

Untersuchungen zur oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd

Betrachtungen auf Katalysator- und Prozessebene

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

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

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Fabian Eichner
aus Lahr/Schwarzwald

Tag der mündlichen Prüfung: 17.04.2024

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Muhler

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2019 bis Juli 2023 am Institut für Katalyseforschung und -Technologie des Karlsruher Instituts für Technologie. Für die Unterstützung, welche mir über diesen Zeitraum hinweg zuteil wurde, möchte ich mich im Folgenden herzlich bedanken:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer möchte ich für die Betreuung meiner Promotion sowie die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken. Die Freiräume, welche mir im Rahmen meiner technischen und wissenschaftlichen Arbeiten gewährt wurden, haben meine persönliche und fachliche Entwicklung sehr unterstützt. Herrn Prof. Dr. Martin Muhler danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Silke Behrens. Ihre Unterstützung, Gesprächsbereitschaft und wissenschaftliche Expertise waren unschätzbar wertvoll für den Fortgang und den Erfolg der vorgestellten Untersuchungen.

Herrn Dr. Ulrich Arnold danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Beseitigung zahlreicher bürokratischer Hürden.

Herrn Dr. Michael Bender spreche ich meinen Dank für die Unterstützung von Seiten der BASF SE sowie für die zahlreichen technischen und wissenschaftlichen Diskussionen aus.

Für tatkräftige Hilfe bei der Konstruktion der Versuchsanlage möchte ich mich bei den Herren Thomas Tietz, Daniel Richter, Gilbert Zwick, Egbert Kehrwecker, Bernd Eberle, Holger Kahrau und Volker Meinzer bedanken.

Die Personen ohne die diverse experimentelle Arbeiten und Analysen nicht denkbar gewesen wären sind: Frau Sarah Essig, Frau Diana Deutsch, Frau Marion Lenzner, Herr Armin Lautenbach, Herr Dr. Michael Zimmermann, Herr Dr. Thomas Nicola Otto, Frau Doreen Neumann-Walter, Herr Nikolaj Slaby und Herr Dr. Thomas Zevaco.

Einen besonderen Dank möchte ich an zwei ehemalige Studenten richten, welche mich im Rahmen ihrer jeweiligen Masterarbeiten unterstützt haben. Ohne das Engagement und die ausgezeichnete Arbeit von Frau Pia Münzer und Herrn Emre Turan hätten einige Zwischenschritte der vorliegenden Dissertation ohne Zweifel nicht so effektiv bearbeitet werden können. Ich wünsche beiden alles Gute und weiterhin viel Erfolg auf ihren Wegen zur Promotion. Besonders freut mich, dass sich Frau Pia Münzer entschieden hat einige Erkenntnisse und Fragestellungen, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit generiert und aufgeworfen wurden, in ihrem eigenen Promotionsvorhaben weiterzuverfolgen.

Für meine Eltern

“I have always wanted to do more than could be done without risk of error, and have always taken pride in preferring to be approximately right rather than precisely wrong.“

– Daniel Kahneman

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig und mit keinen anderen als den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt wurde. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen wurden als solche kenntlich gemacht und die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der derzeit gültigen Fassung beachtet.

Fabian Eichner

Kurzzusammenfassung

Mit jährlichen Produktionskapazitäten von mehreren Millionen Tonnen ist Formaldehyd eines der wichtigsten Zwischenprodukte der chemischen Industrie. In der heterogen-katalytischen Umsetzung von Methanol im Silberverfahren, einer der zwei wesentlichen Syntheserouten für Formaldehyd, wird Wasserstoff in großen Mengen gebildet. Im Kontext des zunehmenden Bedarfs an Wasserstoff zur stofflichen und energetischen Nutzung, ist die Optimierung des Prozesses hinsichtlich der Ausbeute des Koppelprodukts interessant.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Einflussfaktoren der Wasserstoffbildung im Silberverfahren experimentell untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine kontinuierlich betriebene Versuchsanlage konzipiert und aufgebaut. Parameterstudien erweiterten das Verständnis der Bildung von Wasserstoff in der oxidativen Methanol-Dehydrierung an polykristallinem Silber. Das molare Verhältnis der Edukte Methanol und Sauerstoff wurde als entscheidender Parameter zur Beeinflussung der Selektivität des Nebenprodukts nachgewiesen.

Alle Münzmetalle zeigen sehr gute katalytische Eigenschaften in der untersuchten Reaktion, ein systematischer Vergleich ihrer Aktivität wurde bisher jedoch nicht durchgeführt. Durch Abscheidung von Metallaminkomplexen in wässriger Lösung, wurden auf Siliziumdioxid geträgerte Silber- und Kupferkatalysatoren synthetisiert. Vergleichende Versuchsreihen zeigten, dass bei gleichen Bedingungen an Kupfer mehr Kohlendioxid gebildet wird als an Silber.

Im Rahmen von Screening-Experimenten zu alternativen Katalysatoren, wurden Titandioxide als aktive Materialien in der oxidativen Dehydrierung von Methanol identifiziert. Die grundlegenden Eigenschaften des katalytischen Reaktionssystems wurden experimentell aufgeklärt. Die Deaktivierung der Katalysatoren wurde untersucht, wobei ausgeprägte Unterschiede zwischen verschiedenen Titandioxid-Systemen festgestellt wurden. Aufbauend auf den experimentellen Arbeiten, wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Prozesssimulationen und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen wurden durchgeführt, um die Realisierbarkeit einer Wasserstoffgewinnung aus dem Abgas des Silberverfahrens zu bewerten. Die industrielle Formaldehyd-Produktion wurde in Aspen Plus[®] simuliert und mit verschiedenen Aufbereitungsstrategien kombiniert. Im Rahmen der wirtschaftlichen Bewertungen kamen unterschiedliche Szenarien für die Bepreisung des Wasserstoffs zur Anwendung. Es konnte gezeigt werden, dass eine kombinierte Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff technisch möglich und bei entsprechenden Randbedingungen ökonomisch sinnvoll ist. Eine Modifikation der Inertgasversorgung führte zu einer deutlichen Vereinfachung der Abgasaufbereitung und zu erheblichen wirtschaftlichen Vorteilen.

Abstract

With annual production capacities in the million tonnes scale, formaldehyde is a key intermediate in today's chemical industry. During the heterogeneously-catalyzed conversion of methanol in the silver process, one of the two major synthesis routes for formaldehyde, hydrogen is co-produced in considerable amounts. In view of the growing demand for hydrogen in substance- and energy-based applications, increasing the yield of the by-product is an attractive option for process optimization.

In this work, the factors influencing the formation of hydrogen in the silver process were investigated experimentally. For this purpose, a continuously operated laboratory plant was designed and built up. Parameter studies significantly expanded the state of knowledge regarding hydrogen formation in the oxidative dehydrogenation of methanol on polycrystalline silver. The molar feed ratio of the alcohol to oxygen proved to be the key parameter to manipulate the selectivity of the co-product.

All coinage metals exhibit significant catalytic activity in the oxidative dehydrogenation of methanol but no systematic comparison was performed to date. By adsorption of metal ammine complexes in aqueous solution, silica-supported silver and copper catalysts were synthesized. Comparative testing clearly indicated that silver is superior to copper due to increased formation of carbon dioxide on the last-mentioned catalytic system.

During screening for alternative catalyst materials, titania was found to be highly active in the oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde. The fundamental dependencies of the titania-catalyzed reaction were clarified experimentally. The deactivation behavior was characterized and distinct differences between various titania systems were identified in this context. A reaction mechanism explaining both the catalytic reaction and deactivation was proposed.

Currently, the hydrogen present in the off-gas of the industrial silver process is treated thermally and thus used for heat generation. In the present thesis, process simulations and economic assessments were performed to evaluate the feasibility of hydrogen extraction from the off-gas of the silver process. The industrial formaldehyde production was simulated in Aspen Plus[®] and combined with different strategies for hydrogen separation. Economic analyses were performed and various scenarios for hydrogen pricing were applied. In general, a combined formaldehyde and hydrogen production was shown to be technically and economically feasible. The modification of the inert gas supply significantly simplified the off-gas treatment and thereby improved the economic performance.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Hintergrund und Motivation	1
1.2. Problemstellung	1
2. Industrielle Formaldehyd-Herstellung	3
2.1. Allgemeines	3
2.2. Oxidative Dehydrierung von Methanol an polykristallinem Silber . .	3
2.2.1. Verfahrensweisen	4
2.2.2. Aufbau und Kennwerte des industriellen Reaktors	6
2.2.3. Stand der Wissenschaft zum Reaktionsmechanismus	7
3. Kontinuierliche Versuchsanlage zur Formaldehyd-Produktion aus Me-	
thanol	15
3.1. Dosierung	15
3.2. Reaktor	15
3.3. Regelungs- und Sicherheitstechnik	18
3.4. Analytik	18
3.5. Versuchsauswertung	19
4. Voruntersuchungen	21
4.1. Blindreaktionen von Methanol in der Gasphase	21
4.1.1. Thermischer Zerfall	21
4.1.2. Reaktion mit Sauerstoff	22
4.2. Kinetische Modellierung der Blindreaktionen	24
4.3. Vergleichende Betrachtung der ablaufenden Blind- und heterogen-	
katalytischen Reaktionen	27
5. Studien zur oxidativen Dehydrierung von Methanol an polykristallinem	
Silber	31
5.1. Abgleich des Reaktionsverhaltens in der Versuchsanlage mit Kenn-	
werten aus Literatur und Industrie	31
5.1.1. Einfluss der Reaktionstemperatur	32
5.1.2. Einfluss der Partikelgröße	34
5.1.3. Einfluss der Katalysatorbelastung	34
5.1.4. Einfluss der Verweilzeit	35
5.1.5. Einfluss des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses	36
5.2. Versuche zur Langzeitaktivität	38

5.3.	Untersuchungen zur Wasserstoffbildung	40
5.3.1.	Variation des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses	40
5.3.2.	Variation der Katalysatorbelastung	42
5.4.	Zusammenfassung	45
6.	Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung	47
6.1.	Geträgerte Katalysatorsysteme	48
6.1.1.	Präparation	48
6.1.2.	Charakterisierung	53
6.2.	Allgemeine Parameterstudien	57
6.2.1.	Einfluss der Reaktionstemperatur	58
6.2.2.	Einfluss des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses	60
6.2.3.	Einfluss der Katalysatorbelastung	63
6.3.	Langzeitaktivität	65
6.4.	Untersuchungen zur Wasserstoffbildung	67
6.4.1.	Variation des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses	67
6.4.2.	Variation der Katalysatorbelastung	70
6.5.	Vergleich der Aktivität von kompakten und geträgerten Silberkatalysatoren	72
6.6.	Zusammenfassung	72
7.	Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid	75
7.1.	Verwendete Katalysatormaterialien	75
7.2.	Parameterstudien am P25- und Rutil-Katalysator	76
7.2.1.	Einfluss der Reaktionstemperatur	77
7.2.2.	Einfluss der Verweilzeit	77
7.2.3.	Einfluss des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses	79
7.3.	Langzeitaktivität	81
7.4.	Untersuchung der Katalysatordeaktivierung	84
7.4.1.	Deaktivierung des P25-Katalysators	84
7.4.2.	Deaktivierung des Rutil-Katalysators	89
7.4.3.	Ansätze zur Erzielung konstanter Aktivitäten	90
7.5.	Reaktion an Ti_xO_y -Systemen durch Zersetzung von Titanhydrid	94
7.6.	Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen	100
7.7.	Zusammenfassung	105
8.	Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff	107
8.1.	Allgemeines	107
8.2.	Methoden	109
8.2.1.	Prozesssimulation	110
8.2.2.	Dimensionierung	116
8.2.3.	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	120

8.3. Ergebnisse von Prozesssimulation und Dimensionierung	124
8.3.1. Abgleich des simulierten Referenzprozesses mit Kennwerten des industriellen Verfahrens	124
8.3.2. Einfluss der gewählten Modifikationen	127
8.3.3. Verfahren zur Wasserstoffgewinnung	130
8.4. Vergleichende wirtschaftliche Bewertung	134
8.4.1. Prozesse zur Produktion von Formaldehyd	134
8.4.2. Prozesse zur Gewinnung von Wasserstoff	136
8.4.3. Kombinierte Produktion	143
8.5. Zusammenfassung	145
9. Fazit und Ausblick	149
A. Anhänge	153
A.1. Experimentelle Grundlagen und Methoden	153
A.2. Katalytische Untersuchungen im Schüttungsreaktor	168
A.3. Zusätzliche Ergebnisse der Charakterisierung von Katalysatoren . . .	198
A.4. Prozesssimulation und wirtschaftliche Bewertung	205
B. Abbildungsverzeichnis	237
C. Tabellenverzeichnis	243
D. Symbolverzeichnis	245
E. Literaturverzeichnis	253
F. Wissenschaftliche Veröffentlichungen	265

1. Einleitung

1.1. Hintergrund und Motivation

Im Jahr 2015 haben sich im Übereinkommen von Paris [1] 195 Staaten darauf verständigt die globale Erwärmung der Erde auf unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter zu begrenzen. Um dieses Ziel zu erreichen ist eine signifikante Reduktion des vom Menschen verursachten Ausstoßes an Treibhausgasen, insbesondere von Kohlendioxid, notwendig. Während der Transformation hin zu einer CO₂-neutralen Wirtschaftsweise wird erwartet, dass die Bedeutung und der Wert von Wasserstoff als Rohstoff und Energieträger stark zunimmt [2,3]. Unter diesen Rahmenbedingungen wird, neben der allgemeinen Effizienzsteigerung, die Optimierung chemischer Produktionsprozesse hinsichtlich der Nutzung von H₂-haltigen Nebenproduktströmen attraktiver.

Jährliche Produktionskapazitäten in der Größenordnung von Millionen Tonnen [4] verdeutlichen die Bedeutung von Formaldehyd in der heutigen chemischen Industrie. Der einfachste Aldehyd wird unter anderem zur Synthese von Harzen, Kunststoffen und zahlreichen Basischemikalien benötigt. Die oxidative Dehydrierung von Methanol im sogenannten Silberverfahren ist eine der Haupttrouten zur Herstellung von Formaldehyd im industriellen Maßstab [4, 5]. In dieser heterogen-katalytischen Reaktion fallen große Mengen an Wasserstoff als Nebenprodukt an, welche in den heute etablierten industriellen Prozessen thermisch verwertet werden.

1.2. Problemstellung

Das industrielle Silberverfahren ist weitgehend hinsichtlich der Ausbeute des Zielprodukts Formaldehyd optimiert. Eine Veränderung der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen könnte jedoch Möglichkeiten zur Optimierung in den Fokus rücken, welche bislang nicht ausgeschöpft werden. Die Abhängigkeiten der Bildung des Koppelprodukts wurden bislang nicht gezielt untersucht. Deren Kenntnis ist jedoch entscheidend, soll der Prozess auch bezüglich der Wasserstoff-Ausbeute optimiert werden. Darüber hinaus birgt auch die Nutzung modifizierter oder gänzlich neuer Katalysatoren für die oxidative Methanol-Dehydrierung Verbesserungspotential. Unabhängig vom verwendeten katalytischen System stellt sich die Frage, ob und unter welchen Bedingungen eine stoffliche Nutzung des im Abgas des Silberverfahrens enthaltenen Wasserstoffs wirtschaftliche Vorteile gegenüber der etablierten thermischen Nutzung bietet. Aufbauend auf diesen Gedankengängen wurden für die vorliegende Arbeit die folgenden Schwerpunkte spezifiziert:

1. Einleitung

- Experimentelle Untersuchungen der H₂-Bildung am industriellen Silberkatalysator
- Experimentelle Studien an artverwandten sowie neuen Katalysatorsystemen für die oxidative Methanol-Dehydrierung
- Theoretische Bewertung von Prozessen für eine kombinierte Formaldehyd- und Wasserstoffproduktion

Um experimentelle Untersuchungen der heterogen-katalytischen Umsetzung von Methanol zu ermöglichen, musste zunächst eine Versuchsanlage entwickelt und konstruiert werden. Diese sollte sowohl Versuche nahe den Betriebsbedingungen des industriellen Silberverfahrens, als auch Untersuchungen an alternativen Katalysatoren ermöglichen und automatisiert betrieben werden können. Nach der Inbetriebnahme sollte das Betriebsverhalten der Anlage mit Kennwerten der industriellen Produktion abgeglichen werden. Darauf aufbauend sollte die Bildung von Wasserstoff in Parameterstudien analysiert werden, um eine Optimierung des Silberverfahrens hinsichtlich der Ausbeute des Nebenprodukts bewerten zu können.

In weiteren experimentellen Studien sollten sowohl mit dem industriellen Katalysator artverwandte, als auch gänzlich neue katalytische Systeme untersucht werden. Neben Silber zeigt auch Kupfer eine hohe Aktivität in der oxidativen Methanol-Dehydrierung. Ein systematischer Vergleich fehlt bis heute und somit auch die Basis für eine Einschätzung des Optimierungspotentials durch Kombination der beiden Münzmetalle. Basierend auf experimentellen Studien sollte daher die Grundlage für eine solche Bewertung geschaffen werden. Zu diesem Zweck musste eine Methode zur Synthese geträgerter Katalysatorsysteme dieser Metalle erarbeitet werden. Titanoxide wurden als vielversprechende, neue Katalysatoren für die oxidative Methanol-Dehydrierung identifiziert. Vergleichende Studien an unterschiedlichen Titanoxid-Materialien, kombiniert mit einer detaillierten Charakterisierung der Systeme sollten Erkenntnisse bezüglich der Reaktions- und Deaktivierungsmechanismen liefern.

In Ergänzung der experimentellen Arbeiten, sollten auf Prozessebene Strategien bewertet werden, welche eine stoffliche Nutzung des im industriellen Silberverfahren anfallenden Wasserstoffs ermöglichen. Durch eine Kombination von Prozesssimulationen und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen wurde das Potential einer kombinierten Formaldehyd- und Wasserstoffproduktion abgeschätzt. Dem koproduzierten Wasserstoff sollte auf diese Weise ein Wert zugeordnet werden, welcher den der thermischen Nutzung übersteigt. Auf Basis einer stofflichen statt thermischen Verwertung des Koppelprodukts sollten alternative Prozessvarianten des Silberverfahrens ausgearbeitet und analysiert werden.

2. Industrielle Formaldehyd-Herstellung

2.1. Allgemeines

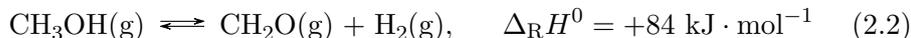
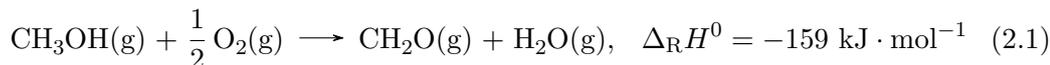
Im Jahr 2011 betrug der weltweite Bedarf an reinem Formaldehyd rund 20 Millionen Tonnen [4]. Formaldehyd ist der wesentliche Grundstoff für die Herstellung von Harzen, mit hauptsächlichlicher Anwendung in der Holzverarbeitenden Industrie sowie für die Produktion von Polyoxymethylen in der Kunststoffindustrie. Darüber hinaus ist der Aldehyd ein wichtiges Zwischenprodukt in der Synthese von Basischemikalien wie Hexamin, Dimethoxymethan, Paraformaldehyd und anderen [4, 5].

Formaldehyd wird heute ausschließlich durch die heterogen-katalytische Umsetzung von Methanol hergestellt [4, 5]. Dabei kommen industriell zwei Verfahren zum Einsatz. Im sogenannten Formox-Verfahren wird Methanol unter Luftüberschuss an Eisen-Molybdän-Mischoxiden partiell oxidiert. Die Reaktion erfolgt bei atmosphärischem Druck in einem Temperaturbereich von 250 bis 400 °C [4]. Weiterhin kann Formaldehyd im sogenannten Silberverfahren durch oxidative Dehydrierung von Methanol an Silberkristallen hergestellt werden. Im Gegensatz zur partiellen Oxidation wird hierbei Wasserstoff als Koppelprodukt gebildet. Die Reaktion wird bei einem Überschuss an Methanol gegenüber Sauerstoff, bei atmosphärischem Druck und in einem Temperaturbereich von 600 bis 720 °C durchgeführt [6, 7]. In beiden Verfahren werden Ausbeuten des Zielprodukts um 90 % erreicht [4, 7, 8].

2.2. Oxidative Dehydrierung von Methanol an polykristallinem Silber

Die Bildung von Formaldehyd (CH_2O) aus Methanol (CH_3OH) im Silberverfahren wird formal üblicherweise als eine Kombination aus partieller Oxidation (Gleichung (2.1)) und direkter Dehydrierung (Gleichung (2.2)) beschrieben [5]. Unter Berücksichtigung der Oxidation des Aldehyds in einer Folgereaktion (Gleichung (2.3)) ergibt sich das unter industriellen Bedingungen beobachtete Produktspektrum (CH_2O , CO_2 , H_2O und H_2) [4, 6]. Abhängig von den Betriebsbedingungen und dem Zustand des Katalysators werden auch Kohlenmonoxid und Ameisensäure gefunden [4–6, 9, 10]. Selektivitäten zu Formaldehyd über 90 % sind üblich [6]. Wasser und Wasserstoff werden in nahezu äquivalenten Mengen gebildet [4, 5].

2. Industrielle Formaldehyd-Herstellung



Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten alle katalytischen Untersuchungen unter mit dem Silberverfahren vergleichbaren Reaktionsbedingungen. Die Auslegung der zu diesem Zweck konstruierten Laboranlage, welche in Kapitel 4 im Detail beschrieben wird, orientierte sich an den aus dem industriellen Betrieb bekannten Kennwerten. In den nächsten Kapiteln wird eine kurze Übersicht zur industriellen Prozess- und Reaktionsführung sowie zum Reaktionsmechanismus gegeben.

2.2.1. Verfahrensweisen

Großindustriell haben sich unterschiedliche Betriebsweisen des Silberverfahrens etabliert, welche sich im Wesentlichen in der Zusammensetzung des Eingangsstroms und der Produktaufbereitung unterscheiden. Die zwei wichtigsten Varianten sind das Wasser- und das Methanolballastverfahren [4], welche in Abbildung 2.1 (unten) dargestellt sind. Der grundlegende Prozess (Abbildung 2.1, oben) unterscheidet sich dabei nur geringfügig. Weitere Abwandlungen des Verfahrens sind bekannt [4], sollen hier aber nicht im Detail erläutert werden.

Zunächst werden Methanol und Wasser verdampft und mit Luft gemischt. Die gasförmigen Edukte werden anschließend überhitzt und von oben in den Reaktor eingebracht, wo sie die Katalysatorschüttung durchströmen. Der Aufbau des Reaktors und des Katalysatorbetts wird in Kapitel 2.2.2 detailliert beschrieben. Die Temperaturführung ist adiabatisch, wobei die eingetragene Sauerstoffmenge die Reaktionstemperatur wesentlich bestimmt [6]. Die Reaktion unterhält sich nach einer initialen Zündung selbständig und ohne äußere Wärmezufuhr [5]. Das Produktgas wird anschließend in einem Rohrbündelwärmeübertrager abgekühlt, wobei gleichzeitig Dampf erzeugt wird. Der Wärmebedarf zur Verdampfung und Überhitzung kann prozessintern gedeckt werden [4, 6].

Im Wasserballastverfahren werden dem Eingangsstrom große Mengen an Wasser beigemischt, wodurch die aus dem Reaktor ausgetragene Wärmemenge gesteigert und die adiabate Temperaturerhöhung reduziert wird [6]. Dies erlaubt einen Betrieb bei geringeren Verhältnissen von Methanol zu Sauerstoff ohne gleichzeitige Überhitzung des Katalysatorbetts (Reaktionstemperatur 650–720 °C), was nahezu vollständige Umsätze an CH_3OH (> 97 %) ermöglicht [4, 5]. Umgekehrt wird die Reaktion im Methanolballastverfahren bei einem Überschuss an Methanol geführt. Dies ermöglicht den Betrieb am unteren Ende (600–650 °C) des Temperaturbereichs, was zu einer Unterdrückung von Nebenreaktionen und damit zu höheren Formaldehyd-

2.2. Oxidative Dehydrierung von Methanol an polykristallinem Silber

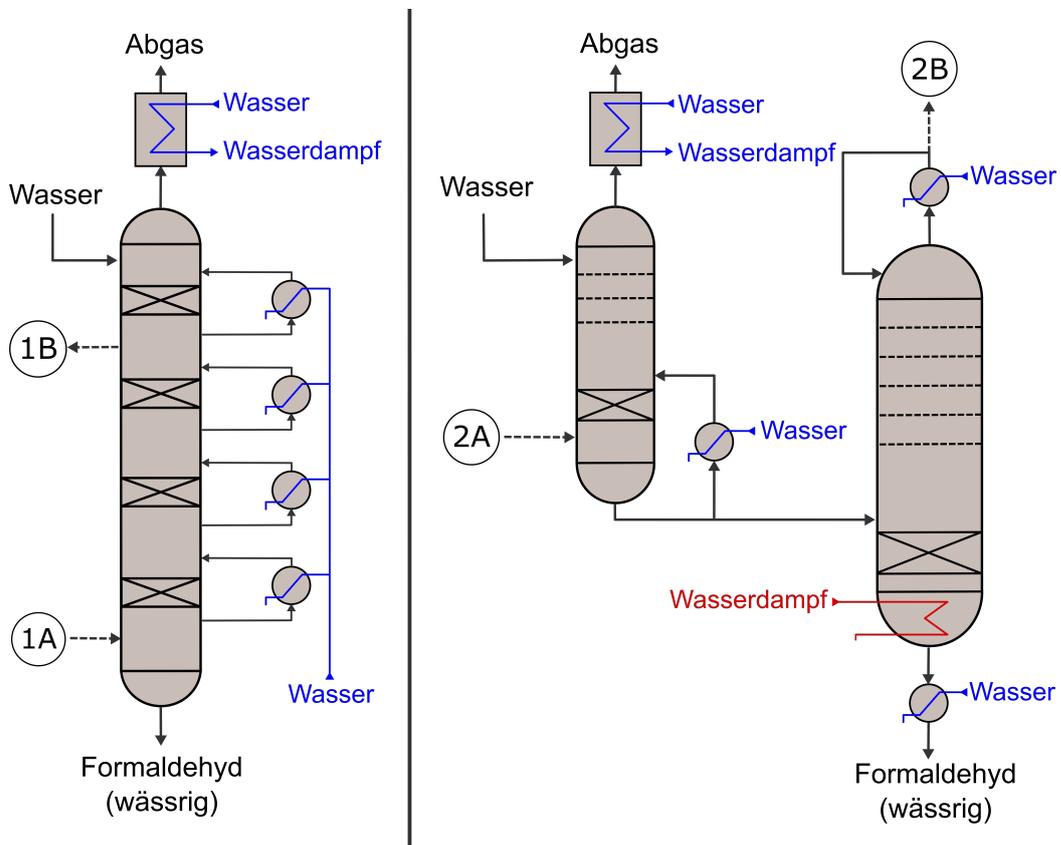
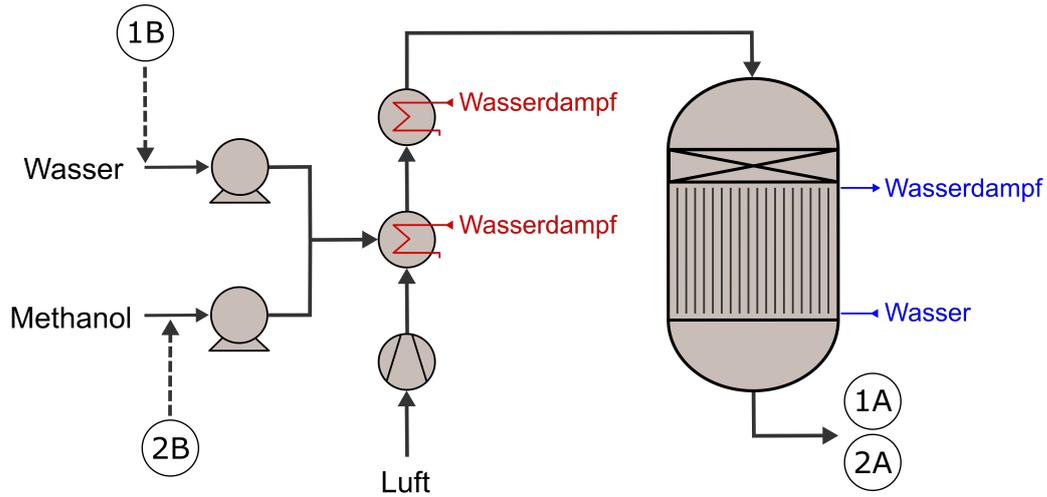


Abbildung 2.1.: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Silberverfahrens (oben) sowie Produktaufbereitung und Rückführung nach dem Wasserballastverfahren (unten links) und nach dem Methanolballastverfahren (unten rechts)

2. Industrielle Formaldehyd-Herstellung

Tabelle 2.1.: Eingangszusammensetzung am Reaktor für verschiedene Fahrweisen des Silberverfahrens.

Verfahrensvariante	$y_{\text{CH}_3\text{OH}} / \%$	$y_{\text{O}_2} / \%$	$y_{\text{H}_2\text{O}} / \%$
Wasserballast	22	9	26
Methanolballast	36	9	11

Selektivitäten führt. Der Umsatz bei einfachem Durchsatz beträgt 77–87% [4, 5], wobei dieser durch Abtrennung und Rückführung des Methanols vervollständigt wird. Typische Eingangszusammensetzungen der beiden Verfahren sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Die Produktaufbereitung im Wasserballastverfahren erfolgt in einer gepackten Absorptionskolonne, in der Formaldehyd und überschüssiges Methanol in Wasser chemisorbiert werden [4]. Der Kolonnenkopf dient als zentrale Zuführung von H_2O im Gesamtprozess und die Rückführung eines Teils desselben zum Verdampfer kann unterhalb der vierten Stufe erfolgen [5]. Die Bildung von Methylenglykolen und Hemiacetalen während der Chemisorption von CH_2O und CH_3OH ist ein stark exothermer Prozess und macht eine Zwischenkühlung an jeder Trennstufe notwendig. Typischerweise werden bereits 90% des Formaldehyds in der ersten Stufe chemisorbiert [6], so dass dort die größte Kühlleistung erforderlich ist. Durch Wärmeaustausch mit dieser Kolonnenstufe kann der Energiebedarf des Verdampfers vollständig gedeckt werden [4, 7]. Als Produkt wird eine wässrige Lösung abgezogen, welche in Gewichtsanteilen 37–55% CH_2O und 1–2% CH_3OH enthält [6]. Ameisensäure ist in Spuren vorhanden [4, 6]. Das aus dem Kolonnenkopf abgezogene Gas wird in einer Nachverbrennung zur Dampferzeugung genutzt.

Aufgrund des Überschusses an CH_3OH reicht im Methanolballastverfahren eine Aufbereitung durch Absorption alleine nicht aus, um gängige Produktspezifikationen zu erreichen [5]. So werden zunächst alle löslichen Produkte in Wasser chemisorbiert und von den flüchtigeren Bestandteilen separiert, welche nachfolgend in einer Brennkammer behandelt werden. Methanol wird anschließend von Formaldehyd und Wasser in einer Rektifikation mit dampfbetriebenen Wärmetauschern und Rücklaufverflüssiger abgetrennt [4]. Das nach dem Kolonnenkopf kondensierte Methanol wird zum Verdampfer zurückgeführt. Als Produkt erhält man im Sumpf ebenfalls eine wässrige Formaldehyd-Lösung ($w_{\text{CH}_2\text{O}} = 37–55\%$), wobei der Gewichtsanteil an CH_3OH üblicherweise unterhalb von einem Prozent liegt [4, 6].

2.2.2. Aufbau und Kennwerte des industriellen Reaktors

Die im Silberverfahren eingesetzten Reaktoren werden als zylindrische Festbetten mit bis zu drei Metern Durchmesser ausgelegt [4, 5]. In Abbildung 2.2 ist ein typischer Aufbau eines solchen Reaktors schematisch dargestellt. Das Reaktionsgemisch durchströmt den Behälter von oben nach unten. Das Katalysatorbett liegt auf ei-

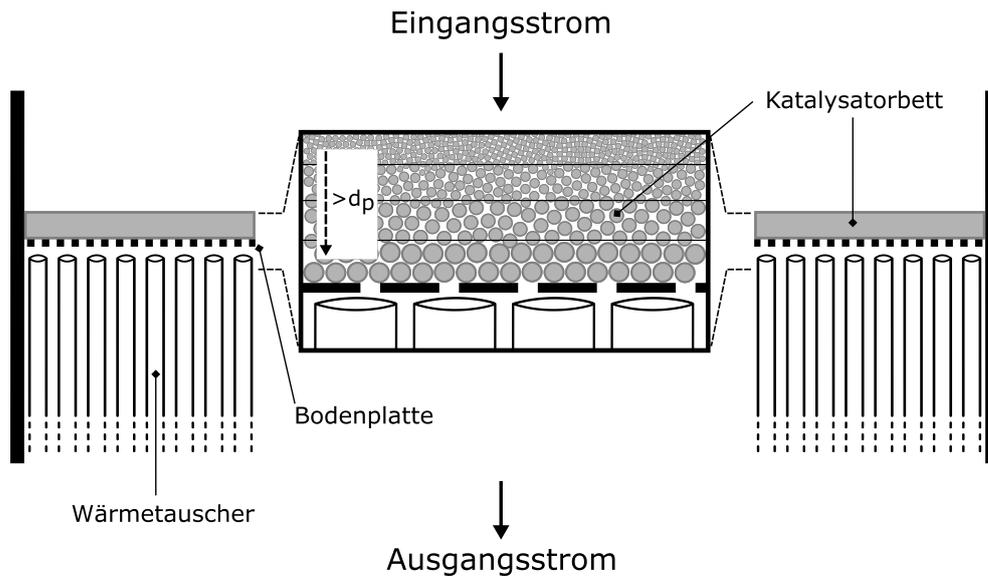


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau von Reaktor und Katalysatorschüttung im Silberverfahren.

ner mit Netzen, Watten oder Pulvern bestückten Lochplatte, wobei sich Edelstahl, Kupfer oder Quarzsand als Materialien bewährt haben [5]. Die Katalysatorschüttung setzt sich üblicherweise aus horizontalen Schichten von Silberpartikeln unterschiedlicher Korngrößen zusammen. Die Gesamthöhe des Betts beträgt dabei maximal drei Zentimeter und der Partikeldurchmesser nimmt von oben nach unten zu [4, 5, 8, 11].

Aufgrund der thermischen Instabilität des Zielprodukts, muss die Verweilzeit des Reaktionsgemischs möglichst kurz gehalten werden. Die Raumgeschwindigkeit in industriellen Reaktoren liegt zwischen 100000 und 360000 h^{-1} und die Katalysatorbelastung mit Methanol beträgt üblicherweise rund $25 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ [5, 12]. Um den Zerfall von Formaldehyd nach dem Katalysatorbett zu minimieren, muss das Produktgas möglichst schnell abgekühlt werden. Im industriellen Prozess wird direkt unterhalb des Katalysatorbetts ein mit Druckwasser betriebener Rohrbündelwärmeübertrager eingesetzt, mit welchem die Gastemperatur über eine Zeitspanne von $0,1$ bis $0,3 \text{ s}$ auf etwa $150 \text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt werden kann [4, 6]. Der parallel erzeugte überhitzte Dampf, wird prozessintern zur Evaporation von Methanol und Wasser verwendet [4, 6–8, 11, 13].

2.2.3. Stand der Wissenschaft zum Reaktionsmechanismus

Die oxidative Methanol-Dehydrierung an Silberkatalysatoren war Gegenstand der Untersuchung zahlreicher wissenschaftlicher Studien der letzten Jahrzehnte. Das Interesse an dieser Reaktion erklärt sich zum einen durch ihre wesentliche Rolle in der chemischen Industrie, zum anderen durch ihren Modellcharakter für viele weitere vergleichbare katalytische Umsetzungen. Trotz der großen Anzahl an Forschungs-

2. Industrielle Formaldehyd-Herstellung

arbeiten, liegt auch heute noch kein vollständig validierter Reaktionsmechanismus vor. Unbestritten ist die Relevanz der Wechselwirkung des Silberkatalysators mit molekularem und atomarem Sauerstoff für die Gesamtreaktion. Es besteht Konsens, dass bei Abwesenheit von Sauerstoff nahezu keine Reaktion von Methanol am Silberkatalysator stattfindet [14].

Im Folgenden wird der Stand der Wissenschaft zur Interaktion von Sauerstoff mit Silber und zur katalytischen Umsetzung von Methanol und Sauerstoff zusammenfassend dargestellt.

Wechselwirkung von Sauerstoff und Silber

In einer Vielzahl von Untersuchungen zur Adsorption beziehungsweise Chemisorption von O_2 an Silber [15–32], wurde die Existenz verschiedener Sauerstoff-Spezies nachgewiesen. Diese Spezies unterscheiden sich bezüglich ihrer elektronischen Zustände und Lokalisation. Ihre Bildung wird stark von den Sorptionsbedingungen und der Oberflächenstruktur des Silbers beeinflusst. Im Wesentlichen lassen sich vier Kategorien unterscheiden:

- Physisorbierter, molekularer Sauerstoff
- Chemisorbierter, molekularer Sauerstoff
- An der Oberfläche chemisorbierter, atomarer Sauerstoff
- Im Silbervolumen gelöster, atomarer Sauerstoff

In experimentellen Studien zur oxidativen Methanol-Dehydrierung an Silber, wurden im Wesentlichen drei für den Reaktionsverlauf entscheidende Sauerstoff-Spezies identifiziert, deren Entstehung im Folgenden beschrieben wird.

In Kontakt mit gasförmigem Sauerstoff bildet sich auf der Silberoberfläche zunächst eine physisorbierte, molekulare Sauerstoff-Spezies als Vorstufe für die Chemisorption [16,17]. Diese verläuft dissoziativ. Allgemein unterscheidet man schwach und stark chemisorbierten, atomaren Sauerstoff (O_α und O_γ) [24,26,28,31,32]. Eine dritte Variante bildet sich durch Diffusion des an der Oberfläche lokalisierten Sauerstoffs in die Struktur des Silbers die als im Silber gelöster Sauerstoff (O_β) bezeichnet wird [23,24,28,31]. Die im Silberkatalysator gelösten O_β -Spezies repräsentieren ein Reservoir mobilen Sauerstoffs [23]. Es besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Adsorption und Dissoziation von O_2 an der Oberfläche, der Aufnahme von atomarem Sauerstoff in die Silberstruktur ($O_\alpha/O_\gamma \rightarrow O_\beta$), der Rückdiffusion zur Oberfläche ($O_\beta \rightarrow O_\alpha/O_\gamma$) und der Desorption von O_2 [31].

Die Bildung der verschiedenen Sauerstoff-Spezies und die beschriebenen Diffusionsvorgänge sind stark von der Struktur der Silberoberfläche und des -Volumens abhängig [33]. Im industriellen Verfahren wird elektrolytisch abgeschiedenes Silber als Katalysator verwendet, welches typischerweise große Anteile an Oberflächen der (111)- und (110)-Struktur aufweist. Die Bildung von O_α wird nahezu ausschließlich an (110)-Kristallflächen beobachtet [31]. Im Gegensatz dazu bildet sich O_γ durch

Chemisorption nur an (111)-Flächen in der Nähe von Korngrenzen [31, 34]. Knicke, Stufen und andere Defekte der Silberoberfläche können als aktive Zentren für die Gasadsorption wirken [35, 36]. Die Aufnahme von Sauerstoff an der Phasengrenze und in der Struktur des Silbers führt zu einer Verringerung der Oberflächenenergie und damit zu einer Veränderung von Struktur und Morphologie [28, 36]. Es findet eine Umwandlung zu Kristallflächen mit (111)-Konfiguration statt [24, 28, 31, 35].

Die Silberstruktur und alle bis dahin beschriebenen Transport- und Umwandlungsprozesse sind temperaturabhängig. So erhöht sich mit steigender Temperatur im Allgemeinen die Anzahl an Defekten auf der Silberoberfläche [36]. Die Kombination aus thermischer und Sauerstoff-induzierter Restrukturierung führt zur Bildung von Kristallstrukturen mit unterschiedlicher Diffusivität [28]. Generell wird die Diffusion mit steigenden Temperaturen erleichtert [31]. Oberhalb von 900 K bilden sich durch Volumendiffusion von O_β -Spezies in Oberflächenrichtung zusätzliche O_γ -Spezies an (111)-Flächen [27, 28, 31]. Damit ergeben sich zwei Bildungswege von O_γ -Spezies an (111)-Kristallflächen:

- O_α an (110)-Flächen $\rightarrow O_\beta \rightarrow O_\gamma$ an (111)-Flächen
- O_γ an (111)-Flächen nahe Korngrenzen $\rightarrow O_\beta \rightarrow O_\gamma$ an (111)-Flächen

Auch die Bildung von O_γ ist reversibel und steht im Gleichgewicht mit der Desorption von molekularem Sauerstoff.

Das beschriebene dynamische Gleichgewicht ist im Allgemeinen nicht unabhängig von der Zusammensetzung der Gasphase. Neben dem O_2 -Anteil hat die Anwesenheit von Wasser einen wesentlichen Einfluss. Es konnte gezeigt werden, dass Wasser die Restrukturierung des Silbers beschleunigt [36–38]. Weiterhin reagiert Wasser mit adsorbiertem Sauerstoff unter Bildung von Hydroxyl-Spezies [39]. Sowohl an der Silberoberfläche als auch im -Volumen wurden stabile Hydroxyl-Gruppen nachgewiesen [38].

Die Abhängigkeiten des beschriebenen dynamischen Gleichgewichts sind in Abbildung 2.3 schematisch zusammengefasst. Die wesentlichen Punkte stellen dabei die Wechselwirkung von Silber und Sauerstoff an der Oberfläche, die Transportvorgänge von atomarem Sauerstoff in die Silberpartikel und die strukturellen Veränderungen des Silbers dar. Globale Einflussfaktoren sind die Temperatur, die Zusammensetzung der Gasphase und materielle Verunreinigungen. Dieses System beeinflusst den Reaktionsablauf der im folgenden Kapitel diskutierten oxidativen Methanol-Dehydrierung und wird gleichzeitig selbst durch die Reaktion beeinflusst.

Reaktion von Methanol und Sauerstoff an Silber

Zur Aufklärung des Gesamtmechanismus der oxidativen Dehydrierung von Methanol an Silber, wurden in der Vergangenheit zahlreiche experimentelle und theoretische Studien [14, 40–54] durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen und Schlussfolgerungen dieser Arbeiten können die für ein Verständnis des Reaktionssystems entscheidenden Punkte abgeleitet werden:

2. Industrielle Formaldehyd-Herstellung

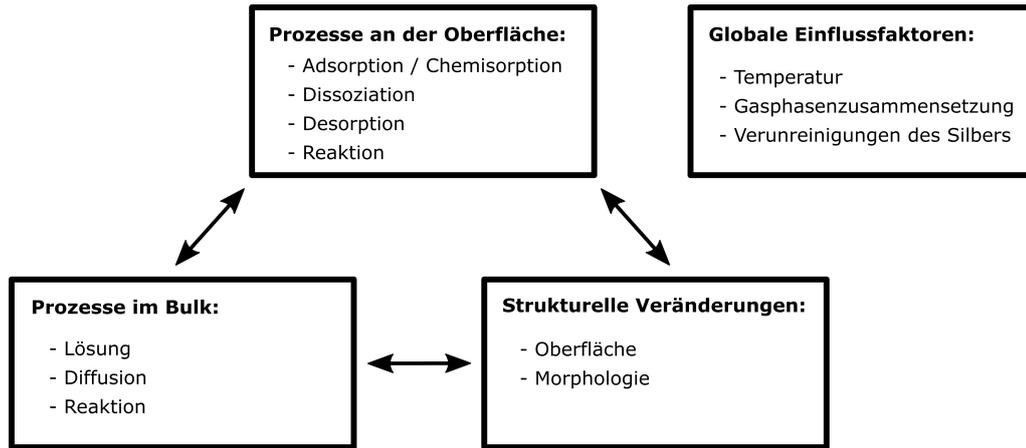
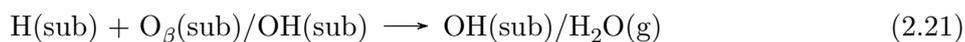
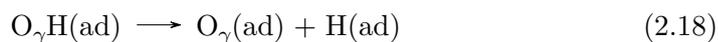
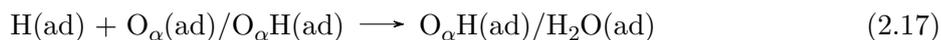
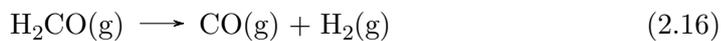
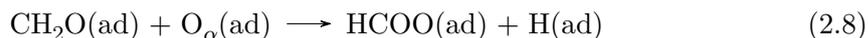
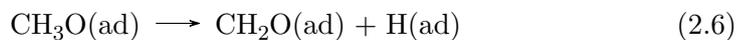


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des dynamischen Gleichgewichts bei der Interaktion von Sauerstoff mit Silber.

- Ohne Sauerstoff findet keine Reaktion von Methanol an der Silberoberfläche statt [14].
- Die an der Silberoberfläche und im -Volumen lokalisierten Sauerstoffspezies reagieren in unterschiedlicher Weise mit Methanol und den im Verlauf der Reaktion auftretenden Zwischenprodukten.
- Welche Sauerstoffspezies an der Bildung von Wasserstoff und Wasser direkt beteiligt sind, beziehungsweise ob sie eine Bildung dieser Koppelprodukte indirekt ermöglichen, ist nicht widerspruchsfrei geklärt.
- Im industriellen Betrieb werden die höchsten Ausbeuten an Formaldehyd bei überstöchiometrischer Zugabe von Methanol (molare Verhältnisse von Methanol und Sauerstoff zwischen 2,4 und 4 [4, 6]) erreicht. Ein gewisser Anteil der vorhandenen Sauerstoff-Spezies muss selbst katalytisch wirksam sein [54].
- Im industriellen Produktgas werden große Mengen an Wasserstoff gefunden [4, 6]. Folglich muss die Rekombination von atomarem Wasserstoff am Silberkatalysator möglich sein.

Nach aktuellem Stand der Wissenschaft kann der Reaktionsmechanismus der oxidativen Methanol-Dehydrierung mit Hilfe der Gleichungen (2.4) bis (2.22) zusammenfassend dargestellt werden. Dabei wird zwischen gasförmigen (g), an der Oberfläche adsorbierten (ads) und in der Silberstruktur diffundierenden Spezies (sub, von engl. *sub-surface*) unterschieden. In einem ersten Schritt (Gleichung (2.4) und (2.5)) chemisorbiert Methanol an auf der Silberoberfläche adsorbierten Sauerstoff- oder Hydroxyl-Spezies [14]. Dabei werden Methoxy-Intermediate und Hydroxyl-Spezies beziehungsweise Wasser gebildet [14,41,42]. Wasser ist dabei sowohl bei der Reaktion von CH_3OH mit O_α als auch mit O_γ das primäre Koppelprodukt [50]. Eine direkte

2.2. Oxidative Dehydrierung von Methanol an polykristallinem Silber



2. Industrielle Formaldehyd-Herstellung

Dehydrierung des Methanols im ersten Reaktionsschritt (analog zu Gleichung (2.2)) läuft nach derzeitiger Auffassung nicht ab [14, 48, 50, 53, 54].

Der Zerfall des Methoxy-Intermediats (Gleichung (2.6)) ist der erste geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion und führt zur Bildung von Formaldehyd unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms [14, 41, 42, 48, 50, 53, 54]. Bei ausreichend hohen Bedeckungsgraden von O_α beziehungsweise $O_\alpha H$ kann auch eine Oxidation (Gleichung (2.7)) von CH_3O -Spezies zu einer Bildung von CH_2O führen [50, 53]. Bei der Folgereaktion von adsorbiertem Formaldehyd mit O_α (Gleichung (2.8)) entstehen Formiat-Intermediate unter Abspaltung eines weiteren Wasserstoffatoms [14, 42, 48, 50, 53]. Im Vergleich dazu nimmt O_γ , abgesehen von der initialen Reaktion mit Methanol, nicht an weiteren Oxidationsreaktionen teil [44, 50]. Dies wird im Allgemeinen auf die stärker kovalenten Bindungseigenschaften von O_γ zurückgeführt [53]. O_α werden stärkere nukleophile Eigenschaften zugeschrieben [49, 53].

Der Zerfall von Formiat zu Kohlendioxid (Gleichung (2.9)) unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms stellt den zweiten geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt dar [14, 50]. Analog zur Oxidation von Methoxy-Intermediaten, können $HCOO$ -Spezies mit O_α zu CO_2 reagieren (Gleichung (2.10)) [42, 48, 50, 53]. Ameisensäure kann sich durch Reaktion der Formiat-Spezies mit einem adsorbierten Wasserstoffatom bilden [40, 43].

Die adsorbierten Produkte desorbieren von der Silberoberfläche (Gleichung (2.12) bis (2.15)) [14, 41, 42, 50]. Je nach Betriebsbedingungen kann sich Formaldehyd in der Gasphase thermisch zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff zersetzen [42, 49, 52, 53].

Die an der Silberoberfläche befindlichen Wasserstoffatome können durch O_α -Spezies oxidiert werden (Gleichung (2.17)), wobei Wasser gebildet wird [14, 42, 44]. Eine analoge Reaktion von O_γ gilt aufgrund der stärker kovalenten Bindungseigenschaften als unwahrscheinlich und wurde experimentell nicht beobachtet [50, 53]. Schlunke [54] gelang es nachzuweisen, dass pro Stoffmengeneinheit O_γ überstöchiometrische Stoffmengen an CH_2O in der oxidativen Methanol-Dehydrierung gebildet werden. Dies kann eine Erklärung dafür sein, warum unter industriellen Bedingungen maximale Formaldehyd-Ausbeuten bei überstöchiometrischer Zugabe von Methanol erreicht werden. Weiterhin verdeutlicht diese Beobachtung die katalytische Rolle von O_γ , obwohl diese Sauerstoffspezies nach Gleichung (2.4) und (2.5) bei der Umsetzung von CH_3OH durch die Bildung von $O_\gamma H$ beziehungsweise H_2O verbraucht wird. Folglich müssen ein oder mehrere Reaktionspfade zur erneuten Bildung von O_γ ausgehend von $O_\gamma H$ zur Verfügung stehen. Diese wurden als Zerfall von $O_\gamma H$ (Gleichung (2.18)) und als Reaktion von zwei $O_\gamma H$ -Spezies (Gleichung (2.19)) identifiziert [38, 51, 54, 55]. Nach Gleichung (2.18) kann die Reaktion von Methanol mit O_γ damit indirekt zur Bildung von Wasserstoffatomen und somit molekularem Wasserstoff führen. Der vorteilhafte Einfluss der Wasserzugabe im Eingangsstrom des industriellen Verfahrens auf die Selektivität zu Formaldehyd, wurde auf die Oberflächenreaktion zwischen Wasser und O_α zurückgeführt [38]. Bei Zugabe von Wasser wurde ein Anstieg der CH_2O -Selektivität und ein Rückgang der Selektivität zu CO_2 beobachtet, was für eine relative Abnahme der Anteile an O_α gegenüber O_γ spricht [56].

Analog zur Lösung von Sauerstoff als O_β -Spezies in der Silberstruktur, können

adsorbierte Wasserstoffatome und Hydroxyl-Spezies in das Silbervolumen hinein diffundieren [44, 49]. Dabei kann es nach Gleichung (2.21) und (2.22) durch Oxidation von Wasserstoff, beziehungsweise durch Reaktion zweier OH-Spezies, zur Bildung von Wasser in der Silberstruktur kommen [52, 53].

Ähnlich der Interaktion zwischen Sauerstoff und Silber (siehe auch im vorangegangenen Unterkapitel), findet durch Prozesse, welche im Rahmen der katalytischen Reaktion ablaufen, eine Umstrukturierung des Silberkatalysators statt [57]. Die Bildung von gasförmigem Wasser nach Gleichung (2.21) und (2.22) führt unter Reaktionsbedingungen zur Ausbildung von Löchern in der Silberstruktur [46]. Diese stellen zusätzliche Defekte für eine vereinfachte Adsorption von Sauerstoff dar und beeinflussen damit ihrerseits die Reaktion und die durch Sauerstoff induzierte Restrukturierung [46, 47, 52, 53]. Die thermische Restrukturierung des Silbers steht unter Reaktionsbedingungen in ständiger Konkurrenz zu der durch Adsorption und Einlagerung von Sauerstoff und der durch die katalytische Reaktion bedingten strukturellen Umwandlung [45, 49].

Aus den bekannten Abhängigkeiten der Wechselwirkung zwischen Silber und Sauerstoff und den nach derzeitigem Stand bekannten Reaktionsmechanismen, lassen sich einige im Kontext der oxidativen Dehydrierung von Methanol zentrale Fest- und Fragestellungen ableiten:

- Unter industriellen Reaktionsbedingungen bei stationärem Betrieb ist eine isolierte Betrachtung der Rollen einzelner Sauerstoffspezies nicht möglich. Die Spezies O_α , O_β und O_γ befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht. Umwandlungen der Spezies untereinander können nie vollständig ausgeschlossen werden.
- O_γ nimmt über die Reaktionen (2.18) und (2.19) katalytisch an der oxidativen Methanol-Dehydrierung teil. Eine direkte Dehydrierung findet nicht statt.
- Die nahezu äquivalente Produktion von Wasserstoff und Wasser im industriellen Betrieb setzt eine wesentliche Beteiligung der Reaktionen (2.6) und/oder (2.18) voraus. Die Reaktionen (2.8) und (2.9) allein können die gebildeten Mengen an Wasserstoff nicht erklären, da lediglich circa 10 % des produzierten Formaldehyds in Richtung Kohlendioxid verloren gehen (Selektivitäten zu CH_2O größer 90 % sind typisch [6]).
- Alle potentiell ablaufenden Reaktionsschritte (unabhängig von der Beteiligung von Sauerstoff) sind vom Bedeckungsgrad, der Reaktionstemperatur, der Restrukturierung des Katalysators und weiteren Faktoren – also von den gekoppelten dynamischen Gleichgewichten der Sauerstoffadsorption, der katalytischen Reaktion und der Restrukturierung des Silberkatalysators – abhängig. Eine Erklärung einzelner Befunde, beispielsweise unter industriellen Bedingungen bestimmte Zusammensetzungen des gasförmigen Produkts, ist auf mehr als eine Weise möglich. Als Beispiel sollen die mikrokinetischen Modellierungen von Andreasen und Mitarbeitern [58] angeführt werden, für welche lediglich

2. Industrielle Formaldehyd-Herstellung

eine aktive Sauerstoffspezies angenommen wurde. Die Komplexität des Systems erklärt die teilweise bestehende Uneinigkeit bezüglich der Einordnung und Deutung einzelner experimenteller Beobachtungen.

3. Kontinuierliche Versuchsanlage zur Formaldehyd-Produktion aus Methanol

Um experimentelle Untersuchungen der heterogen-katalytischen Herstellung von Formaldehyd aus Methanol zu ermöglichen, sollte eine Versuchsanlage konzipiert und aufgebaut werden. Die Auslegung der Anlage sollte sich dabei an den typischen Prozessbedingungen des Silberverfahrens orientieren. Das Regelungs- und Instrumentierungsfließbild (R&I-Fließbild) der Gesamtanlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Edukt-Dosierung, der Reaktor und die Analytik stellen die Hauptkomponenten der Anlage dar. Diese werden in den nächsten Kapiteln erläutert. Es folgen weitere Aspekte der Regelungs- und Sicherheitstechnik der Anlage und der Vorgehensweise bei der experimentellen Auswertung der katalytischen Testungen.

3.1. Dosierung

Stickstoff und synthetische Luft werden in Druckgasflaschen vorgelegt und mit Hilfe von thermischen Massendurchflussreglern (Bronkhorst EL-FLOW) dosiert. Die Bereitstellung von Methanol aus einem geschlossenen Behälter erfolgt über einen Coriolis-Massendurchflussregler (Bronkhorst MINI CORI-FLOW). Dies hat den Vorteil, dass durch die interne Dichtemessung auch Methanol-Wasser-Gemische ohne erneute Kalibrierung dosiert werden können. Der für die Dosierung des Methanols erforderliche Vordruck wird durch eine im Kreislauf betriebene Zahnradpumpe (FluSys WADOSE-LITE-GEAR) erzeugt. In einem kontinuierlich betriebenen Verdampfer (Bronkhorst CEM) wird die geförderte Flüssigkeit als Aerosol direkt im Trägergasstrom zerstäubt und anschließend überhitzt. Der Eingangsvolumenstrom des Reaktors kann in einem Bereich von 0,5 bis $2 L_N$ variiert werden. Über einen zusätzlichen Massendurchflussregler kann Stickstoff zur Verdünnung des aus dem Reaktor austretenden Gasstroms eingeleitet werden. Dies ermöglicht die Einstellung von höheren Edukt- beziehungsweise Produktkonzentrationen im Reaktor, ohne die für die Analytik maximal zulässigen Konzentrationen zu überschreiten.

3.2. Reaktor

Der prinzipielle Aufbau des für die katalytischen Tests verwendeten, kontinuierlich betriebenen Reaktors, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Das Reaktorrohr bestand aus Quarzglas, hatte einen Innendurchmesser von 10 mm in Höhe der Katalysator-schüttung und wurde von oben her durchströmt. Der Reaktor wurde von außen

3. Kontinuierliche Versuchsanlage zur Formaldehyd-Produktion aus Methanol

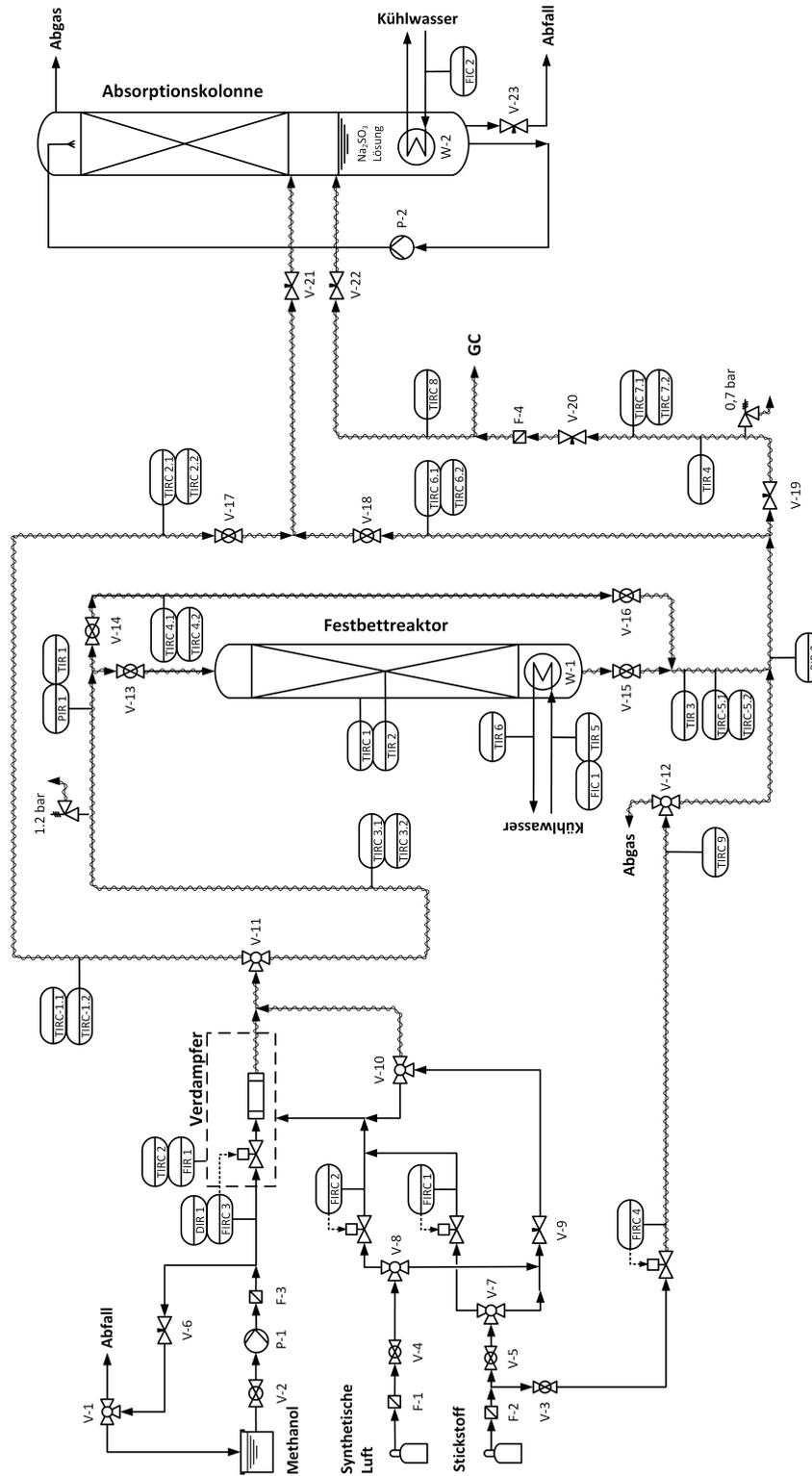


Abbildung 3.1.: R&I-Fließbild der Anlage zur oxidativen Methanol-Dehydrierung.

