reaktionstemperatur zur Folge, da sich aufgrund der sich ändernden Konzentrationen ebenfalls die freiwerdende Reaktionswärme änderte. Im Gegensatz zur sprunghaften Konzentrationserhöhung unter isothermen Bedingungen konnte unter den angenäherten adiabaten Bedingungen keine Formierungsphase im Zeolithen festgestellt werden. Durch den gegenläufigen Einfluss von Konzentration und Temperatur auf die autokatalytische Spezies ist diese vor und nach der sprunghaften Änderung wesentlich ähnlicher als dies noch unter isothermen Bedingungen der Fall war, was eine deutlich kürzere Anpassungsphase verursacht. Somit treten unter den durchgeführten realitätsnäheren Bedingungen keine Anpassungsphasen bei der Benzinsynthese auf, da Konzentration und Temperatur unter adiabaten Bedingungen einen gegenläufigen Einfluss auf die autokatalytische Spezies besitzen und sich die zuvor beschriebenen Effekte nahezu komplett auslöschen. Entsprechend reagiert die Benzinsynthese unter den angenäherten adiabatischen Bedingungen bei allen durchgeführten Änderungen, selbst bei einer zyklischen Fahrweise mit einer Zyklusdauer von lediglich 2 Minuten, sehr schnell auf die aufgegebenen Änderungen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Benzinsynthese eine schnelle Anpassung an die aufgegebenen Lastwechsel besitzt. Die während der instationären Betriebsweise gemessenen Umsätze sowie Selektivitäten befinden sich zwischen den jeweiligen stationären Zuständen, weshalb eine instationäre Betriebsweise hinsichtlich der Produktausbeute weder Vorteile noch Nachteile gegenüber einem stationären Betrieb besitzt. Somit ist ein sicherer und effizienter instationärer Betrieb der Benzinsynthese über den DMTG Prozess trotz des komplexen Reaktionsverlaufs möglich.

Ausblick:

Es konnte in dieser Arbeit nicht gänzlich aufgeklärt werden, welche Moleküle für die irreversible Änderung der autokatalytischen Spezies im Zeolithen nach einer Konzentrationserhöhung verantwortlich sind, weshalb dies in der Reaktionskinetik ebenfalls nicht abgebildet werden konnte. Die durchgeführten TPD Messungen der Ausbaukatalysatoren zeigten hierbei bereits, dass sich mit den ändernden Reaktionsbedingungen nicht nur die

Anzahl, sondern auch die Art der Aromaten der autokatalytischen Spezies ändert. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Analytik konnten lediglich KWs gemessen werden die den Zeolithen verlassen können. Die erwähnten TPD Messungen die Rückschlüsse auf die im Zeolithen verbliebenen autokatalytischen Spezies geben, konnten aufgrund des hohen zeitlichen Aufwands lediglich punktuell durchgeführt werden. Somit wurde im erstellten Kinetikmodell für die Berechnung des Aromatenfüllgrads lediglich das Dealkylierungsgleichgewicht der C_{10} -Aromaten als Modellreaktion herangezogen und die darin enthaltene freie Reaktionsenthalpie vereinfacht als konstant angenommen. Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass dies eine zu starke Vereinfachung darstellt und die C_{10+} -Aromaten mit steigender Größe und den damit verbundenen verstärkten sterischen Einflüssen sich deutlich im Reaktionsverhalten von den C_{10} -Aromaten unterscheiden. Durch eine Aufschlüsselung der C_{10+} -Aromaten bei allen gemessenen Bedingungen könnte eine sich je nach Molekülart ändernde Gleichgewichtscharakteristik der Dealkylierung berücksichtigt werden. Weitere mögliche Analysemöglichkeiten der im Zeolithen befindlichen Moleküle stellen neben der durchgeführten TPD Methode ebenfalls neuere Spektroskopie Methoden (NMR-, MAS NMR-, IR) dar.

Aufgrund der verhältnismäßig großen Außenoberfläche des Reaktors und dem damit verbundenen vergleichsweise großen Wärmestrom in die Umgebung konnte lediglich ein adiabater Betrieb angenähert werden. Die Annäherung wurde durch die Minimierung der Wärmeverluste an die Umgebung durch den Ausgleich über die Reaktorbegleitheizungen möglichst optimiert. Für eine weitere Optimierung wäre es vorteilhaft, dass in allen Heizkreisen die Heizleistung direkt vorgegeben werden kann und somit kontinuierlich in der Heizleistung regelbar ist. Im vorhandenen Anlagenaufbau konnte dies lediglich im mittleren Heizkreis entsprechend eingestellt werden. In den zwei weiteren (oben bzw. unten) Heizkreisen war dies aufgrund der digitalen Heizregelung nicht möglich und es konnte lediglich eine konstante Temperatur vorgegeben werden. Aus diesem Grund änderte sich die Heizleistung in diesen Bereichen bei den instationären Versuchen aufgrund der beschriebenen Temperaturregelung, obwohl die Wärmeverluste an die Umgebung nahezu konstant blieben. Zudem würde eine Verringerung der Masse des Reaktors dazu führen, dass sich die Temperaturänderungen bei instationärer Betriebsweise schneller in der Reaktionszone einstellen und somit Untersuchungen bei einer schnelleren Temperaturänderung möglich wären. Dies wäre gerade im Hinblick auf die potentielle Formierungsphase der autokatalytischen Spezies im Zeolithen bei einer Temperaturverringern

interessant, da dies aufgrund der limitierten Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur in dieser Arbeit nicht identifiziert werden konnte.

Zukünftig ist zudem eine Untersuchung der instationären Benzinsynthese ausgehend von Synthesegas interessant. Bevor die gekoppelte Betriebsweise aus DME- und Benzinsynthese instationär untersucht wird, sollte zunächst die instationäre DME-Synthese einzeln betrachtet werden. Zudem muss ein möglicher Einfluss von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid auf die instationäre Benzinsynthese untersucht werden, da diese Gase bei einer direkten Kopplung an die DME Synthese ebenfalls im Eduktstrom enthalten sind und dies somit einen Unterschied zu den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen darstellt.

10 Summary and Outlook

In order to achieve the goals of the Paris Climate Agreement, the effective CO₂ emissions have to be gradually eliminated by 2050 [1]. Consequently, the use of renewable energies has to be intensified and storage options for the fluctuating energy must be available in future to ensure a continuous energy supply. Hydrocarbons could be an attractive option for the storage of the fluctuating energy due to their exceptionally good long-term storage properties, the already existing infrastructure and the large amount of energy that can be stored with them. Liquid hydrocarbons in the gasoline range can be produced with the DMTG-Process (**D**imethylether/**M**ethanol-**t**o-**G**asoline) over the methanol and dimethyl ether route at temperatures between 350–410°C and pressures of 20 bar over the zeolite catalyst H-ZSM-5 [11]. For the methanol synthesis renewable hydrogen produced via electrolysis and a regenerative carbon source (CO₂, biomass) can be used and thus the gasoline synthesis could be climate neutral. Due to the coupling of the electricity sector with the areas of heat and mobility, the production of climate neutral hydrocarbons could contribute to the reduction of mineral oil consumption and would also ensure the availability of the needed energy in all areas. If the gasoline synthesis is directly linked to renewable energies, the process must respond quick to the fluctuating feed supply to avoid a cost-intensive hydrogen storage system [8]. For this reason a transient operation of the gasoline synthesis via the DMTG route with changes in relevant process parameters (residence-time, feed concentration and temperature) was investigated in this work. Based on the results it was evaluated if the DMTG process is suitable for a transient operation.

Like in industrial applications, methanol was used as feed for all measurements made in this work. The methanol was first converted to an equilibrium mixture of MeOH, DME and water with γ -Al₂O₃ catalysts in a DME pre-reactor. The gasoline synthesis was carried out downstream in the DMTG reactor with H-ZSM-5/ γ -Al₂O₃ catalysts. Both catalyst contacts were made by extrusion [126]. The investigation in this work can be divided into the following parts:

- Kinetic investigations of the DMTG process under steady-state and isothermal conditions with two continuously operated tubular reactors in series (DME pre-reactor, DMTG reactor).

- Development of a kinetic model based on a reaction network, which can describe the MeOH/DME consumption and the formation of six product groups under steady-state conditions.
- Development of a mathematical model of the lab-scale plant, which can describe the response of the system when the catalytic processes in the zeolite catalyst reacting without delay to the new operating conditions.
- Investigations of the DMTG process under transient conditions based on defined step-changes / rapid changes in relevant process parameters (residence time, feed concentration and temperature) under isothermal / pseudo-adiabatic conditions.
- Model-based evaluation of the transient investigation of the DMTG process with the developed mathematical model of the lab-scale plant to identify possible transient formation phases of the autocatalytic species in the zeolite pores.

For the development of the DMTG kinetics, measurements were carried out under steady-state conditions. For the kinetic study the temperature (340 ° C; 350 ° C; 360 ° C), the proportion of methanol in the feed (0.108; 0.215; 0.323) and the modified residence time (43-891 kg·s/m³) were varied. The pressure was constant at 10 bar throughout the work. Hydrocarbons are produced in the zeolite pores via an autocatalytic aromatic and olefin cycle due to cracking, methylation, hydride transfer and ring-closure reactions of olefins as well as methylation and dealkylation of aromatics [18][35,36]. At low conversions of methanol, methylation reactions of lower olefins were mainly observed. With increasing conversion of methanol, the methanol concentration decreases and the mean carbon-chain length of the olefins increases. Thus, a change in the dominant reactions from methylation to ring closure and cracking reactions take place with increasing conversion of methanol. With progressing time on stream, deactivation occurs due to the formation of coke deposits and almost inert aromatics in the zeolite pores. [16] The zeolite ZSM-5 has cavities in the intersections points of the pores that have larger dimensions than the pores themselves. Thus, molecules were formed in the zeolite which cannot leave and thus can be extremely inert due to their size. The C₁₀-aromatics were assigned to play a key role, as they represent the largest molecules that can still leave the H-ZSM-5 and thus serve as an indicator for inert aromatics inside the zeolite. With an increase in the methanol concentration, all methylation reactions were accelerated, whereas an increase in temperature led to a relatively higher acceleration of all other reactions. Thus, higher selectivity's for long-chain aliphatics were found with an increasing methanol

concentration. The aromatics showed an opposing influence in the MeOH concentration. While the C₆₋₉-aromatics had decreasing selectivity's with an increasing MeOH concentration, the C₁₀-aromatics had an increasing selectivity with an increasing MeOH concentration. The explanation therefore is that the C₆₋₉-aromatics are formed directly via ring closure reactions of higher olefins and thus are not directly linked to a methylation reaction. The C₁₀-aromatics, on the other hand, must be formed from the subsequent methylation of the C₆₋₉-aromatics. Thus, an increasing methanol concentration led to an increased formation of inert aromatics that caused a decrease in methanol conversion. Due to this the averaged reaction order in MeOH/DME is less than one. In addition, the ongoing formation of the C₁₀₊-aromatics in the zeolite pores with increasing time on stream led to deactivation of the catalyst. On the other hand, an increase in temperature caused an increased formation of lower olefins out of cracking reactions of higher olefins and the dealkylation of the aromatics. Due to the increased dealkylation reactions of the aromatics there was also a lower amount of C₁₀₊-aromatics in the zeolite pores and thus the catalyst deactivated less with higher temperatures. This is atypical for a deactivation by coke formation and shows that in the investigated temperature range the deactivation by inert aromatics was predominant. In addition to the loss of activity, the deactivation also led to a change in the product selectivity's, what could be explained by a change in the autocatalytic species in the zeolite, which had an increasing aromatic content.

With the developed kinetic model a very good description of the MeOH/DME consumption as well as the formation of the six created product groups (ethene/propene; ethane/propane; C₄-aliphatics; C₅₋₁₀-aliphatics; C₆₋₉-aromatics; C₁₀-aromatics) at all conditions measured in this work was possible. The reaction network was developed out of the kinetic investigations under steady-state conditions as well as out of the dual cycle model known from the literature [36]. A completely new approach in the developed kinetic model is the consideration of the composition of the autocatalytic species in the zeolite pores. The autocatalytic species was described in a simplified manner by dividing the species only in olefins and aromatics. The composition of the autocatalytic species, and thus how much aromatics compared to olefins were present in the zeolite pores, was calculated out of the dealkylation equilibrium of the aromatics. This equilibrium influences the average size of the aromatics and thus the corresponding diffusion limitations. Due to this also the mean residence time of the aromatics in the zeolite and the relative content to the olefins is influenced. The reaction rates were calculated with simple power law approaches, in which the composition of the autocatalytic species was considered. The

influence of the methanol concentration and the reaction temperature on the deactivation of the DMTG reactions can be described with a further methylation step of the C₁₀-aromatics to inert aromatics/coke and also with a change in the composition of the autocatalytic species. The change in the autocatalytic species was described in the kinetic model via an increasing number of alkyl groups of the aromatics, that can be calculated out of the carbon balance of the aromatics by means of the defined reaction paths of the kinetic model.

In the transient operation of the DMTG process, a step-increase in the methanol concentration under isothermal conditions, led to a transient formation period in the zeolite of about 30 minutes. This period was explained with the formation of a new composition of the autocatalytic species in the zeolite, which consists out of more aromatics. The formation of the aromatics must have a limited reaction rate and thus the formation phase was detected in the system response. In addition, the increase of aromatics in the zeolite pores is at least partially irreversible, because after switching to a lower concentration, a changed characteristic of the catalyst could be identified. Due to the irreversible change in the autocatalytic species no transient formation phases were detected in all further increases in concentration. In general, transient catalytic formation periods were detected only with a change in the autocatalytic species in the zeolite pores. By changing the residence time, no transient effects were detectable, because the residence-time only slightly influence the composition of the autocatalytic species. By changing temperature, no transient formation period was identified due to the limited rate of change in temperature that could be realized in this work.

Under pseudo-adiabatic operating conditions, a step-change in the methanol concentration caused also a change in reaction temperature due to the changed heat of reaction. In contrast to the experiment carried out under isothermal conditions, no transient intermediate period could be detected under pseudo-adiabatic conditions. Due to the opposing effects of concentration and temperature, the composition of the autocatalytic species in the zeolite pores is more similar before and after the step-change under pseudo-adiabatic conditions than under isothermal conditions. This explains the significant shorter transient formation period under pseudo-adiabatic conditions. Thus, under the more realistic pseudo-adiabatic conditions, no transient formation period occurred in the gasoline synthesis, because concentration and temperature had an opposite trend under adiabatic conditions. Thus, the gasoline synthesis reacts very fast to changes in the feed

under pseudo-adiabatic conditions, even the step-changes were repeated periodically every 2 minutes.

The results of this work show that the gasoline synthesis adapt very fast to the feed changes made in this work. The conversions and selectivity's measured during the transient operation of the gasoline synthesis were in between the respective steady-states. Thus a transient operation has neither advantages nor disadvantages in product yields compared to the steady-state operation. Due to this a safe and efficient transient operation of gasoline synthesis via the DMTG process is possible.

Outlook:

In this work it was not possible to identify which molecules cause the irreversible change in the autocatalytic species in the zeolite pores after a step-increase in the methanol concentration. Thus it was also not possible to describe this change with the developed reaction kinetics. The irreversible change in the autocatalytic species had an influence on the conversion and also on the product selectivity's. The TPD (temperature-programmed-desorption) measurements of the spent catalysts showed that with changing reaction conditions, not only the number but also the type of aromatics in the autocatalytic species changes. The gas chromatographic measurements under continuous operation could only measure the hydrocarbons that leave the zeolite pores. The TPD measurements mentioned, which give conclusions about the autocatalytic hydrocarbon species remaining in the zeolite, were carried out only a few times, because of the high time demand of this experiments. Thus only the dealkylation equilibrium of the C₁₀-aromatics was considered in the kinetic model for the calculation of the degree of aromatics in the autocatalytic species and thus the Gibbs enthalpy of reaction was also assumed to be constant. The results of this work show that this is an oversimplification. The C₁₀₊-aromatics must have a significant different reaction rates than the C₁₀-aromatics due to their size and the associated steric influences. By measuring the C₁₀₊-aromatics under all investigated conditions, the dealkylation equilibrium in the kinetic model can be described in dependence of the type of the autocatalytic species. Due to this, the observed transient formation period in the zeolite could be examined in more detail. Possible analysis methods to detect the molecules in the zeolite pores, in addition to the mentioned TPD method, are also newer spectroscopy methods (NMR, MAS NMR, IR).

Because lab-scale reactors have a relatively large outer surface area and thus a relatively large heat flow into the environment, only an adiabatic operation of the DMTG reactor

could be approximated. The adiabatic operation was optimized as much as possible by minimizing the heat losses to the environment due to compensation via the electric heating of the reactor. For further optimization, all heating circuits should be continuously adjustable in the electric power and thus have a defined heat release, which compensate the heat losses to the environment. With the used lab-scale plant, this was only possible in one of the three reactor heating. In the other two electric circuits, the power can only be turned on or off and thus only a constant temperature could be adjusted in these areas. For this reason, the electric power of the heating changed in these areas during the transient experiments, because of the described temperature control, although the heat losses to environment remained almost constant. In addition a reduction in the mass of the reactor would make it possible to achieve a quicker change in the reaction temperature. This would make it possible to investigate a temperature change in more detail especially a temperature-decrease, because of the potential formation period of the autocatalytic species.

In future, an investigation of the transient gasoline synthesis starting from synthesis gas should be investigated. Before the coupled transient operation of DME and gasoline synthesis is investigated, the DME synthesis should be investigated under transient conditions. In addition, a possible influence of hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide on the gasoline synthesis has to be investigated, because these components will be present in the feed of the gasoline synthesis when it is linked directly to the DME synthesis.

11 Symbolverzeichnis

11.1 Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	$\text{mol}\cdot\text{min}^{-2}$	Steigung der Extrapolation zur Berechnung der Stoffströme bei $t_{\text{os}} = 0$
$a_{i,j}$	-	Molanteil der Komponente i in der Produktgruppe j
A_R	m^3	Querschnittsfläche des Reaktors
AG	s	Aromaten-Alkylierungsgrad im Kinetikmodell
A_1	$\text{Pa}^{-0,866}$	Anpassungsparameter im Kinetikmodell zur Beschreibung der KW-Pool Zusammensetzung
$A_2(0)$	kJ/mol	Anpassungsparameter im Kinetikmodell zur Beschreibung der KW-Pool Zusammensetzung zum Zeitpunkt $t_{\text{os}} = 0$
$A_2(t_{\text{os}})$	kJ/mol	Anpassungsparameter im Kinetikmodell zur Beschreibung der KW-Pool Zusammensetzung bei einem beliebigen Zeitpunkt t_{os}
A_3	s^{-1}	Anpassungsparameter im Kinetikmodell zur Beschreibung der Änderung des KW-Pools
A_i	$\text{pA}\cdot\text{s}$	Peakfläche der Komponente i im Chromatogramm
A_k	m^2	Wärmeaustauschfläche Reaktorwand/Katalysatorbett im Kaskadensegment k
A_{Neo}	$\text{pA}\cdot\text{s}$	Peakfläche des GC-Standards Neopentan
$A_{\text{RW,ax}}$	m^2	Axiale Wärmeaustauschfläche der Reaktorwand
C_j	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Konzentration der Komponente i
C_j	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Konzentration der Produktgruppe j
$C_{j,k}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Konzentration der Produktgruppe j in CSTR-Kaskade k
$C_{j,k,S}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Konzentration der Produktgruppe j in CSTR-Kaskade k im Anlagenbereich S
$C_{j,\text{exp}}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Experimentell bestimmte Konzentration der Produktgruppe j

11 Symbolverzeichnis

$C_{j,sim}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Mit den Kinetikmodell simulierte Konzentration der Produktgruppe j
$C_{j,exp}^*$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Experimentell bestimmte Konzentration der Produktgruppe j zum Zeitpunkt $t_{os} = 0$
$C_{j,sim}^*$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Mit den Kinetikmodell simulierte Konzentration der Produktgruppe j zum Zeitpunkt $t_{os} = 0$
$\bar{c}_{p,B}$	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Mittlere massenspezifische Wärmekapazität des Katalysatorbetts
$C_{p,j}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Molare Wärmekapazität der Produktgruppe j
$C_{a,b}$	-	Elemente der Cross-Correlation Matrix
d_E	m	Extrudatdurchmesser
d_i	m	Innendurchmesser
d_p	m	Partikeldurchmesser
d_R	m	Innendurchmesser Reaktor
d_V	m	Innendurchmesser Verdampfer
D_{ax}	m^2/s	Axialer Dispersionskoeffizient
D_{eff}	m^2/s	Effektiver Diffusionskoeffizient
D_{Kn}	m^2/s	Knudsen- Diffusionskoeffizient
D_{Pore}	m^2/s	Porendiffusionskoeffizient
D_{12}	m^2/s	Binärer Diffusionskoeffizient
$E_{A,P}$	kJ/mol	Aktivierungsenergie der Reaktion P
f	-	Mittlerer relativer Fehler der Kinetikanpassung
f_i	$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ $\cdot\text{pA}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Korrekturfaktor der Komponente i
f_{Neo}	$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ $\cdot\text{pA}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Korrekturfaktor des GC-Standards Neopentan
$f_{i,Neo}$	-	Korrekturfaktor der Komponente i bezogen auf den GC-Standard Neopentan
F	-	Zielfunktion für die Anpassung der Kinetik
F_{Geo}	m^2	Geometrische Oberfläche Katalysator-Extrudat
F_t	-	Zielfunktion für die Anpassung der Deaktivierung im Kinetikmodell
$G_{B,i}$	kJ/mol	Freie Bildungsenthalpie
$\Delta_R G$	kJ/mol	Freie Reaktionsenthalpie nach Gibbs
$\Delta_f H_i^0$	kJ/mol	Standardbildungsenthalpie der Komponente i

$\Delta_f H_j^0$	kJ/mol	Standardbildungsenthalpie der Produktgruppe j
$\Delta_R H_{R,P}^0$	kJ/mol	Standardreaktionsenthalpie der Reaktion P
i	-	Indizes für Stoffspezies i
j	-	Indizes für die definierten Produktgruppen j
J	-	Gesamtanzahl der definierten Produktgruppen
Ja	-	Jacobi-Matrix
k	-	Indizes für die CSTR-Kaskade
k_{eff}	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	Effektiver Wärmedurchgangskoeffizient Reaktorwand/Katalysatorbett
$k_{\text{m,eff}}$	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$	Effektiver Geschwindigkeitskoeffizient der Abreaktion von MeOH/DME (Reaktion 1. Ordnung)
k_P	Abh. von Reaktion- sordnung	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient der Re- aktion P
$k_{P,\infty}$	Abh. von Reaktion- sordnung	Frequenzfaktor der Reaktion P
K	-	GGW-Konstante
l_{char}	m	Charakteristische Länge Katalysator-Extrudat
L	m	Länge
L_{Bett}	m	Katalysatorbettlänge
m_B	g	Masse des Katalysatorbetts (SiC + Katalysator)
$m_{\text{Kat,DME}}$	g	Katalysatormasse im DME-Reaktor
$m_{\text{Kat,DMTG}}$	g	Katalysatormasse im DMTG-Reaktor
$m_{\text{umg.}}$	g	Umgesetzte Masse an MeOH/DME
m_{Zeolith}	g	Zeolithmasse
$\dot{m}_{\text{MeOH},0}$	g/min	Feed-Massenstrom MeOH
M	-	Gesamtanzahl der Parameter im Kinetikmodell
\check{M}_i	g/mol	Molmasse der Komponente i
\check{M}_{DME}	g/mol	Molmasse DME
\check{M}_{MeOH}	g/mol	Molmasse MeOH
n_j	mol	Stoffmenge der Komponente j
n_{max}	mol/kg _{zeo}	Auf die Zeolithmasse bezogene maximale mögliche An- zahl an deaktivierenden Spezies (1-isopropyl2,4-dime- thybenzol) in den Zeolithporen

11 Symbolverzeichnis

\dot{n}_i	mol/min	Stoffstrom der Komponente i
$\dot{n}_{i,j}$	mol/min	Stoffstrom der Komponente i aus der Produktgruppe j
$\dot{n}_{i,0}$	mol/min	Stoffstrom der Komponente i
\dot{n}_i^*	mol/min	Stoffstrom der Komponente i linear extrapoliert auf $t_{os} = 0$
\dot{n}_j	mol/min	Stoffstrom der Produktgruppe j
\dot{n}_{Neo}	mol/min	Stoffstrom des GC-Standards Neopentan
$\dot{n}_{MeOH,0}$	mol/min	Stoffstrom MeOH am Reaktoreintritt
$\dot{n}_{MeOH,0}^*$	mol/min	Stoffstrom MeOH am Reaktoreintritt zum Zeitpunkt $t_{os} = 0$
\dot{n}_{MeOH}	mol/min	Stoffstrom MeOH am Reaktorausritt
\dot{n}_{MeOH}^*	mol/min	Stoffstrom MeOH am Reaktorausritt zum Zeitpunkt $t_{os} = 0$
\dot{n}_{DME}	mol/min	Stoffstrom DME am Reaktorausritt
\dot{n}_{DME}^*	mol/min	Stoffstrom DME am Reaktorausritt zum Zeitpunkt $t_{os} = 0$
N	-	Gesamtanzahl der Messpunkte
N_S	-	Anzahl an CSTR-Kaskaden im Anlagenbereich S
p	bar	Druck
p_R	bar	Druck bei Reaktionsbedingungen
p_S	bar	Druck im Anlagenbereich S
r'	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Auf die Katalysatoroberfläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeit
r_P	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	Volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion P
r_P	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion P
R	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Ideale Gaskonstante
RMR_i	-	Relative molar response factor (Anzeigeempfindlichkeit der Komponente i)
RMR_{Neo}	-	Relative molar response factor (Anzeigeempfindlichkeit des GC-Standards Neopentan)
S_{bed}	m	Länge des Katalysatorbetts
S_k	m	Axiale Länge des Kaskadensegments k
$S_{o,k}$	m	Axiale Länge des Kaskadensegments k oberhalb des Katalysatorbetts

$S_{u,k}$	m	Axiale Länge des Kaskadensegments k unterhalb des Katalysatorbetts
S_{R1}	m	Abstand des Thermoelements des oberen HK des DMTG-Reaktors zum Katalysatorbett
S_{R3}	m	Abstand des Thermoelements des unteren HK des DMTG-Reaktors zum Katalysatorbett
S	-	Indizes für den Anlagenbereich der Laboranlage
$^R S_i$	-	Reaktorselectivität der Komponente i
$^R S_i^*$	-	Reaktorselectivität der Komponente i zum Zeitpunkt $t_{os} = 0$
$^R S_j$	-	Reaktorselectivität der Produktgruppe j
$^R S_j^*$	-	Reaktorselectivität der Produktgruppe j zum Zeitpunkt $t_{os} = 0$
t	min	Zeit
t_0	min	Zeit nach der ersten sprunghaften Änderung bei instationären Versuchen
dt	min	Infinitesimales Zeitinkrement
t_{zyklus}	min	Zyklendauer periodischer Sprungänderungen
t^*	min	Referenzzeitpunkt für die Umsatznormierung bei der Betrachtung der Deaktivierung
T	°C	Temperatur
$\bar{T}(0)$	°C	Kalorische Mitteltemperatur zum Zeitpunkt 0
$\bar{T}(t)$	°C	Kalorische Mitteltemperatur zum Zeitpunkt t
T_R	°C	Temperatur bei Reaktionsbedingungen
T_{DME}	°C	Temperatur im DME-Reaktor
T_{DMTG}	°C	Temperatur im DMTG-Reaktor
$T_{HK,x}$	°C	Sollwerttemperatur des Heizkreises x
T_k	°C	Temperatur in der CSTR Kaskade k
T_{KNV}	°C	Temperatur im KNV
$T_{Verdampfer}$	°C	Verdampfertemperatur
$T_{RW,k}$	°C	Reaktorwandtemperatur im Kaskadenelement k
$T_{RW,o,k}$	°C	Reaktorwandtemperatur im Kaskadenelement k oberhalb des Katalysatorbetts
$T_{RW,u,k}$	°C	Reaktorwandtemperatur im Kaskadenelement k unterhalb des Katalysatorbetts

11 Symbolverzeichnis

T_S	°C	Temperatur im Anlagenbereich S
tos	min	Time-on-stream
u_0	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
$V_{a,b}$	-	Varianz-Covarianz Matrixparameter
V_S	mL	Anlagenvolumen im Bereich S
\dot{V}_0	mL/min	Volumenstrom am Eintritt in den Reaktor
\dot{V}_{Luft}	mL/min	Volumenstrom von Luft
\dot{V}_{N_2}	mL/min	Stickstoff-Volumenstrom
$\dot{V}_{\text{Standard}}$	mL/min	Volumenstrom GC-Standard (Neopentan)
w_{Zeo}	-	Gewichtanteil Zeolith im Katalysator
X_{GGW}	-	Gleichgewichtsumsatz
$X_{\text{MeOH/DME}}$	-	MeOH/DME Summenumsatz
$X_{\text{MeOH/VR}}$	-	MeOH-Umsatz im DME-Vorreaktor
y_j	-	Molanteil der Produktgruppe j im Gesamtstrom
$y_{\text{MeOH},0}$	-	Molanteil MeOH im Feed
z	m	Axiale Laufvariable für die Reaktorsimulation
dz	m	Infinitesimale Änderung der axialen Laufvariable für die Reaktorsimulation
z_i	-	C-Zahl der Komponente i
z_{DME}	-	C-Zahl von DME
\bar{z}_C	-	Mittlere KW-Kettenlänge der MTG-Reaktion
\bar{z}_j	-	Mittlere KW-Kettenlänge der Produktgruppen

11.2 Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
α_{N_2}	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient Gas/Reaktorwand
α_P	-	Reaktionsordnung in MeOH/DME in Reaktion P
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
β_P	-	Reaktionsordnung in den Produkten in Reaktion P
ε	-	Relative Volumenänderung durch Reaktion
ε_B	-	Bettporosität des Katalysatorbetts
Θ_1	-	Kinetikmodellparameter / relativer Anteil der Aromaten an der autokatalytischen KW-Pool-Spezies