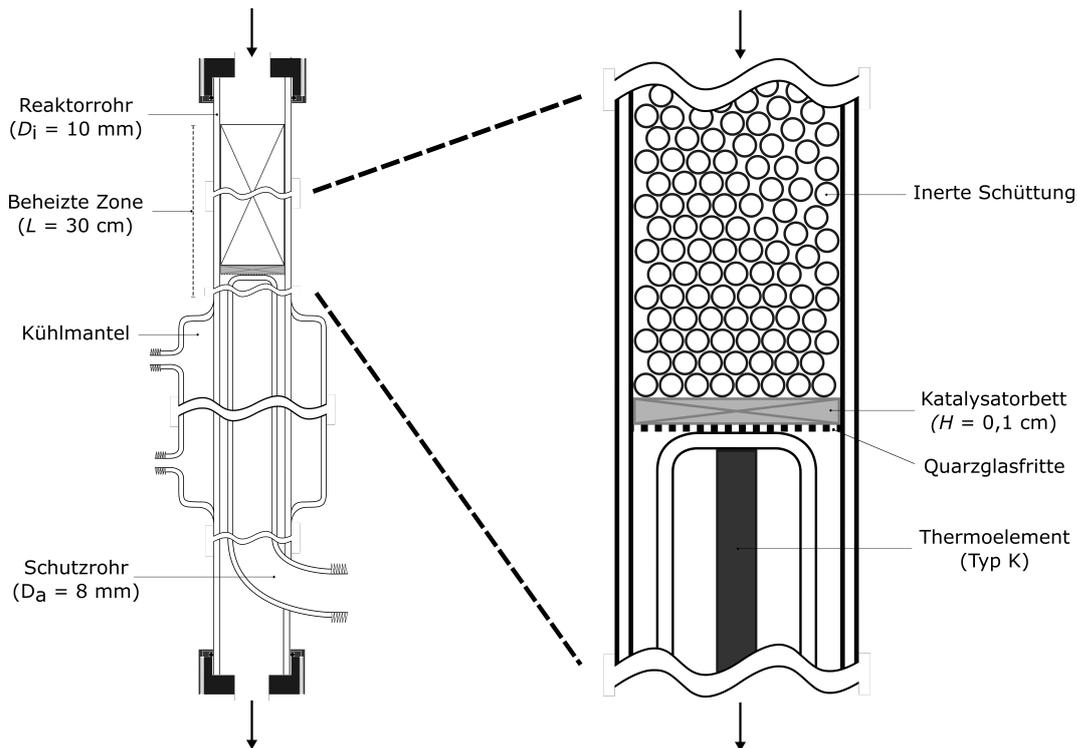


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau des Festbettreaktors.

über eine Länge von 30 cm mit einem elektrischen Rohrofen (Carbolite Gero, EVT 1200) beheizt. Die Temperaturregelung erfolgte über einen integrierten Regler (Eurotherm 3508) mit Hilfe eines Thermoelements in der beheizten Schicht des Ofens. Eine zusätzliche Temperaturmessung war über ein in ein Schutzrohr eingeschobenes Thermoelement (Typ K) möglich. Dieses lag direkt unterhalb des Katalysatorbetts an. Die Temperatur des Produktgases konnte über einen mit Wasser durchströmten Kühlmantel abgesenkt werden. Je nach Reaktionsführung war dies notwendig um die thermische Stabilität des Zielprodukts Formaldehyd zu gewährleisten.

Das Katalysatorbett befand sich oberhalb einer am Reaktorrohr angeschmolzenen Quarzglasfritte. Die Schütthöhe lag in einem Bereich von 0,1 und 0,3 cm, wobei bei typischen Betriebsbedingungen Raumgeschwindigkeiten (GHSV, engl. *Gas-Hourly Space Velocity*) von im Mittel 360000 h^{-1} erreicht wurden. Die verwendeten Korngrößen variierten je nach Katalysatortyp, waren jedoch in der Regel kleiner als ein Millimeter im Durchmesser. Oberhalb des Katalysatorbetts wurde eine Schüttung aus Quarzglaskugeln bis zum oberen Ende der beheizten Zone eingefüllt. Diese inerte Schüttung verbesserte einerseits die Wärmeverteilung im Reaktor, andererseits wurde so die Verweilzeit der reaktiven Gasphase vor dem Katalysatorbett (und somit das Ausmaß auftretender Blindreaktionen) reduziert. Die Lage des Katalysatorbetts wurde auf Basis von Messungen der vertikalen Temperaturprofile im Reaktor bei

3. Kontinuierliche Versuchsanlage zur Formaldehyd-Produktion aus Methanol

unterschiedlichen Bedingungen festgelegt. Die Ergebnisse der Messungen der Temperaturprofile sind in Anhang A.1.3 zusammenfassend graphisch dargestellt. Für alle relevanten Betriebsbedingungen ergab sich im Reaktor eine isotherme Zone von mehreren Zentimetern ober- und unterhalb der Katalysatorschüttung. Eine isotherme Temperaturführung der katalytischen Reaktion konnte daher als gegeben betrachtet werden.

3.3. Regelungs- und Sicherheitstechnik

Um die Kondensation von Methanol und Wasser sowie die Polymerisierung von Formaldehyd zu verhindern, wurden alle mit dem Edukt- oder Produktgemisch in Kontakt stehenden Rohrleitungen auf einer Temperatur um 130 °C gehalten. Dazu wurden die entsprechenden Rohrleitungen über individuell geregelte Heizleitungen von außen beheizt. Zusätzlich zur Temperaturmessung für die Heizungsregelung erfolgte eine zweite Temperaturmessung je Heizleitung zur redundanten Absicherung über Temperaturbegrenzer. Ein halb-automatischer Betrieb der Anlage wurde durch die Abbildung der elektrischen Verbraucher, Prozesskomponenten und Regelungsgrößen in einem Prozessleitsystem ermöglicht. Die wichtigsten zu steuernden Elemente waren dabei die Edukt-Dosierung und die Temperaturführung von Reaktor, Verdampfer und Begleitheizungen. Um den Reaktor und die Analytik vor eventuell auftretenden Druckspitzen zu schützen, wurden in den jeweils vorangehenden Strecken Überströmventile verbaut, welche oberhalb eines definierten Drucks öffnen sollten. Alle Edukt- und Produktgase wurden abschließend in einer Absorptionskolonne behandelt um organische und kondensierende Stoffe zurückzuhalten. Bei der Waschflüssigkeit für die Kolonne handelte es sich um eine wässrige Natriumsulfit-Lösung ($\beta_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 200 \text{ g/L}$). Das gereinigte Abgas wurde in eine zentrale Absaugung geführt. Um die Wahrscheinlichkeit einer Exposition der Anlagenbetreiber mit Formaldehyd zu minimieren, wurde die Umgebungsluft der Anlage mit einem portablen, auf CH_2O kalibrierten Gassensor überwacht.

Da die Edukte Methanol und Sauerstoff potentiell explosionsfähige Gemische bilden können, limitieren die entsprechenden Explosionsgrenzen die anwendbaren Mischungsverhältnisse bei der Dosierung. Zur quantitativen Beurteilung des explosionsfähigen Mischungsbereichs von CH_3OH und O_2 wurde eine Arbeit von Brooks und Crowl [59] verwendet. Eine Bestimmung sicherer Mischungsverhältnisse erfolgte mit Hilfe daraus abgeleiteter Ternärdiagramme. Die entsprechenden graphischen Darstellungen finden sich in Anhang A.1.3.

3.4. Analytik

Ein Teil des Produktstroms wurde über einen Bypass zur Analytik geführt. Mit Hilfe eines Mikro-Gaschromatographen (Inficon MicroGC Fusion) konnte die Zusammensetzung der Gasphase direkt bestimmt werden. Die durchschnittliche Analysezeit war mit 2,5 Minuten gegenüber einem Laborgaschromatographen deutlich

verringert. Der Gaschromatograph bestand aus zwei unabhängigen Modulen, welche jeweils mit einer Vorsäule, einer Trennsäule und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet waren. Die Probenahme erfolgte direkt aus dem Gasstrom durch Ansaugen mit einer im Gerät integrierten Pumpe. Ein detailliertes Fließschema der verwendeten Analytik mit Angaben zu Druck- und Temperaturverhältnissen findet sich in Anhang A.1.3. Zur Bestimmung der Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Methan wurde im ersten Modul Argon als Trägergas und eine Molsieb-Säule (Restek) als Trennsäule verwendet. Im zweiten Modul konnten Kohlendioxid, Formaldehyd, Dimethylether, Methanol, Wasser und höhere Kohlenwasserstoffe über eine U-Bond-Säule (Restek) getrennt werden. Als Trägergas kam hier Helium zum Einsatz. Die Kalibrierung der Analytik erfolgte unter Verwendung definierter Gasgemische beziehungsweise durch Verdampfung von Reinsubstanzen. Die entsprechenden Kalibrierkurven sind ebenfalls in Anhang A.1.3 gegeben.

3.5. Versuchsauswertung

Die Bestimmung der Stoffmengenströme der Komponenten im Ausgangsstrom des Reaktors erfolgte nach der Methode des internen Standards. Als Standard diente die dem Reaktionsgemisch zwecks Verdünnung zugegebene Stickstoffmenge. Unter der Annahme konstanter Stoffmengenströme an Stickstoff vor der Reaktion $\dot{n}_{N_2,0}$ und nach der Reaktion \dot{n}_{N_2} (Gleichung (3.1)) kann der Gesamtstoffmengenstrom nach der Reaktion \dot{n}_{tot} nach Gleichung (3.2) berechnet werden.

$$\dot{n}_{N_2,0} = \dot{n}_{N_2} \quad (3.1)$$

$$\dot{n}_{tot} = \frac{\dot{n}_{N_2,0}}{y_{N_2}} \quad (3.2)$$

Dabei ist y_{N_2} der experimentell bestimmte Stoffmengenanteil an Stickstoff. Die Stoffmengenströme der Edukte (i) und Produkte (j) können dann nach Gleichung (3.3) aus den gemessenen Stoffmengenanteilen bestimmt werden.

$$\dot{n}_{i/j} = y_{i/j} \cdot \dot{n}_{tot} \quad (3.3)$$

Die Auswertung der Versuche am kontinuierlich betriebenen Schüttungsreaktor erfolgte durch die Berechnung von Umsätzen X und Selektivitäten S (Gleichung (3.4) und (3.5)) [12].

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} \quad (3.4)$$

$$S_{j,i} = \frac{\dot{n}_j - \dot{n}_{j,0}}{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i} \cdot \frac{\nu_i}{\nu_j} \quad (3.5)$$

Die Verwendung der Ausbeute Y war in bestimmten Fällen zweckmäßiger. Diese

3. Kontinuierliche Versuchsanlage zur Formaldehyd-Produktion aus Methanol

wurde nach Gleichung (3.6) bestimmt [12].

$$Y_{j,i} = X_i \cdot S_{j,i} \quad (3.6)$$

Weitere Details zur Vorgehensweise bei der Berechnung modifizierter Ausbeute- und Selektivitätsgrößen finden sich in Anhang A.1.4. Als Kontrollgrößen der katalytischen Untersuchungen wurden die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffbilanzen ($C\%$, $O\%$, $H\%$) nach den Gleichungen (3.7) bis (3.9) aus den Stoffmengenströmen der jeweiligen Komponente vor und nach der Reaktion ($\dot{n}_{0,i}$ und \dot{n}_i) sowie der Anzahl der bilanzierten Atomsorte je Komponente (N_i) bestimmt.

$$C\% = 100\% \cdot \frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{C,0}} = 100\% \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (\dot{n}_i \cdot N_{C,i})}{\sum_{i=1}^n (\dot{n}_{0,i} \cdot N_{C,i})} \quad (3.7)$$

$$O\% = 100\% \cdot \frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_{O,0}} = 100\% \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (\dot{n}_i \cdot N_{O,i})}{\sum_{i=1}^n (\dot{n}_{0,i} \cdot N_{O,i})} \quad (3.8)$$

$$H\% = 100\% \cdot \frac{\dot{n}_H}{\dot{n}_{H,0}} = 100\% \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (\dot{n}_i \cdot N_{H,i})}{\sum_{i=1}^n (\dot{n}_{0,i} \cdot N_{H,i})} \quad (3.9)$$

4. Voruntersuchungen

Bei der Beurteilung von Untersuchungen an katalytischen Systemen, müssen potentiell auftretende Blindreaktionen und thermodynamische Limitierungen berücksichtigt werden. In den nachfolgenden Kapiteln wird die Ableitung von kinetischen Modellen aus experimentellen Daten beschrieben, mit deren Hilfe das Ausmaß von Blindreaktionen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen quantitativ abgeschätzt werden kann. Die Berechnung der Umsätze relevanter Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht ist in Anhang A.1.5 dargestellt.

4.1. Blindreaktionen von Methanol in der Gasphase

Unter den im Rahmen dieser Arbeit angewandten Bedingungen, tragen zwei Reaktionen in der Gasphase zum Blindumsatz von Methanol bei: Der thermische Zerfall von Methanol und die Reaktion des Alkohols mit Sauerstoff. Beide Reaktionen laufen unabhängig vom eingesetzten Katalysator und je nach experimentellen Bedingungen in unterschiedlich starkem Ausmaß ab.

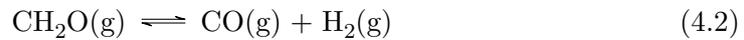
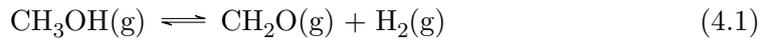
4.1.1. Thermischer Zerfall

Der thermische Zerfall von Methanol wurde experimentell bei verschiedenen Reaktionstemperaturen untersucht. Dabei wurden in der Versuchsanlage definierte Mengen an Methanol in Stickstoff durch einen mit Inertmaterial befüllten Rohrreaktor ohne Katalysatorbett geleitet. Abgesehen von der fehlenden Katalysatorschüttung blieb der in Kapitel 3.2 beschriebene Aufbau unverändert.

Abbildung 4.1 (A) zeigt die Stoffmengenanteile der Edukte und Produkte als Funktion der Reaktionstemperatur. Die Verweilzeit im Reaktor beträgt unter diesen Bedingungen zwischen 0,3 und 0,4 s. Bis zu einer Temperatur von 700 °C ist kein signifikanter Umsatz an Methanol nachweisbar. Bei höheren Temperaturen werden als Produkte Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Wasserstoff gefunden. Die temperaturabhängige Zunahme des Umsatzgrads verläuft exponentiell. Der thermische Zerfall von CH_3OH sollte daher nur bei Betrieb am oberen Ende des Temperaturbereichs des Silberverfahrens ($>700\text{ °C}$) zu relevanten Umsätzen führen. Der thermische Zerfall von Methanol verläuft nach aktuellem Stand der Forschung nach einem radikalischen Mechanismus [60, 61]. Eine anschauliche Übersicht zum Reaktionsmechanismus findet sich in den Arbeiten von Sauer [62]. Der thermische Zerfall des Alkohols kann

4. Voruntersuchungen

formal als Abfolge zweier Reaktionen beschrieben werden:

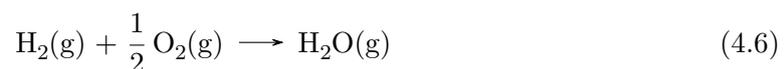
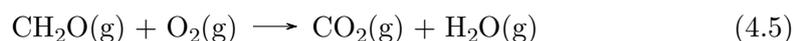
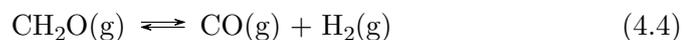
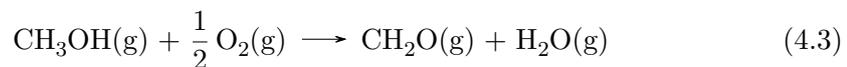


Zunächst zerfällt Methanol unter Bildung von Formaldehyd und Wasserstoff (Gleichung (4.1)). In einer Folgereaktion (Gleichung (4.2)) zerfällt Formaldehyd zu Kohlenmonoxid unter Abspaltung eines zusätzlichen Wasserstoff-Moleküls. Die dargestellte Reaktionsfolge erlaubt es das experimentell gefundene Produktspektrum qualitativ nachzuvollziehen. Für eine quantitative Beschreibung sei auf das in Kapitel 4.2 vorgestellte, kinetische Modell verwiesen.

4.1.2. Reaktion mit Sauerstoff

Analog zum homogenen Methanolzerfall, wurde die Reaktion von CH_3OH mit O_2 in der Gasphase in einem Reaktor ohne Katalysator untersucht. Der Eingangsstrom enthielt dabei Methanol und Sauerstoff in einem molaren Verhältnis von 2,8 und lag damit innerhalb des für das Silberverfahren typischen Bereichs ($\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,4 \dots 4$). Abbildung 4.1 (B) stellt die gemessenen Stoffmengenanteile der Edukte und Produkte als Funktion der Reaktionstemperatur graphisch dar. Bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ ist kein Methanol- oder Sauerstoff-Umsatz erkennbar. Bei höheren Temperaturen nehmen die Umsätze parallel und in exponentieller Weise zu. Oberhalb von $650\text{ }^\circ\text{C}$ ist der O_2 -Umsatz vollständig, und der Stoffmengenanteil an CH_3OH bleibt konstant. Als kohlenstoffhaltige Produkte werden Formaldehyd ab $600\text{ }^\circ\text{C}$, Kohlenmonoxid ab $625\text{ }^\circ\text{C}$ und Kohlendioxid ab $640\text{ }^\circ\text{C}$ detektiert. Der CH_2O -Anteil durchläuft ein Maximum bei $640\text{ }^\circ\text{C}$ und bleibt für höhere Temperaturen konstant. Der Anteil an CO_2 ist im direkten Vergleich niedriger. Der CO -Anteil steigt zunächst exponentiell mit der Temperatur an, flacht jedoch bei vollständigem Sauerstoffumsatz analog zum Methanol-Umsatz ab. Weiterhin werden Wasser ab $600\text{ }^\circ\text{C}$ und Wasserstoff ab $625\text{ }^\circ\text{C}$ gebildet.

Basierend auf diesen experimentellen Trends kann folgendes Reaktionsschema zur Beschreibung der Gasphasenoxidation von Methanol vorgeschlagen werden:



4.1. Blindreaktionen von Methanol in der Gasphase

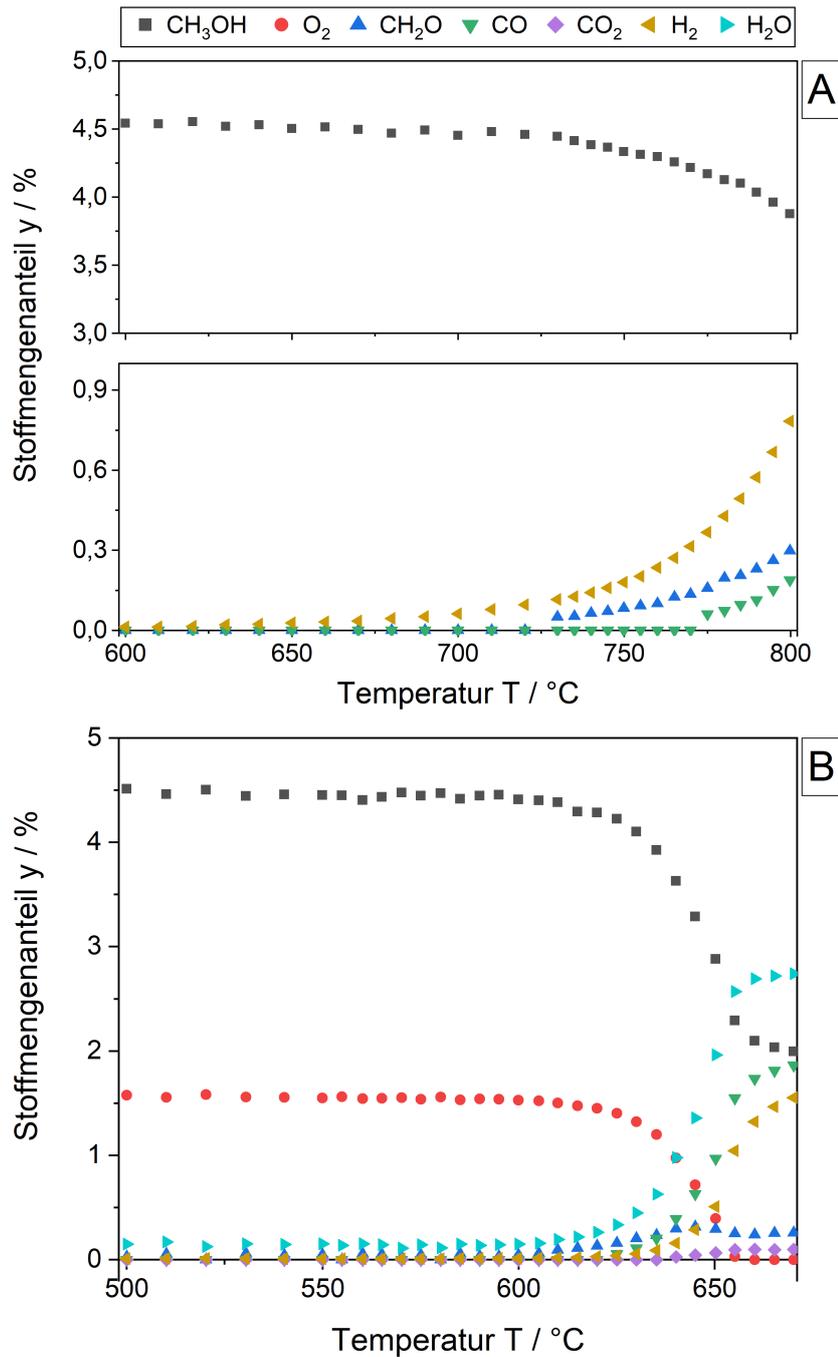


Abbildung 4.1.: Stoffmengenanteil als Funktion der Reaktionstemperatur bei Bedingungen des thermischen Zerfalls (A) und der Oxidation von Methanol (B) in der Gasphase. Reaktionsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 0,5 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4,5 \%$, $y_{\text{O}_2} = 1,6 \%$ (falls angewandt) in N_2 .

4. Voruntersuchungen

Da sich Formaldehyd und Wasser über den breitesten Temperaturbereich beobachten lassen, sollten zunächst Methanol und Sauerstoff unter Bildung dieser beiden Produkte reagieren (Gleichung (4.3)). Im Vergleich treten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erst bei höheren Temperaturen beziehungsweise höheren CH_2O -Anteilen auf. Die Entstehung dieser Komponenten in Folgereaktionen ist daher wahrscheinlich. Die Bildung von Kohlenmonoxid erfolgt vergleichbar mit den Versuchen aus Kapitel 4.1.1 durch thermischen Zerfall von Formaldehyd (Gleichung (4.4)). Die Differenz zwischen den CO - und H_2 -Mengen ist sehr wahrscheinlich durch die Reaktion von Wasserstoff mit Restsauerstoff (Gleichung (4.6)) zu erklären. CO_2 wird nach diesem Schema durch eine Folgeoxidation des Aldehyds gebildet (Gleichung (4.5)). Parallel zur oxidativen Route, läuft je nach Temperatur auch die homogene Zerfallsreaktion von Methanol ab (vgl. Kapitel 4.1.1).

Auf Basis der in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 vorgeschlagenen Reaktionsschemata, können grundlegende kinetische Daten bestimmt werden. Das darauf aufbauende kinetische Modell zur quantitativen Beschreibung der Blindreaktionen wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

4.2. Kinetische Modellierung der Blindreaktionen

Zur Beschreibung der Kinetik homogener Gasphasenreaktionen genügen in der Regel formalkinetische Potenzansätze [63]. Die Reaktionsgeschwindigkeit r einer Reaktion mit N beteiligten Komponenten kann nach einem solchen Ansatz wie in Gleichung (4.7) gezeigt dargestellt werden.

$$r = k \cdot \prod_i^N c_i^{m_i} \quad (4.7)$$

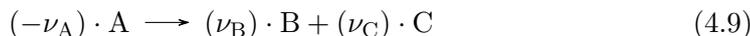
Dabei sind c_i die Stoffmengenkonzentrationen und m_i die Reaktionsordnungen bezogen auf die jeweilige Komponente. Der Faktor k wird als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnet, ist jedoch von der Reaktionstemperatur abhängig. Die Beziehung $k = f(T)$ wird üblicherweise nach einem Arrhenius-Ansatz (Gleichung (4.8)) formuliert [63, 64].

$$k = \exp\left(\ln k_0 - \frac{E_{A,A}}{R \cdot T}\right) \quad (4.8)$$

Hierbei ist zwischen der Arrhenius-Aktivierungsenergie $E_{A,A}$ und der wahren Aktivierungsenergie E_A zu unterscheiden. Nur im Fall von Elementarreaktionen sind beide Größen identisch [63]. Durch Auftragung des natürlichen Logarithmus von k gegen T^{-1} können die Koeffizienten k_0 und $E_{A,A}$ mittels linearer Regression bestimmt werden.

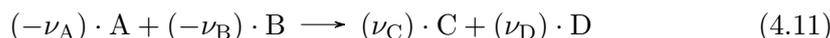
Für eine allgemeine Zerfallsreaktion (Gleichung (4.9)) unter Annahme einer Reaktionsordnung von eins, kann die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung (4.10) definitionsgemäß als Funktion der zeitlichen Änderung der Stoffmenge der jeweiligen Komponente dargestellt werden. Die Darstellung als Funktion der zeitlichen Ände-

zung der Stoffmengenkonzentration ist unter Annahme näherungsweise konstanter Reaktionsvolumina zulässig [64].



$$r = k \cdot c_A = \frac{1}{\nu_A \cdot V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} \quad (4.10)$$

Für bimolekulare Reaktionen zweiter Ordnung (Gleichung (4.11)) ergibt sich der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit analog nach Gleichung (4.12).



$$r = k \cdot c_A \cdot c_B = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} \quad (4.12)$$

Die Integration der Gleichungen (4.10) und (4.12) führt zu den folgenden Ausdrücken der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion der Stoffmengenkonzentrationen [64]. Dabei sind $c_{i,0}$ und c_i die Stoffmengenkonzentrationen am Eingang beziehungsweise am Ausgang des Reaktors und τ die Verweilzeit bei Reaktionsbedingungen.

$$k = \frac{1}{\nu_A \cdot \tau} \cdot \ln \left(\frac{c_A}{c_{A,0}} \right) \quad (4.13)$$

$$k = -\frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\nu_A \cdot c_{B,0} - \nu_B \cdot c_{A,0}} \cdot \ln \left(\frac{c_{A,0} \cdot c_B}{c_A \cdot c_{B,0}} \right) \quad (4.14)$$

Mit Gleichung (4.13) und (4.14) können aus experimentell bestimmten Stoffmengenkonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen berechnet werden. Werden Daten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen bestimmt, kann der Arrhenius-Ansatz verwendet werden, um die entsprechenden Koeffizienten zu bestimmen.

Unter Verwendung des in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 vorgestellten Reaktionsschemas, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Blindreaktionen aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Stoffmengenkonzentrationen berechnet. Dabei wurden für Gleichung (4.1) und (4.4) Ansätze erster Ordnung und für Gleichung (4.3), (4.5) und (4.6) Ansätze zweiter Ordnung gewählt. Die daraus erstellten Arrhenius-Auftragungen sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden können nach Gleichung (4.8) der präexponentielle Faktor k_0 und die Arrhenius-Aktivierungsenergie berechnet werden. In Tabelle 4.1 sind die bestimmten Koeffizienten für alle betrachteten Reaktionen zusammengefasst.

Die ermittelten Parameter erlauben umgekehrt die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (4.8) und damit auch von Stoffmengenkonzentrationen der Komponenten. Das Modell ermöglicht somit Voraussagen zum Ausmaß der Blindreaktionen bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen. Ei-

4. Voruntersuchungen

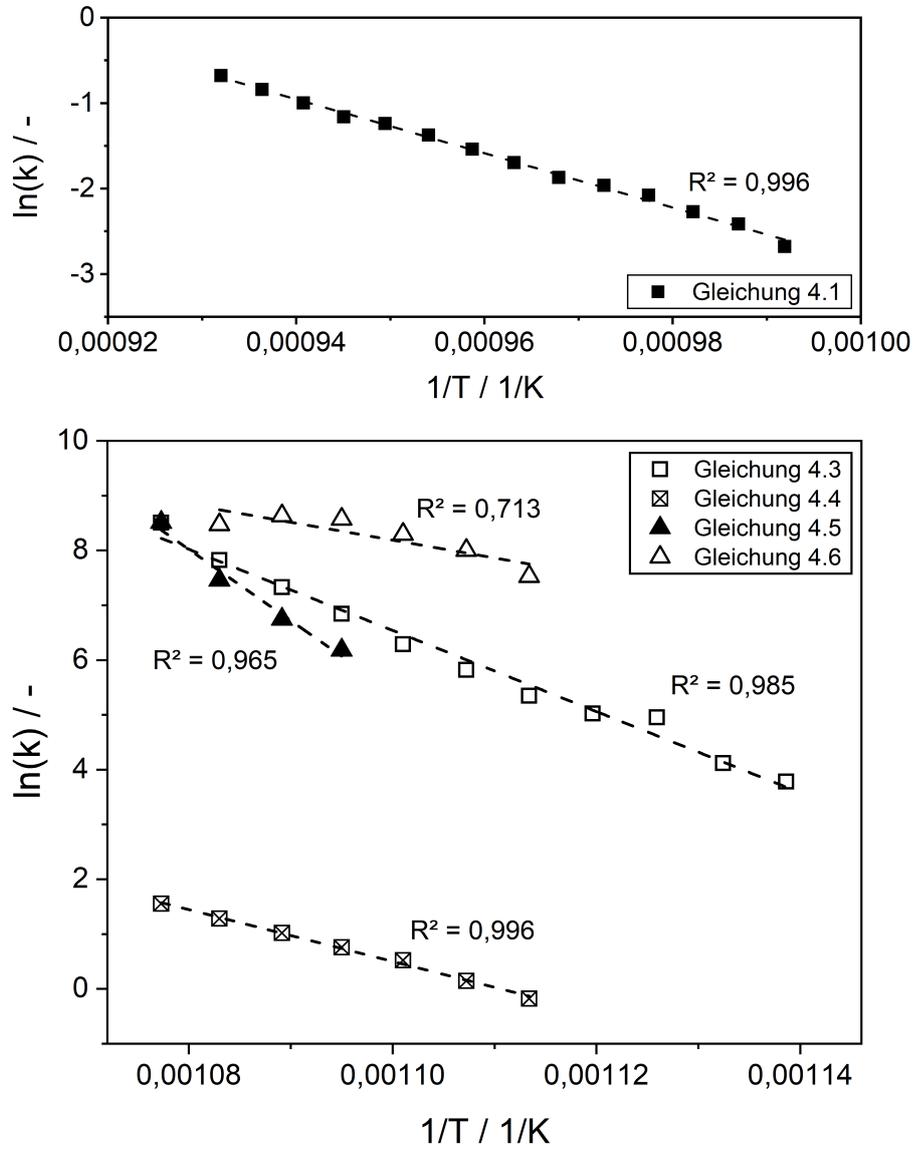


Abbildung 4.2.: Arrhenius-Auftragungen basierend auf den aus experimentellen Daten bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

4.3. Vergleichende Betrachtung der ablaufenden Blind- und heterogen-katalytischen Reaktionen

Tabelle 4.1.: Mittels linearer Regression aus Arrhenius-Auftragungen bestimmte Koeffizienten.

Gleichung	k_0 / s^{-1}	$k_0 / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$E_{A,A} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
(4.1)	3,28E+12	–	2,63E+05
(4.3)	–	1,61E+38	6,16E+05
(4.4)	6,27E+22	–	3,93E+05
(4.5)	–	2,77E+64	1,08E+06
(4.6)	–	3,44E+25	3,82E+05

ne Voraussetzung ist dabei, dass sich durch die Variation der Reaktionsbedingungen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht ändert.

Zur Validierung des Modells wurden berechnete und experimentell gefundene Zusammensetzungen verglichen. Ein beispielhafter Vergleich ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die für verschiedene Reaktionstemperaturen berechneten Stoffmengenkonzentrationen stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Die Methanol- und Sauerstoff-Umsätze werden durch das Modell sehr präzise repräsentiert. Lediglich die Bildung von Wasser wird modellseitig leicht überbewertet, insbesondere bei hohen O₂-Umsätzen. Denkbar ist, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmter Reaktionen nahe vollständigen Sauerstoffumsätzen ändern, und damit die bestimmten Arrhenius-Parameter nur eingeschränkt gültig sind. Das Modell erlaubt dennoch eine Abschätzung auftretender Blindumsätze mit für praktische Zwecke ausreichender Genauigkeit. Im Verlauf der Arbeiten wurde das vorgestellte Modell für verschiedene Voraussagen zum Ausmaß der Blindumsätze bei wechselnden Reaktionsbedingungen verwendet. Insbesondere wurde der Einfluss der Verweilzeit im Reaktor, der absoluten Edukt-Konzentration im Eingangsstrom und des molaren Edukt-Verhältnisses untersucht. Eine repräsentative Auswahl der Simulationen findet sich in Anhang A.1.5.

4.3. Vergleichende Betrachtung der ablaufenden Blind- und heterogen-katalytischen Reaktionen

Das Produktspektrum der Oxidation von Methanol in der Gasphase gleicht demjenigen des industriellen Silberverfahrens. Die Oxidationsreaktionen (Gleichung (4.3) und (4.5)), welche für die Blindreaktion in der Gasphase beobachtet wurden, scheinen formal ein Teil derjenigen Reaktionen zu sein welche in der oxidativen Dehydrierung von Methanol an Silber katalysiert werden (Gleichung (2.1) und (2.3)).

Im Vergleich zu der betrachteten Gasphasenreaktion, läuft die mit Silber katalysierte Reaktion jedoch bereits bei niedrigeren Temperaturen ab. Um eine qualitative Einordnung des Einflusses der An- oder Abwesenheit von Silber auf die Reaktion zu

4. Voruntersuchungen

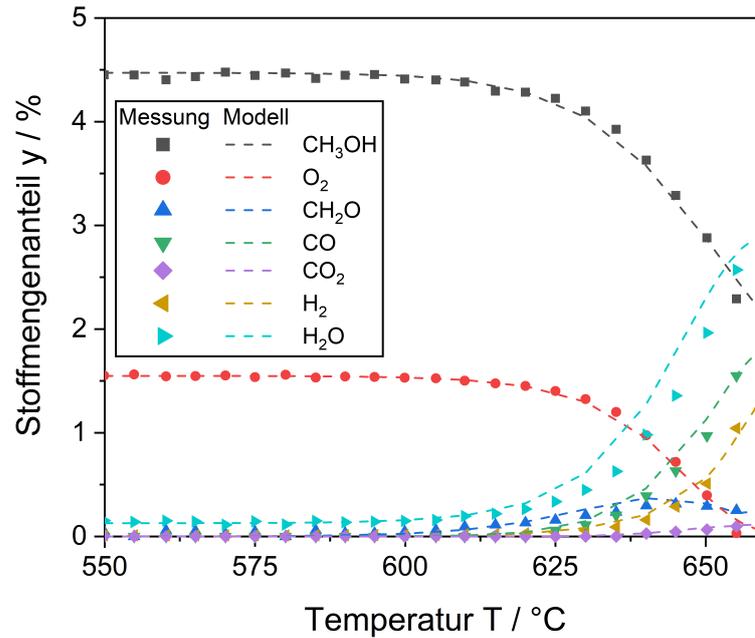


Abbildung 4.3.: Experimentell bestimmte und berechnete Stoffmengenanteile als Funktion der Temperatur. Versuchsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 0,5 \text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4,5 \%$, $y_{\text{O}_2} = 1,6 \%$ in N_2 .

ermöglichen, wurden die in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 dargestellten Experimente mit Spuren von Silber im Reaktor wiederholt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für diesen speziellen Versuch nur eine sehr geringe Menge Katalysator in den Reaktor eingebracht wurde. Die Katalysatormasse ist im Vergleich zu den tatsächlichen Festbettversuchen (siehe Kapitel 5) um mehr als eine Größenordnung kleiner. Der hier beobachtete Umsatz stellt daher eine Näherung der Aktivität minimaler Mengen an Silber bei den gegebenen Reaktionsbedingungen dar. Keinesfalls sollte dieses Experiment mit den Festbettversuchen späterer Kapitel verglichen werden. Abbildung 4.4 zeigt jeweils den Umsatz an Methanol als Funktion der Reaktionstemperatur. Spuren von Silber führen bereits ab Temperaturen von 400 °C zu relevanten Umsätzen. Im Vergleich zur Blindreaktion, läuft die mit Silber katalysierte Reaktion also bereits bei niedrigeren Temperaturen und in größerem Ausmaß ab. Eine wesentliche Rolle von Silber scheint die Bereitsstellung einer reaktiveren Sauerstoff-Spezies zu sein (siehe Kapitel 2.2.3), welche eben diese höheren Aktivitäten ermöglicht.

Die Wechselwirkung von Silber und Sauerstoff führt zur Bildung weiterer Sauerstoff-Spezies (siehe Kapitel 2.2.3), welche teilweise selbst katalytisch an der Umsetzung von Methanol beteiligt sind. Diese zusätzliche Möglichkeit der Umsetzung von Methanol kann formal als direkte Dehydrierungsreaktion (Gleichung (2.2)) dargestellt werden, welche ihr Analogon in der thermischen Zersetzung des Alkohols in der Gasphase findet (Gleichung (4.1)). Eine direkte Dehydrierung läuft in der oxi-

4.3. Vergleichende Betrachtung der ablaufenden Blind- und heterogen-katalytischen Reaktionen

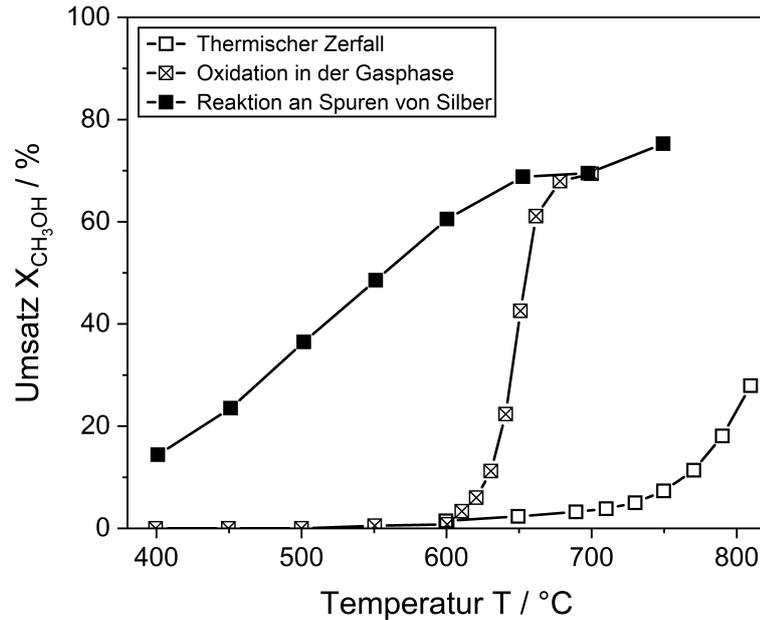


Abbildung 4.4.: Vergleich der homogenen Gasphasen- und der katalysierten Reaktion. Versuchsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 0,5 \text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4,5 \%$, $y_{\text{O}_2} = 1,6 \%$ (falls angewandt) in N_2 , $m_{\text{Kat}} = 0,01 \text{ g}$ (falls angewandt).

dativen Methanol-Dehydrierung jedoch nicht primär ab, sondern ergibt sich effektiv durch Reaktionen bestimmter Sauerstoff-Spezies (Gleichung (2.18) und (2.19)). Die Interaktion von Silber und Sauerstoff ermöglicht damit erst die Bildung molekularen Wasserstoffs, welcher (unter Vernachlässigung der Rolle des thermischen Zerfalls von Formaldehyd) bei der Gasphasenoxidation von Methanol nicht beobachtet wird.

Zusammenfassend erlaubt die vergleichende Betrachtung der Gasphasenreaktionen mit den an Silber katalysierten Umsetzungen einige allgemeine Rückschlüsse:

- Silber aktiviert Sauerstoff: Die an Silber aus gasförmigem Sauerstoff gebildeten Spezies sind in der Reaktion mit Methanol deutlich aktiver. Im Vergleich zur Gasphasenoxidation werden bereits bei geringen Temperaturen deutlich höhere Umsätze erreicht.
- Sauerstoff aktiviert Silber: Nach initialer Chemisorption von Methanol (Gleichung (2.4) und (2.5)) können bestimmte nachfolgende Reaktionsschritte (Gleichung (2.6) und (2.9)) auch ohne Beteiligung von Sauerstoff an Silber ablaufen.
- Die Wechselwirkung von Sauerstoff und Silber ermöglicht die Ausbildung eines zusätzlichen Reaktionspfads: Bestimmte Sauerstoffspezies nehmen selbst katalytisch an der Umsetzung von Methanol teil und ermöglichen so indirekt die Bildung elementaren Wasserstoffs.

5. Studien zur oxidativen Dehydrierung von Methanol an polykristallinem Silber

Die Validierung des Betriebs der in Kapitel 3 vorgestellten Versuchsanlage zur oxidativen Dehydrierung von Methanol erfolgte durch einen Abgleich mit Kennwerten des industriellen Silberverfahrens. Zu diesem Zweck wurden einschlägige Veröffentlichungen und Patente herangezogen. Für die experimentellen Untersuchungen wurden industrielle Silberkatalysatoren (BASF SE, Korngrößen: 0,5–1 mm und 1–2 mm) verwendet. Eine Zusammenfassung aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatormaterialien ist in Anhang A.1.1 gegeben. Durch Sieben wurden Korngrößenfraktionen von 200–300, 300–400, 400–500, 500–600 und 600–710 μm erhalten, welche hier bevorzugt zur Anwendung kamen.

Vergleichend zu früheren Studien wurde anschließend die Langzeitstabilität der katalytischen Systeme eingeordnet. Im letzten Schritt wurden die Einflussfaktoren der Wasserstoffbildung im Silberverfahren gezielt untersucht und das Optimierungspotential bezüglich der Ausbeute des Koppelprodukts bewertet.

5.1. Abgleich des Reaktionsverhaltens in der Versuchsanlage mit Kennwerten aus Literatur und Industrie

Die Untersuchungen der Einflussfaktoren der oxidativen Methanol-Dehydrierung an Silber werden in den nächsten Kapiteln einzeln vorgestellt und diskutiert. Wesentliche Parameter sind die Reaktionstemperatur T , die Korngröße des Katalysators d_p , die Belastung des Katalysators $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/m_{\text{Kat}}$, die Verweilzeit beziehungsweise die Raumgeschwindigkeit $GHSV$ und das molare Eduktverhältnis im Eingangsstrom $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ [4–6].

Vor den eigentlichen katalytischen Untersuchungen wurden Versuche zur Bewertung der Reproduzierbarkeit und der allgemeinen Aussagekraft der erhaltenen experimentellen Ergebnisse durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Experimente und ihre Auswertung findet sich in Anhang A.2.1. Die Streuung von Messergebnissen wurde weitestgehend durch (beeinflussbare und nicht beeinflussbare) Variationen in der experimentellen Ausführung bestimmt. Die erhaltenen Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffbilanzen wurden nach Gleichung (3.7) bis (3.9) berechnet und liegen in der Regel in einem für katalytische Testungen üblichen Bereich von $100 \pm 5\%$. Die durchgeführten Versuche sind sowohl qualitativ als auch quantitativ als reproduzierbar einzuordnen.

5. Studien zur oxidativen Dehydrierung von Methanol an polykristallinem Silber

Zur Bestimmung eventuell auftretender externer Massentransferlimitierungen während den katalytischen Untersuchungen am Silberkatalysator, wurde ein etablierter experimenteller Ansatz gewählt [65]. Details zur Durchführung und eine graphische Darstellung der erhaltenen Ergebnisse können Anhang A.2.2 entnommen werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen kann eine Beeinflussung durch die Hemmung des externen Stofftransports ausgeschlossen werden. Aufgrund der nicht vorhandenen inneren Porenstruktur der polykristallinen Silberpartikel können interne Massentransferlimitierungen als nicht gegeben angenommen werden.

5.1.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Das temperaturabhängige Verhalten der katalytischen Reaktion wurde durch eine schrittweise Variation der Reaktionstemperatur um 25 °C je Stunde in einem Bereich von 500 bis 660 °C studiert. Abbildung 5.1 (A) zeigt die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Temperatur. Der Umsatz an Methanol liegt im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant bei 90 %, und damit in einer industriell üblichen Größenordnung [4–6]. Der Sauerstoff-Umsatz ist für Temperaturen größer als 500 °C vollständig. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass eine weitere Steigerung des CH₃OH-Umsatzes im industriellen Betrieb durch die Zugabe von Wasser im Eingangsstrom erreicht wird [4–6] (vergleiche auch Kapitel 2.2.1), wodurch bei gleicher Reaktionstemperatur im Vergleich eine größere Menge an Sauerstoff eingetragen werden kann. Eine Veränderung des temperaturabhängigen Produktspektrums tritt hierbei nicht auf [10]. Bis 575 °C werden Formaldehyd-Selektivitäten um 90 % erreicht. Oberhalb dieser Temperatur tritt thermischer Zerfall von CH₂O auf, was sich in einer teilweisen Abnahme der Selektivität bei gleichzeitiger Bildung von CO äußert. Die Bildung von Kohlenmonoxid in der Gasphase tritt in Laborversuchen zur oxidativen Methanol-Dehydrierung generell in einem größeren Ausmaß auf, als im industriellen Betrieb [10, 54]. Dort wird sie bei Temperaturen oberhalb von 600 °C beobachtet [6]. Dies ist einerseits auf die minimierte Verweilzeit der Produktgase nach dem Katalysatorbett, andererseits auf weitgehend optimierte Verfahren zur Kühlung desselben zurückzuführen [4–6]. Die Zersetzung von Formaldehyd in der Gasphase wird, im Vergleich zu den katalytischen Reaktionen, stärker von Variationen im experimentellen Aufbau (beispielsweise bei Schüttdichten, der Formgebung von Reaktoren und anderen) beeinflusst (vergleiche auch Anhang A.2.1). Die Selektivität zu Kohlendioxid beträgt bei 500 °C rund 10 % und nimmt mit steigender Temperatur tendenziell ab, in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Studien [10, 54]. Wasserstoff und Wasser werden in molaren Verhältnissen zwischen 1/3 und 2/3 gebildet, was dem unter industriellen Bedingungen beobachteten Bereich entspricht [5, 10, 54].

Die bestimmten Umsätze und Selektivitäten zeigen eine schwache, temperaturabhängige Hysterese. Von hohen zu niedrigeren Temperaturen werden leicht erhöhte CH₃OH-Umsätze, CO₂- und H₂-Selektivitäten sowie niedrigere H₂O-Selektivitäten beobachtet. Die Bildung von Kohlenmonoxid in der Gasphase wird nicht beein-

5.1. Abgleich des Reaktionsverhaltens in der Versuchsanlage mit Kennwerten aus Literatur und Industrie

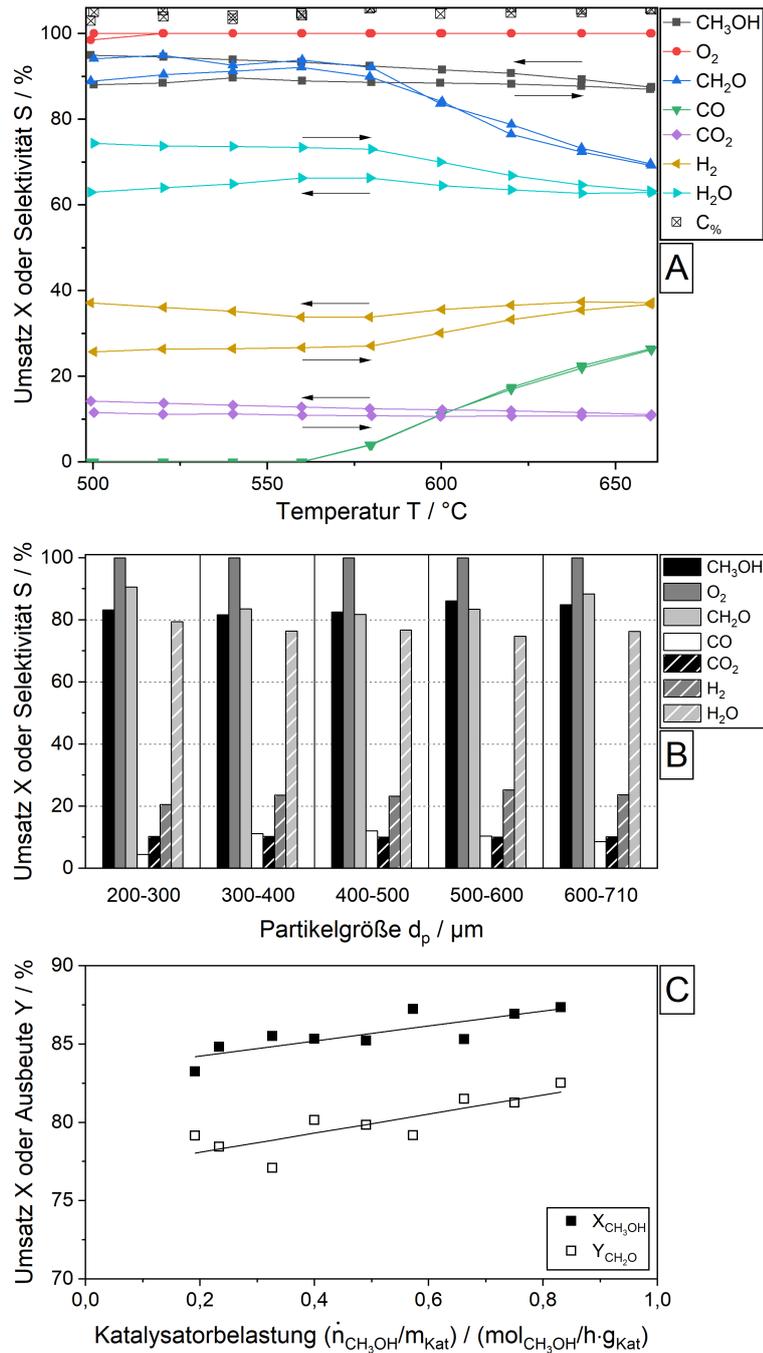


Abbildung 5.1.: Umsätze, Selektivitäten oder Ausbeuten als Funktion der Temperatur (A), der Partikelgröße (B) und der Katalysatorbelastung (C). Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,3 \text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $T = 600 \text{ °C}$ (B, C), $TOS = 1 \text{ h}$ (B,C), $d_p = 0,5\text{-}0,6 \text{ mm}$ (A) bzw. $200\text{-}300 \text{ }\mu\text{m}$ (C), $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,14 \text{ \%}$ (A, B), $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,24$ (A, B) bzw. $2,32$ (C). Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

flusst [54].

Die temperaturabhängige Aktivität der verwendeten Silberkatalysatoren zeigt insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit industriellen Kennwerten und den Ergebnissen anderer experimenteller Studien unter vergleichbaren Bedingungen. Verbleibende Unterschiede können mit Variationen im experimentellen Aufbau und der Betriebsweise erklärt werden.

5.1.2. Einfluss der Partikelgröße

Die Temperaturabhängigkeit der Aktivität wurde analog zu den in Kapitel 5.1.1 vorgestellten Versuchen für weitere Korngrößenfraktionen des Silberkatalysators bestimmt und zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Anhang A.2.3). Unterschiede sind im Wesentlichen durch die Bildung von Kohlenmonoxid in der Gasphase zu erklären.

In Abbildung 5.1 (B) sind die für eine konstante Reaktionstemperatur von 600 °C erhaltenen Umsätze und Selektivitäten für verschiedene Korngrößen des Katalysators nach einer Stunde TOS (engl. *Time-On-Stream*) grafisch dargestellt. Unter den angewandten Bedingungen hat die Partikelgröße keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität. Der Umsatz an Methanol und die Selektivität zu Kohlendioxid bleiben für unterschiedliche Korngrößen nahezu konstant. Der Sauerstoff-Umsatz ist stets vollständig. Veränderungen in der Selektivität zu Formaldehyd und Kohlenmonoxid sind direkt gekoppelt und somit nicht auf Unterschiede in der katalytischen Aktivität sondern auf den thermischen Zerfall in der Gasphase zurückzuführen. Die Selektivitäten zu H₂ und H₂O verhalten sich entsprechend. Die Verwendung einer modifizierten CH₂O-Selektivität oder -Ausbeute (vergleiche Anhang A.1.4) zur Bewertung der tatsächlichen, katalytischen Bildung von Formaldehyd erscheint für bestimmte Betrachtungen sinnvoll.

Unter industrienahen Bedingungen zeigen Katalysatoren kleinerer Korngrößen höhere Ausbeuten des Zielprodukts [6]. Für größere Silberpartikel wird eine Zunahme des Ausmaßes an Nebenreaktionen beobachtet. Sperber [6] verdeutlicht in seinen Ausführungen, dass die durch die Partikelgröße bedingten Unterschiede in der Produktausbeute mit steigender Schichtdicke der Katalysatorschüttung abnehmen. Industriell werden Verhältnisse des Durchmessers des Katalysatorbetts zur Schichtdicke von 100 ($D_{\text{Schütt}} = 3 \text{ m}$, $H_{\text{Schütt}} = 3 \text{ cm}$ [5]) erreicht. Verhältnisse in der gleichen Größenordnung können im Laborbetrieb nicht realisiert werden ($D_{\text{Schütt}} = 1 \text{ cm}$). Konkret wurden Verhältnisse zwischen drei und zehn angewandt. Diese notwendige Anpassung der Bettgeometrie könnte eine Erklärung für den fehlenden Einfluss der Partikelgröße auf die Katalysatoraktivität darstellen.

5.1.3. Einfluss der Katalysatorbelastung

Nach Sperber [6] nimmt der Umsatz an Methanol und damit die Ausbeute an Formaldehyd mit steigender Belastung des Silberkatalysators zu. Die Ausbeute erreicht bei vergleichsweise hohen Durchsätzen ein Maximum. Als Katalysatorbelastung be-

zeichnet man die Stoffmenge an Edukt, welche mit dem Eingangsstrom pro Masse an Katalysator eingetragen wird ($\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/m_{\text{Kat}}$).

Abbildung 5.1 (C) zeigt den CH_3OH -Umsatz und die modifizierte CH_2O -Selektivität als Funktion der Katalysatorbelastung nach jeweils einer Stunde TOS. Die Belastung wurde zwischen $0,19$ und $0,83 \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{Kat}})$ variiert. Tatsächlich nimmt der Umsatz und folglich die Ausbeute nahezu linear mit wachsenden Durchsätzen zu. Die Selektivitäten der Produkte sind im betrachteten Bereich konstant. Eine Veränderung der Selektivitäten mit der Belastung im industriellen Betrieb [6] ist auf eine gekoppelte Variation der Verweilzeit zurückzuführen. Da die Verweilzeit in den vorgestellten Experimenten durch entsprechende Anpassungen des Stoffmengenstroms an Stickstoff konstant gehalten wurde, tritt diese Überlagerung der Effekte nicht auf. Der Einfluss der Katalysatorbelastung auf den Methanol-Umsatz konnte isoliert betrachtet werden.

5.1.4. Einfluss der Verweilzeit

Im Silberverfahren werden die größten Ausbeuten an Formaldehyd bei sehr kurzen Verweilzeiten erreicht [5,6]. Ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit lässt sich, abhängig von der konkreten Gestaltung des Reaktors, ein typisches industrielles Betriebsfenster von $1\cdot 10^5$ bis $3,6\cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ angeben [5,12]. Längere Verweilzeiten führen zu einem verstärkten Auftreten von Nebenreaktionen [5,6,10]. Die Raumgeschwindigkeit wurde experimentell in einem Bereich von $2,7\cdot 10^5$ bis $8,5\cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ (für verschiedene Einwaagen an Katalysator) variiert. Dabei wurde die *GHSV* nach Gleichung (5.1) aus dem Gesamtvolumenstrom bei Normbedingungen \dot{V}_{tot} und dem Volumen der Schüttung $V_{\text{Schütt}}$ berechnet.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{\text{tot}}}{V_{\text{Schütt}}} = \frac{\dot{V}_{\text{tot}} \cdot \rho_{\text{Schütt}}}{m_{\text{Kat}}} \quad (5.1)$$

Die Dichte der Katalysatorschüttung $\rho_{\text{Schütt}}$ wurde experimentell auf 2400 kg/m^3 abgeschätzt. Die in den entsprechenden Aktivitätsstudien bestimmten Umsätze und Selektivitäten sind in Abbildung 5.2 als Funktion der Raumgeschwindigkeit grafisch aufgetragen.

Der CH_3OH -Umsatz bleibt in einem Bereich von $2,7\cdot 10^5$ bis $5\cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ nahezu konstant. Für höhere Raumgeschwindigkeiten kann ein leichter Rückgang des Umsatzes identifiziert werden. Extrem kurze Verweilzeiten (weit unterhalb des industriell angewandten Bereichs) führen offensichtlich zu einer verringerten Umsetzung von Methanol. Der Sauerstoff-Umsatz ist in allen Fällen vollständig und deshalb grafisch nicht dargestellt. Für unterschiedliche Einwaagen an Katalysator variieren die erzielten Formaldehyd-Selektivitäten deutlich. Dies ist direkt auf Unterschiede bei der Bildung von Kohlenmonoxid in der Gasphase zurückzuführen. Die korrigierte CH_2O -Selektivität (siehe Gleichung (A.5) in Anhang A.1.4) zeigt keine signifikanten Abweichungen für die verschiedenen Einwaagen und liegt über den gesamten Parameterbereich hinweg bei etwa 90 %. Die Selektivität der Produkte Wasserstoff und

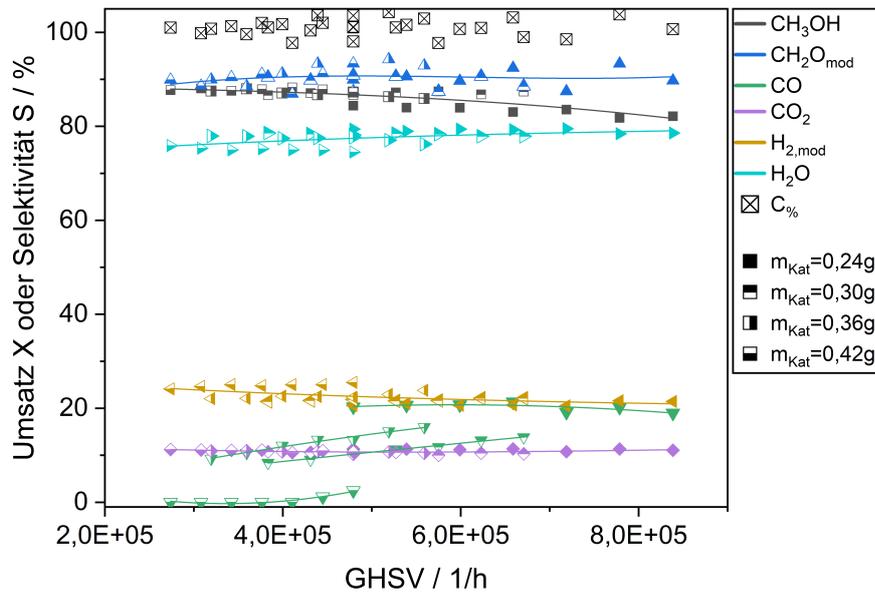


Abbildung 5.2.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Raumgeschwindigkeit. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_P = 0,2\text{-}0,3\text{ mm}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,67\text{ \%}$, $y_{\text{O}_2} = 1,16\text{ \%}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 0,8\text{-}1,4\text{ L}_N/\text{min}$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Kohlendioxid ist in dem betrachteten Bereich von der Verweilzeit unabhängig. In vergleichbaren experimentellen Studien der oxidativen Methanol-Dehydrierung an polykristallinen Silberkatalysatoren wurden deutlich stärkere Abhängigkeiten des Methanol-Umsatzes sowie der Formaldehyd- und der Wasserstoff-Selektivität von der Verweilzeit beobachtet [10]. Hierbei kamen jedoch Raumgeschwindigkeiten zwischen 2800 und 21300 h^{-1} zum Einsatz, weit unterhalb industriell etablierter Werte [5]. Der in dieser Arbeit für die Mehrzahl der katalytischen Untersuchungen an polykristallinen Silberkatalysatoren angewandte Bereich der Raumgeschwindigkeit liegt zwischen $3,4 \cdot 10^5$ und $4,8 \cdot 10^5\text{ h}^{-1}$ und damit am oberen Ende des industriell üblichen Bereichs. Für dieses Betriebsfenster kann, wie obenstehend diskutiert, eine wesentliche Beeinflussung der katalytischen Reaktion durch Änderungen in der Verweilzeit ausgeschlossen werden.