Θ_1^{pot}	-	relativer Anteil der Aromaten an der autokatalytischen KW-Pool-Spezies, wenn GGW erreicht ist
Θ_2	-	Deaktivierungsfaktor im Kinetikmodell / Deaktivierung durch Koks/reaktionsträge Aromaten
$v_{D,i}$	m^3/mol	Molares Diffusionsvolumen
ν_f	m^2/s	Kinematische Viskosität des Fluids
$\nu_{j,p}$	-	Stöchiometrische Koeffizienten im Kinetikmodell
$\bar{\vartheta}$	-	Normierte Temperatur
τ	-	Tortuosität
τ_{mod}	$\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	Modifizierte Verweilzeit
σ^2	-	Mittlerer quadratischer Fehler

11.3 Dimensionslose Kennzahlen

Abkürzung	Bezeichnung
Bo	Bodenstein-Zahl
NTU	Number of Transfer Units
Pe	Peclet-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
Wz	Weisz-Zahl

11.4 Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
AO	Aluminiumoxid
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
CSTR	Continuously operated Stirred Tank Reactor
DME	Dimethylether
DMTG	Dimethylether/Methanol-to-Gasoline
EE	Erneuerbare Energien
EPC	Electric Pressure Control
FID	Flammenionisationsdetektor

11 Symbolverzeichnis

GC	Gaschromatograph
HEC	Hydroxyethylcellulose
HK	Heizkreis
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Pumpe)
KNV	Katalytischer Nachverbrenner
KW	Kohlenwasserstoffe
MeOH	Methanol
MFC	Mass Flow Controller
MPV	Multipositionsventil
MTA	Methanol-to-Aromatics
MTG	Methanol-to-Gasoline
MTH	Methanol-to-Hydrocarbons
MTO	Methanol-to-Olefins
NIST	National Institute of Standards
PCM	Pressure Control Module
PEV	Primärenergieverbrauch
PFR	Plug Flow Reactor
PtX	Power-to-X
RTD	Residence-Time-Distribution
SiC	Siliziumkarbid
TG	Thermogravimetrie
TPD	Temperatur-Programmierte Desorption
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

12 Literaturverzeichnis

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change, The Paris Agreement, (o. J.). <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement> (zugegriffen 24. Januar 2019).
- [2] B. für Wirtschaft und Energie, Primärenergie weltweit, (o. J.). <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Infografiken/Energie/Energiedaten/Internationaler-Energiemarkt/energiedaten-int-energiemarkt-46.html> (zugegriffen 5. Februar 2019).
- [3] B. für Wirtschaft und Energie, Primärenergieverbrauch in Deutschland 2017, (o. J.). <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Infografiken/Energie/Energiedaten/Energiegewinnung-und-Energieverbrauch/energiedaten-energiegewinnung-verbrauch-03.html> (zugegriffen 5. Februar 2019).
- [4] S. Heimerl, Wasserkraftprojekte, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013. doi:10.1007/978-3-658-00996-0.
- [5] U.M. André Brosowski, Philipp Adler, Georgia Erdmann, Walter Stinner, Daniela Thrän, G.R. Christian Blanke, Bernd Mahro, Thomas Hering, Biomassepotenziale von Rest- und Abfallstoffen (Status quo in Deutschland), Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow-Prüzen, 2015.
- [6] B. Hagemann, Energy transition: Hydrogen for the storage of renewable energy, Erdöl Erdgas Kohle. 134 (2018) 371–376. doi:10.19225/181003.
- [7] S. Bajohr, M. Götz, F. Graf, F. Ortloff, Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur, GWF, Gas - Erdgas. 152 (2011) 200–209. doi:10.1126/scitranslmed.3004690.
- [8] M.I. Gonzalez, G. Schaub, Gaseous hydrocarbon Synfuels from renewable electricity via H₂/CO₂-flexibility of fixed-bed catalytic reactors, Int. J. Chem. React. Eng. 14 (2016) 1089–1099. doi:10.1515/ijcre-2014-0135.
- [9] J.B. Hansen, P.E. Hojlund Nielsen, Methanol Synthesis, in: Handb. Heterog. Catal., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008: S. 2920–2949. doi:10.1002/9783527610044.hetcat0148.
- [10] C.D. Chang, A.J. Silvestri, The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts, J. Catal. 47 (1977) 249–259. doi:10.1016/0021-9517(77)90172-5.
- [11] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjrgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and

- pore size controls product selectivity, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5810–5831. doi:10.1002/anie.201103657.
- [12] T. Mäurer, Investigation of mass transport phenomena in the conversion of methanol to olefins over technical alumina/ZSM-5 catalysts, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [13] I. Yarulina, A.D. Chowdhury, F. Meirer, B.M. Weckhuysen, J. Gascon, Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process, *Nat. Catal.* 1 (2018) 398–411. doi:10.1038/s41929-018-0078-5.
- [14] M. Zhang, S. Xu, Y. Wei, J. Li, J. Wang, W. Zhang, S. Gao, Z. Liu, Changing the balance of the MTO reaction dual-cycle mechanism: Reactions over ZSM-5 with varying contact times, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37 (2016) 1413–1422. doi:10.1016/S1872-2067(16)62466-X.
- [15] M. Stöcker, Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3–48. doi:10.1016/S1387-1811(98)00319-9.
- [16] U. Olsbye, S. Svelle, K.P. Lillerud, Z.H. Wei, Y.Y. Chen, J.F. Li, J.G. Wang, W.B. Fan, The formation and degradation of active species during methanol conversion over protonated zeotype catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7155–7176. doi:10.1039/c5cs00304k.
- [17] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization, *ACS Catal.* 5 (2015) 1922–1938. doi:10.1021/acscatal.5b00007.
- [18] S. Ilias, A. Bhan, Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons, *ACS Catal.* 3 (2013) 18–31. doi:10.1021/cs3006583.
- [19] H. Schulz, About the Mechanism of Methanol Conversion on Zeolites, *Catal. Letters.* 148 (2018) 1263–1280. doi:10.1007/s10562-018-2342-3.
- [20] C.D. Chang, Mechanism of Hydrocarbon Formation From Methanol, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier BV, 1988: S. 127–143. doi:10.1016/S0167-2991(09)60507-3.
- [21] H. Schulz, „Coking“ of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes, *Catal. Today* 154 (2010) 183–194. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.012.
- [22] U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.P. Lillerud, S. Kolboe, Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction, *Catal. Today.* 106 (2005) 108–111. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.135.
- [23] J.F. Haw, W. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 317–326. doi:10.1021/ar020006o.

- [24] H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J.N. Kondo, Evidence for a „carbene-like“ intermediate during the reaction of methoxy species with light alkenes on H-ZSM-5, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 1853–1856. doi:10.1002/anie.201007178.
- [25] H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J.N. Kondo, Direct production of propene from methoxy species and dimethyl ether over H-ZSM-5, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 24091–24097. doi:10.1021/jp307290z.
- [26] A.D. Chowdhury, K. Houben, G.T. Whiting, M. Mokhtar, A.M. Asiri, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, M. Baldus, B.M. Weckhuysen, Initial Carbon–Carbon Bond Formation during the Early Stages of the Methanol-to-Olefin Process Proven by Zeolite-Trapped Acetate and Methyl Acetate, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 15840–15845. doi:10.1002/anie.201608643.
- [27] X. Wu, S. Xu, W. Zhang, J. Huang, J. Li, B. Yu, Y. Wei, Z. Liu, Direct Mechanism of the First Carbon–Carbon Bond Formation in the Methanol-to-Hydrocarbons Process, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 9039–9043. doi:10.1002/anie.201703902.
- [28] J.A. Lercher, New lewis acid catalyzed pathway to carbon-carbon bonds from methanol, *ACS Cent. Sci.* 1 (2015) 350–351. doi:10.1021/acscentsci.5b00311.
- [29] Y. Liu, S. Müller, D. Berger, J. Jelic, K. Reuter, M. Tonigold, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, Formation Mechanism of the First Carbon-Carbon Bond and the First Olefin in the Methanol Conversion into Hydrocarbons, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 5723–5726. doi:10.1002/anie.201511678.
- [30] A. Comas-Vives, M. Valla, C. Copéret, P. Sautet, Cooperativity between al sites promotes hydrogen transfer and carbon-carbon bond formation upon dimethyl ether activation on alumina, *ACS Cent. Sci.* 1 (2015) 313–319. doi:10.1021/acscentsci.5b00226.
- [31] W. Wang, M. Hunger, Reactivity of Surface Alkoxy Species on Acidic Zeolite Catalysts, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 895–904. doi:10.1021/ar700210f.
- [32] Y. Jiang, W. Wang, V.R.R. Marthala, J. Huang, B. Sulikowski, M. Hunger, Effect of organic impurities on the hydrocarbon formation via the decomposition of surface methoxy groups on acidic zeolite catalysts, *J. Catal.* 238 (2006) 21–27. doi:10.1016/j.jcat.2005.11.029.
- [33] 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 HSAPO-34, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 3844–3845. doi:10.1021/ja016499u.
- [34] 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 (1994) 458–464. doi:10.1006/jcat.1994.1312.
- [35] 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 (2006) 14770–14771. doi:10.1021/ja065810a.
- [36] 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 (2007) 195–207. doi:10.1016/j.jcat.2007.04.006.
- [37] S. Yurchak, Development of Mobil's Fixed-Bed Methanol-to-Gasoline (MTG) Process, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988: S. 251–272. doi:10.1016/S0167-2991(09)60521-8.
- [38] P. Bollini, A. Bhan, Improving HSAPO-34 Methanol-to-Olefin Turnover Capacity by Seeding the Hydrocarbon Pool, *ChemPhysChem.* 19 (2018) 479–483. doi:10.1002/cphc.201701027.
- [39] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics.* 131 (2000) 175–188. doi:10.1016/S0167-2738(00)00632-9.
- [40] C.D. Chang, Hydrocarbons from Methanol, *Catal. Rev.* 25 (1983) 1–118. doi:10.1080/01614948308078874.
- [41] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meier, Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2238–2243. doi:10.1021/j150615a020.
- [42] C. Baerlocher, L. McCusker, D. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. Aufl., Elsevier, 2007. doi:10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X.
- [43] L. PINE, Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model, *J. Catal.* 85 (1984) 466–476. doi:10.1016/0021-9517(84)90235-5.
- [44] W. MORTIER, Zeolite electronegativity related to physicochemical properties, *J. Catal.* 55 (1978) 138–145. doi:10.1016/0021-9517(78)90200-2.
- [45] D. Barthomeuf, Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis, *Mater. Chem. Phys.* 17 (1987) 49–71. doi:10.1016/0254-0584(87)90048-4.
- [46] M. Stöcker, Gas phase catalysis by zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 257–292. doi:10.1016/j.micromeso.2005.01.039.
- [47] R. Gläser, J. Weitkamp, The Application of Zeolites in Catalysis, in: 2004: S. 159–212. doi:10.1007/978-3-662-05981-4_5.

- [48] A. Unger, Der Zusammenhang von Katalysatorstruktur und Katalyse bei der N₂O-Zersetzung und der selektiven Benzoloxidation mit N₂O an Zeolithkatalysatoren des Typs ZSM-5, Erlangen-Nürnberg, 2007.
- [49] Y. Jiang, M. Hunger, W. Wang, On the reactivity of surface methoxy species in acidic zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11679–11692. doi:10.1021/ja061018y.
- [50] W. Wang, A. Buchholz, M. Seiler, M. Hunger, Evidence for an Initiation of the Methanol-to-Olefin Process by Reactive Surface Methoxy Groups on Acidic Zeolite Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15260–15267. doi:10.1021/ja0304244.
- [51] G.J. Hutchings, F. Gottschalk, M.V.M. Hall, R. Hunter, Hydrocarbon formation from methylating agents over the zeolite catalyst ZSM-5., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 83 (1987) 571. doi:10.1039/f19878300571.
- [52] J. Li, Z. Wei, Y. Chen, B. Jing, Y. He, M. Dong, H. Jiao, X. Li, Z. Qin, J. Wang, W. Fan, A route to form initial hydrocarbon pool species in methanol conversion to olefins over zeolites, *J. Catal.* 317 (2014) 277–283. doi:10.1016/j.jcat.2014.05.015.
- [53] Z. Wei, Y.Y. Chen, J. Li, P. Wang, B. Jing, Y. He, M. Dong, H. Jiao, Z. Qin, J. Wang, W. Fan, Methane formation mechanism in the initial methanol-to-olefins process catalyzed by SAPO-34, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 5526–5533. doi:10.1039/c6cy00506c.
- [54] P.N. Plessow, F. Studt, Unraveling the Mechanism of the Initiation Reaction of the Methanol to Olefins Process Using ab Initio and DFT Calculations, *ACS Catal.* 7 (2017) 7987–7994. doi:10.1021/acscatal.7b03114.
- [55] R. DESSAU, On the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5, *J. Catal.* 78 (1982) 136–141. doi:10.1016/0021-9517(82)90292-5.
- [56] 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 (1996) 304–309. doi:10.1006/jcat.1996.0188.
- [57] N. CHEN, W. REAGAN, Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts, *J. Catal.* 59 (1979) 123–129. doi:10.1016/S0021-9517(79)80050-0.
- [58] 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.
- [59] T. MOLE, Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using ¹³carbon- and deuterium-labeled feeds, *J. Catal.* 84 (1983) 435–445. doi:10.1016/0021-9517(83)90014-3.

- [60] B. Arstad, S. Kolboe, The reactivity of molecules trapped within the SAPO-34 cavities in the methanol-to-hydrocarbons reaction [11], *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8137–8138. doi:10.1021/ja010668t.
- [61] 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 (2002) 2294–2303. doi:10.1021/jp013392k.
- [62] D. Lesthaeghe, A. Horré, M. Waroquier, G.B. Marin, V. Van Speybroeck, Theoretical insights on methylbenzene side-chain growth in zsm-5 zeolites for methanol-to-olefin conversion, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009) 10803–10808. doi:10.1002/chem.200901723.
- [63] 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. Letters.* 109 (2006) 25–35. doi:10.1007/s10562-006-0052-8.
- [64] W. Dai, C. Wang, M. Dyballa, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Xie, M. Hunger, Understanding the Early Stages of the Methanol-to-Olefin Conversion on H-SAPO-34, *ACS Catal.* 5 (2015) 317–326. doi:10.1021/cs5015749.
- [65] J.F. Haw, J.B. Nicholas, W. Song, F. Deng, Z. Wang, T. Xu, C.S. Heneghan, Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 4763–4775. doi:10.1021/ja994103x.
- [66] 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 SAPO-type molecular sieve DNL-6 under real MTO conversion conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 836–839. doi:10.1021/ja209950x.
- [67] S. Xu, A. Zheng, Y. Wei, J. Chen, J. Li, Y. Chu, M. Zhang, Q. Wang, Y. Zhou, J. Wang, F. Deng, Z. Liu, Direct observation of cyclic carbenium ions and their role in the catalytic cycle of the methanol-to-olefin reaction over chabazite zeolites, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 11564–11568. doi:10.1002/anie.201303586.
- [68] W. Song, J.B. Nicholas, A. Sassi, J.F. Haw, Synthesis of the heptamethylbenzenium cation in zeolite- β : In situ NMR and theory, *Catal. Letters.* 81 (2002) 49–53. doi:10.1023/A:1016003905167.
- [69] C.D. Chang, Methanol to Hydrocarbons, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handb. Heterog. Catal.*, 1. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1997: S. 1894–1907.
- [70] S. Kvisle, T. Fuglerud, S. Kolboe, U. Olsbye, P. Lillerud, B. V Vora, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany,

2008. doi:10.1002/9783527619474.
- [71] X. Sun, S. Mueller, Y. Liu, H. Shi, G.L. Haller, M. Sanchez-Sanchez, A.C. Van Veen, J.A. Lercher, On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5, *J. Catal.* 317 (2014) 185–197. doi:10.1016/j.jcat.2014.06.017.
- [72] S. Wang, Y. Chen, Z. Wei, Z. Qin, H. Ma, M. Dong, J. Li, W. Fan, J. Wang, Polymethylbenzene or Alkene Cycle? Theoretical Study on Their Contribution to the Process of Methanol to Olefins over H-ZSM-5 Zeolite, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 28482–28498. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10299.
- [73] X. Sun, S. Mueller, H. Shi, G.L. Haller, M. Sanchez-Sanchez, A.C. Van Veen, J.A. Lercher, On the impact of co-feeding aromatics and olefins for the methanol-to-olefins reaction on HZSM-5, *J. Catal.* 314 (2014) 21–31. doi:10.1016/j.jcat.2014.03.013.
- [74] W. Song, H. Fu, J.F. Haw, Selective synthesis of methylnaphthalenes in HSAPO-34 cages and their function as reaction centers in methanol-to-olefin catalysis, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 12839–12843. doi:10.1021/jp012400u.
- [75] 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 (2004) 1–10. doi:10.1016/S0021-9517(03)00284-7.
- [76] F. Bleken, W. Skistad, K. Barbera, M. Kustova, S. Bordiga, P. Beato, K.P. Lillerud, S. Svelle, U. Olsbye, Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: Comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 2539–2549. doi:10.1039/c0cp01982h.
- [77] D. Mores, E. Stavitski, M.H.F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, B.M. Weckhuysen, Space- And time-resolved in-situ spectroscopy on the coke formation in molecular sieves: Methanol-to-olefin conversion over H-ZSM-5 and H-SAPO-34, *Chem. - A Eur. J.* 14 (2008) 11320–11327. doi:10.1002/chem.200801293.
- [78] D. Mores, J. Kornatowski, U. Olsbye, B.M. Weckhuysen, Coke formation during the methanol-to-olefin conversion: In situ microspectroscopy on individual H-ZSM-5 crystals with different brønsted acidity, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 2874–2884. doi:10.1002/chem.201002624.
- [79] R.Y. Brogaard, B.M. Weckhuysen, J.K. Nørskov, Guest-host interactions of arenes in H-ZSM-5 and their impact on methanol-to-hydrocarbons deactivation processes, *J. Catal.* 300 (2013) 235–241. doi:10.1016/j.jcat.2013.01.009.
- [80] L.-T. Yuen, S.I. Zones, T.V. Harris, E.J. Gallegos, A. Auroux, Product selectivity in methanol to hydrocarbon conversion for isostructural compositions of AFI and CHA molecular sieves, *Microporous Mater.* 2 (1994) 105–117. doi:10.1016/0927-

6513(93)E0039-J.

- [81] S. Wilson, P. Barger, The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 117–126. doi:10.1016/S1387-1811(98)00325-4.
- [82] Q. Zhu, J.N. Kondo, R. Ohnuma, Y. Kubota, M. Yamaguchi, T. Tatsumi, The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 153–161. doi:10.1016/j.micromeso.2007.09.026.
- [83] I.M. Dahl, H. Mostad, D. Akporiaye, R. Wendelbo, Structural and chemical influences on the MTO reaction: A comparison of chabazite and SAPO-34 as MTO catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 185–190. doi:10.1016/S1387-1811(98)00330-8.
- [84] I.M. Dahl, R. Wendelbo, A. Andersen, D. Akporiaye, H. Mostad, T. Fuglerud, The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over SAPO-34, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 159–171. doi:10.1016/S1387-1811(98)00328-X.
- [85] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 191–203. doi:10.1016/S1387-1811(98)00331-X.
- [86] H. Schulz, Z. Siwei, W. Baumgartner, Coke Forming Reactions During Methanol Conversion on Zeolite Catalysts, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1987: S. 479–492. doi:10.1016/S0167-2991(09)60384-0.
- [87] H. Schulz, Z. Siwei, H. Kusterer, Autocatalysis, Retardation, Reanimation and Deactivation during Methanol Conversion on Zeolite HZSM5, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991: S. 281–290. doi:10.1016/S0167-2991(08)61905-9.
- [88] H. Schulz, M. Wei, Deactivation and thermal regeneration of zeolite HZSM-5 for methanol conversion at low temperature (260-290°C), *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 205–218. doi:10.1016/S1387-1811(98)00332-1.
- [89] H. Schulz, K. Lau, M. Claeys, Kinetic regimes of zeolite deactivation and reanimation, *Appl. Catal. A, Gen.* 132 (1995) 29–40. doi:10.1016/0926-860X(95)00128-X.
- [90] H. Schulz, „Coking“ of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes, *Catal. Today.* 154 (2010) 183–194. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.012.
- [91] H. Schulz, M. Wei, Pools and constraints in methanol conversion to olefins and fuels on Zeolite HZSM5, *Top. Catal.* 57 (2014) 683–692. doi:10.1007/s11244-013-0225-9.

- [92] S. Müller, Y. Liu, M. Vishnuvarthan, X. Sun, A.C. Van Veen, G.L. Haller, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins, *J. Catal.* 325 (2015) 48–59. doi:10.1016/j.jcat.2015.02.013.
- [93] J.S. Martinez-Espin, M. Mortén, T.V.W. Janssens, S. Svelle, P. Beato, U. Olsbye, New insights into catalyst deactivation and product distribution of zeolites in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction with methanol and dimethyl ether feeds, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 2700–2716. doi:10.1039/c7cy00129k.
- [94] M. Guisnet, P. Magnoux, Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration, *Catal. Today.* 36 (1997) 477–483. doi:10.1016/S0920-5861(96)00238-6.
- [95] F.L. Bleken, T.V.W. Janssens, S. Svelle, U. Olsbye, Product yield in methanol conversion over ZSM-5 is predominantly independent of coke content, *Microporous Mesoporous Mater.* 164 (2012) 190–198. doi:10.1016/j.micromeso.2012.06.020.
- [96] T.V.W. Janssens, A new approach to the modeling of deactivation in the conversion of methanol on zeolite catalysts, *J. Catal.* 264 (2009) 130–137. doi:10.1016/j.jcat.2009.03.004.
- [97] M. Guisnet, „Coke“ molecules trapped in the micropores of zeolites as active species in hydrocarbon transformations, *J. Mol. Catal. A Chem.* 182–183 (2002) 367–382. doi:10.1016/S1381-1169(01)00511-8.
- [98] R. Mihail, S. Straja, G. Maria, G. Musca, G. Pop, A kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons, *Chem. Eng. Sci.* 38 (1983) 1581–1591. doi:10.1016/0009-2509(83)80094-3.
- [99] T.-Y. Park, G.F. Froment, Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 1. Model Formulation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4172–4186. doi:10.1021/ie0008530.
- [100] T.-Y. Park, G.F. Froment, Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 2. Experimental Results, Model Discrimination, and Parameter Estimation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4187–4196. doi:10.1021/ie000854s.
- [101] A.G. Gayubo, P.L. Benito, A.T. Aguayo, I. Aguirre, J. Bilbao, Analysis of kinetic models of the methanol-to-gasoline (MTG) process in an integral reactor, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 63 (1996) 45–51. doi:10.1016/0923-0467(95)03075-1.
- [102] H.A. Zaidi, Kinetic Modeling Studies for the Conversion of Gasoline Range Hydrocarbons from Methanol over ZnO / HZSM-5 Catalyst, *Petrotech.* (2010) 1–7.
- [103] H.A. Zaidi, K.K. Pant, Combined experimental and kinetic modeling studies for the conversion of gasoline range hydrocarbons from methanol over modified HZSM-5

- catalyst, Korean J. Chem. Eng. 27 (2010) 1404–1411. doi:10.1007/s11814-010-0232-5.
- [104] P.H. Schipper, F.J. Krambeck, A reactor design simulation with reversible and irreversible catalyst deactivation, Chem. Eng. Sci. 41 (1986) 1013–1019.
- [105] U. Sedran, A. Mahay, H.I. de Lasa, Modelling methanol conversion to hydrocarbons: Alternative kinetic models, Chem. Eng. J. 45 (1990) 33–42. doi:10.1016/0300-9467(90)80023-6.
- [106] A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J.M. Ortega, M. Olazar, J. Bilbao, Catalyst deactivation by coking in the MTG process in fixed and fluidized bed reactors, Catal. Today. 37 (1997) 239–248. doi:10.1016/S0920-5861(97)00015-1.
- [107] T.V.W. Janssens, S. Svelle, U. Olsbye, Kinetic modeling of deactivation profiles in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction: A combined autocatalytic-hydrocarbon pool approach, J. Catal. 308 (2013) 122–130. doi:10.1016/j.jcat.2013.05.035.
- [108] C. Ortega, V. Hessel, G. Kolb, Dimethyl ether to hydrocarbons over ZSM-5: Kinetic study in an external recycle reactor, Chem. Eng. J. (2018). doi:10.1016/j.cej.2018.07.178.
- [109] S.A. Tabak, S. Yurchak, Conversion of methanol over ZSM-5 to fuels and chemicals, Catal. Today. 6 (1990) 307–327. doi:10.1016/0920-5861(90)85007-B.
- [110] S.L. Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler, P.B. Weisz, Gasoline from methanol in one step, Chemtech. 6:2 (1976) 86–89.
- [111] C.J. Maiden, The New Zealand Gas-to-Gasoline Project, in: Stud. Surf. Sci. Catal., 1988: S. 1–16. doi:10.1016/S0167-2991(09)60496-1.
- [112] J. Topp-Jørgensen, Topsøe Integrated Gasoline Synthesis – The Tigas Process, in: Stud. Surf. Sci. Catal., 1988: S. 293–305. doi:10.1016/S0167-2991(09)60523-1.
- [113] F.J. Keil, Methanol-to-hydrocarbons: Process technology, Microporous Mesoporous Mater. 29 (1999) 49–66. doi:10.1016/S1387-1811(98)00320-5.
- [114] S. Teketel, M.W. Erichsen, F.L. Bleken, S. Svelle, K.P. Lillerud, U. Olsbye, Shape selectivity in zeolite catalysis. The Methanol to Hydrocarbons (MTH) reaction, 2014. doi:10.1039/9781782620037-00179.
- [115] G.K. Boreskov, Y.S. Matros, Unsteady-State Performance of Heterogeneous Catalytic Reactions, Catal. Rev. 25 (1983) 551–590. doi:10.1080/01614948308078056.
- [116] Y.S.H. Matros, G.A. Bunimovich, Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors, Catal. Rev. - Sci. Eng. 38 (1996) 1–68. doi:10.1080/01614949608006453.

- [117] P. Silveston, R.R. Hudgins, A. Renken, Periodic operation of catalytic reactors— introduction and overview, *Catal. Today*. 25 (1995) 91–112. doi:10.1016/0920-5861(95)00101-K.
- [118] J. Lefebvre, M. Götz, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation, *Fuel Process. Technol.* 132 (2015) 83–90. doi:10.1016/j.fuproc.2014.10.040.
- [119] R. Güttel, Study of unsteady-state operation of methanation by modeling and simulation, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1675–1682. doi:10.1002/ceat.201300223.
- [120] J. Friedland, T. Turek, R. Güttel, Investigations on the Low Temperature Methanation with Pulse Reaction of CO, *Chemie-Ingenieur-Technik*. 88 (2016) 1833–1838. doi:10.1002/cite.201600056.
- [121] S. Matthischke, R. Krüger, S. Rönsch, R. Güttel, Unsteady-state methanation of carbon dioxide in a fixed-bed recycle reactor — Experimental results for transient flow rate ramps, *Fuel Process. Technol.* 153 (2016) 87–93. doi:10.1016/j.fuproc.2016.07.021.
- [122] M. IglesiasGonzález, H. Eilers, G. Schaub, Flexible Operation of Fixed-Bed Reactors for a Catalytic Fuel Synthesis-CO₂Hydrogenation as Example Reaction, *Energy Technol.* 4 (2016) 90–103. doi:10.1002/ente.201500259.
- [123] H. Eilers, G. Schaub, Fischer-Tropsch-Synthese unter instationären Bedingungen im Suspensionsreaktor: experimentelle und rechnerische Studien, *Chemie-Ingenieur-Technik*. 87 (2015) 837–842. doi:10.1002/cite.201400138.
- [124] H. Eilers, M.I. González, G. Schaub, Lab-scale experimental studies of Fischer–Tropsch kinetics in a three-phase slurry reactor under transient reaction conditions, *Catal. Today*. 275 (2016) 164–171. doi:10.1016/j.cattod.2015.11.011.
- [125] H. Eilers, G. Schaub, Analysis of Three-Phase Catalytic Fuel Synthesis Reactors for Flexible Operation, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 2107–2116. doi:10.1002/ceat.201600193.
- [126] J. Freiding, Extrusion von technischen ZSM-5-Kontakten und ihre Anwendung im MTO-Prozess, Universität Karlsruhe, 2009. doi:10.5445/KSP/1000012268.
- [127] R.G. Ackman, Fundamental groups in the response of flame ionization detectors to oxygenated aliphatic hydrocarbons, *J. Chromatogr. Sci.* 2 (1964) 173–179. doi:10.1093/chromsci/2.6.173.
- [128] L. Riekert, Observation and quantification of activity and selectivity of solid catalysts, *Appl. Catal.* 15 (1985) 89–102. doi:10.1016/S0166-9834(00)81490-6.
- [129] A.G. Gayubo, P.L. Benito, A.T. Aguayo, M. Castilla, J. Bilbao, Kinetic model of the

- MTG process taking into account the catalyst deactivation. Reactor simulation, Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 3001–3006. doi:10.1016/0009-2509(96)00188-1.
- [130] C.D. Chang, A kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons, Chem. Eng. Sci. 35 (1980) 619–622. doi:10.1016/0009-2509(80)80011-X.
- [131] R. DESSAU, On the H-ZSM-5 catalyzed formation of ethylene from methanol or higher olefins, J. Catal. 99 (1986) 111–116. doi:10.1016/0021-9517(86)90204-6.
- [132] C.L. Yaws, L. Bu, S. Nijhawan, J.R. Hopper, Gibbs Energy of formation, Chem. Prop. Handb. (1991) 314–334.
- [133] (Gvc) Verein Deutscher Ingenieure - Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, G Wärmeübertragung bei erzwungener einphasiger Strömung, VDI-Wärmeatlas. (2006) 53. doi:10.1007/978-3-540-32218-4.
- [134] (Gvc) Verein Deutscher Ingenieure - Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, E Wärmeleitung, VDI-Wärmeatlas. (2006) 488–499. doi:10.1007/978-3-540-32218-4_30.
- [135] NIST webbook, (2018). <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [136] K.G. Joback, R.C. Reid, Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions, Chem. Eng. Commun. 57 (1987) 233–243. doi:10.1080/00986448708960487.
- [137] S.W. Benson, D.M. Golden, G.R. Haugen, R. Shaw, F.R. Cruickshank, A.S. Rodgers, H.E. O’neal, R. Walsh, Additivity rules for the estimation of thermochemical properties, Chem. Rev. 69 (1969) 279–324. doi:10.1021/cr60259a002.
- [138] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [139] E. Reichelt, M. Jahn, Generalized correlations for mass transfer and pressure drop in fiber-based catalyst supports, Chem. Eng. J. 325 (2017) 655–664. doi:10.1016/j.cej.2017.05.119.
- [140] E. Reichelt, M. Jahn, R. Lange, Derivation and Application of a Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Beds, Chemie-Ingenieur-Technik. 89 (2017) 390–400. doi:10.1002/cite.201600045.
- [141] Wen C. Y., Fan L. T., Models for Flow Systems and Chemical Reactors, Chemical Processing and Engineering 3, Marcel Decker Inc., New York, 1975.
- [142] (Gvc) Verein Deutscher Ingenieure - Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, D Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften, VDI-Wärmeatlas. (2006) 53, 103–132. doi:10.1007/978-3-540-32218-4_10.