5.1.5. Einfluss des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses

Das Verhältnis zwischen eingetragener Methanol- und Sauerstoffmenge ist von entscheidender Bedeutung um maximale Produktausbeuten im Silberverfahren zu erzielen. Je nach Fahrweise werden im industriellen Betrieb Verhältnisse von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$

5.1. Abgleich des Reaktionsverhaltens in der Versuchsanlage mit Kennwerten aus Literatur und Industrie

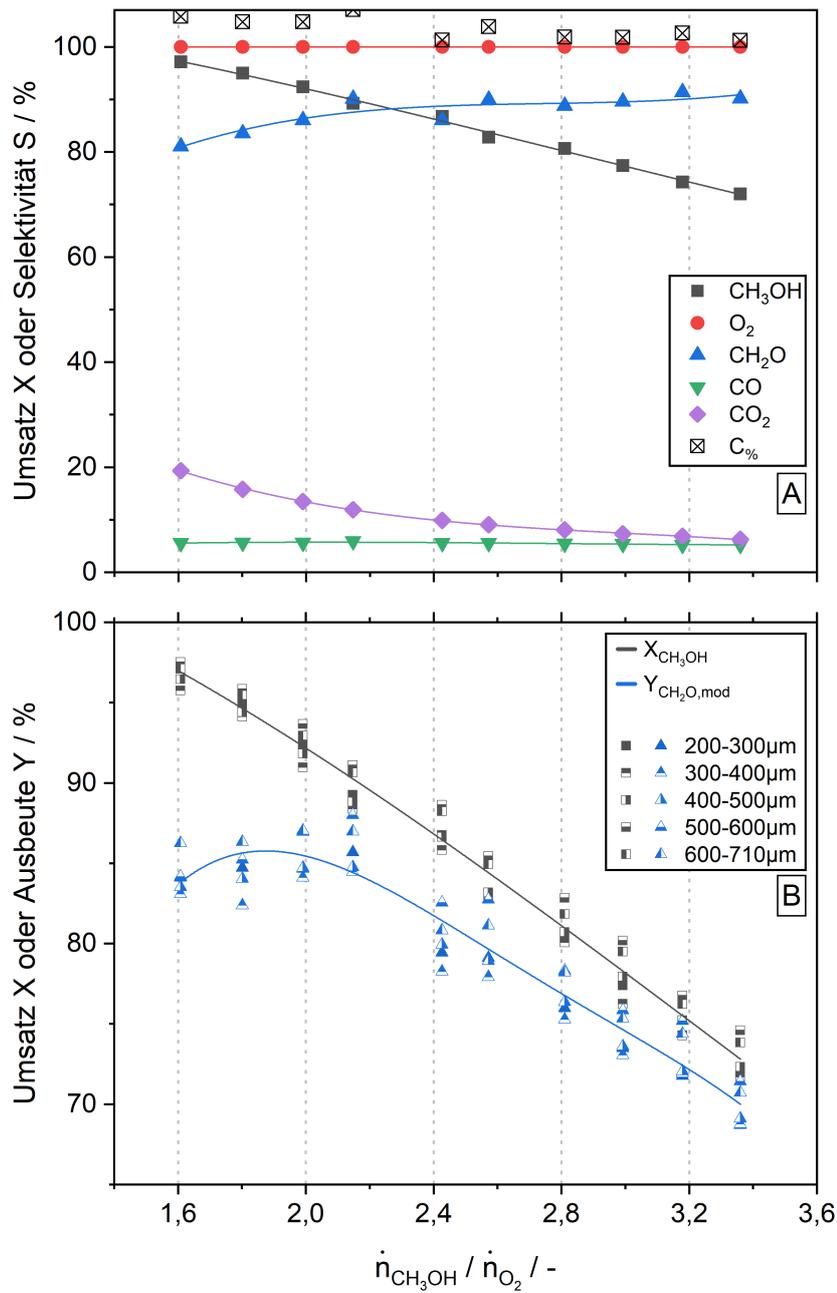


Abbildung 5.3.: Umsätze und Selektivitäten (A) sowie Methanol-Umsatz und modifizierte Formaldehyd-Ausbeute (B) in Abhängigkeit des molaren Eduktverhältnisses $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,3\text{ g}$, $d_p = 0,2\text{-}0,3\text{ mm}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{O}_2} = 1,36\%$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

zwischen 2,4 und 4 [5] angewandt. Zur Quantifizierung des Einflusses wurde das molare Eduktverhältnis bei ansonsten konstanten Versuchsbedingungen in einem Bereich von 1,6 bis 3,4 gezielt variiert. Abbildung 5.3 zeigt die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuchsreihen.

Der Umsatz an Methanol nimmt für wachsende molare Eduktverhältnisse nahezu linear ab. Der Sauerstoff-Umsatz ist in allen Fällen vollständig. Die im Verhältnis zu CH_3OH verfügbare Menge an O_2 bestimmt direkt die erzielbaren Umsätze. Umgekehrt erhöht sich die Selektivität zu Formaldehyd für größere Werte von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$. Die Selektivität zu Kohlendioxid nimmt entsprechend ab. Als eine mögliche Erklärung wird in vergleichbaren Arbeiten [53] der Einfluss einer Veränderung des Eduktverhältnisses auf die relativen Anteile der verschiedenen Sauerstoffspezies diskutiert (vergleiche auch Kapitel 2.2.3). Letztlich könnte bei einer Verringerung des Verhältnisses eine relative Zunahme von O_α gegenüber O_γ zu einer Steigerung des Ausmaßes von Folgeoxidationen und damit der Bildung von Kohlendioxid führen [44]. Die Selektivität zu CO wird durch eine Veränderung von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangsstrom wie erwartet nicht beeinflusst.

Die modifizierte Formaldehyd-Ausbeute (Abbildung 5.3 B, zur Berechnungsweise siehe Anhang A.1.4) durchläuft ein Maximum von etwa 85 % bei Eduktverhältnissen um 2,2. Sowohl die für Partikelgrößen zwischen 200–300 μm gezeigten Abhängigkeiten, als auch der identifizierte optimale Betriebspunkt, konnten für alle betrachteten Korngrößenfraktionen reproduziert werden. Die identifizierten Einflüsse des molaren Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff decken sich gut mit Ergebnissen ähnlicher experimenteller Studien [44, 53, 54]. Waterhouse und Mitarbeiter [53] beobachteten ein Maximum der CH_2O -Ausbeute von 84,1 % bei $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,25$.

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass die hier vorgestellte katalytische Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd an Silberkatalysatoren in den wesentlichen Punkten dem industriellen Silberverfahren entspricht. Der Einfluss der wichtigsten Faktoren konnte reproduzierbar und in guter Übereinstimmung mit industriellen Kennwerten sowie relevanter experimenteller Studien herausgearbeitet werden.

5.2. Versuche zur Langzeitaktivität

Zur Einordnung der zeitabhängigen Stabilität, wurde die Aktivität des verwendeten Silberkatalysators bei konstanten Reaktionsbedingungen über die Standzeit hinweg bestimmt. Dabei kamen die in den vorangegangenen Kapiteln bestimmten, optimalen Betriebsbedingungen zum Einsatz. Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse eines beispielhaften Langzeitversuchs. Die Resultate weiterer Versuche dieser Art sind in Anhang A.2.3 (Abbildung A.13) zusammengefasst.

Im betrachteten Zeitraum von 48 h tritt keine Deaktivierung des Katalysators auf. Nach etwa einer Stunde werden konstante Umsätze und Selektivitäten erreicht. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die in Experimenten mit Parametervariationen nach dieser Zeit bestimmten Aktivitäten repräsentativ sind. Die

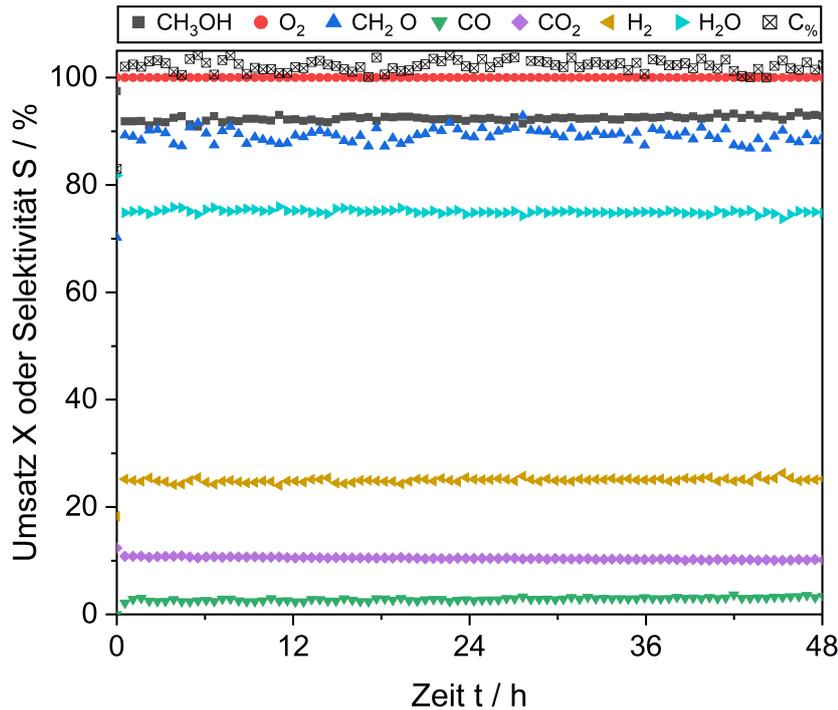


Abbildung 5.4.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Standzeit. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,4\text{ g}$, $d_{\text{P}} = 0,5\text{-}0,6\text{ mm}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $y_{\text{O}_2} = 1,36\%$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,2$.

Reproduzierbarkeit von zeitabhängigen Versuchen wurde bereits nachgewiesen und in Anhang A.2.1 ausführlich diskutiert. Im stationären Zustand werden Methanol-Umsätze von 92 % und Formaldehyd-Selektivitäten um 89 % erreicht, in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [4, 5].

Im industriellen Betrieb sind Standzeiten des Katalysators von drei bis acht Monaten üblich [4]. Ein Austausch des Katalysators erfolgt dabei primär nicht aufgrund einer Deaktivierung der aktiven Zentren, obwohl Kohlenstoffablagerungen und der Eintrag von Verunreinigungen mit den Eduktströmen zu einer begrenzten zeitabhängigen Abnahme der Aktivität führen können [4–6]. Ein Austausch des Katalysators ist in erster Linie aufgrund des mit der Standzeit zunehmenden Druckverlustes über die Schüttung hinweg notwendig. Thermisch- und reaktionsinduzierte, interkristalline Umwandlungen des Katalysators (vergleiche Kapitel 2.2.3) führen zu einer Verdichtung der Schüttung [6]. Die Restrukturierung von polykristallinem Silber unter den Reaktionsbedingungen des Silberverfahrens ist experimentell gut erforscht [28, 31, 36, 45–47, 49, 52, 53, 57], und ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Ein qualitativer Nachweis von strukturellen Änderungen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen des Katalysators vor und nach den Langzeitversuchen erbracht. Eine ausführliche Dokumentation der Charakterisierungen und Ergebnisse kann Anhang A.3.1 entnommen

werden.

Aufbauend auf der erfolgreichen Validierung des Reaktionsverhaltens und dem Nachweis der Langzeitstabilität, werden im folgenden Kapitel die Einflussfaktoren der Wasserstoffbildung in der an Silber katalysierten, oxidativen Methanol-Dehydrierung untersucht.

5.3. Untersuchungen zur Wasserstoffbildung

Die experimentellen Untersuchungen bezüglich der Einflussfaktoren der Wasserstoffbildung werden, auf Basis der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten grundlegenden katalytischen Tests, in den folgenden Abschnitten detailliert diskutiert. Die Effekte von Reaktionstemperatur, Verweilzeit und Partikelgröße auf die Entstehung des Koppelprodukts wurden in Kapitel 5.1 bereits dargestellt. Der Einfluss dieser Faktoren ist in diesem Zusammenhang als vergleichsweise gering einzuordnen. Als wesentliche Größen, die die H_2 -Selektivität beeinflussen, wurden die Katalysatorbelastung (\dot{n}_{CH_3OH}/m_{Kat}) und das molare Verhältnis von Methanol und Sauerstoff im Eingangsstrom ($\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2}$) identifiziert. Die Einflüsse dieser Parameter werden im Folgenden vorgestellt. Zu diesem Zweck wird zur quantitativen Beschreibung ausschließlich die modifizierte Wasserstoff-Selektivität verwendet (siehe Anhang A.1.4).

5.3.1. Variation des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses

Eine Auswertung der in Kapitel 5.1.5 vorgestellten Versuche hinsichtlich der modifizierten Wasserstoff-Selektivität ist in Abbildung 5.5 (A) gegeben. Das molare Verhältnis $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2}$ wurde in einem Bereich von 1,6 bis 3,4 durch Veränderung des Methanol-Anteils für verschiedenen Korngrößen des Katalysators variiert. Für größere Werte von $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2}$ werden höhere modifizierte Wasserstoff-Selektivitäten erreicht. Diese Tendenz kann für alle Korngrößenfraktionen identifiziert werden. Die Zuwachsrate der Selektivität nimmt mit steigendem Verhältnis ab. Konkret werden für Verhältnisse um 1,6 und 3,4 Selektivitäten von 14 % beziehungsweise 32 % erreicht.

Der beobachtete Trend konnte in unabhängigen Versuchen reproduziert werden (Abbildung 5.5 B). Dabei wurde der Methanol-Anteil bis $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2} = 12$ gesteigert, wodurch modifizierte H_2 -Selektivitäten über 45 % erzielt werden konnten. Wird umgekehrt die Konzentration an CH_3OH im Eingangsstrom konstant gehalten und der O_2 -Anteil variiert, so kann eine ähnliche Abhängigkeit für Verhältnisse zwischen 2,5 und 6 festgestellt werden. Wird die Menge an Sauerstoff weiter verringert, so durchläuft die Selektivität bei etwa $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2} = 7$ ein Maximum und nimmt für größere Werte kontinuierlich ab. Diese Tendenz konnte für unterschiedliche, absolute Methanol-Konzentrationen im Eingangsstrom reproduziert werden. Die Unterschiede zwischen einer Variation des molaren Eduktverhältnisses durch Veränderung des CH_3OH -Anteils gegenüber einer Variation der O_2 -Konzentration deuten auf eine Überlagerung von Einflussfaktoren hin. Die stetige Zunahme der H_2 -Selektivität bei Erhöhung des Verhältnisses durch Zugabe größerer Mengen an Methanol, könnte ein

5.3. Untersuchungen zur Wasserstoffbildung

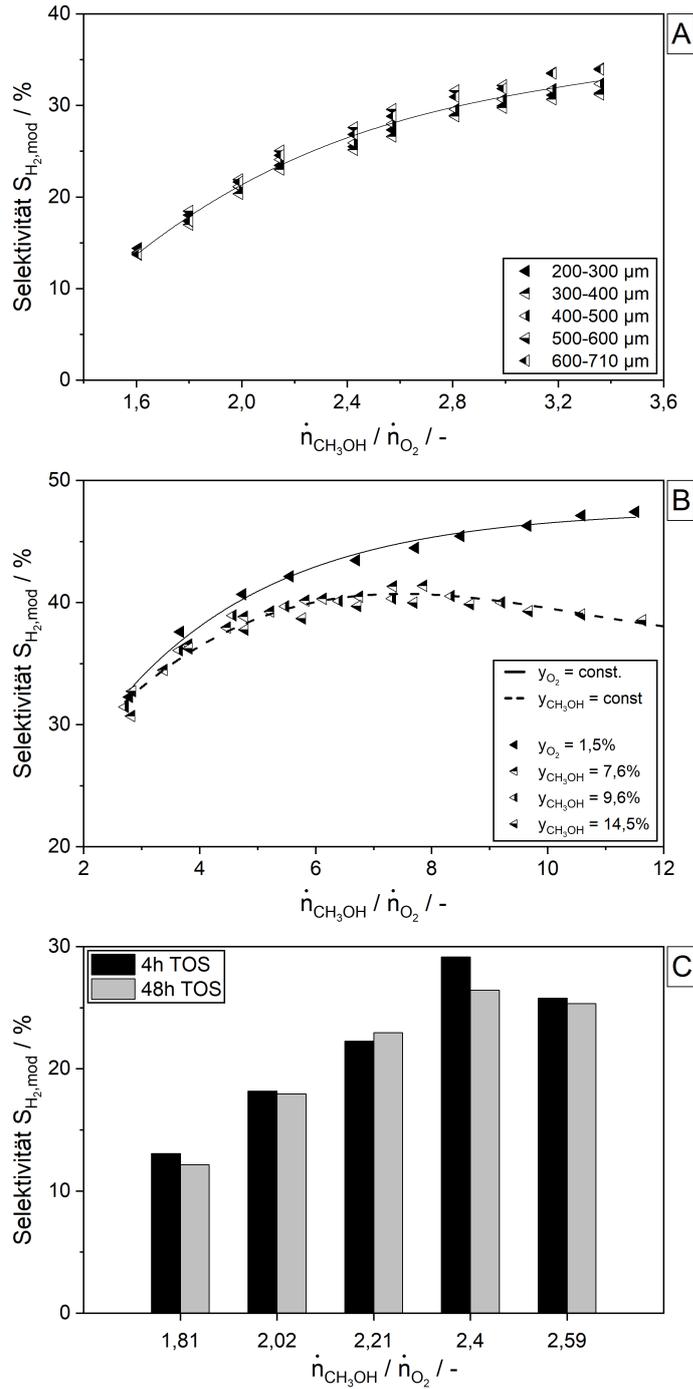


Abbildung 5.5.: Modifizierte H₂-Selektivität in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Methanol zu Sauerstoff. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$ (A,B), $y_{\text{O}_2} = 1,36\%$ (A,C), $m_{\text{Kat}} = 0,3\text{ g}$ (A) bzw. $0,4\text{ g}$ (B,C), $d_P = 1\text{-}2\text{ mm}$ (B) bzw. $0,5\text{-}0,6\text{ mm}$ (C). Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Indiz für eine direkte Abhängigkeit von der Belastung des Katalysators sein. Diese Zusammenhänge werden in Kapitel 5.3.2 genauer untersucht.

Die festgestellte Steigerung der modifizierten H_2 -Selektivität konnte für unterschiedliche Standzeiten reproduziert werden. In Abbildung 5.5 (C) ist die modifizierte Selektivität zu Wasserstoff als Funktion des molaren Eduktverhältnisses für unterschiedliche Zeiten unter Reaktionsbedingungen abgebildet. Die Unterschiede der Selektivitäten für 4 h und 48 h TOS sind nicht signifikant. Eine den Abbildungen 5.5 (A) und (B) entsprechende Steigerung der Selektivität mit größeren Werten von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ ist klar erkennbar.

Die Abhängigkeit der Wasserstoff-Bildung vom Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangsstrom ist für unterschiedliche Versuchsbedingungen reproduzierbar und über die untersuchten Laufzeiten hinweg stabil. Schlunke [54] beobachtete für ein vergleichbares Experiment (Steigerung des Methanol-Anteils, $T = 550^\circ\text{C}$) eine Zunahme der Selektivität zu Wasserstoff von 12 % auf 28 % bei einer Erhöhung von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ von 2,5 auf 5,4. Weiterführende Untersuchungen über einen breiteren Parameterbereich wurden von Schlunke nicht durchgeführt.

Zur Klärung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die festgestellten Abhängigkeiten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzliche Versuche bei 550°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Anhang A.2.3 (Abbildung A.14) grafisch dargestellt. Für niedrige Eduktverhältnisse um 3,0, zeigen sich bei 550°C und 600°C keine signifikanten Unterschiede in der modifizierten H_2 -Selektivität, in Übereinstimmung mit den in Kapitel 5.1.1 im Rahmen der Temperaturvariation diskutierten Ergebnissen. Allerdings fällt die Steigerung der Selektivität mit zunehmendem molarem Eduktverhältnis bei 550°C deutlich geringer aus. Bei Verhältnissen um 12 werden Selektivitäten von 35 % erreicht. Dieser Trend war für verschiedene absolute Sauerstoff-Anteile im Eingangsstrom reproduzierbar.

5.3.2. Variation der Katalysatorbelastung

Analog zur Variation des molaren Eduktverhältnisses von Methanol und Sauerstoff, wurde die Katalysatorbelastung in experimentellen Studien gezielt variiert. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abbildung 5.6 zusammengefasst. Dabei wird zusätzlich zur Katalysatorbelastung immer der Stoffmengenanteil an Methanol im Eingangsstrom als anschaulichere Größe mit angegeben.

Die Belastung des Katalysators beeinflusst die in der katalytischen Reaktion erreichten modifizierten Wasserstoff-Selektivitäten deutlich. Die Selektivität nimmt mit steigender Belastung zu (Abbildung 5.6 A). Die Zunahme ist zunächst nicht-linear, setzt sich aber für Werte oberhalb von etwa $0,6 \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{Kat}})$ in nahezu linearer Weise fort. Diese Abhängigkeit wurde für alle getesteten Korngrößenfraktionen beobachtet. Im Mittel über alle Partikelgrößen wird im betrachteten Bereich der Belastung eine Zunahme der Selektivität von 17 % auf 25 % beobachtet. Schlunke [54] variierte in vergleichbaren Experimenten den Stoffmengenanteil an CH_3OH im Eingangsstrom zwischen 0,5 und 4,0 %. Eine Abhängigkeit der H_2 -Selektivität von der Methanol-Belastung wurde in jenen Studien beobachtet, konnte aber nicht

5.3. Untersuchungen zur Wasserstoffbildung

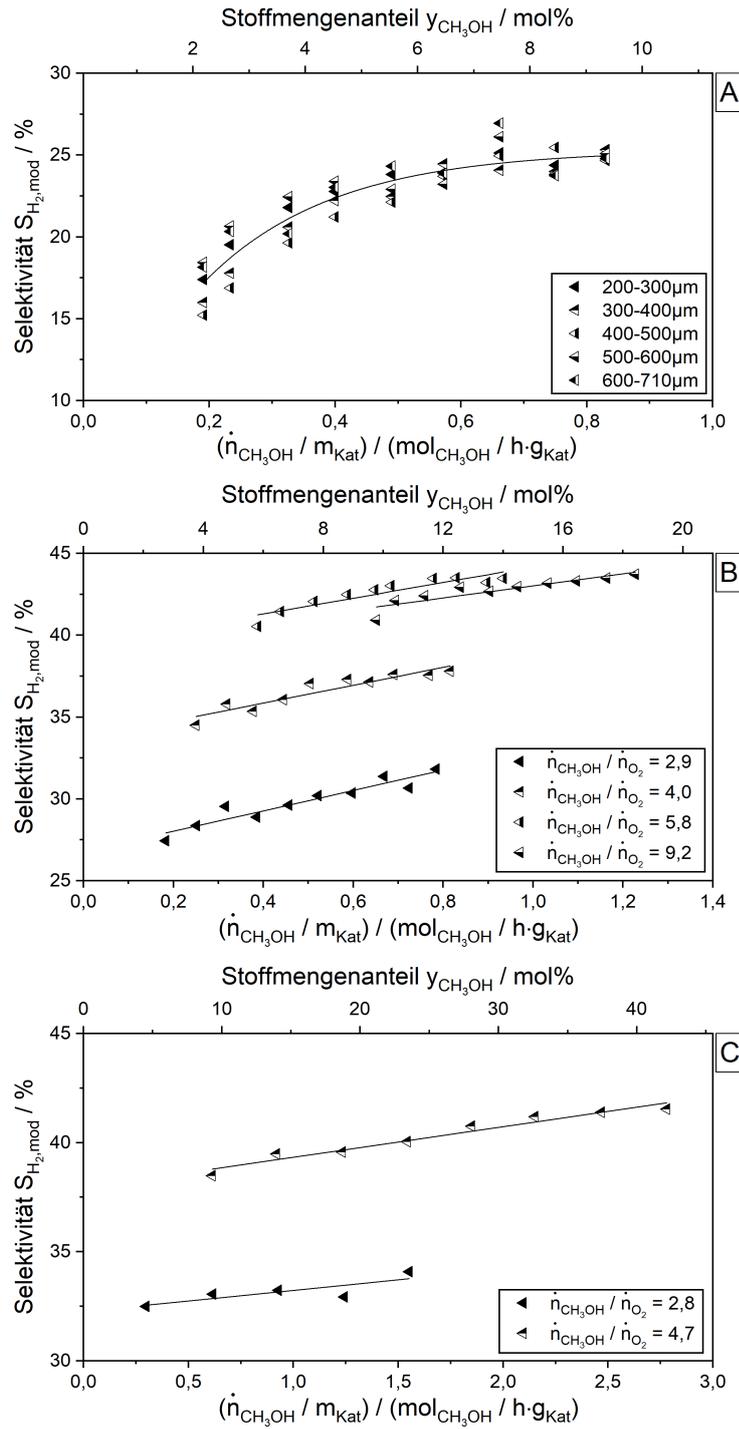


Abbildung 5.6.: Modifizierte H₂-Selektivität in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ °C}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $m_{\text{Kat}} = 0,3\text{ g}$ (A) bzw. $0,4\text{ g}$ (B,C), $d_p = 1\text{-}2\text{ mm}$ (B) bzw. $0,5\text{-}0,6\text{ mm}$ (C), $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,2$ (A). Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

reproduzierbar dargestellt werden.

Steigerungen der modifizierten Selektivität zu Wasserstoff mit höheren Belastungen des Katalysators konnten in der vorliegenden Arbeit auch unter veränderten Reaktionsbedingungen wiederholt nachgewiesen werden. Abbildung 5.6 (B) stellt die Ergebnisse für verschiedene Werte von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ grafisch dar. Eine lineare Zunahme der Selektivität mit der Belastung ist in allen Fällen erkennbar, wobei die Zuwachsrate in guter Näherung gleich und folglich unabhängig vom Verhältnis von Methanol und Sauerstoff im Eingangsstrom ist. Basierend auf den hier gezeigten Untersuchungen, kann der diskutierte überlagerte Einfluss von Beladung und molarem Eduktverhältnis auf die H₂-Selektivität isoliert betrachtet werden. Die in Abbildung 5.6 (B) erreichten, absoluten Werte der Selektivität für unterschiedliche Eduktverhältnisse stimmen gut mit den in Abbildung 5.5 (B) dargestellten Ergebnissen überein. Auch hier lassen sich maximale Selektivitäten für Werte von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ um sieben vermuten.

Um Temperaturabhängigkeiten dieses Trends zu untersuchen, wurden für ein Verhältnis von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,9$ weitere Tests bei 550, 575 und 590 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Anhang A.2.3 (Abbildung A.15) zusammengefasst. Für alle Reaktionstemperaturen wurde eine lineare Abhängigkeit der H₂-Selektivität von der Belastung identifiziert. Die Zuwachsrate war temperaturabhängig und nahm mit sinkender Temperatur ab. Für Reaktionstemperaturen von 550 °C und 575 °C sank die Selektivität mit steigender Belastung linear. Dieser Zusammenhang stellt eine mögliche Erklärung für die in Kapitel 5.3.1 diskutierte Temperaturabhängigkeit der absolut erreichten Wasserstoff-Selektivitäten für eine Steigerung von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ dar.

Die lineare Zunahme der Selektivität des Koppelprodukts scheint sich auch für höhere Belastungen, beziehungsweise Stoffmengenanteile an CH₃OH im Eingangsstrom (maximal 18 % in Abbildung 5.6 B), fortzusetzen. Abbildung 5.6 (C) zeigt die Ergebnisse zusätzlicher Versuchsreihen, welche nahe industriell relevanter Methanol-Anteile im Eingangsstrom durchgeführt wurden. Auch hier ist eine quasi-lineare Zunahme der Selektivität mit der Belastung festzustellen. Für typische Reaktionsbedingungen des Wasserballastverfahrens (hier: $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 25\%$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,8$) werden Selektivitäten des Koppelprodukts um 35 % erreicht. Nahe den Betriebszuständen des Methanolballastverfahrens (hier: $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 42\%$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 4,7$) können Selektivitäten über 42 % erzielt werden. Die erhaltenen Größenordnungen decken sich gut mit Kennwerten aus industriellen Anlagen, für welche H₂-Selektivitäten zwischen 35 und 45 % berichtet werden [5, 10, 54]. Basierend auf den identifizierten Einflussfaktoren und ihrer Wirkung auf die Selektivität des Koppelprodukts, kann schlüssig nachvollzogen werden, warum im industriellen Betrieb mit Methanolüberschuss tendenziell größere Mengen an Wasserstoff gefunden werden als im Wasserballastverfahren [4].

5.4. Zusammenfassung

Die Validierung des Betriebsverhaltens der Versuchsanlage anhand der oxidativen Dehydrierung von Methanol an Silberkatalysatoren wurde erfolgreich durchgeführt. Der Einfluss der wesentlichen Einflussfaktoren (Reaktionstemperatur, Korngröße des Katalysators, Katalysatorbelastung, Verweilzeit und molares Eduktverhältnis im Eingangsstrom) konnte reproduzierbar und in guter Übereinstimmung mit industriellen Kennwerten sowie Ergebnissen vergleichbarer, experimenteller Studien dargestellt werden. Den größten Effekt, bezogen auf die erzielbare Ausbeute an Formaldehyd, hatte dabei das Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangsstrom. In Versuchen zur Langzeitstabilität wurde, bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, keine Deaktivierung beobachtet. Stationäre Zustände hinsichtlich der erzielbaren Umsätze und Selektivitäten wurden nach einer Stunde erreicht. Die bestimmten Aktivitäten sind folglich im Rahmen des experimentellen Fehlers repräsentativ. In Übereinstimmung mit Beobachtungen aus anderen experimentellen Untersuchungen und dem industriellen Betrieb wurde eine Restrukturierung des Silberkatalysators unter Reaktionsbedingungen nachgewiesen.

In zusätzlichen Versuchsreihen wurden die Einflussfaktoren der Wasserstoffbildung im Silberverfahren analysiert. Als wesentliche Parameter zur Beeinflussung der Selektivität wurde das molare Verhältnis von CH_3OH und O_2 im Eingangsstrom und die Belastung des Katalysators gefunden. Es wurde ein indirekter Effekt der Reaktionstemperatur auf die Selektivität des Koppelprodukts nachgewiesen. So ist die Veränderung der Selektivität mit der Katalysatorbelastung selbst temperaturabhängig. Für eine Variation des molaren Eduktverhältnisses wurde eine nicht-lineare Veränderung der H_2 -Selektivität identifiziert. Ein Maximum der Selektivität wurde nahe $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} \approx 7$ gefunden. Dieser Trend konnte sowohl für eine Variation des Verhältnisses durch Änderung des Sauerstoff- als auch des Methanol-Anteils nachgewiesen werden. Im letzteren Fall zeigte sich eine Überlagerung der Effekte von Eduktverhältnis und Katalysatorbelastung. Diese Trends waren von der Standzeit des Katalysators unabhängig. In zahlreichen Versuchen wurde eine nahezu lineare Zunahme der Selektivität zu Wasserstoff für steigende Belastungen des Katalysators gefunden. Durch gezielte Experimente konnten die Einflüsse von Beladung und Eduktverhältnis auf die H_2 -Bildung isoliert werden. Mit Hilfe der identifizierten Abhängigkeiten konnten im industriellen Betrieb erreichte Selektivitäten des Koppelprodukts nachvollzogen werden. Gleichzeitig lieferte die Quantifizierung der Effekte der betrachteten Einflussgrößen eine Erklärung für Unterschiede in der gebildeten H_2 -Menge zwischen industriellem Wasser- und Methanolballastverfahren.

Eine Ursache der diskutierten Beobachtungen könnte die Veränderung der Transport- und Reaktionsprozesse (siehe Kapitel 2.2.3) darstellen. Die Veränderung der Anteile der Sauerstoffspezies O_α und O_γ durch Variation von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ und ihr Effekt auf die Bildung von Kohlendioxid [44,53] wurden bereits diskutiert. Mit einer Beeinflussung möglicher Reaktionsschritte nach Gleichung (2.18) und (2.19) und damit der Bildung von H_2O und H_2 , wäre in diesem Fall ebenfalls zu rechnen. Für den Fall steigender Belastungen ist von höheren Bedeckungsgraden der Katalysatorober-

5. Studien zur oxidativen Dehydrierung von Methanol an polykristallinem Silber

fläche auszugehen. Hier könnte eine Zunahme im Ausmaß des direkten Zerfalls von Methoxy-Intermediaten (Gleichung (2.6)) eine mögliche Erklärung für die relative Zunahme der Menge an gebildetem Wasserstoff darstellen.

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

Neben Silber, zeigen auch andere Münzmetalle wie Kupfer eine hohe Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Methanol. In der Anfangszeit der industriellen Formaldehyd-Produktion, wurde Kupfer regelmäßig als Katalysator eingesetzt, wobei von Selektivitäten zum Zielprodukt zwischen 80 und 90 % berichtet wurde [66]. Im heute etablierten Silberverfahren kommt ausschließlich Silber als aktive Komponente zum Einsatz [5]. Ein systematischer Vergleich der Aktivität der beiden Münzmetalle unter vergleichbaren, industrienahen Bedingungen fehlt bis heute.

Eine Studie, welche in den 1920er Jahren von Thomas [67] durchgeführt wurde, stellt die einzige verfügbare Arbeit dar, um die Aktivität von Silber im Vergleich zu Kupfer einzuordnen. Dabei wurde die Zielreaktion experimentell an Silber- und Kupferspiralen untersucht. Aufgrund einer fehlenden, direkten Messung der Reaktionstemperatur, ist die Aussagekraft dieser Untersuchungen eingeschränkt. Basierend auf den erreichten Ausbeuten (74 % für Silber und 65 % für Kupfer) schlussfolgerte Thomas eine prinzipiell höhere Aktivität des Silberkatalysators. Allerdings wurden diese Ausbeuten bei molaren Methanol-Sauerstoff-Verhältnissen (1,25 für Silber und 0,76 bis 0,9 für Kupfer) im Eingangstrom identifiziert, welche weit außerhalb des industriell üblichen Bereichs von 2,3 bis 4 [5] liegen. Eine Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf heute übliche, industrielle Produktionsbedingungen muss daher zumindest in Frage gestellt werden.

Im vorliegenden Kapitel soll ein systematischer Vergleich der Aktivität von Silber- und Kupferkatalysatoren unter industrienahen Bedingungen vorgestellt werden. Zu diesem Zweck wurden zunächst geeignete geträgerte Katalysatoren synthetisiert und charakterisiert. Anschließend wurden vergleichende Parameterstudien an den hergestellten Systemen durchgeführt. In einem nächsten Schritt wurde die Wasserstoffbildung quantifiziert (siehe Ansatz in Kapitel 5) und die Aktivität der geträgerten Katalysatoren mit den Vollkatalysatoren verglichen.

6.1. Geträgerte Katalysatorsysteme

Eine grundlegende Anforderung an Trägermaterialien für Katalysatoren ist eine gute Stabilität unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen. Um die Aktivität unterschiedlicher Aktivspezies zu vergleichen sind ähnliche Wechselwirkungen zwischen dem Träger und der jeweiligen Aktivspezies sowie eine möglichst geringe Eigenaktivität des Trägermaterials in der Reaktion vorauszusetzen. Eine experimentelle Grundlage für einen detaillierten Vergleich von Silber und Kupfer in der oxidativen Methanol-Dehydrierung wurde vom Autor der vorliegenden Arbeit in einer aktuellen Publikation [68] veröffentlicht. In dieser wurden unterschiedliche Oxide auf ihre Eignung als Träger für entsprechende Katalysatoren untersucht. Für den vorliegenden Anwendungsfall wurde pyrogene Kieselsäure (SiO_2) als das am besten geeignete Trägermaterial identifiziert. Daher fokussieren sich alle im Folgenden beschriebenen Verfahren zur Präparation, Charakterisierung und Testung auf SiO_2 -basierte Systeme.

6.1.1. Präparation

Es sind verschiedene Verfahren zu Herstellung von geträgerten Katalysatoren bekannt. Wie die Auswahl von Trägermaterialien für ein bestimmtes katalytisches System, wird die Entscheidung für eine konkrete Synthesemethode von unterschiedlichen Zielen und Beschränkungen beeinflusst [65].

Methodenauswahl

Imprägnierung und Ionenaustausch sind die am häufigsten angewandten Methoden zur Erzeugung von Katalysatoren mit oxidischen Trägermaterialien [65]. Über 75 % aller Katalysatoren werden auf diesem Wege hergestellt. Die Präparation geträgerter Silber- und Kupferkatalysatoren über Imprägnierungs- und Ionenaustauschverfahren ist möglich [69–71]. Wird ein Trägermaterial mit einer Vorläuferlösung der aktiven Komponente in Kontakt gebracht, so können unterschiedliche Wechselwirkungen auftreten. Die wichtigsten Beispiele sind elektrostatische Wechselwirkungen, die Ausbildung chemischer Bindungen zur Trägeroberfläche, eine partielle Auflösung des Trägers und die Bildung unterschiedlicher Oberflächenspezies. Werden die Versuchsbedingungen während der Synthese nicht exakt kontrolliert, so laufen mehrere dieser Wechselwirkungen zwischen Lösung, Vorläuferspezies und Träger mit hoher Wahrscheinlichkeit gleichzeitig ab [65].

Ein Spezialfall einer Nassimprägnierungsmethode, die sogenannte starke elektrostatische Adsorption (SEA, engl. *Strong Electrostatic Adsorption*), wurde zur Abscheidung nanoskaliger Silberpartikel auf oxidischen Trägern eingesetzt und zeichnete sich insbesondere durch eine einfache Methodik und eine gute Skalierbarkeit aus [71]. Diese Syntheseroute wurde ebenfalls zur Erzeugung von Cu/SiO_2 -Katalysatoren angewandt, wobei im Vergleich zu anderen Imprägnierungsverfahren wie IWI (engl. *Incipient Wetness Impregnation*) kleinere Partikelgrößen erzielt

wurden [72]. Als Präparationsmethode für die SiO₂-basierten Silber- und Kupferkatalysatoren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Verfahren der SEA angewandt. Allgemein kann dieses als Spezialfall für eine Imprägnierung unter Lösungsmittelüberschuss bei maximaler elektrostatischer Wechselwirkung betrachtet werden. Das bedeutet je nach konkretem Anwendungsfall nicht, dass keine Überlagerung mit anderen Mechanismen stattfindet, sondern lediglich, dass die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass die elektrostatische Interaktion maximal ist.

Die Grundlagen der SEA sind ausführlich beschrieben worden [73]. Für alle festen Oxide in wässriger Lösung existiert ein Zustand, für welchen die effektive Oberflächenladung gleich null ist. Dieser Punkt wird als PZC (engl. *Point of Zero Charge*) bezeichnet. Ist der PZC erreicht, befinden sich die Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen von Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Oxids im Gleichgewicht. Liegt der pH-Wert der Lösung unterhalb des pH-Werts am PZC (pH_{PZC}), liegt die Mehrheit der Hydroxylgruppen protoniert vor ($(OH_2)^+$). In diesem Fall ist die elektrostatische Adsorption von anionischen Komplexen möglich. Für den umgekehrten Fall ($pH > pH_{PZC}$), stellen deprotonierte Hydroxylgruppen (O^-) die dominierende Oberflächenspezies dar und kationische Komplexe können elektrostatisch adsorbiert werden.

In früheren Untersuchungen [71, 72] wurden Münzmetall-Katalysatoren mittels SEA durch die Adsorption von Silberdiamin- ($(Ag(NH_3)_2)^+$) und Kupfertetraamin-Komplexen ($(Cu(NH_3)_4)^{2+}$) erfolgreich hergestellt. Als Syntheseroute zur Herstellung SiO₂-geträgerter Münzmetall-Katalysatoren wurde daher in der vorliegenden Arbeit die elektrostatische Adsorption der entsprechenden Amin-Komplexe gewählt. Die wesentlichen Schritte der Präparation können wie folgt zusammengefasst werden:

- Bestimmung des pH-Werts am PZC des Trägermaterials
- Herstellung der Vorläuferlösungen der Aktivmetalle
- Durchführung der Adsorption

Alle während der Präparation verwendeten Materialien sind in Anhang A.1.1 aufgelistet und spezifiziert.

Bestimmung des pH-Werts am PZC des Trägermaterials

Zur Bestimmung des pH-Werts am PZC des Trägermaterials wurde eine von Park und Regalbuto [73] eingeführte Vorgehensweise angewandt. Mittels Salpetersäure- und Natriumhydroxid-Lösungen (jeweils $c = 1 \text{ mol/L}$) wurden Lösungen mit $pH = 1$ bis $pH = 13$ hergestellt. Die pH-Werte wurden mit einem Gerät von WTW (Ino-lab pH7310) gemessen. Für jeden pH-Wert wurde eine Menge an Trägermaterial eingewogen und in einem 200 mL Kolben vorgelegt um eine Konzentration an Trägeroberfläche (CSA, engl. *Concentration of Support Surface Area*) von $1000 \text{ m}^2/\text{L}$ zu erreichen. Der Wert der CSA berechnet sich dabei wie folgt aus der (gemessenen)

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

spezifischen Oberfläche des Trägers (A_{BET}), der Masse an Trägermaterial ($m_{\text{Träger}}$) und dem Volumen der Lösung ($V_{\text{Lösung}}$).

$$CSA = A_{\text{BET}} \cdot \frac{m_{\text{Träger}}}{V_{\text{Lösung}}} \quad (6.1)$$

Die spezifische Oberfläche des SiO_2 -Materials wurde mittels N_2 -Physisorption (zur Durchführung siehe Anhang A.1.2) zu $194 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt und zeigt damit eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten [71]. Anschließend wurde der Kolben mit der entsprechenden Lösung aufgefüllt und mit einem Kreisschüttler bei 170 rpm für eine Stunde geschüttelt. Die Suspension wurde bei 10000 rcf für 15 Minuten zentrifugiert. Der Feststoff wurde abgetrennt und der pH-Wert der Lösung bestimmt.

Die grafische Auftragung des pH-Werts der Lösung nach Abtrennung des Feststoffs (pH_{Ende}) als Funktion des anfänglichen pH-Werts (pH_{Anfang}) erlaubt eine grafische Bestimmung des pH_{PZC} -Wertes. Abbildung 6.1 zeigt die sogenannte Verschiebungskurve des pH-Werts. Der pH-Wert am PZC beträgt 5,9 und liegt somit im sauren Bereich. Das verwendete Trägermaterial ist folglich zur elektrostatischen Adsorption positiv geladener Metallkomplexe geeignet. Der bestimmte Wert zeigt eine gute

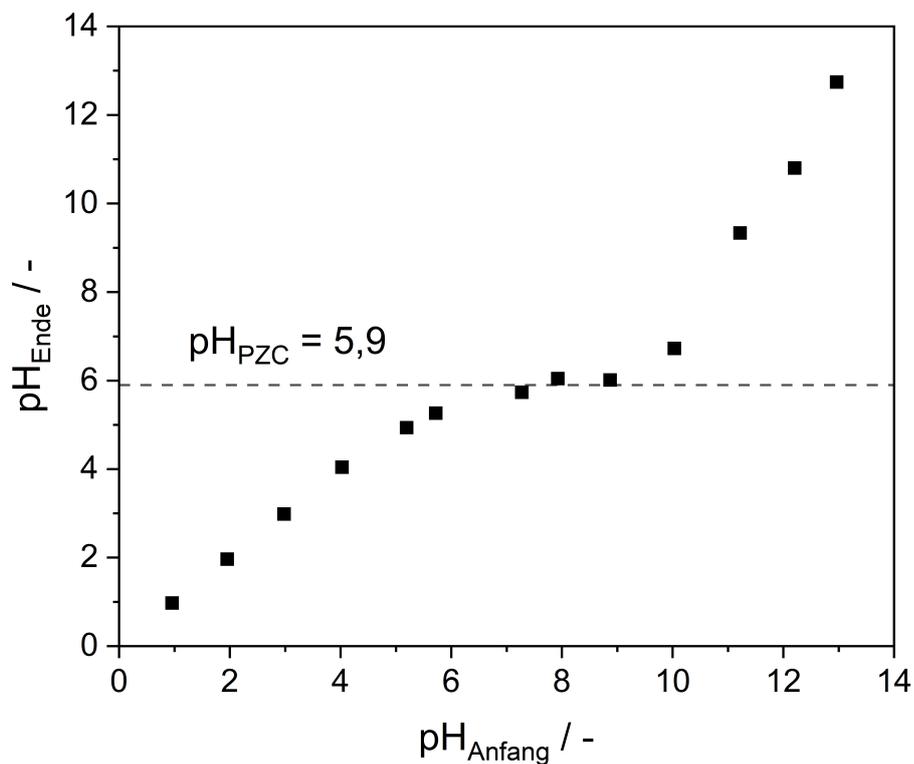


Abbildung 6.1.: Finaler pH-Wert der Lösung als Funktion des anfänglichen pH-Werts zur grafischen Bestimmung des pH_{PZC} des SiO_2 -Trägermaterials.

Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Studien [72].

Herstellung der Vorläuferlösungen

Die Lösungen der Metallkomplexe wurden durch Auflösung der entsprechenden Nitratre hergestellt [72, 74]. Zur Herstellung einer Silberdiamin-(AgDA-)Lösung mit einem Stoffmengenanteil von 200 ppm wurden 0,315 g AgNO_3 in 100 mL Wasser gelöst. Durch die tropfenweise Zugabe von 450 μL Natriumhydroxid-Lösung ($c = 5 \text{ mol/L}$) wurde festes Silberoxid abgeschieden. Die Bildung von AgDA erfolgte durch Zugabe von 750 μL Ammoniumhydroxid-Lösung (NH_4OH). Die farblose Lösung wurde mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von einem Liter verdünnt. Der pH-Wert der Lösung wurde zu 11,6 bestimmt. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit von Silber wurden alle Glasgefäße während der Präparation mit Aluminiumfolie umhüllt. Zur Herstellung einer Kupfertetraamin-(CuTA-)Lösung (200 ppm) wurden 0,732 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in 100 mL Wasser aufgelöst. Anschließend wurden 28 mL NH_4OH -Lösung zugegeben und mit Wasser auf einen Liter verdünnt. Der endgültige pH-Wert der Lösung betrug 11,5.

Adsorption der Metallkomplexe

Bei der Präparation mittels SEA hängt die Menge an adsorbierter Vorläuferspezies prinzipiell von der verfügbaren Oberfläche (beispielsweise ausgedrückt als CSA), der Differenz zwischen pH_{PZC} und dem pH-Wert der Lösung während der Adsorption (pH_{Ads}) und der Art der bei pH_{Ads} in Lösung vorliegenden Komplexverbindungen ab.

Die Art der vorliegenden Metallkomplexe ist von der Zusammensetzung der Lösung abhängig. So befindet sich der AgDA-Komplex in wässriger Lösung in einem pH-abhängigen Gleichgewicht mit einer Silberaqua- $(\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+)$ -Spezies [71]. Kyriakidou und Mitarbeiter [71] bestimmten die relativen, molaren Anteile des Diamin- und des Aqua-Komplexes über einen breiten pH-Bereich. Sie konnten zeigen, dass die AgDA-Spezies ab $pH = 9,5$ dominant und der Anteil des Aqua-Komplexes für $pH > 11$ vernachlässigbar klein ist. Bei der elektrostatischen Adsorption auf SiO_2 -Trägern wurden maximale Aufnahmen für den AgDA-Komplex bei $pH = 10$ [72] und für die CuTA-Spezies bei $pH = 11,5$ [71] gefunden. Daher wurde für alle in dieser Arbeit durchgeführten Präparationen mittels SEA ein pH-Wert um 11,5 festgelegt. Dies garantierte einerseits eine gute Aufnahme an Silber- und Kupferspezies und limitierte gleichzeitig die Bildung von $(\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+)$ -Komplexen.

Die eigentliche Adsorption wurde durch Zugabe der Vorläuferlösung zu einer bestimmten Menge an Trägermaterial durchgeführt. Nach Zugabe der Lösung wurde der Kolben für eine Stunde bei 170 rpm auf einem Kreisschüttler geschüttelt. Anschließend wurde die Suspension bei 10000 rcf für 15 Minuten zentrifugiert um den Katalysator zu isolieren. Der Überstand wurde gesammelt und der Katalysator bei 100°C über Nacht getrocknet. Die getrockneten Katalysatoren wurden mit einer hydraulischen Presse mit 5 t/m^2 gepresst und auf eine Korngrößenfraktion von

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

224-400 μm gesiebt. Die Menge an aufgenommenem Metall wurde durch Messung der Massenkonzentrationen vor und nach der Adsorption ($\beta_{\text{M,Anfang}}$ und $\beta_{\text{M,Ende}}$) mittels ICP-OES (siehe Anhang A.1.2) bestimmt. Die Adsorptionsdichten (Γ) und Massenanteile an Metall (w) wurden dann nach den Gleichungen (6.2) und (6.3) berechnet.

$$\Gamma = \frac{(\beta_{\text{M,Anfang}} - \beta_{\text{M,Ende}})}{M_{\text{M}} \cdot CSA} \quad (6.2)$$

$$w_{\text{M}} = (\beta_{\text{M,Anfang}} - \beta_{\text{M,Ende}}) \cdot \frac{V_{\text{Lösung}}}{m_{\text{Kat}}} \quad (6.3)$$

Es wurden Katalysatoren mit unterschiedlicher CSA , Adsorptionsdichte und Metallbeladung synthetisiert. Eine Übersicht der präparierten Systeme liefert Tabelle 6.1. Bei gleich großer CSA , wird in allen Fällen mehr Kupfer als Silber adsorbiert. Ein möglicher Grund stellt das größere Ionenpotential des CuTA-Komplexes gegenüber dem AgDA-Komplex dar [75, 76]. Die CSA beeinflusst die absolute Menge an aufgenommenem Metall deutlich. Eine Reduktion von 4000 auf 2000 m^2/L resultiert nahezu in einer Verdopplung der Adsorptionsdichte. Allgemein führt eine Verkleinerung der CSA zu einer Steigerung der Metallaufnahme. Um die Metallbeladung weiter zu erhöhen wurde der Adsorptionsschritt bis zu drei mal wiederholt. Dabei wurde der Katalysator nach jedem Schritt getrocknet. Nach zwei Adsorptionszyklen

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der hergestellten Katalysatoren, zusammen mit CSA , Adsorptionsdichten und Massenanteilen an Metall.

Katalysator	SEA Zyklen	$CSA/\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$	$\Gamma_{\text{M}}/\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	$w_{\text{M}}/\%$
Ag/SiO ₂	1	4000	0,28	0,58
	1	2000	0,56	1,15
	1	1000	0,74	1,53
	1	500	0,93	1,90
	2	500	1,67	3,43
	3	500	1,83	3,86
Cu/SiO ₂	1	4000	0,66	0,80
	1	2000	1,39	1,69
	1	1000	1,92	2,32
	1	500	2,68	3,19
	2	500	5,26	6,27
	3	500	6,64	7,96

($2 \times 500 \text{ m}^2/\text{L}$) verdoppelt sich für Ag/SiO₂ und Cu/SiO₂ die Beladung nahezu (im Vergleich zu $1 \times 500 \text{ m}^2/\text{L}$). Ein dritter Zyklus ($3 \times 500 \text{ m}^2/\text{L}$) führt lediglich zu einer minimalen Steigerung der Metallbeladung. Der Adsorptionsprozess könnte hier durch Sättigungseffekte der Oberfläche beeinflusst werden.

6.1.2. Charakterisierung

Für die katalytische Anwendung relevante Charakteristiken des Katalysators sind beispielsweise die elementare Zusammensetzung, die Metallverteilung auf dem Träger, die Partikelgröße oder der Oxidationszustand [65]. Die Auswahl geeigneter Charakterisierungsmethoden hängt vom konkreten Anwendungsfall ab.

Im Rahmen dieser Arbeit waren für die synthetisierten Ag/SiO₂- und Cu/SiO₂-Katalysatoren Partikelgrößen, beziehungsweise die Verteilung derselben, wichtig um die Ergebnisse der Katalysatorsynthese und ihren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften zu bewerten. Zu diesem Zweck wurde eine Auswahl der Katalysatoren vor und nach der Testung unter Reaktionsbedingungen mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy*) untersucht. Repräsentative STEM-Aufnahmen sind in Abbildung 6.2 (weitere in Anhang A.3, Abbildung A.36) und entsprechende Partikelgrößenverteilungen in Abbildung 6.3 dargestellt. Zusätzlich wurden die Katalysatoren nach erfolgter Testung mit Hilfe von Pulverröntgenbeugung untersucht. Die Diffraktogramme ausgewählter Katalysatoren nach der Reaktion sind in Abbildung 6.4 zusammengefasst. Eine Beschreibung aller angewandten Charakterisierungsmethoden findet sich in Anhang A.1.2.

Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren

Die STEM-Aufnahmen des Ag/SiO₂-Katalysators mit $w_{\text{Ag}} = 1,53 \%$ (Abbildung 6.2 A) zeigen nach der Synthese homogen verteilte Adsorbate mit einem mittleren Durchmesser von 8,1 nm, in guter Übereinstimmung mit in vergleichbarer Weise hergestellten Systemen [71]. Für den Ag/SiO₂-Katalysator mit $w_{\text{Ag}} = 3,43 \%$ (B) wurde die mittlere Korngröße mit 9,0 nm bestimmt, wobei der Anteil größerer Cluster ($> 8 \text{ nm}$) mit 36 % gegenüber 28 % erhöht ist. Der Cu/SiO₂-Katalysator mit $w_{\text{Cu}} = 2,32 \%$ (E) zeigt demgegenüber sehr fein verteilte Adsorbate mit mittleren Partikelgrößen um 1,6 nm, wobei sich dieser Wert für $w_{\text{Cu}} = 6,27 \%$ (F) nur geringfügig auf $\bar{d}_{\text{P}} = 2,0 \text{ nm}$ erhöht. Im Allgemeinen führt die Adsorption von Kupferkomplexen zu kleineren Adsorbaten und einer homogeneren Verteilung.

Die spezifischen Oberflächen der nach der Präparation vorliegenden Systeme unterschieden sich von derjenigen des SiO₂-Rohmaterials. Für ein Ag/SiO₂-System ($1000 \text{ m}^2/\text{L}$) wurde eine Oberfläche von $135 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt und für den Cu/SiO₂-Katalysator ($4000 \text{ m}^2/\text{L}$) wurden $170 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen. Dies entspricht in beiden Fällen einer Erniedrigung der spezifischen Oberfläche im Vergleich zum Ausgangsmaterial, wobei der Rückgang für die Silber-basierten Systeme stärker ausfällt.

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

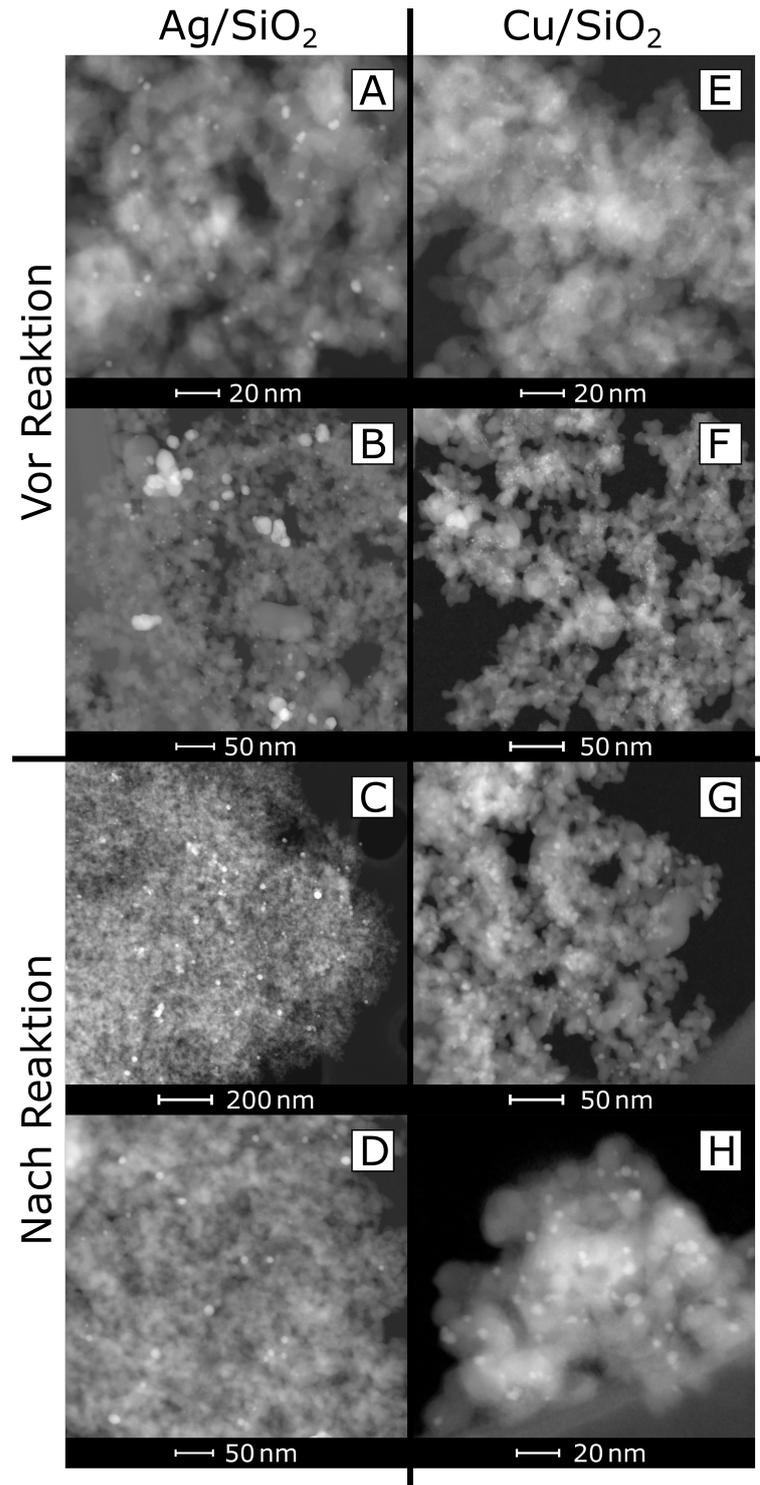


Abbildung 6.2.: STEM-HAADF-Aufnahmen von Ag/SiO₂ (vor Reaktion: $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$ (A) bzw. $3,43\%$ (B), nach Reaktion: $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$ (C,D)) und Cu/SiO₂ (vor Reaktion: $w_{\text{Cu}} = 2,32\%$ (E) bzw. $6,27\%$ (F), nach Reaktion: $w_{\text{Cu}} = 2,32\%$ (G,H)).

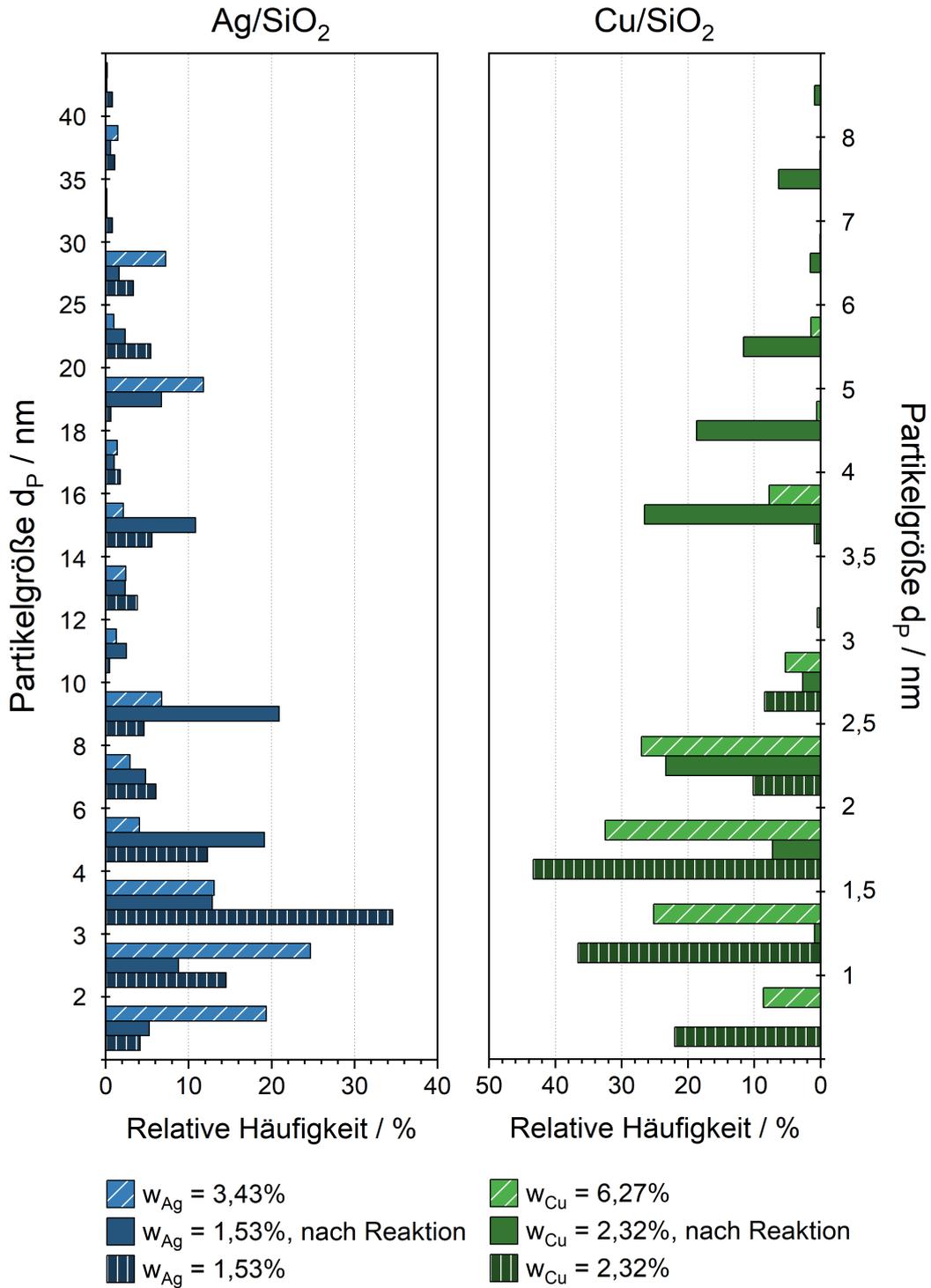


Abbildung 6.3.: Partikelgrößenverteilungen von Ag/SiO₂- (links) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (rechts). Die Partikelgrößen wurden mit Hilfe von STEM-Aufnahmen bestimmt.