- [143]J. Kunz, B. Kraushaar-Czarnetzki, „ Dynamic processing of dimethyl ether and methanol to gasoline (DMTG): Investigation of kinetic transitions at fluctuating workloads under isothermal conditions, Chemical Engineering Journal 373 (2019) 1295-1308. doi:10.1016/j.cej.2019.05.148.

13 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: a) PEV weltweit mit der Aufschlüsselung der einzelnen Regionen und b) der PEV in Deutschland im Jahr 2017 mit der prozentualen Einteilung der einzelnen Quellen [2,3].	2
Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der instationären Benzinsynthese über die DMTG-Route und die geplante Vorgehensweise zur instationären Untersuchung. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.....	4
Abbildung 1.3: Vorgehensweise in dieser Arbeit zur Identifizierung potenzieller instationärer katalytischer Formierungsphasen.....	5
Abbildung 2.1: a) Die Porenstruktur des ZSM-5 mit den geraden und sinusförmigen Kanälen [40], b) 10-Ring-Poreneingang des sinusförmigen Kanals in [100]-Ebene [42] und c) der 10-Ring-Poreneingang des geraden Kanals in [010]-Ebene [42].....	10
Abbildung 2.2: Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus nach Dahl und Kolboe [34,56]...12	
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Dual-Zyklus-Mechanismus nach Björgen [35,36].	15
Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Laboranlage sowie Untergliederung in die vier charakteristischen Anlagenbereiche: (1) Gas- und Flüssigdosierung, Reaktorsystem mit (2.1) DME- und (2.2) DMTG-Reaktor, (3) Analytik mit Probenspeichertechnik anhand MPV (Multipositionsventil) sowie (4) katalytischen Abgasnachbehandlung.....	26
Abbildung 3.2: Unterschiedliche Befüllungen der verwendeten Reaktoren: DME-Reaktor mit 10 g γ -Al ₂ O ₃ (links), DMTG-Reaktor gefüllt mit 1,2 g AO-32-50 mit unverdünntem (mitte) und verdünntem Katalysatorbett (rechts).....	27
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der instationär durchgeführten Versuche zwischen den zwei Betriebspunkten BP1 und BP2: Einzelsprungänderung (oben) und zyklische Sprungänderung (unten).	33
Abbildung 4.1: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und MeOH-Anteilen im Feed (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C.....	42
Abbildung 4.2: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und DMTG-Reaktortemperaturen (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten	

Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen und einem MeOH-Anteil im Feed von 0,323.....	45
Abbildung 4.3: Deaktivierung des AO-32-50 bei verschiedenen MeOH-Anteilen im Feed (oben), DMTG-Reaktortemperaturen (mitte) und modifizierten Verweilzeiten (unten) anhand der Auftragung des normierten Umsatzes über der umgesetzten Masse an MeOH/DME.....	47
Abbildung 4.4: TPD-Ergebnisse der mit 7,5 g MeOH/DME bei $\tau_{\text{mod}} = 334/324 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$, $y_{\text{MeOH},0} = 0,323$, $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$ (hellgrau) und $T_{\text{DMTG}} = 360^\circ\text{C}$ (schwarz) belasteten AO-32-50-Kontakte. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen.....	49
Abbildung 4.5: TPD-Ergebnisse der mit 7,5 g MeOH/DME bei $\tau_{\text{mod}} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$, $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$, $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ (hellgrau) und $y_{\text{MeOH},0} = 0,323$ (schwarz) belasteten AO-32-50-Kontakte. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen.....	51
Abbildung 4.6: Umsatzverlauf über der Standzeit und Selektivitätsverläufe über dem Umsatz. Die Umsatzvariationen wurden durch Verweilzeitänderung (Linien) oder durch fortschreitende Deaktivierung (Punkte) bei $y_{\text{MeOH},0}=0,108$ (hellgrau) bzw. $y_{\text{MeOH},0}=0,323$ (schwarz) bei $\tau_{\text{mod}} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ und $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$ hervorgerufen.....	52
Abbildung 5.1: Vereinfachtes Reaktionsnetz für die Modellierung der Reaktionskinetik der DMTG-Reaktionen an ZSM-5/ γ - Al_2O_3 -Extrudaten. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.....	55
Abbildung 5.2: Programmablaufplan des MATLAB-Programmes zur Optimierung der kinetischen Parameter der DMTG-Reaktion ohne Deaktivierungseinfluss.....	62
Abbildung 5.3: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed von 0,108; 0,215; 0,323 sowie einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C . Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.....	70
Abbildung 5.4: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen bei unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen von 340°C ; 350°C ; 360°C sowie bei einem MeOH-Anteil im Feed von 0,323.....	71
Abbildung 5.5: Gemessene und simulierte Konzentrationen aller Produktgruppen für alle stationären Messpunkte in Form eines Parity-Plots.....	72

Abbildung 5.6: Gemessene und simulierte kohlenstoffnormierte Selektivität aller Produktgruppen und der Umsatz der Edukte MeOH/DME über der time-on-stream für einen MeOH-Anteil im Feed von 0,108 (hellgrau) und 0,323 (schwarz) bei der modifizierten Verweilzeit von $334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ und einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C . Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.	73
Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau der Laboranlage (oben) sowie deren Unterteilung in Bereiche mit unterschiedlichen Charakteristika hinsichtlich Rückvermischungsgrad N , Volumen V , Temperatur T sowie Druck p und der daraus resultierende Ansatz für instationärer Modellierung anhand des Kaskadenmodells (unten). Bereiche: (1) DME-Reaktor, (2) DMTG-Reaktor, (3) Rohrleitung zwischen DMTG-Reaktor und N_2 -Druckhaltung sowie (4) Rohrleitung zwischen N_2 -Druckhaltung und Analytik. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.....	78
Abbildung 6.2: Gemessene und berechnete Systemantwort ohne Verwendung von Katalysatoren nach einer sprunghaften Änderung der modifizierten Verweilzeit von 334 auf $134 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ (rechts) und des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 (links). Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.....	80
Abbildung 6.3: Aufbau des DMTG-Reaktors (links) sowie der Modellierungsansatz der Energiebilanzen zur Beschreibung der angenäherten adiabaten Bedingungen (rechts). 82	
Abbildung 6.4: Normierte Aufheizkurve des DMTG-Reaktors nach Einführen in das auf 200°C beheizte Reaktorführungsrohr (durchgezogene Linie) sowie an die Ergebnisse angepasste Exponentialfunktion (gestrichelte Linie) zur Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizient k_{eff}	86
Abbildung 6.5: Gemessene und simulierte axiale Temperaturprofile in der Reaktionszone des DMTG-Reaktors bei stationären Bedingungen.	90
Abbildung 7.1: Gemessene (schwarze Punkte) und mit/ohne KW-Pool Anpassung berechnete (schwarze/graue Linie) Systemantwort der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach der ersten sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$ und $\tau_{\text{mod}} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.....	92
Abbildung 7.2: Gemessene (schwarze Punkte) und mit/ohne KW-Pool Anpassung berechnete (schwarze/graue Linie) Systemantwort der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach der zweiten sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$ und $\tau_{\text{mod}} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.....	95

Abbildung 7.3: Gemessene (schwarze Punkte) und mit/ohne KW-Pool Anpassung berechnete (schwarze/graue Linie) Systemantwort der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach einer sprunghaften Verringerung des MeOH-Anteils im Feed von 0,323 auf 0,108 bei $T_{DMTG} = 340^{\circ}\text{C}$ und $\tau_{mod} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier. 96

Abbildung 7.4: Umsatz und kohlenstoffnormierte Selektivitäten aller Produktgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von sprunghaften Änderungen der MeOH-Anteile im Feed von 0,108 (hellgrau) auf 0,323 (schwarz) mit einer Zyklendauer von 30 min und den dazugehörigen stationären Referenzmessungen (gestrichelte Linien) bei $T_{DMTG} = 340^{\circ}\text{C}$ und $\tau_{mod} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier. 98

Abbildung 7.5: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten für alle Stoffgruppen nach einer sprunghaften Verweilzeiterhöhung von 132 auf $329 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ bei $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ und $T_{DMTG} = 350^{\circ}\text{C}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier. 99

Abbildung 7.6: Umsatz und kohlenstoffnormierte Selektivitäten aller Produktgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von sprunghaften Änderungen in der modifizierte Verweilzeit von 329 (hellgrau) auf 132 (schwarz) $\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ mit einer Zyklendauer von 30 min und den dazugehörigen stationären Referenzmessungen (gestrichelte Linien) bei $T_{DMTG} = 350^{\circ}\text{C}$ $y_{\text{MeOH},0} = 0,108 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier..... 102

Abbildung 7.7: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten für alle Stoffgruppen nach einer Änderung der DMTG-Reaktortemperatur von 340°C auf 360°C bei $y_{\text{MeOH},0} = 0,323$ und $\tau_{mod} = 324\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ 104

Abbildung 7.8: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten für alle Stoffgruppen nach einer Änderung der DMTG-Reaktortemperatur von 360°C auf 340°C bei $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ und $\tau_{mod} = 324\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ 105

Abbildung 8.1: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach der ersten sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $\tau_{mod} = 319\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ 108

Abbildung 8.2: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen nach der ersten sprunghaften

Verringerung des MeOH-Anteils im Feed von 0,323 auf 0,108 bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $\tau_{\text{mod}} = 316\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	111
Abbildung 8.3: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von 2 min der sprunghaften Änderung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $\tau_{\text{mod}} = 319\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	112
Abbildung 8.4: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen einer sprunghaften Verringerung der modifizierten Verweilzeit von 891 auf 329 $\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$	115
Abbildung 8.5: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von 2 min der sprunghaften Änderung der modifizierten Verweilzeit von 891 auf 329 $\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$	116
Abbildung A.1.1: R&I-Fließbild der Laboranlage mit den verwendeten Heizkreisen zur Beheizung der verschiedenen Anlagenteile.	164
Abbildung A.3.1: Ventilskizze der verwendeten GC-Analytik inklusive des Probenspeichersystems.	166
Abbildung A. 3.2: FID-Chromatogramm der einzelnen aufgetrennten Komponenten/Stoffgruppen bei $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{mod}} = 75 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ und $y_{\text{MeOH},0} = 0,215$	175
Abbildung A. 4.1: Ergebnis der NH_3 -TPD-Messung in Form des WLD-Signals über der Temperatur.	177
Abbildung A.9.1: Berechnete Weisz-Zahlen für alle Reaktionsbedingungen (rechts) und Messungen mit Helium (Dreiecke) und Stickstoff (Vierecke) als Trägergas bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Verweilzeiten.	193
Abbildung A.10.1: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und MeOH-Anteilen im Feed (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME der Komponenten bis C_2 bis C_6 -Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C	194
Abbildung A.10.2: Kohlenstoffnormierte Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME der Komponenten C_6 bis C_{10} -Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C	195

Abbildung A.10.3: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und MeOH-Anteilen im Feed (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 350°C. 196

Abbildung A.10.4: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und MeOH-Anteilen im Feed (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 360°C. 197

Abbildung A.10.5: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und DMTG-Reaktortemperaturen (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen und einem MeOH-Anteil im Feed von 0,108. 198

Abbildung A.10.6: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und DMTG-Reaktortemperaturen (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen und einem MeOH-Anteil im Feed von 0,215. 199

Abbildung A. 11.1: Der MeOH/DME-Summenumsatz über der modifizierten Verweilzeit mit der Anpassungsfunktion (Gleichung (A. 11.3)) und dem Anpassungsparameter k (links), der Quotient $-C_{\text{MeOH/DME},0}/r_{\text{MeOH/DME}}$ über dem MeOH/DME-Summenumsatz (rechts). Aufgetragen sind jeweils drei MeOH-Anteile im Feed bei $T_{\text{DMTG}}=340^\circ\text{C}$ (oben), $T_{\text{DMTG}}=350^\circ\text{C}$ (mitte), $T_{\text{DMTG}}=360^\circ\text{C}$ (unten) 201

Abbildung A.12.1: TPD-Ergebnisse der mit 7,5 g MeOH/DME bei $T_{\text{DMTG}} = 340^\circ\text{C}$, $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ und $\tau_{\text{mod}} = 134 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ (hellgrau) und $\tau_{\text{mod}} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ (schwarz) belasteten AO-32-50-Kontakte. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen. 202

Abbildung A 12.2: Umsatzverlauf über der Standzeit und Selektivitätsverläufe über dem Umsatz. Die Umsatzvariationen wurden durch Verweilzeitänderung (Linien) oder durch fortschreitende Deaktivierung (Punkte) bei $y_{\text{MeOH},0}=0,108$ (hellgrau) bzw. $y_{\text{MeOH},0}=0,323$ (schwarz) bei $\tau_{\text{mod}} = 324 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ und $T_{\text{DMTG}} = 360^\circ\text{C}$ hervorgerufen. 203

Abbildung A.13.1: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen und unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen von 340°C;350°C;360°C bei einem MeOH-Anteil im Feed von 0,108. 204

Abbildung A.13.2: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen und unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen von 340°C;350°C;360°C bei einem MeOH-Anteil im Feed von 0,215.	205
Abbildung A.13.3: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed von 0,108; 0,215; 0,323 sowie einer DMTG-Reaktortemperatur von 350°C.	206
Abbildung A.13.4: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed von 0,108; 0,215; 0,323 sowie einer DMTG-Reaktortemperatur von 360°C.	207
Abbildung A.13.5: Gemessene und simulierte kohlenstoffnormierte Selektivität aller Produktgruppen und der Umsatz der Edukte MeOH/DME über der time-on-stream für einen MeOH-Anteil im Feed von 0,108 (hellgrau) und 0,323 (schwarz) bei der modifizierten Verweilzeit von 324 kg·s·m ⁻³ und einer DMTG-Reaktortemperatur von 360°C.	208
Abbildung A 17.1: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von 10 min der sprunghaften Änderung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $\tau_{\text{mod}} = 319\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	218
Abbildung A 17.2: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen einer sprunghaften Verringerung der modifizierten Verweilzeit von 329 auf 891 kg·s·m ⁻³ bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$	219
Abbildung A 17.3: TPD-Ergebnisse der bei $\tau_{\text{mod}} = 334/324 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ unter angenäherten adiabaten Bedingungen belasteten AO-32-50-Kontakte, welche vor (hellgrau) und nach (schwarz) der sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ auf $y_{\text{MeOH},0} = 0,323$ ausgebaut wurden. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen.	220

14 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren unter Berücksichtigung des Massenverlustes durch das Kalzinieren [126].....	24
Tabelle 3.2: Übersicht der konstanten und variierten Parameter bei stationärer Versuchsdurchführung.....	31
Tabelle 3.3: Versuchsprogramm für die TG und die TPD-Messungen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.	39
Tabelle 4.1: Versuchsbedingungen der definierten Belastung der AO-32-50-Kontakte mit MeOH/DME bei MeOH-Anteilen im Feed von 0,108 und 0,323 (oben) sowie die Ergebnisse der nach Ausbau der Katalysatoren durchgeführten Thermogravimetrischen-Messungen (TG) (unten). Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier	48
Tabelle 5.1: Mittlere Kohlenstoffkettenlängen \bar{z}_j der Modellgruppen und die Standardabweichungen.	56
Tabelle 5.2: Reaktionsgleichungen von allen Reaktionspfaden mit den stöchiometrischen Koeffizienten, welche aus den mittleren Kohlenstoffkettenlängen berechnet werden.58	
Tabelle 5.3: Potenzansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten in sämtlichen Pfaden p mit den Geschwindigkeitskoeffizienten k_p , den Reaktionsordnungen in den Edukten MeOH/DME α_p , den Reaktionsordnungen in den Produktgruppen β_p sowie dem Füllgrad an Aromaten Θ_1 sowie an Olefinen $(1-\Theta_1)$. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.	61
Tabelle 5.4: Ergebnisse aller angepassten Reaktionsordnungen mit den 95% Konfidenzintervallen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.	66
Tabelle 5.5: Ergebnisse der angepassten Frequenzfaktoren, Aktivierungsenergien und den Parametern A_{1-3} mit den 95% Vertrauensintervallen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.....	68
Tabelle 6.1: Ermittelte und berechnete Parameter für das Anlagenmodell. Die Bereiche 1-4 sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.	81
Tabelle 6.2: Berechnete Reaktionsenthalpien aller Reaktionspfade für Standardbedingungen und Reaktionsbedingungen bei 340°C.....	89

Tabelle A. 2.1: Spezifikationen der verwendeten Gase und Flüssigkeiten	165
Tabelle A. 2.2: Spezifikationen der verwendeten Chemikalien zur Katalysatorherstellung	165
Tabelle A. 3.1: Temperaturprogramm des Säulenofens.	167
Tabelle A.3.2: Temperaturprogramm des Säulenofens.	168
Tabelle A.3.3: Druckeinstellungen für die einzelnen druckgeregelten Kanäle zur Einstellung des Säulenflusses.	168
Tabelle A.3.4: Schaltzeitpunkte der Ventile.	168
Tabelle A.3.5: Temperaturprogramm des Säulenofens zur Analyse der gespeicherten Proben.	170
Tabelle A.3.6: Druckeinstellungen für die druckgeregelten Kanäle zur Einstellung des Säulenflusses für die Analyse der gespeicherten Proben.	171
Tabelle A.3.7: Schaltzeitpunkt der Ventile zur Analyse der gespeicherten Proben.	171
Tabelle A.3.8: Verschiedene Betriebsmodi der verwendeten Analytik.	171
Tabelle A.3.9: Sämtliche Retentionszeiten(-bereiche) und Korrekturfaktoren für alle gemessenen Komponenten und Stoffgruppen.	174
Tabelle A. 4.1: Gesamtoberfläche, mittlerer Porendurchmesser, Porenvolumen und Porosität der Katalysatorextrudate AO-32-50 und γ -Al ₂ O ₃	177
Tabelle A. 14.1: Cross-Correlation-Matrix für die Aktivierungsenergien.	210
Tabelle A14.2: Cross-Correlation-Matrix für Frequenzfaktoren, Aktivierungsenergien.	210
Tabelle A. 14.3: Cross-Correlation-Matrix für die Reaktionsordnungen.	211
Tabelle A. 14.4: Cross-Correlation-Matrix für die Reaktionsordnungen.	211
Tabelle A. 14.5: Cross-Correlation-Matrix für die Deaktivierungsparameter.	211
Tabelle A. 14.6: Cross-Correlation-Matrix für A ₁ und A ₂ mit den restlichen Parametern.	212

Anhang

A.1 R&I-Schema der Laboranlage

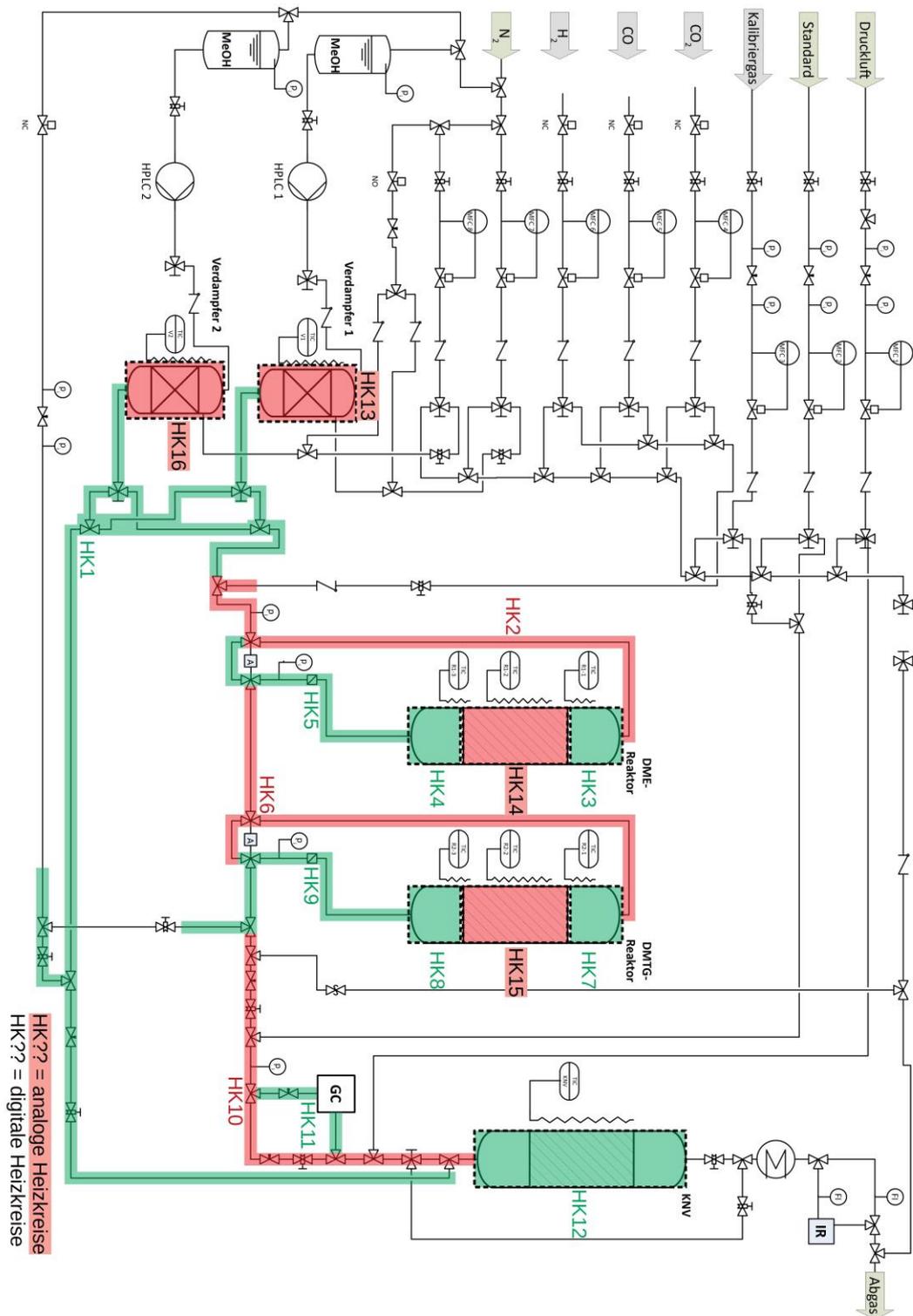


Abbildung A.1.1: R&I-Fließbild der Laboranlage mit den verwendeten Heizkreisen zur Beheizung der verschiedenen Anlagenteile.

A.2 Verwendete Gase und Chemikalien

Tabelle A. 2.1: Spezifikationen der verwendeten Gase und Flüssigkeiten

Gas/Flüssigkeit	Reinheit, Vol.-%	Hersteller
<i>Versuchsanlage</i>		
Stickstoff 5.0	99,999	Air Liquide
Gereinigte Druckluft	öl- und wasserfrei	Hausversorgung
0,5 % Neopentan in N ₂	0,4995 ± 0,002	Basi
Methanol	≥99,5	Roth
<i>Gaschromatograph</i>		
Argon 5.0	99,999	Air Liquide
Wasserstoff 5.0	99,999	Air Liquide
Synthetische Luft	≥99,99	Nullluftgenerator
Prüfgasflaschen für die Kalibrierung des Gaschromatographen		
10 % Ethen in N ₂	10,06 ± 0,201	Air Liquide
10 % Propen in N ₂	10,08 ± 0,20	Air Liquide
1 % Dimethylether in N ₂	1,082 ± 0,054	Air Liquide
0,5 % Isobutan/	0,507 ± 0,010	
0,5 % n-Butan/	0,504 ± 0,010	
1 % Cyclopropan/	1,045 ± 0,021	
3 % Propan/	2,943 ± 0,059	
3 % Ethan/	3,053 ± 0,061	Air Liquide
6 % CO ₂ /	6,18 ± 0,12	
12,5 % CO/	12,46 ± 0,25	
25 % Methan/	26,43 ± 0,53	
23,5 % N ₂	22,82 ± 0,46	
2 % Cis-Buten/	2,154 ± 0,46	
1 % Trans-Buten in N ₂	1,029 ± 0,021	Air Liquide
5 % Isobuten in N ₂	4,654 ± 0,093	Air Liquide

Tabelle A. 2.2: Spezifikationen der verwendeten Chemikalien zur Katalysatorherstellung

Substanz	Hersteller
ZSM-5 (AT298-391)	Exxon Chemical
Pseudoböhmit (Pural SB1)	Sasol
Hydroxyethyl-Cellulose	Sigma

A.3 GC-Analytik

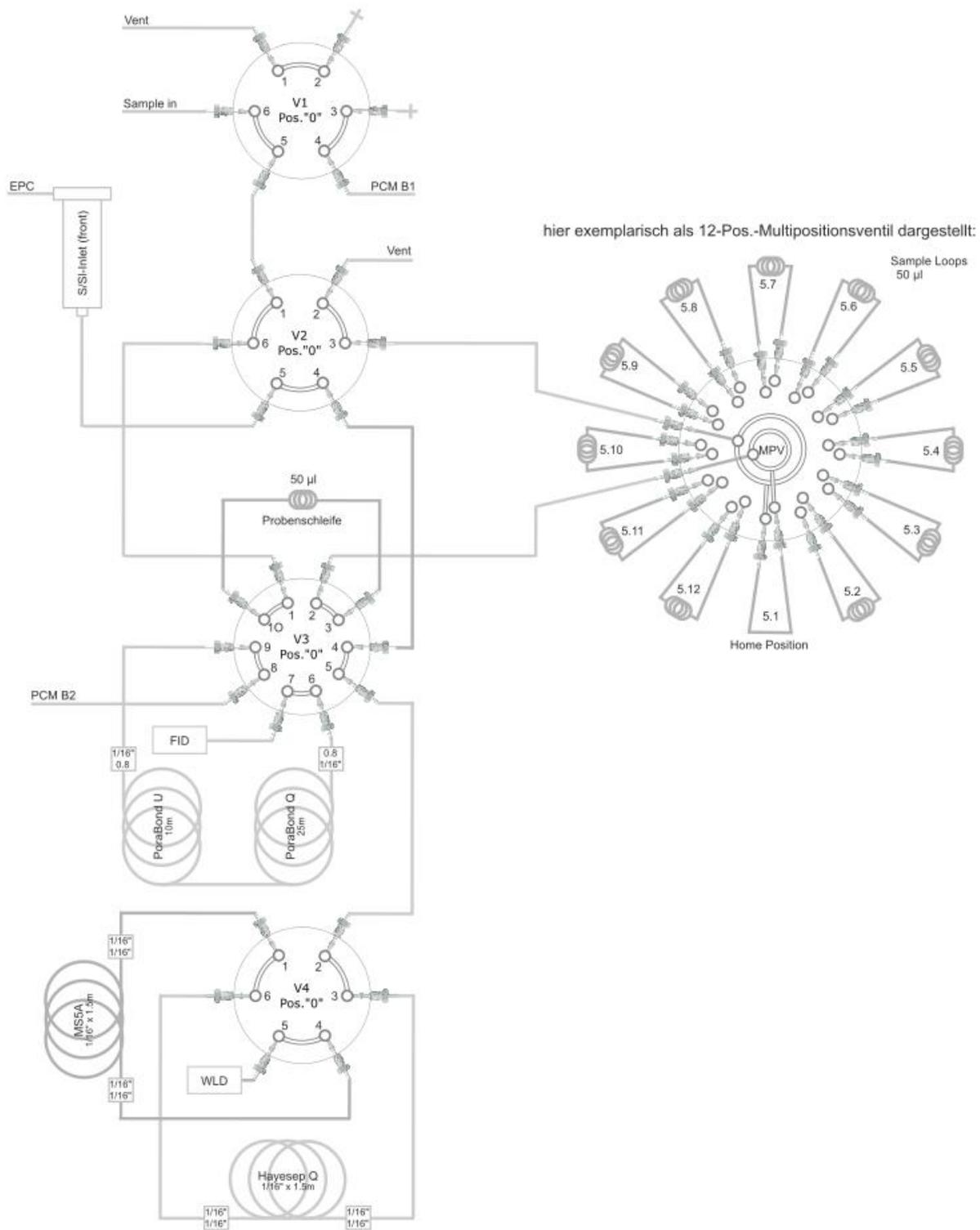


Abbildung A.3.1: Ventilskizze der verwendeten GC-Analytik inklusive des Probenspeichersystems.

Geräteeinstellungen des Gaschromatographen

Im Folgenden sind die genauen Spezifikationen des verwendeten Gaschromatographen aufgelistet. Zudem sind die Einstellungen dargestellt, die bei allen Messungen gleich belassen wurden. Dies sind vor allem die eingestellten Temperaturen und Gasdurchflüsse der eingesetzten Detektoren und des Split/Splitless-Inlets (S/SI-Inlet).

Tabelle A. 3.1: Temperaturprogramm des Säulenofens.

Gaschromatograph	Agilent Technologies 7820 A	
Trägergas	Argon	
Detektoren	Flammenionisationsdetektor (FID) Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)	
Temperatur Detektor	FID	280°C
	WLD	280°C
Splitverhältnis	10:1	
Volumenstrom Detektor	FID	H2: 40 mL/min Syn. Luft: 400 mL/min
	WLD	Ar Referenzstrom: 30 mL/min
Temperatur S/SI-Inlet	200°C	
Druck S/SI-Inlet	4,13 bar	
Temperatur Ventilbox	200°C	

Analysemethoden

Stationäre Messpunkte

Zur Auftrennung des Produktspektrums wurde die in Abbildung A.3.1 abgebildete Ventil-schaltung verwendet. Über die druckgeregelten Kanäle PCM B2 und die EPC des Split/Splitless-Inlet konnten die Flüsse über die Säulen gesteuert werden. Zudem befanden sich alle Trennsäulen in demselben Ofenraum, welcher sehr präzise konstante Temperaturen oder Temperaturrampen fahren kann. Über den Säulenfluss und die gewählten Temperatureinstellungen konnte somit eine möglichst gute Auftrennung sämtlicher Komponenten erzielt werden. Die dafür gefundenen Einstellungen sind in den folgenden Tabellen aufgelistet.