Charakterisierung nach der katalytischen Reaktion

STEM-Aufnahmen von Katalysatoren nach Reaktion unter repräsentativen Bedingungen (6 h TOS, 575 °C) sind ebenfalls in Abbildung 6.2 dargestellt (C, D: Ag/SiO₂, G, H: Cu/SiO₂). Die mittlere Partikelgröße der Silberkatalysatoren ist mit 9,3 nm gegenüber dem Zustand vor der Reaktion erhöht. Gleichzeitig kann ein Anteil der größeren Partikel (> 8 nm) von 49 % festgestellt werden. Folglich tritt unter Reaktionsbedingungen eine (begrenzte) Partikelvergrößerung auf. Dynamische Restrukturierungserscheinungen von polykristallinem Silber unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sind bekannt [36, 46, 49, 53, 77] und in Kapitel 2.2.3 ausführlich diskutiert. Es kann davon ausgegangen werden, dass die abgeschiedenen Silberpartikel unter Reaktionsbedingungen ebenfalls einer gewissen Restrukturierung unterliegen. Ein eventueller Einfluss auf die katalytische Langzeitaktivität wird in Kapitel 6.3 eingeordnet.

Die Größenverteilung der Cu/SiO₂-Katalysatoren ist auch nach der Reaktion deutlich enger als die der Silbersysteme. Der mittlere Partikeldurchmesser ist mit 4 nm im Vergleich zur Größe vor der Reaktion ebenfalls erhöht, allerdings sind keine größeren Cluster festzustellen. Ähnlich zum Silberkatalysator wurde auch für Kupfer eine dynamische Restrukturierung unter Reaktionsbedingungen vorgeschlagen [78, 79]. Ein Einfluss der unterschiedlichen Schmelzpunkte (1085 °C für Kupfer, 962 °C für Silber) auf die Mobilität der Partikel und damit auf das Ausmaß der Restrukturierung ist denkbar. Unterschiedliche Stärken der Wechselwirkung zwischen Metall und Trägermaterial könnten in diesem Zusammenhang ebenfalls eine Rolle spielen.

Die Resultate der XRD-Messungen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Im Vergleich zum reinen Trägermaterial (A), können für den Ag/SiO₂-Katalysator (B) die charakteristischen Reflexe von metallischem Silber (ICDD PDF-Nummer: 98-005-3761) bei 39°, 43°, 65° und 77° (2 θ) identifiziert werden. Die für den Cu/SiO₂-Katalysator (C) bei 36°, 38° und 66° (2 θ) erkennbaren Reflexe deuten auf eine Kupferoxid-Phase (CuO) hin (ICDD PDF-Nummer: 98-008-7125). Diese Phase ist unter Reaktionsbedingungen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht stabil. Die Reduktion von Kupferoxiden zu metallischem Kupfer wurde unter vergleichbaren Bedingungen mittels *in-situ*-XRD für verschiedene Anteile von Methanol und Sauerstoff gezeigt [78]. Die Zersetzungstemperaturen von CuO wurden dabei zu 127 °C (100 % CH₃OH), 427 °C (1:1 CH₃OH:O₂) und 677 °C (100 % O₂) bestimmt. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Kupferspezies unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (575 °C, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,2$) metallisch vorliegen. Die Bildung der CuO-Phase erfolgte sehr wahrscheinlich durch einen zeitlich begrenzten Luftüberschuss im Eingangsstrom nach Beendigung der katalytischen Untersuchungen.

Ein Rückgang der spezifischen Oberfläche während der katalytischen Reaktion fällt im Vergleich zur entsprechenden Verringerung während der Synthese geringer aus, ist jedoch quantifizierbar. Nach Behandlung unter Reaktionsbedingungen (72 h, 600 °C) wurden Oberflächen von 110 m²/g (Ag/SiO₂, 1000 m²/L) und 165 m²/g (Cu/SiO₂, 4000 m²/L) bestimmt.

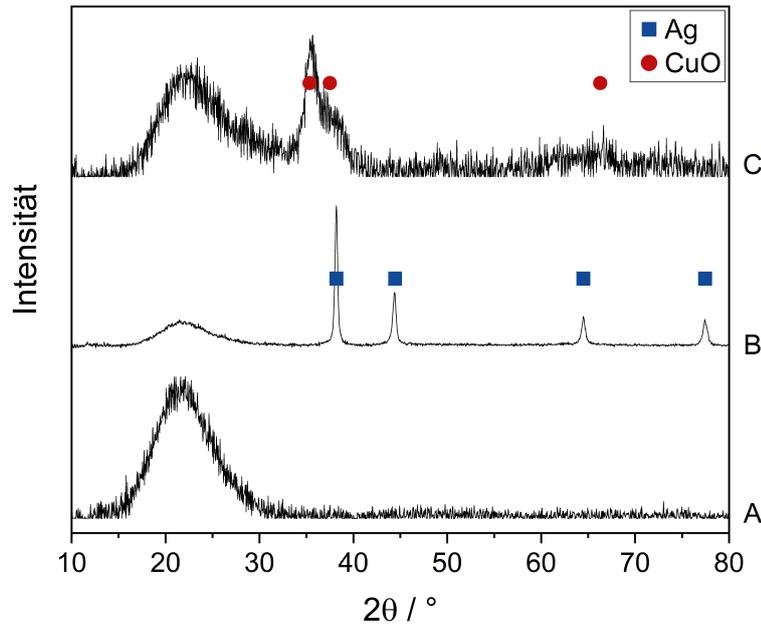


Abbildung 6.4.: Röntgendiffraktogramm des SiO_2 -Trägermaterials (A), des Ag/SiO_2 -Katalysators ($w_{\text{Ag}} = 3,86\%$) nach Reaktion (B) und des Cu/SiO_2 -Katalysators ($w_{\text{Cu}} = 7,96\%$) nach Reaktion (C).

6.2. Allgemeine Parameterstudien

In Anlehnung an die Experimente am polykristallinen Silberkatalysator (Kapitel 5), wurde die katalytische Aktivität der synthetisierten Systeme in Parameterstudien untersucht. Dabei stand zunächst die Gegenüberstellung von Ag/SiO_2 - und Cu/SiO_2 -Katalysatoren im Vordergrund. Der Vergleich zwischen geträgerten und kompakten Katalysatoren wird in Kapitel 6.5 gegeben.

In diesem Zusammenhang stellen die Reaktionstemperatur, die Katalysatorbelastung und das molare Verhältnis von Methanol und Sauerstoff im Eingangsstrom die zentralen Parameter dar. Der Einfluss der modifizierten Verweilzeit ($m_{\text{Kat}}/\dot{V}_{\text{tot}}$) war für Ag/SiO_2 -Katalysatoren gering und für die Cu/SiO_2 -Systeme nicht gegeben. Die wesentlichen Versuchsergebnisse zum Einfluss der Verweilzeit sind in Anhang A.2.4 (Abbildung A.16) dargestellt. Für jede Parameterstudie wurde frischer Katalysator verwendet, welcher vor der Paramtervariation für sechs Stunden unter Reaktionsbedingungen gehalten wurde um zeitabhängig konstante Aktivitäten zu gewährleisten (siehe auch Kapitel 6.3). Jeder dargestellte Datenpunkt der Paramtervariationen entspricht dabei dem Mittelwert einer Vierfachbestimmung nach einer Stunde Standzeit unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen.

Auch für die geträgerten Katalysatoren konnten externe Massentransferlimitierungen ausgeschlossen werden [65]. Details zur Durchführung und eine graphische Darstellung der erhaltenen Ergebnisse können Anhang A.2.2 entnommen werden.

6.2.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Analog der Experimente in Kapitel 5.1.1 wurde die Reaktionstemperatur schrittweise um 25 °C je Stunde in einem Bereich von 500 bis 660 °C variiert. Die beobachteten Umsätze und Selektivitäten sind in Abbildung 6.5 (A, B) grafisch dargestellt. Für die direkte Gegenüberstellung der geträgerten Silber- und Kupferkatalysatoren wurden das Ag/SiO₂-System mit $CSA = 1000 \text{ m}^2/\text{L}$ und der Kupferkatalysator mit $CSA = 4000 \text{ m}^2/\text{L}$ gewählt, da diese aufgrund der sehr ähnlichen molaren Adsorptionsdichten (siehe Tabelle 6.1) die beste Vergleichbarkeit bieten. Eine grafische Darstellung der temperaturabhängigen Aktivität aller weiteren Katalysatoren ist in Anhang A.2.4 (Abbildung A.17 und A.18) gegeben.

Das Produktspektrum des Ag/SiO₂-Katalysators stimmt mit dem des polykristallinen Silberkatalysators überein. Als Produkte werden Formaldehyd, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Wasser gebildet. Es werden vollständige Sauerstoff- und nahezu konstante Methanol-Umsätze (80 %) erreicht, wobei in Richtung abnehmender Temperaturen ein Hystereseverhalten zu beobachten ist und die Umsätze dabei leicht zurückgehen. Bis zu einer Temperatur von 560 °C werden CH₂O-Selektivitäten über 90 % beobachtet. Bedingt durch den thermischen Zerfall des Zielprodukts, nimmt die Bildung von CO zu, wenn die Temperatur weiter erhöht wird. Die Selektivität zu CO₂ liegt bei 500 °C um 10 % und geht mit steigender Temperatur zurück. Generell wirkt sich eine zunehmende Metallbeladung des Ag/SiO₂-Katalysators günstig auf die temperaturabhängig erreichbaren Selektivitäten zu Formaldehyd aus (siehe Anhang A.2.4, Abbildung A.17). Für die Silberkatalysatoren mit Gewichtsanteilen an Metall von 3,43 % beziehungsweise 3,86 % wird Kohlenmonoxid erst bei höheren Temperaturen gebildet und das Ausmaß des thermischen Zerfalls ist generell geringer. Dies könnte auf ein geringeres Ausmaß lokaler Hotspots zurückzuführen sein.

Für den Cu/SiO₂-Katalysator wird bei 500 °C lediglich ein Methanol-Umsatz von 68 % erreicht. Der Umsatz nimmt jedoch linear mit steigender Temperatur zu und erreicht bei 660 °C eine Marke von 80 %. Sauerstoff wird im betrachteten Temperaturbereich vollständig verbraucht. Es ist keine temperaturabhängige Hysterese zu beobachten. Bis 575 °C werden Selektivitäten zum Zielprodukt um 85 % erreicht. Auch hier geht die Selektivität zu Formaldehyd unter paralleler Bildung von Kohlenmonoxid für höhere Temperaturen zurück. Das Ausmaß des thermischen Zerfalls ist im Vergleich zum geträgerten Silberkatalysator jedoch deutlich verringert. Die Selektivität zu CO₂ ist mit 15 % bei 500 °C im Vergleich zur Reaktion an Ag/SiO₂ leicht erhöht. Eine Erklärung könnte eine stärkere Rolle von Folgeoxidationsreaktionen darstellen, bedingt durch stärkere Wechselwirkungen der Intermediate mit der Kupferoberfläche [14, 80, 81]. Die Kohlendioxid-Selektivität nimmt auch für dieses System mit steigenden Temperaturen ab. Die Beladung der Kupferkatalysatoren mit Aktivmetall beeinflusst die temperaturabhängige Aktivität nicht wesentlich (siehe Anhang A.2.4, Abbildung A.18). Allerdings führen steigende Metallanteile tendenziell zu einem ausgeprägteren Hystereseverhalten.

Die über alle Katalysatoren unterschiedlicher Gewichtsanteile an Aktivmetall ge-

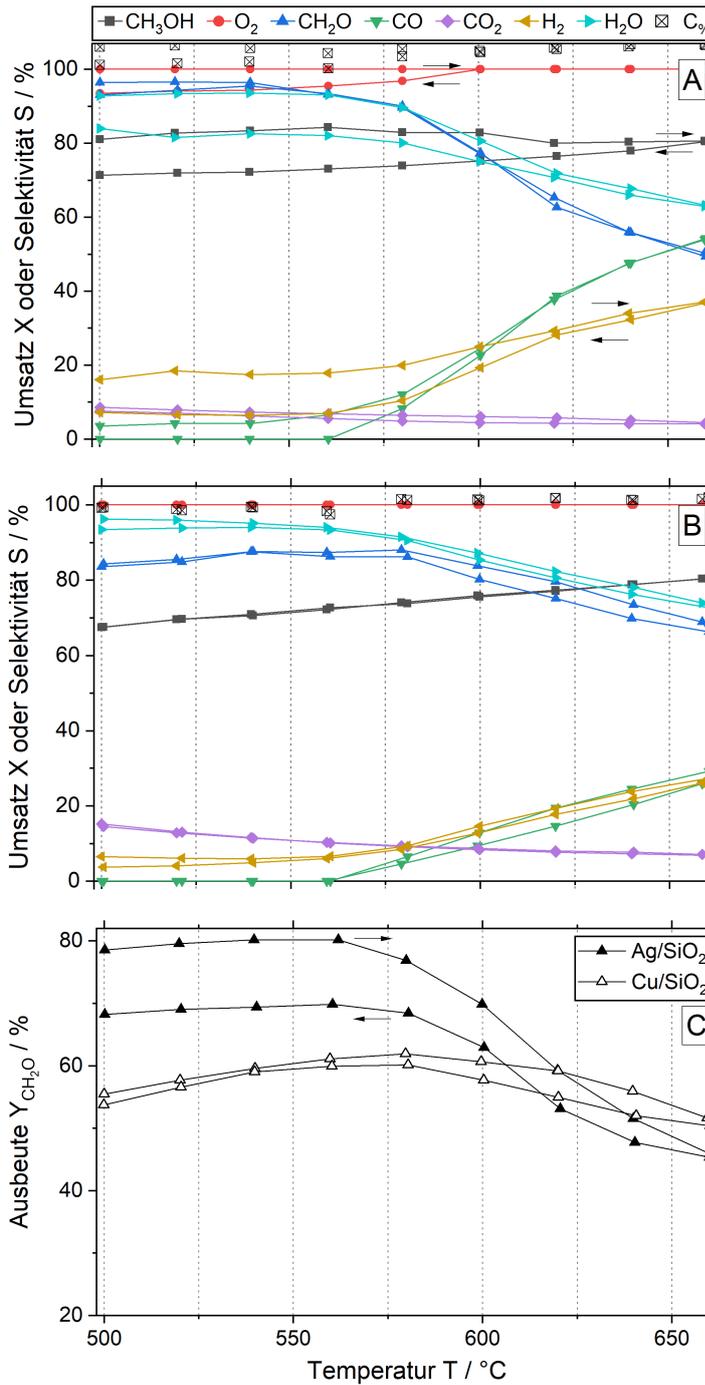


Abbildung 6.5.: Umsätze und Selektivitäten (A: Ag/SiO₂ mit $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$ und B: Cu/SiO₂ mit $w_{\text{Cu}} = 0,80\%$) sowie Formaldehyd-Ausbeuten (C) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,14\%$, $y_{\text{O}_2} = 0,95\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

mittelten CH_2O -Ausbeuten sind in Abbildung 6.5 (C) zusammenfassend dargestellt. Die an Ag/SiO_2 -Katalysatoren erzielten Ausbeuten sind generell höher als jene der Kupfersysteme. In Richtung steigender Temperaturen werden bis 560°C circa 80 % Ausbeute, hin zu niedrigeren Temperaturen etwa 70 % erreicht. Bei höheren Temperaturen bricht die Ausbeute aufgrund der Kohlenmonoxid-Bildung stark ein. An Cu/SiO_2 steigt die Ausbeute mit zunehmender Temperatur an und durchläuft bei 575°C ein Maximum um 62 %. Für höhere Reaktionstemperaturen geht die Ausbeute aufgrund des thermischen Zerfalls weniger stark zurück als für die Silberkatalysatoren. Zusammenfassend führt das stärkere Ausmaß an Folgeoxidationen (CO_2 -Bildung) an Cu/SiO_2 -Systemen zu einem zusätzlichen Rückgang der verfügbaren Sauerstoffmenge und damit effektiv zu niedrigeren Methanol-Umsätzen.

6.2.2. Einfluss des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses

Das molare Eduktverhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ wurde in einem Bereich von 1,6 bis 3,4 gezielt variiert. Zentrale Ergebnisse werden für einen Ag/SiO_2 -Katalysator in Abbildung 6.6 (A) und für einen Cu/SiO_2 -Katalysator in Abbildung 6.7 (A) dargestellt. Die erzielten modifizierten Formaldehyd-Ausbeuten sind für alle getesteten Katalysatoren in den Abbildungen 6.6 (B) und 6.7 (B) zusammengefasst.

Mit steigendem Eduktverhältnis nimmt der am Ag/SiO_2 -Katalysator beobachtete CH_3OH -Umsatz linear ab. Umgekehrt nimmt der O_2 -Umsatz leicht zu. Hierbei ist zu beachten, dass die absolut umgesetzte Stoffmenge an Methanol (siehe Anhang A.2.4, Abbildung A.19) für höhere Werte von $\dot{n}_{\text{MeOH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ trotzdem ansteigt. Die Selektivität zu CH_2O liegt nahezu konstant bei 85 %. Mit größeren relativen Mengen an Sauerstoff nimmt die CO_2 -Selektivität erkennbar zu. Die Bildung von CO zeigt keine Abhängigkeit vom molaren Verhältnis der Edukte. Erwartungsgemäß nehmen die modifizierten Formaldehyd-Ausbeuten mit sinkenden Werten des Verhältnisses zu. Darüber hinaus sind zwischen den Silberkatalysatoren deutliche Unterschiede bezüglich der erzielbaren Ausbeuten zu verzeichnen. Die Ausbeute des Zielprodukts nimmt tendenziell mit steigendem Massenanteil an Metall zu, was direkt auf eine Steigerung im entsprechenden Methanol-Umsatz zurückzuführen ist. Eine Zunahme der umgesetzten Menge an Sauerstoff allein, kann diese Beobachtung nicht erklären. Das Verhältnis zwischen der zusätzlich umgesetzten Menge an CH_3OH und O_2 ist, abhängig vom Wert des molaren Eduktverhältnisses, überstöchiometrisch (siehe Abbildung A.19).

Für eine Erhöhung von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ am Cu/SiO_2 -Katalysator lassen sich ähnliche Abhängigkeiten feststellen. Auch hier nimmt der Methanol-Umsatz mit steigendem Verhältnis ab, wobei die absolut umgesetzte Menge an Methanol ansteigt (siehe Abbildung A.19). Der O_2 -Umsatz ist vollständig. Die Abhängigkeit der Kohlendioxid-Selektivität vom Eduktverhältnis stimmt mit dem für den Silberkatalysator beobachteten Trend überein. Auch im Rahmen dieser Versuchsreihen wird am Kupferkatalysator in absoluten Zahlen mehr CO_2 gebildet.

Anders als für die Ag/SiO_2 -Systeme unterscheiden sich die Methanol-Umsätze für verschiedene Metallbeladungen des Cu/SiO_2 -Katalysators nicht signifikant. Entspre-

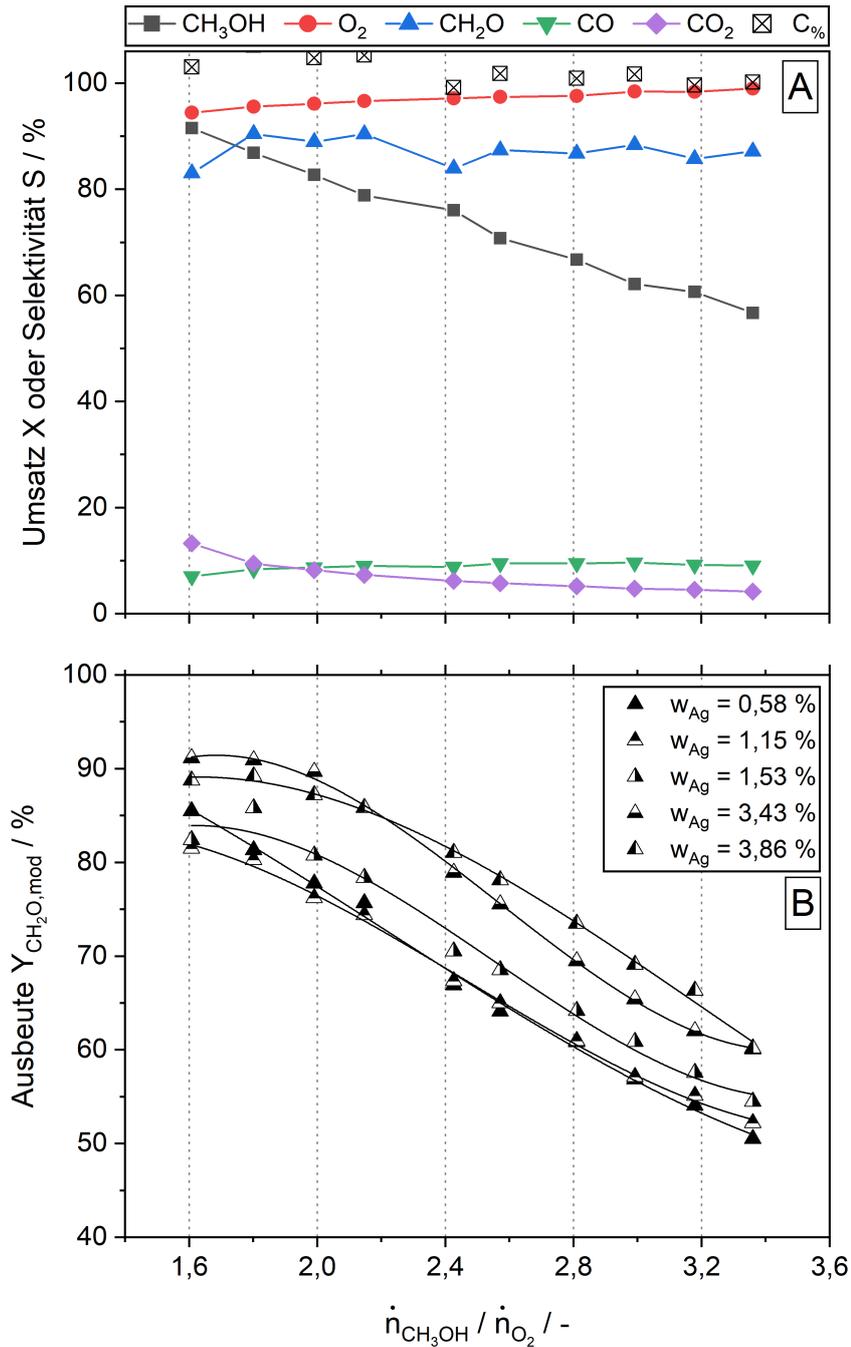


Abbildung 6.6.: Umsätze und Selektivitäten (A, Ag/SiO₂ mit $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$) und modifizierte Formaldehyd-Ausbeuten (B) als Funktion des molaren Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff im Eingangstrom. Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{O}_2} = 1,36\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

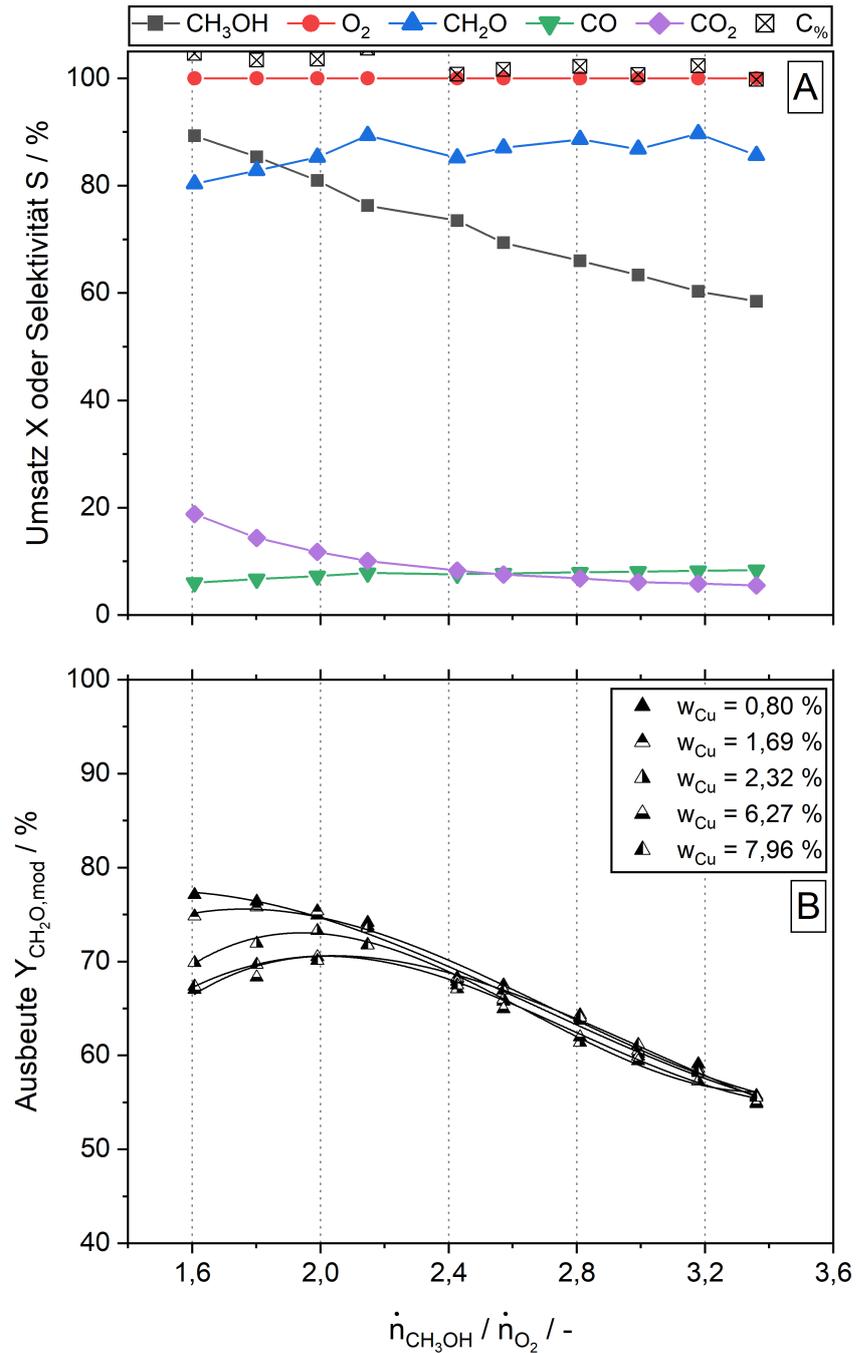


Abbildung 6.7.: Umsätze und Selektivitäten (A, Cu/SiO₂ mit $w_{\text{Cu}} = 0,80\%$) und modifizierte Formaldehyd-Ausbeuten (B) als Funktion des molaren Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff im Eingangstrom. Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{O}_2} = 1,36\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

chend sind die modifizierten Formaldehyd-Ausbeuten für alle Kupferkatalysatoren in einem weiten Bereich ($\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,2 \dots 3,4$) nahezu identisch (Abbildung 6.7 B). Für kleinere Werte des Verhältnisses zeigen sich deutlichere Unterschiede in der Ausbeute. So führt die Zunahme des Massenanteils an Kupfer in diesem Bereich zu einer vermehrten Bildung von Kohlendioxid (siehe Abbildung A.21). Die Selektivität zu und damit die Ausbeute an CH_2O sind entsprechend reduziert. Für den Kupferkatalysator mit $w_{\text{Cu}} = 7,96\%$ werden bei $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 1,6$ CO_2 -Selektivitäten von 33 % erreicht. Demgegenüber beträgt die entsprechende Selektivität für ein System mit $w_{\text{Cu}} = 0,80\%$ lediglich 19 %. Im Gegensatz zu den geträgerten Silberkatalysatoren führt eine Erhöhung des Metallgehalts der Cu/SiO_2 -Systeme nicht zu einer Verbesserung der Aktivität, sondern im Gegenteil zu einer weniger selektiven Reaktionsführung unter bestimmten Versuchsbedingungen. Die Partikelgröße der adsorbierten Spezies ändert sich für höhere Beladungen an Kupfer nicht signifikant (vergleiche die Ergebnisse der STEM-Analyse in Kapitel 6.1.2) und kommt daher als Ursache für die Veränderung der Aktivität mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in Frage.

6.2.3. Einfluss der Katalysatorbelastung

Auch an den synthetisierten geträgerten Katalysatoren wurde der Einfluss der Katalysatorbelastung untersucht. Da der Anteil an aktivem Metall gegenüber der Masse des Trägermaterials für die verwendeten Ag/SiO_2 - und Cu/SiO_2 -Systeme klein ist, wird im Vergleich zu Kapitel 5 eine alternative Definition dieser Größe verwendet. Die Belastung berechnet sich hier als Stoffmengenstrom an Methanol, welcher je Stoffmenge an Aktivmetall eingetragen wird ($\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/n_{\text{Ag}}$ oder $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/n_{\text{Cu}}$). Eine Variation findet für geträgerte Silberkatalysatoren in einem maximalen Bereich von 100 - 1200 $\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Ag}})$, für Kupferkatalysatoren zwischen 120 und 500 $\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}})$ statt. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Zusätzliche Resultate finden sind in Anhang A.2.4 (Abbildung A.22).

Für den Ag/SiO_2 -Katalysator (Abbildung 6.8 A) bleibt der Methanol-Umsatz über den gesamten Parameterbereich nahezu konstant. Der Umsatz an Sauerstoff ist ab 220 $\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Ag}})$ vollständig. Mit steigenden Belastungen nimmt das Ausmaß des thermischen Zerfalls zu. Die Selektivität zu CO steigt an, jene zu CH_2O sinkt entsprechend. Die CO_2 -Bildung wird durch Veränderungen der Katalysatorbelastung kaum beeinflusst. Diese qualitativen Abhängigkeiten konnten für alle geträgerten Silberkatalysatoren reproduziert werden (Anhang A.2.4). In allen Fällen ist sowohl der Methanol-Umsatz (Abbildung A.22 A), als auch die modifizierte Formaldehyd-Selektivität (Abbildung A.22 B) nahezu unabhängig von der Belastung. Der Massenanteil an Aktivmetall hat auch hier einen Einfluss auf die umgesetzte CH_3OH -Menge. Für Ag/SiO_2 -Systeme mit höherem Silbergehalt werden tendenziell höhere Umsätze und folglich Produktausbeuten erreicht (siehe auch Anhang A.2.4, Abbildung A.23). Auch in diesem Fall erfolgt die Zunahme des Methanol-Umsatzes unabhängig von der Menge an abreagiertem Sauerstoff. Der O_2 -Umsatz ist in der überwiegenden Mehrheit der betrachteten Fälle vollständig.

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

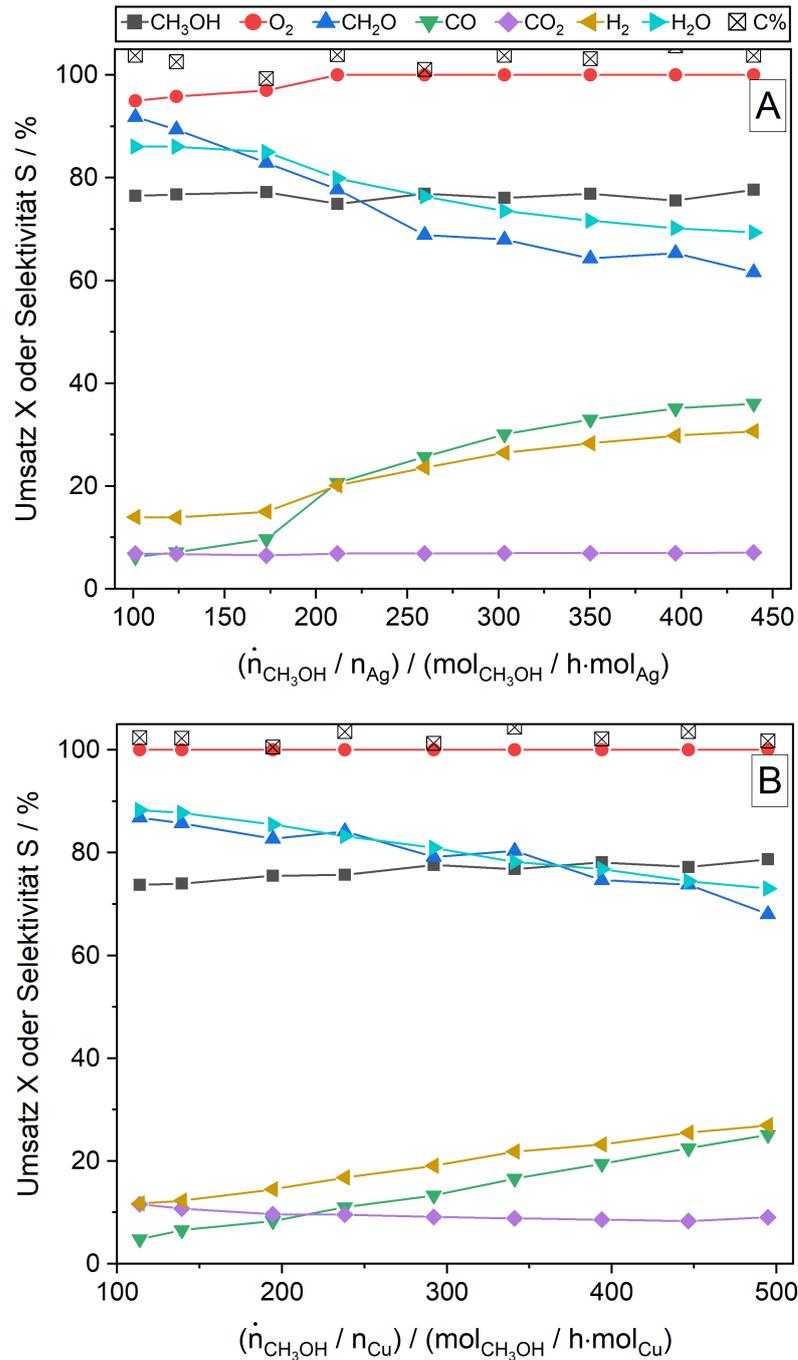


Abbildung 6.8.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Katalysatorbelastung für Ag/SiO₂- (A, $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (B, $w_{\text{Cu}} = 0,80\%$). Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,15 \dots 9,37\%$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,3$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Die Variation der Belastung am Kupferkatalysator (Abbildung 6.8 B) führt prinzipiell zu ähnlichen Abhängigkeiten. Der O₂-Umsatz ist stets vollständig und der CH₃OH-Umsatz nimmt mit steigender Belastung geringfügig zu. Auch hier ist der Rückgang der Selektivität zu Formaldehyd für höhere Werte von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/n_{\text{Ag}}$ an ein stärkeres Ausmaß des thermischen Zerfalls gekoppelt. Die CO₂-Selektivität nimmt mit steigender Belastung geringfügig ab. Im Gegensatz zu den Silber-basierten Systemen, wird keine klare Abhängigkeit des Umsatzes an Methanol (Abbildung A.22 C) und der modifizierten Formaldehyd-Ausbeute (Abbildung A.22 D) von der Metallbeladung der verschiedenen Kupferkatalysatoren beobachtet.

6.3. Langzeitaktivität

Um die Stabilität der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen beurteilen zu können, wurde die Aktivität über 72 Stunden beobachtet. Dabei kamen jene Versuchsbedingungen zum Einsatz, welche sich im Rahmen der Parameterstudien als ideal bezüglich der Vergleichbarkeit der Silber- und Kupfersysteme sowie der Ausbeuten an Formaldehyd erwiesen haben ($T = 575\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}}/\dot{V}_{\text{tot}} = 0,07\text{ g}\cdot\text{min}/\text{L}_\text{N}$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,0$). Die Umsätze und Selektivitäten sind für einen Ag/SiO₂- und einen Cu/SiO₂-Katalysator ($w_{\text{Ag}} = 1,53\%$, bzw. $w_{\text{Cu}} = 0,80\%$) in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Ergebnisse von Langzeitversuchen an weiteren Systemen ($w_{\text{Ag}} = 3,43\%$, bzw. $w_{\text{Cu}} = 6,27\%$) sowie eine Zusammenfassung der erzielten Formaldehyd-Ausbeuten sind in Anhang A.2.4 (Abbildung A.24) gegeben.

Keiner der Katalysatoren zeigt Anzeichen einer Deaktivierung über 72 h TOS. Die synthetisierten Katalysatoren sind daher, im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen, als stabil zu betrachten. Nach einer Induktionsphase von wenigen Stunden, werden weitestgehend konstante Umsätze und Selektivitäten erreicht. Eine Ausnahme bilden dabei die Selektivitäten zu H₂ und H₂O der Ag/SiO₂-Katalysatoren. Die Wasserstoff-Selektivität nimmt mit der Standzeit geringfügig aber stetig zu. Die in Kapitel 6.1.2 gezeigte Restrukturierung der geträgerten Katalysatoren erreicht folglich entweder einen stationären Zustand oder beeinflusst die katalytische Aktivität nicht. Am Silberkatalysator (Abbildung 6.9 A) werden Methanol-Umsätze und Formaldehyd-Selektivitäten von etwa 90 %, am Kupferkatalysator (Abbildung 6.9 B) von 83 % beziehungsweise 80 % erzielt.

Hinsichtlich der langfristig erreichten, modifizierten Ausbeute an CH₂O (Anhang A.2.4, Abbildung A.24 C) haben die unterschiedlichen Metallbeladungen der Ag/SiO₂-Katalysatoren keinen signifikanten Einfluss. Silberkatalysatoren mit $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$ und $w_{\text{Ag}} = 3,43\%$ erreichen Ausbeuten um 80 %. Für Cu/SiO₂ mit einem Massenanteil an Kupfer von 0,80 und 6,27 % werden nach 72 Stunden Ausbeuten von 69 beziehungsweise 66 % erreicht. Auch über eine Standzeit von 72 Stunden zeigen die untersuchten Kupferkatalysatoren eine geringere Aktivität im Vergleich zu den entsprechenden Silbersystemen. Mögliche Ursachen der beobachteten Unterschiede wurden anhand der vorangegangenen Parameterstudien ausführlich diskutiert.

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

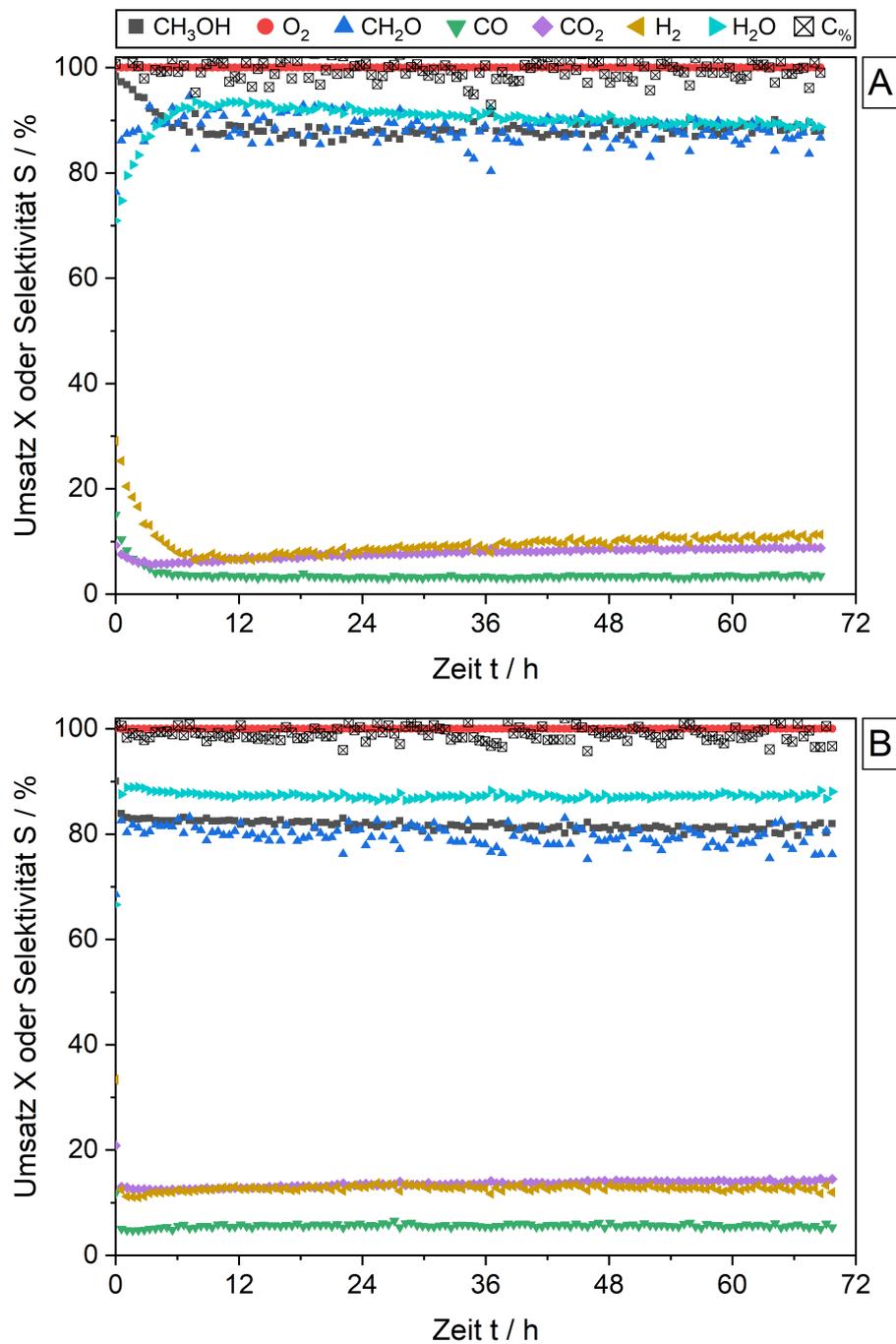


Abbildung 6.9.: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für Ag/SiO₂- (A, $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (B, $w_{\text{Cu}} = 0,80\%$). Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,07\text{ g}$, $T = 575\text{ °C}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,22\%$, $y_{\text{O}_2} = 1,13\%$.

6.4. Untersuchungen zur Wasserstoffbildung

Die experimentellen Untersuchungen der H_2 -Bildung an den geträgerten Katalysatoren, orientierten sich bezüglich der Vorgehensweise an den Studien der kompakten Silbersysteme (Kapitel 5.3). In diesem Zusammenhang wurde der Einfluss des Eduktverhältnisses im Eingangsstrom ($\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2}$) und der Katalysatorbelastung (\dot{n}_{CH_3OH}/n_{Ag} oder \dot{n}_{CH_3OH}/n_{Cu}) auf die modifizierte Selektivität des Koppelprodukts analysiert. Der Gehalt an aktivem Metall (w_{Ag} oder w_{Cu}) wurde als zusätzliche Einflussgröße auf die Bildung von Wasserstoff identifiziert, deren Effekt ebenfalls in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert wird.

6.4.1. Variation des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses

Eine grafische Darstellung der bei Variation von $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2}$ für die geträgerten Katalysatoren erzielten modifizierten Wasserstoff-Selektivitäten ist in Abbildung 6.10 (A: Ag/SiO₂, B: Cu/SiO₂) gegeben. Das molare Eduktverhältnis wurde in einem Bereich von 1,6 bis 3,4 durch Veränderung des Methanol-Anteils im Eingangsstrom variiert. Für alle getesteten Ag/SiO₂-Katalysatoren kann eine Zunahme der modifizierten Wasserstoff-Selektivität mit steigendem Eduktverhältnis festgestellt werden. Maxima der erzielten Selektivitäten liegen in einem Bereich von 2,8 bis 3,4 des Verhältnisses. Die Zunahme der Selektivität ist nicht auf einen Rückgang der produzierten Menge an Wasser, sondern auf eine Steigerung der absolut gebildeten Stoffmenge an Wasserstoff zurückzuführen (vergleiche zur Ergänzung Anhang A.2.4, Abbildung A.20).

Diese Beobachtung erlaubt zusätzliche Rückschlüsse bezüglich der Natur der in Kapitel 6.2.2 diskutierten und in Anhang A.2.4 (Abbildung A.19) grafisch dargestellten Zunahme der absolut umgesetzten Stoffmenge an Methanol für größere Werte von $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2}$. Da die Steigerung der umgesetzten CH₃OH-Menge nicht vollständig durch eine Erhöhung des O₂-Umsatzes erklärt werden kann, müssen solche Reaktionsschritte in stärkerem Ausmaß ablaufen, welche die Umsetzung von Methanol oder von Methanol abstammender Oberflächenspezies ohne die direkte Teilnahme von Sauerstoff erlauben. Nach dem derzeitigen Stand zum Reaktionsmechanismus (siehe Kapitel 2.2.3), kann eine stärkere Rolle des direkten (nicht-oxidativen) Zerfalls von Methoxy-Intermediaten (Gleichung (2.6)) oder/und eine Verschiebung der relativen Anteile der Sauerstoffspezies von O_α zu O_γ [82], und damit ein größeres Ausmaß der Reaktionen (2.18) und (2.19), diese experimentell beobachteten Abhängigkeiten erklären. Ein gleichzeitig beobachteter Rückgang der absolut gebildeten CO₂-Menge (Anhang A.2.4, Abbildung A.21 A) stützt diese These. Die oxidative Folgereaktion von Format-Intermediaten verläuft ausschließlich über O_α-Spezies. Da folglich weniger Sauerstoff für die Bildung von Kohlendioxid verbraucht wird, ist mit einer entsprechenden Erhöhung der produzierten Stoffmenge an Wasser zu rechnen. Tatsächlich nimmt der absolut gebildete Stoffmengenstrom an H₂O geringfügig zu. Relativ zur Erhöhung der gebildeten H₂-Menge ist dieser Anstieg jedoch gering.

Darüber hinaus werden für größere Beladungen der Katalysatoren mit Silber,

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

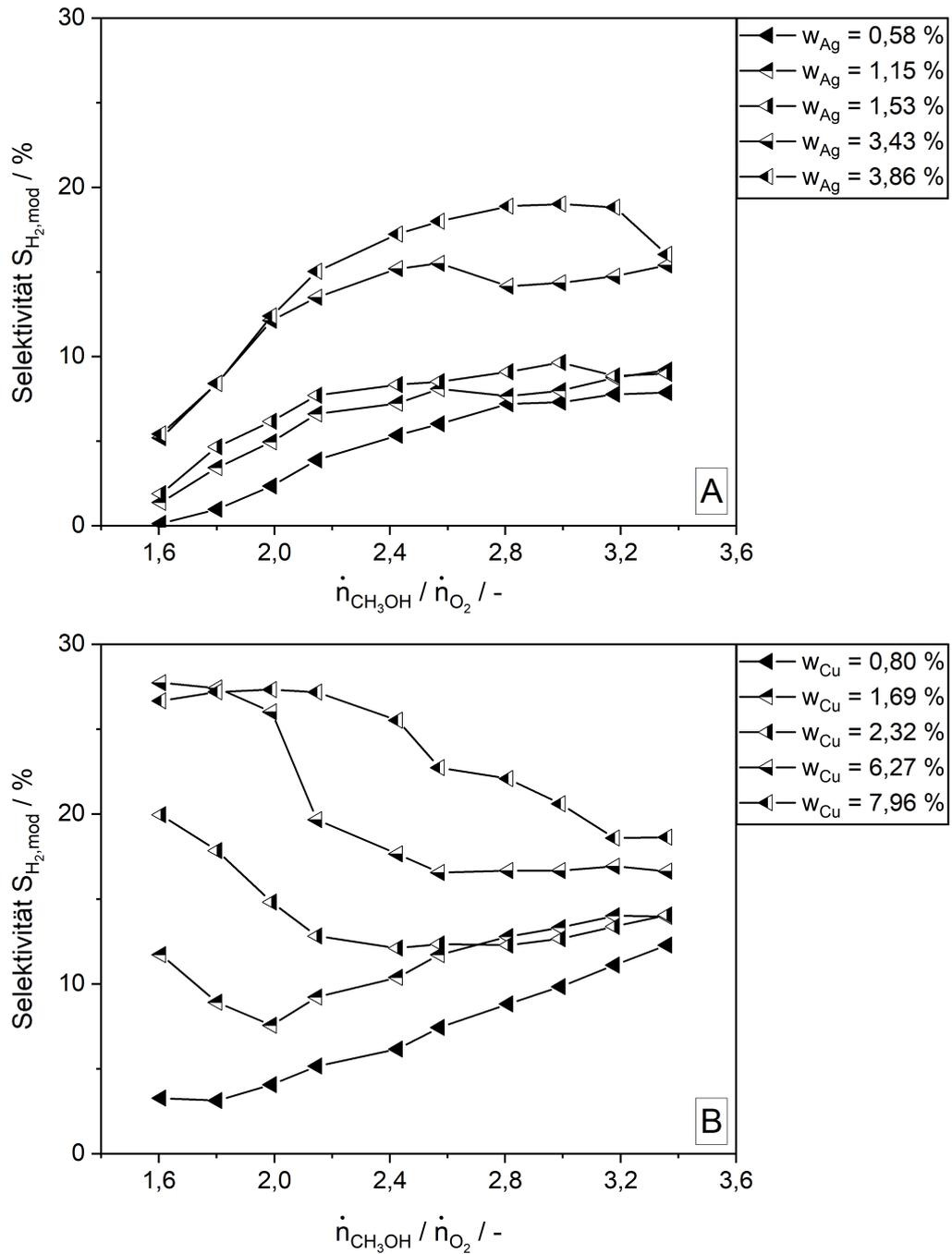


Abbildung 6.10.: Modifizierte H₂-Selektivität als Funktion des molaren Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff für Ag/SiO₂- (A) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (B). Versuchsbedingungen: $T = 575 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,04 \text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1 \text{ h}$, $y_{\text{O}_2} = 1,36 \%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

höhere Selektivitäten erreicht. Auch diese Tendenz kann nicht allein auf eine potentielle Steigerung des O_2 -Umsatzes zurückgeführt werden. Dieser ist für Systeme mit $w_{Ag} = 3,43\%$ und $w_{Ag} = 3,86\%$ stets vollständig, trotzdem unterscheiden sich die gebildeten Mengen an Wasserstoff signifikant. In diesem Zusammenhang kann ein Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößen nicht ausgeschlossen werden. Eine Vergrößerung der Partikelgröße mit der Beladung wurde für Katalysatoren mit Massenanteilen an Silber von 1,53 % und 3,43 % mittels STEM-Analysen (siehe Kapitel 6.1.2) nachgewiesen. Tendenziell ist (abhängig von den konkreten Präparationsbedingungen) für Systeme mit größerer Metallbeladung auch mit der Ausbildung größerer Partikel zu rechnen. Um eine definitive Aussage bezüglich des Einflusses der Partikelgröße auf die für Ag/SiO₂-Katalysatoren erreichbaren H₂-Selektivitäten treffen zu können, sind jedoch Modellkatalysatoren mit monodispersen Aktivmetallpartikeln erforderlich. In jedem Fall ist auch in diesem Zusammenhang mit einem stärkeren Ausmaß nicht-oxidativer Reaktionsschritte (Gleichung (2.6), (2.18) und (2.19)) zu rechnen, da die Steigerung der Wasserstoff-Selektivität für größere Gewichtsanteile an Silber ebenfalls mit einer Erhöhung der absolut umgesetzten Stoffmenge an Methanol einhergeht (Anhang A.2.4, Abbildung A.19).

Die Abhängigkeiten der H₂-Bildung vom molaren Eduktverhältnis sind für Cu/SiO₂-Systeme weniger eindeutig (Abbildung 6.10 B). Für den Kupferkatalysator mit der geringsten Metallbeladung lässt sich ein den Ag/SiO₂-Katalysatoren vergleichbarer Trend beobachten. Die modifizierte Wasserstoff-Selektivität nimmt für höhere Werte von $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2}$ deutlich zu. Dies geht einher mit einer Zunahme der absolut umgesetzten Alkohol-Menge (Anhang A.2.4, Abbildung A.19 B), einer Abnahme der absolut gebildeten Kohlendioxid- sowie einer Steigerung der Wassermenge (Anhang A.2.4, Abbildung A.21 B).

Mit steigendem Gewichtsanteil an Metall, werden auch an den getesteten Cu/SiO₂-Katalysatoren tendenziell höhere modifizierte Wasserstoff-Selektivitäten erreicht. Die Form der Abhängigkeit vom molaren Eduktverhältnis zeigt jedoch signifikante Unterschiede. Für Katalysatoren mit Massenanteilen von 1,69, 2,32 und 6,27 % an Kupfer sinkt die Selektivität zunächst bis $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2} \approx 2,5$ ab. Bei höheren Werten sind geringfügige Zunahmen zu verzeichnen. Für das System mit der höchsten Metallbeladung nimmt die Selektivität stetig mit zunehmendem Eduktverhältnis ab. Ein Blick auf die absolut gebildeten Stoffmengen der Produkte (Abbildung A.19 bis A.21, Anhang A.2.4) offenbart eine starke Überlagerung der Effekte für die Bildung von Wasserstoff, Wasser- und Kohlendioxid. Für alle Cu/SiO₂-Katalysatoren kann eine Zunahme der absolut umgesetzten Menge an Methanol festgestellt werden. Im Vergleich zu den Silberkatalysatoren ist der Einfluss der unterschiedlichen Metallbeladungen auf die Umsetzung geringer. Größere Gewichtsanteile an Kupfer führen bei niedrigen Eduktverhältnissen zur Produktion größerer CO₂- und kleinerer H₂O-Mengen (vergleiche Kapitel 6.2.2). Mit steigendem Verhältnis nimmt das Ausmaß der Kohlendioxid-Bildung ab, die produzierte Wassermenge nimmt zu und die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kupferkatalysatoren verringern sich.

Insgesamt werden an Cu/SiO₂- und Ag/SiO₂-Katalysatoren vergleichbar große Mengen an Wasserstoff produziert. Verglichen mit den Silberkatalysatoren, werden

6. Vergleichende Untersuchungen an Münzmetall-Katalysatoren in der oxidativen Methanol-Dehydrierung

für das Kupfersystem mit $w_{\text{Cu}} = 0,80\%$ identische qualitative Abhängigkeiten vom Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangsstrom gefunden. Dies deutet darauf hin, dass auch an Kupferoberflächen Reaktionen ähnlich Gleichung (2.15), (2.18) und (2.19) und/oder der direkte Zerfall von Methoxy-Spezies (Gleichung (2.6)) ablaufen können [78, 79, 83]. Im Gegensatz zu Silber-basierten Katalysatoren, scheint bei Reaktion an Kupfer die Produktion von CO_2 ebenfalls in bedeutendem Maß mit der Bildung von H_2 gekoppelt. Ein Ansatzpunkt könnte der Zerfall von Formate-Spezies (Gleichung (2.9)) unter Bildung von Kohlendioxid und Abstraktion eines Wasserstoffatoms darstellen. Das Ausmaß der Bildung von Kohlendioxid über diesen Reaktionspfad, könnte mit größeren verfügbaren Oberflächen an Kupfer zunehmen. Eine entsprechende Steigerung der Selektivität des Folgeprodukts für höhere Kupfergehalte der geträgerten Katalysatoren konnte nachgewiesen werden. Für detailliertere Rückschlüsse sind geträgerte Katalysatoren mit definierter Partikelgröße (oder Oberfläche) der aktiven Metallpartikel notwendig.

6.4.2. Variation der Katalysatorbelastung

Die Versuchsreihen an geträgerten Katalysatoren unter Variation der Katalysatorbelastung wurden ebenfalls hinsichtlich der erzielten modifizierten Wasserstoff-Selektivitäten ausgewertet. Eine grafische Darstellung der für Silber- und Kupferkatalysatoren erhaltenen Ergebnisse findet sich in Abbildung 6.11. Tendenziell werden mit zunehmender Belastung sowohl an Ag/SiO_2 als auch an Cu/SiO_2 geringere Werte der modifizierten H_2 -Selektivität beobachtet. Relativ betrachtet wird an Cu/SiO_2 bei hohen Belastungen mehr Wasserstoff gebildet als an den entsprechenden Silberkatalysatoren.

Auch hier ist eine Überlagerung mit dem Einfluss des Metallgehalts der Katalysatoren festzustellen. Abbildung A.23 (Anhang A.2.4) zeigt eindeutig, dass die modifizierte Wasserstoff-Selektivität für konstante Belastungen in guter Näherung linear mit steigenden Massenanteilen zunimmt. Diese Tendenz gilt für alle getesteten Münzmetallsysteme, wobei die absolute Zunahme der Selektivität für Ag/SiO_2 -Katalysatoren größer ausfällt. Auch in diesem Fall korreliert die Zunahme der H_2 -Bildung mit einer Steigerung des Umsatzgrads an Alkohol. Dieser Zusammenhang wurde für Ag/SiO_2 -Systeme bereits in Kapitel 6.2.2 festgestellt und konnte in einem geringeren Ausmaß hier auch für Kupfersysteme nachgewiesen werden. Potentielle Veränderungen der Reaktions- und Transportprozesse in der katalytischen Gesamtreaktion, welche den Einfluss der Metallbeladung erklären, wurden bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der absolut verfügbaren Menge an Kupfer und Silber in verschiedenen Versuchsreihen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen nachgewiesen wurde.

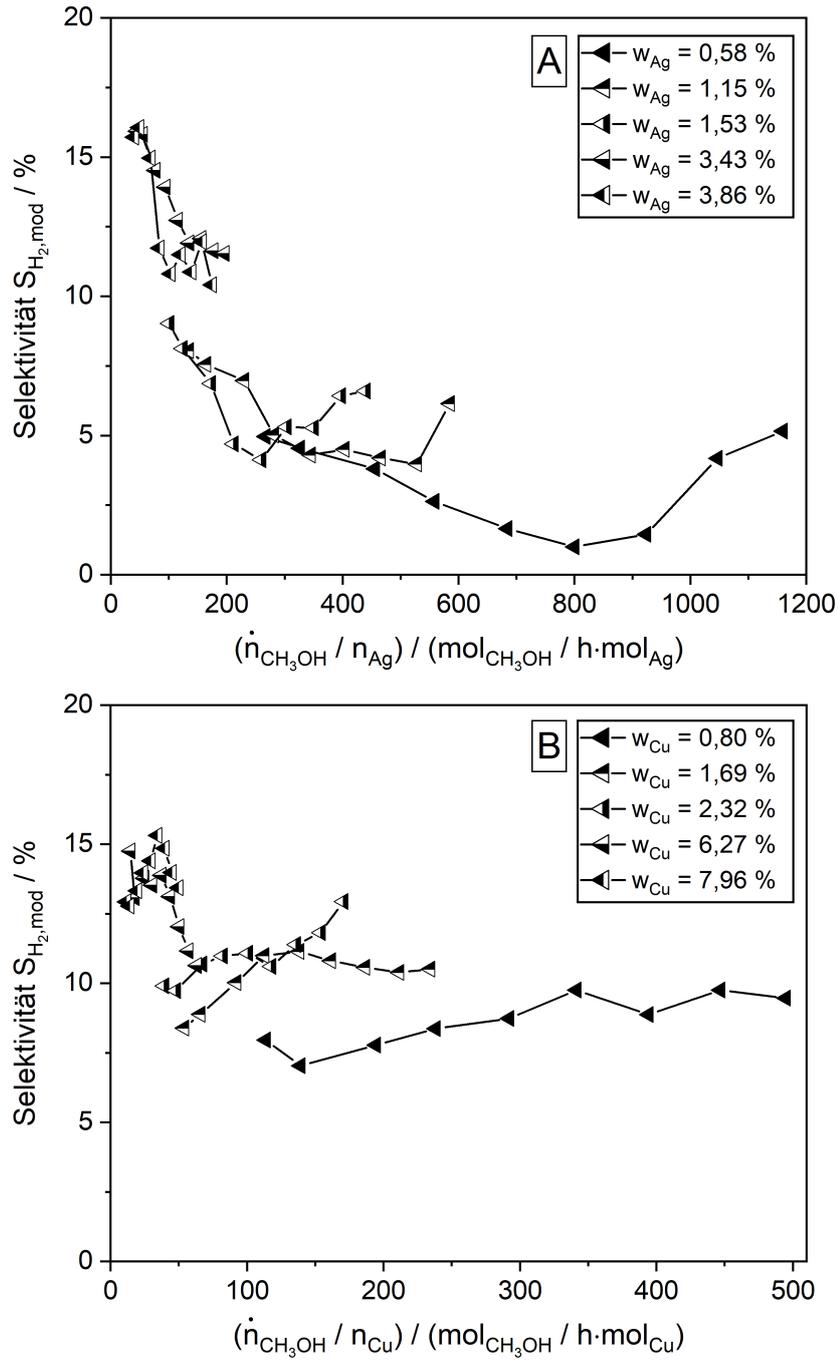


Abbildung 6.11.: Modifizierte H_2 -Selektivität als Funktion der Katalysatorbelastung für Ag/SiO_2 (A) und Cu/SiO_2 (B). Versuchsbedingungen: $T = 575 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{Kat} = 0,04 \text{ g}$, $\dot{V}_{tot} = 1,0 \text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1 \text{ h}$, $y_{CH_3OH} = 2,15 \dots 9,37 \%$, $\dot{n}_{CH_3OH}/\dot{n}_{O_2} = 2,3$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

6.5. Vergleich der Aktivität von kompakten und geträgerten Silberkatalysatoren

Die für die geträgerten und kompakten Silbersysteme festgestellten Unterschiede und Gemeinsamkeiten sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Die temperaturabhängige Aktivität beider Systeme stimmt gut überein. Das Produktspektrum ist identisch. Unterschiede im Ausmaß des thermischen Zerfalls von Formaldehyd, können auf die deutlichen Differenzen in der absolut verfügbaren Menge an Silber und entsprechend lokal erhöhte Oberflächentemperaturen (sogenannte Hotspots [5]) zurückgeführt werden. Eine quantitative Gegenüberstellung gestaltet sich hier schwierig. Im Vergleich zum kompakten Katalysator, findet am Ag/SiO₂-System keine Steigerung des CH₃OH-Umsatzes mit höheren Belastungen des Katalysators statt. Aufgrund der absolut deutlich geringeren Menge an Silber, wird die Belastung bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen zu weit größeren Werten variiert, welche für den kompakten Katalysator nicht erreicht werden. Die qualitative Abhängigkeit der Aktivität vom molaren Eduktverhältnis ist für beide Katalysatorformen gleich. Die Steigerung der gebildeten Menge an CO₂ mit abnehmenden Werten von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$, fällt für den geträgerten Katalysator geringer aus. Ein eindeutiges Maximum der Ausbeute des Zielprodukts tritt nicht auf.