A.3 GC-Analytik

Tabelle A.3.2: Temperaturprogramm des Säulenofens.

	Heizrate, °C/min	Wert, °C	Haltezeit, min	Laufzeit, min
	-	80	7,6	7,6
Rampe 1	30	200	0	11,6
Rampe 2	30	275	18	32,1

Tabelle A.3.3: Druckeinstellungen für die einzelnen druckgeregelten Kanäle zur Einstellung des Säulenflusses.

		Druckrate, bar/min	Wert, bar	Haltezeit, min	Laufzeit, min
PCM B1 (FID-Strecke)		-	2,2	6,4	6,4
	Rampe 1	1,5	4,2	0	7,73
	Rampe 2	0,3	6,4	0	32,1
S/SI-Inlet (WLD-Strecke)		-	4,13	13	13
	Rampe 1	3	0,5	0	32,1
PCM B2		-	1,4	0	32,1

Tabelle A.3.4: Schaltzeitpunkte der Ventile.

Ventil	Schaltzeitpunkt, min	Ventilstellung, -
V3	0,01	1
V3	7,6	0
V4	8,4	1
V4	13	0

Instationäre Messpunkte

Probensammeln

Für die instationären Versuche war eine höhere zeitliche Auflösung der Messpunkte erforderlich, weshalb ein Probenspeichersystem mittels eines Multipositionsventils verwendet wurde. Dieses ist in der Ventilskizze als MPV dargestellt und kann in beliebigen zeitlichen Abständen auf jede beliebige Probenschleife geschaltet werden. Hierbei wird lediglich eine Probenschleife mit dem zu analysierenden Gasstrom durchspült und sämtliche anderen Probenschleifen sind abgesperrt. Somit kann in diesen Probenschleifen durch eine dementsprechende Ansteuerung des MPVs in beliebigen Abständen Gasproben eingespeichert werden. Die Ansteuerung konnte hierbei mit einem GC-MultiTec-Controller (Teckso) erfolgen, welcher anhand einer Steuerungssoftware angesteuert werden konnte. Eine beispielhafte Routine zum Probensammeln mit dem MultiTec-Controller ist

im Folgenden dargestellt. Die Wartezeiten sind hierbei in Millisekunden angegeben und können je nach gewünschter zeitlicher Auflösung der Messpunkte unterschiedlich gewählt werden.

Befehle für das Probensammeln in 15 s Abständen:

MPVS 1 = go 16 // Befehl, dass MPV in Position 16 schalten soll

WAIT 15000 // Wartezeit von 15000 ms → 15 s

MPVS 1 = go 15 // Befehl, dass MPV in Position 15 schalten soll

WAIT 15000 // Wartezeit von 15000 ms → 15 s

MPVS 1 = go 14

WAIT 15000

.

.

MPVS 1 = go 1

WAIT 15000

Analyse der gesammelten Proben

Um die gesammelten Proben analysieren zu können werden zwei weitere Ventile (V1 und V2) benötigt, welche es erlauben, dass die Analytik von der Laboranlage entkoppelt (V1 = 1) werden kann und die gesammelten Proben auf die Trennsäulen aufgegeben werden können (V2 = 1). Vor dem Beginn der Analyse der gesammelten Proben können über den druckgeregelten Kanal PCM B1 sämtliche Rohrleitungen der Analytik vor der eigentlichen Trennstrecke mit dem Trägergas Argon gespült werden. Dies ist notwendig damit beim Umschalten des Ventils V2 auf die Position 1 keine restlichen Kohlenwasserstoffe auf die Trennsäulen, insbesondere auf das Molsieb, aufgegeben werden. Die Ansteuerung der Ventile V1 und V2 erfolgte hierbei mit dem MultiTec-Controller (Teckso). Dieser war ebenso mit dem GC verbunden und konnte ein Signal an den GC senden und empfangen. Hierdurch war es möglich eine automatische Analyse der 15 gespeicherten Proben durchzuführen. Hierfür wurde nach der Beendigung der laufenden Methode die nächste Analysemethode gestartet und anschließend durch das Weiterschalten des MPVs die gespeicherte Probe auf die Säulen aufgegeben. Die hierfür entwickelte Routine ist im Folgenden aufgelistet.

Befehle für das Analysieren aller gespeicherten Proben:

```
do 1 = 1 // Ventil 1 in Position 1
WAIT 10000 // Wartezeit von 10 s
do 2 = 0 // Ventil 2 in Position 0
WAIT 60000 // Wartezeit von 60 s
do 2 = 1 // Ventil 2 in Position 1
WAIT 10000 // Wartezeit von 10 s
do 1 = 0 // Ventil 1 in Position 0
WAIT 10000 // Wartezeit von 10 s
```

```
DIW 5 = 1 // Warten bis GC wieder betriebsbereit (ready)
DO_PULSE 3 = 1000 // „Drücken des Startknopf“ am GC für 1 s
WAIT 60000 // Wartezeit von 60 s
MPVS 1 = go 16 // Befehl, dass MPV auf Position 16 schalten soll
```

```
DIW 5 = 1
DO_PULSE 3 = 1000
WAIT 60000
MPVS 1 = go 15.
DIW 5 = 1
DO_PULSE 3 = 1000
WAIT 60000
MPVS 1 = go 2
```

```
DIW 5 = 1
MPVS 1 = go 1
```

Da hierdurch im Vergleich zur „normalen“ Analyseverfahren andere Rohrleitungen und somit auch eine andere Länge durchschritten werden muss, musste die Analyseverfahren für diesen Fall hinsichtlich der Haltezeiten in den Temperatur- und Druckprogrammen und der Schaltzeitpunkte der Ventile angepasst werden. Die hierfür verwendeten Einstellungen sind in den folgenden Tabellen aufgelistet.

Tabelle A.3.5: Temperaturprogramm des Säulenofens zur Analyse der gespeicherten Proben.

	Heizrate, °C/min	Wert, °C	Haltezeit, min	Laufzeit, min
	-	80	10,5	10,5
Rampe 1	30	200	0	14,5
Rampe 2	30	275	18	35

Tabelle A.3.6: Druckeinstellungen für die druckgeregelten Kanäle zur Einstellung des Säulenflusses für die Analyse der gespeicherten Proben.

		Druckrate, bar/min	Wert, bar	Haltezeit, min	Laufzeit, min
PCM B1 (FID-Strecke)		-	2,2	9,2	9,2
	Rampe 1	1,5	4,2	0	10,533
	Rampe 2	0,3	6,4	0	35
S/SI-Inlet (WLD-Strecke)		-	4,13	13	16,5
	Rampe 1	3	0,5	0	35
PCM B2		-	1,4	0	35

Tabelle A.3.7: Schaltzeitpunkt der Ventile zur Analyse der gespeicherten Proben.

Ventil	Schaltzeitpunkt, min	Ventilstellung, -
V3	0,01	1
V3	10,6	0
V4	11,4	1
V4	16,5	0

Tabelle A.3.8: Verschiedene Betriebsmodi der verwendeten Analytik.

Ventilstellung V1	Ventilstellung V2	Betriebsmodus
0	0	„normaler“ Betrieb
1	0	Spülen der Leitungen
1	1	Analyse der gespeicherten Proben

Auswertung der Chromatogramme

Retentionszeiten

Die Retentionszeiten der einzelnen gemessenen Komponenten wurden experimentell bestimmt und sind in Tabelle A.3.9 aufgelistet. Hierbei wurden aufgrund der fehlenden Auflösungsgenauigkeit der Analytik Bereiche für die Retentionszeiten angegeben, in welchen die aufgetrennten Stoffgruppen detektiert werden. Hierbei konnte ab den C₄-Kohlenwasserstoffen lediglich in der C-Zahl sowie zwischen Aliphaten oder Aromaten unterschieden werden. Ein beispielhaftes Chromatogramm für den FID einer on-line Messung ist in Abbildung A. 3.2 abgebildet. Die Chromatogramme von der Analyse einer gespeicherten Probe ist entsprechend der etwas anderen Einstellungen der Analysemethode lediglich

um 2,8 Minuten zeitlich verschoben. Im Chromatogramm für den WLD wurde in dieser Arbeit lediglich N₂ detektiert und ist deshalb nicht noch separat abgebildet.

Korrekturfaktoren

Die in dieser Arbeit verwendeten Korrekturfaktoren zur Bestimmung der jeweiligen Stoffströme wurden zum Teil experimentell als auch theoretisch bestimmt. Für Komponenten mit einer Kohlenstoffzahl bis 4 wurden die Korrekturfaktoren experimentell und für alle größer 4 theoretisch bestimmt. Gerade im Bereich höherer Kohlenstoffkettenlängen liefert die theoretische Bestimmungsmethode sehr gute Ergebnisse, weshalb diese auch theoretisch und nicht noch zusätzlich experimentell bestimmt wurden. Die genaue Vorgehensweise wird in den zwei folgenden Abschnitten erläutert. Die verwendeten Korrekturfaktoren sind zudem in Tabelle A.3.9 aufgelistet.

Experimentelle Bestimmung

Zur experimentellen Ermittlung der Korrekturfaktoren wurden verschiedene Volumenströme der zu untersuchenden Substanz und ein konstanter Volumenstrom an internem Standard Neopentan (50 ml_N/min) der Anlage zu dosiert. Alle Komponenten bis zu den C₄-Kohlenwasserstoffen konnten gasförmig über Prüfgasflaschen dosiert werden. Lediglich die Dosierung von Methanol erfolgte über die in der Anlage verbaute HPLC-Pumpe, welche sich durch eine äußerst präzise Dosierung auszeichnet. Der Methanolstrom wurde hierbei anschließend in einen Stickstoffstrom verdampft. Durch die Auftragung der unterschiedlichen Stoffmengenstromverhältnisse von Substanz zu Standard über den dazugehörigen Peakflächenverhältnissen konnte der Korrekturfaktor nach Gleichung (3.1) bestimmt werden. Dieser entspricht dabei der Steigung der Ausgleichsgeraden.

Theoretische Bestimmung

Die theoretische Bestimmung der Korrekturfaktoren erfolgte nach der Methode von Ackman [127], die für sauerstofffreie, organische Substanzen sehr genaue Werte liefert. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (A. 3.1) aus dem Verhältnis der relativen molaren Anzeigeempfindlichkeit des Standards (RMR_{Neopentan}) zur relativen molaren Anzeigeempfindlichkeit der betrachteten Substanz (RMR_i). Die RMR-Werte werden dabei mit Gleichung (A. 3.2) berechnet.

$$f_{i,Neo} = \frac{RMR_{Neo}}{RMR_i} \quad (A. 3.1)$$

$$RMR_i = z_{C,i} \cdot \frac{w_{C,i}}{w_{C,Heptan}} \cdot 100 \quad (A. 3.2)$$

Mit:

$z_{C,i}$	Anzahl Kohlenstoffatome in Substanz i
$w_{C,i}$	Gew.% Kohlenstoff in Substanz i
$w_{C,Heptan}$	Gew.% Kohlenstoff in Heptan

Tabelle A.3.9: Sämtliche Retentionszeiten(-bereiche) und Korrekturfaktoren für alle gemessenen Komponenten und Stoffgruppen.

Komponente	Retentionszeit, min	Korrekturfaktor $f_{i,Neo}$
FID		
Methan	8,6	5,2274*
Ethen	8,07	1,9697*
Ethan	8,8	2,2592*
Propen	11,72	1,6187*
Propan	12,06	1,6327*
DME	12,79	3,9499*
Methanol	13,42	6,437*
C ₄ -Aliphaten	14,35 – 15,15	1,1992*
Neopentan	15,83	-
C ₅ -Aliphaten	16,25 – 17,05	1**
C ₆ -Aliphaten	17,45 – 17,95	0,8295**
Benzol	18,23	0,7518**
C ₇ -Aliphaten	18,60 – 19,40	0,7086**
Toluol	19,48	0,6515**
C ₈ -Aliphaten	19,70 – 20,90	0,6184**
C ₈ -Aromaten	20,95 – 21,65	0,5748**
C ₉ -Aliphaten	21,70 – 23,05	0,5228**
A ₉ -Aromaten	23,10 – 24,20	0,5142**
C ₁₀ -Aliphaten	24,25 – 27,85	0,4930**
C ₁₀ -Aromaten	27,95 – 30,50	0,4651**
WLD		
N ₂	11,70	1106*

*experimentell bestimmte Korrekturfaktoren

**theoretisch bestimmte Korrekturfaktoren

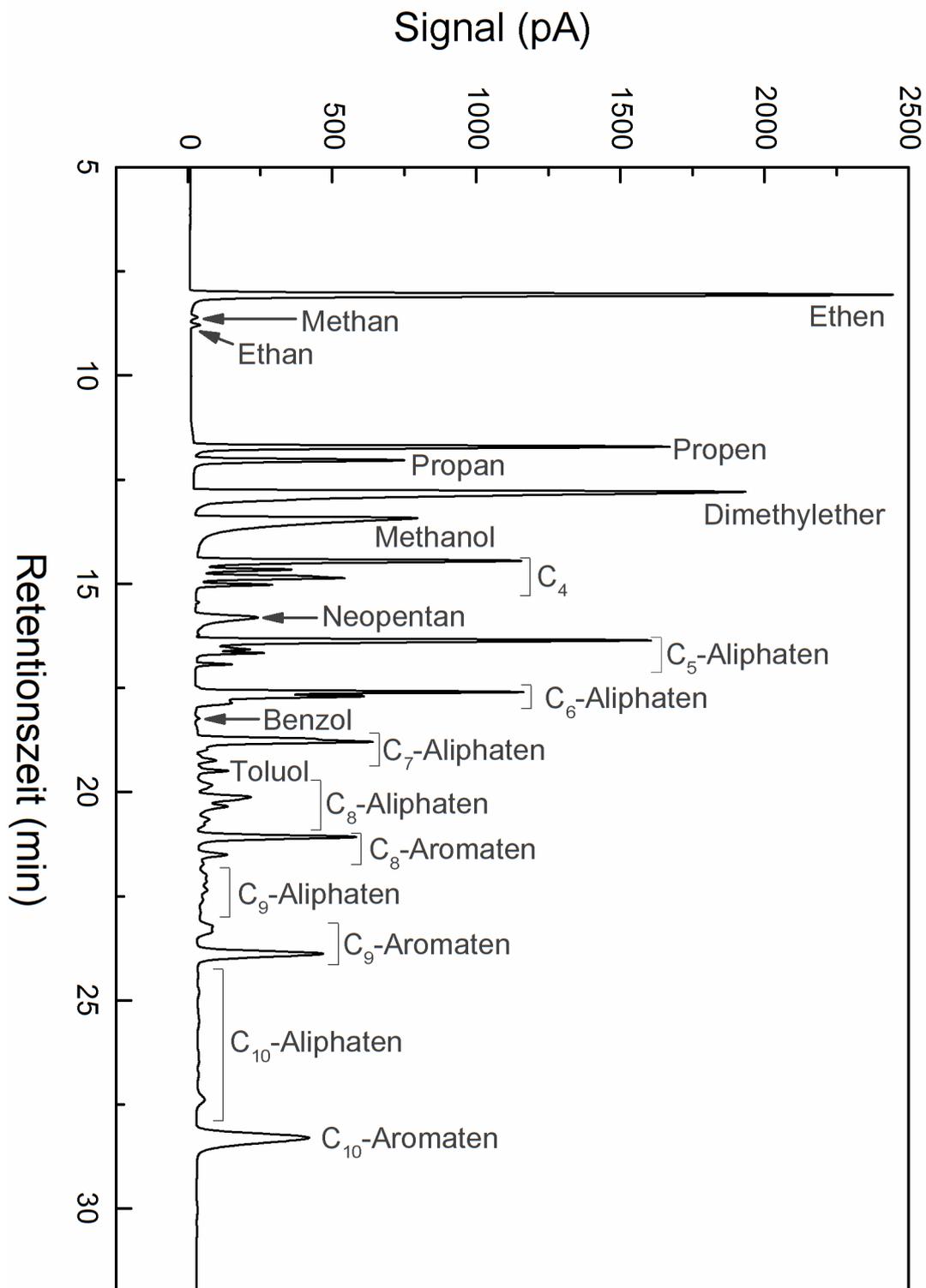


Abbildung A. 3.2: FID-Chromatogramm der einzelnen aufgetrennten Komponenten/Stoffgruppen bei $T_{DMTG} = 340^{\circ}\text{C}$, $\tau_{mod} = 75 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ und $y_{\text{MeOH};0} = 0,215$.

A.4 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

Die verwendeten Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften bezüglich der Gesamtoberfläche, der Porenradienverteilung, der Porosität und des Porenvolumens der Katalysatoren untersucht. Der Zeolithkatalysator AO32-50 wurde zudem hinsichtlich der Stärke der vorhandenen sauren Zentren mit temperaturprogrammierter Desorption untersucht.

Stickstoffsorptionsmessung

Bei jeder Messung wurden ca. 0,5 g der ganzen Extrudate in die Messvorrichtung eingebracht. Diese wurde anschließend bei 120°C im Vakuum für 9 h getrocknet. Die Stickstoff Sorptionsisothermen wurden bei 77 K mit dem PhysiSorption Analyzer ASAP 2020 von der Firma Micromeritics aufgenommen. Die Bestimmung der Gesamtoberfläche erfolgte anhand der Auswertungsmethode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) [138]. Das Porenvolumen des Katalysators kann anhand der zugegebenen Stickstoffmenge bei Näherung des Druckes in der Apparatur gegen den Sättigungsdampfdruck von Stickstoff bei 77 K berechnet werden.

Quecksilberporosimetrie

Zur Bestimmung der Porenradienverteilung, des mittleren Porendurchmessers und der Porosität der Katalysatoren wurden Quecksilberporosimetriemessungen durchgeführt. Hierfür wurden ca. 0,25 g der ganzen Extrudate in die Versuchsvorrichtung AutoPore IV 9420 (Micromeritics) überführt. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe bei 120°C für 24 h getrocknet. Anschließend wurde die Probe mit Quecksilber beaufschlagt. Hierbei wurde der Druck durch das Eindringen des Quecksilbers kontinuierlich von 0,14 bis 4200 bar erhöht und das Intrusionsvolumen gemessen. Hierdurch kann anhand der Washburn-Gleichung der gemessene Druck in einen Porendurchmesser umgerechnet werden.

Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

Anhand der Ammoniak TPD kann eine Aussage über die Anzahl und Stärke der sauren Zentren getroffen werden. Diese Charakterisierungsmethode wurde lediglich für den AO-32-50 mit einer AutoChem 2910 (Micromeritics) durchgeführt. Hierfür wurden ca. 0,5 g der Extrudate in einen Quarzglas-Reaktor gefüllt und anschließend bei 50 ml/min Heliumüberströmung bei 550°C für 1 h ausgeheizt. Nachdem Abkühlen auf Umgebungstemperatur wurde der Gasstrom auf das Gasgemisch 10% NH₃ in Helium umgeschaltet und für

1 h gehalten um die Adsorption von Ammoniak an den sauren Zentren zu ermöglichen. Die anschließende Desorption wurde unter reiner Heliumüberströmung und mit einer Temperaturrampe von 10°C/min durchgeführt. Während der Desorption wurde die Gaszusammensetzung anhand eines WLD kontinuierlich aufgezeichnet.

Tabelle A. 4.1: Gesamtoberfläche, mittlerer Porendurchmesser, Porenvolumen und Porosität der Katalysatorextrudate AO-32-50 und γ -Al₂O₃.

	AO-32-50	γ -Al ₂ O ₃
BET-Gesamtoberfläche, m²·g⁻¹	305,4	239,7
Mittlerer Porendurchmesser, m	11,6 · 10 ⁻⁹	10,6 · 10 ⁻⁹
Spezifisches Porenvolumen, m³·g⁻¹	5,0 · 10 ⁻⁷	5,3 · 10 ⁻⁷
Porosität, -	0,62	0,62

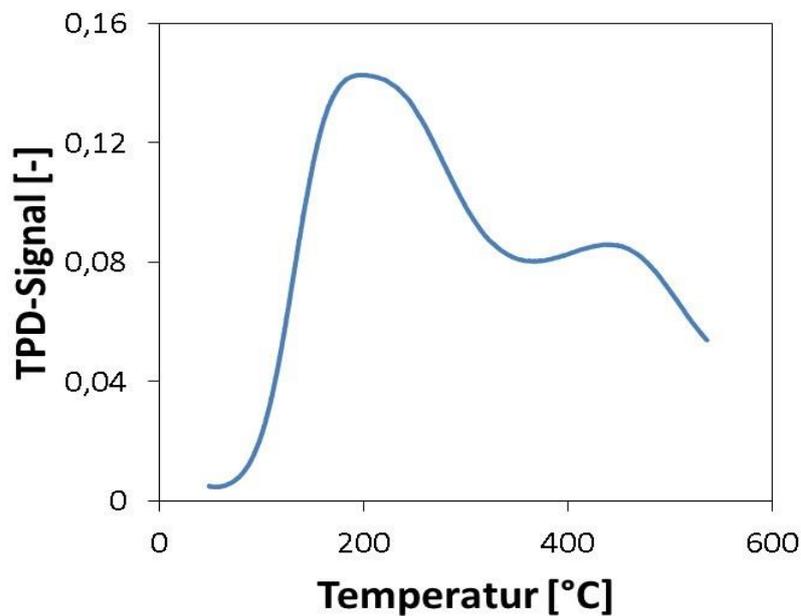


Abbildung A. 4.1: Ergebnis der NH₃-TPD-Messung in Form des WLD-Signals über der Temperatur.

A.5 Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes im DME-Reaktor

In einer chemischen Gleichgewichtsreaktion wird MeOH zu einem Gemisch aus DME und Wasser nach der Reaktionsgleichung (A. 5.1) umgesetzt.



Bei dieser homogenen volumenstabilen Gasreaktion hängt die Gleichgewichtskonstante K und somit auch der Gleichgewichtsumsatz X_{GGW} nur von der Temperatur und nicht vom Druck ab. Im Folgenden wird der Gleichgewichtsumsatz im DME-Reaktor bei einer Reaktionstemperatur von $T_{\text{DME}} = 300^\circ\text{C}$ bestimmt: Für Gemische wird die freie Enthalpie nach Gibbs $\Delta_R G$ mit Gleichung (A. 5.2) berechnet. Da die Gleichgewichtseinstellung einer Reaktion dem Kriterium minimaler freier Enthalpie folgt, wird die freie Enthalpie eines Gemisches im Gleichgewichtszustand null und Gleichung (A. 5.2) vereinfacht sich zu Gleichung (A. 5.3).

$$\Delta_R G = \Delta_R G_0 + R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (\text{A. 5.2})$$

$$\Delta_R G_0 = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (\text{A. 5.3})$$

Mit den freien Bildungsenthalpien der Reinstoffe bei Reaktionstemperatur $G_{B,i}$ folgt die freie Reinstoffenthalpie $\Delta_R G_0$ aus Gleichung (A. 5.4). nach Yaws et al. berechnet sich die freie Bildungsenthalpie eines Stoffes bei einer beliebigen Temperatur zwischen 298 K und 1000 K entsprechend Gleichung (A. 5.5) [132]. Die in dieser Gleichung auftretenden Koeffizienten für MeOH, DME und Wasser sind in Tabelle A 5.1 aufgelistet.

$$\Delta_R G_0 = \sum(\nu_i \cdot G_{B,i}(T)) = G_{B,\text{DME}}(T) + G_{B,\text{H}_2\text{O}}(T) - 2G_{B,\text{MeOH}}(T) \quad (\text{A. 5.4})$$

$$G_{B,i}(T) = A_i(T) + B_i(T) \cdot T + C_i(T) \cdot T^2 \quad (\text{A. 5.5})$$

Durch Einsetzen der Stoffbilanzen (Gleichung (A. 5.6) und Gleichung (A. 5.7)) in das Massenwirkungsgesetz (Gleichung (A. 5.8)) kann ein Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten K und dem Gleichgewichtsumsatz X_{GGW} bei Reaktionstemperatur hergestellt werden. Die Gleichgewichtskonstante wird nach Gleichung (A. 5.3) zu 10,413 bestimmt und aus Gleichung (A. 5.9) folgt der Gleichgewichtsumsatz von 86,6% (vgl. Tabelle A 5.2).

A.5 Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes im DME-Reaktor

Tabelle A 5.1: Koeffizienten zur Berechnung der freien Bildungsenthalpie sowie die berechnete freie Bildungsenthalpie der Komponenten Methanol, Dimethylether und Wasser bei der Reaktionstemperatur von $T_{DME} = 300^\circ\text{C}$.

Komponente	$A_i,$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_i,$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_i,$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	$G_i(T_{DME}),$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
MeOH	-201,860	$1,2542\cdot 10^{-1}$	$2,0345\cdot 10^{-5}$	-123,292
DME	-185,257	$2,3378\cdot 10^{-1}$	$2,7075\cdot 10^{-5}$	-42,372
Wasser	-241,740	$4,1740\cdot 10^{-2}$	$7,4281\cdot 10^{-6}$	-215,377

$$\dot{n}_{DME} = \dot{n}_{H_2O} = 0,5 \cdot \dot{n}_{MeOH,0} \cdot X_{GGW} \quad (\text{A. 5.6})$$

$$\dot{n}_{MeOH} = \dot{n}_{MeOH,0} \cdot (1 - X_{GGW}) \quad (\text{A. 5.7})$$

$$K(T) = \frac{p_{DME} \cdot p_{H_2O}}{p_{MeOH}^2} = \frac{y_{DME} \cdot y_{H_2O}}{y_{MeOH}^2} = \frac{\dot{n}_{DME} \cdot \dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{MeOH}^2} \quad (\text{A. 5.8})$$

$$X_{GGW} = \frac{2 \cdot \sqrt{K(T)}}{1 + 2 \cdot \sqrt{K(T)}} \quad (\text{A. 5.9})$$

Tabelle A 5.2: Gleichgewichtskonstante K und Gleichgewichtsumsatz X_{GGW} bei der Reaktionstemperatur von $T_{DME} = 300^\circ\text{C}$.

$T_{DME},$ K	$\Delta_R G_0,$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K,$ -	$X_{GGW},$ -
573,15	-11,165	10,413	0,866

A.6 Abschätzung der Volumenstromänderung

Bei der MTG-Gasreaktion findet eine Volumenvergrößerung des Eingangsstromes statt, da jedes umgesetzte Methanolköleöl nicht nur anteilig zu einem Kohlenwasserstoffmolekül beiträgt, sondern immer auch die Bildung eines Wassermoleküls verursacht. Der austretende Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen ist demnach abhängig vom MeOH/DME-Summenumsatz und folgt aus Gleichung (A. 6.1). Die relative Volumenänderung berechnet sich nach Gleichung (A. 6.2).

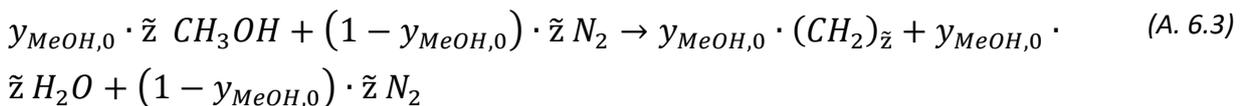
$$\dot{V}(p_R, T_R) = (1 + \epsilon \cdot X_{MeOH/DME}) \cdot \dot{V}_0(p_R, T_R) \quad (A. 6.1)$$

$$\epsilon = \frac{\dot{V}_{X=1} - \dot{V}_{X=0}}{\dot{V}_{X=0}} \quad (A. 6.2)$$

Im Folgenden soll die relative Volumenänderung sowohl theoretisch als auch experimentell bestimmt werden:

Theoretische Bestimmung der relativen Volumenänderung

Die MTG-Reaktion kann vereinfacht mit der Reaktionsgleichung (A. 6.3) beschrieben werden [15]. Daraus ergibt sich für die relative Volumenänderung (Gleichung (A. 6.2)) die in Gleichung (A. 6.4) dargestellte Abhängigkeit von der mittleren Kohlenstoffkettenlänge \bar{z} bei Vollumsatz sowie dem Eingangsvolumenanteil an Methanol $y_{MeOH,0}$.



$$\epsilon = \frac{(y_{MeOH,0} + y_{MeOH,0} \cdot \bar{z} + (1 - y_{MeOH,0}) \cdot \bar{z}) - (y_{MeOH,0} \cdot \bar{z} + (1 - y_{MeOH,0}) \cdot \bar{z})}{y_{MeOH,0} \cdot \bar{z} + (1 - y_{MeOH,0}) \cdot \bar{z}} \quad (A. 6.4)$$

$$\epsilon = \frac{y_{MeOH,0}}{\bar{z}_C}$$

Experimentelle Bestimmung der relativen Volumenänderung

Sind der ein- und der austretende Volumenstrom sowie der Umsatz bekannt, kann mittels Gleichung (A. 6.5) auf die relative Volumenänderung geschlossen werden.

$$\epsilon = \frac{\frac{\dot{V}(p_R, T_R)}{\dot{V}_0(p_R, T_R)} - 1}{X_{MeOH/DME}} \quad (A. 6.5)$$

Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten relativen Volumenänderung

Die mittlere Kohlenstoffkettenlänge bei Vollumsatz ist unbekannt. Deshalb wird hierfür zur Bestimmung der (quasi)theoretischen relativen Volumenänderung der experimentelle Wert verwendet, welcher sich beim höchsten gemessenen Umsatz einer Versuchsreihe ergibt. Dieser Wert kommt der mittleren Kohlenstoffkettenlänge bei Vollumsatz am nächsten. In Tabelle A 6.1 sind die experimentell bestimmten und die (quasi)theoretisch berechneten relativen Volumenänderungen der MTG-Reaktion gegenübergestellt für die jeweils längste Verweilzeit einer Versuchsreihe. Es zeigt sich, dass die Werte stets derselben Größenordnung entsprechen und die Berechnung der Austrittsvolumenströme über Gleichung (A. 6.4) näherungsweise beschreibbar ist. Da die relative Volumenänderung stets zwischen 2% und 7% liegt, kann für die Modellierung vereinfachend von konstanter Dichte ausgegangen werden.