Die im Rahmen der Langzeitversuche identifizierten Umsätze und Selektivitäten unterscheiden sich nicht signifikant. Am kompakten Katalysator werden Methanol-Umsätze und Formaldehyd-Selektivitäten von 92 % und 89 %, für das Ag/SiO₂-System von 88 % und 87 % erreicht.

Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen werden am kompakten Silberkatalysator höhere modifizierte H₂-Selektivitäten erreicht als am geträgerten System. Die am Ag/SiO₂-Katalysator gebildete Menge an Wasserstoff nimmt mit der Metallbelastung signifikant zu. Eine Verbindung zwischen der Metallmenge und der verfügbaren Kapazität zur Aufnahme von O_β-Spezies im Untergrund („Sauerstoffreservoir“ [23], vergleiche Kapitel 2.2.3) ist denkbar. Da die Bildung von O_γ und damit die Möglichkeit zur Rekombination unter Bildung von Wasserstoffspezies (Gleichung (2.18) und (2.19)) von der verfügbaren Menge an O_β abhängt, könnte dies eine mögliche Erklärung der herausgearbeiteten Zusammenhänge darstellen.

6.6. Zusammenfassung

Durch die Abscheidung von Silber- und Kupferaminkomplexen auf SiO₂-Trägermaterialien mittels SEA, konnten Katalysatorsysteme bestehend aus fein verteilten Metallspezies mit Durchmessern im unteren Nanometerbereich erhalten werden. Bei gleichen Präparationsbedingungen führt die Adsorption von Kupferspezies zu kleineren Partikelgrößen. Mittels STEM-Analyse konnte eine Erhöhung des mittleren Partikeldurchmessers unter Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden. Diese Vergrößerung fällt für Ag/SiO₂-Katalysatoren stärker aus. Es ist davon auszugehen, dass die Restrukturierung der metallischen Phase unter Reaktionsbedingungen

einen stationären Zustand erreicht, da keine zeitabhängige Deaktivierung auftritt. Alle untersuchten Systeme zeigen konstante Aktivitäten über 72 h TOS.

In experimentellen Parameterstudien wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur, der Katalysatorbelastung sowie des molaren Eduktverhältnisses im Eingangstrom untersucht. Die synthetisierten Ag/SiO₂-Katalysatoren zeigten, im Vergleich zum kompakten Katalysator, qualitativ und quantitativ ähnliche Aktivitäten in der oxidativen Methanol-Dehydrierung. Die bestehenden Unterschiede bezüglich des für die Reaktion verfügbaren Massenanteils an Metall (w_{Ag}) scheinen sich direkt auf das Ausmaß von Reaktionen im Silbervolumen auszuwirken. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wird am kompakten Katalysator mehr Wasserstoff gebildet. Mit zunehmendem Metallgehalt konnte für die geträgerten Katalysatoren eine parallele Erhöhung des CH₃OH-Umsatzes und der H₂-Selektivität nachgewiesen werden. Dieser Zusammenhang wurde bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen reproduziert.

Das an Cu/SiO₂-Katalysatoren erhaltene Produktspektrum ist mit jenen der Silbersysteme identisch. An Kupfer wird im Verhältnis ein größerer Anteil des eingetragenen Sauerstoffs für die Bildung von Kohlendioxid verbraucht, was geringere Umsatzgrade an Methanol zur Folge hat. Stärkere Wechselwirkungen zwischen der Kupferoberfläche und an der Reaktion teilnehmender Spezies wurden als eine mögliche Erklärung diskutiert. Die absolut an geträgerten Silber- und Kupfersystemen gebildete Menge an H₂ ist vergleichbar groß. Auch an Kupfer kann von entsprechenden Reaktionsmechanismen (Gleichung (2.15), (2.18) und (2.19)) ausgegangen werden, welche die Bildung molekularen Wasserstoffs ermöglichen. Darüber hinaus scheint die Produktion von H₂ an Cu/SiO₂-Katalysatoren auch stärker mit der Bildung von CO₂ (Gleichung (2.9)) gekoppelt, was zu spezifischen Unterschieden in der katalytischen Aktivität zwischen Kupfer- und Silberoberflächen führt.

Insgesamt liefern die vorgestellten Untersuchungen eine detaillierte Grundlage zur relativen Beurteilung der Leistung von Silber- und Kupferspezies in der oxidativen Dehydrierung von Methanol unter industrienahen Bedingungen. Anhand neuer Erkenntnisse zu den relativen Abhängigkeiten der katalytischen Aktivität, kann schlüssig für eine Überlegenheit von Silber- gegenüber Kupferkatalysatoren in der Zielreaktion argumentiert werden.

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

Titandioxid (TiO_2) kommt in zahlreichen industriellen Prozessen zur Anwendung und ist insbesondere bei der Herstellung von Verbrauchsgütern ein unverzichtbares Additiv. Seine hervorragenden optischen Eigenschaften machen das Oxid zu einem idealen Pigment, welches beispielsweise in der Produktion von Kunststoffen [84], Farben [85] und Beschichtungen [86] verwendet wird. Darüber hinaus wird die exzellente photokatalytische Aktivität von Titandioxid in zahlreichen Applikationen genutzt [87–103]. Trotz seiner weit verbreiteten Verwendung als Photokatalysator und Trägermaterial zur Fixierung von Katalysatorpartikeln [82,104–111], ist die Zahl der thermochemischen, katalytischen Prozesse, in welchen TiO_2 als aktives Material eingesetzt wird, relativ gering. Titandioxid wird beispielsweise in der oxidativen Dehydrierung von Ethylacetat [112], der Dehydratisierung von Alkoholen [113] und der Behandlung von Abgasen [104] und pharmazeutischen Verbindungen [114] als Katalysator eingesetzt.

Im vorliegenden Kapitel wird die katalytische Aktivität von TiO_2 in der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd untersucht. Dabei wird im Rahmen von Parameterstudien zunächst der Einfluss charakteristischer, experimenteller Größen auf die Aktivität unterschiedlicher Titandioxid-Materialien herausgearbeitet. Anschließend wird die zeitabhängige Stabilität der Systeme unter Reaktionsbedingungen analysiert. Deaktivierungserscheinungen werden mit Hilfe von aussagekräftigen Charakterisierungsmethoden untersucht. Darauf aufbauend werden Maßnahmen zur Rezyklisierung des Katalysators erprobt. Abschließend wird anhand der gewonnenen Erkenntnisse ein formales Reaktionsschema der oxidativen Umsetzung von Methanol an Titandioxid vorgeschlagen.

7.1. Verwendete Katalysatormaterialien

Als Katalysatoren wurden zwei unterschiedliche TiO_2 -Systeme verwendet. Aeroxide P25 (Lieferant: Acros Organics) zeichnet sich durch einen vergleichsweise hohen Gehalt der TiO_2 -Phase Anatas aus und wird häufig als Trägermaterial in der Katalysatorsynthese angewandt. Ein Teil der Ergebnisse zum P25-Katalysator wurde vom Autor der vorliegenden Arbeit in einer aktuellen Publikation beschrieben [115]. Das Rohmaterial wurde durch Pressen (Presskraft: 5 t/m^2) und Sieben in unterschiedliche Korngrößenfraktionen aufgetrennt. Tabelle 7.1 zeigt die verwendeten Fraktionen, sowie die mittels Röntgendiffraktometrie (zur Vorgehensweise siehe Anhang A.1.2) bestimmten Phasenzusammensetzungen. Gemittelt ergibt sich ein Stoffmengenan-

Tabelle 7.1.: Verwendete Korngrößenfraktionen und Phasenzusammensetzungen des P25-Katalysators.

Bezeichnung	$d_P/\mu\text{m}$	$x_{\text{Anatas}}/\%$	$x_{\text{Rutil}}/\%$
Δd_1	200-300	79	21
Δd_2	300-400	81	19
Δd_3	400-500	79	21
Δd_4	500-600	79	21

teil an Anatas von 80 %. Für das TiO_2 -Rohmaterial wurde mittels N_2 -Physisorption eine spezifische Oberfläche von $47,1 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen. Beide Größen liegen in einem für P25-Materialien üblichen Bereich [116].

Zusätzlich zum P25-Katalysator wurden Untersuchungen an reinem Rutil (Lieferant: abcr) durchgeführt, wobei nur eine Fraktion von 200-300 μm zur Verfügung stand. Aufgrund der deutlich höheren Dichte von Rutil gegenüber Anatas, fällt die spezifische Oberfläche dieses Katalysators geringer aus. Mittels Krypton-Physisorption wurde A_{BET} zu $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.

Zur Erzeugung von substöchiometrischen Titanoxiden wurde Titanhydrid (TiH_2 , Lieferant: Sigma Aldrich) als Vorläufermaterial gewählt.

7.2. Parameterstudien am P25- und Rutil-Katalysator

Eine grundlegende Einordnung der Aktivität des P25-Katalysators in der oxidativen Umsetzung von Methanol erfolgte durch Variation der Reaktionstemperatur, der Verweilzeit und des molaren Verhältnisses $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangsstrom. Für den Rutil-Katalysator wurde auf eine experimentelle Untersuchung der Verweilzeitabhängigkeit verzichtet. Jeder dargestellte Datenpunkt der Parametervariationen entspricht dabei dem Mittelwert einer Vierfachbestimmung an frischem Katalysator nach einer Stunde Standzeit unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen.

Vor den eigentlichen katalytischen Testungen wurde am P25-Katalysator exemplarisch auf interne und externe Massentransferlimitierungen getestet [65]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Anhang A.2.2 dargestellt. Externe Stofftransportlimitierungen konnten für die gegebenen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Im angewandten Volumenstrombereich (0,8 bis 1,4 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$) wurden konstante Umsätze an Methanol erzielt. Für Partikelgrößen ab 400 μm wurde ein Rückgang des entsprechenden Umsatzes und folglich der Einfluss interner Massentransferlimitierungen festgestellt. Daher wurden grundsätzlich nur Fraktionen kleiner als 400 μm verwendet, außer in Experimenten, in denen ein direkter (qualitativer) Vergleich unterschiedlicher Partikelgrößen notwendig war.

7.2.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur wurde für den P25- und den Rutil-Katalysator in einem Bereich von 500 bis 650 °C variiert. Abbildung 7.1 stellt die temperaturabhängige Aktivität der beiden Systeme grafisch dar.

Als Reaktionsprodukte treten an beiden Systemen Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Dimethylether, Wasserstoff und Wasser auf. Am P25-Katalysator nimmt der Methanol- und der Sauerstoff-Umsatz nahezu linear mit steigender Temperatur zu. Zwischen 500 und 650 °C werden Steigerungen des Umsatzes von 40 % auf 70 % für CH₃OH und von 50 % auf nahezu 100 % für O₂ beobachtet. Hauptprodukt der Reaktion ist CH₂O mit Selektivitäten von bis zu 75 % zwischen 550 °C und 600 °C. Die Selektivität zu CO nimmt bis 600 °C leicht zu (13 %) und zeigt bei höheren Temperaturen einen nicht-linearen Anstieg. Diesbezüglich unterscheidet sich die temperaturabhängige Aktivität von P25 klar von derjenigen der Silberkatalysatoren. An polykristallinem Silber wird CO nicht katalytisch gebildet und tritt ausschließlich durch den thermischen Zerfall von Formaldehyd in der Gasphase oberhalb von 600 °C auf [42, 44, 52]. Die beobachtete Abhängigkeit deutet darauf hin, dass Kohlenmonoxid an TiO₂ über den gesamten Temperaturbereich hinweg katalytisch gebildet wird. Oberhalb von 600 °C sorgt der thermische Zerfall von CH₂O in der Gasphase für einen zusätzlichen Anstieg der CO-Selektivität, was durch die parallele Zunahme der H₂-Selektivität weiter verdeutlicht wird. Kohlendioxid tritt mit einer nahezu konstanten Selektivität um 5 % auf, was einen weiteren Unterschied zum Silberverfahren darstellt. Dort ist CO₂ das wesentliche Nebenprodukt, dessen Selektivität von 20 % bei 500 °C auf Werte unterhalb von 10 % bei 650 °C abnimmt [4, 6, 14]. Die Selektivität zu Dimethylether geht mit steigender Temperatur zurück, wobei bei 500 °C Werte um 20 % erreicht werden. Die H₂-Bildung scheint in erster Linie an die Produktion von CO gekoppelt. Wasser ist das primäre nicht-kohlenstoffhaltige Produkt.

Am Rutil-Katalysator nehmen der CH₃OH- und der O₂-Umsatz im Bereich von 500 bis 575 °C stark, bei höheren Temperaturen nur noch geringfügig zu. Im Vergleich zum P25-System werden höhere maximale Methanol-Umsätze und Formaldehyd-Selektivitäten (beide um 80 %) erzielt. Die Temperaturabhängigkeit und das Ausmaß der CO-Bildung gleichen derjenigen am P25-Katalysator. Auch am Rutil-Material wird Kohlenmonoxid katalytisch gebildet. Demgegenüber werden lediglich Spuren von CO₂ beobachtet. Die Selektivität zu CH₃OCH₃ nimmt mit steigender Temperatur ab, wobei das Nebenprodukt bereits ab 600 °C nicht mehr zu detektieren ist.

Bezüglich der erzielbaren CH₂O-Ausbeute kann für den P25- und den Rutil-Katalysator eine ideale Reaktionstemperatur von 600 °C festgehalten werden.

7.2.2. Einfluss der Verweilzeit

Eine gezielte Veränderung der modifizierten Verweilzeit am P25-Katalysator wurde durch Variation der Einwaage (m_{Kat}) und des Gesamtvolumenstroms (\dot{V}_{tot}) erreicht. In Abbildung 7.2 sind die Ergebnisse dieser Parameterstudie zusammengefasst. Wie

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

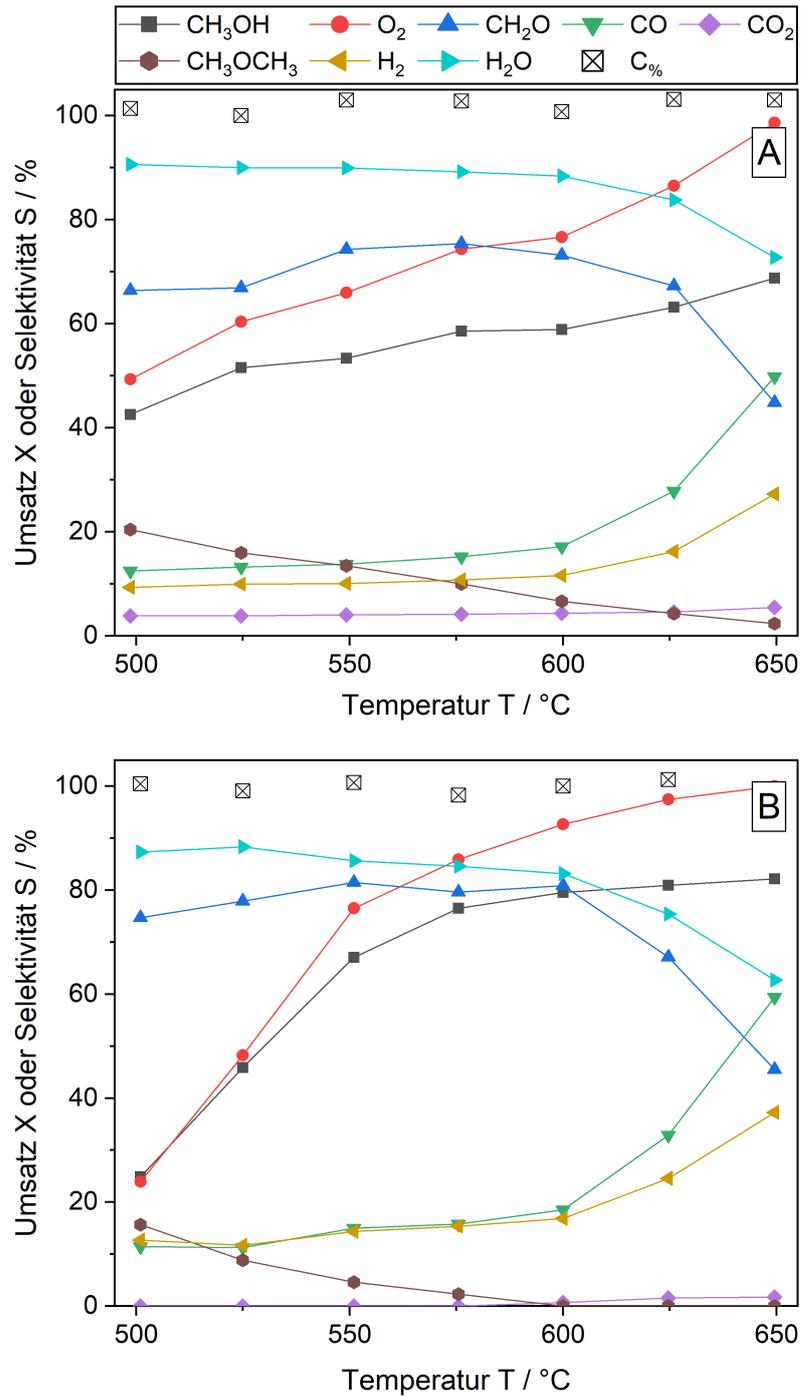


Abbildung 7.1.: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur am P25- (A) und am Rutil-Katalysator (B). Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,06 \text{ g}$ (A) bzw. $0,3 \text{ g}$ (B), $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1 \text{ h}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,15 \%$, $y_{\text{O}_2} = 0,93 \%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

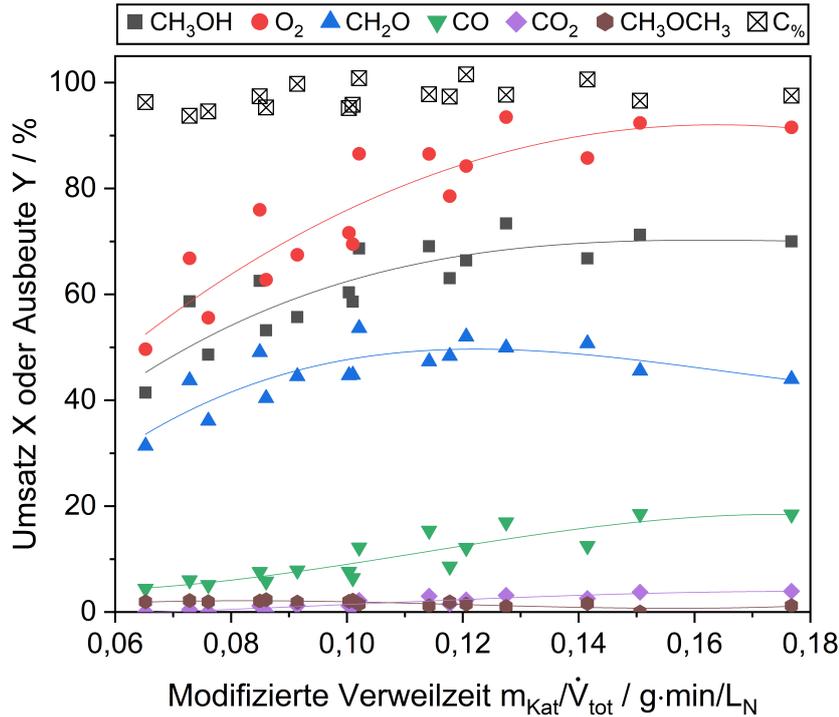


Abbildung 7.2.: Umsätze und Ausbeuten in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit am P25-Katalysator. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,08 \dots 0,14\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 0,8 \dots 1,4\text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,70\%$, $y_{\text{O}_2} = 1,14\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

zu erwarten nimmt sowohl der Methanol- als auch der Sauerstoff-Umsatz mit steigender Verweilzeit zu. Oberhalb von $0,14\text{ g}\cdot\text{min}/\text{L}_N$ bleiben die Umsätze nahezu konstant. Anfänglich steigt die CH_2O -Ausbeute parallel zu den Umsätzen an und durchläuft bei $0,12\text{ g}\cdot\text{min}/\text{L}_N$ ein Maximum. Bei längeren Verweilzeiten ist die gebildete Menge an Nebenprodukten (CO , CO_2) erhöht, was zu geringeren Ausbeuten des Zielprodukts führt. Mit dem Ziel einer möglichst hohen Ausbeute an Formaldehyd, kann eine modifizierte Verweilzeit von $0,12\text{ g}\cdot\text{min}/\text{L}_N$ für den P25-Katalysator als optimal angegeben werden. Dieser Wert wird ebenfalls für die Optimierung der Versuchsbedingungen am Rutil-Katalysator angewandt.

7.2.3. Einfluss des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses

Auch bei der TiO_2 -katalysierten Umsetzung von Methanol und Sauerstoff ist damit zu rechnen, dass das Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangsstrom einen wesentlichen Einflussfaktor darstellt. Unterschiedliche Verhältnisse von Methanol und Sauerstoff wurden in den Versuchsreihen an P25 und Rutil durch Variation des CH_3OH -Anteils erreicht. Die Ergebnisse dieser Parameterstudien sind in Abbildung 7.3 dargestellt.

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

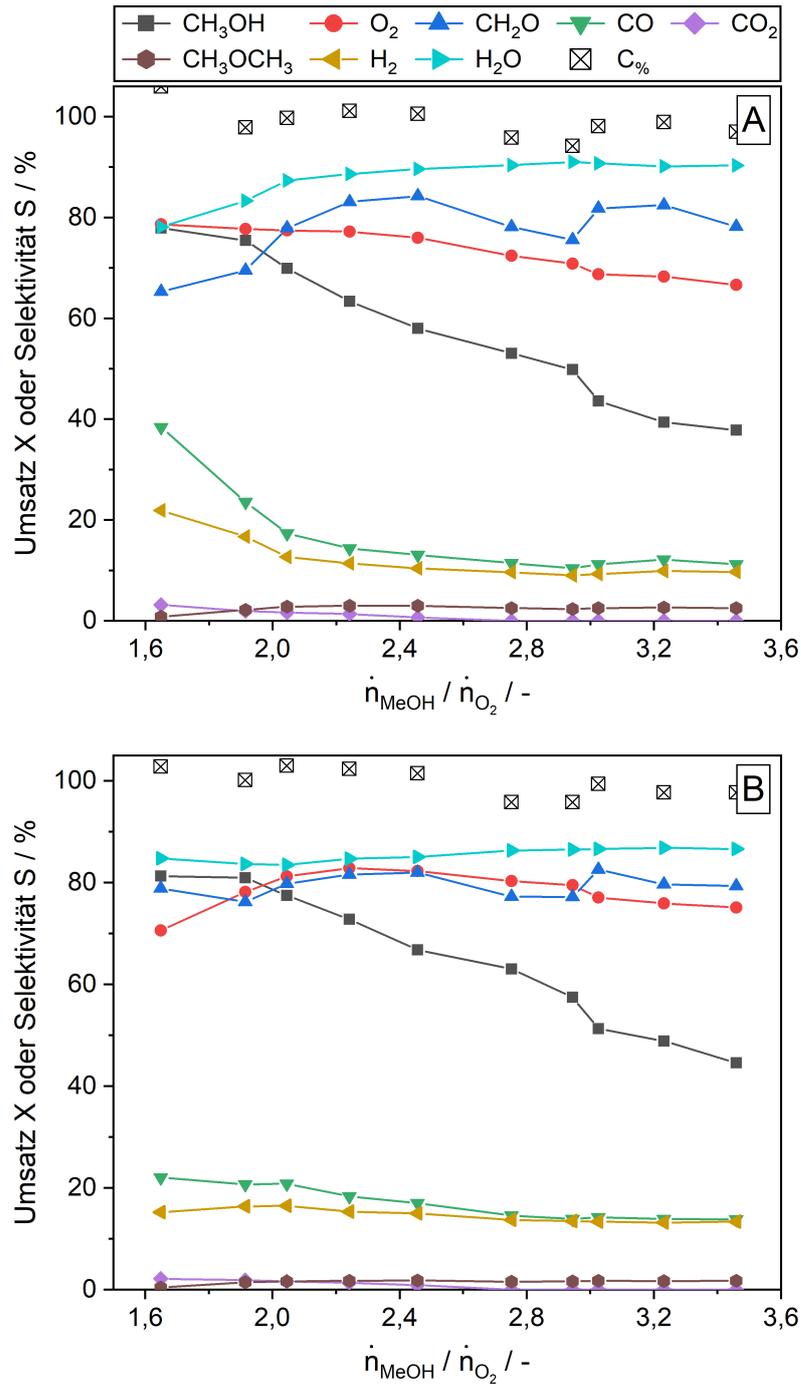


Abbildung 7.3.: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit des molaren Eduktverhältnisses für den P25- (A) und den Rutil-Katalysator (B). Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,06\text{ g}$ (P25) bzw. $0,3\text{ g}$ (Rutil), $d_{\text{P}} = 200\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{O}_2} = 1,32\text{ }\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Am P25-Katalysator nimmt der Methanol-Umsatz mit steigendem Eduktverhältnis ab. Eine parallele Abnahme des O₂-Umsatzes ist erkennbar, fällt aber im Vergleich geringer aus. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu den betrachteten polykristallinen Silbersystemen und geträgerten Münzmetallkatalysatoren dar, für welche keine Abhängigkeit des Umsatzes an Sauerstoff vom Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ festgestellt werden konnte. Die CH₂O-Selektivität nimmt für größere Eduktverhältnisse tendenziell zu. Die entsprechende Ausbeute durchläuft nahe $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2$ ein Maximum und nimmt für größere Verhältnisse parallel zum CH₃OH-Umsatz ab (siehe Anhang A.2.5, Abbildung A.25). Maxima der Formaldehyd-Ausbeute bei Werten des Verhältnisses um 2,0 konnten für unterschiedliche Korngrößenfraktionen an P25 reproduziert werden. Die Selektivität zu Kohlenmonoxid geht mit größeren Verhältnissen stark zurück. Für CO₂ ist die gleiche Abhängigkeit festzustellen, wobei oberhalb von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,4$ keine CO₂-Bildung mehr auftritt. Diese Beobachtungen stützen die Annahme, dass CO an Titandioxid katalytisch gebildet wird. Ist Kohlenmonoxid ausschließlich Produkt von homogenen Gasphasenreaktionen, wie in der Silber-katalysierten Reaktion (vergleiche Kapitel 6), so wird die CO-Bildung durch Variationen des molaren Eduktverhältnisses nicht beeinflusst. Die Selektivität zu CH₃OCH₃ liegt über den gesamten Parameterbereich auf einem konstant niedrigem Niveau. Die Selektivität zu Wasserstoff geht mit steigenden Verhältnissen zurück, was die mechanistischen Unterschiede zwischen der an Titandioxid und der an Silber katalysierten Reaktion verdeutlicht.

Am Rutil-Katalysator (Abbildung 7.3 B) können im Wesentlichen die gleichen Abhängigkeiten beobachtet werden. Im Vergleich zum P25-Katalysator, steigt der O₂-Umsatz zwischen Verhältnissen von 1,6 und 2,2 zunächst an, zeigt aber bei höheren Werten einen ähnlichen Rückgang. Ein eindeutiges Maximum der CH₂O-Ausbeute kann an Rutil nicht festgestellt werden (siehe Anhang A.2.5, Abbildung A.25). Stattdessen ist die Ausbeute des Zielprodukts in einem Bereich des Verhältnisses von 1,6 bis 2,2 nahezu konstant und nimmt für höhere Werte in einer vergleichbaren Weise ab. Die Bildung der Nebenprodukte CO, CO₂ und CH₃OCH₃ wird mit zunehmendem Methanol-Überschuss ebenfalls unterdrückt.

Basierend auf den maximal erreichten Formaldehyd-Ausbeuten wird für alle weiterführenden Versuche am P25- und am Rutil-Katalysator unter optimierten Reaktionsbedingungen ein molares Eduktverhältnis von 2,0 zu Grunde gelegt.

7.3. Langzeitaktivität

Die Stabilität der TiO₂-Katalysatoren wurde in Standzeitversuchen (24, 48 und 72 h TOS) bei optimierten Reaktionsbedingungen ($T = 600\text{ °C}$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,0$, $m_{\text{Kat}}/\dot{V}_{\text{tot}} = 0,12\text{ min}\cdot\text{g}/\text{L}_{\text{N}}$) untersucht. Die Ergebnisse für $TOS = 72\text{ h}$ sind in Abbildung 7.4 für den P25- (A) und den Rutil-Katalysator (B) gezeigt. Die Aktivitäten für die übrigen Standzeiten können Anhang A.2.5 (Abbildung A.28) entnommen werden.

Die Deaktivierung des P25-Katalysators ist offensichtlich. Während einer Versuchszeit von 72 h, sinkt der Methanol-Umsatz von 90 % auf 60 % und der Sauerstoff-

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

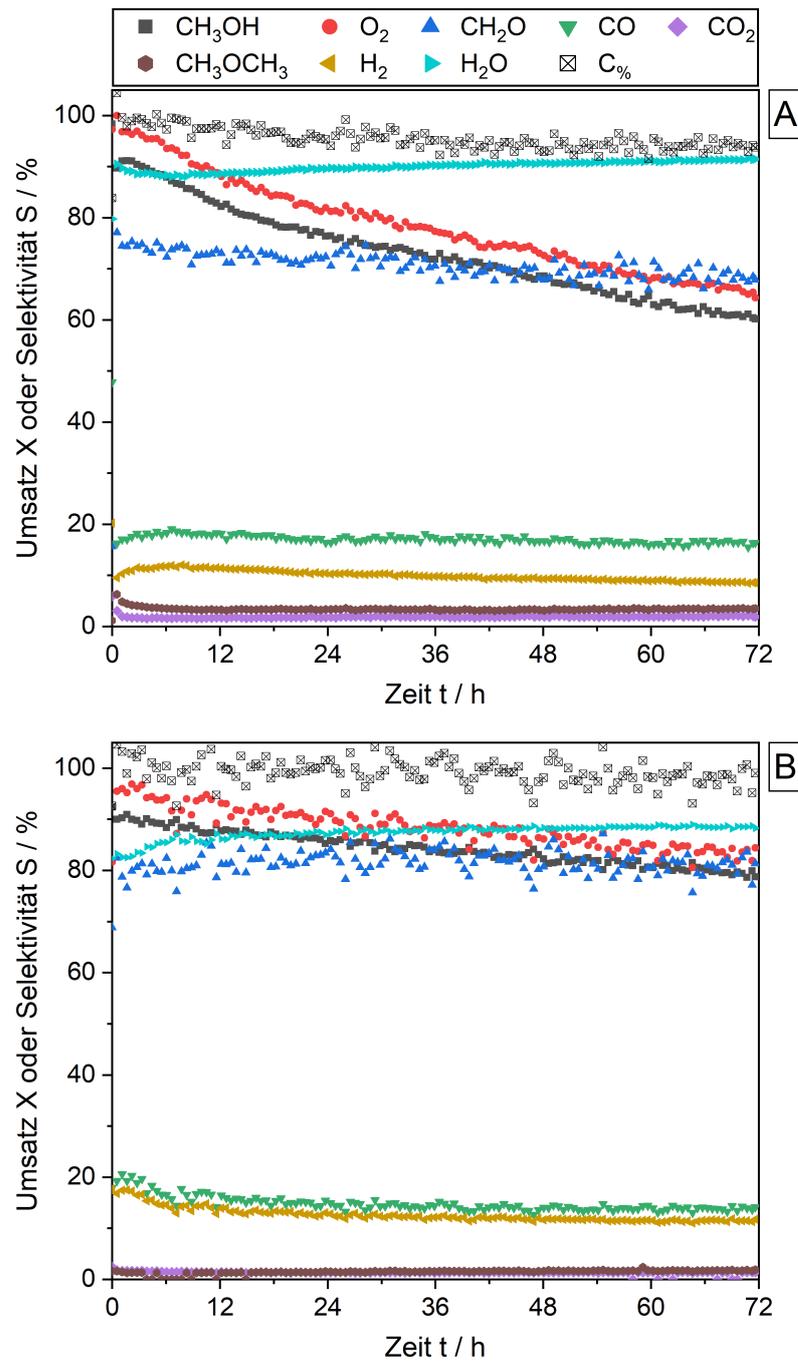


Abbildung 7.4.: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- (A) und den Rutil-Katalysator (B). Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,12\text{ g}$ (P25) bzw. $0,3\text{ g}$ (Rutil), $d_{\text{P}} = 200\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_{\text{N}}/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,22\text{ }\%$, $y_{\text{O}_2} = 1,13\text{ }\%$.

Umsatz von 98 % auf 65 % Die Selektivität zu Formaldehyd geht nur leicht zurück und liegt üblicherweise oberhalb von 70 %. Ein ähnlicher Trend kann für alle Nebenprodukte festgestellt werden. Nach 72 h werden Selektivitäten von 16 % (CO), 2,0 % (CO₂) und 3,5 % (CH₃OCH₃) beobachtet. Die Kohlenstoffbilanz geht mit zunehmender Standzeit leicht zurück.

Auch am Rutil-Katalysator (Abbildung 7.4 B) ist ein Rückgang der Umsätze mit zunehmender Zeit unter Reaktionsbedingungen zu beobachten. Gegenüber dem P25-System fällt dieser jedoch geringer aus (von 90 % auf 79 % für CH₃OH und von 96 % auf 84 % für O₂). An Rutil kann weiterhin eine höhere Selektivität zum Zielprodukt von rund 81 % über die gesamte Versuchszeit hinweg festgestellt werden. In entsprechend geringeren Mengen werden die Nebenprodukte gebildet ($S_{\text{CO}} = 14\%$, $S_{\text{CO}_2} = 1,4\%$, $S_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} = 1,9\%$ nach 72 h TOS). Die Kohlenstoffbilanz zeigt keine Abnahme über die Standzeit hinweg und liegt im Mittel bei 99 %. Die identifizierten Unterschiede bezüglich der Langzeitaktivität des P25- und des Rutil-Systems lassen verschiedene Ursachen beziehungsweise Mechanismen der Deaktivierung vermuten.

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Katalysatordeaktivierung abschätzen zu können, wurden weitere Standzeitversuche bei 500 °C (Abbildung A.26, Anhang A.2.5) und 550 °C (Abbildung A.27, Anhang A.2.5) durchgeführt. Eine Zusammenfassung der erzielten CH₂O-Ausbeuten ist für alle Temperaturen in Abbildung A.29 (Anhang A.2.5) gegeben.

Die Deaktivierung des P25-Katalysators verläuft bei 550 °C deutlich langsamer. Nach 72 h sind die Umsätze an Methanol und Sauerstoff um etwa 5 % gegenüber den anfänglichen Werten verringert. Mit zunehmender Standzeit steigt die CH₂O-Selektivität leicht an, wobei die Selektivität zu Dimethylether entsprechend zurückgeht. Für den Standzeitversuch bei 500 °C werden an P25 konstante Umsätze (85 % für Methanol, 93 % für Sauerstoff) erzielt. Es findet keine Deaktivierung statt. Die Selektivität zu Formaldehyd nimmt mit der Zeit von anfänglich 45 % auf 60 % nach 72 h zu. Die CO- und die CH₃OCH₃-Bildung verlieren entsprechend an Bedeutung. Die temperaturbedingten Unterschiede der Umsätze und Selektivitäten in Langzeitversuchen bei 500, 550 und 600 °C lassen sich grundsätzlich mit den im Rahmen der gezielten Temperaturvariation (Kapitel 7.1) identifizierten Abhängigkeiten erklären.

Auch am Rutil-Katalysator stimmen die für die drei Temperaturniveaus beobachteten, absoluten Unterschiede der Aktivität, mit den in Kapitel 7.1 bestimmten Trends überein. Anders als an P25, bleibt die relative Abnahme der Umsätze mit der Standzeit für alle getesteten Reaktionstemperaturen nahezu gleich. Über eine Zeit von 72 h nimmt der CH₃OH-Umsatz um 12 % (550 °C) beziehungsweise 10 % (500 °C) und der O₂-Umsatz um 11 % (550 °C) beziehungsweise 6 % (500 °C) ab.

Mit Blick auf die absolut erzielten Ausbeuten an Formaldehyd (vergleiche Abbildung A.29, Anhang A.2.5) können die Unterschiede in der Deaktivierung des Rutil- und P25-Katalysators anschaulich zusammengefasst werden. An P25 werden bei 600 °C die höchsten Werte über die ersten 12 h hinweg erreicht. Aufgrund der Deaktivierung sinkt die Ausbeute nachfolgend stark ab. Die CH₂O-Ausbeute ist mit 60 % bei 550 °C nahezu konstant und nimmt bei 500 °C von anfänglich 40 % auf 50 % nach 72 h zu. Bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C werden an Rutil höhere, bei

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

550 und 500 °C niedrigere Produktmengen als an P25 erzielt. Die Ausbeute sinkt bei allen Temperaturen mit einer nahezu identischen Rate ab. Die wesentlichen Schlussfolgerungen der Versuche zur Langzeitaktivität können wie folgt zusammengefasst werden:

- Sowohl P25- als auch reine Rutil-Systeme deaktivieren unter den angewandten Reaktionsbedingungen.
- Der Rückgang der Aktivität von P25 ist temperaturabhängig und läuft für höhere Temperaturen schneller ab. Bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C findet keine Deaktivierung statt.
- Die Deaktivierung von Rutil verläuft unabhängig von der Reaktionstemperatur und langsamer als am P25-Katalysator.

7.4. Untersuchung der Katalysatordeaktivierung

Um ein besseres Verständnis der Deaktivierung zu erreichen, wurden die verwendeten Katalysatoren nach der Reaktion charakterisiert. In vergleichbaren katalytischen Reaktionen wird ein Rückgang der Aktivität häufig durch eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche (bei konstanter Dichte der aktiven Zentren) oder/und die Abscheidung fester Kohlenstoffspezies verursacht [65]. Für den P25-Katalysator kommt zusätzlich eine Veränderung der Phasenzusammensetzung hin zu Rutil als Einflussfaktor in Frage, da Anatas lediglich eine metastabile TiO_2 -Modifikation darstellt [117]. Die Katalysatoren wurden nach unterschiedlichen Standzeiten mittels N_2 -Physisorption, XRD und TGA analysiert, um zeitliche Verläufe der jeweiligen Messgröße zu erhalten.

7.4.1. Deaktivierung des P25-Katalysators

Die Ergebnisse der Physisorptions- und XRD-Messungen sind in Abbildung 7.5 in Form der spezifischen Oberfläche A_{BET} (A) und des Stoffmengenanteils an Anatas x_{Anatas} (B) der Katalysatoren zeitabhängig dargestellt.

Die BET-Oberfläche des P25-Katalysators nimmt für alle getesteten Reaktionstemperaturen mit zunehmender Standzeit ab. Während der ersten ein bis zwei Stunden TOS liegt die spezifische Oberfläche für alle Temperaturen bei etwa $45 \text{ m}^2/\text{g}$. Im Vergleich zum Rohmaterial ($A_{\text{BET}} = 47 \text{ m}^2/\text{g}$) tritt in dieser Zeit keine signifikante Änderung auf. Für längere Standzeiten geht A_{BET} leicht, aber unabhängig von der Reaktionstemperatur, zurück. Nach 72 h TOS werden für alle Reaktionstemperaturen spezifische Oberflächen um $37 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht. Die temperaturabhängige Deaktivierung von P25 kann folglich nicht mit der Abnahme der spezifischen Oberfläche erklärt werden.

Im Allgemeinen nimmt der Stoffmengenanteil an Anatas (Abbildung 7.5 B) des P25-Katalysators mit zunehmender Zeit unter Reaktionsbedingungen ab. Der Anteil an Rutil steigt entsprechend. Wird Anatas bei höheren Temperaturen behandelt,

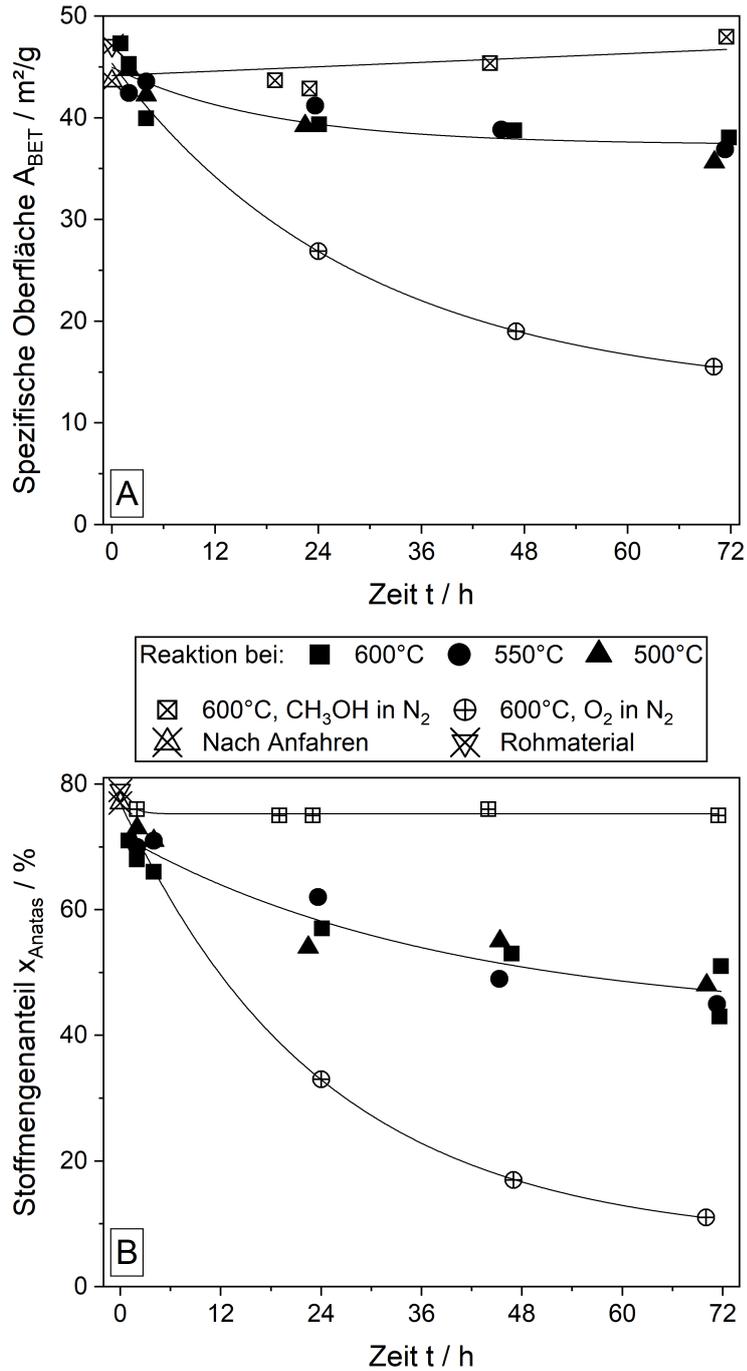


Abbildung 7.5.: Spezifische Oberflächen (A) und Stoffmengenanteile an Anatas (B) des P25-Katalysators in Abhängigkeit der Standzeit. Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der in Kapitel 7.3 vorgestellten Versuche. Es ist $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$ in allen Fällen und $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,25 \%$ (für CH₃OH in N₂) sowie $y_{\text{O}_2} = 1,14 \%$ (für O₂ in N₂).

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

wird üblicherweise eine Phasenumwandlung hin zu Rutil beobachtet [118–120]. Die Umwandlung ist irreversibel und war in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [117]. Die Abnahme von x_{Anatas} für längere Standzeiten verläuft im Rahmen der Messungenauigkeit temperaturunabhängig. Der Anatas-Gehalt geht von anfänglich 70 % (nach einer Stunde) auf 47 % nach 72 h TOS zurück. Die Katalysatordeaktivierung korreliert folglich nicht mit der Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil.

Ein Vergleich der in Abbildung 7.5 (A und B) dargestellten zeitabhängigen Verläufe legt den Schluss nahe, dass die Verkleinerung der spezifischen Oberfläche und die Phasenumwandlung von Titandioxid unter Reaktionsbedingungen zusammenhängen. In entsprechenden Studien wurde eine signifikante Volumenkontraktion während der Restrukturierung von Anatas zu Rutil festgestellt [121,122]. In zusätzlichen Experimenten wurden Proben des P25-Katalysators (Δd_1) in oxidativer (1,14 % O_2 in N_2) und reduzierender (2,25 % CH_3OH in N_2) Atmosphäre bei 600 °C behandelt. Die Ergebnisse der Charakterisierung dieser Materialien sind ebenfalls in Abbildung 7.5 dargestellt. Der Rückgang des Anatas-Anteils verläuft bei oxidativer Behandlung schneller als unter Reaktionsbedingungen. Nach 72 h werden für x_{Anatas} Werte um 11 % erreicht. Umgekehrt ist in reduzierender Atmosphäre keine signifikante Änderung der Phasenzusammensetzung von P25 zu beobachten ($x_{\text{Anatas}} = 75$ % nach 72 h). Der Einfluss der Gasphasenzusammensetzung auf die Kinetik der Restrukturierung von Anatas zur Rutil wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten nachgewiesen [123,124]. Auch der Rückgang der BET-Oberfläche über die Standzeit hinweg beschleunigt sich, wenn der Katalysator oxidativ behandelt wird. Nach 72 h weist dieser eine spezifische Oberfläche von $16 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Demgegenüber steht nach der gleichen Zeitspanne eine Oberfläche von $48 \text{ m}^2/\text{g}$ in reduzierender Atmosphäre. Im Vergleich zur Reaktionstemperatur hat die Zusammensetzung der Gasphase einen stärkeren Einfluss, sowohl auf den Anteil an Anatas als auch auf die BET-Oberfläche. Dieser Zusammenhang verdeutlicht die Korrelation zwischen der Phasenumwandlung und der Verkleinerung der spezifischen Oberfläche.

Zur qualitativen Bestimmung der Bestandteile des am P25-Katalysator im Verlauf der Reaktion abgeschiedenen Feststoffs wurde eine beispielhafte Elementaranalyse durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die Analyse zeigt, dass es sich bei dem Feststoff im Wesentlichen um Kohlenstoff handelt. Weitere Elemente liegen lediglich in Spuren, nahe der Nachweisgrenze der Methode, vor. Eine quantitative Bestimmung des an P25 bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen abgeschiedenen Kohlenstoffs wurde mittels Thermogravimetrie in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt. Für eine Beschreibung der genauen Vorgehensweise wird auf Anhang A.1.2 verwiesen. Die erhaltenen Thermogramme (eine Auftragung der relativen Masse in Abhängigkeit der Temperatur) sind in den Abbildungen A.37 und A.38 (Anhang A.3.3) gegeben. Die Oxidation von vorhandenem Kohlenstoff äußert sich stets in Form einer Abnahme der relativen Masse in einem Temperaturbereich von 300 bis 600 °C. Zu Beginn der Analysen (20–200 °C) wird zusätzlich Wasser ausgetrieben. Die Massenverluste in den jeweiligen Bereichen können eindeutig unterschieden werden. In Abbildung 7.6 (A) werden die auf diesem

Tabelle 7.2.: Ergebnisse der Elementaranalyse des während der Reaktion ($T = 600\text{ °C}$, $TOS = 72\text{ h}$, $d_P = 200\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$) an P25- und Rutil-Katalysatoren abgeschiedenen Feststoffes.

Probe	Stoffmengenanteil x / %			
	C	H	N	S
P25	8	0,3	<0,1	0,2
Rutil	0,4	<0,1	<0,1	0,1

Weg bestimmten Massenanteile an Kohlenstoff w_C den unterschiedlichen Standzeiten der Proben des P25-Katalysators zugeordnet.

Bereits nach einer Stunde wird für Reaktionstemperaturen von 550 °C und 600 °C ein Massenanteil an Kohlenstoff um $3,6\%$ gefunden. Für entsprechende Experimente ohne Sauerstoffzufuhr (P25 in Kontakt mit CH_3OH und N_2 bei 600 °C) ergeben sich konstante Anteile um $w_C = 3,7\%$. Folglich wird die anfängliche (bei sehr kurzen Versuchszeiten) festgestellte Menge an Kohlenstoff durch die Interaktion von Methanol mit P25 gebildet. Eine Auswertung der entsprechenden Aktivitäten (siehe Anhang A.2.5, Abbildung A.30 A) macht deutlich, dass in den ersten Minuten dieser Versuche eine bestimmte Menge an Methanol nicht-oxidativ umgesetzt wird. Als gasförmige Produkte werden CH_4 , CO , H_2 , H_2O und O_2 detektiert. Die in dieser Zeit nicht geschlossene Kohlenstoffbilanz suggeriert, dass fester Kohlenstoff unter diesen Bedingungen das Hauptprodukt darstellt. Die Umsätze nehmen in den ersten Minuten stark ab. Nach etwa zehn Minuten ist kein Umsatz mehr festzustellen.

Mit längeren Standzeiten nimmt w_C bei 600 °C stark zu und erreicht zwischen 24 h und 72 h konstante Werte nahe 8% . Bei einer Reaktionstemperatur von 550 °C nimmt der Kohlenstoffanteil nahezu linear mit der Zeit zu. Im Vergleich zum Verlauf bei 600 °C ist das Ausmaß der Feststoffbildung geringer. Unabhängig von der Standzeit werden für 500 °C konstante Massenanteile von im Mittel $2,9\%$ erreicht. Die geringere Menge abgeschiedenen Kohlenstoffs im Verhältnis zur Wechselwirkung von P25 mit reinem Methanol lässt den Schluss zu, dass eine bestimmte Menge des eingetragenen Sauerstoffs für die Oxidation der Abscheidungen verbraucht wird.

Die Deaktivierung des P25-Katalysators kann folglich eindeutig auf eine Abscheidung festen Kohlenstoffs während der Reaktion zurückgeführt werden. Bei 600 °C ist der Rückgang des CH_3OH - und O_2 -Umsatzes während der ersten 24 h am stärksten ausgeprägt und geht mit einer signifikanten Zunahme der Kohlenstoffmenge einher. Bei längeren Standzeiten verläuft die Deaktivierung langsamer, was auf den nahezu konstanten Anteil an Kohlenstoff im Zeitraum von 24 bis 72 h zurückzuführen sein könnte. Sowohl die Abnahme der Aktivität als auch die Abscheidung von Kohlenstoff schreiten bei 550 °C deutlich langsamer voran als bei 600 °C . In Übereinstimmung mit der über die Standzeit hinweg konstanten Aktivität, findet bei 500 °C keine zeitabhängige Veränderung des Massenanteils an Kohlenstoff statt.

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

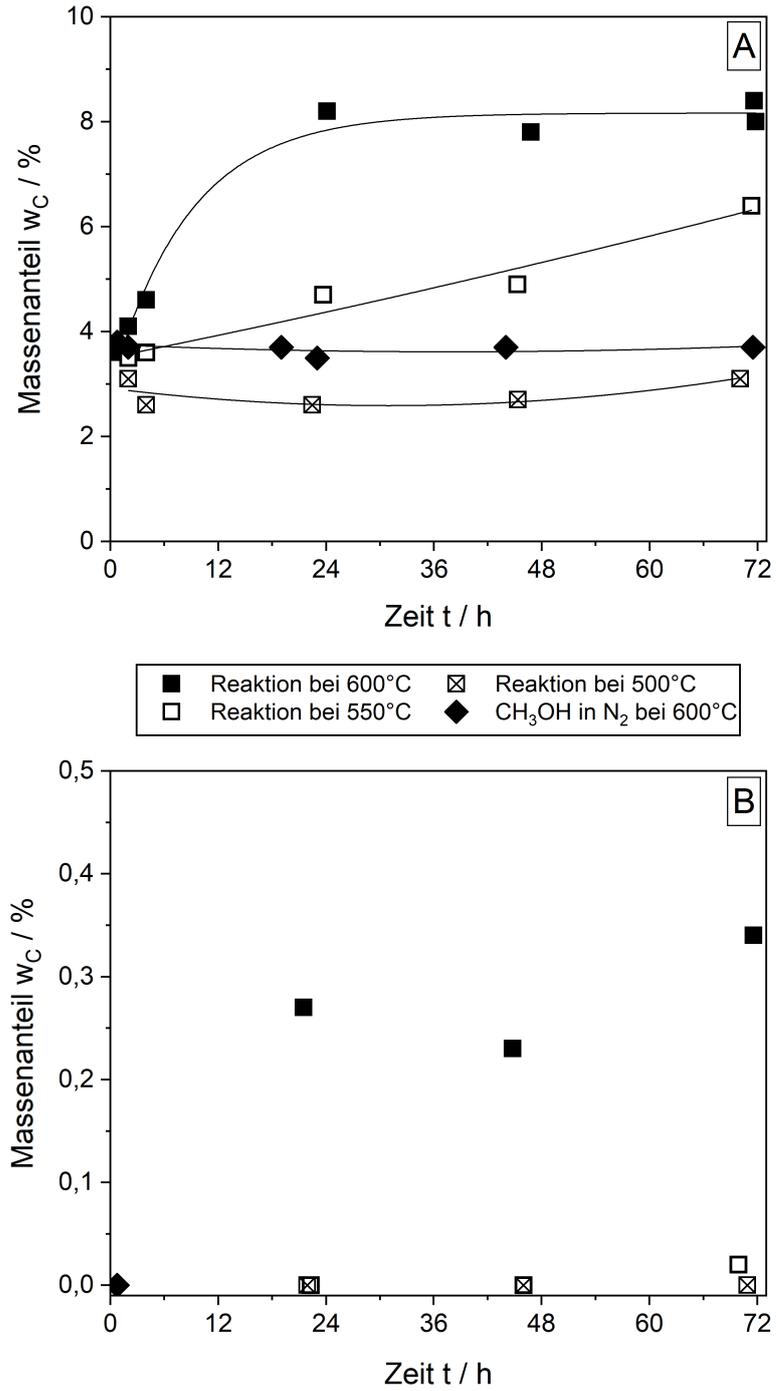


Abbildung 7.6.: Massenanteile an Kohlenstoff in Abhängigkeit der Standzeit für P25 (A) und Rutil (B). Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der in Kapitel 7.3 vorgestellten Versuche. Es ist $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_N/\text{min}$ in allen Fällen und $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,25 \%$ (für CH_3OH in N_2).

7.4.2. Deaktivierung des Rutil-Katalysators

Eine Veränderung der Phasenzusammensetzung ist für den Rutil-Katalysator nicht zu erwarten, da Rutil die stabile Titandioxid-Phase darstellt. Weiterhin wurde am Rutil-System keine signifikante Veränderung der spezifischen Oberfläche unter Reaktionsbedingungen festgestellt. Mit $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ vor der Reaktion und $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der Reaktion ($T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, TOS = 24 h) ist die spezifische Oberfläche im Rahmen der Messungenauigkeit als konstant zu betrachten.

Der mittels TGA am Rutil-Katalysator bestimmte Massenanteil an Kohlenstoff nach der Reaktion ist in Abbildung 7.6 (B) in Abhängigkeit der Standzeit aufgetragen. Die entsprechenden Thermogramme finden sich in Abbildung A.39 und A.40 (Anhang A.3.3). Lediglich für eine Reaktion bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ scheiden sich quantifizierbare Mengen an Kohlenstoff auf Rutil ab. Mit im Mittel $0,3 \%$ ist w_C dabei deutlich geringer im Vergleich zu den an P25 erreichten Werten. Für eine absolute Gegenüberstellung der gebildeten Kohlenstoffmengen müssen die unterschiedlichen Einwaagen der beiden Systeme berücksichtigt werden. Aus den Einwaagen und den mittels Thermogravimetrie bestimmten Massenanteilen können die absoluten Stoffmengen an abgeschiedenem Feststoff berechnet werden. Tabelle 7.3 fasst die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammen.

In absoluten Zahlen ist die am Rutil-Katalysator abgeschiedene Stoffmenge an Kohlenstoff im Mittel um einen Faktor von 11 kleiner als an P25. Da die bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ katalytisch umgesetzte Menge an Methanol in gleich großen Zeiträumen am Rutil-System größer ist (vergleiche Kapitel 7.3) muss diese Diskrepanz in der Kohlenstoffbildung auf strukturelle Unterschiede der beiden Systeme zurückzuführen sein. Aufgrund der geringeren Oberfläche des Rutil-Systems, sollten die Bedeckungsgrade

Tabelle 7.3.: Absolute Stoffmengen an abgeschiedenem Kohlenstoff an P25- und Rutil-Katalysatoren. Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der in Kapitel 7.3 dargestellten Versuche bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Einwaagen: $m_{\text{Kat}} = 0,12 \text{ g}$ (P25) bzw. $0,30 \text{ g}$ (Rutil).

Katalysator	Standzeit	
	t / h	Stoffmenge $n_C / \mu\text{mol}$
P25	24,1	820
	46,8	780
	71,6	840
Rutil	21,5	68
	44,8	58
	71,6	85

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

der Oberfläche in der katalytischen Reaktion, bei ansonsten gleichen Bedingungen, signifikant größer sein, was die Kohlenstoffbildung aber auch andere Folgereaktionen hemmen könnte. Zudem könnten bestimmte Zentren der P25-Oberfläche die Kohlenstoffbildung begünstigen. Für präzisere Rückschlüsse bezüglich der Ursachen der Kohlenstoffbildung allgemein und der beobachteten Unterschiede in derselben zwischen P25 und Rutil sind weitere experimentelle Untersuchungen notwendig.

Festzuhalten bleibt, dass eine Verkokung des Katalysators nicht die Ursache der an Rutil beobachteten Deaktivierung darstellt. Kohlenstoff tritt erst bei Temperaturen um 600 °C und in viel geringerer Menge als an P25 auf. Wie in Kapitel 7.3 gezeigt, verläuft die Deaktivierung an Rutil bei 500, 550 und 600 °C nahezu gleich schnell ab. Es ist daher davon auszugehen, dass unter den angewandten Reaktionsbedingungen eine Veränderung des Rutil-Katalysators stattfindet, welche mit den hier angewandten Methoden nicht näher bestimmt werden kann. Die daraus resultierende Verminderung der Aktivität über die Standzeit hinweg ist von der Reaktionstemperatur unabhängig.

7.4.3. Ansätze zur Erzielung konstanter Aktivitäten

Da eine Verkokung des P25-Katalysators die wesentliche Ursache der beobachteten Deaktivierung darstellt, liegt für dieses System die Regeneration in einer O₂-haltigen Atmosphäre nahe. Die Ergebnisse eines Versuchs, in welchem eine Gasmischung mit einem Stoffmengenanteil von 1,14 % Sauerstoff in Stickstoff zur Regeneration verwendet wurde, sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Dabei wurde der P25-Katalysator zunächst für 24 h in der oxidativen Umsetzung von Methanol eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen waren dabei mit jenen der in Kapitel 7.3 diskutierten Langzeitversuche identisch. Anschließend wurde der Katalysator für zehn Minuten bei 600 °C regeneriert und danach erneut für eine Stunde in der Reaktion eingesetzt. Insgesamt wurden sieben Zyklen, bestehend aus Regeneration und Reaktion, durchgeführt.