Tabelle A 6.1: Vergleich der experimentell und theoretisch bestimmten relative Volumenänderungen der DMTG-Reaktion für verschiedene Reaktionstemperaturen und MeOH-Anteile am Eintritt bei hohen Verweilzeiten und somit größten Umsätzen/Volumenänderungen.

T_{DMTG} , °C	$y_{\text{MeOH},0}$, -	τ_{mod} , $\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	\tilde{z} , -	$\epsilon_{\text{theoretisch}}$, -	$\epsilon_{\text{experimentell}}$, -
340	0,108	891	4,76	0,023	0,022
	0,215	980	4,83	0,045	0,041
	0,323	891	4,10	0,079	0,064
350	0,108	877	4,84	0,022	0,021
	0,215	877	4,91	0,044	0,041
	0,323	877	5,29	0,061	0,060
360	0,108	863	4,83	0,022	0,022
	0,215	949	4,70	0,046	0,043
	0,323	863	4,97	0,065	0,063

A.7 Abschätzung der axialen Dispersion

Bodensteinzahl

Um den verwendeten Laborreaktor als einen idealen Pfropfenstromreaktor bilanzieren zu können muss der Einfluss der axialen Rückvermischung abgeschätzt werden und festgestellt werden ob dieser vernachlässigt werden kann. Hierfür kann über das Dispersionsmodell die dimensionslose Bodensteinzahl bestimmt werden, welche das Verhältnis zwischen Konvektion und Dispersion und somit den Grad der axialen Rückvermischung angibt. Bei der Berechnung der Bodensteinzahl werden auftretende Konzentrationsgradienten durch chemische Reaktion nicht berücksichtigt. Über diese Berechnung soll lediglich sichergestellt werden, dass durch die vorhandene Einlaufzone beim Eintreten in die Reaktionszone eine ideale Pfropfenströmung vorliegt. Bei einer Bodensteinzahl größer 100 kann hiervon ausgegangen werden.

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L_{Bett}}{D_{ax}} = \frac{Pe_{ax,P} \cdot L_{Bett}}{d_P} \quad (A. 7.1)$$

Hierbei kann der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} über die axiale Peclet-Zahl $Pe_{ax,P}$ für das Partikel bestimmt werden. Diese wiederum kann über eine Korrelation von Wen und Fan [141], welche anhand von experimentellen Ergebnissen für laminar durchströmte Festbetten gefunden wurde, berechnet werden.

$$D_{ax} = \frac{u_0 \cdot d_P}{Pe_{ax,P}} \quad (A. 7.2)$$

$$Pe_{ax,P} = \left(\frac{0,3}{Re_P \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_P \cdot Sc}} \right)^{-1} \quad (A. 7.3)$$

Die Korrelation ist hierbei nur abhängig von der Reynolds-Zahl für das Partikel und der Schmidt-Zahl.

$$Re_P = \frac{u_0 \cdot d_P}{\nu_f} \quad (A. 7.4)$$

$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{12}} \quad (A. 7.5)$$

Hierbei ist ν_f die kinematische Viskosität des Fluids, für welches vereinfachend die Eintrittszusammensetzung von Stickstoff und DME angenommen und über das Datenblatt im VDI-Wärmeatlas [142] bestimmt wurde. Zur Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynolds-Zahl wird die Leerrohrgeschwindigkeit u_0 verwendet, welche anhand des

Volumenstroms bei Reaktionsbedingungen und der Querschnittsfläche des Reaktors berechnet werden kann.

$$u_0 = \frac{\dot{V}(p_R, T_R)}{A_R} \quad (\text{A. 7.6})$$

Für den binären Diffusionskoeffizienten wird die Fullergleichung mit den Stoffdaten aus dem VDI-Wärmeatlas verwendet. Hierbei wird als Stoffpaar DME und Stickstoff verwendet, da am Eintritt in den DMTG-Reaktor hauptsächlich diese beiden Stoffe vorliegen. Zudem stellt die Kombination aus DME und Stickstoff den schlechtesten anzunehmenden Fall in der Einlaufzone dar. Die verwendeten Siliziumkarbidpartikel in der Einlaufzone besitzen einen Partikeldurchmesser d_p von 0,2 mm und die Länge der Zone war immer mindestens 5 cm.

$$D_{12} = \frac{0,00143 \cdot T_R^{1,75} \cdot [\tilde{M}_1^{-1} + \tilde{M}_2^{-1}]^{0,5}}{\sqrt{2} \cdot p \cdot \left[(v_{D,1})^{\frac{1}{3}} + (v_{D,2})^{\frac{1}{3}} \right]^2} \cdot 10^{-4} \quad (\text{A. 7.7})$$

Sämtliche für die Berechnung verwendeten Daten und die daraus resultierenden Bodensteinzahlen sind in Tabelle A 7.1 aufgelistet. Anhand der berechneten Bodensteinzahlen kann festgestellt werden, dass die gewählte minimale Länge der Einlaufzone in jedem durchgeführten Experiment ausreichend lang war, um von einer idealen Pfropfenströmung am Eintritt in den Reaktor auszugehen.

Mears-Kriterium

Um den Einfluss der chemischen Reaktion und der damit verbundenen Konzentrationsgradienten im Katalysatorbett auf die axiale Dispersion zu untersuchen wurde das Mears-Kriterium angewendet. Hierbei kann über das Kriterium eine minimale Katalysatorbettlänge bestimmt werden, bei der der Einfluss der axialen Dispersion vernachlässigbar ist. Die minimale Katalysatorbettlänge ist hierbei wie folgt definiert:

$$L_{Kat.bett,min} = \frac{20 \cdot n \cdot d_p}{Pe_{ax,P}} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - X_{MeOH/DME}} \right) \quad (\text{A. 7.8})$$

Zur Berechnung der minimalen Bettlänge wurde eine Reaktionsordnung in der Abreaktion von MeOH/DME von $n = 1$ angenommen, was aufgrund der Abschätzungen zur Reaktionsordnung in Abschnitt A.11 gerechtfertigt ist. Als Partikeldurchmesser wurde ebenfalls wie im vorangegangenen Abschnitt der Durchmesser der feinen Siliziumkarbidpartikel verwendet, da die Hohlräume zwischen den Extrudaten mit diesen Partikeln gefüllt

A.7 Abschätzung der axialen Dispersion

waren. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle A 7.1 dargestellt und zeigen, dass die minimale Katalysatorbettlänge in allen isothermen Experimenten vorlag.

Tabelle A 7.1: Stoffdaten und berechnete Größen zur Bestimmung der Bodensteinzahl und der minimalen Katalysatorbettlänge nach dem Mears-Kriterium.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	613,15 - 633,15	K
p_R	Reaktordruck	10	bar
$\dot{V}(p_R, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$6,31 \cdot 10^{-7}$ – $1,39 \cdot 10^{-5}$	$m^3 \cdot s^{-1}$
L_{Bett}	Länge der Einlaufzone	0,05	m
A_R	Querschnittsfläche Reaktor	$1,89 \cdot 10^{-4}$	m^2
d_p	Partikeldurchmesser	$2 \cdot 10^{-4}$	m
ν_f	Kinematische Viskosität des Fluids	4,36 – $5,38 \cdot 10^{-6}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
\tilde{M}_{N_2}	Molare Masse Stickstoff	28,01	$g \cdot mol^{-1}$
\tilde{M}_{DME}	Molare Masse Dimethylether	46,07	$g \cdot mol^{-1}$
u_{D,N_2}	Molares Diffusionsvolumen Stickstoff	18,50	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$u_{D,DME}$	Molares Diffusionsvolumen Dimethylether	51,77	$m^3 \cdot mol^{-1}$
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	$3,19 \cdot 10^{-3}$ – $7,01 \cdot 10^{-2}$	$m \cdot s^{-1}$
Re_p	Reynolds-Zahl	0,14 – 3,03	-
$D_{N_2,DME}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$4,52 \cdot 10^{-6}$ – $4,78 \cdot 10^{-6}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Sc	Schmidt-Zahl	0,96 – 1,13	-
$Pe_{ax,P}$	Axiale Peclet-Zahl	0,49 – 3,10	-
Bo	Bodensteinzahl	122,4 – 776,3	-
n	Reaktionsordnung	1	-
$X_{MeOH/DME}$	MeOH/DME Summenumsatz	0,155 – 0,995	-
$L_{\text{Kat.bett}}$	Länge der Reaktionszone	0,08	m
$L_{\text{Kat.bett,min}}$	Minimale Länge der Reaktionszone	0,0002 - 0,04	m

A.8 Abschätzung der äußeren Stofftransportlimitierung

Um den eventuellen Einfluss einer äußeren Stofftransportlimitierung zu überprüfen wird die Filmtheorie für den Stofftransport verwendet. Hierin wird davon ausgegangen, dass der Konzentrationsgradient lediglich in einer Grenzschicht (Film) linear verläuft und außerhalb des Films eine ideale Durchmischung vorherrscht und somit keine Gradienten aufweist. Über diese vereinfachte Modellvorstellung kann der Konzentrationsgradient zwischen Gasphase und der Außenoberfläche des Katalysatorpartikels abgeschätzt werden und somit ob eine äußere Stofftransporthemmung vorliegt. Für diese Betrachtung stellt DME im Vergleich zu MeOH den ungünstigeren Fall bezüglich des Stofftransports dar, weswegen im Folgenden die Berechnungen für DME aufgestellt werden. Da im stationären Zustand der Stofftransport von DME an die Außenoberfläche des Katalysatorzylinders gleich groß sein muss wie die Abreaktion von DME gilt folgende Bedingung:

$$r'_{DME} = \dot{N}'_{DME} = \beta \cdot (c_{DME} - \check{c}_{DME}) \quad (\text{A. 8.1})$$

Da MeOH/DME immer als eine Eduktespezies betrachtet wurde, wird für die DME-Abreaktionsgeschwindigkeit durch die von MeOH/DME ersetzt. Dabei ist die Abreaktionsgeschwindigkeit von DME nur halb so groß wie von MeOH/DME, da bei einem Mol DME zwei Kohlenstoffatome abreagieren.

$$\begin{aligned} r'_{DME} &= \frac{1}{F_{Geo}} \cdot \frac{dN_{DME}}{dt} = 0,5 \cdot \frac{1}{F_{Geo}} \cdot \frac{dN_{MeOH/DME}}{dt} \\ r'_{DME} &= 0,5 \cdot \frac{m_{Zeo}}{F_{Geo}} \cdot k_{m,eff} \cdot c_{MeOH/DME} \end{aligned} \quad (\text{A. 8.2})$$

Da der Geschwindigkeitsansatz für MeOH/DME ebenso die Konzentration von MeOH/DME enthält muss diese durch die DME-Konzentration substituiert werden, welche aufgrund der C-Zahl gerade halb so groß ist.

$$c_{MeOH/DME} = 2 \cdot c_{DME} \quad (\text{A. 8.3})$$

Somit ergibt sich folgende Gleichung mit welcher der Konzentrationsgradient im Film von Gasphase zur Katalysatoroberfläche im Bezug auf die Gasphasenkonzentration abgeschätzt werden kann. Hierzu wird im Folgenden ein einzelnes Katalysatorpartikel betrachtet. Wird dieser Wert deutlich kleiner als eins kann eine äußere Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden.

A.8 Abschätzung der äußeren Stofftransportlimitierung

$$\frac{(c_{DME} - \check{c}_{DME})}{c_{DME}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{m_{Zeo,p}}{F_{Geo,p}} \cdot k_{m,eff} \quad (A. 8.4)$$

Die Bezugsfläche F_{Geo} ist in diesem Fall dann die Außenoberfläche des Extrudates. Der massenbezogene effektive Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,eff}$ kann nun unter Annahme einer Reaktionsordnung von eins über folgende Gleichung bestimmt werden.

$$k_{m,eff} = \frac{1}{\tau_{mod}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - X_{MeOH/DME}}\right) \quad (A. 8.5)$$

Die modifizierte Verweilzeit wird dabei auf die Zeolithmasse des Katalysators und auf den Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen bezogen.

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Zeo}}{\dot{V}(p_R, T_R)} \quad (A. 8.6)$$

Der zudem benötigte Stoffübergangskoeffizient β kann mit Hilfe der Sherwood-Zahl berechnet werden.

$$\beta = Sh \cdot \frac{D_{12}}{d_{p,Z}} \quad (A. 8.7)$$

Der darin enthaltene binäre Diffusionskoeffizient kann analog zu Kapitel A.6 für Stickstoff und DME berechnet werden. Für die Berechnung der Sherwood-Zahl gibt es in der Literatur je nach Partikelgeometrie und Strömungsverhältnissen unterschiedliche Korrelationen für die Überströmung eines einzelnen Partikels. Der Einfluss durch die in einer Schüttung vorhandenen benachbarten Partikel kann über die Schüttungsporosität berücksichtigt werden.

$$d_{p,Z} = 6 \cdot \frac{V_{Kat,p}}{F_{Geo,p}} \quad (A. 8.8)$$

Für die bei Schüttungen benötigte Schüttungsporosität wird anhand des Katalysatorbettvolumens und den einzelnen Volumina der Partikelfraktionen bestimmt.

$$\varepsilon_B = 1 - \frac{V_{SiC} + V_{Kat}}{V_S} \quad (A. 8.9)$$

Die experimentell von Reichelt [139,140] gefundene Korrelation zur Berechnung der Sherwood-Zahl in Festbettschüttungen lautet hierbei:

$$Sh = Sh_{min,Z} + f(\varepsilon_B) \cdot (Sh_{lam} + Sh_{turb}) \quad (A. 8.10)$$

Diese Korrelation ist hierbei auch gültig im Bereich niedriger Reynoldszahlen ($0,1 < Re < 10000$) und wurde für verschiedene Geometrien getestet. Hierbei konnten alle getesteten Geometrien durch die Verwendung von dem in Gleichung (A. 8.8) definierten charakteristischen Partikeldurchmesser gut beschrieben werden. Die Korrelation aus dem VDI-Wärmeatlas wurde nicht verwendet, da diese für die verwendeten Zylinderabmaße und für niedrige Reynoldszahlen an einer Zylinderschüttung nicht überprüft sind und somit Unsicherheiten aufweisen. Die verwendete Korrelation geht hier allerdings sehr ähnlich zu dem im Wärmeatlas beschriebenen Vorgehen vor. Die Korrelationen für den turbulenten und stagnierenden Strömungsbereich für einen einzelnen Zylinder sind hierbei identisch zum Wärmeatlas nur das die charakteristische Länge der Partikel anders bestimmt ist und der Einfluss der Bettporosität anders ausgedrückt wird.

Der Einfluss der Schüttung auf das Stofftransportverhalten ist somit hauptsächlich über eine Funktion der Bettporosität ε_B abgedeckt.

$$f(\varepsilon_B) = 1,26 \cdot \sqrt[3]{\frac{1-(1-\varepsilon_B)^{5/3}}{2-3 \cdot (1-\varepsilon_B)^{1/3} + 3 \cdot (1-\varepsilon_B)^{5/3} - 2 \cdot (1-\varepsilon_B)^2}} \quad (\text{A. 8.11})$$

Der Wert der minimalen Sherwood-Zahl für einen Zylinder liegt bei 0,3. Die Berechnung der Sherwood-Zahlen für den laminaren und turbulenten Strömungsbereich wurden nach den Gleichungen (A. 8.12) und (A. 8.13) durchgeführt.

$$Sh_{lam} = 0,991 \cdot (Re_S \cdot Sc)^{1/3} \quad (\text{A. 8.12})$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re_S^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re_S^{-0,1} \cdot (Sc^{2/3} - 1)} \quad (\text{A. 8.13})$$

Die darin enthaltenen dimensionslosen Kennzahlen Reynolds und Schmidt werden dabei wie im vorherigen Abschnitt nach den Gleichungen (A. 7.4) und (A. 7.5) bestimmt. Bei der Reynolds-Zahl wird hierfür allerdings der charakteristische Partikeldurchmesser $d_{p,z}$ aus Gleichung (A. 8.8) verwendet.

Anhand von Tabelle A 8.2 kann erkannt werden, dass der relative Konzentrationsgradient im Film zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche deutlich kleiner als 1 ist und somit der äußere Stofftransport keinen Einfluss auf die gemessenen Ergebnisse besitzt. Dies wurde zudem durch experimentelle Untersuchungen an den kritischsten Bedingungen durch eine Variation der Anströmgeschwindigkeit bei gleichbleibender Verweilzeit überprüft.

A.8 Abschätzung der äußeren Stofftransportlimitierung

Tabelle A 8.1: Stoffdaten und berechnete Größen zur Bestimmung des Konzentrationsgradienten im Film zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	613,15 - 633,15	K
p_R	Reaktordruck	10	bar
$\dot{V}(p_R, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$6,31 \cdot 10^{-7}$ – $1,39 \cdot 10^{-5}$	$m^3 \cdot s^{-1}$
$m_{Zeol,P}$	Zeolithmasse in einem Extrudat	$1,1 \cdot 10^{-5}$	kg
A_R	Querschnittsfläche Reaktor	$1,89 \cdot 10^{-4}$	m^2
$d_{P,Z}$	Charakteristischer Durchmesser eines Extrudatzylinders	$2,5 \cdot 10^{-3}$	m
ν_f	Kinematische Viskosität des Fluids	4,36 – $5,38 \cdot 10^{-6}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
\tilde{M}_{N_2}	Molare Masse Stickstoff	28,01	$g \cdot mol^{-1}$
\tilde{M}_{DME}	Molare Masse Dimethylether	46,07	$g \cdot mol^{-1}$
u_{D,N_2}	Molares Diffusionsvolumen Stickstoff	18,50	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$u_{D,DME}$	Molares Diffusionsvolumen Dimethylether	51,77	$m^3 \cdot mol^{-1}$
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	$3,19 \cdot 10^{-3}$ – $7,01 \cdot 10^{-2}$	$m \cdot s^{-1}$
Re_s	Reynolds-Zahl für Zylinderschüttung	1,03 – 37,86	-
$D_{N_2,DME}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$4,52 \cdot 10^{-6}$ – $4,78 \cdot 10^{-6}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Sc	Schmidt-Zahl	0,96 – 1,13	-
ϵ_B	Bettporosität	0,32	-
$F_{Geo,P}$	Geometrische Oberfläche eines Extrudates	$3,77 \cdot 10^{-5}$	m^2
$k_{m,eff}$	Auf die Zeolithmasse bezogener effektiver Geschwindigkeitskoeffizient	$9,9 \cdot 10^{-4}$ – $4,2 \cdot 10^{-3}$	$m^3 \cdot s^{-1} \cdot kg^{-1}$
Sh_{min}	Minimale Sherwood-Zahl (Zylinder)	0,3	-
Sh_{lam}	Sherwood-Zahl für den laminaren Strömungsanteil	1,22 – 3,38	-
Sh_{turb}	Sherwood-Zahl für den turbulenten Strömungsanteil	0,05 – 0,58	-
$X_{MeOH/DME}$	MeOH/DME Summenumsatz	0,16 – 0,99	-

Tabelle A 8.2: Berechnete Konzentrationsgradienten zur Bewertung der äußeren Stofftransportlimitierung. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

T_{DMTG}	$y_{MeOH,0}$	$\frac{c_{DME} - \tilde{c}_{DME}}{c_{DME}}$
340°C	0,108	0,036 - 0,068
	0,215	0,023 - 0,057
	0,323	0,014 - 0,038
350°C	0,108	0,035 - 0,069
	0,215	0,018 - 0,062
	0,323	0,024 - 0,083
360°C	0,108	0,058 - 0,086
	0,215	0,040 - 0,058
	0,323	0,036 - 0,078

A.9 Untersuchungen zur inneren Stofftransportlimitierung

Nachdem der Einfluss des äußeren Stofftransports im vorherigen Kapitel ausgeschlossen werden konnte, soll zudem der Einfluss des inneren Stofftransports untersucht werden. Dies kann anhand des Weisz-Prater-Kriteriums erfolgen, welches in Gleichung (A. 9.1) dargestellt ist.

$$W_Z = \frac{l_{char}^2 \frac{m_{ZeO,P}}{V_{Kat,P}} k_{m,eff}}{D_{eff}} \leq 0,6 \quad (A. 9.1)$$

Hierbei wurde eine Reaktionsordnung von 1 in den Edukten angenommen. Die Weisz-Zahl stellt hierbei das Verhältnis von diffusivem Stofftransport durch die Poren der Bindermatrix und den abreagierenden Stoffstrom der Edukte durch chemische Reaktion dar. Wenn die Ungleichung erfüllt ist kann der Einfluss einer inneren Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden. Die charakteristische Länge l_{char} ist hierbei auf den Diffusionsweg bezogen und unterscheidet sich folglich zum charakteristischen Durchmesser im vorherigen Kapitel.

$$l_{char} = \frac{V_{Kat,P}}{F_{Geo,P}} \quad (A. 9.2)$$

Der effektive Geschwindigkeitskoeffizient kann hierbei wieder analog zum vorherigen Kapitel nach den Gleichungen (A. 8.5) und (A. 8.6) bestimmt werden. Der effektive Diffusionskoeffizient kann hierbei über eine Korrelation, welche die Porosität ϵ_{Kat} und die Porenstruktur des Katalysators berücksichtigt, berechnet werden.

$$D_{eff} = D_{Pore} \cdot \frac{\epsilon_{Kat}}{\tau} \quad (A. 9.3)$$

Die Tortuosität berücksichtigt hierbei den Einfluss auf die Porenstruktur und wurde hier anhand von Werten aus der Literatur auf 3 angenommen. Der Porendiffusionskoeffizient D_{Pore} kann nach der Bosanquet-Gleichung bestimmt werden, welche den überlagerten Einfluss von molekularer Diffusion und Knudsen-Diffusion ausdrückt.

$$\frac{1}{D_{Pore}} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (A. 9.4)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient wird hierbei wie in den vorherigen Kapiteln nach Gleichung (A. 7.7) für Stickstoff und DME berechnet. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient kann anhand der folgenden Gleichung bestimmt werden.

$$D_{Kn} = 9700 \cdot \frac{d_{pore}}{2} \cdot \sqrt{\frac{T_R}{\tilde{M}_{DME}/1000}} \cdot 10^{-2} \quad (A. 9.5)$$

Die zur Berechnung der Weisz-Zahl verwendeten Zahlenwerte der einzelnen Größen sind in Tabelle A 9.1 aufgelistet. Die daraus resultierenden Weisz-Zahlen sind in Abbildung A.9.1 für die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen dargestellt. Anhand dieser Werte kann festgestellt werden, dass gerade bei niedrigen Konzentrationen ein Einfluss des inneren Stofftransports nicht ausgeschlossen werden kann. Aus diesem Grund wurden ebenfalls Messungen mit Helium als Trägergas durchgeführt. Hierdurch wird eine Verbesserung des binären Diffusionskoeffizienten erzielt, was somit zudem die effektive Diffusion in den Poren beschleunigt. Hierdurch wird der Stofftransportwiderstand in den Poren verringert, weshalb bei einer vorliegenden inneren Stofftransportlimitierung sich ebenfalls die Umsätze von MeOH/DME ändern sollten.

Anhand der aufgetragenen Umsätze über der modifizierten Verweilzeit für die zwei verschiedenen Trägergase Helium und Stickstoff kann erkannt werden, dass bei den Temperaturen von 350°C und 360°C bei der niedrigsten Konzentration von $y_{MeOH,0} = 0,108$ eine Erhöhung des Umsatzes durch den Einsatz von Helium auftritt. Somit scheinen diese beiden Messreihen durch den inneren Stofftransport beeinflusst zu sein, weshalb es sich bei der entwickelten Kinetik um eine effektive Kinetik handelt.

A.9 Untersuchungen zur inneren Stofftransportlimitierung

Tabelle A 9.1: Stoffdaten und berechnete Größen zur Bestimmung der Weisz-Zahlen.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	613,15 - 633,15	K
p_R	Reaktordruck	10	bar
$m_{Zeo,P}$	Zeolithmasse in einem Extrudat	$1,1 \cdot 10^{-5}$	kg
$F_{Geo,P}$	Geometrische Oberfläche eines Extrudates	$3,77 \cdot 10^{-5}$	m^2
$V_{Geo,P}$	Volumen eines Extrudates	$1,57 \cdot 10^{-8}$	m^3
l_{char}	Charakteristische Länge für die Diffusion	$0,417 \cdot 10^{-3}$	m
d_{Pore}	Mittlerer Porendurchmesser	$11,6 \cdot 10^{-9}$	m
ϵ_{Kat}	Porosität des Katalysators	0,62	-
τ	Tortuosität	3	-
$D_{N_2,DME}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$4,52 \cdot 10^{-6}$ – $4,78 \cdot 10^{-6}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{Kn}	Knudsen-Diffusionskoeffizient für DME	$6,49 \cdot 10^{-5}$ – $6,59 \cdot 10^{-5}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient		$m^2 \cdot s^{-1}$
$k_{m,eff}$	Auf die Zeolithmasse bezogener effektiver Geschwindigkeitskoeffizient	$9,9 \cdot 10^{-4}$ – $4,2 \cdot 10^{-3}$	$m^3 \cdot s^{-1} \cdot kg^{-1}$

A.9 Untersuchungen zur inneren Stofftransportlimitierung

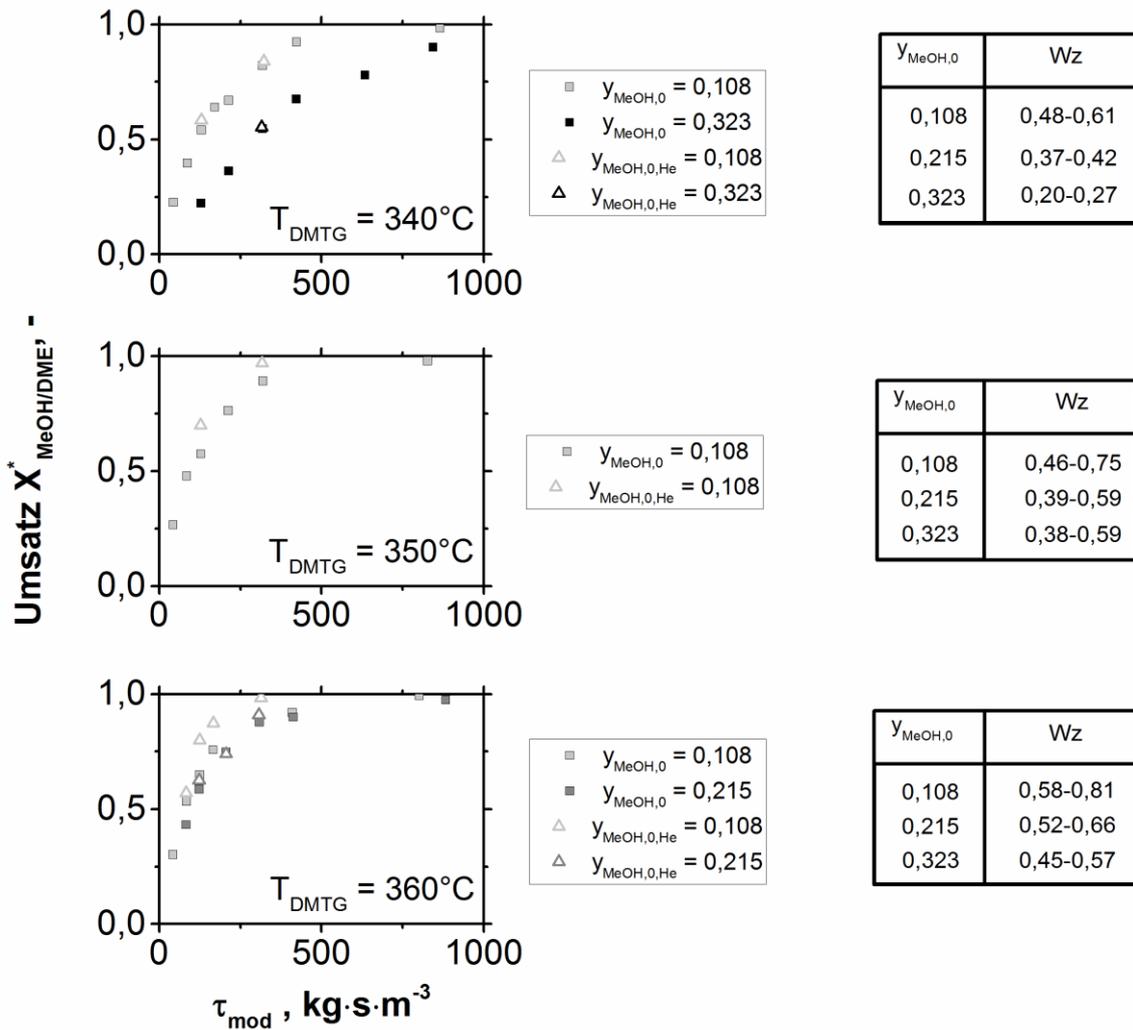


Abbildung A.9.1: Berechnete Weisz-Zahlen für alle Reaktionsbedingungen (rechts) und Messungen mit Helium (Dreiecke) und Stickstoff (Vierecke) als Trägergas bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Verweilzeiten. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

A.10 Ergänzende Ergebnisse zu den stationären Messungen

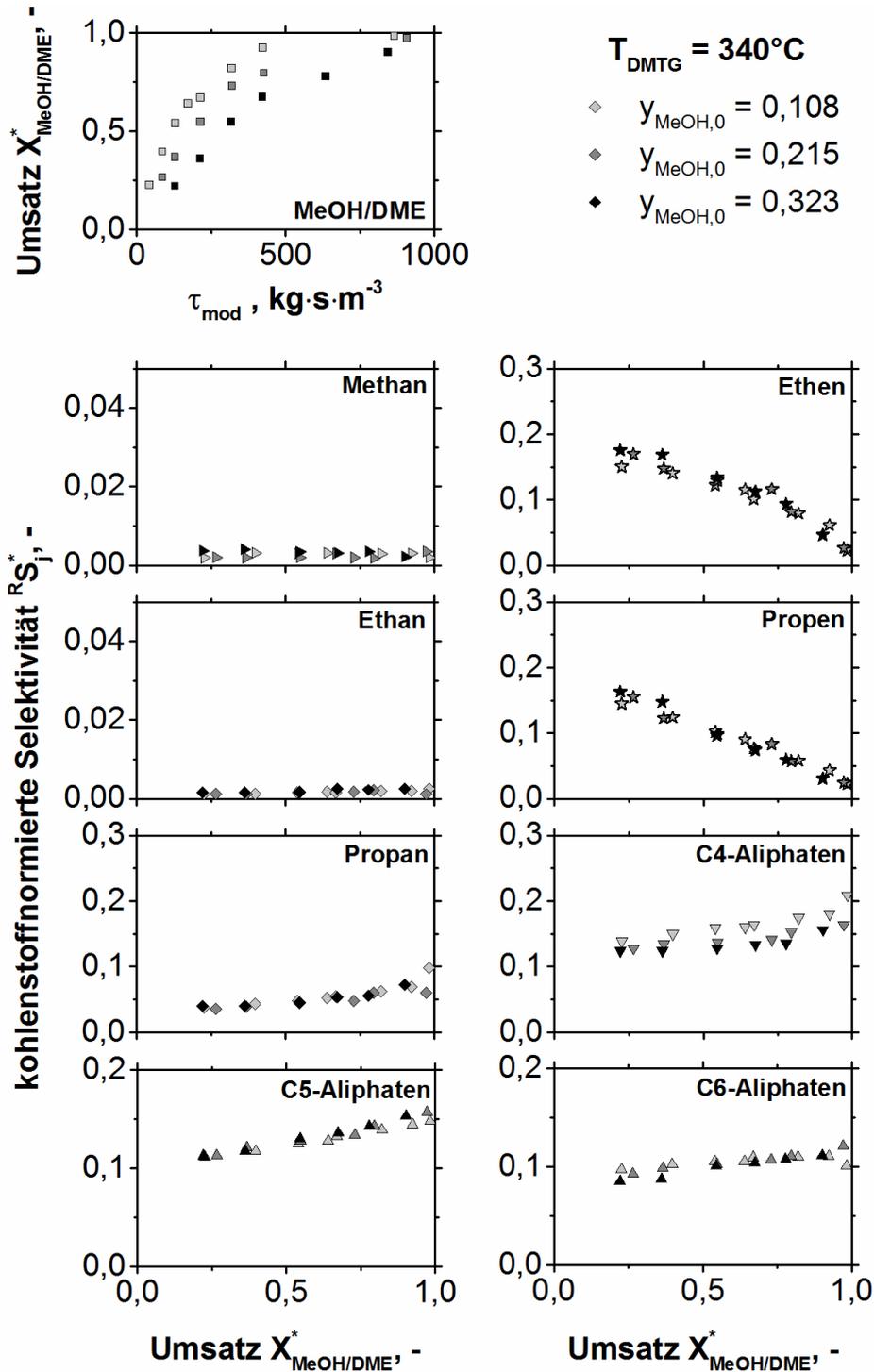


Abbildung A.10.1: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und MeOH-Anteilen im Feed (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME der Komponenten bis C_2 bis C_6 -Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C .