Während der ersten Reaktionsphase deaktiviert der P25-Katalysator in der aus den Langzeitversuchen bekannten Weise (Abbildung 7.7 A). Die erzielten Umsätze und Selektivitäten zeigen eine gute Übereinstimmung (vergleiche Abbildung 7.4). Nach dem ersten Regenerationszyklus werden sowohl für Methanol als auch für Sauerstoff wieder die anfänglichen Umsätze erreicht. Durch wiederholte Regeneration kann ein Betrieb mit konstanten CH₃OH-Umsätzen (89 %) und CH₂O-Ausbeuten (70 %) realisiert werden (Abbildung 7.7 B). Die Selektivitäten werden dabei nicht signifikant beeinflusst. In den ersten Minuten der Regenerationsphase, werden CO und CO₂ im Gasstrom detektiert (Abbildung 7.7 C). Dies deutet auf eine Oxidation des am Katalysator abgeschiedenen Kohlenstoffs hin. Nach fünf Minuten werden keine Oxidationsprodukte mehr registriert, weshalb die Regenerationszeit unter diesen Bedingungen tendenziell weiter verkürzt werden könnte. Die TGA-Messung eines P25-Systems, welches für 24 h unter Reaktionsbedingungen behandelt und anschließend für zehn Minuten regeneriert wurde, zeigt keinen Massenverlust welcher auf eine Ablagerung von Kohlenstoff zurückgeführt werden könnte (Tabelle 7.4). Die Entfernung von Kohlenstoff ist unter diesen Umständen vollständig. Nach insgesamt sie-

7.4. Untersuchung der Katalysatordeaktivierung

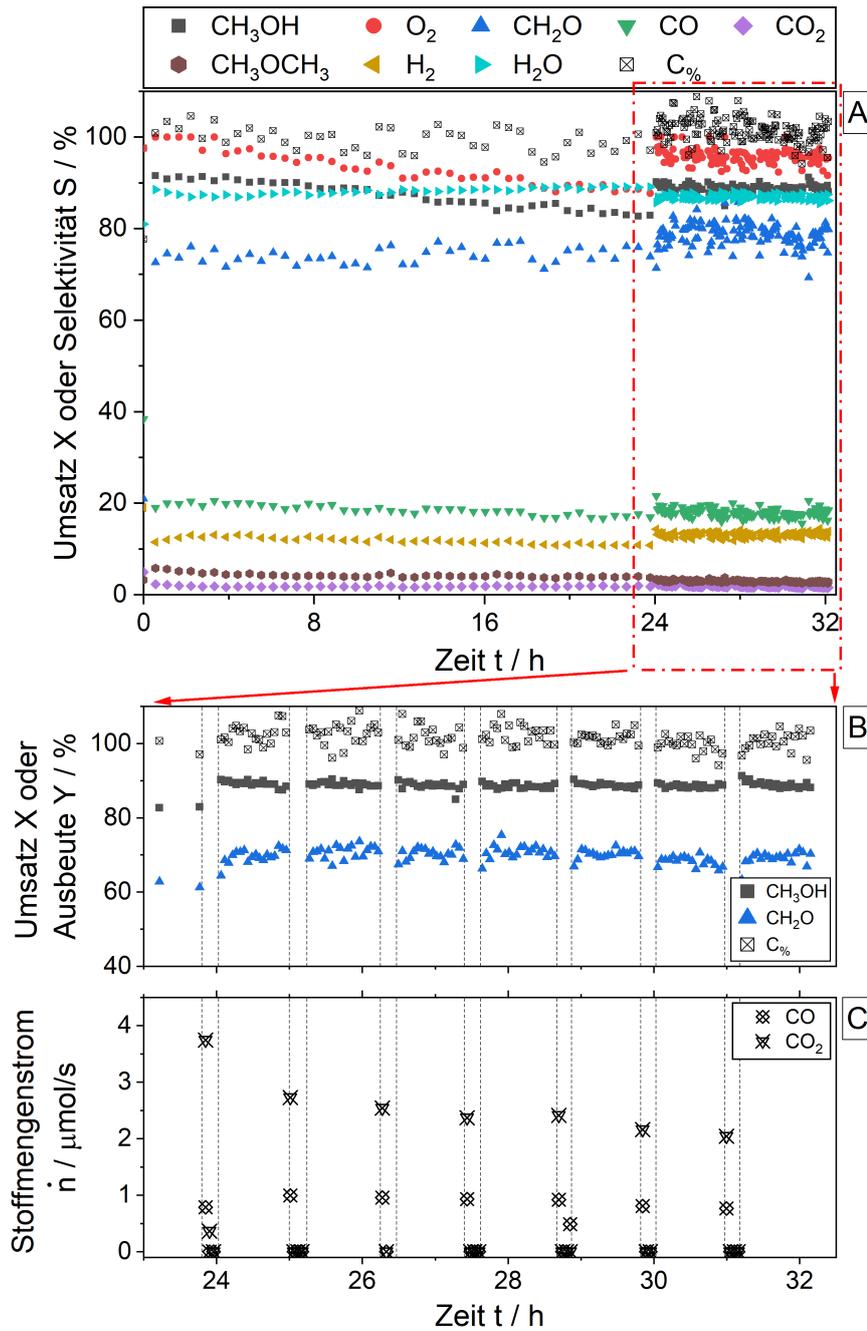


Abbildung 7.7.: Umsätze und Selektivitäten (A), CH_3OH -Umsatz und CH_2O -Ausbeute (B) sowie Stoffmengenströme an CO und CO_2 während der Regenerationsphase (C) in Regenerationsexperimenten an P25. Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der in Kapitel 7.3 vorgestellten Versuche bei 600°C . Regenerationsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $y_{\text{O}_2} = 1,14\%$ in N_2 , $T = 600^\circ\text{C}$, $t_{\text{Reg}} = 10 \text{ min}$.

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

Tabelle 7.4.: Spezifische Oberflächen, Stoffmengenanteile an Anatas und Massenanteile an Kohlenstoff nach den Regenerationsversuchen an P25. Ein Zyklus besteht aus einem Regenerationsschritt ($TOS = 10$ min, $y_{O_2} = 1,13$ % bzw. 10 %) und einem Reaktionsschritt ($TOS = 1$ h, $y_{O_2} = 1,13$ %, $y_{CH_3OH} = 2,22$ %).

	Spez. Oberfläche	Stoffmengenanteil	Massenanteil
24 h Reaktion +	$A_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	$x_{Anatas} / \%$	$w_C / \%$
1x Regeneration	37,8	60	0
7 Zyklen (1,14 % O ₂)	28,9	34	2,1
7 Zyklen (10 % O ₂)	10,1	8	0,8

ben Zyklen (Regeneration/Reaktion) beträgt der Massenanteil an Kohlenstoff 2,1 %. Folglich sammelt sich, unter den angewandten Versuchsbedingungen, immer noch eine geringe Menge Kohlenstoff je Zyklus auf der Oberfläche an. Der Massenanteil an Kohlenstoff ist im Vergleich zu den entsprechenden Langzeitversuchen ohne Regeneration deutlich geringer und führt nicht zu einer messbaren Deaktivierung des Katalysators.

Wird, bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen, in stärker oxidierender Atmosphäre (10 % O₂ in N₂) regeneriert, sind deutliche Veränderungen festzustellen (Abbildung A.31, Anhang A.2.5). Auch hier werden nach dem ersten Regenerationsschritt die anfänglichen Umsätze erzielt. Die Selektivität zu H₂O ist erkennbar vermindert, diejenige zu CO und H₂ erhöht. Mit zunehmender Zyklenzahl nehmen die Umsätze der Edukte ab. Die Behandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre führt auch hier zu einer Reaktivierung des Katalysators, allerdings werden die anfänglichen Umsätze des vorangegangenen Reaktionsschrittes nicht wieder erreicht. Das System erfährt unter diesen Umständen eine zusätzliche Verminderung der Aktivität bei Regeneration in oxidativer Atmosphäre. Es muss angemerkt werden, dass die Umsätze über die Dauer der zyklischen Fahrweise hinweg trotzdem stets größer sind als während der ersten, 24 h dauernden Reaktionsphase.

Tabelle 7.4 fasst die wesentlichen Ergebnisse der Charakterisierung von P25 nach den Regenerationsversuchen zusammen. Wie zu erwarten, ist bei Regeneration mit 10 % Sauerstoff in Stickstoff nahezu kein Kohlenstoff nach Versuchsende auf dem Katalysator vorhanden. Die Abscheidung von Kohlenstoff ist hier folglich nicht Ursache des Rückgangs der Aktivität. In Übereinstimmung mit den in Kapitel 7.4.1 diskutierten Charakterisierungen, nehmen A_{BET} und x_{Anatas} mit zunehmender Behandlungszeit in oxidierender Atmosphäre ab. Für eine Regeneration mit 1,14 % O₂ verbleibt die spezifische Oberfläche in einer mit den Langzeitversuchen (Abbildung 7.5) vergleichbaren Größenordnung. Wird der Sauerstoffanteil der Gasmischung zur Regeneration erhöht, verkleinert sich die Oberfläche sehr stark. Mit Werten um 10,1 m²/g weist P25 unter diesen Umständen die kleinste Oberfläche auf, welche im

Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurde. Ein Einfluss dieser signifikanten Verminderung auf die Aktivität des Katalysators kann nicht ausgeschlossen werden, auch wenn in einem Bereich von 55 bis $35 \text{ m}^2/\text{g}$ kein Einfluss von A_{BET} auf die erzielten Umsätze festgestellt wurde (vergleiche Kapitel 7.4.1). Die Frage ob der beobachtete Rückgang der Umsätze während der zyklischen Fahrweise (Regeneration mit 10 % O_2 in N_2) auf eine Deaktivierung, oder vorhandene transiente Zustände des Reaktionssystems zurückzuführen ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Die Umsätze während der gesamten zyklischen Fahrweise sind eindeutig größer als jene, welche ohne Regeneration während der ersten Reaktionsphase (24 h) erzielt werden. Folglich ist die Regeneration prinzipiell erfolgreich.

Analoge Experimente zur zyklischen Reaktivierung von Rutil mit Sauerstoff (Anhang A.2.5, Abbildung A.32) bestätigen die Schlussfolgerung, dass die Deaktivierung dieses Systems nicht auf Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen ist. Während der Behandlung mit Sauerstoff ist CO_2 im Abgas des Prozesses zu detektieren (Abbildung A.32 C), was auf eine Oxidation der kohlenstoffhaltigen Ablagerung hinweist. Die Entfernung dieser Ablagerungen ist vollständig, da mittels TGA kein Massenverlust der in Sauerstoff behandelten Katalysatoren festgestellt werden konnte. Die oxidative Behandlung hat keinen Einfluss auf den zeitabhängigen Verlauf der Umsätze. Die Verminderung der Aktivität mit der Standzeit setzt sich fort. Demgegenüber sind bezüglich der Selektivitäten am Rutil-System nach oxidativer Behandlung deutliche Unterschiede zu verzeichnen. Nach jedem oxidativen Behandlungsschritt sind die CH_2O - und die H_2O -Selektivität vermindert und jene zu H_2 und CO erhöht. Im Verlauf des Reaktionsschrittes verändern sich alle Selektivitäten in Richtung ihrer ursprünglichen Werte. Der Schluss liegt nahe, dass diese Änderung des Reaktionsverhaltens auf eine Wechselwirkung des Rutil-Katalysators mit dem zusätzlich eingetragenen Sauerstoff zurückzuführen ist. Denkbar wäre, dass sich während der oxidativen Behandlung zusätzlicher Sauerstoff an der Oberfläche oder/und im Bulk anlagert, welcher dann unter erneuten Reaktionsbedingungen abreagiert. Experimente bei zyklischer Fahrweise in einer reinen N_2 -Atmosphäre (Anhang A.2.5, Abbildung A.33) stützen diese Annahme. Eine Veränderung der Selektivitäten durch den Behandlungsschritt tritt in diesen Versuchen nicht auf.

Eine Regeneration von Rutil in oxidativer Atmosphäre ist nicht zielführend, da Kohlenstoffablagerungen nicht die Ursache der Aktivitätsverminderung darstellen. Da die Natur der Deaktivierung nicht bekannt ist, konnte kein Verfahren zur Rezyklierung entwickelt werden. Eine zyklische Fahrweise mit schwach oxidativer Regeneration führt bei P25 zu einer vollständigen Wiederherstellung der Aktivität und zu einem Betrieb mit konstanten Umsätzen und Ausbeuten bei 600°C . Gasgemische mit höheren Sauerstoffgehalten wirken sich, trotz Entfernung der Kohlenstoffablagerungen in der Regeneration, negativ auf die Aktivität aus.

7.5. Reaktion an Ti_xO_y -Systemen durch Zersetzung von Titanhydrid

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Titandioxid-Katalysatoren (P25 und Rutil) ermöglichen keine Aussage darüber, ob eine bestimmte TiO_2 -Modifikation für die katalytische Wirkung erforderlich ist. Mit Blick auf die bekannten Zusammenhänge im industriellen Silberverfahren, erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass sich unter Reaktionsbedingungen eine dynamische Wechselwirkung zwischen dem Titanvorläufer (beispielsweise TiO_2) und gasförmigem Sauerstoff in Form von Adsorptions-, Dissoziations- und Diffusionsschritten ausbildet. Für Titandioxid wurde die Dissoziation von molekularem Sauerstoff an Fehlstellen in der TiO_2 -Struktur postuliert und experimentell nachgewiesen [125–127]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Titanhydrid (TiH_2) als zusätzlicher Titanvorläufer in der oxidativen Umsetzung von Methanol untersucht. Es erfolgte eine grundlegende Einordnung der katalytischen Aktivität sowie der strukturellen Eigenschaften des Systems vor und nach der Reaktion.

Titanhydrid wurde gezielt zersetzt, um nahezu reines Titan zu erhalten. Die Zersetzung fand dabei nach Einwaage direkt im Reaktor statt. Die Probe wurde in Stickstoff bis zu einer Temperatur von 650 °C mit einer Heizrate von $15\text{ °C}/\text{min}$ erhitzt. Die Abgaszusammensetzung wurde direkt bestimmt. Abbildung 7.8 (A) zeigt den gemessenen Stoffmengenstrom an Wasserstoff in Abhängigkeit der Behandlungszeit. Wasserstoff wird im Abgas bei Temperaturen oberhalb von 600 °C detektiert. Der zeitabhängige Verlauf des Stoffmengenstroms zeigt einen eindeutigen Peak. Die Zersetzung verläuft bei 650 °C in unter zwei Stunden vollständig ab, in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren experimentellen Studien [128]. Nach dieser Vorbehandlung wurde das entstandene Material bei den entsprechenden Versuchsbedingungen in der Reaktion eingesetzt.

Die temperaturabhängige Aktivität des behandelten Materials wurde durch Variation der Reaktionstemperatur ($490\text{--}675\text{ °C}$) bestimmt. Abbildung 7.8 (B) fasst die Ergebnisse dieser Versuche zusammen. Sowohl der Methanol- als auch der Sauerstoffumsatz steigen mit der Temperatur an. Zwischen 490 und 675 °C nimmt der CH_3OH -Umsatz von 11 auf 85% und der O_2 -Umsatz von 8 auf 97% zu. Als Produkte werden CH_2O , CO , CH_3OCH_3 , H_2O und H_2 gebildet. CO_2 und CH_4 werden nur in Spuren bei Temperaturen oberhalb von 600 °C beobachtet. Die katalytische Reaktion ähnelt derjenigen an Titandioxid (P25 und Rutil) sehr stark. Bis 650 °C werden Selektivitäten zu Formaldehyd um 80% erzielt. Der thermische Zerfall von Formaldehyd in der Gasphase bewirkt bei höheren Temperaturen einen Rückgang der Selektivität. Eine parallele Verstärkung der CO - und H_2 -Bildung ist in diesem Zusammenhang festzustellen. Aufgrund der geringen Umsätze liegen die bei 490 °C gebildeten Mengen an Kohlenmonoxid und Dimethylether unterhalb der Detektionsgrenze. Dies muss bei der Bewertung der Selektivitäten in diesem Temperaturbereich berücksichtigt werden. Maximale Ausbeuten an CH_2O werden an dem vorliegenden System bei 650 °C erreicht.

7.5. Reaktion an Ti_xO_y -Systemen durch Zersetzung von Titanhydrid

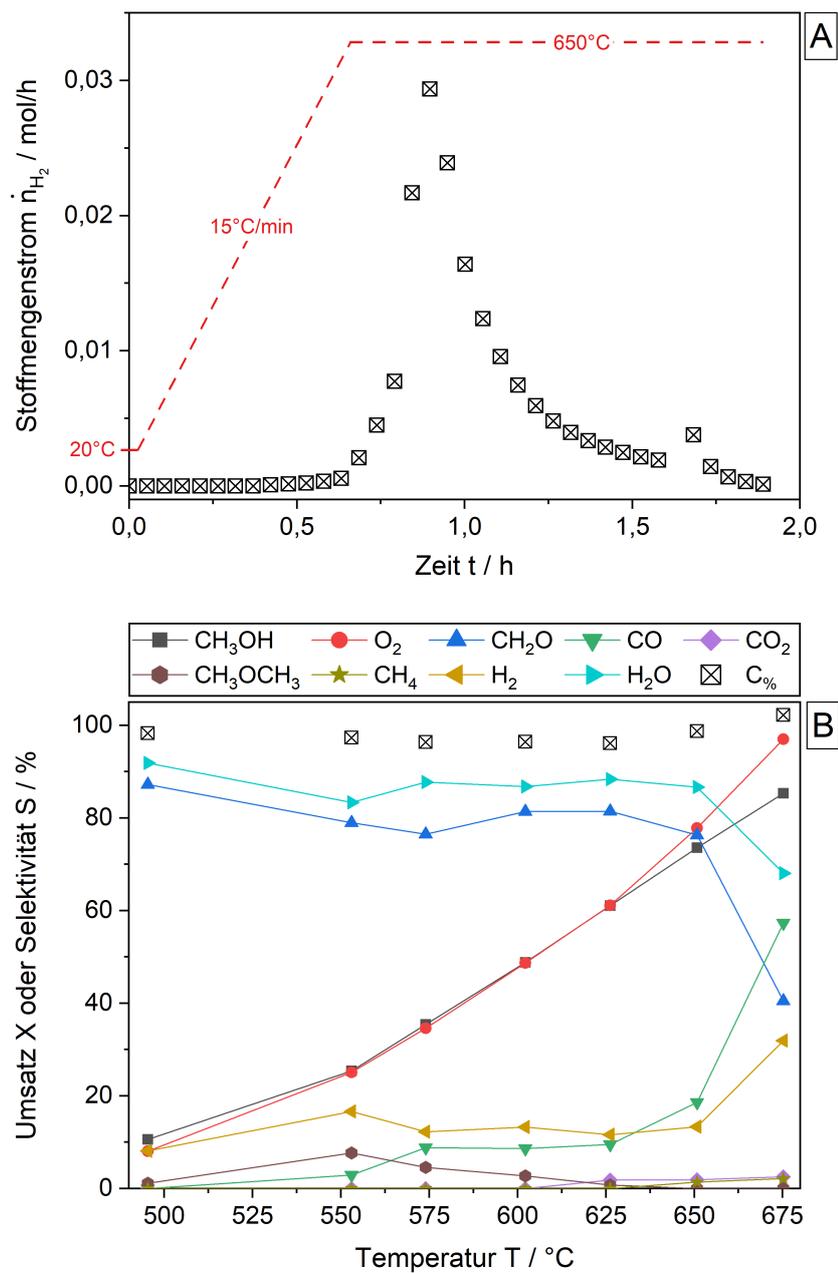


Abbildung 7.8.: H_2 -Stoffmengenstrom in Abhängigkeit der Behandlungszeit bei der Zersetzung von Titanhydrid (A). Bedingungen: $\dot{V}_{tot} = 0,5 \text{ L}_N/\text{min}$, $y_{N_2} = 100 \%$, $m_{Kat} = 0,30 \text{ g}$. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur an vorbehandeltem Titanhydrid (B). Versuchsbedingungen: $m_{Kat} = 0,30 \text{ g}$, $\dot{V}_{tot} = 1,0 \text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1 \text{ h}$, $y_{CH_3OH} = 2,22 \%$, $y_{O_2} = 1,13 \%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

In Standzeitexperimenten wurde die zeitabhängige Stabilität untersucht. Dazu wurde TiH_2 wie vorangehend beschrieben thermisch behandelt und über unterschiedlich lange Gesamtzeiten bei 650°C in der Reaktion eingesetzt. Abbildung A.34 (Anhang A.2.5) stellt den zeitlichen Verlauf der Aktivität über 16 h hinweg dar. Es besteht eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche an TiO_2 (siehe Abbildung 7.4). Die CH_2O -Selektivität ist mit 80 % über die Versuchszeit hinweg konstant. Hauptsächliches Nebenprodukt ist CO mit einer Selektivität von etwa 13 %. Die Methanol- und Sauerstoff-Umsätze gehen mit der Zeit zurück. Mit einem Rückgang des CH_3OH -Umsatzes von 67 auf 62 % über 16 h hinweg, ist das Ausmaß der Deaktivierung mit jener des Rutil-Katalysators vergleichbar. Zu beachten sind die mit 650°C höhere Reaktionstemperatur der hier gezeigten Versuche und die im Vergleich zum Rutil-Katalysator geringeren Umsätze.

Die Veränderung der Phasenzusammensetzung der Katalysatoren wurde durch XRD-Analyse von Proben nach unterschiedlichen Reaktionszeiten verfolgt. Die Diffraktogramme von TiH_2 und der Katalysatoren nach 1, 6 und 16 h TOS sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Das Rohmaterial zeigt die charakteristischen Reflexe der TiH_2 -Phase (ICDD PDF-Nummer: 98-005-6183). Die Diffraktogramme der Proben nach der Reaktion weisen keine Reflexe des ursprünglichen Materials auf. Unter Reaktionsbedingungen reagiert Sauerstoff mit Titan. Nach 1 h und 6 h TOS sind Reflexe der Rutil- (TiO_2 -), sowie einer Ti_3O -Phase (ICDD PDF-Nummern: 98-020-2241, 98-008-2085 und 98-002-0041) zu erkennen. Nach 16 h TOS wird statt Ti_3O zusätzlich Ti_2O identifiziert, was auf eine Zunahme der aufgenommenen Sauerstoffmenge schließen lässt. Nach derzeitigem Stand der Wissenschaft [129] können substöchiometrische TiO_{2-x} -Materialien in Kontakt mit molekularem Sauerstoff bei höheren Temperaturen leicht zu TiO_2 oxidiert werden.

Neben der katalytischen Umsetzung von Methanol findet folglich auch eine fortschreitende Oxidierung des Katalysators statt. Das durch Zersetzung von TiH_2 hergestellte System, soll daher im Folgenden als Ti_xO_y -Katalysator bezeichnet werden. Die Phasenanteile wurden durch eine quantitative Auswertung der XRD-Messungen mittels Rietveld-Analyse bestimmt und sind in Tabelle 7.5 aufgelistet. Mit steigender Reaktionszeit nimmt der Anteil an TiO_2 (Rutil) zu. Die Anteile der bezüglich

Tabelle 7.5.: Mittels Röntgendiffraktometrie bestimmte Phasenanteile des Ti_xO_y -Katalysators nach der Reaktion.

<i>TOS</i> / h	Stoffmengenanteil <i>x</i> / %	
	TiO_2	$\text{Ti}_3\text{O} / \text{Ti}_2\text{O}$
1	36	64
6	42	58
16	71	29

7.5. Reaktion an Ti_xO_y -Systemen durch Zersetzung von Titanhydrid

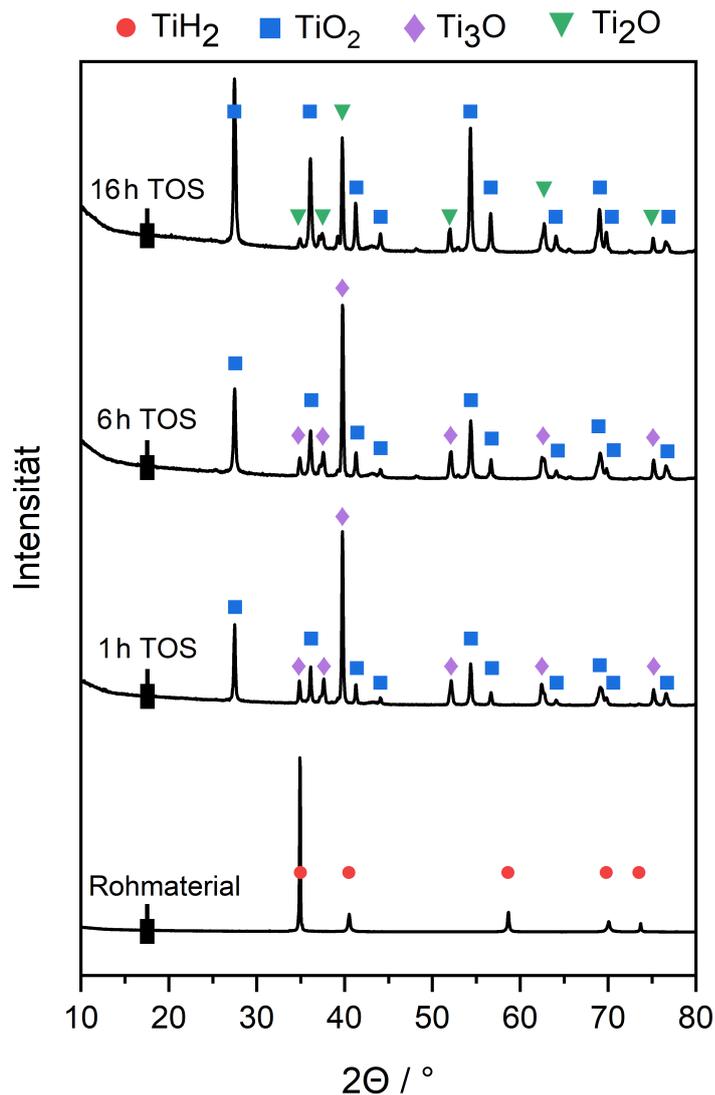


Abbildung 7.9.: Röntgendiffraktogramme von TiH_2 sowie der Katalysatoren nach 1, 6 und 16 h TOS.

Sauerstoff substöchiometrischen Phasen Ti_3O und Ti_2O gehen entsprechend mit zunehmender Standzeit zurück.

Um weitere Rückschlüsse auf die thermisch- und Sauerstoff-induzierten Veränderungen des ursprünglichen Titanhydrid-Materials und des Ti_xO_y -Katalysators zu ermöglichen, wurden TGA-Messungen durchgeführt. Dabei wurden die entsprechenden Proben sowohl in Stickstoff als auch in synthetischer Luft thermogravimetrisch vermessen. In Abbildung 7.10 sind die Thermogramme des Rohmaterials (A) sowie der Ti_xO_y -Katalysatoren nach Reaktion (B, TGA mit synthetischer Luft) darge-

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

stellt. Die Thermogramme von Ti_xO_y mit Stickstoff als Trägergas finden sich in Abbildung A.42 (Anhang A.3.3). Wird das Rohmaterial in Stickstoff erhitzt, zeigt sich ab etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$ ein Rückgang der relativen Masse, welcher direkt auf die Zersetzung von TiH_2 zurückgeführt werden kann. Der Temperaturbereich der Zersetzung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in der Testanlage erhaltenen Ergebnissen (Abbildung 7.8). Oberhalb von $700\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine deutliche Massenzunahme beobachtet. Die relative Masse erreicht bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Werte um 108% . Eine Nitrierung von reinem Titan in stickstoffhaltigen Atmosphären ist bei hohen Temperaturen ($T > 600\text{ }^\circ\text{C}$) üblich [130, 131].

Bei thermogravimetrischer Analyse von TiH_2 in synthetischer Luft, steigt die relative Masse ab $500\text{ }^\circ\text{C}$ stark an. Diese Massenzunahme überdeckt in diesem Fall sehr wahrscheinlich die der Zersetzung des Hydrids entsprechende Abnahme. Die relative Masse erreicht bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Werte um 160% . Der der Massenzunahme zugrunde liegende Prozess ist folglich, sowohl bezüglich des Temperaturbereichs als auch des absoluten Ausmaßes, von der vorangegangenen festgestellten Nitrierung zu unterscheiden. Die Adsorption und Einlagerung von Sauerstoff an und in Titan wurde in früheren Studien ab Temperaturen von $500\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet [132]. Die Totaloxidation von TiH_2 führt zur Bildung von Rutil als Endprodukt. Für diesen Übergang wurde in vorangegangenen thermogravimetrischen Analysen eine Massenzunahme von $159,8\%$ beobachtet. [133] Die Ergebnisse der TGA-Messungen unterstützen folglich die Schlussfolgerungen, welche auf Basis der röntgen-diffraktometrischen Untersuchungen gezogen wurden.

Für alle Ti_xO_y -Systeme nach der katalytischen Reaktion, führt die Steigerung der Temperatur in oxidierender Atmosphäre (Abbildung 7.10 B) ebenfalls zu einer Massenzunahme bei hohen Temperaturen durch die Einlagerung von Sauerstoff. Darüber hinaus ist für die Proben nach 6 und 16 h TOS eine geringfügige Massenabnahme in einem Temperaturbereich von $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten. Für die Behandlung der entsprechenden Proben in Stickstoff (Abbildung A.42) tritt keine Abnahme der relativen Masse auf. Entsprechend der TGA-Analysen der TiO_2 -Katalysatoren nach der Reaktion, kann der Rückgang der relativen Masse auf die Oxidation von Kohlenstoffablagerungen zurückgeführt werden.

Die absolut aufgenommenen Stoffmengen an atomarem Sauerstoff wurden aus den gemessenen Massenzunahmen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 aufgelistet. Die durch das Titanhydrid-Rohmaterial ($TOS = 0\text{ h}$) aufgenommene Stoffmenge an Sauerstoff liegt etwa eine Größenordnung oberhalb jener der Ti_xO_y -Systeme nach Reaktion. Je länger der Katalysator unter Reaktionsbedingungen gehalten wird, desto geringer ist die während der anschließenden TGA-Analyse aufgenommene Menge. Die Aufnahme von Sauerstoff läuft eindeutig einer Sättigung entgegen. Es ist zu erwarten, dass der Sättigungszustand stöchiometrisch nahe an der TiO_2 -(Rutil-) Struktur liegt.

Festzuhalten ist, dass die Zersetzung von TiH_2 und anschließender Kontakt mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen zur Ausbildung von Strukturen der allgemeinen Form Ti_xO_y führt. Diese Systeme zeigen in der katalytischen Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd ein den TiO_2 -Systemen ähnliches Verhalten. Die Schlussfolge-

7.5. Reaktion an Ti_xO_y -Systemen durch Zersetzung von Titanhydrid

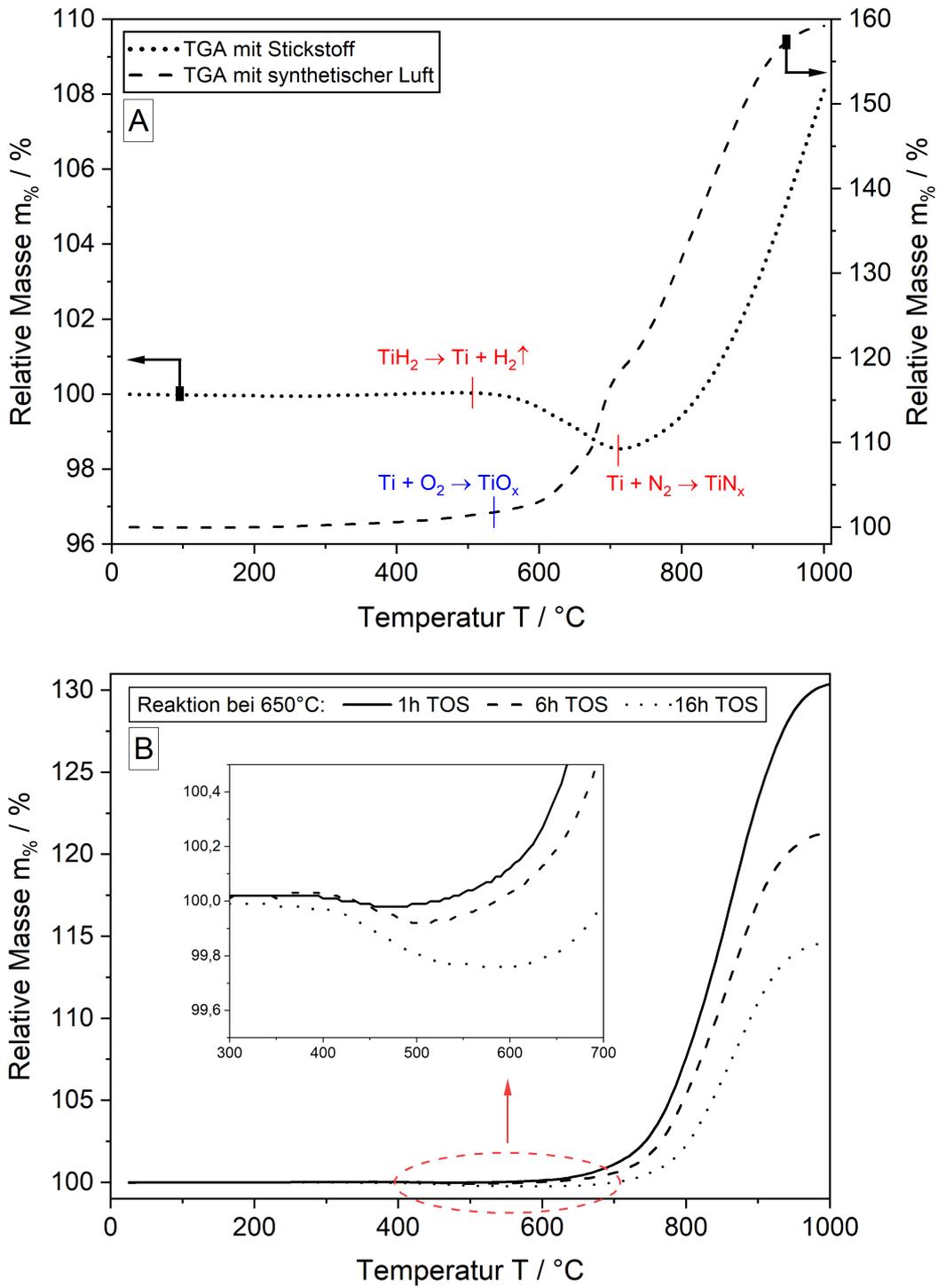


Abbildung 7.10.: Thermogramme des Rohmaterials (A, TGA mit Stickstoff und synthetischer Luft) sowie der Ti_xO_y -Katalysatoren nach der Reaktion (B, TGA mit synthetischer Luft).

Tabelle 7.6.: Von TiH_2 - und Ti_xO_y -Systemen während der thermogravimetrischen Analysen aufgenommene Sauerstoffmengen.

<i>TOS</i> / h	Einwaage	Massenzunahme	Stoffmenge
	<i>m</i> / mg	$\Delta m_{\%}$ / %	n_{O} / mol
0	57,4	59,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$
1	20,0	30,4	$3,8 \cdot 10^{-4}$
6	17,3	21,4	$2,3 \cdot 10^{-4}$
16	23,2	14,7	$2,1 \cdot 10^{-4}$

lung liegt nahe, dass das eigentliche katalytisch aktive System bei allen untersuchten Titan-basierten Materialien identisch ist.

7.6. Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen

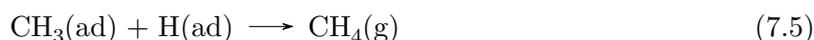
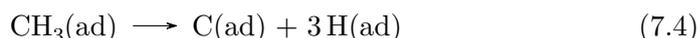
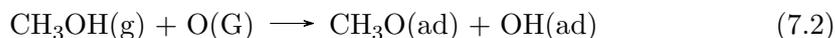
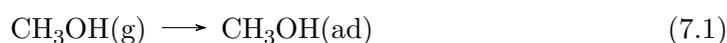
Ein formales Reaktionsschema der oxidativen Umsetzung von Methanol an Titandioxid wurde vom Autor des vorliegenden Manuskripts in einer aktuellen Publikation [115] vorgestellt. Im weiteren Verlauf sollen Mechanismen für die hier untersuchten katalytischen Reaktionen an Titanoxid-Materialien vorgeschlagen werden. Dabei wird der aktuelle Stand der Wissenschaft zur Oberflächenchemie von Titandioxid um die experimentellen Ergebnisse ergänzt, welche in der vorliegenden Arbeit unter kontinuierlichen und stationären Reaktionsbedingungen erhalten wurden. Dabei werden drei Fälle betrachtet: Die nicht-oxidative (Gleichung (7.1) bis (7.9)) und die oxidative (Gleichung (7.11) bis (7.24)) Konversion von Methanol sowie die Adsorption von Sauerstoff (Gleichung (7.10)) an TiO_2 . Die Indizes (g), (ad) und (G) stehen dabei für gasförmige, an der Oberfläche adsorbierte und im Gitter des Oxids befindliche Spezies.

Reaktion von Methanol an Titandioxid ohne Sauerstoffzufuhr

In Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt der überwiegende Anteil der Adsorption von Methanol molekular (Gleichung (7.1)) [134–137]. Die Dissoziation von Methanol (Gleichung (7.2)) wurde an Einkristallen [135] und an polykristallinen TiO_2 -Oberflächen [134] nachgewiesen. Dabei wird der Alkohol an koordinativ ungesättigten Titan-Kationen (Ti^{4+}) und benachbarten Sauerstoffatomen deprotoniert, wobei eine Methoxy- und eine Hydroxyl-Spezies gebildet werden [134, 135, 138–140]. Die Adsorption und Dissoziation von Methanol ist bei den in der vorliegenden Arbeit angewandten Reaktionstemperaturen als nicht reversibel zu betrachten [134, 140]. An Sauerstoff-Fehlstellen (Ti^{3+} -Zentren) führt der Zerfall von Methoxy-Spezies zur Bildung von Kohlenstoff und Methan (Gleichung (7.3) bis (7.5)) [134, 135, 138–140].

Die Triebkraft stellt dabei die Neigung der Oberfläche zum Ausgleich der Fehlstellen durch den Sauerstoff des Methanol-Moleküls dar. Die Oxidation des abgeschiedenen Kohlenstoffs kann zur Bildung von CO führen [134, 135, 138]. Die Rekombination zweier Hydroxyl-Gruppen (Gleichung (7.7)) repräsentiert den Verlust der für die Gesamtreaktion benötigten aktiven Zentren [134, 135, 138–140]. Die Bildung molekularen Wasserstoffs nach Gleichung (7.8) wurde ebenfalls beobachtet [134].

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten experimentellen Untersuchungen zur nicht-oxidativen Umsetzung von Methanol an Titandioxid (siehe Anhang A.2.5, Abbildung A.30), bestätigen die wesentlichen Charakteristiken des diskutierten Mechanismus. Als Reaktionsprodukte in der Gasphase wurden CH_4 , CO , H_2 und H_2O detektiert. Kohlenstoff wurde mittels TGA nachgewiesen und stellt das Hauptprodukt der Reaktion dar. Die Verteilung der kohlenstoffhaltigen Produkte ($\text{C} > \text{CH}_4 > \text{CO}$) stützt die in den Gleichungen (7.3) bis (7.6) gewählte Darstellung als Folgereaktionen. Experimentell wurde weiterhin molekularer Sauerstoff nachgewiesen, weshalb eine Rekombination von Sauerstoffatomen nach Gleichung (7.9) möglich sein muss. Unter kontinuierlichen Bedingungen geht der Umsatz an Methanol mit der Zeit schnell zurück. Nach etwa zehn Minuten ist keine signifikante Aktivität mehr festzustellen. Die Stoffmengenströme aller Reaktionsprodukte gehen mit zunehmender Standzeit in nahezu identischer Weise zurück. Mit Blick auf den Verlust der aktiven Zentren (Reaktion von Sauerstoff nach den Gleichungen (7.2) und (7.7) sowie Fehlstellenausgleich nach Gleichung (7.3)) ist mit einer zeitabhängigen



7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

gen Verringerung der Aktivität des Systems zu rechnen. Die auftretende Verkokung (Gleichung (7.4)) könnte in diesem Zusammenhang ebenfalls eine Rolle spielen.

Adsorption und Dissoziation von Sauerstoff an Titandioxid

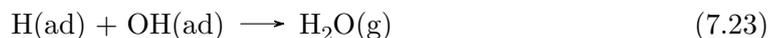
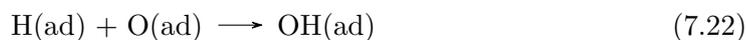
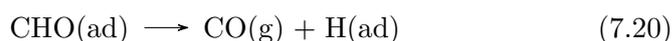
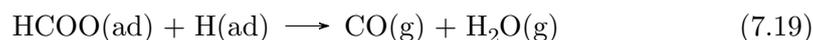
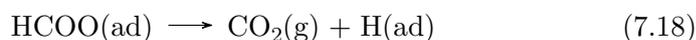
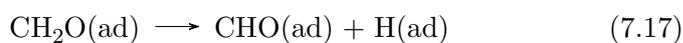
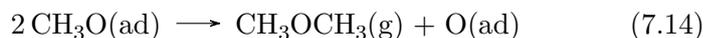
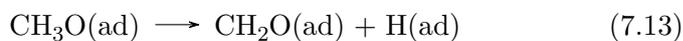
Aufgrund der hohen Reaktivität von Titan, kann für Titandioxid-Oberflächen mit Sauerstoff-Fehlstellen eine bereitwillige Reaktion mit elementarem Sauerstoff erwartet werden [129]. Epling und Mitarbeiter [125] konnten zeigen, dass O_2 an Ti^{3+} -Zentren einer $TiO_2(110)$ -Oberfläche dissoziiert (Gleichung (7.10)). Dabei wird die Fehlstelle durch Aufnahme eines Sauerstoff-Atoms ($O(G)$) in das Gitter aufgefüllt. Das zweite Sauerstoffatom liegt adsorbiert ($O(ad)$) an Ti^{4+} -Zentren der Oberfläche vor. Diese experimentellen Befunde konnten theoretisch bestätigt werden [126, 127]. Neben dem Gittersauerstoff, steht hier folglich auch eine adsorbierte Sauerstoffspezies als potentieller Reaktionspartner von Methanol zur Verfügung. Farfan-Arribas *et al.* [139, 140] wiesen nach, dass auf diesem Weg Methoxy-Intermediate an Ti^{3+} -Zentren durch Sauerstoffatome verdrängt (nicht umgesetzt) werden können, so dass CH_3O lediglich an Ti^{4+} -Stellen der Oberfläche vorliegt. Die Methan-Bildung wird unter diesen Umständen gehemmt. Außerdem kann adsorbierter Sauerstoff mit Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche reagieren [139, 140]. Das Produkt dieser Reaktion wurde bislang nicht zweifelsfrei identifiziert [125].



Reaktion von Methanol an Titandioxid mit Sauerstoffzufuhr

Bei Anwesenheit von Sauerstoff verläuft die Adsorption von CH_3OH an TiO_2 überwiegend reaktiv nach Gleichung (7.11), wobei Methoxy- und Hydroxyl-Spezies als Produkte auftreten [136, 139–141]. Dabei sollte sowohl adsorbierter als auch Gittersauerstoff nahe der Oberfläche als Reaktionspartner in Frage kommen, da unter den in dieser Arbeit angewandten experimentellen Bedingungen mehr als die Hälfte des eingetragenen Sauerstoffs umgesetzt wird. Eine nachfolgende Oxidation des CH_3O -Intermediats (Gleichung (7.12)) führt zur Bildung von Formaldehyd [141]. Die oxidative Umsetzung von Methanol in den ersten beiden Reaktionsschritten stellt sehr wahrscheinlich den hauptsächlichen Pfad der CH_2O -Bildung dar und läuft in vergleichbarer Weise auch im Silber- und Formox-Verfahren ab [4, 5, 14]. Der direkte Zerfall der Methoxy-Spezies (Gleichung (7.13)) kann für die TiO_2 -katalysierte Reaktion nicht vollständig ausgeschlossen werden [139, 140], läuft aber aller Voraussicht nach nicht in einem wesentlichen Ausmaß ab, da Wasserstoff nicht in stöchiometrischen Mengen gebildet wird. Im Silberverfahren tritt effektiv eine nicht-oxidative Dehydrierung auf und entstandener Wasserstoff wird nicht vollständig oxidiert ($\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{H_2O} \approx 0,67$ im Silberverfahren [5, 10] gegenüber 0,12 in der TiO_2 -katalysierten Reaktion).

7.6. Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen



Zwei CH_3O -Intermediate können nach Gleichung (7.14) unter Abspaltung eines Sauerstoffatoms zu Dimethylether abreagieren [129]. Schwach Lewis-saure Zentren wurden an TiO_2 -Oberflächen nachgewiesen [142, 143], welche als Säurezentren für die CH_3OCH_3 -Bildung fungieren könnten.

In einer nachfolgenden Oxidation von adsorbiertem Formaldehyd, entstehen nach Gleichung (7.16) Formiat-Intermediate [141], welche schlussendlich nach Reaktion (7.18) zu CO_2 reagieren können. Die katalytische Folgeoxidation von CH_2O zu Kohlendioxid läuft erwiesenermaßen im Silberverfahren ab [14], wobei die absolut gebildeten Mengen in der TiO_2 -katalysierten Reaktion deutlich kleiner sind. Die Totaloxidation von CH_3OH spielt in diesem Zusammenhang sehr wahrscheinlich keine

7. Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid

Rolle. Aus der an Silber katalysierten Reaktion ist bekannt, dass die Verfügbarkeit von Sauerstoff ein limitierender Faktor der CO_2 -Bildung darstellt. Unter typischen Reaktionsbedingungen wird nur die Folgeoxidation von Formaldehyd-Intermediaten, jedoch keine Totaloxidation des Methanols beobachtet.

Basierend auf den in dieser Arbeit diskutierten experimentellen Untersuchungen, erscheint eine Reaktion der Formiat-Spezies nach Gleichung (7.19), wie sie von Groff und Manogue [141] vorgeschlagen wurde, unwahrscheinlich, da die katalytische Bildung von CO und H_2 als gekoppelt identifiziert wurde. Daher ist die Darstellung der CO-Bildung nach den Reaktionsschritten (7.17) und (7.20) als vielversprechender zu bewerten. Im Formox-Prozess führt die partielle Oxidation von Formaldehyd zur Entstehung von Kohlenmonoxid [4]. Unabhängig vom katalytischen System trägt bei hohen Reaktionstemperaturen zusätzlich der thermische Zerfall von CH_2O zur CO-Bildung bei.

Die Abnahme der Bildungsrate aller kohlenstoffhaltigen Nebenprodukte (CO , CO_2 und CH_3OCH_3) mit steigender Reaktionstemperatur (vergleiche Diagramme A.26, A.27 und A.28 in Anhang A.2.5) kann schlüssig mit dem vorgestellten Mechanismus erklärt werden. Höhere Temperaturen führen zu einer schnelleren Abreaktion nach Gleichung (7.11) und (7.12). Dies senkt die Bedeckungsgrade von CH_3O -, CH_2O - und O-Spezies, so dass das Ausmaß der Folgereaktionen nach Gleichung (7.14) und (7.16) zurückgeht. Ein ähnliches Verhalten ist dem Silberverfahren eigen. Dort geht die Selektivität zu CO_2 mit steigender Reaktionstemperatur zurück [10, 54].

Eine Rekombination von Wasserstoff-Atomen (Gleichung (7.21)) muss auch in der TiO_2 -katalysierten Reaktion möglich sein [141]. In allen in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen an Titandioxid-Katalysatoren wurde stets elementarer Wasserstoff im Produktgas nachgewiesen. Auch eine teilweise Oxidation gebildeter H-Spezies nach den Gleichungen (7.22) und (7.23) ist möglich [139–141] und im Silberverfahren üblich [50, 52, 53]. Auch hier stellt die Verfügbarkeit von Sauerstoff einen limitierenden Faktor dar. Die Rekombination zweier Hydroxyl-Spezies (Gleichung (7.24)) [139, 140] muss effektiv ablaufen, da Wasser ein wesentliches Produkt des betrachteten katalytischen Systems darstellt.

Die im Rahmen der experimentellen Untersuchungen nachgewiesene Verkokung der TiO_2 -basierten Katalysatoren legt den Schluss nahe, dass auch bei kontinuierlicher Zudosierung von Sauerstoff eine begrenzte Anzahl von Sauerstoff-Fehlstellen an der Oberfläche temporär vorhanden sind. An diesen Fehlstellen könnte die Kohlenstoffbildung nach Reaktion (7.3) und (7.4) ablaufen. Eine Bildung von Methan in einer Folgereaktion ((7.5)) tritt sehr wahrscheinlich nur begrenzt auf und wurde in Experimenten an TiO_2 nicht beobachtet. Demgegenüber wurde an den von TiH_2 abgeleiteten Systemen eine geringe CH_4 -Bildung beobachtet. Eine erhöhte Dichte von Sauerstoff-Fehlstellen aufgrund der unvollständig oxidierten Titan-Phase, könnte in diesem Zusammenhang als Erklärungsansatz dienen. Eine potentielle Oxidation von Kohlenstoff (Gleichung (7.6)) spielt unter kontinuierlichen Bedingungen sehr wahrscheinlich keine Rolle, da auch hier die Knappheit von Sauerstoff eine limitierende Größe darstellt.

7.7. Zusammenfassung

Unterschiedliche Titandioxid-Materialien (P25 und Rutil) wurden als Katalysatoren in der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd eingesetzt, wobei hohe Umsätze und Selektivitäten erzielt werden konnten. CH_2O stellt das Hauptprodukt der Reaktion an TiO_2 dar. CO , CO_2 und DME werden als Nebenprodukte in geringeren Mengen gebildet. In Parameterstudien wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur, der modifizierten Verweilzeit und des molaren Eduktverhältnisses untersucht. Bezogen auf die Formaldehyd-Ausbeute wurden optimale Reaktionsbedingungen bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, $0,12\text{ g}\cdot\text{min}/\text{L}_\text{N}$ und $2,0\text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{mol}_{\text{O}_2}$ identifiziert.

Die Stabilität der Katalysatoren wurde in Langzeitversuchen studiert, wobei für Rutil und P25 Unterschiede im Deaktivierungsverhalten festgestellt wurden. Der zeitliche Rückgang der Aktivität an P25 ist temperaturabhängig. Bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt der CH_3OH -Umsatz von anfänglichen 90 % auf 60 % nach 72 h ab. Bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der entsprechende Rückgang lediglich 5 % und bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ tritt keine Deaktivierung auf. Durch eine Charakterisierung der P25-Katalysatoren nach unterschiedlichen Reaktionszeiten konnte die Deaktivierung auf Kohlenstoffablagerungen zurückgeführt werden. Die Deaktivierung von Rutil verläuft langsamer (90 % auf 79 % Methanol-Umsatz in 72 h) als am P25-Katalysator. Eine deutlich geringere Neigung zur Kohlenstoffbildung an Rutil wurde als Ursache nachgewiesen. Der zeitabhängige Aktivitätsverlust schreitet an Rutil unabhängig von der Reaktionstemperatur voran, was auf eine zusätzliche, bislang unbekannte Ursache der Deaktivierung schließen lässt.

Eine Regeneration des P25-Katalysators, also die Entfernung der Kohlenstoffablagerungen, wurde durch eine Behandlung in einem sauerstoffhaltigen Gasstrom realisiert. Durch Anwendung einer zyklischen Fahrweise bestehend aus Reaktions- und Regenerationsschritten, konnten konstante CH_3OH -Umsätze (89 %) und CH_2O -Ausbeuten (70 %) erzielt werden. Im Vergleich zu den etablierten, industriellen Silber- und Formox-Verfahren (Größenordnung der CH_2O -Ausbeute: 90 % [4]) besteht eindeutig Optimierungspotential.

Durch thermische Zersetzung von Titanhydrid konnte unter Reaktionsbedingungen die Aktivität von substöchiometrischen Titanoxiden (Ti_xO_y) untersucht werden. Das Produktspektrum und die Abhängigkeiten der katalytischen Aktivität dieser Materialien stimmen gut mit den an Titandioxid erhaltenen Ergebnissen überein. Auch diese Systeme zeigen eine mit der Standzeit fortschreitende Deaktivierung, wobei das absolute Ausmaß des Aktivitätsverlusts mit dem der Rutil-Katalysatoren vergleichbar ist. Mittels röntgendiffraktometrischen Analysen wurde eine mit der Standzeit zunehmende Oxidation zu TiO_2 nachgewiesen. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse legen die Schlussfolgerung nahe, dass die eigentlichen aktiven Zentren bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Titan-basierten Materialien identisch sind und eine TiO_2 -Modifikation nicht zwingend zur Ausbildung der beobachteten katalytischen Aktivität erforderlich ist.

Die Erkenntnisse einschlägiger Studien zur Oberflächenflächenchemie von TiO_2 lieferten den Rahmen, um die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten zur katalytischen Umsetzung von Methanol und Sauerstoff an Titandioxid zu erklären. Die Kom-

7. *Oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid*

bination dieser Ergebnisse mit den vorgestellten Untersuchungen im Schüttungsreaktor bildete die Grundlage, um einen Reaktionsmechanismus für eine kontinuierliche Betriebsweise zu formulieren.

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

Seit einigen Jahren nimmt das Interesse an Wasserstoff als Rohstoff und chemischem Energiespeicher, sowohl in der Forschung als auch in der industriellen Anwendung, kontinuierlich zu. Während der Transformation hin zu einer CO₂-neutralen Wirtschaftsweise ist mit einer signifikanten Wertsteigerung von Wasserstoff zu rechnen [2, 3]. Die stoffliche Nutzung von H₂-haltigen Nebenproduktströmen wird unter diesen Umständen attraktiver. Bei der Herstellung von Formaldehyd im Silberverfahren werden große Mengen an Wasserstoff als Nebenprodukt gebildet, welche in den etablierten industriellen Prozessen thermisch verwertet werden.

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass die Ausbeute an Wasserstoff im Silberverfahren durch eine geschickte Wahl der Prozessparameter gezielt erhöht werden kann. Ob eine Abtrennung des verfügbaren Wasserstoffs lohnenswert ist, kann auf dieser Grundlage jedoch nicht entschieden werden. Im folgenden Kapitel soll daher das Potential einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff auf Prozessebene eingeordnet werden. Ausgehend von einer Prozesssimulation des industriellen Wasserballastverfahrens, werden unterschiedliche Methoden zur Abtrennung von H₂ ökonomisch bewertet. Die Einflüsse gezielter Modifikationen am Prozess der Formaldehyd-Produktion auf die Effektivität der Separation werden ebenfalls untersucht.

8.1. Allgemeines

Als Referenzverfahren der Formaldehyd-Produktion wurde das industrielle Wasserballastverfahren (siehe auch Kapitel 2.2.1) gewählt. Dieses diente als Ausgangspunkt für die Kopplung mit Prozessen zur Abtrennung von Wasserstoff. Eine solche Bewertung könnte prinzipiell auch auf das Methanolballastverfahren ausgeweitet werden. Eine Betrachtung des Formox-Verfahrens erübrigt sich in diesem Zusammenhang, da bei dieser Art der Formaldehyd-Produktion kein Wasserstoff als Nebenprodukt anfällt.

Die Erfahrungswerte aus industriellen Verfahren zur Aufreinigung von wasserstoffhaltigen Gasgemischen machen deutlich, dass Stickstoff häufig die am schwersten abzutrennende Komponente ist [144]. Der N₂-Gehalt eines wasserstoffhaltigen Abgases kann folglich als ein limitierender Faktor für die erreichbare Reinheit des Produkts betrachtet werden. Andere Komponenten, beispielsweise Wasser und Kohlendioxid,

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

sind leichter zu separieren [145–147]. Da im industriellen Silberverfahren Sauerstoff in Form von Luft zugeführt wird, macht Stickstoff den Hauptanteil des Abgases aus [5]. Ist das Ziel die Gewinnung eines reinen Wasserstoffprodukts, so erscheint es sinnvoll, Modifikationen des industriellen Silberverfahrens zu betrachten in welchen N_2 teilweise oder vollständig durch leichter abzutrennende Inertgase ersetzt wird. Insgesamt wurden daher vier unterschiedliche Prozesse simuliert:

- **Referenzfall (RF):** Das industrielle Wasserballastverfahren zur Produktion von Formaldehyd.
- **Modifikation 1 (M1):** Als Oxidationsmittel wird Luft durch reinen Sauerstoff ersetzt. Stickstoff als Inertgas entfällt. Diese Variante stellt einen Grenzfall mit minimalen Gesamtvolumenströmen und maximaler Konzentration an Wasserstoff im Abgas des Prozesses dar.
- **Modifikation 2 (M2):** Als Oxidationsmittel wird Luft durch reinen Sauerstoff ersetzt. Kohlendioxid ersetzt Stickstoff als Inertgas. Dadurch soll die Abtrennung von Wasserstoff erleichtert werden, ohne den Gesamtvolumenstrom zu verändern.
- **Modifikation 3 (M3):** Als Oxidationsmittel wird Luft durch reinen Sauerstoff ersetzt. Kohlendioxid ersetzt Stickstoff und Wasser als Inertgas. Dadurch soll die Abtrennung von Wasserstoff erleichtert werden. Gleichzeitig wird der Anteil an Wasser im Prozess verringert.

Wasserstoff kann mittels verschiedener Operationen (Adsorption, Absorption, Abtrennung an Membranen oder durch Verflüssigung und anderen) aus Gasgemischen separiert werden [145]. Die Grundlagen der Trennung von Stoffgemischen sind gut erforscht und in einschlägiger Literatur (siehe beispielsweise *Perry's Chemical Engineers' Handbook* [64]) ausführlich dargestellt. Auf eine detaillierte Beschreibung dieser Grundlagen soll daher verzichtet werden. Die im Rahmen einer Bewertung der betrachteten Trennverfahren relevanten Zusammenhänge werden in Kapitel 8.2 kurz dargestellt. Die Anwendbarkeit einer bestimmten Methode hängt von den Bedingungen der konkreten Trennaufgabe ab. Im Rahmen dieser Arbeit sollen vorrangig industriell etablierte Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoffströmen mit hohen Reinheiten berücksichtigt werden.

Die Druckwechseladsorption (PSA, engl. *Pressure Swing Adsorption*) ist ein weit verbreitetes Konzept zur Aufbereitung von wasserstoffhaltigen Gasgemischen und wird beispielsweise zur Behandlung von Dampfreformaten eingesetzt [148]. Namensgebend ist die Steuerung der Sorptionsvorgänge durch Variation des Betriebsdrucks. Eine Stofftrennung mittels PSA erfolgt üblicherweise quasi-kontinuierlich, durch zeitversetzte Sorption in mehreren Kolonnen. Als Adsorbentien kommen in der Regel verschiedene Materialien in einer Kolonne zum Einsatz [148–150]. In gängigen Anwendungen werden Reinheiten des Wasserstoffs von über 99,999 % erreicht [148].

Die Behandlung von Gasgemischen an Membranen ist eine weitere etablierte Methode zur Gewinnung von Wasserstoffströmen hoher Reinheit [148]. Die Grundla-

ge der Stofftrennung an Membranen ist die unterschiedliche Durchlässigkeit (oder: Permeabilität) der verschiedenen Komponenten eines Gemischs. Für die Separation von H_2 mittels Membranen können Reinheiten von über 99 % erreicht werden [151]. Als Werkstoffe für Barrieren zur Wasserstoffabscheidung können Metalle, Polymere, Kohlenstoffe und Keramiken zum Einsatz kommen [152]. Polymer-basierte Membranen zur Wasserstoffabtrennung sind am weitesten verbreitet [151]. Diese wurden daher als Material für die Modellierung von Wasserstoff-selektiven (H_2 -selektiven) Membrantrennverfahren gewählt.

Membranen zur selektiven Abtrennung von Kohlendioxid (CO_2 -selektiv) aus Gasgemischen sind ebenfalls bekannt. Diese Variante ist im Kontext der untersuchten Modifikationen 2 und 3 (mit CO_2 als Hauptkomponente des Prozessabgases) interessant. In Studien von Ho und Mitarbeitern [153–156] wurden Membranen zur Abscheidung von Kohlendioxid aus CO_2 - H_2 -Gemischen untersucht. Als Membranmaterialien kamen Aminträger und pyrogenes Siliziumdioxid in einer vernetzten Polyvinylalkohol- und Siloxanmatrix zum Einsatz. Zwei Ausführungen dieser Membranen, jeweils mit einem optimalen Anwendungsbereich bei niedrigen (ND) und hohen Drücken (HD), wurden im Folgenden als Material für die Modellierung einer CO_2 -selektiven Stofftrennung an Membranen berücksichtigt. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Eigenschaften aller betrachteten Materialien findet sich in Kapitel 8.2.

Neben der Aufbereitung von Gasgemischen durch Adsorption oder Membranverfahren, ist die Trennung durch Absorption sehr weit verbreitet, hat sich für die konkrete Anwendung der Wasserstoffabscheidung aber nicht durchgesetzt [148]. Die Abtrennung von Kohlendioxid mittels Absorption ist industriell etabliert [157], wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht berücksichtigt. Für die Simulation sind damit folgende Verfahren zur Behandlung des Abgases des Wasserballastverfahrens und der modifizierten Prozesse vorgesehen:

- Druckwechseladsorption (PSA)
- Selektive Abtrennung von Wasserstoff an Membranen (H_2 -Mem.)
- Selektive Abtrennung von Kohlendioxid an Membranen (CO_2 -Mem.-HD, CO_2 -Mem.-ND)

Hybride Strategien, also Kombinationen der unterschiedlichen Trennverfahren, werden zur Behandlung des Abgases des Silberverfahrens ebenfalls in Betracht gezogen.

8.2. Methoden

Die Grundlage für die Bewertung einer kombinierten Formaldehyd- und Wasserstoffproduktion wurde in drei wesentlichen Schritten geschaffen:

- Simulation der betrachteten Prozesse
- Dimensionierung der wesentlichen Apparate

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Prozesssimulation umfasst die Bilanzierung der Stoff- und Energieströme sowie die Beschreibung von Umwandelungsschritten (beispielsweise in chemischen Reaktionen) durch Modellgleichungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Simulation der Produktion von Formaldehyd die Software Aspen Plus[®] verwendet. Nach der simulativen Abbildung der betrachteten Prozessrouten wurden die wesentlichen Apparate ausgelegt. Dabei kamen bekannte Relationen zwischen Stoff- und Energieströmen und den Dimensionen zum Einsatz, welche für die Größe der jeweiligen Apparate charakteristisch sind. Veröffentlichte Kennwerte der industriellen Formaldehyd-Produktion wurden ebenfalls verwendet. Abschließend erfolgte eine wirtschaftliche Bewertung der betrachteten Verfahren. Zur Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten wurden Kostenfunktionen aus einschlägiger Literatur herangezogen.

8.2.1. Prozesssimulation

Die Simulation der Formaldehyd-Produktion wurde vollständig mit Aspen Plus[®] Version 11 durchgeführt. Die simulative Abbildung einer semi-kontinuierlichen PSA ist in Aspen Plus[®] nur eingeschränkt und durch Änderungen an Berechnungsroutinen möglich. Modelle zur Abbildung von Membranmodulen sind ebenfalls standardmäßig nicht hinterlegt. Daher wurden die zur Aufbereitung des Abgases berücksichtigten Trennverfahren mit Hilfe von Modellgleichungen beschrieben.

Formaldehyd-Produktion

Eine kompakte Zusammenfassung aller für die Simulation des Wasserballastverfahrens und der Modifikationen verwendeten Prozessparameter findet sich in Tabelle A.6 (Anhang A.4.2). Allen Simulationen wurde eine Produktionskapazität an Formaldehyd von 90 kt/a [4] bei einer Betriebsdauer von 8000 h/a [158] zugrunde gelegt. Es wurden typische Verhältnisse der Eingangsströme des Wasserballastverfahrens (vergleiche Kapitel 2.2.1) von 1,5 kg CH₃OH/kg H₂O [4,5] und 2,5 mol CH₃OH/mol O₂ [5,7,8] verwendet. Der Umsatz an Methanol wurde mit 97 % [4,7,159] und die Ausbeute an Formaldehyd mit 89 % [4,6–8,159,160] angenommen. Sämtliche Verfahren wurden drucklos, also bei Umgebungsdruck, simuliert [7,8,13,159]. Für die Modifikationen 2 und 3 sollte die zusätzlich eingebrachte CO₂-Menge gleich große Wärmemengen aufnehmen können, wie der ersetzte Stoffstrom an Stickstoff beziehungsweise Stickstoff und Wasser. Die molaren Wärmekapazitäten der Gase wurden nach Gleichung (A.21) bei Reaktionstemperatur bestimmt und diejenige von Wasser wurde dem VDI Wärmeatlas [161] entnommen. Die Berechnung der Stoffmengenströme an

Kohlendioxid erfolgte dann nach Gleichung (8.1) (für M2) und (8.2) (für M3).

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{m,N}_2}}{C_{\text{m,CO}_2}} \cdot \dot{n}_{\text{N}_2} \quad (8.1)$$

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{m,N}_2}}{C_{\text{m,CO}_2}} \cdot \dot{n}_{\text{N}_2} + \frac{C_{\text{m,H}_2\text{O}}}{C_{\text{m,CO}_2}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8.2)$$

Die daraus resultierenden Eduktströme sind für alle betrachteten Prozessvarianten in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Temperatur aller gasförmigen und flüssigen Eingangsströme wurde mit 25 °C spezifiziert.

Alle relevanten Prozesskomponenten (vergleiche Kapitel 2.2.1) wurden in Form einer Fließbildsimulation in Aspen Plus[®] implementiert. Das Gesamtfließbild des Referenzfalls ist in Abbildung 8.1 abgebildet. Eine Darstellung aller Fließbildsimulationen findet sich in Anhang A.4.2 (Abbildung A.43 - A.46). Die wichtigsten Komponenten des Prozesses sind dabei der Verdampfer (a), der Überhitzer (b), der Reaktor (c), die Reaktorkühlung (d), der Absorber (e) und die Nachverbrennung (f). Die in der Simulationssoftware angewandten Modelle zur Abbildung der Prozesskomponenten sind in Tabelle A.7 (Anhang A.4.2) aufgeführt und erläutert. Am Verdampfer wurde für den Referenzfall eine Austrittstemperatur von 74 °C [13] angenommen. Für die Modifikationen wurde die für die jeweilige Trägergasmenge minimal mögliche Verdampfungstemperatur gewählt (M1: 100 °C, M2: 85 °C, M3: 40 °C). Die Zieltemperatur des Überhitzers wurde für alle Prozesse auf 120 °C [5, 7] festgelegt.

Da für die katalytische Umsetzung von Methanol im Silberverfahren kein vollständiges kinetisches Modell verfügbar ist, erfolgte die Simulation des Reaktors mit Hilfe der angegebenen Umsätze und Ausbeuten. Dabei wurde das folgende, formale

Tabelle 8.1.: Für die Prozesssimulation definierte Eingangsströme, basierend auf einer Produktionskapazität an Formaldehyd von 11,25 t/h.

Komponente	Stoffmengenstrom $\dot{n}_i / \text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$			
	RF	M1	M2	M3
Methanol	421,3	421,3	421,3	421,3
Wasser	499,4	499,4	499,4	–
Luft	802,6	–	–	–
Sauerstoff	–	168,5	168,5	168,5
Kohlendioxid	–	–	382,2	760,1
Gesamt	1723,3	1089,2	1471,4	1349,9

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

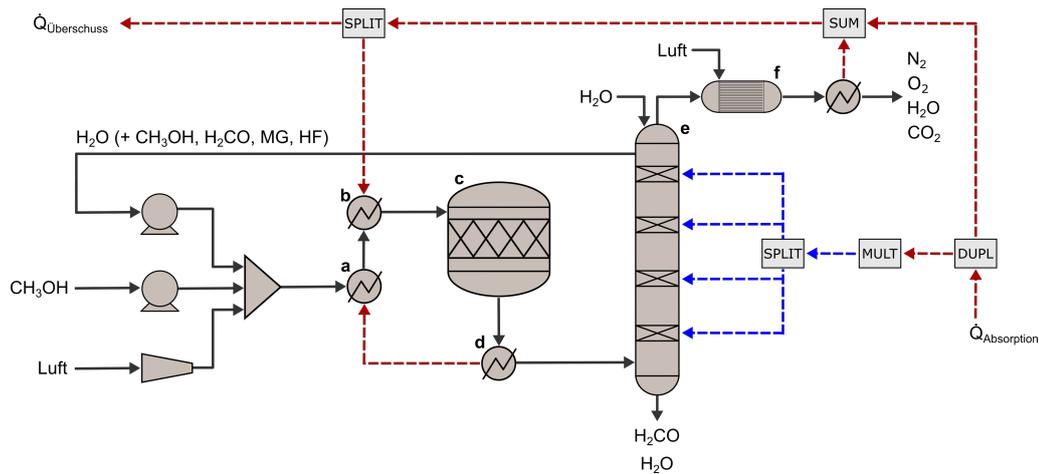
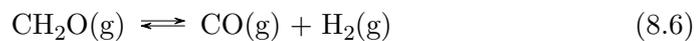
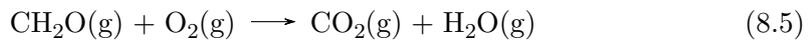
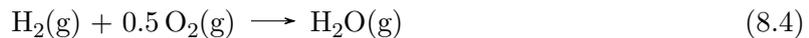
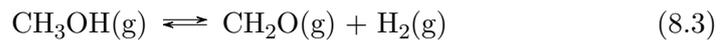


Abbildung 8.1.: Gesamtfließbild der Prozesssimulation der Formaldehyd-Produktion für den Referenzfall.

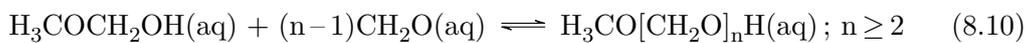
Reaktionsschema verwendet.



Das vereinfachte Reaktionssystem bildet das Spektrum der wesentlichen Produkte ab. Für eine detaillierte Übersicht des Wissensstands zum Reaktionsmechanismus im Silberverfahren sei auf Kapitel 2.2.3 verwiesen. Zur Beschreibung eines Reaktionssystems in Aspen Plus[®] muss der Anteil jeder Reaktion angegeben werden. Die reagierenden Stoffmengen können zu diesem Zweck unter Zuhilfenahme bekannter Abgaszusammensetzungen [5, 8] des Silberverfahrens bestimmt werden. Die Berechnungsweise ist in Anhang A.4.2 ausführlich dargestellt. Eine Zusammenfassung der je Reaktion spezifizierten Stoffmengenströme findet sich in Tabelle A.8. Das Reaktionssystem wurde für alle betrachteten Prozessrouten identisch und bei einer Temperatur von 680 °C [4, 6–8, 66, 159, 162] ausgelegt. Durch den geringeren Anteil an Inertgas wäre bei einer realen Umsetzung von M1 mit einer Temperaturerhöhung im Reaktor bei ansonsten gleichen Bedingungen zu rechnen. Dieser Einfluss auf das Reaktionssystem wurde hier vernachlässigt, da eine kinetische Beschreibung der katalytischen Reaktion ohnehin nicht möglich ist und experimentelle Daten für eine solche Verfahrensvariante nicht verfügbar sind. Modifikation 1 dient in den vorgestellten Betrachtungen als Grenzfall minimaler Volumenströme und somit Apparatedimen-

sionen. M2 und M3 tragen dem Einfluss der Inertgaslast auf die Temperaturführung Rechnung, wobei potentielle Einflüsse großer CO₂-Eingangskonzentrationen auf die katalytische Reaktion vernachlässigt wurden. Der industriell direkt unterhalb des Katalysatorbetts lokalisierte Rohrbündelwärmetauscher wurde als Wärmeübertrager mit einer Austrittstemperatur von 150 °C [4, 6–8, 159] simuliert.

Die Absorption von Formaldehyd und Methanol in Wasser verläuft reaktiv, unter Bildung von Hemiformalen (HF) und Methylenglykolen (MG) unterschiedlicher Kettenlängen [4, 12, 66, 163]. Die ablaufenden Reaktionen können wie folgt zusammengefasst werden:



Die Stoffeigenschaften der gebildeten Spezies sind in den von Aspen Plus[®] verwendeten Modellen nicht standardmäßig hinterlegt. Bongartz und Mitarbeiter [164] veröffentlichten ein Modell zur Beschreibung der reaktiven Absorption von Formaldehyd und Methanol in Wasser. Dabei wurden die Komponenten MG_n und HF_n (n < 10) in die Simulationssoftware integriert. Die Stoffeigenschaften der Spezies und die kinetischen Parameter zur Beschreibung der Reaktionen wurden von Bongartz et al. aus veröffentlichten Studien entnommen, aufbereitet und implementiert. Berechnungen des Modells wurden mit experimentellen Daten verglichen und zeigten eine gute Übereinstimmung. Das Modell von Bongartz wurde in der vorliegenden Arbeit zur Simulation des Absorbers angewandt. Für eine detailliertere Beschreibung des Modells sei auf die Originalarbeit [164] verwiesen.

Der Absorber wurde als Kolonne mit vier Trennstufen [7] (vergleiche Abbildung 2.1) ausgelegt. Die Nummerierung der Stufen erfolgt dabei von oben nach unten. Das Reaktorabgas wurde auf der vierten, der Waschmittelstrom oberhalb der ersten Stufe zugeführt. Der Massenstrom an Waschmittel ergab sich aus der Differenz der für das Produkt benötigten und der im Reaktor gebildeten Wassermenge zu 13,8 t/h. Das flüssige Produkt wurde am Sumpf, das Abgas am Kopf entnommen. Auf der zweiten Stufe wurde die für den Eingangsstrom des Prozesses benötigte Wassermenge (mit geringen Mengen an Formaldehyd-Bestandteilen und Methanol) abgezogen. Die Absorption von CH₂O in H₂O ist ein stark exothermer Vorgang. Daher wurde für jede Trennstufe eine entsprechende Kühlung vorgesehen. Sensitivitätsanalysen zur Bewertung von Betriebspunkten bei unterschiedlichen entnommenen Wärmemengen je Stufe und Gesamtwärmemengen wurden in Aspen Plus[®] durchgeführt. Da bereits auf der vierten Stufe etwa 90 % des Formaldehyds absorbiert werden [6], wurde der auf der untersten Trennstufe entnommene Wärmeanteil mit dem glei-

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

chen Prozentsatz festgelegt. Die minimale Abgastemperatur wurde dabei mit 25 °C und der Gewichtsanteil an CH₂O im Produkt mit 37 % [6, 66] spezifiziert. Für die vorliegende Arbeit, ist die Verteilung der Wärmeströme für optimale Betriebspunkte (das heißt für minimale Gesamtwärmemengen) in Tabelle A.14 (Anhang A.4.2) zusammenfassend dargestellt.

Die thermische Nachbehandlung des Abgases wurde als adiabat betriebener Reaktor (Umgebungsdruck, Luftzahl $\lambda = 1,1$ [165]) realisiert. Es wurde von einer vollständigen Oxidation aller kohlenstoffhaltigen Komponenten ausgegangen.

Wasserstoffabtrennung

Für alle Aufbereitungsstrategien der Abgase der Prozesse zur Produktion von Formaldehyd, wurde entsprechend industrieller Anforderungen eine Reinheit des Wasserstoffprodukts von 99 % [166–169] als Zielwert definiert.

Für Adsorptionsverfahren wird die benötigte Menge an Adsorbens über sogenannte Adsorptionsisothermen bestimmt. Die massenspezifische Adsorptionskapazität eines Adsorbens q_i ist im Wesentlichen vom Partialdruck p_i der abzutrennenden Komponente, also vom Gehalt dieser Komponente im Eingangsstrom, abhängig. Für die praktische Auslegung von Adsorbentien kommt in der Regel eine Kombination der bekannten Isothermen nach Langmuir und Freundlich zum Einsatz, welche als Sips-Isotherme (Gleichung (8.11)) bezeichnet wird [170–173].

$$q_i = \frac{q_{i,\max} \cdot (b \cdot p_i)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b \cdot p_i)^{\frac{1}{n}}} \quad (8.11)$$

Dabei entspricht $q_{i,\max}$ der massenspezifischen Kapazität bei Adsorption einer vollständigen Einzellege. Weiterhin sind n und b von der Heterogenität der Oberfläche des Adsorbens, beziehungsweise von der Art des Adsorptivs abhängige Parameter. Zur Aufreinigung von wasserstoffhaltigen Gemischen werden häufig Aktivkohle, zur Adsorption von Kohlendioxid und Wasser im unteren Bereich der Kolonne, und Zeolithe für die Abtrennung der restlichen Komponenten eingesetzt [144, 149, 174]. Die Parameter der Sips-Isotherme sind für Zeolithe und Aktivkohle für die hier relevanten Gaskomponenten (N₂, CO₂, CO und H₂O) in der Vergangenheit experimentell bestimmt worden [170, 175–178]. Eine Zusammenfassung der verwendeten Parameter ist in Tabelle A.22 (Anhang A.4.3) gegeben. Pellet- und Festbettdichten verschiedener Aktivkohle- und Zeolithmaterialien sind ebenfalls bekannt [147, 170, 177–181]. Unter der Annahme einer Porosität von $\epsilon = 0,4$, wurden mittlere Schüttdichten von Aktivkohle (455 kg/m³) und Zeolith (702 kg/m³) berechnet und für die Auslegung verwendet. Weiterhin wurde angenommen, dass die abzutrennenden Gasbestandteile in der Reihenfolge ihrer Sorptionsneigung adsorbieren und keine gegenseitige Beeinflussung der Sorptionsvorgänge stattfindet. Eine schematische Darstellung einer Einzelkolonne für ein auf diesen Annahmen beruhendes PSA-System ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Insgesamt wurden mehrere PSA-Verfahren mit vier, sechs, acht, zehn und zwölf Einzelkolonnen [148, 158, 179, 182–184] simuliert. Die Gesamtzyklus-

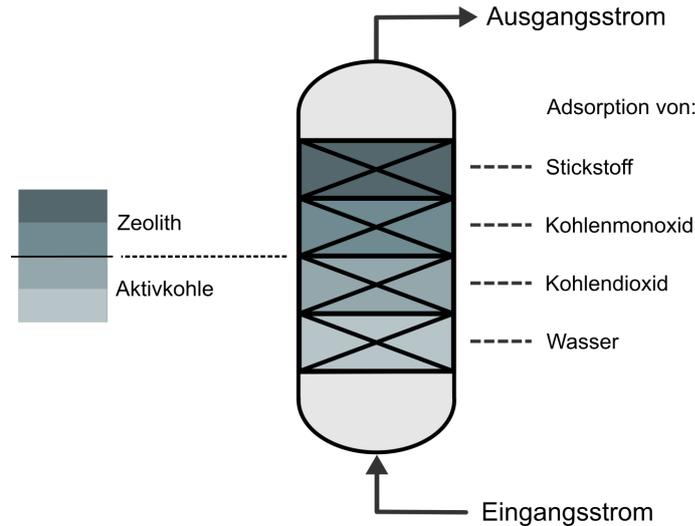


Abbildung 8.2.: Schematische Darstellung einer Adsorptionskolonne zur Abtrennung von H_2O , CO_2 , CO und N_2 mit Aktivkohle und Zeolith.

dauer wurde mit 15 Minuten spezifiziert, wobei der Anteil des Adsorptionsschritts 3,75 Minuten beträgt. Es wurde ein Maximaldruck bei Adsorption von 20 bar, ein Temperaturbereich von 20 bis $35\text{ }^\circ\text{C}$ und eine Ausbeute an Wasserstoff von 85 % festgelegt [148, 149, 152, 170, 174–178, 182, 185–187].

Zur Simulation von Membrantrennverfahren sind die Permeabilität φ_i und die Selektivität α_i der Membran entscheidende Größen. Für die gewählten Membranmaterialien (vergleiche Kapitel 8.1) sind experimentell bestimmte und veröffentlichte Kennwerte in Tabelle A.23 (Anhang A.4.3) aufgelistet. Der Gasstrom einer Spezies i , welcher durch die Membran strömt, wird als Flux J_i bezeichnet. Dieser ist eine Funktion der Permeabilität, der Membrandicke s und der Druckdifferenz zwischen Eingangs- und Permeatseite. Der Flux kann nach Gleichung (8.12) bestimmt werden [151, 152, 168, 169, 188].

$$J_i = - \frac{\varphi_i \cdot (p_{i,0} - p_{i,\text{Perm}})}{s} \quad (8.12)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität einer Membran wird oft mit Hilfe von Arrhenius-Ansätzen beschrieben. Aufgrund des hier angewandten, engen Temperaturbereichs (20 bis $50\text{ }^\circ\text{C}$ [152, 169, 188] für H_2 -selektive und $107\text{ }^\circ\text{C}$ [153–156] für CO_2 -selektive Trennungen) wurde diese Abhängigkeit vernachlässigt. Eine eventuell notwendige Erwärmung des Gasgemisches auf die jeweilige Betriebstemperatur wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Weiterhin wurde für alle Membrantrennungen von binären Mischungen aus CO_2 und H_2 ausgegangen. Die Abtrennung von Wasserstoff mittels Membranen für den Referenzfall ist aufgrund der großen Stickstofflast nicht zielführend. Es wurde angenommen, dass die Anteile an H_2O und CO im Abgas des Absorbers des Silberverfahrens vernachlässigbar sind. Für bi-

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

näre Gemische kann der Anteil einer durch die Membran abgetrennten Komponente $y_{i,\text{Perm}}$ am Volumenstrom des Permeats nach Gleichung (8.13) und (8.14) bestimmt werden [189].

$$0 = (\alpha_{i,j} - 1) \cdot y_{i,\text{Perm}}^2 + \left[1 - \alpha_{i,j} - \frac{1}{p_{\text{rel}}} - \frac{y_{i,0} \cdot (\alpha_{i,j} - 1)}{p_{\text{rel}}} \right] \cdot y_{i,\text{Perm}} + \frac{\alpha_{i,j} \cdot y_{i,0}}{p_{\text{rel}}} \quad (8.13)$$

$$p_{\text{rel}} = \frac{p_{\text{Perm}}}{p_0} \quad (8.14)$$

Dabei wird angenommen, dass die Führung von Eingangsstrom und Permeat im Gegenstrom erfolgt und die Konzentration der Spezies im Permeatstrom der Konzentration an der Membranoberfläche entspricht. Für H₂-selektive Trennungen wurde die Ausbeute in einem Bereich von 90 bis 99 % und der Einspeisedruck zwischen 5 und 20 bar variiert [150, 151, 190, 191]. Bei selektiver Abtrennung von Kohlendioxid sind Ausbeuten von 90 % realistisch [153–156], wobei ein Druck von 15 bar [153] für die HD- und von 4 bar [154, 155] für die ND-Variante festgelegt wurde.

8.2.2. Dimensionierung

Durch eine quantitative Bestimmung der charakteristischen Größen der Prozesskomponenten, wurde die Grundlage für die wirtschaftliche Bewertung der Gesamtprozesse gelegt. Im Folgenden soll die Vorgehensweise bei der Dimensionierung der Hauptapparate dargestellt werden.

Behälter

Die ausschlaggebende Größe zur Dimensionierung von Behältern (in dieser Arbeit der Reaktor, sowie die Ab- und Adsorptionskolonnen) ist das Gesamtgewicht. Die Masse m_B eines Behälters aus Stahl kann mit Hilfe des in Gleichung (8.15) dargestellten empirischen Ansatzes in guter Näherung bestimmt werden [158].

$$m_B = \frac{240 \cdot c_{\text{wt}} \cdot D_B \cdot (H_B + 0,8 \cdot H_B) \cdot d_B}{g} \quad (8.15)$$

Dabei ist D_B der Behälterdurchmesser, H_B die entsprechende Höhe und g die Fallbeschleunigung. Der Faktor c_{wt} dient der Berücksichtigung des Gewichts von Einbauten. Für Behälter mit vielen Einbauten (zum Beispiel Trennkolonnen) sind Werte um 1,15, für einfachere Behälter (in diesem Fall der Reaktor) um 1,08 üblich [158]. Die notwendige Wandstärke d_B ist abhängig von der maximal zulässigen Spannung und somit von den Festigkeitseigenschaften des verwendeten Stahls, der Temperatur und dem Druck. Die Berechnungsweise von Wandstärken für Druckbehälter nach ASME-Standard ist in Anhang A.4.1 beschrieben.

Wärmeübertrager

Alle in dieser Arbeit simulierten Wärmeübertrager wurden als Rohbündelwärmetauscher dimensioniert. Die Auslegung erfolgte anhand einer Methodik welche von Towler und Sinnott [158] beschrieben wurde. Die für den Wärmeaustausch benötigte Fläche ist eine charakteristische Größe für die Dimensionierung von Wärmeübertragern. Sie kann allgemein über den Wärmestrom \dot{Q} , den Wärmeübergangskoeffizienten k und die mittlere, logarithmische Temperaturdifferenz $\Delta\bar{T}_{\text{LN}}$ berechnet werden [158] (siehe Gleichung (8.16)).

$$A_{\text{WÜ}} = \frac{\dot{Q}}{k \cdot \Delta\bar{T}_{\text{LN}}} \quad (8.16)$$

Für im Gegenstrom betriebene Wärmeübertrager kann $\Delta\bar{T}_{\text{LN}}$ nach folgender Formel erhalten werden.

$$\Delta\bar{T}_{\text{LN}} = \frac{(T_{\text{w},1} - T_{\text{k},2}) - (T_{\text{w},2} - T_{\text{k},1})}{\ln\left(\frac{T_{\text{w},1} - T_{\text{k},2}}{T_{\text{w},2} - T_{\text{k},1}}\right)} \quad (8.17)$$

Hierbei sind $T_{\text{w},1}$ und $T_{\text{k},1}$ die Eintritts- und $T_{\text{w},2}$ und $T_{\text{k},2}$ die Austrittstemperaturen des warmen beziehungsweise des kalten Stroms. Abhängig von der Art des Übertragers, sowie der Aggregatzustände und weiteren Eigenschaften der Fluide können typische Wertebereiche für den Wärmeübergangskoeffizienten angegeben werden [158]. Tabelle 8.2 fasst die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Wertebereiche zusammen. Für den Überhitzer und den Wärmetauscher nach dem Reaktor wurde jeweils ein Koeffizient von $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ gewählt. Für den Verdampfer wurde $k = 1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ gesetzt. Für die Wärmeübergangskoeffizienten bei der Zwischenkühlung am Absorptionsturm wurden je Trennstufe unterschiedliche Werte festgelegt. Die entsprechenden Berechnungen und Ergebnisse sind in Anhang A.4.2 beziehungsweise Tabelle A.17 aufgeführt. Für die Dampfversorgung wurde davon ausgegangen, dass Sattedampf mit einem Druck von 5 bar [4] zur Verfügung steht. Die Siedetemperatur von Wasser beträgt unter diesen Bedingungen $152 \text{ }^\circ\text{C}$ [161].

Tabelle 8.2.: Typische Wertebereiche des Wärmeübergangskoeffizienten [158] für verschiedene Wärmeübertrager und Fluide.

Komponente	Art	Heißes Fluid	Kaltes Fluid	$k / \text{W} \cdot (\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$
Überhitzer	Erhitzer	Dampf	Gase	30 – 300
Reaktor	Kühler	Gas	Wasser	20 – 300
Absorber	Kühler	org. Lösungsmittel	Wasser	250 – 750
Absorber	Kühler	Wasser	Wasser	800 – 1500
Verdampfer	Verdampfer	Dampf	wässr. Lösungen	1000 – 1500

Reaktor

Zur Bestimmung des Reaktordurchmessers wurden publizierte Methanol-Belastungen über die Querschnittsfläche des Reaktors ($\hat{m}_{\text{CH}_3\text{OH,R}}$) herangezogen. Belastungen um $2 \text{ t}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ [5, 7, 8, 13] sind im Silberverfahren üblich und wurden für die Dimensionierung verwendet. Unter Berücksichtigung des Eingangsmassenstroms an Methanol kann die Querschnittsfläche des Reaktors nach Gleichung (8.18) bestimmt werden. Der Durchmesser des Reaktors ergibt sich entsprechend.

$$A_{\text{R}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH},0}}{\hat{m}_{\text{CH}_3\text{OH},\text{R}}} \quad (8.18)$$

Es wurde vereinfachend angenommen, dass die Querschnittsfläche des Reaktors der Fläche des Katalysatorbetts entspricht. Die Höhe der Katalysatorschicht wurde auf drei Zentimeter [4] festgelegt. Die Verweilzeit der Gase in der Schüttung $\tau_{\text{Schütt}}$ ergibt sich nach Gleichung (8.19) aus der Leerrohrgeschwindigkeit des Eingangsstroms $u_{0,\text{R}}$ und der Betthöhe $H_{\text{Schütt}}$.

$$\tau_{\text{Schütt}} = \frac{H_{\text{Schütt}}}{u_{0,\text{R}}} = \frac{H_{\text{Schütt}} \cdot A_{\text{R}}}{\dot{V}_{0,\text{R}}} \quad (8.19)$$

Die Masse des verwendeten Katalysators kann nach Gleichung (8.20) berechnet werden. Es wurde von einer Porosität der Schüttung von $\epsilon = 0,4$ [192] ausgegangen.

$$m_{\text{Kat}} = (1 - \epsilon) \cdot V_{\text{Schütt}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \quad (8.20)$$

Der unterhalb der Schüttung des Katalysators lokalisierte Rohrbündelwärmetauscher nimmt den größten Teil des Reaktorbehälters in Anspruch. Eine Abschätzung der Reaktorhöhe wurde mit Hilfe der berechneten Übertragungsfläche durchgeführt (siehe Gleichung (8.16)). Eine detaillierte Beschreibung der Dimensionierung des Wärmeübertragers findet sich in Anhang A.4.2. Die Gesamthöhe des Reaktorbehälters ergibt sich als Summe der Höhe des Katalysatorbetts und des Wärmeübertragers. Zusätzlich wurden Zuschläge für die Einlaufstrecke und die Übergänge berücksichtigt. Die Distanz zwischen Schüttung und Behälterdeckel wurde mit 25 % des äußeren Reaktordurchmessers $D_{\text{R,a}}$ festgelegt. Dabei gilt $D_{\text{R,a}} = D_{\text{R}} + 2 \cdot d_{\text{R}}$. Der Abstand zwischen dem Katalysatorbett und dem oberen Ende der Rohre wurde mit fünf Zentimetern [5] angenommen. Der gleiche Abstand wurde zwischen dem unteren Ende der Rohre und dem Behälterboden angesetzt. Zur Berechnung der Wandstärke des Reaktorbehälters d_{R} soll auf Anhang A.4.1 verwiesen werden.

Absorber

Zur Bestimmung der Masse des Absorptionsturms müssen nach Gleichung (8.15) der Durchmesser und die Höhe bekannt sein. Die Berechnung des Durchmessers erfolgt über die Querschnittsfläche der Kolonne A_{Abs} , welche nach Gleichung (8.21)

bestimmt werden kann.

$$A_{\text{Abs}} = \frac{\dot{m}_{\text{RG}}}{\hat{m}_{\text{RG,A}}} \quad (8.21)$$

Der Massenstrom des Reaktionsgases \dot{m}_{RG} (der aus dem Reaktor austretende Gassstrom) wurde direkt aus der Fließbildsimulation entnommen. Der flächenbezogene Durchsatz des Reaktionsgases wurde zu $\hat{m}_{\text{RG,A}} = 5 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ [7] gewählt. Die Gesamthöhe der Kolonne H_{Abs} wurde anhand industrieller Kennwerte auf 22 m [7] festgelegt. Die Anzahl der Trennböden wurde unter Berücksichtigung eines Abzugs von je 0,5 m für die Zuführung an Kopf und Sumpf sowie einem durchschnittlichen vertikalen Abstand der Böden $s_{\text{Böden}}$ von 0,5 m nach Gleichung (8.22) berechnet.

$$N_{\text{Böden}} = \frac{H_{\text{Abs}} - 1}{s_{\text{Böden}}} \quad (8.22)$$

Dabei wurde angenommen, dass der Innendurchmesser des Absorbers dem Durchmesser der Kolonnenböden entspricht. Im industriellen Wasserballastverfahren wird die obere Stufe des Absorbers typischerweise mit Glockenböden bestückt [5]. Daher wurden 25 % der Böden als solche und die restlichen als Siebböden angenommen. Zur Berechnung der Wandstärke des Absorberbehälters d_{Abs} wird auf Anhang A.4.1 verwiesen.

Für die Abschätzung der Ausmaße der Wärmeübertrager je Trennstufe, wurde eine separate Simulation durchgeführt. Dabei wurde an jeder Stufe Flüssigkeit abgezogen, gekühlt und anschließend wieder zurückgeführt. Über eine Sensitivitätsanalyse wurde der zu kühlende Massenanteil des jeweiligen Flüssigkeitsstroms bestimmt. Ziel war die Identifizierung eines Betriebspunkts mit minimaler Abweichung zur Gesamtsimulation. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise ist in Anhang A.4.2 zu finden.

Adsorber

Für die Größe eines Behälters zur Druckwechseladsorption ist die eingesetzte Masse an Adsorbens $m_{\text{Ads,Schütt}}$, beziehungsweise das Volumen der daraus resultierenden Schüttung $V_{\text{Ads,Schütt}}$ charakteristisch. Über den Ansatz der Sips-Isotherme (vergleiche Kapitel 8.2.1) wurde die entsprechende Masse nach Gleichung (8.23) bestimmt.

$$m_{\text{Ads,Schütt}} = \frac{n_i}{q_i} \quad (8.23)$$

Dabei sind n_i die über die Dauer des Adsorptionsvorgangs aufzunehmende Stoffmenge der Komponente i und q_i die massenspezifische Adsorptionskapazität. Das Volumen der Schüttung berechnet sich dann nach Gleichung (8.24).

$$V_{\text{Ads,Schütt}} = \frac{m_{\text{Ads,Schütt}}}{\rho_{\text{Ads,Schütt}}} \quad (8.24)$$

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

Üblicherweise wird der Sorptionsvorgang abgebrochen, wenn sich die Massentransferzone in der Mitte der Kolonne befindet [149]. Das ermittelte Schüttungsvolumen wurde daher mit einem Faktor von zwei multipliziert, um das Volumen der Kolonne V_{Ads} zu ermitteln. Die Menge an Adsorbens, die für die eigentliche Adsorption benötigt wird wurde nicht verändert. Das Gesamtvolumen eines zylindrischen Adsorptionsbehälters wird üblicherweise mit 125 % des Volumens der Adsorbentien [158] spezifiziert und berechnet sich folglich zu $V_{\text{Ads}} = 1,25 \cdot 2 \cdot V_{\text{Ads,Schütt}}$. Die Höhe der Adsorptionskolonne H_{Ads} und ihr Durchmesser D_{Ads} können dann entsprechend bestimmt werden. Ein Faktor von Höhe zu Durchmesser von drei ist üblich [158] und wurde zur Berechnung verwendet. Zur Berechnung der Wandstärke der Adsorptionsbehälter d_{Ads} wird auf Anhang A.4.1 verwiesen.

Membranmodule

Die maßgebliche Größe zur Dimensionierung eines Membranmoduls ist die benötigte Membranfläche. Diese kann mit dem Stoffmengenstrom der permeierenden Spezies n_i , dem Flux J_i und unter Berücksichtigung von Gleichung (8.12) wie folgt angegeben werden.

$$A_{\text{Mem}} = \frac{\dot{n}_i}{J_i} = \frac{\dot{n}_{i,\text{Perm}} \cdot s_{\text{Mem}}}{\varphi_i \cdot (p_0 \cdot y_{i,0} - p_{\text{Perm}} \cdot y_{i,\text{Perm}})} \quad (8.25)$$

Der Druck auf der Permeatseite wurde dabei dem Umgebungsdruck gleichgesetzt.

Sonstige Apparate

Die Auslegung sämtlicher Pumpen und Gebläse erfolgte auf Basis des zu fördernden Volumenstroms der Fluide. Notwendige Prozessdaten wurden der Simulationssoftware entnommen. Die zur stofflichen Aufbereitung des Abgases des Silberverfahrens notwendigen Kompressoren wurden mit Hilfe der in Aspen Plus[®] berechneten Leistung dimensioniert. Zur Abbildung der Nachverbrennung genügt die Leistung der Brennkammer, welche direkt der Simulation entnommen wurde.

8.2.3. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Ermittlung der Investitions- und Betriebskosten, welche die Grundlage für einen Vergleich der Wirtschaftlichkeit der betrachteten Prozessrouten bilden, erfolgte nach einer von Towler und Sinnott [158] beschriebenen Methodik. Alle verwendeten Angaben (Preise, Kostenfunktionen und andere), welche ausschließlich auf Grundlage des US-Dollar verfügbar waren, wurden über den zum Zeitpunkt der Datenerhebung gültigen Wechselkurs in Euro umgerechnet.

Investitionskosten

Die Investitionskosten umfassen die zur Errichtung einer Produktionsanlage anfallenden Ausgaben. Sie werden in der Regel in innerbetriebliche (ISBL, engl. *Inside*

Battery Limits) und außerbetriebliche (OSBL, engl. *Outside Battery Limits*) Kosten unterschieden.

Die ISBL-Kosten werden durch die Ausgaben für die Hauptapparate (Reaktoren, Kolonnen, Wärmeübertrager und andere) wesentlich bestimmt. Die Berechnung der Kosten von Prozesskomponenten erfolgte in dieser Arbeit mit Hilfe von Kostenfunktionen des in Gleichung (8.26) gezeigten Typs [158].

$$K_i = a_i + b_i \cdot S^n \quad (8.26)$$

Die Skalierungsgröße S (die wesentliche, charakteristische Größe eines Apparats zur Beschreibung seiner Kosten) und die Parameter a , b und n sind von der Art der Komponente abhängig. Faktoren von Kostenfunktionen der häufigsten, industriellen Apparate sind tabelliert verfügbar [158]. In Tabelle 8.3 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Parameter zusammengefasst. Lag das Ausmaß eines Apparats außerhalb der Grenzen der Skalierungsgröße, wurden die Kosten mehrerer Anlagen in Maximalgröße berechnet und aufsummiert, bis der verbleibende Wert im Gültigkeitsbereich lag. Für die Kostenabschätzungen wurden alle Durchmesser und Längenangaben, welche während der Dimensionierung bestimmt wurden, auf die nächste durch fünf teilbare Zahl aufgerundet. Eine Abschätzung der Kosten für die Wärmeübertrager des Absorbers (siehe Kapitel 8.2.2 und Tabelle A.18 in Anhang A.4.2) erfolgte nur für den Prozess RF. Der Anteil der Kosten des Wärmeübertragers an den Gesamtkosten der Absorptionskolonne wurde für die Varianten M1, M2 und M3 als konstant angenommen. Zur Bestimmung der Kosten für das Gehäuse eines Membranmoduls wurde davon ausgegangen, dass diese 25 % der Ausgaben für

Tabelle 8.3.: Parameter der Kostenfunktionen für die angewandten Komponenten [158].

Komponente	S	Bereich von S	a	b	n
Behälter (ss)	m/kg	120 - 250000	17400	79	0,85
Brennkammer (cs)	\dot{Q}/MW	0,2 - 60	80000	109000	0,8
Gebläse (cs)	$\dot{V}/m^3 \cdot s^{-1}$	200 - 5000	4450	57	0,8
Glockenböden (cs)	D/m	0,5 - 5	340	640	1,9
Pumpen (cs)	$\dot{V}/L \cdot s^{-1}$	0,2 - 126	8000	240	0,9
Siebböden (cs)	D/m	0,5 - 5	130	440	1,8
Verdampfer (cs)	A/m^2	11 - 640	330	36000	0,55
Verdichter (ss)	P/kW	75 - 30000	580000	20000	0,6
Wärmeübertrager (cs)	A/m^2	10 - 1000	28000	54	1,2

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

die Membranfläche entsprechen [158,193,194]. Für Kostenfunktionen von Apparaten aus kohlenstoffhaltigem Stahl (cs, engl. *carbon steel*) wurden die bestimmten Apparatelkosten mit einem Verrechnungsfaktor von 1,3 auf Edelstahl (ss, engl. *stainless steel*) umgerechnet [158].

Die Summe der Apparatelkosten wurden mit einem Regionalfaktor f_{Region} von 1,1 multipliziert, um die Produktion am Standort Deutschland zu berücksichtigen. Weiterhin wurde der sogenannte Lang-Faktor ($f_{\text{Lang}} = 4,74$) verwendet, um die Kosten für Rohrleitungen, Elektrik, Mess- und Regelungstechnik und weiterer Bauteile mit einzubeziehen. Die Berechnung der ISBL-Kosten kann folglich nach Gleichung (8.27) zusammengefasst werden.

$$K_{\text{ISBL}} = f_{\text{Region}} \cdot f_{\text{Lang}} \cdot \left(\sum_i K_i \right) \quad (8.27)$$

Die OSBL-Kosten umfassen Beiträge aus der Stromerzeugung, dem Betrieb von Sicherheitseinrichtungen, Werkstätten und weiteren peripheren Einrichtungen. Der Umfang der außerbetrieblichen Kosten wird standardmäßig über die ISBL-Kosten abgeschätzt. Für großskalige Prozesse wird davon ausgegangen, dass die OSBL-Kosten etwa 40 % der innerbetrieblichen Kosten betragen. Die Gesamtinvestitionskosten ergeben sich dann nach Gleichung (8.28).

$$K_{\text{Invest}} = K_{\text{ISBL}} + K_{\text{OSBL}} \quad (8.28)$$

Betriebs- und Produktionskosten

Die Betriebskosten bilden die Grundlage des Vergleichs der Rentabilität der betrachteten Prozessrouten und werden allgemein in fixe und variable Kosten unterteilt. Einen weiteren Beitrag der Betriebskosten stellt die Rückzahlung der Gesamtinvestition (ROI, engl. *Return Of Investment*) dar. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Rückzahlungsrate von 10 % der Gesamtinvestitionskosten pro Jahr veranschlagt.

Die Fixkosten umfassen Ausgaben für Wartungen, Gehälter, Versicherungen und weitere Positionen. Eine Übersicht der zur Berechnung der Produktionskosten berücksichtigten Fixkosten für die Formaldehyd-Herstellung ist in Tabelle 8.4 gegeben. Für die betrachteten Anlagen zur Abgasaufbereitung wurden pauschal fünf Prozent der Summe aus ISBL- und OSBL-Ausgaben als Fixkosten festgelegt. Zusätzliches Personal (und daraus entstehende Geschäftskosten) wurden für die Nachbehandlung nicht einkalkuliert.

Zu den variablen Kosten gehören Zahlungen für Rohstoffe, Verbrauchsgüter, Abfallentsorgung und andere. Eine Zusammenfassung aller Preise der im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigten Stoffe und Materialien findet sich in Tabelle A.19 (Anhang A.4.2). Die Standzeit des Katalysators wurde mit 120 Tagen [4,6,159,195] festgelegt, was drei Wechseln der Schüttung pro Jahr entspricht. Da hier mit den Kosten für reines Silber gerechnet wurde, sind im realen Fall tendenziell niedrigere Kosten zu erwarten, da sich der Katalysator elektrolytisch regenerieren lässt. Es wurde ange-

Tabelle 8.4.: Berücksichtigte jährliche Fixkosten zur Berechnung der Produktionskosten des Wasserballastverfahrens [158].

Position	Nummer	Kosten / €·a ⁻¹
Gehalt Anlagenführer (Anzahl: 20 [5])	(1)	50000 [196]
Gehalt Vorgesetzte	(2)	25 % von (1)
Direkte Geschäftskosten	(3)	50 % von (1) + (2)
Wartungskosten	(4)	3 % von ISBL
Steuern, Versicherungen	(5)	1 % von ISBL + OSBL
Miete, Pacht	(6)	1 % von ISBL + OSBL
Allgemeine Geschäftskosten	(7)	65 % von (1) + (2) + (3)
Umweltausgaben	(8)	1 % von ISBL + OSBL

nommen, dass für den Bezug von Luft aus der Umgebung und Kohlendioxid aus Abgasquellen keine Kosten anfallen. Bei der Herstellung von Formaldehyd entfällt die Abfallentsorgung aufgrund der Verbrennung des Abgases. Die freigesetzte Wärme wird zur Dampferzeugung genutzt, wodurch Brennstoffkosten eingespart werden. Zur Einpreisung der Einsparungen wurde Steinkohle zu einem Preis von $P_{BS} = 39,6 \text{ €/t}$ als Brennstoff gewählt. Die gesparten Kosten können nach Gleichung (8.29) aus dem Verhältnis der Heizwerte des Abgases und der Kohle (29 MJ/kg) bestimmt werden. Die notwendigen Größen wurden der Fließbildsimulation entnommen.

$$K_{BS} = P_{BS} \cdot m_{BS} = P_{BS} \cdot \frac{H_{Abgas}}{H_{BS}} \cdot \dot{m}_{Abgas} \cdot t_{Prod} \quad (8.29)$$

Die Lebensdauer der Verbrauchsmaterialien bei der Abgasaufbereitung wurde auf fünf Jahre festgelegt. Damit müssen jährlich 20 % der Adsorbentien beziehungsweise der Membranflächen erneuert werden.

Die Gesamtbetriebskosten während der ersten zehn Betriebsjahre ($K_{\text{Betrieb}, t \leq 10 \text{ a}}$) berechnen sich nach Gleichung (8.30) als Summe der fixen und variablen Betriebskosten, sowie der Rückzahlungsrate der Gesamtinvestition. Nach erfolgter Refinanzierung, ergeben sich die Gesamtbetriebskosten entsprechend Gleichung (8.31).

$$K_{\text{Betrieb}, t \leq 10 \text{ a}} = K_{\text{Betrieb}, \text{var}} + K_{\text{Betrieb}, \text{fix}} + ROI \quad (8.30)$$

$$K_{\text{Betrieb}, t > 10 \text{ a}} = K_{\text{Betrieb}, \text{var}} + K_{\text{Betrieb}, \text{fix}} \quad (8.31)$$

Die Kosten zur Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff (Produktionskosten in €/kg) während und nach der Refinanzierungsphase, ergeben sich dann unter

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

Berücksichtigung der entsprechenden Produktionskapazitäten wie folgt:

$$K_{\text{Prod}, t \leq 10 \text{ a}} = \frac{K_{\text{Betrieb}, t \leq 10 \text{ a}}}{\dot{m}_{\text{Prod}}} \quad (8.32)$$

$$K_{\text{Prod}, t > 10 \text{ a}} = \frac{K_{\text{Betrieb}, t > 10 \text{ a}}}{\dot{m}_{\text{Prod}}} \quad (8.33)$$

Hier ist zwischen den Produktionskosten von Formaldehyd und Wasserstoff, welche sich direkt aus den Anforderungen der betrachteten Prozesse ergeben, und dem Preis zu unterscheiden, welcher letztlich für einen Verkauf der Produkte marktüblich ist (siehe Tabelle A.19).

8.3. Ergebnisse von Prozesssimulation und Dimensionierung

Die Aussagekraft der erstellten Simulationen der Formaldehyd-Herstellung wurde durch einen Vergleich wesentlicher Kenngrößen des Referenzprozesses mit bekannten Betriebsdaten des industriellen Wasserballastverfahrens bewertet. Weiterhin wurde der Einfluss der gewählten Modifikationen auf diese Kenngrößen herausgearbeitet. Repräsentativ sind dabei die Gesamtwärmebilanzen der Prozesse (siehe Sankey-Diagramme in Abbildung 8.3) sowie die charakteristischen Ausmaße der wichtigsten Prozesskomponenten (Abbildung 8.5). Für die Bewertung einer simultanen Produktion von Wasserstoff sind weiterhin die Abgaszusammensetzungen der untersuchten Verfahren relevant (Abbildung 8.4). Abschließend wurden die unterschiedlichen Trennverfahren zur Aufbereitung des Abgases auf ihre Eignung zur H_2 -Gewinnung untersucht. Eine tabellarische Zusammenfassung der Simulationsergebnisse in Form von Stoff- und Wärmeströmen aller betrachteten Prozesse zur CH_2O -Produktion kann Anhang A.4.2 (Tabellen A.9 - A.13) entnommen werden. Eine entsprechende Übersicht für die Resultate der Dimensionierung findet sich in Tabelle A.15 (Anhang A.4.2).

8.3.1. Abgleich des simulierten Referenzprozesses mit Kennwerten des industriellen Verfahrens

Die Gesamtwärmebilanz der Simulation des Referenzfalls (Abbildung 8.3) verdeutlicht, dass die zur Verdampfung der Edukte benötigte Leistung über den am Reaktorwärmetauscher freiwerdenden Wärmestrom (11,1 MW) gedeckt werden kann. Dies entspricht der Situation im industriellen Verfahren [5]. Die zur Überhitzung notwendige Leistung ist mit 708 kW fast vernachlässigbar klein. Die Temperatur des Gasgemisches am Ausgang des Verdampfers liegt mit 79 °C etwa 5 °C oberhalb der minimal angewandten Verdampfungstemperatur [13]. In Übereinstimmung mit industriellen Kennwerten liegt für den Gesamtprozess ein Wärmeüberschuss (28,7 MW) vor, welcher im realen Betrieb zur Wärmeversorgung anderer Produktionsverfahren genutzt wird [4]. Der Einfluss von Wirkungsgraden von Wärme- oder Dampferzeugungsanlagen auf die Wärmebilanz wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

8.3. Ergebnisse von Prozesssimulation und Dimensionierung

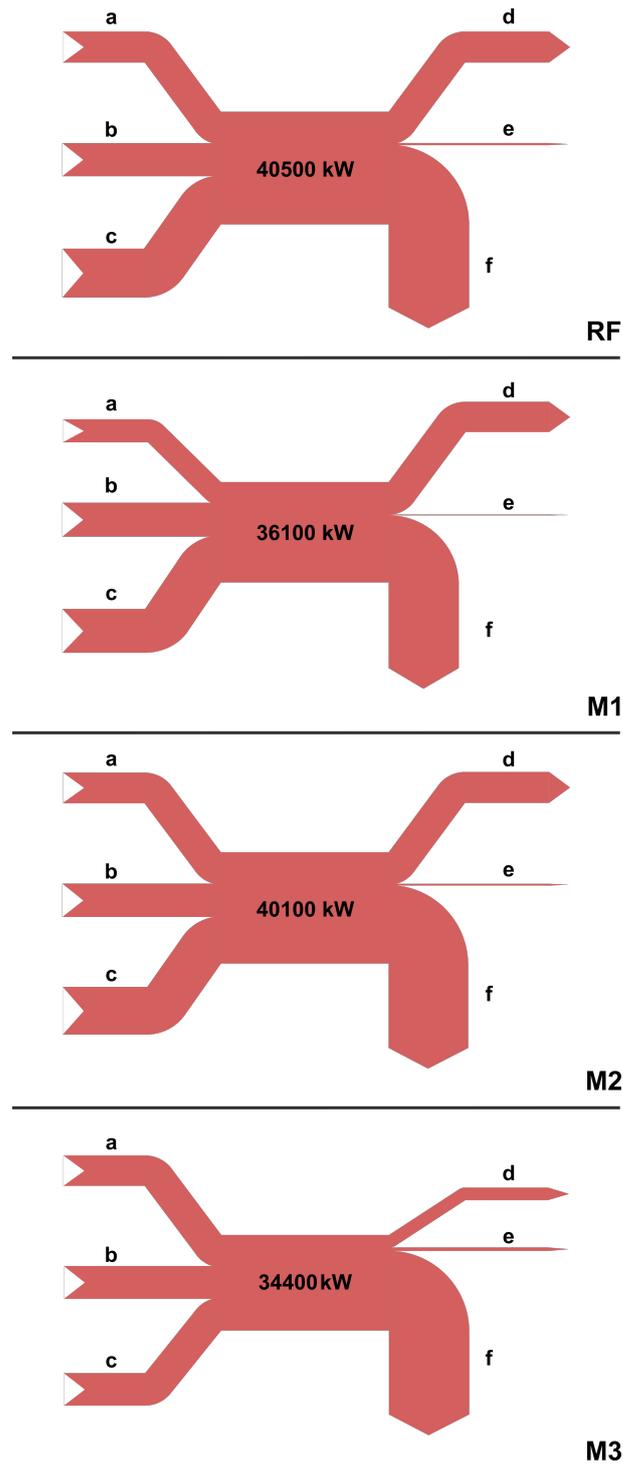


Abbildung 8.3.: Sankey-Diagramme zur Darstellung der Gesamtwärmebilanzen der betrachteten Prozesse (a: Reaktorwärmetauscher, b: Nachverbrennung, c: Absorber, d: Verdampfer, e: Überhitzer, f: Überschuss). Die Breite der Pfeile ist dem Wärmestrom proportional.

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

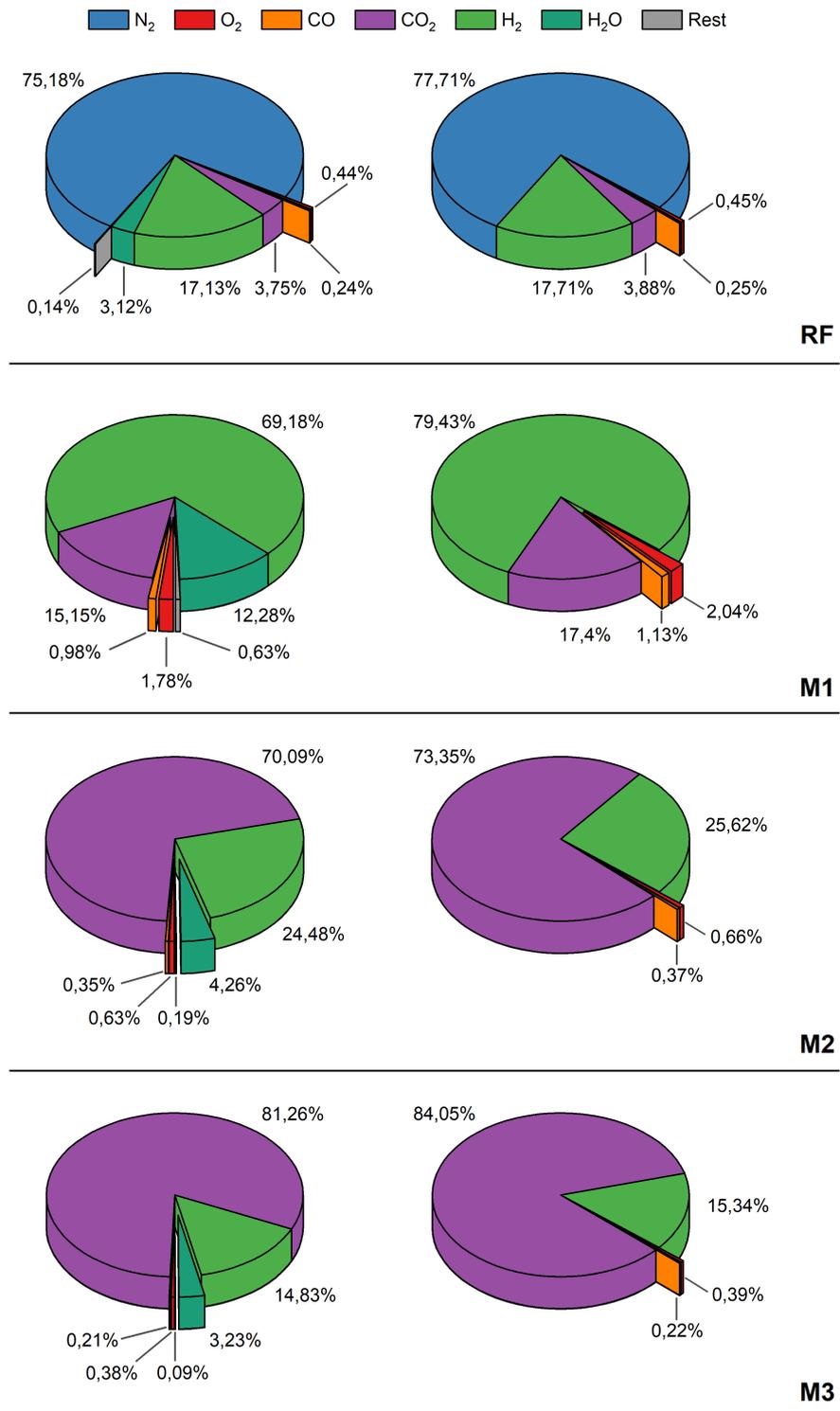


Abbildung 8.4.: Molare Zusammensetzungen des Abgases der Absorptionskolonne (links: feucht, rechts: trocken) für die betrachteten Prozesse.

Für den Reaktor im Referenzfall ergibt sich nach Dimensionierung ein Durchmesser von 2,93 m. Da Spannen des Durchmessers von 0,9 bis 3 m [5] üblich sind und sich die Auslegung des Gesamtprozesses an der weltweit größten Anlage zur Formaldehyd-Produktion (Reaktordurchmesser: 3,2 m [4]) orientierte, ist diese Größenangabe als realistisch einzuordnen. Die Verweilzeit des Gasstroms im Katalysatorbett beläuft sich auf etwa $5,4 \cdot 10^{-3}$ s und liegt damit in einem typischen Bereich [5].

Am Absorber muss durch Kühlung ein Wärmestrom von 17,6 MW abgeführt werden. Die Simulation zur Aufteilung der abgezogenen Wärmeströme je Trennstufe (siehe Tabelle A.18 in Anhang A.4.2) zeigt mit einer Kühlleistung von insgesamt 16,9 MW eine gute Übereinstimmung. Die Temperaturen des flüssigen Produkts (60 °C, industriell üblich: 55 bis 85 °C [7]), des Seitenprodukts (54 °C, industriell üblich: 40 bis 65 °C [7]) und des Abgases (25 °C, industriell üblich: 20 bis 65 °C [7]) liegen in nachvollziehbaren Größenordnungen. Das flüssige Produkt enthält 37,2 % CH₂O in Gewichtsanteilen und erreicht damit die geforderte Qualität. Mit 11262 kg/h liegt die produzierte Menge an Formaldehyd sehr nahe am definierten Zielwert. Im Produkt liegt CH₂O hauptsächlich als MG₁ bis MG₄ vor. Die Summe der Massenanteile an freiem Methanol und Hemiformalen in der Produktlösung beträgt 3,1 % und entspricht damit bekannten Konzentrationen [197]. Die Zusammensetzung des Abgases des Absorbers (vergleiche Abbildung 8.4) liegt nahe an den nach Millar und Halbritter [5, 8] spezifizierten Werten.

Der Vergleich mit industriellen Betriebsparametern zeigt, dass die erarbeitete Prozesssimulation in der Lage ist die Produktion von Formaldehyd im Wasserballastverfahren realistisch abzubilden. Die gewählten Modelle ermöglichen eine ausreichend genaue Darstellung der Prozesskomponenten, sowie der Gesamtenergie- und -Stoffbilanzen. Somit kann, ausgehend vom Referenzfall, der Einfluss der betrachteten Verfahrensmodifikationen auf die wesentlichen Kenngrößen vergleichend bewertet werden.

8.3.2. Einfluss der gewählten Modifikationen

Der Einfluss der Änderungen am Prozess in den Varianten M1, M2 und M3 soll im Folgenden hinsichtlich der Gesamtwärmebilanzen (Abbildung 8.3), der Zusammensetzung des Abgases des Absorbers (Abbildung 8.4) und der charakteristischen Größe der Hauptapparate (Abbildung 8.5) detailliert diskutiert werden. Für eine tabellarische Zusammenfassung aller Simulations- und Dimensionierungsergebnisse wird auf die Tabellen A.9 - A.15 in Anhang A.4.2 verwiesen.

Die geringere Last an Inertgas in M1 hat zur Folge, dass der am Reaktorwärmetauscher abgeführte Wärmestrom nicht zur Verdampfung der flüssigen Edukte ausreicht und durch den allgemeinen Wärmeüberschuss des Prozesses ergänzt werden muss. Die geringere Trägergasmenge bedingt zudem eine höhere Verdampfungstemperatur (100 °C), weshalb im Vergleich zum Referenzfall eine geringere Leistung zur Überhitzung (254 kW) aufgebracht werden muss. Die am Absorber abzuführende Wärme ist aufgrund des geringeren Gesamtvolumenstroms ebenfalls verringert (15,8 MW) und die Temperaturen von Produkt, Seitenprodukt und Abgas der Kolonne liegen

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

im Mittel um 25 °C oberhalb jener im Referenzfall. Für den Prozess M2 liegt sowohl der Wärmebedarf des Verdampfers (11,1 MW) als auch die entsprechende Temperatur (85 °C) nahe an den Werten welche in RF erreicht wurden. Die verbleibenden Differenzen sind auf Unterschiede im Sättigungsverhalten von Wasser und Methanol in Stickstoff, beziehungsweise in Kohlendioxid zurückzuführen. Da in M2 Stickstoff entsprechend des Verhältnisses der Wärmekapazitäten durch Kohlendioxid ersetzt wurde, war eine ungefähre Übereinstimmung der Gesamtwärmebilanzen dieser Prozesse zu erwarten. Ein Vergleich der entsprechenden Sankey-Diagramme bestätigt diese Annahme. Die für die Simulation des Prozesses M3 erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass ein zusätzlicher Ersatz von Wasser durch Kohlendioxid den Wärmebedarf des Verdampfers (4,5 MW) signifikant senkt. Der im Reaktorwärmetauscher abgeführte Wärmestrom reicht in dieser Modifikation sowohl zum Betrieb des Verdampfers als auch des Überhitzers aus. Die für den Phasenübergang notwendige Temperatur liegt mit 40 °C weit unterhalb der anderen Verfahrensvarianten. Die am Absorptionsturm benötigte Leistung zur Kühlung (11,7 MW) ist aufgrund der kleineren Wassermenge im Eingangsstrom im Vergleich zum Referenzfall ebenfalls stark verringert.

Die Zusammensetzungen des Absorberabgases sind für alle betrachteten Verfahren in Abbildung 8.4 grafisch dargestellt. Dabei wird zwischen feuchter und trockener (der um Wasser und allen sonstigen kondensierbaren Bestandteilen korrigierten) Gaszusammensetzung unterschieden. Da der Eingangsstrom des Prozesses M1 kein Trägergas enthält, besteht das Schwachgas, im Vergleich zum Referenzfall, größtenteils aus Wasserstoff und Kohlendioxid, wobei hier mit H₂-Stoffmengenanteilen um 70 % Bedingungen nahe industriell etablierter Prozesse zur Wasserstoffgewinnung erreicht werden [148]. Wie erwartet, verschiebt sich das Verhältnis dieser beiden Komponenten in M2 und M3 weiter auf die Seite des Kohlendioxids. Der Einfluss dieser Unterschiede in der Zusammensetzung auf Verfahren zur Aufreinigung des Abgases werden in Kapitel 8.3.3 untersucht.

Als charakteristische Größe zur Beschreibung des Ausmaßes des jeweiligen Apparats, kann im Fall des Reaktors und des Absorbers das Gesamtgewicht des entsprechenden Behälters herangezogen werden. Die Größe von Komponenten die dem Wärmeaustausch dienen kann durch die benötigte Wärmeübertragungsfläche beschrieben werden. In Abbildung 8.5 sind das bestimmte Gewicht des Reaktors und des Absorptionsturms, sowie die Übertragungsflächen des Verdampfers, des Überhitzers und des Reaktorwärmetauschers für die untersuchten Prozesse grafisch dargestellt. Im Vergleich zum Referenzverfahren fällt der Absorber in M1 um etwa 45 % leichter aus. Da der Gesamtvolumenstrom in M1 um die entsprechende Stickstoffmenge verringert ist, sind in diesem Fall kleinere Apparategrößen für vom Volumenstrom abhängige Dimensionierungen zu erwarten. Da sich die Volumenströme in M2 und M3 durch Zuführung von Kohlendioxid nur geringfügig von den in RF erreichten unterscheiden, weisen die Absorptionstürme vergleichbare Gewichte auf (26,5 t für M2 und 25,6 t für M3). Das Gewicht des Reaktorbehälters zeigt für die verschiedenen Prozesse eine ähnliche Abhängigkeit, fällt im Vergleich zur Absorptionskolonne aber wie erwartet geringer aus. Die zur Abkühlung des Reaktionsprodukts benötig-

8.3. Ergebnisse von Prozesssimulation und Dimensionierung

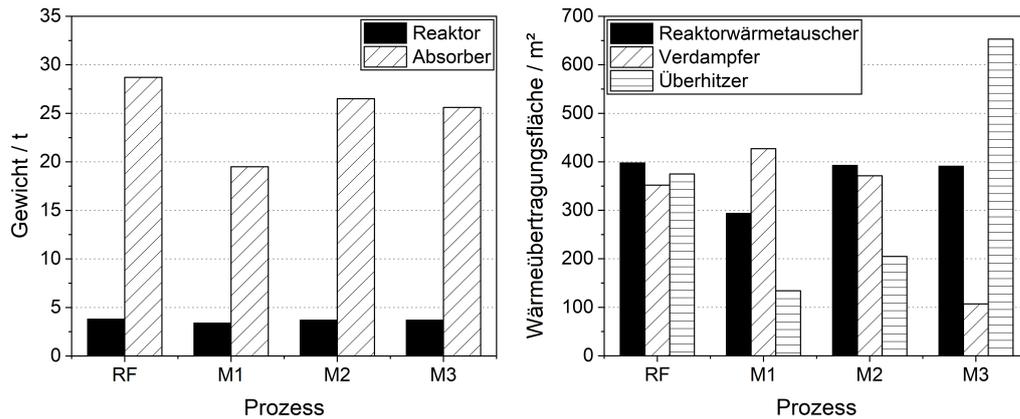


Abbildung 8.5.: Behältergewichte des Reaktors und des Absorbers (links) sowie Austauschflächen der Wärmeübertrager (rechts) für die betrachteten Prozesse.

te Übertragungsfläche ist für die Prozesse RF, M2 und M3 nahezu identisch. Da in den Modifikationen 2 und 3 Stickstoff, beziehungsweise Stickstoff und Wasser, so durch Kohlendioxid ersetzt wurden, dass die molaren Wärmekapazitäten des Eingangsstroms im Vergleich zum Referenzfall unverändert blieben, war dieses Ergebnis wünschenswert. Aufgrund des im Vergleich zu den anderen Prozessen verringerten Gesamtvolumenstroms, fällt auch die Übertragungsfläche des Abhitzeessels nach dem Reaktor in M1 geringer aus. Die deutlich erhöhte Verdampfungstemperatur in M1 bewirkt weiterhin eine Vergrößerung der benötigten Wärmeübertragungsfläche (427 m^2) für den Verdampfer und eine entsprechende Verringerung für den Überhitzer. Die Übertragungsfläche des Verdampfers liegt für die Prozesse RF und M2 in einer ähnlichen Größenordnung. Kleine Unterschiede sind auf Änderungen der Verdampfungstemperatur durch die veränderte Inertgaslast zurückzuführen. Durch die erheblich verringerte Verdampfungstemperatur in M3 fällt die für den Wärmeaustausch benötigte Fläche im Vergleich zu RF um einen Faktor von 3,5 kleiner aus. Als Folge muss der Überhitzer, verglichen mit den anderen Prozessen, erheblich größer ausgelegt werden, um die Zieltemperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erreichen.