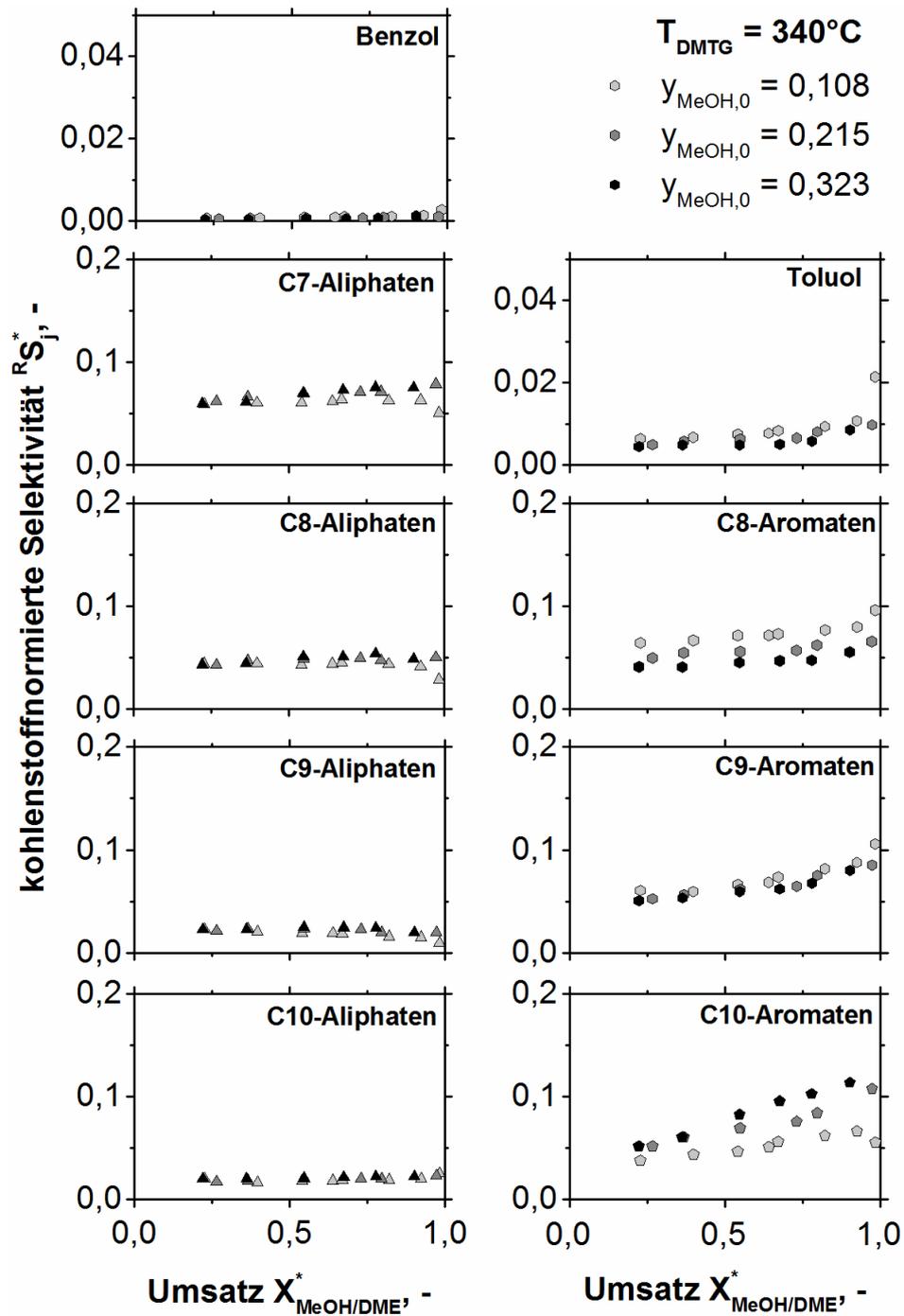


Abbildung A.10.2: Kohlenstoffnormierte Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME der Komponenten C_6 bis C_{10} -Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 340°C.

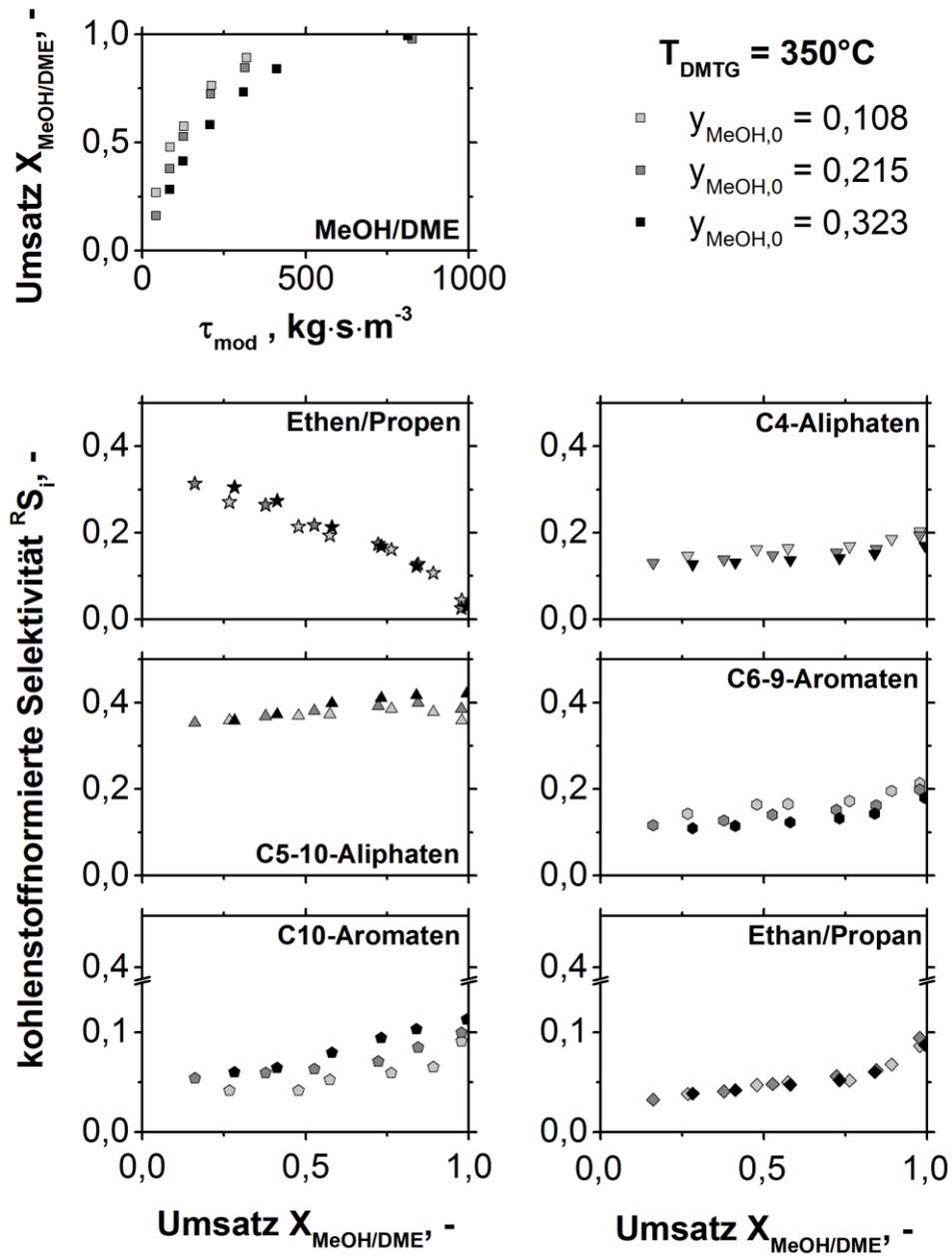


Abbildung A.10.3: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und MeOH-Anteilen im Feed (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 350°C. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

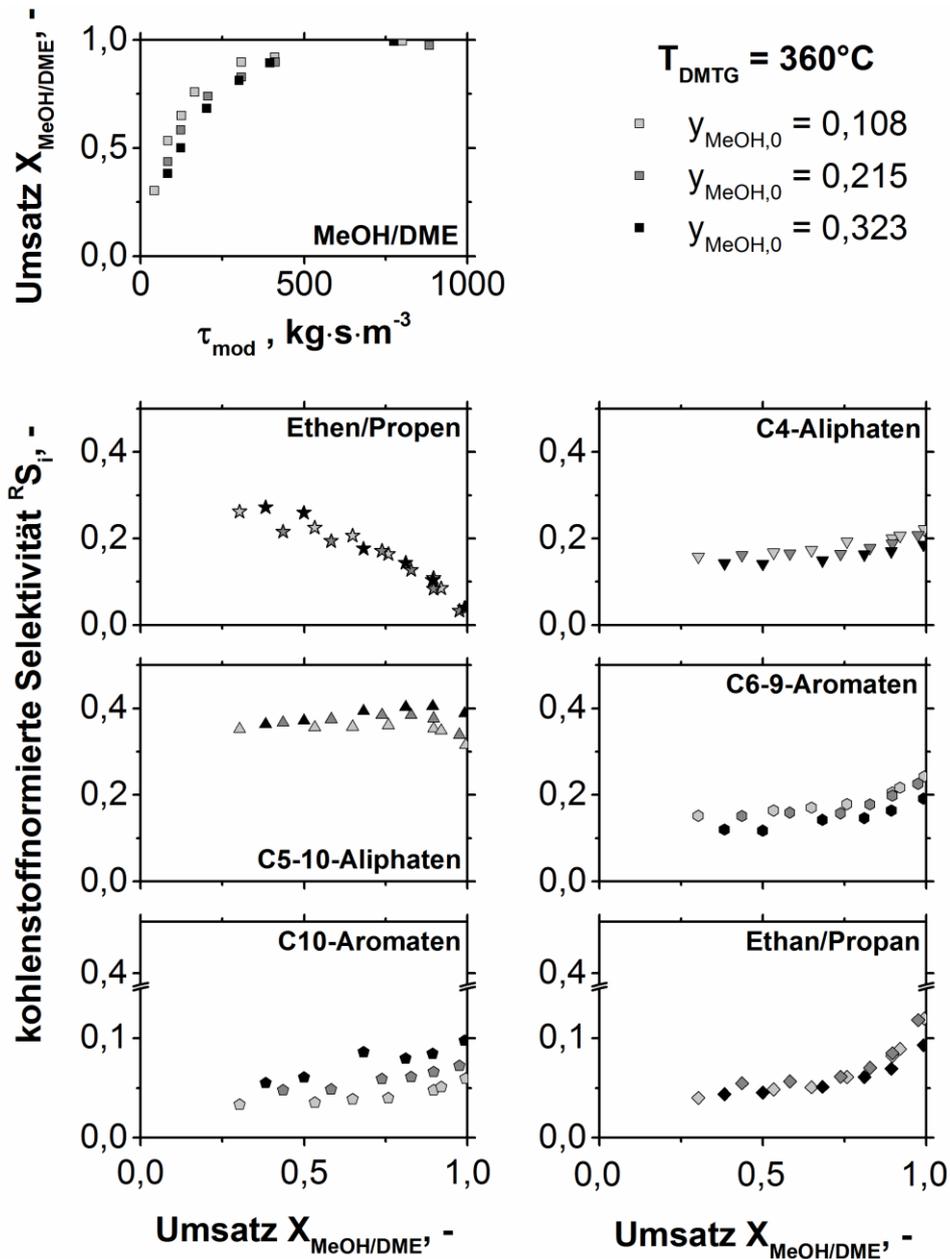


Abbildung A.10.4: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und MeOH-Anteilen im Feed (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed und einer DMTG-Reaktortemperatur von 360°C . Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

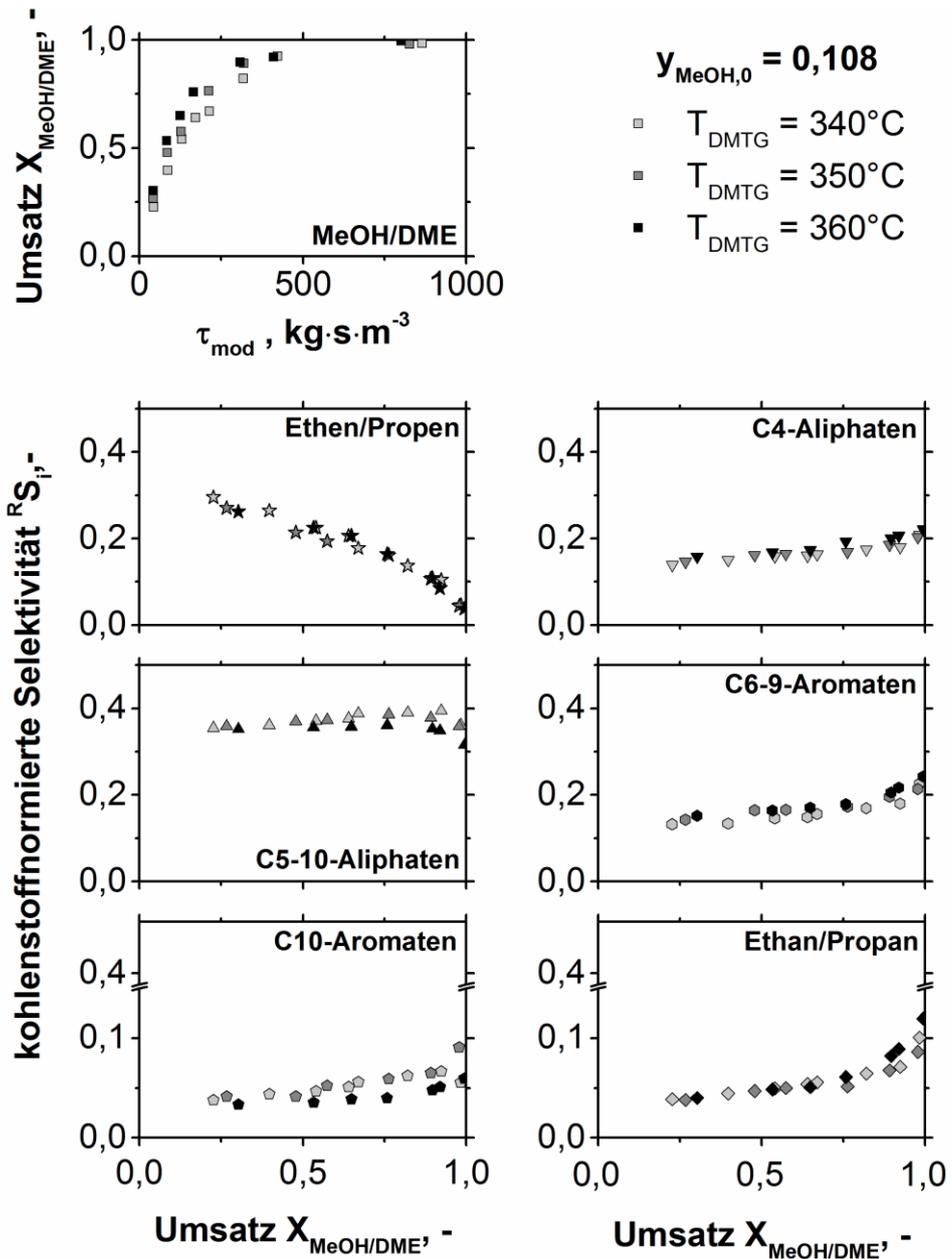


Abbildung A.10.5: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und DMTG-Reaktortemperaturen (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen und einem MeOH-Anteil im Feed von 0,108. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

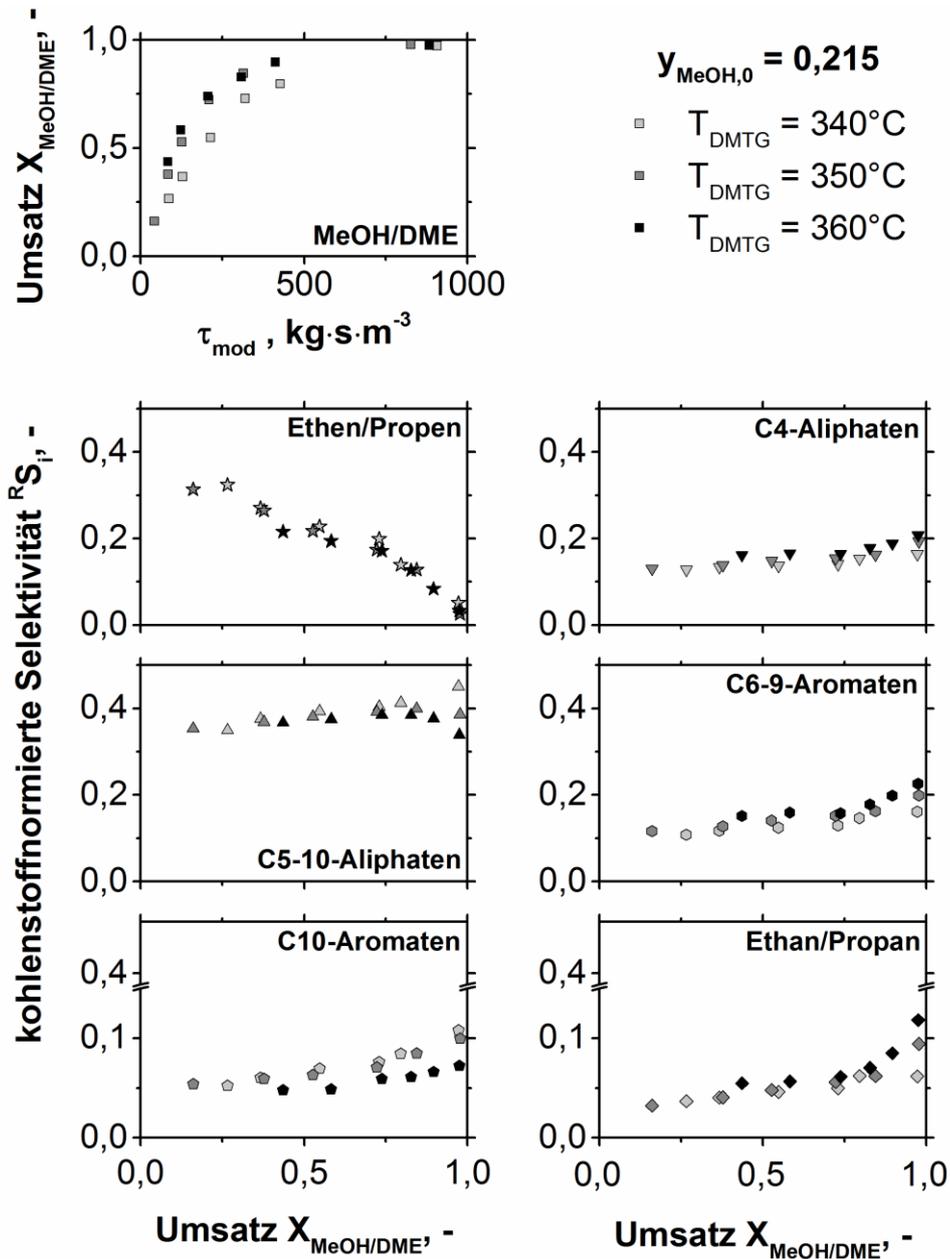


Abbildung A.10.6: MeOH/DME Umsätze bei unterschiedlichen modifizierten Verweilzeiten und DMTG-Reaktortemperaturen (links oben) sowie die kohlenstoffnormierten Selektivitäten über dem Umsatz von MeOH/DME bei unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen und einem MeOH-Anteil im Feed von 0,215. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

A.11 Abschätzung zur Reaktionsordnung in den Edukten MeOH/DME

Zur Abschätzung der Abreaktionsordnung der Eduktspezies Methanol und Dimethylether wurde ausgehend von der Reaktorgleichung eines idealen PFR (Gleichung (A. 11.1)) die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend Gleichung (A. 11.2) bestimmt. Hierzu wurde zunächst der Parameter k der Anpassungsfunktion (Gleichung (A. 11.3)) an die experimentellen Werte im Umsatz-Verweilzeit-Diagramm für verschiedene MeOH-Eingangskonzentrationen und Temperaturen angepasst (Abbildung A. 11.1, links). Anschließend konnte die Steigung $dX_{\text{MeOH/DME}} = d\tau_{\text{mod}}$ durch Ableiten der Anpassungsfunktion (Gleichung (A. 11.4)) an jedem Punkt berechnet werden.

$$C_{\text{MeOH/DME},0} \int \frac{dX_{\text{MeOH/DME}}}{-r_{\text{MeOH/DME}}} = \tau_{\text{mod}} \quad (\text{A. 11.1})$$

$$-r_{\text{MeOH/DME}} = C_{\text{MeOH/DME},0} \cdot \frac{dX_{\text{MeOH/DME}}}{d\tau_{\text{mod}}} \quad (\text{A. 11.2})$$

$$X_{\text{MeOH/DME}} = 1 - \exp(-k \cdot \tau_{\text{mod}}) \quad (\text{A. 11.3})$$

$$\frac{dX_{\text{MeOH/DME}}}{d\tau_{\text{mod}}} = k \cdot \exp(-k \cdot \tau_{\text{mod}}) \quad (\text{A. 11.4})$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde vereinfachend ein Potenzansatz mit der Reaktionsordnung α angenommen und in den Quotienten $-C_{\text{MeOH/DME},0}/r_{\text{MeOH/DME}}$ (wird aus Darstellungsgründen im Folgenden als Q abgekürzt) eingesetzt (Gleichung (A. 11.5)).

$$\frac{-C_{\text{MeOH/DME},0}}{r_{\text{MeOH/DME}}} = \frac{-C_{\text{MeOH/DME},0}}{-k \cdot C_{\text{MeOH/DME},0}^\alpha \cdot (1 - X_{\text{MeOH/DME}})^\alpha} = \frac{C_{\text{MeOH/DME},0}^{(1-\alpha)}}{k \cdot (1 - X_{\text{MeOH/DME}})^\alpha} \quad (\text{A. 11.5})$$

Somit kann die Reaktionsordnung anhand der im Folgenden aufgeführten Fallunterscheidung abgeschätzt werden:

- $\alpha < 0$: Q sinkt mit steigendem Umsatz
- $\alpha > 0$: Q steigt mit steigendem Umsatz
 - $\alpha = 0$: Q ist unabhängig von $C_{\text{MeOH/DME},0}$
 - $\alpha > 1$: Q sinkt mit steigendem $C_{\text{MeOH/DME},0}$
 - $\alpha < 1$: Q steigt mit steigendem $C_{\text{MeOH/DME},0}$

Die Auftragung des Quotienten $-C_{\text{MeOH/DME},0}/r_{\text{MeOH/DME}}$ über dem Umsatz X für verschiedene Methanol-Eingangskonzentrationen bei konstanter Temperatur zeigt, dass die

Werte der $-C_{\text{MeOH/DME},0}/r_{\text{MeOH/DME}}$ -Kurve einerseits mit steigendem Umsatz und andererseits mit steigender Eingangskonzentration größer werden (Abbildung A. 11.1, rechts). Damit kann entsprechend der Fallunterscheidung von einer Reaktionsordnung in der Abreaktion der Edukte zwischen 0 und 1 ausgegangen werden.

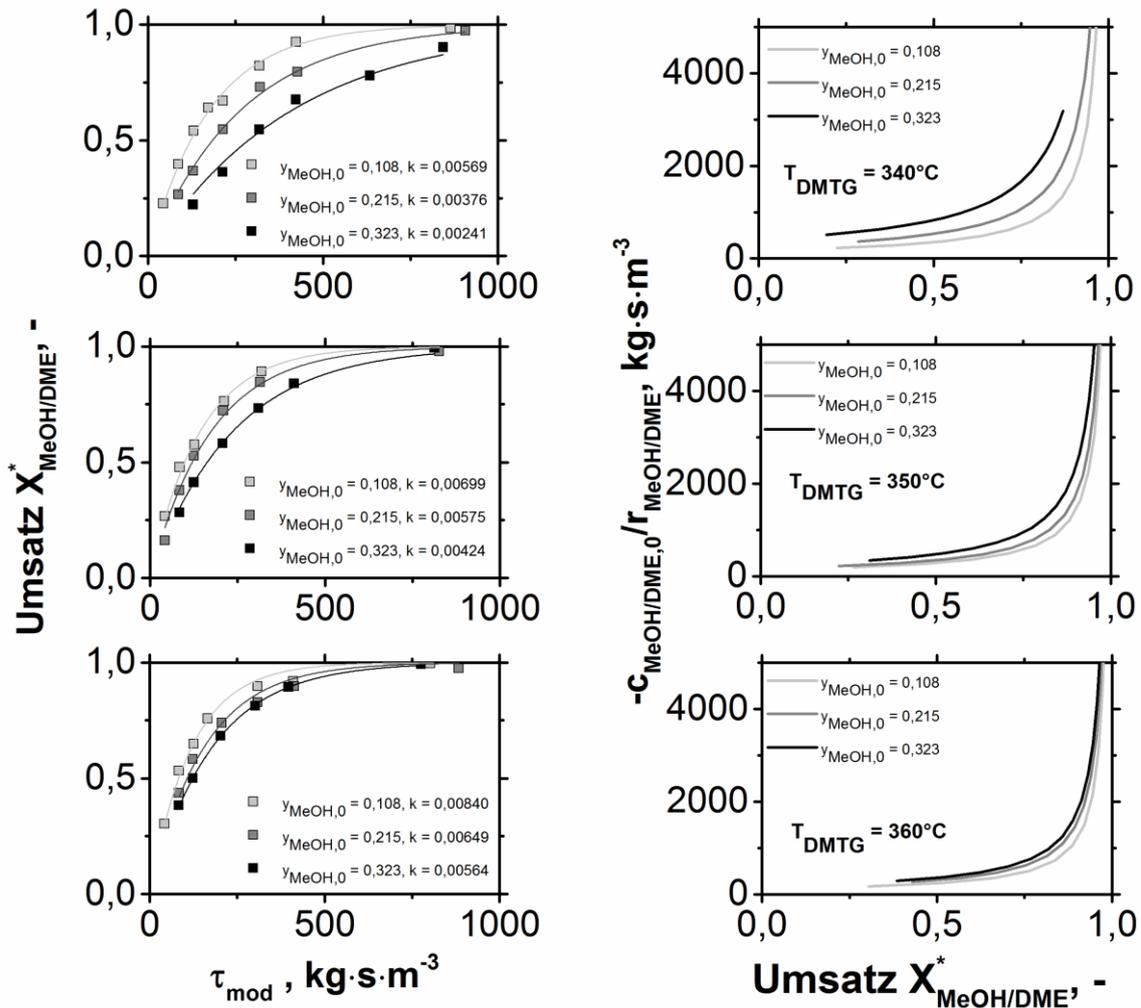


Abbildung A. 11.1: Der MeOH/DME-Summenumsatz über der modifizierten Verweilzeit mit der Anpassungsfunktion (Gleichung (A. 11.3)) und dem Anpassungsparameter k (links), der Quotient $-C_{\text{MeOH/DME},0}/r_{\text{MeOH/DME}}$ über dem MeOH/DME-Summenumsatz (rechts). Aufgetragen sind jeweils drei MeOH-Anteile im Feed bei $T_{\text{DMTG}}=340^\circ\text{C}$ (oben), $T_{\text{DMTG}}=350^\circ\text{C}$ (mitte), $T_{\text{DMTG}}=360^\circ\text{C}$ (unten)

A.12 Ergänzende Ergebnisse zur Untersuchung der Katalysatordeaktivierung

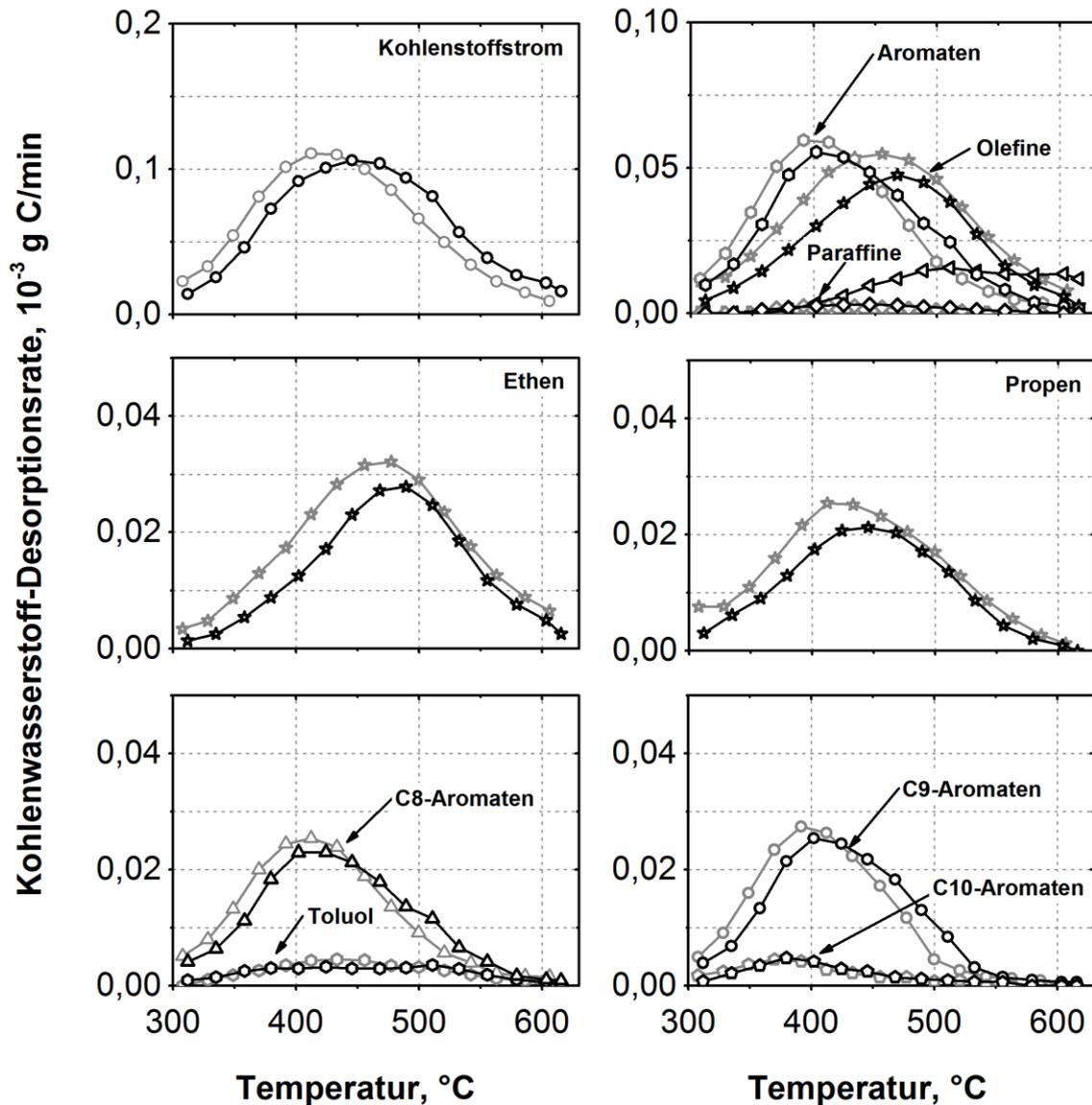


Abbildung A.12.1: TPD-Ergebnisse der mit 7,5 g MeOH/DME bei $T_{DMTG} = 340^\circ\text{C}$, $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ und $\tau_{mod} = 134 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ (hellgrau) und $\tau_{mod} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ (schwarz) belasteten AO-32-50-Kontakte. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen.

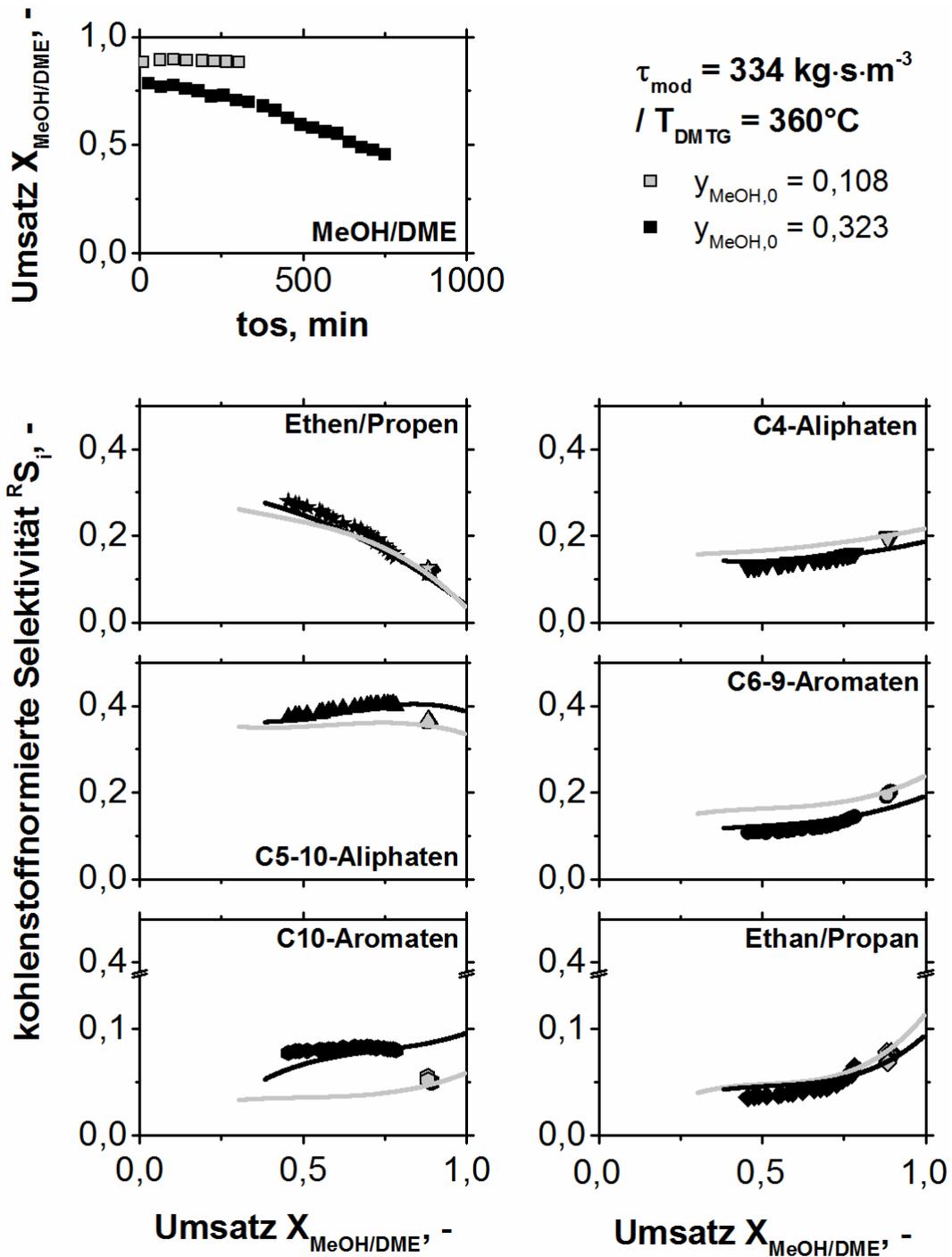


Abbildung A 12.2: Umsatzverlauf über der Standzeit und Selektivitätsverläufe über dem Umsatz. Die Umsatzvariationen wurden durch Verweilzeitänderung (Linien) oder durch fortschreitende Deaktivierung (Punkte) bei $y_{\text{MeOH},0}=0,108$ (hellgrau) bzw. $y_{\text{MeOH},0}=0,323$ (schwarz) bei $\tau_{\text{mod}} = 324 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ und $T_{\text{DMTG}} = 360^\circ\text{C}$ hervorgerufen.

A.13 Ergänzende Ergebnisse zur stationären Reaktionskinetik

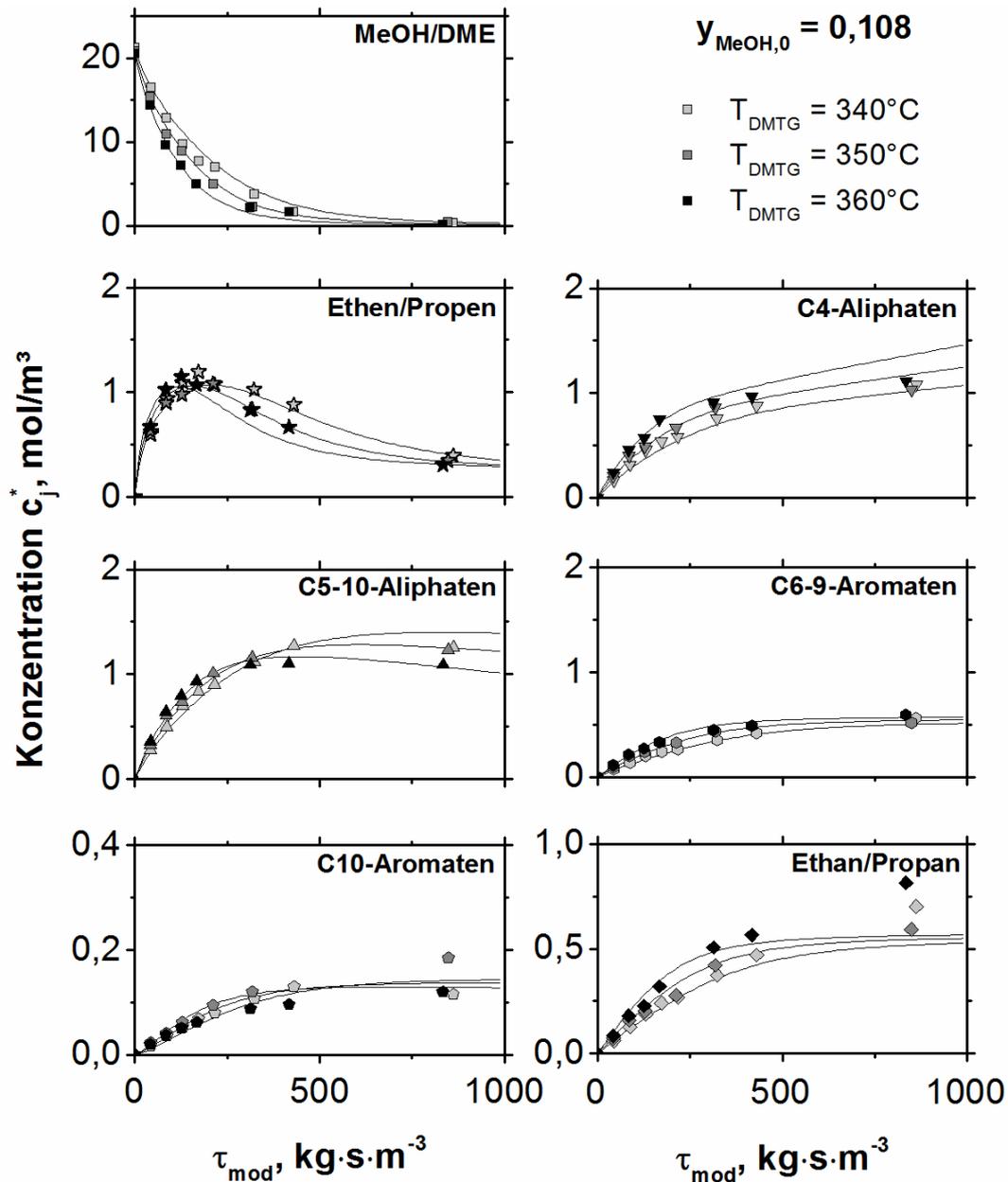


Abbildung A.13.1: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen und unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen von 340°C;350°C;360°C bei einem MeOH-Anteil im Feed von 0,108.

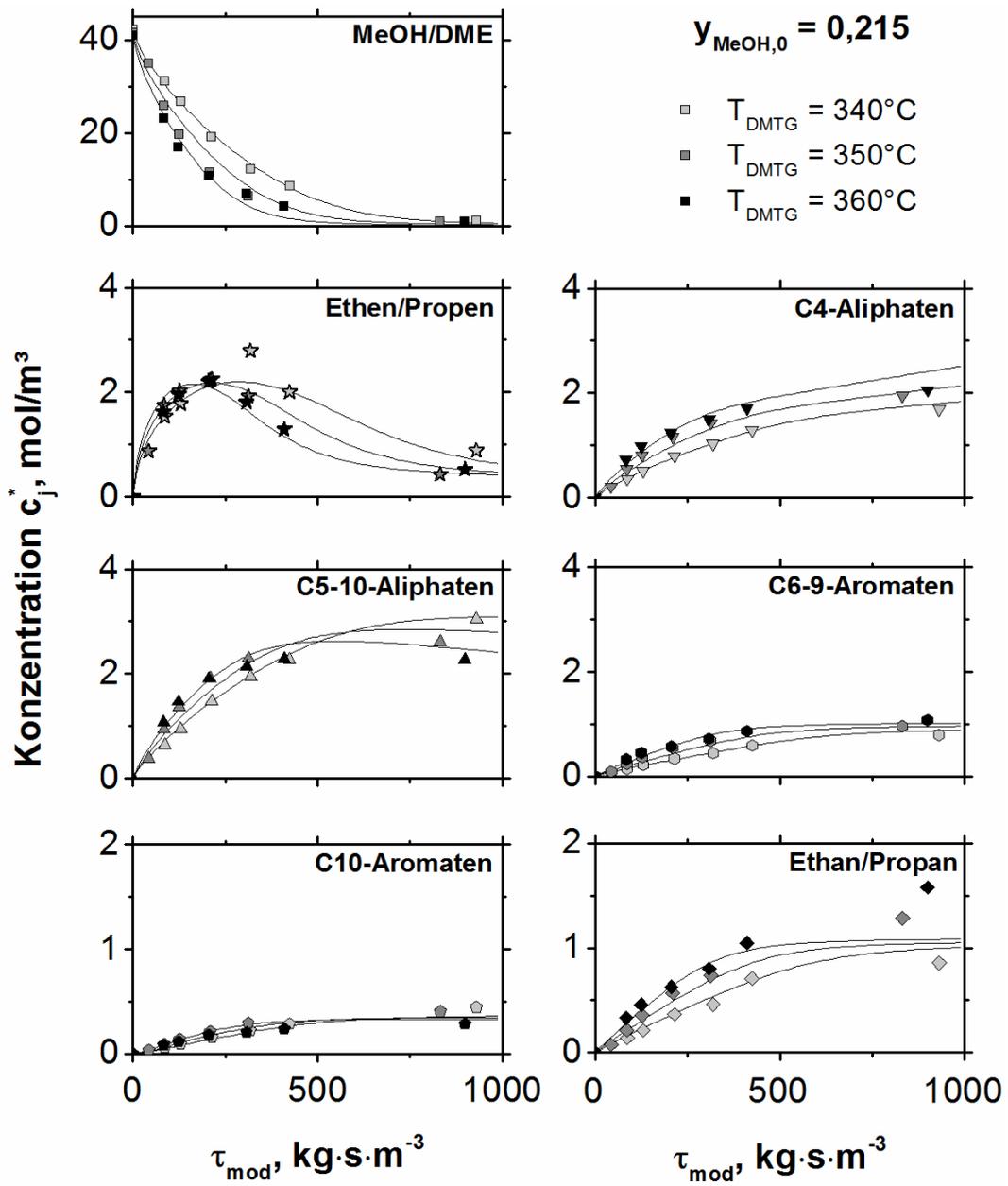


Abbildung A.13.2: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen und unterschiedlichen DMTG-Reaktortemperaturen von 340°C;350°C;360°C bei einem MeOH-Anteil im Feed von 0,215.

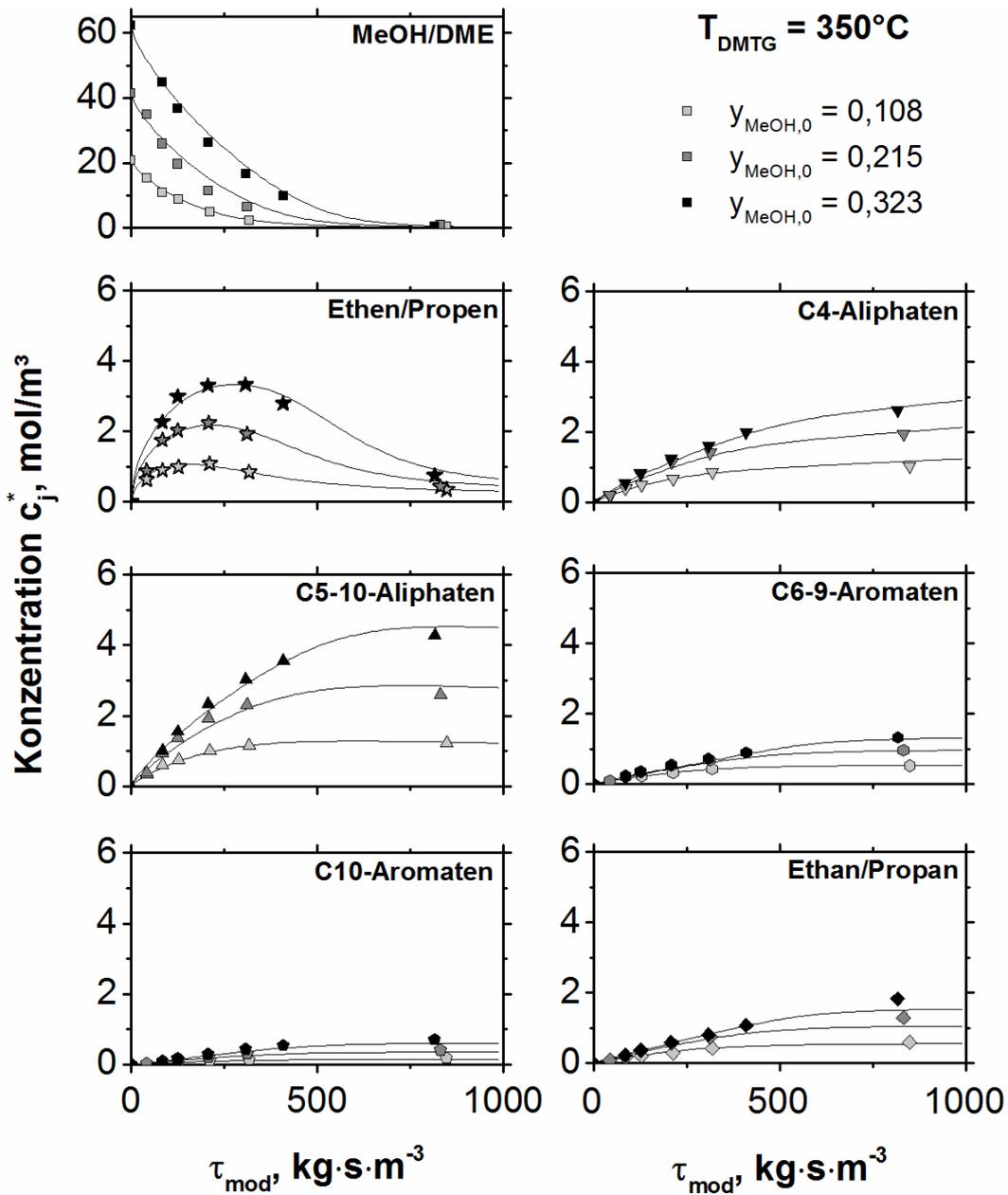


Abbildung A.13.3: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed von 0,108; 0,215; 0,323 sowie einer DMTG-Reaktortemperatur von 350°C. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

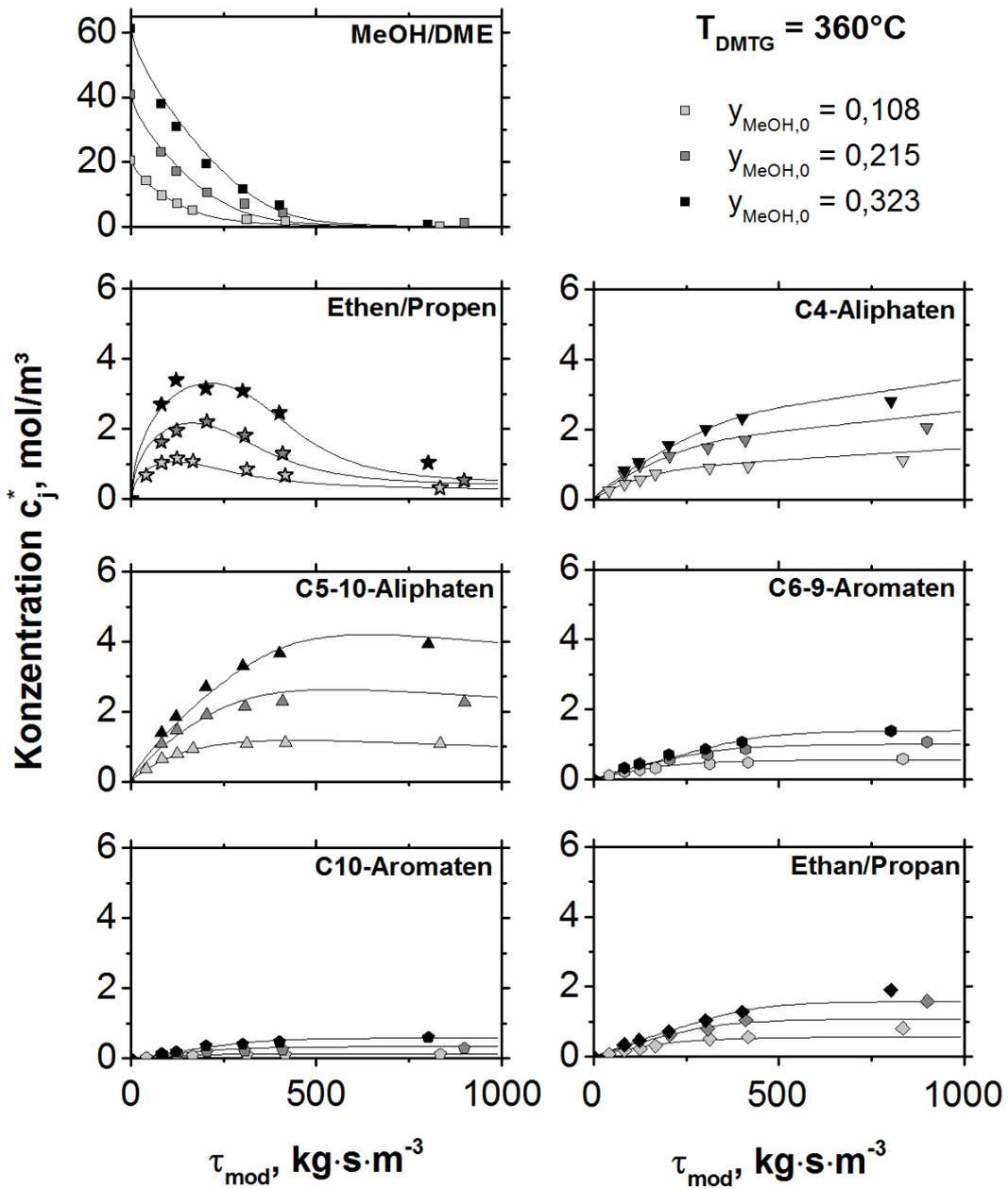


Abbildung A.13.4: Gemessene und simulierte Konzentrationsverläufe über der modifizierten Verweilzeit für alle Produktgruppen bei unterschiedlichen MeOH-Anteilen im Feed von 0,108; 0,215; 0,323 sowie einer DMTG-Reaktortemperatur von 360°C. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

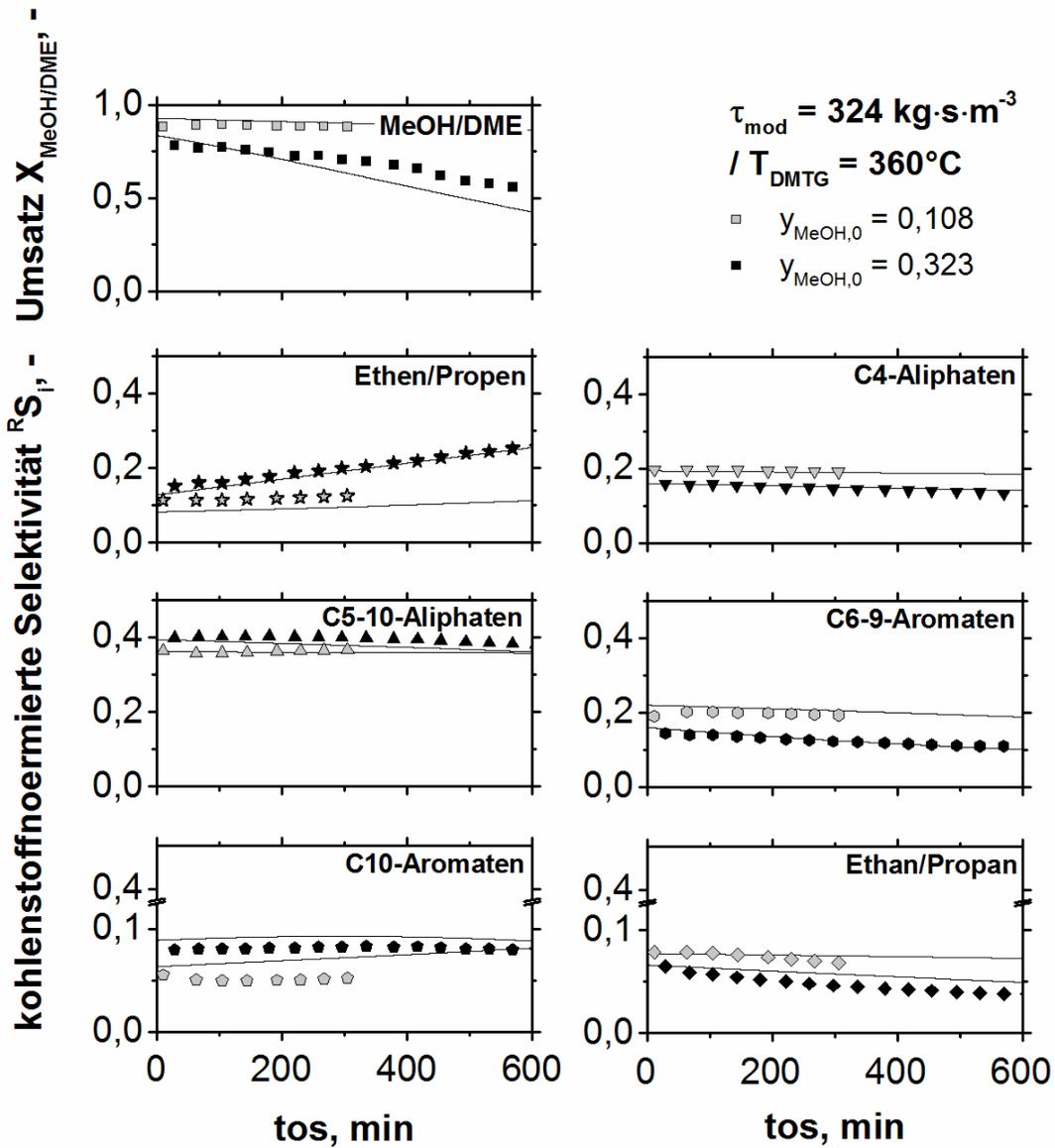


Abbildung A.13.5: Gemessene und simulierte kohlenstoffnormierte Selektivität aller Produktgruppen und der Umsatz der Edukte MeOH/DME über der time-on-stream für einen MeOH-Anteil im Feed von 0,108 (hellgrau) und 0,323 (schwarz) bei der modifizierten Verweilzeit von $324 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ und einer DMTG-Reaktortemperatur von 360°C . Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

A.14 Cross-Correlation-Matrix der ermittelten Kinetikparameter

Die Berechnung der Cross-Correlation-Matrix kann anhand der Jacobi-Matrix, welche durch die Isqnonlin-Funktion von MATLAB bei der Minimierung der Funktion F berechnet wurde bestimmt werden. Die Cross-Correlation-Matrix (siehe Gleichung (A. 14.1)) gibt die Abhängigkeiten der einzelnen Parameter untereinander an und kann somit zur Aussage ob diese Parameter sinnvoll sind beitragen.

$$C_{a,b} = \frac{V_{a,b}}{\sqrt{V_{a,a} \cdot V_{b,b}}} \quad (\text{A. 14.1})$$

Hierbei stehen a und b für die Modellparameter und V ist die Varianz-Kovarianz-Matrix, welche mit Gleichung (A. 14.2) anhand der Jacobi-Matrix berechnet werden kann.

$$V = (J^T \cdot J)^{-1} \cdot \sigma_0^2 \quad (\text{A. 14.2})$$

$$\sigma_0^2 = \frac{F}{(N \cdot J) - M} \quad (\text{A. 14.3})$$

M ist hierbei die Anzahl der Modellparameter, N ist die Gesamtanzahl an Messungen und J die Anzahl der modellierten Spezies.

$$J = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial e_{1,1}}{\partial P_1} \right) \dots & \left(\frac{\partial e_{1,1}}{\partial P_k} \right) \dots & \left(\frac{\partial e_{1,1}}{\partial P_M} \right) \\ \left(\frac{\partial e_{j,n}}{\partial P_1} \right) \dots & \left(\frac{\partial e_{j,n}}{\partial P_k} \right) \dots & \left(\frac{\partial e_{j,n}}{\partial P_M} \right) \\ \left(\frac{\partial e_{j,N}}{\partial P_1} \right) \dots & \left(\frac{\partial e_{j,N}}{\partial P_k} \right) \dots & \left(\frac{\partial e_{j,N}}{\partial P_M} \right) \end{bmatrix} \quad (\text{A. 14.4})$$

A.14 Cross-Correlation-Matrix der ermittelten Kinetikparameter

Tabelle A. 14.1: Cross-Correlation-Matrix für die Aktivierungsenergien. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

	$E_{A,1}$	$E_{A,2}$	$E_{A,3}$	$E_{A,4}$	$E_{A,5}$	$E_{A,6}$	$E_{A,7}$	$E_{A,8}$
$E_{A,1}$	1							
$E_{A,2}$	-0,29	1						
$E_{A,3}$	-0,34	0,24	1					
$E_{A,4}$	-0,56	0,35	0,79	1				
$E_{A,5}$	0,23	-0,46	-0,38	-0,69	1			
$E_{A,6}$	0,37	-0,19	-0,16	-0,11	-0,12	1		
$E_{A,7}$	-0,43	0,07	0,73	0,50	0,04	0,05	1	
$E_{A,8}$	-0,16	-0,10	-0,37	-0,30	0,04	0,10	-0,09	1

Tabelle A14.2: Cross-Correlation-Matrix für Frequenzfaktoren, Aktivierungsenergien.

	$k_{1,\infty}$	$k_{2,\infty}$	$k_{3,\infty}$	$k_{4,\infty}$	$k_{5,\infty}$	$k_{6,\infty}$	$k_{7,\infty}$	$k_{8,\infty}$
$k_{1,\infty}$	1							
$k_{2,\infty}$	0,44	1						
$k_{3,\infty}$	-0,33	-0,06	1					
$k_{4,\infty}$	0,25	0,25	-0,10	1				
$k_{5,\infty}$	-0,37	-0,27	-0,48	-0,21	1			
$k_{6,\infty}$	-0,45	-0,32	0,73	-0,16	-0,48	1		
$k_{7,\infty}$	-0,60	-0,43	0,46	-0,35	-0,22	0,66	1	
$k_{8,\infty}$	-0,17	-0,10	0,38	0,25	-0,28	0,19	0,37	1
$E_{A,1}$	-0,03	0,39	0,49	0,60	-0,52	0,31	0,15	0,63
$E_{A,2}$	-0,17	-0,19	-0,16	-0,49	0,52	-0,26	0,11	0,34
$E_{A,3}$	-0,19	-0,03	0,18	-0,62	-0,04	0,03	0,17	-0,10
$E_{A,4}$	0,15	-0,01	-0,25	-0,63	0,07	-0,27	-0,15	-0,24
$E_{A,5}$	-0,26	0,10	0,05	0,37	0,03	0,23	0,24	-0,24
$E_{A,6}$	-0,15	-0,26	0,05	0,16	-0,47	0,36	0,47	0,52
$E_{A,7}$	-0,56	-0,24	0,03	-0,63	0,15	0,15	0,49	-0,26
$E_{A,8}$	-0,46	-0,55	0,09	0,03	0,35	0,32	-0,04	-0,12

A.14 Cross-Correlation-Matrix der ermittelten Kinetikparameter

Tabelle A. 14.3: Cross-Correlation-Matrix für die Reaktionsordnungen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
α_1	1				
α_2	-0,54	1			
α_3	-0,13	-0,16	1		
α_4	-0,06	-0,21	0,21	1	
α_5	-0,44	-0,03	-0,04	0,46	1
β_2	-0,65	0,13	0,04	0,14	0,08
β_3	0,13	-0,28	0,25	-0,12	-0,42
β_4	-0,20	0,30	-0,10	0,05	0,07
β_5	-0,67	0,28	-0,26	0,16	0,41
β_6	0,11	0,06	0,17	0,02	0,25
β_7	-0,05	-0,36	-0,36	-0,12	0,30
β_8	0,29	-0,69	-0,03	-0,08	0,03

Tabelle A. 14.4: Cross-Correlation-Matrix für die Reaktionsordnungen.

	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	β_8
β_2	1						
β_3	0,14	1					
β_4	0,11	-0,76	1				
β_5	0,54	-0,44	0,52	1			
β_6	-0,60	-0,17	0,05	-0,05	1		
β_7	0,16	-0,11	0,15	0,41	0,22	1	
β_8	-0,12	0,42	-0,41	-0,10	0,24	0,58	1

Tabelle A. 14.5: Cross-Correlation-Matrix für die Deaktivierungsparameter.

	$k_{9,\infty}$	α_9	β_9	$E_{A,9}$	A_3
$k_{9,\infty}$	1				
α_9	-0,21	1			
β_9	-0,08	0,57	1		
$E_{A,9}$	0,01	0,23	-0,52	1	
A_3	-0,02	-0,29	0,01	0,10	1

A.14 Cross-Correlation-Matrix der ermittelten Kinetikparameter

Tabelle A. 14.6: Cross-Correlation-Matrix für A_1 und A_2 mit den restlichen Parametern. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

	A_1	A_2
A_1	1	
A_2	0,13	1
α_1	0,35	0,14
α_2	-0,01	0,06
α_3	-0,11	-0,29
α_4	-0,09	-0,44
α_5	-0,48	-0,63
β_2	0,03	0,03
β_3	0,37	0,43
β_4	-0,48	-0,11
β_5	-0,45	0,08
β_6	-0,43	0,01
β_7	-0,43	0,30
β_8	-0,32	0,31
$k_{1,\infty}$	0,13	0,53
$k_{2,\infty}$	-0,12	0,21
$k_{3,\infty}$	-0,38	-0,53
$k_{4,\infty}$	0,24	0,39
$k_{5,\infty}$	0,04	-0,06
$k_{6,\infty}$	-0,35	-0,52
$k_{7,\infty}$	0,21	-0,55
$k_{8,\infty}$	0,56	-0,44
$E_{A,1}$	0,15	-0,21
$E_{A,2}$	0,41	-0,45
$E_{A,3}$	-0,21	-0,11
$E_{A,4}$	-0,06	0,19
$E_{A,5}$	-0,12	-0,05
$E_{A,6}$	0,36	-0,15
$E_{A,7}$	-0,17	-0,13
$E_{A,8}$	-0,40	-0,18

A.15 Verwendete Stoff- und Materialdaten zur Modellierung der Laboranlage

Materialdaten

Die benötigten Materialdaten für den Reaktor, sowie für die Schüttung in der Reaktionszone wurden anhand von Datenblättern des VDI-Wärmeatlas und aus dem Datenblatt des Herstellers für Siliziumkarbid ermittelt. Die verwendeten Werte sind dabei in Tabelle A 15.1 aufgelistet.

Stoffdaten

Zur Berechnung der Wärmekapazitäten und Reaktionsenthalpien der einzelnen im Reaktionsverlauf auftretenden Stoffgruppen waren Stoffdaten für die einzelnen Komponenten innerhalb dieser Gruppen notwendig. Diese konnten zu einem großen Teil aus der Datenbank des NIST (National Institute of Standards) [135] gewonnen werden. Die Stoffdaten, welche nicht hierüber bestimmt werden konnten wurden anhand von Gruppenbeitragsmethoden nach Benson [137] und Joback-Reid [136] durchgeführt. Sämtlich verwendete Werte für die Wärmekapazitäten und die Bildungsenthalpien sind in Tabelle A 15.2 aufgelistet. Die zudem benötigten Molanteile aller einzelnen Komponenten mit gleicher C-Zahl an den jeweiligen Stoffgruppen sind ebenfalls in Tabelle A 15.2 dargestellt. Zur Berechnung der Stoffwerte mit gleicher C-Zahl wird der Mittelwert der aufgelisteten Komponenten mit gleicher C-Zahl verwendet.

Zur Bestimmung der Stoffwerte bei der jeweiligen benötigten Temperatur wurden die oben aufgelisteten Werte über den Temperaturbereich linear interpoliert. Diese vereinfachende Annahme war aufgrund mangelnder Daten notwendig und sollte zudem lediglich einen kleinen Fehler beinhalten.

A.15 Verwendete Stoff- und Materialdaten zur Modellierung der Laboranlage

Tabelle A 15.1: Verwendete Materialdaten aus dem VDI-Wärmeatlas [142] und dem Datenblatt des Herstellers für die SiC-Partikel zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten k_{eff} und der mittleren massenbezogenen Bettwärmekapazität.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$\bar{c}_{p,SiC}^{293 K}$	Massenspezifische Wärmekapazität von SiC bei 293 K.	670	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\bar{c}_{p,SiC}^{1273 K}$	Massenspezifische Wärmekapazität von SiC bei 1273 K.	1270	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\bar{c}_{p,\gamma-Al_2O_3}^{298 K}$	Massenspezifische Wärmekapazität von γ - Al_2O_3 bei 298 K.	814	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\bar{c}_{p,\gamma-Al_2O_3}^{698 K}$	Massenspezifische Wärmekapazität von γ - Al_2O_3 bei 698 K.	1196	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\bar{c}_{p,Stahl}^{293 K}$	Massenspezifische Wärmekapazität des Stahls 1.4981 bei 293 K.	450	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\bar{c}_{p,Stahl}^{673 K}$	Massenspezifische Wärmekapazität des Stahls 1.4981 bei 673 K.	550	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\rho_{Stahl}^{293 K}$	Dichte des Stahls 1.4981 bei 293 K	8010	$kg \cdot m^{-3}$
$\lambda_{Stahl}^{293 K}$	Wärmeleitfähigkeit des Stahls 1.4981 bei 293 K.	15	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\lambda_{Stahl}^{673 K}$	Wärmeleitfähigkeit des Stahls 1.4981 bei 673 K.	20	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

A.15 Verwendete Stoff- und Materialdaten zur Modellierung der Laboranlage

Tabelle A 15.2: Verwendete Bildungsenthalpien und Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten in den verschiedenen Stoffgruppen. Quellen: a) NIST-Webbook [135]; b) Benson-Methode [137]; c) Joback-Reid-Methode [136]

Stoffgruppe j	C-Zahl	Komponente	$\Delta_f H^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$c_p /$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$a_{ij} /$ -
MeOH/DME	1	Methanol	-205 _{a)}	44,1 _{a)}	0,134
	2	Dimethylether	-184,1 _{a)}	65,6 _{a)}	0,866
Ethen/Propen	2	Ethen	52,4 _{a)}	42,9 _{a)}	0,636
	3	Propen	20,4 _{a)}	64,32 _{a)}	0,364
C ₄ -Aliphaten	4	1-Buten	-0,6 _{a)}	85,6 _{a)}	1
	4	(2E)-But-2-en	-10,8 _{a)}	87,7 _{a)}	
	4	(2Z)-But-2-en	-7,7 _{a)}	80,2 _{a)}	
	4	2-Methyl-1-Propen	-17,9 _{a)}	88,1 _{a)}	
C ₅₋₁₀ -Aliphaten	5	2-Methyl-2-Buten	-41,5 _{a)}	105,2 _{a)}	0,430
	5	2-Methyl-1-Buten	-35,1 _{a)}	110,0 _{a)}	
	6	1-Hexen	-42,0 _{a)}	132,2 _{b)}	0,283
	6	4-Methyl-1-Penten	-49,4 _{a)}	131,1 _{b)}	
	6	2,3 Dimethyl-2-Buten	-70,3 _{a)}	123,6 _{b)}	
	7	1-Hepten	-63,0 _{a)}	155,2 _{b)}	0,140
	8	3-Methyl-1-Heptene	-88,3 _{c)}	177,1 _{b)}	0,083
	8	4-Methyl-1-Heptene	-88,3 _{c)}	175,5 _{b)}	
	9	1-Nonen	-103,7 _{c)}	201,3 _{b)}	0,032
	10	1-Decen	-124,6 _{a)}	224,3 _{b)}	0,032

A.15 Verwendete Stoff- und Materialdaten zur Modellierung der Laboranlage

Stoffgruppe j	C-Zahl	Komponente	$\Delta_f H^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$c_p /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$a_{i,j} /$ -
C ₆₋₉ -Aromaten	6	Benzol	82,9 _{a)}	82,4 _{a)}	0,010
	7	Toluol	50,1 _{a)}	103,7 _{a)}	0,067
	8	p-Xylol	17,9 _{a)}	126,0 _{a)}	
	8	o-Xylol	19 _{a)}	132,5 _{a)}	0,475
	8	m-Xylol	17,2 _{a)}	125,8 _{a)}	
	9	1,2,4-Trime- thylbenzol	-13,9 _{a)}	154,1 _{a)}	
	9	1,2,3-Trime- thylbenzol	-9,6 _{a)}	159,1 _{a)}	0,448
C ₁₀ -Aromaten	10	Durol	-47,1 _{a)}	183,1 _{a)}	
	10	1,2,3,5 Tetra- methylbenzol	-43,2 _{a)}	180,7 _{a)}	1
	10	1,2,3,4 Tetra- methylbenzol	-36,0 _{a)}	186,1 _{a)}	
Ethan/Propan	2	Ethan	-84,0 _{a)}	52,5 _{a)}	0,046
	3	Propan	-104,7 _{a)}	73,6 _{a)}	0,954
"große Aro- maten"/Koks	11	1-Isopropyl	-62,1 _{c)}	243,7 _{b)}	
		2,4-Dime- thylbenzol			1
Wasser	0	Wasser	-241,8 _{a)}	33,6 _{a)}	1

A.16 Ergänzende Ergebnisse zu den instationären Versuchen unter isothermen Bedingungen

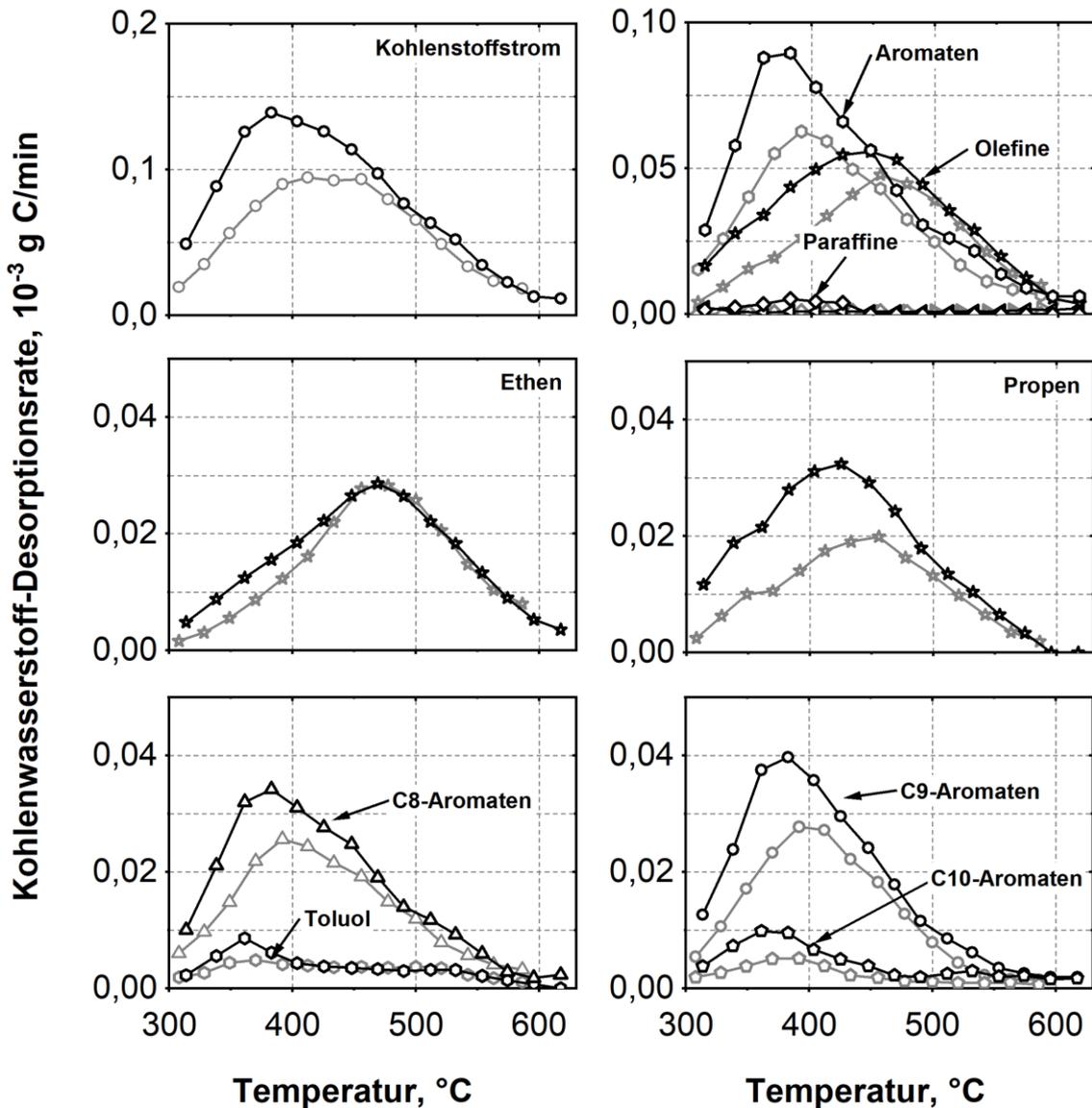


Abbildung A 16.1: TPD-Ergebnisse der bei $T_{DMTG} = 340^{\circ}\text{C}$, $\tau_{mod} = 334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ unter isothermen Bedingungen belasteten AO-32-50-Kontakte, welche vor (hellgrau) und nach (schwarz) der sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von $y_{MeOH,0} = 0,108$ auf $y_{MeOH,0} = 0,323$ ausgebaut wurden. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen. Vervielfältigt von [143] Copyright © 2019, mit Freigabe von Elsevier.

A.17 Ergänzende Ergebnisse zu den instationären Versuchen unter angenäherten adiabaten Bedingungen

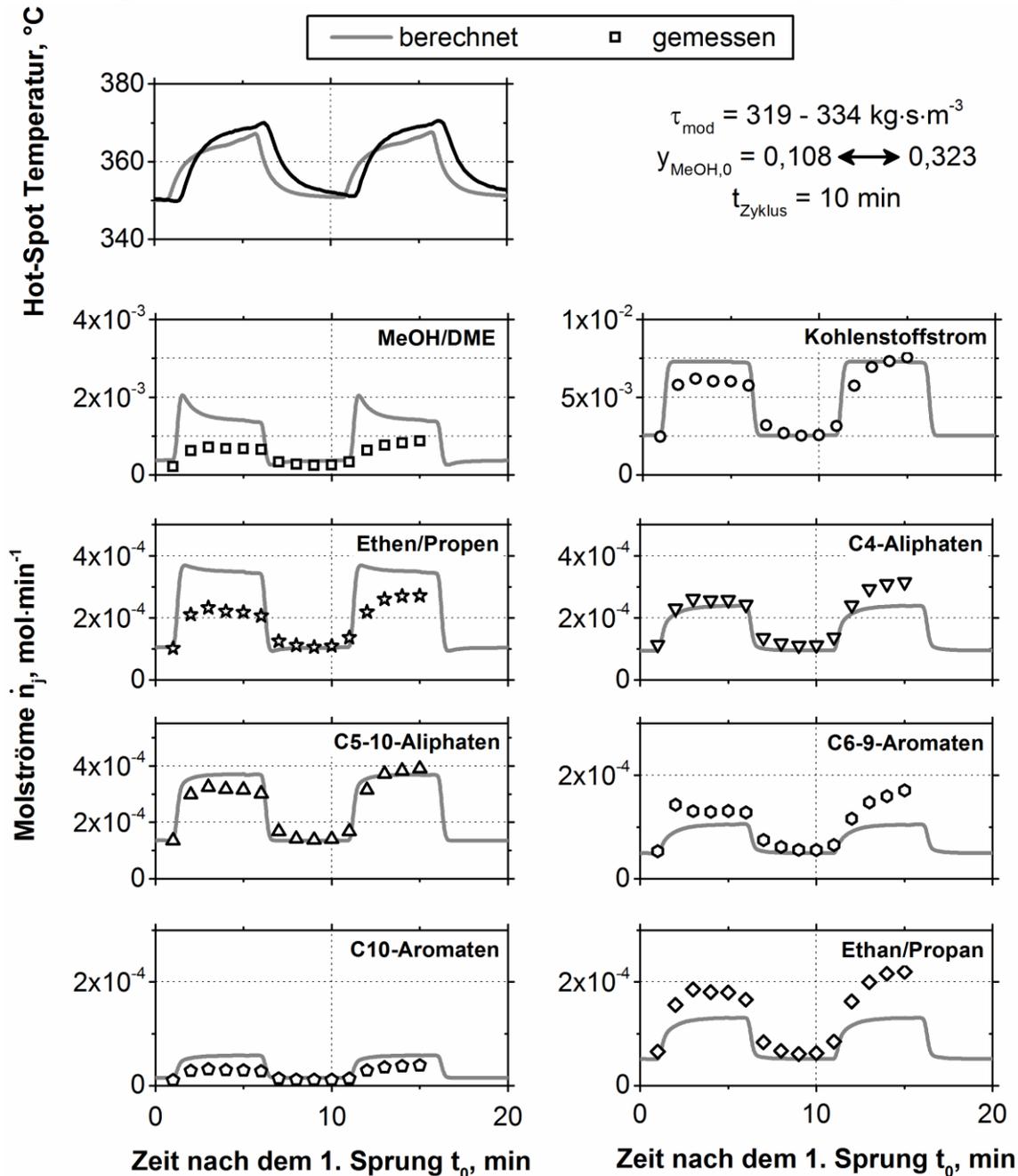


Abbildung A 17.1: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen bei einer zyklischen Wiederholung von 10 min der sprunghaften Änderung des MeOH-Anteils im Feed von 0,108 auf 0,323 bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $\tau_{\text{mod}} = 319\text{-}334 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$.

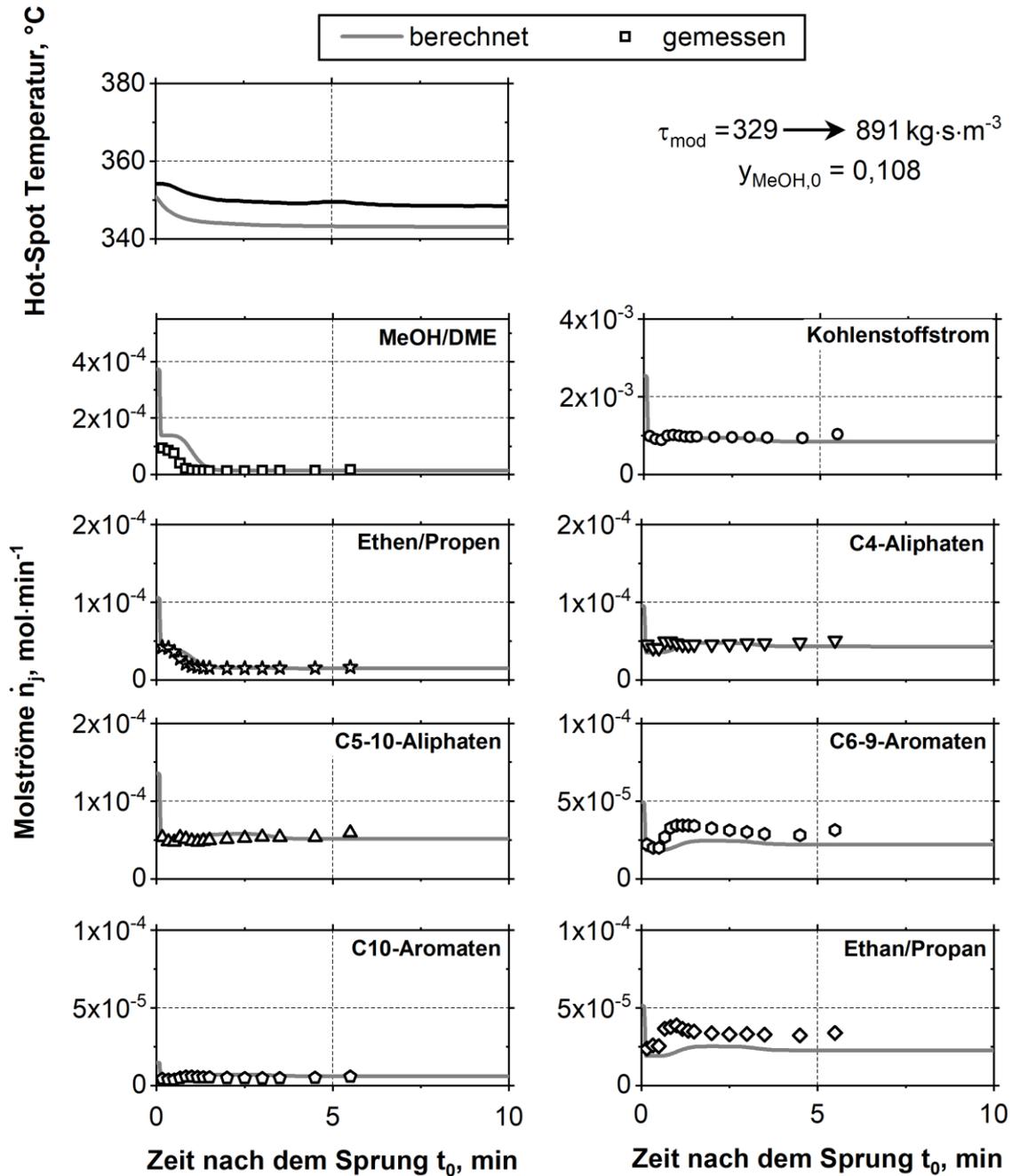


Abbildung A 17.2: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Linie) Systemantworten der Laboranlage für alle Stoffgruppen einer sprunghaften Verringerung der modifizierten Verweilzeit von 329 auf 891 kg·s·m⁻³ bei angenäherten adiabaten Bedingungen und $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$.

A.17 Ergänzende Ergebnisse zu den instationären Versuchen unter angenäherten adiabaten Bedingungen

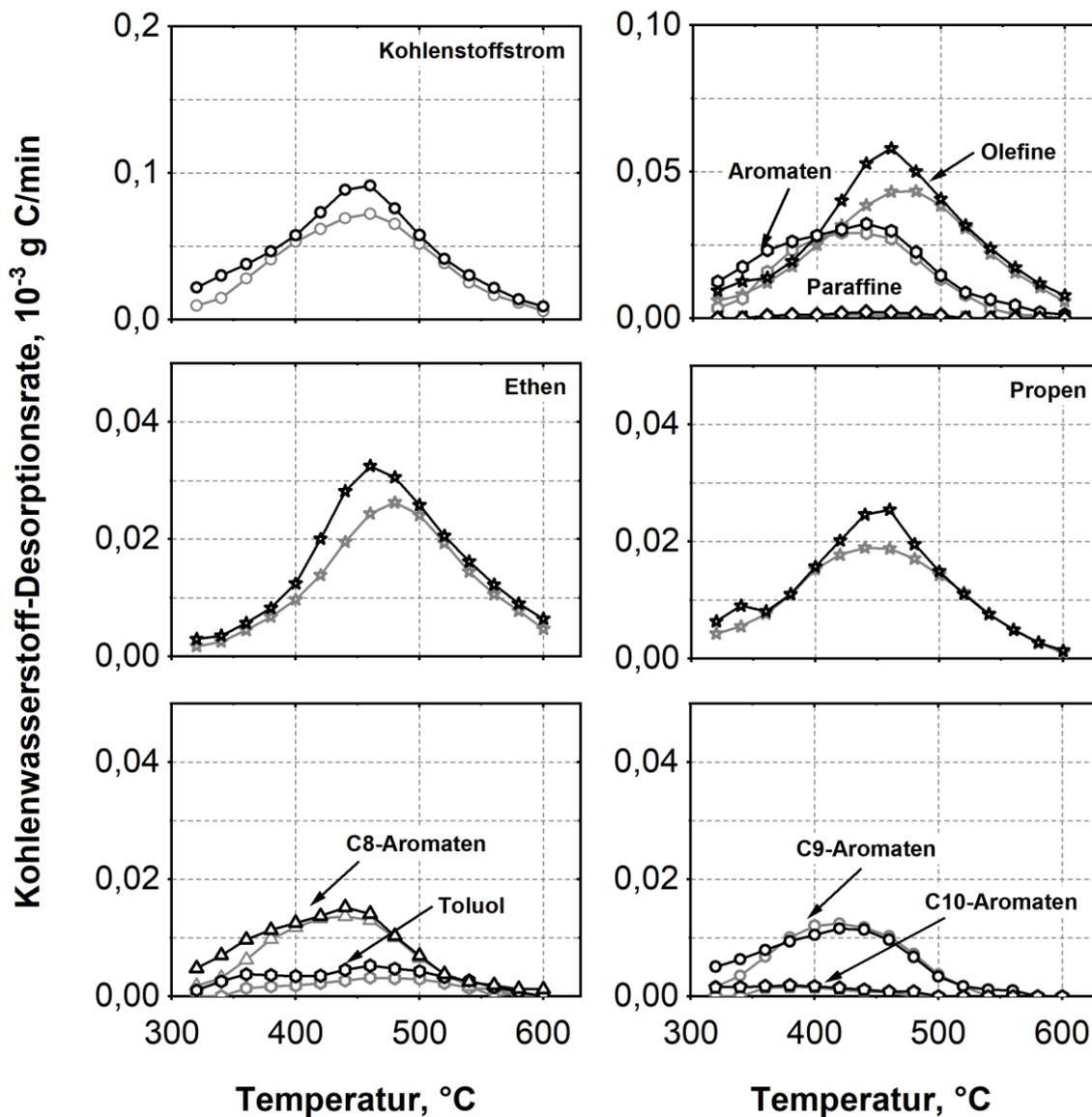


Abbildung A 17.3: TPD-Ergebnisse der bei $\tau_{mod} = 334/324 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ unter angenäherten adiabaten Bedingungen belasteten AO-32-50-Kontakte, welche vor (hellgrau) und nach (schwarz) der sprunghaften Erhöhung des MeOH-Anteils im Feed von $y_{\text{MeOH},0} = 0,108$ auf $y_{\text{MeOH},0} = 0,323$ ausgebaut wurden. Die Kohlenwasserstoff-Desorptionsraten sind als Massenstrom Kohlenstoff (g C/min) für die einzelnen desorbierten Spezies sowie für die Summe aller Spezies (links oben) über der entsprechenden Desorptionstemperatur aufgetragen.