Insgesamt können die identifizierten Einflüsse der Modifikationen auf die Prozessführung im Vergleich zum Referenzverfahren, sowohl qualitativ als auch quantitativ, als realistisch eingeordnet werden. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Simulation und Dimensionierung der Prozesse zur Gasaufbereitung vorgestellt und diskutiert, sowie die Eignung der gewählten Verfahren zur Wasserstoffgewinnung aus Abgasströmen der Formaldehyd-Herstellung bewertet.

8.3.3. Verfahren zur Wasserstoffgewinnung

Nicht alle berücksichtigten Verfahren zur Abgasaufbereitung waren für die betrachteten Prozesse zur Formaldehyd-Produktion anwendbar. Tabelle 8.5 zeigt die berücksichtigten Verschaltungen, wobei zwischen einfachen (singulären) und kombinierten (hybriden) Aufbereitungsstrategien unterschieden wird.

Für den Referenzfall wurde eine Membrantrennung aufgrund der geringen Wasserstoffkonzentrationen im Abgas (vergleiche Abbildung 8.4) ausgeschlossen [151]. Für diesen Prozess wurde daher lediglich eine Aufbereitung des Abgases mittels PSA in Betracht gezogen. Ein Stoffmengenanteil an Wasserstoff von 10 % wird in vergleichbaren Anwendungen als Untergrenze angesehen [198]. Wegen des im Vergleich zum Referenzfall deutlich höheren H₂-Gehalts (etwa 70 % im feuchten Gasstrom), konnte für die Verschaltung mit M1 zusätzlich zur PSA auch eine H₂-selektive Trennung an Membranen vorgesehen werden [151]. Der hohe CO₂-Gehalt in den Modifikationen 2 und 3 legte eine Abtrennung von Kohlendioxid an Membraneinheiten nahe. Es wurden sowohl CO₂-selektive Membranen für niedrige (ND) als auch höhere Drücke (HD) berücksichtigt. Hybride Prozessführungen konnten hier für eine weitere Intensivierung genutzt werden [198–201]. Für die Folgebehandlung des nach CO₂-selektiven Membranen vorliegenden Retentatstroms wurden H₂-selektive Membranen und PSA-Systeme untersucht.

Tabelle 8.5.: Kombinationen von Prozessen für die Formaldehyd-Herstellung und Wasserstoff-Gewinnung, welche für die Simulation und Dimensionierung (✓) und in der wirtschaftlichen Bewertung (✓) berücksichtigt wurden.

Trennprozess	RF	M1	M2	M3
Einfache Trennung				
PSA	✓	✓		
H ₂ -Mem.		✓		
CO ₂ -Mem.-HD			✓	✓
CO ₂ -Mem.-ND			✓	✓
Hybride Trennung				
CO ₂ -Mem.-HD + H ₂ -Mem.			✓	✓
CO ₂ -Mem.-ND + H ₂ -Mem.			✓	✓
CO ₂ -Mem.-HD + PSA			✓	✓
CO ₂ -Mem.-ND + PSA			✓	✓

Einfache Trennverfahren

Zur Aufbereitung des Absorberabgases im Prozess RF wurde eine PSA-Anlage ausgelegt. Die mit Hilfe der simulierten Abgaszusammensetzungen (siehe Abbildung 8.4 und die Tabellen A.9 - A.12 in Anhang A.4.2) und Gleichung (8.11) bestimmten massenspezifischen Adsorptionskapazitäten sind in Tabelle A.24 (Anhang A.4.3) aufgelistet. Der mit dem Eingangsstrom eingetragene Massenstrom an Wasserstoff beträgt in diesem Fall 289 kg/h. Die restlichen Komponenten werden, unter der Annahme einer erreichbaren Reinheit an Wasserstoff von 99,99 % [148], nahezu vollständig abgetrennt. Die benötigten Mengen an Adsorbentien je Kolonne und die berechneten Ausmaße der Adsorptionsbehälter für ein aus vier Kolonnen bestehendes PSA-System sind in Tabelle 8.6 zusammengefasst. Anlagen mit einer größeren Anzahl an Kolonnen wurden ebenfalls betrachtet. Eine größere Kolonnenanzahl führt aufgrund der verkürzten Anlagerungsdauer zu kleineren zu adsorbierenden Stoffmengen. Entsprechend sinkt die Menge an Adsorbentien je Kolonne, wobei die Gesamtmasse an Material unverändert bleibt. Bei einer beispielhaften Ausführung mit vier Kolonnen werden massenspezifisch etwa 98 % der verwendeten Adsorbentien für die Aufnahme von Stickstoff benötigt. Dies deckt sich mit der in der Literatur zu findenden Darstellung, wonach die Abtrennung von N₂ häufig ein limitierender Faktor bei der Gasaufbereitung durch Adsorption darstellt [144].

Es ist daher zu erwarten, dass die in M1 gewählte Prozessführung einen großen Einfluss auf die Dimensionierung der PSA-Verfahren hat. Die Kapazitäten der Adsorbentien für eine Behandlung des Abgases von M1 (siehe Tabelle A.24 in Anhang A.4.3) unterscheiden sich von denen des Referenzfalls aufgrund der veränderten Zusammensetzung des Abgases. Zusammen mit der deutlich verringerten Menge an Inertgas, führt dies zu einer wesentlichen Reduktion der Menge an Aktivmaterial und damit der Kolonnengröße (siehe Tabelle 8.6). Die Aktivkohle- und Zeolith-Menge beträgt in diesem Fall noch 50 %, beziehungsweise 1,1 %, der für das Referenzverfahren

Tabelle 8.6.: Ergebnisse der Dimensionierung der PSA-Systeme (vier Kolonnen) für alle betrachteten Verschaltungen von Formaldehyd-Produktion und Abgasaufbereitung (AK: Aktivkohle, Z: Zeolith).

Verschaltung	m_{AK}/kg	m_Z/kg	$V_{\text{Ads,Schütt}}/\text{m}^3$	$V_{\text{Ads}}/\text{m}^3$
RF + PSA	1092	21616	33,21	83,02
M1 + PSA	573	245	1,61	4,02
M2 + CO ₂ -Mem.-HD + PSA	557	-	1,22	3,06
M2 + CO ₂ -Mem.-ND + PSA	558	-	1,23	3,06
M3 + CO ₂ -Mem.-HD + PSA	907	-	1,99	4,99
M3 + CO ₂ -Mem.-ND + PSA	908	-	2,00	4,99

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

notwendigen Mengen. Die Volumina der Adsorptionsbehälter sind gegenüber RF um 95 % reduziert. Die zur Modellierung und Dimensionierung der PSA gewählten Modellgleichungen können den Einfluss der veränderten Formaldehyd-Produktion (M1 gegenüber RF) realistisch abbilden.

Für die aus der simulierten Abgaszusammensetzung des Prozesses M1 (siehe Abbildung 8.4) für eine Membrantrennung abgeleitete binäre Mischung ($y_{\text{H}_2} = 82\%$, $y_{\text{CO}_2} = 18\%$) beträgt der Gesamtstoffstrom 176 kmol/h. Die Reinheit des Wasserstoffprodukts ist in Abbildung A.47 (siehe Anhang A.4.3) als Funktion des Drucks des Eingangstroms dargestellt. Der Stoffmengenanteil an H_2 im Permeat nimmt mit steigendem Eingangsdruck geringfügig zu. Nach Gleichung (8.13) ist die erreichbare Wasserstoff-Konzentration vom Verhältnis der Drücke auf Retentats- und Permeatsseite abhängig. Es wird weiterhin deutlich, dass für eine Trennung an einer einzelnen Membran (Stufe 1) die industriellen Anforderungen an das Produkt ($>99\%$ H_2) nicht erreicht werden. Aus diesem Grund wurde für die H_2 -selektive Trennung eine Verschaltung aus mehreren, in Serie geschalteten Membranen betrachtet. Die notwendige Konzentration an Wasserstoff wird nach insgesamt drei Stufen für alle untersuchten Drücke erreicht. Die zur Trennung notwendige Membranfläche A_{Mem} ist in Abbildung A.48 (Anhang A.4.3) als Funktion des Eingangsdrucks für verschiedene Ausbeuten an Wasserstoff (90-99 %) grafisch dargestellt. Die benötigte Fläche nimmt mit steigendem Eingangsdruck, entsprechend der stärkeren Triebkraft des Massentransports, und sinkender Ausbeute an H_2 ab. Aufgrund der abnehmenden Gesamtstoffströme können die Membranen mit zunehmender Stufenzahl kleiner dimensioniert werden. Minimale Flächen von 69912 m² in Stufe 1, 54330 m² in Stufe 2 und 46834 m² in Stufe 3 können für eine anvisierte Ausbeute an Wasserstoff von 90 % und einem Druck des Eingangstroms von 20 bar erreicht werden.

Für eine Aufbereitung des Abgases von M2 mit Hilfe von CO_2 -selektiven Membranen, belüftet sich der Eingangstrom auf 558 kmol/h ($y_{\text{CO}_2} = 74\%$, $y_{\text{H}_2} = 26\%$). Bei einer für die gewählten Membranmaterialien üblichen Kohlendioxid-Ausbeute von 90 % [153–156], werden H_2 -Stoffmengenanteile im Retentat von 77,5 % (HD) und 77,6 % (ND) erreicht. Das Permeat enthält in diesem Fall 99,6 % beziehungsweise 99,7 % CO_2 . Es sind Membranflächen von etwa 5894 m² in der HD- und 11227 m² in der ND-Variante notwendig. Eine technische Nutzung des aus M2 abgetrennten Produkts ist somit nicht ohne eine weitere Aufbereitung möglich. Für die bei Kopplung mit M3 vorliegende Trennaufgabe ($y_{\text{CO}_2} = 85\%$, $y_{\text{H}_2} = 15\%$, Gesamtstrom: 528 kmol/h) können bei ansonsten identischen Bedingungen lediglich Reinheiten von 64,3 % (HD) und 64,5 % (ND) im Retentat erzielt werden. Die Membranflächen belaufen sich in diesem Fall auf 9758 m² beziehungsweise 17715 m². Folglich sind nach der Behandlung der Abgase von M2 und M3 mit CO_2 -selektiven Membranen weitere Trennstufen notwendig, um in vergleichbaren Fällen gängige Produktspezifikationen einhalten zu können. Aus diesem Grund werden für die Prozesse M2 und M3 hybride Strategien zur Wasserstoffgewinnung untersucht.

Hybride Trennverfahren

Zur weiteren Aufbereitung der nach Behandlung der Abgase aus M2 und M3 mit CO₂-selektiven Membranen vorliegenden Gasgemische, wurden sowohl H₂-selektive Barrieren, als auch PSA-Verfahren betrachtet. Dabei wird das Retentat der jeweiligen CO₂-selektiven Behandlung als Eingangsstrom für die nachfolgenden Trennschritte verwendet. In Abbildung 8.6 sind die berücksichtigten kombinierten Verschaltungen schematisch dargestellt.

Für eine hybride Aufbereitung des Abgasstroms von M2 mit CO₂-selektiver Membrantrennung und PSA wurde für die Adsorption eine Ausführung mit vier Kolonnen gewählt. Die Kapazität der Adsorbentien (in diesem Fall ausschließlich Aktivkohle) findet sich in Tabelle A.24 (Anhang A.4.3). Die Ergebnisse der Auslegung dieser PSA-Systeme sind in Tabelle 8.6 gegeben. Da die Behandlung des Abgases über die HD- und die ND-Membran zu sehr ähnlichen Zusammensetzungen des Retentats führt, kann das nachfolgende Adsorptionsverfahren nahezu identisch ausgelegt werden. Im Vergleich zur Behandlung des Abgases von M1 fällt die PSA hier aufgrund des geringeren Gesamtvolumenstroms etwas kleiner aus. Für die analoge Aufbereitung des Abgases von M3 liegt die notwendige Masse an Adsorbentien und damit

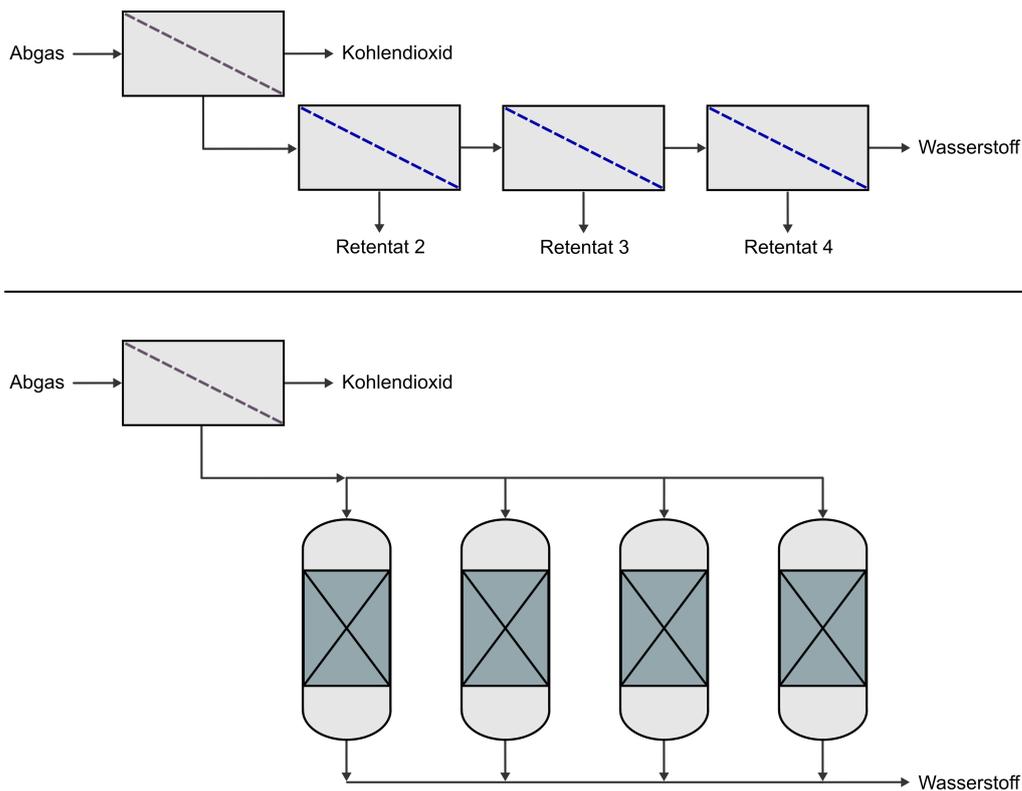


Abbildung 8.6.: Schematische Darstellung möglicher hybrider Aufbereitungsprozesse des Abgases der Modifikationen 2 und 3.

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

die Behältergröße aufgrund der größeren Menge an Kohlendioxid im Eingangsstrom leicht oberhalb der Werte für M2.

Analog zur H₂-selektiven Behandlung des Abgases für M1 wurde für die Kopplung CO₂-selektiver mit H₂-selektiven Membranen die Reinheit des Permeats als Funktion des Eingangsdrucks bestimmt. Die graphische Darstellung findet sich in Abbildung A.47 (Anhang A.4.3). Die zur Trennung notwendigen Membranflächen zeigen ähnliche Abhängigkeiten vom Eingangsdruck und der Ausbeute wie bereits für die Kombination mit M1 bestimmt und können den Abbildungen A.49 und A.50 (Anhang A.4.3) entnommen werden. Minimale Flächen ergeben sich bei Kopplung mit M2 für 90 % Wasserstoff-Ausbeute bei einem Eingangsdruck von 20 bar. Die Flächen belaufen sich auf 73320 m² (Stufe 1), 54727 m² (Stufe 2) und 46548 m² (Stufe 3) für die HD- und 73581 m² (Stufe 1), 54961 m² (Stufe 2) und 46759 m² (Stufe 3) für die ND-Variante. Die Flächen sind tendenziell größer verglichen mit der entsprechenden Aufbereitung in M1, da H₂ im Eingangsstrom in geringerer Konzentration vorliegt. Für die analoge Verschaltung von Prozess M3 mit einer CO₂-selektiven und drei H₂-selektiven Membrantrennungen werden nach der letzten Stufe Konzentrationen im Permeat von etwa 98,9 % erreicht. Da das Produkt den industriellen Anforderungen nicht genügt, soll diese Prozesskette in nachfolgenden Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt werden. Die Einführung einer zusätzlichen (vierten) H₂-selektiven Membraneinheit könnte helfen die spezifizierten Konzentrationen an Wasserstoff zu erreichen. Da hierbei zusätzliche Kosten bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zu berücksichtigen wären und die Vergleichbarkeit mit den bereits untersuchten H₂-selektiven Trennungen aufgrund der größeren Stufenanzahl beeinträchtigt wäre, wurden keine zusätzlichen Modifikationen dieser Art betrachtet.

8.4. Vergleichende wirtschaftliche Bewertung

Aufbauend auf den in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Ergebnissen zur Prozesssimulation und Dimensionierung, werden in den folgenden Abschnitten die Resultate der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen vorgestellt. Dabei werden zunächst die Prozesse zur reinen Formaldehyd-Herstellung (RF, M1, M2 und M3) sowie der Wasserstoff-Gewinnung (siehe Tabelle 8.5) betrachtet. Abschließend erfolgt eine Bewertung des kombinierten Betriebs.

8.4.1. Prozesse zur Produktion von Formaldehyd

Die Gesamtinvestitions- und die Gesamtbetriebskosten aller betrachteten Varianten der Produktion von Formaldehyd, sind in Abbildung 8.7 zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Aufschlüsselung der einzelnen Kostenbeiträge ist in den Tabellen A.20 und A.21 (Anhang A.4.3) gegeben.

Die Gesamtinvestitionskosten der einzelnen Prozesse (22,4·10⁶ € für RF, 20,0·10⁶ € für M1, 21,5·10⁶ € für M2 und 19,1·10⁶ € für M3) liegen in der gleichen Größenordnung. Unter Berücksichtigung der Anlagenkapazitäten ergeben sich folglich Investitionskosten pro Tonne produziertem (reinem) CH₂O von 249 €/t (RF), 222 €/t

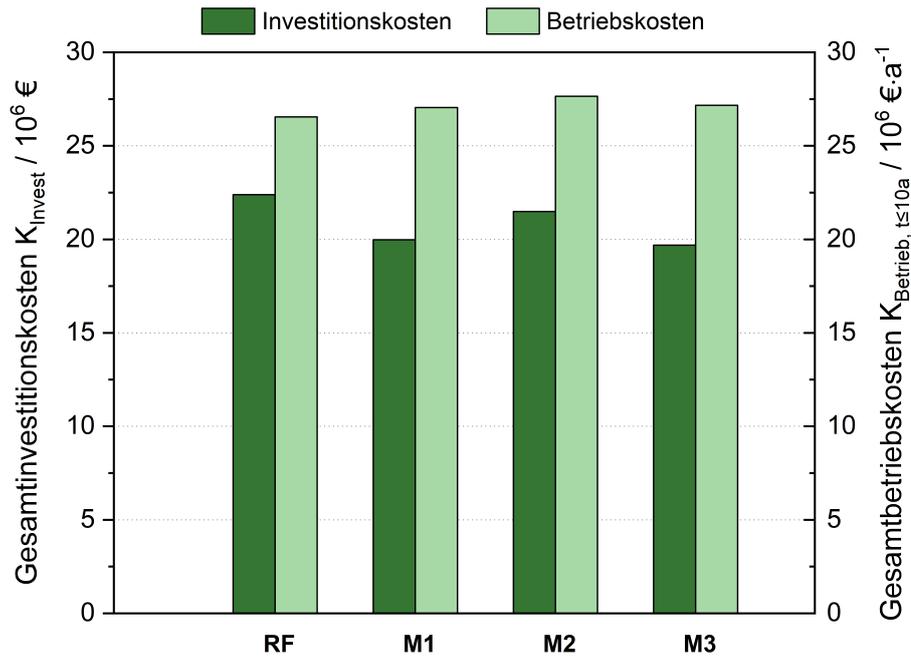


Abbildung 8.7.: Gesamtinvestitions- und Gesamtbetriebskosten während der Refinanzierungsphase für die Prozesse zur Formaldehyd-Herstellung.

(M1), 239 €/t (M2) und 212 €/t (M3). Für reale, vergleichbare Anlagen werden produktspezifische Investitionskosten um 202 €/t [4,158] (umgerechnet auf den Standort Deutschland) angegeben. Die in diesem Rahmen durchgeführte Abschätzung der Investitionskosten des Wasserballastverfahrens kann folglich als realistisch eingeordnet werden.

Die identifizierten Differenzen in den Gesamtinvestitionskosten der einzelnen Prozesse lassen sich nachvollziehbar auf die diskutierten Unterschiede in den Apparategrößen zurückführen. Die größten Anteile an den Investitionskosten haben die Nachverbrennung, der Absorber und der Verdampfer. Eine kleinere Dimensionierung des Absorbers führt in den Prozessmodifikationen zu geringeren Kosten für Behälter und Böden. In M1 sind die Kosten des Absorbers (ohne Zwischenkühlung) mit etwa 28 % am stärksten gegenüber dem Referenzfall verringert. In der gleichen Modifikation fällt aufgrund der geringeren Wärmeaustauschfläche der Abhitzeessel gegenüber RF um 22 % günstiger aus. Da aber gleichzeitig der Verdampfer in M1 um 11 % teurer beschafft werden muss (entsprechend der größeren benötigten Austauschfläche aufgrund des verringerten Gesamtvolumenstroms), verbleiben die Gesamtinvestitionskosten über dem Niveau von M3. In diesem Prozess fallen für den Verdampfer lediglich 52 % der Kosten des gleichen Apparats im Referenzfall an. Trotz der gleichzeitig deutlich höheren Kosten für den Überhitzer, stellt M3 bezüglich der Investitionskosten die günstigste Variante dar. Die notwendigen Ausgaben für die Anlagen zur Dosierung der Ausgangsstoffe sind für alle Prozesse vergleichsweise

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

gering, zeigen aber eine nachvollziehbare Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Eingangsstroms.

Die Gesamtbetriebskosten der Prozesse liegen im Refinanzierungszeitraum bei $26,5 \cdot 10^6$ €/a für RF, $27,1 \cdot 10^6$ €/a für M1, $27,6 \cdot 10^6$ €/a für M2 und $27,2 \cdot 10^6$ €/a für M3. Die vorteilhafte Auswirkung der kleineren Gesamtinvestitionskosten auf die Kosten zur Refinanzierung (und anderer direkt aus ISBL und OSBL berechneter Fixkosten) im Fall der modifizierten Prozesse, wird durch die Bezugskosten für reinen Sauerstoff teilweise kompensiert. Den größten Anteil an den Betriebskosten hat die Beschaffung des Alkohols. Im Referenzfall hat die Versorgung mit Methanol einen Anteil von etwa 78 % an den jährlichen Kosten im längerfristigen Betrieb. Nach Millar [5] sind entsprechende Betriebskostenanteile um 70 % für industrielle Verfahren typisch, so dass die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Abschätzung als ausreichend genau gelten kann. Die Produktionskosten im längerfristigen Betrieb wurden, unter Berücksichtigung der produzierten Mengen an Aldehyd, zu 270 €/t (RF), 278 €/t (M1), 283 €/t (M2) und 280 €/t (M3) bestimmt. Referenzwerte liegen um 260 €/t [4]. Differenzen von 10 bis 20 €/t sind mit Blick auf die prozentual stärkeren Schwankungen des Methanol-Preises [202] als vertretbar einzustufen.

Zur abschließenden Bewertung der zeitabhängigen Profitabilität der Verfahren, sind die kumulierten Einnahmen beziehungsweise Ausgaben der betrachteten Prozesse als Funktion der Betriebsdauer in Abbildung 8.8 dargestellt. Es wurde vereinfachend angenommen, dass die Anlage in einer Zeit von drei Jahren errichtet wird und jährlich ein Drittel der Gesamtinvestitionskosten als Ausgaben anfallen. Entsprechend der ähnlichen Größenordnung von Investitions- und Betriebskosten der einzelnen Prozesse zeigen sich nur geringe Unterschiede. Es werden bereits nach ein bis zwei Betriebsjahren Gewinne erzielt, was auf die geringen Investitionskosten im Vergleich zu den jährlichen Einnahmen (im Mittel über alle Prozesse $21,4 \cdot 10^6$ €/a in den ersten 10 Jahren) zurückzuführen ist. Obwohl die Modifikationen keinen gravierenden Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Summe aus Einnahmen und Ausgaben haben, bleibt das Referenzverfahren langfristig am rentabelsten. Es weist nach 30 Jahren im Mittel einen Überschuss von $25 \cdot 10^6$ € im Vergleich zu den modifizierten Prozessen auf. Eventuelle positive Einflüsse der Verfahrensmodifikationen auf die wirtschaftlichen Kennzahlen einer Wasserstoff-Gewinnung oder eine kombinierten Produktionsweise werden in den folgenden Kapiteln eingeordnet.

8.4.2. Prozesse zur Gewinnung von Wasserstoff

Für eine anschauliche Übersicht der in der wirtschaftlichen Bewertung weiterhin berücksichtigten Strategien zur Wasserstoff-Gewinnung wird auf Tabelle 8.5 verwiesen. Zur genaueren Einordnung der ökonomisch optimalen Konfiguration der betrachteten Systeme zur Druckwechseladsorption und H_2 -selektiven Membrantrennung wurde der Einfluss von Auslegungsparametern auf wirtschaftliche Kenngrößen ermittelt. In Tabelle A.26 und Abbildung A.51 (Anhang A.4.3) werden die Abhängigkeiten der charakteristischen Größen zur Dimensionierung und der Apparatkosten der PSA-Systeme für eine variierende Anzahl von Einzelkolonnen (vier bis zwölf) betrachtet

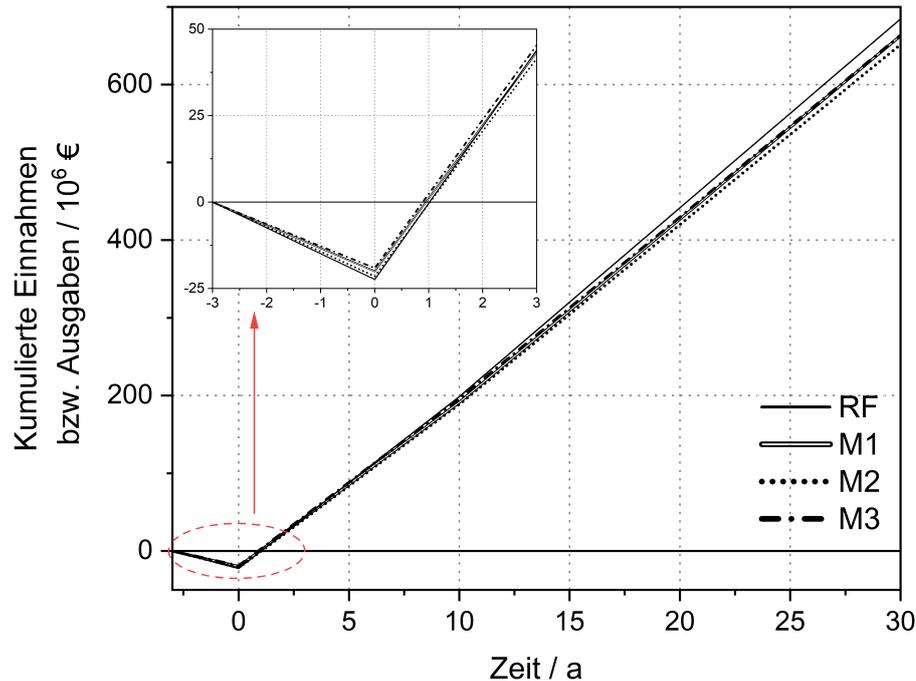


Abbildung 8.8.: Kumulierte Einnahmen und Ausgaben als Funktion der Betriebsdauer für die Prozesse zur Formaldehyd-Herstellung.

und im entsprechenden Anhang ausführlich diskutiert. Da sowohl die Investitions- als auch die Betriebskosten für PSA-Systeme mit vier Kolonnen am geringsten ausfallen, wurden alle in dieser Arbeit verwendeten Verschaltungen ausschließlich in dieser Konfiguration betrachtet. Der Einfluss des Einspeisedrucks und der Ausbeute an Wasserstoff auf die Apparatekosten für H_2 -selektive Membransysteme, wurde beispielhaft für die Aufbereitung des Absorberabgases von M1 untersucht. Die entsprechenden Diagramme (Abbildung A.52) finden sich in Anhang A.4.3 und werden dort detailliert thematisiert. Die Summe der Apparatekosten von Membrantrennungen ist für einen Einspeisedruck von 20 bar und eine Wasserstoffausbeute von 90 % minimal. Diese Konfiguration wird daher als Basis für alle Prozesse festgelegt, welche eine H_2 -selektive Trennung an Barrieren beinhalten.

Die Gesamtinvestitions- und Gesamtproduktionskosten der betrachteten Prozesse zur Abgasaufbereitung sind in Abbildung 8.9 zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Auflistung der einzelnen Kostenbeiträge findet sich in den Tabellen A.27 und A.28 (Anhang A.4.3).

Der Bau einer Anlage zur Druckwechseladsorption erfordert bei Kopplung mit dem Referenzfall eine deutlich höhere Gesamtinvestition ($39,5 \cdot 10^6$ €) im Vergleich zu einer Verschaltung mit M1 ($12,7 \cdot 10^6$ €). Dies kann direkt auf den in M1 deutlich verringerten Gesamtvolumenstrom und damit auf kleinere Apparateausmaße zurückgeführt werden. Demgegenüber ist die Kopplung von M1 mit einer H_2 -selektiven

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

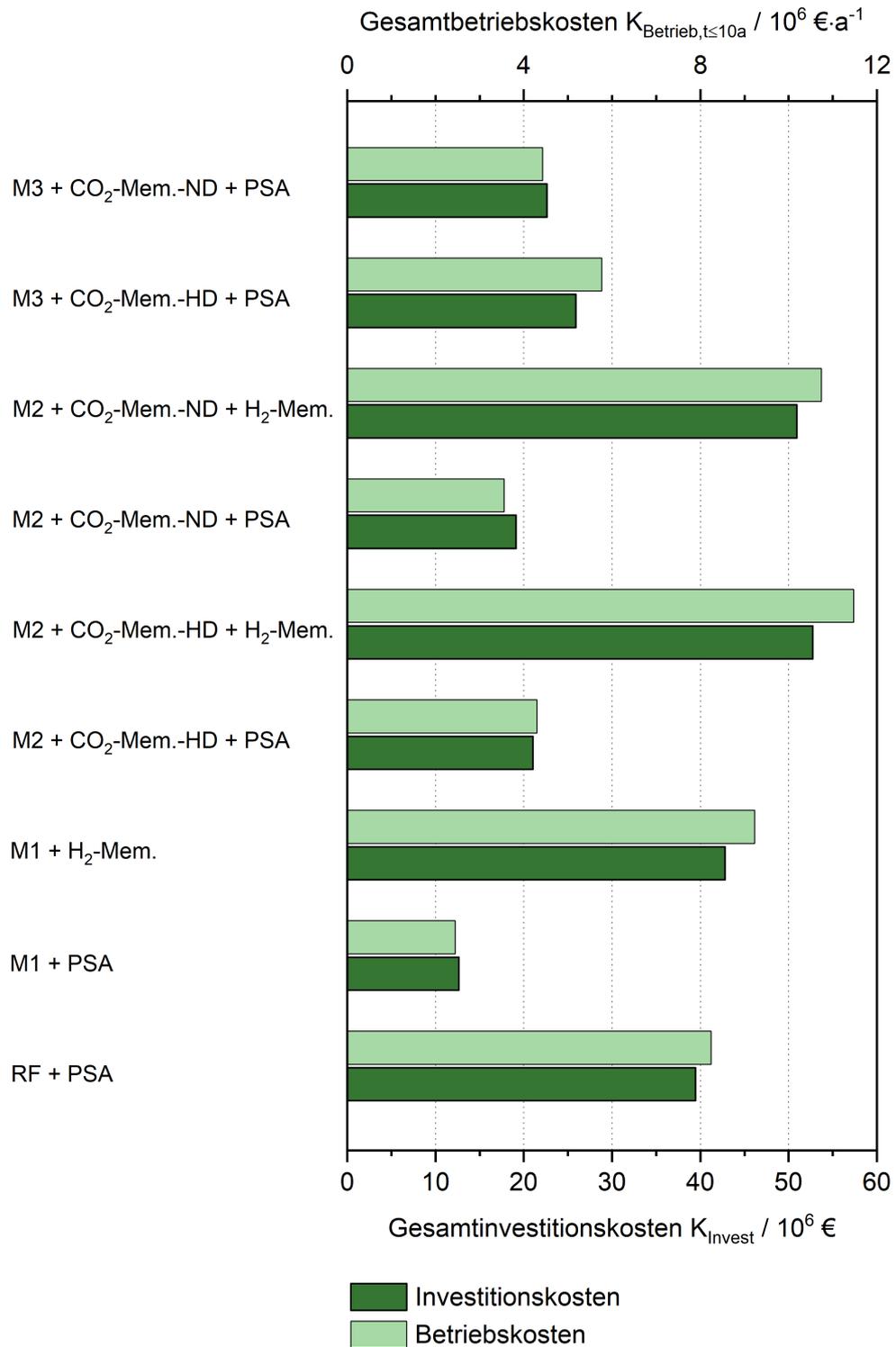


Abbildung 8.9.: Gesamtinvestitions- und Gesamtbetriebskosten während der Refinanzierungsphase für die Prozesse zur Wasserstoffgewinnung.

Membrantrennung mit $42,8 \cdot 10^6$ € Gesamtinvestitionskosten deutlich kostspieliger. Allgemein lässt sich hier ableiten, dass für die gleiche Trennaufgabe die Nutzung von PSA-Systemen gegenüber H_2 -selektiven Barrieren mit Vorteilen bezüglich der Investitionskosten einhergeht. Dies gilt sowohl für eine Aufbereitung des Abgases aus M1, als auch für die entsprechenden Verschaltungen mit M2 (Vorbehandlung durch eine CO_2 -selektive Hochdruck- oder Niederdruckmembran). Gründe hierfür sind sowohl bei der für mehrstufige Membrantrennungen notwendigen Zwischenverdichtung, als auch bei den deutlich höheren Kosten für die Membrangehäuse (im Vergleich zu Adsorptionsbehältern) zu suchen. Da die Gehäusekosten anteilig aus den Membrankosten berechnet werden, besteht hier eine starke Abhängigkeit von den flächenbezogenen Preisen der Membranmaterialien (vergleiche Tabelle A.19 in Kapitel 8.2.3). Die Verwendung von empirischen Kostenfunktionen könnte hier die Genauigkeit der Abschätzung der Investitionskosten erhöhen. Für die Vorbehandlung des Absorberabgases in M2 und M3 mittels CO_2 -selektiver Membranen und abschließender Behandlung, fallen bei der Ausführung als Niederdruckvariante (ND) stets geringfügig kleinere Gesamtinvestitionskosten als bei der HD-Konfiguration an. Dies ist direkt auf die kleineren Betriebsdrücke zurückzuführen.

Die Gewichtung der Gesamtbetriebskosten während der ersten zehn Betriebsjahre zeigt für die betrachteten Verschaltungen kaum Unterschiede zu derjenigen der Investitionskosten. Dies kann direkt mit dem hohen Anteil der Zahlungen zur Refinanzierung an den Betriebskosten (im Mittel über alle Prozesse: 48,7%) begründet werden. Für den restlichen Teil der Betriebskosten sind, neben den pauschal berücksichtigten Fixkosten, hauptsächlich der Betrieb von Verdichtern und der Austausch von Membranmaterialien verantwortlich. Auch hier könnte eine Verwendung empirischer Kostenfunktionen, zur Berechnung der jährlichen Austauschrate unter Berücksichtigung spezifischer Alterungsmechanismen im industriellen Betrieb, die Genauigkeit der Schätzungen erhöhen. Die Kosten für den Austausch der Adsorbentien in Verschaltungen mit PSA-Systemen sind, abgesehen von der Kopplung mit dem Referenzfall, vernachlässigbar klein.

Mit Hilfe der bestimmten Gesamtproduktionskosten können, unter Berücksichtigung der erreichbaren Gesamtausbeuten und Produktionskapazitäten der Verschaltungen, die Produktionskosten von Wasserstoff berechnet werden. Tabelle 8.7 fasst die wesentlichen Kenngrößen für alle Aufbereitungsprozesse zusammen, wobei zwischen den Produktionskosten während und nach der Zeitspanne der Refinanzierung unterschieden wird. Da eine Reinheit von 99% in allen betrachteten Prozessen erreicht wird (vergleiche Kapitel 8.3.3), sind die H_2 -Produkte als gleichwertig zu betrachten.

Entsprechend der diskutierten Gewichtung von Gesamtinvestitions- und Gesamtproduktionskosten, kann Wasserstoff mittels PSA günstiger zur Verfügung gestellt werden verglichen mit einer H_2 -selektiven Membrantrennung. Für die letztere Art der Verschaltung wirkt sich zudem die geringere erreichbare Gesamtausbeute aufgrund der dreistufigen Abtrennung negativ auf die Produktionskosten aus. Bei Behandlung des Abgases von M1, führt eine Kopplung mit H_2 -selektiven Barrieren zu etwa fünfmal höheren Herstellungskosten im längerfristigen Betrieb verglichen mit

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

Tabelle 8.7.: Gesamtausbeute und produzierte Menge an Wasserstoff, sowie Produktionskosten während und nach der Refinanzierungsphase für die Prozesse zur H₂-Gewinnung.

Verschaltung	$Y_{\text{H}_2, \text{ges}}/-$	$\dot{m}_{\text{H}_2, \text{Prod}}/\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$	$K_{\text{Prod}, t \leq 10\text{a}}/\text{€}\cdot\text{kg}^{-1}$	$K_{\text{Prod}, t > 10\text{a}}/\text{€}\cdot\text{kg}^{-1}$
RF + PSA	0,850	1964,2	4,20	2,19
M1 + PSA	0,850	1964,1	1,25	0,60
M1 + H ₂ -Mem.	0,729	1684,5	5,48	2,94
M2 + CO ₂ -Mem.-ND + PSA	0,841	1951,0	1,82	0,84
M2 + CO ₂ -Mem.-ND + H ₂ -Mem.	0,721	1673,2	6,42	3,37
M2 + CO ₂ -Mem.-HD + PSA	0,844	1942,0	2,21	1,13
M2 + CO ₂ -Mem.-HD + H ₂ -Mem.	0,724	1665,5	6,88	3,72
M3 + CO ₂ -Mem.-ND + PSA	0,841	1951,7	2,27	1,11
M3 + CO ₂ -Mem.-HD + PSA	0,725	1942,2	2,97	1,64

einer auf Adsorption basierenden Aufbereitung. Die geringsten Produktionskosten von Wasserstoff aus den jeweiligen Produktionsverfahren von Formaldehyd liefern die folgenden Aufbereitungsstrategien:

- RF + PSA
- M1 + PSA
- M2 + CO₂-Mem.-ND + PSA
- M3 + CO₂-Mem.-ND + PSA

Für den hier vorliegenden Anwendungsfall zeigen PSA-Systeme gegenüber Membrantrennungen eindeutige ökonomische Vorteile in der finalen Aufbereitung des Produkts. Dies deckt sich mit Angaben aus der Literatur [150], wonach Separationen an Membranen nur für vergleichsweise kleine Volumenströme (1500 m³_{STP}/h, entsprechend 120 kg_{H₂}/h) konkurrenzfähig betrieben werden können. Größere Mengen an wasserstoffhaltigen Abgasströmen werden üblicherweise mittels Adsorptionsverfahren behandelt [150], was sich gut mit den hier gewonnenen Erkenntnissen deckt.

Um die Konkurrenzfähigkeit der in dieser Arbeit betrachteten Strategien zur stofflichen Nutzung des Wasserstoffs aus Abgasen von Prozessen der Formaldehyd-Herstellung zu bewerten, sollen gängige Marktpreise anderer Technologien zur H₂-Erzeugung herangezogen werden. Der überwiegende Anteil des industriell produzierten Wasserstoffs wird heute über die Dampfreformierung von Methan gewonnen. Produktionskosten um 1,25 €/kg für großskalige Anlagen sind üblich [203, 204]. Mit Hilfe der vielversprechendsten Verschaltungen kann Wasserstoff zu niedrigeren oder zumindest vergleichbaren Kosten gewonnen werden (0,60 €/kg für M1, 0,84 €/kg für M2, 1,11 €/kg für M2). Eine Ausnahme bildet hier die Abtrennung aus dem Abgas des Referenzfalls mit Kosten von 2,19 €/kg.

Mit Blick auf eine Reduzierung der globalen CO₂-Emissionen erscheint eine mittel- und langfristige Tendenz absehbar, die Produktion von Wasserstoff durch Nutzung erneuerbarer statt fossiler Rohstoffe voranzutreiben. Die Kopplung von Anlagen zur Nutzung regenerativer Energien (Photovoltaik, Windkraft und andere) mit Elektrolysezellen zur Spaltung von Wasser, gilt hier aktuell als die vielversprechendste Alternative. Bei der Herstellung von H₂ auf diesem Weg wird heute mit mittleren Produktionskosten von 8 €/kg, mittelfristig mit 4 €/kg gerechnet [2, 3, 183, 184, 198, 200, 201, 203–206]. Dabei ist zu beachten, dass zeitabhängig sowohl konventionelle als auch regenerative Produktionsweisen zum Einsatz kommen werden. Mit zunehmender technologischer Reife großskaliger Anlagen zur Elektrolyse und zunehmender Verfügbarkeit regenerativ erzeugten Stroms, ist bei dieser Art der Herstellung tendenziell mit sinkenden Produktionskosten zu rechnen. Mit der Einpreisung des CO₂-Ausstoßes der konventionellen Produktionsweisen und zunehmendem Druck auf der Nachfrageseite durch die Erschließung weitere Anwendungsgebiete von Wasserstoff (beispielsweise zur Direktreduktion in der Roheisenherstellung), können auf der anderen Seite auch steigende Preissignale erwartet werden. Die Annahme eines perspektivischen Wasserstoffpreises von 4 €/kg ist im Kontext der beschriebenen Entwicklungen als realistisch einzuschätzen. Unter diesen Bedingungen können alle in Tabelle 8.7 dargestellten Aufbereitungsstrategien, den Wasserstoff zu konkurrenzfähigen Preisen zur Verfügung stellen.

Für eine Beurteilung, ob die betrachteten Verfahren zur Wasserstoff-Gewinnung auch unter Berücksichtigung zeitlicher Aspekte wirtschaftlich betrieben werden können, sind die Ausgaben beziehungsweise Einnahmen über die Betriebsdauer der konkreten Anlage zu betrachten. Die Summe aus Einnahmen und Ausgaben der identifizierten optimalen Verschaltungen ist als Funktion der Betriebsdauer in Abbildung 8.10 dargestellt. Dabei wurden die Szenarien eines konventionellen (1,25 €/kg) und perspektivischen (4,0 €/kg) Wasserstoffpreises betrachtet.

Direkt ersichtlich ist, dass die Aufbereitung des Abgases des Referenzfalls durch Druckwechseladsorption bei konventionellen Verkaufspreisen nicht wirtschaftlich betrieben werden kann. Da die Produktionskosten für diesen Fall mit 2,19 €/kg im längerfristigen Betrieb identifiziert wurden, war dieses Ergebnis zu erwarten. Für die Aufbereitung in M2 und M3 liegt der Verkaufspreis oberhalb der Kosten für die Herstellung. Entsprechend steigt die Summe aus Einnahmen und Ausgaben nach der Refinanzierungsphase langsam an. Auch nach 30 Betriebsjahren lässt sich mit diesen Prozessen jedoch keine positive Bilanz erzielen. Auch hier ist ein Betrieb aus wirtschaftlicher Perspektive nicht sinnvoll. Einen tatsächlichen Gewinn liefert lediglich das Verfahren zur Wasserstoffgewinnung aus M1. Dort steht nach 30 Betriebsjahren ein Überschuss von etwa zehn Millionen Euro zu Buche. Die Zeitdauer bis positive Werte erreicht werden (ungefähr 20 Betriebsjahre) muss jedoch als kritisch eingeordnet werden.

Im Szenario eines perspektivischen H₂-Preises, lassen sich alle hier untersuchten Verschaltungen zur Wasserstoffgewinnung mit Profit betreiben. Wie anzunehmen, schneidet auch hier die Abtrennung aus dem Referenzprozess am schlechtesten ab. Nach etwa 22 Betriebsjahren werden positive Gewinnsummen und nach 30 Jahren

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

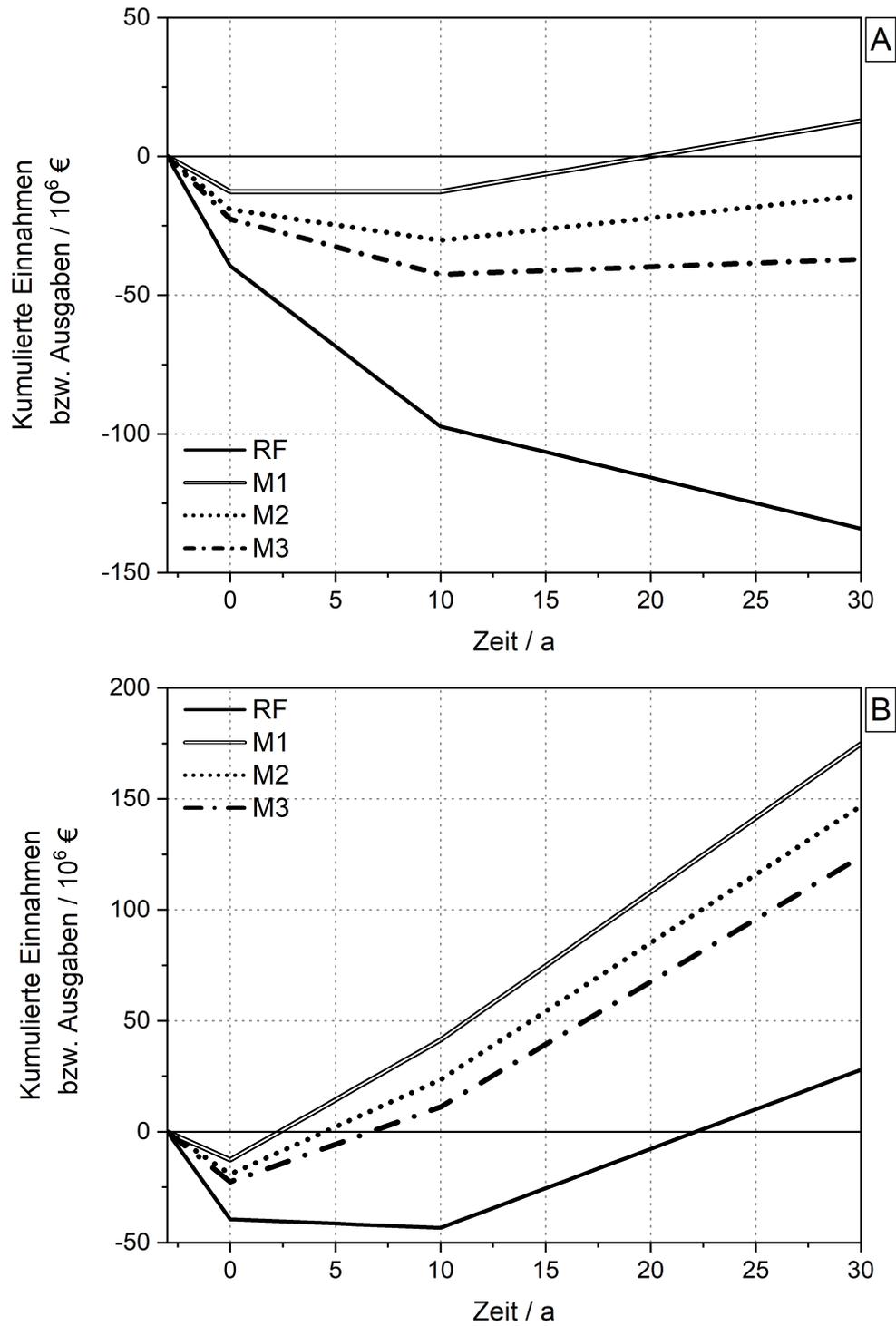


Abbildung 8.10.: Kumulierte Einnahmen und Ausgaben als Funktion der Betriebsdauer für die Prozesse zur Wasserstoff-Gewinnung für einen H₂-Preis von 1,25 €/kg (A) und 4,0 €/kg (B).

ein Überschuss von $25 \cdot 10^6$ € verzeichnet. Die Aufbereitungen des Abgases der modifizierten Silberverfahren werfen im Vergleich bereits nach drei (M1), fünf (M2) und 7 Jahren (M3) Gewinn ab. Die Überschüsse belaufen sich am Ende der betrachteten Laufzeit der Anlagen auf $175 \cdot 10^6$ € (M1), $150 \cdot 10^6$ € (M2) und $120 \cdot 10^6$ € (M3).

Basierend auf den vorliegenden Untersuchungen muss eine Abtrennung des Wasserstoffs aus dem industriellen Wasserballastverfahrens bei Verkaufspreisen zwischen 1,25 und 4 €/kg als kaum lohnenswert eingestuft werden. Die Modifikation des Silberverfahrens zur erleichterten Abtrennung von H_2 hat einen großen Einfluss auf die zu erzielenden Gewinne. Bei einem Verkaufspreis von 4 €/kg kann der Wasserstoff für alle Verfahrensvarianten mit Gewinn stofflich verfügbar gemacht werden. Werden in einer möglichen Übergangsphase zwischen gänzlich fossiler und vollständig regenerativer Wasserstoff-Herstellung Marktpreise oberhalb dieses Niveaus erreicht, erhöhen sich die potentiellen Gewinne dieser Verfahren entsprechend. Auch die Aufbereitung des Abgases aus dem Referenzprozess könnte unter solch veränderten Bedingungen wirtschaftlich sinnvoll sein und müsste dann neu bewertet werden.

8.4.3. Kombinierte Produktion

Zur Bewertung einer gleichzeitigen Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff basierend auf dem Wasserballastverfahren oder modifizierter Prozesse, wurden die in den vorangegangenen Kapiteln ermittelten wirtschaftlichen Kenngrößen kombiniert. Dabei ist zu beachten, dass die bei der Herstellung von CH_2O aufgrund der Wärmeerzeugung durch Verbrennung des Absorberabgases berücksichtigten Gutschriften (siehe Tabelle A.21 in Anhang A.4.2) in den kombinierten Betriebsweisen wegfallen. Im Abgas enthaltener Wasserstoff wird hier stofflich und nicht thermisch verwertet. Abbildung 8.11 zeigt die Summe aus Einnahmen und Ausgaben der verschalteten CH_2O - und H_2 -Produktion als Funktion der Betriebsdauer. Auch hier wurde der Einfluss unterschiedlicher Verkaufspreise des produzierten Wasserstoffs (1,25 €/kg und 4,0 €/kg) untersucht.

Nach 30 Jahren Betriebszeit ist für keine der Produktionsweisen ein Mehrgewinn im Vergleich zur reinen Formaldehyd-Herstellung zu verzeichnen, wenn der Auswertung der konventionelle Verkaufspreis zugrunde gelegt wird. Die kombinierte Produktion zeigt für den Referenzfall einen deutlichen Rückgang des Gewinns im Vergleich zum alleinstehenden Wasserballastverfahren. Demgegenüber wird bei einem Verkaufspreis von 4,0 €/kg für alle Prozessvarianten ein Mehrgewinn gegenüber der ausschließlichen Aldehyd-Produktion erzielt. Der zusätzliche Erlös nach 30 Betriebsjahren beträgt für den Referenzfall etwa $15 \cdot 10^6$ €, für M1 $170 \cdot 10^6$ €, für M2 $130 \cdot 10^6$ € und für M3 $110 \cdot 10^6$ €. Die Gewinnspanne wird damit im Vergleich zur nicht-kombinierten Produktion um minimal 2% (für RF) und maximal 26% (für M1) erhöht.

Werden in Relation zur reinen Formaldehyd-Produktion für den zur Errichtung einer Gasaufbereitung nötigen Mehraufwand 10% Mehrgewinn nach 30 Betriebsjahren vorausgesetzt, so ergeben sich für die kombinierte Produktion minimale Verkaufspreise des produzierten Wasserstoffs von 4,8 €/kg (RF), 2,4 €/kg (M1), 2,8 €/kg

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

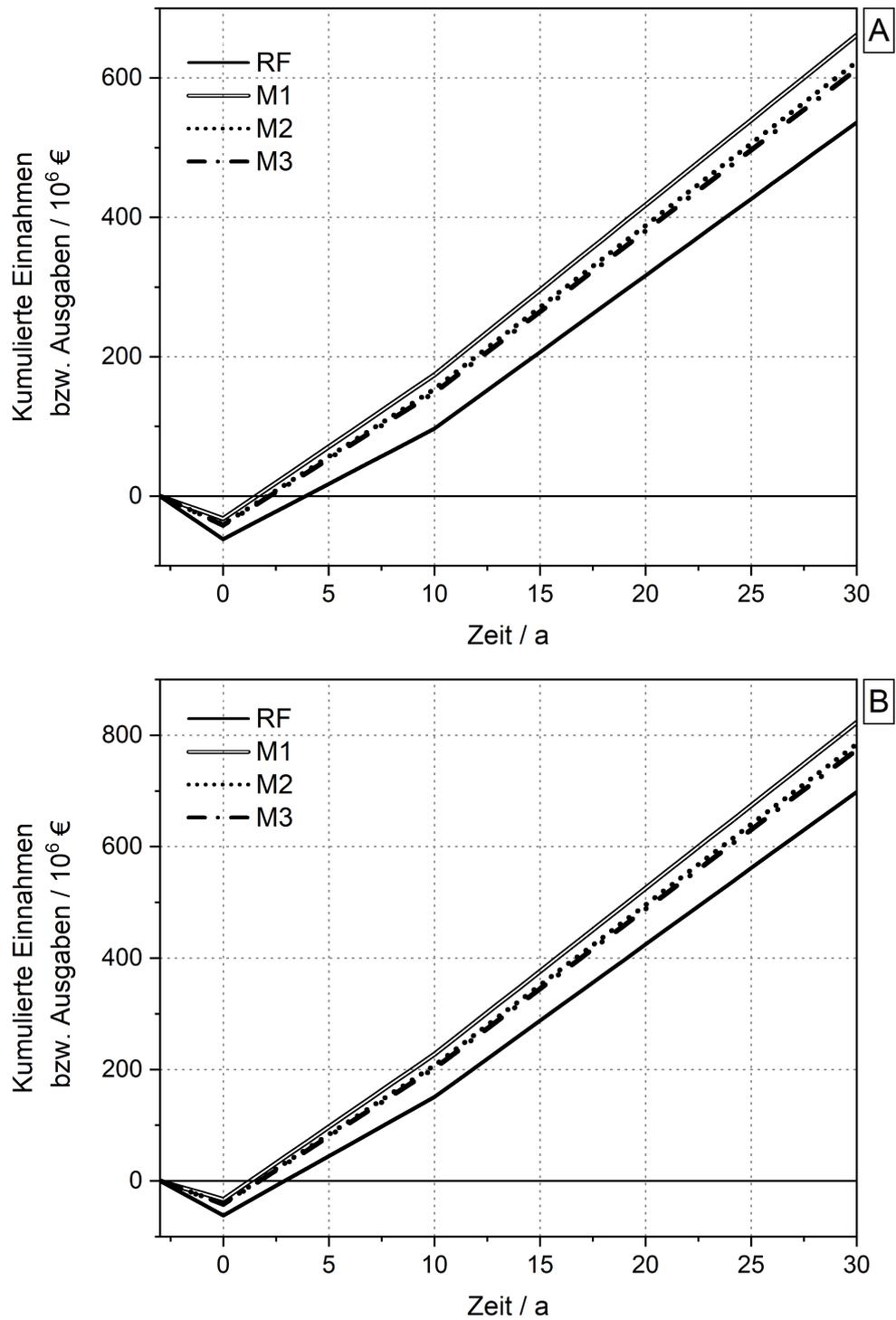


Abbildung 8.11.: Kumulierte Einnahmen und Ausgaben als Funktion der Betriebsdauer für Prozesse zur kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff für H₂-Preise von 1,25 €/kg (A) und 4,0 €/kg (B).

(M2) und 3,3 €/kg (M3). Auch hier muss mit Blick auf die zukünftig tendenziell steigenden Herstellungskosten von H_2 festgestellt werden, dass diese Preisspannen mittelfristig konkurrenzfähig sind. Damit wäre eine stoffliche Nutzung der Wasserstoffströme des Wasserballastverfahrens und modifizierter Prozesse nicht nur technisch möglich, sondern auch aus ökonomischer Perspektive sinnvoll.

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten wirtschaftlichen Zusammenhänge gelten ausschließlich für neu errichtete Anlagen. Umrüstungen bestehender Anlagen sind ein wichtiger Aspekt, können mit den abgebildeten Methoden aber nicht adäquat berücksichtigt werden. Selbstverständlich können, bei geeigneter Anpassung der Prozesssimulationen, auch andere Fahrweisen des Silberverfahrens in die Bewertung miteinbezogen werden. Der in Kapitel 2.2.1 beschriebene und industriell etablierte Betrieb unter Überschuss an Methanol, ist besonders bei hohen Methanol-Preisen lohnenswert, da über die destillative Rückführung nahezu vollständige Nutzungsgrade erreicht werden. Hier könnten leicht veränderte Abgaszusammensetzungen zu einer Neubewertung der Methoden zur H_2 -Gewinnung führen. Mit generellen Änderungen an den in dieser Arbeit identifizierten Zusammenhängen ist jedoch nicht zu rechnen. Zusätzlich zu den angesprochenen Veränderungen des Methanol- und Wasserstoffpreises, auch aufgrund der verstärkten Nutzungen regenerativer Herstellungspfade, sind Verschiebungen bei den Bezugskosten von Sauerstoff in Zukunft nicht unwahrscheinlich. Bei Anwendung der Wasserelektrolyse zur Herstellung von H_2 , fällt O_2 als Nebenprodukt an. Bei großskaliger Anwendung kann dies zu Kostenvorteilen im Vergleich zur konventionellen Produktion über die Zerlegung von Luft führen.

Die in den Modifikationen mit CO_2 -selektiver Membrantrennung anfallenden Retentatströme enthalten über 99 % Kohlendioxid. Eine Integration dieser Stoffströme, beispielsweise durch Rückführung zu Prozessen der Methanol-Herstellung, ist denkbar und könnte wirtschaftliche Vorteile bieten. Weiterhin könnte die gezielte Produktion von CO_2/H_2 -Gemischen (anstatt eines reinen Wasserstoff-Produkts) den apparativen Aufwand bei der Behandlung des Abgases deutlich verringern. Solche Ströme könnten ebenfalls in Anlagen zur Methanol-Herstellung und für Fischer-Tropsch-Synthesen genutzt werden. Aufbauend auf der in dieser Arbeit angestrebten Bewertung einer kombinierten Herstellung von Formaldehyd und Wasserstoff, können folglich zahlreiche weitere Fragestellungen im Kontext einer Optimierung des Silberverfahrens angestoßen werden. Im folgenden Kapitel sollen die wesentlichen Erkenntnisse der vorgestellten Analysen kurz zusammengefasst werden.

8.5. Zusammenfassung

Das übergeordnete Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Arbeiten war die Bewertung einer kombinierten Formaldehyd- und Wasserstoffproduktion basierend auf dem Silberverfahren. Ausgehend vom industriellen Wasserballastverfahren wurden modifizierte Prozessvarianten betrachtet, in welchen die Zusammensetzung des Eingangstroms gezielt verändert wurde. Für die Gewinnung von Wasserstoff wurden im

8. Simulationsbasierte Bewertung einer kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff

industriellen Maßstab relevante Adsorptions- und Membranverfahren, sowie hybride Trennstrategien untersucht.

Alle Varianten der CH_2O -Produktion konnten erfolgreich als Prozesssimulationen in Aspen Plus[®] implementiert werden. Das Referenzverfahren zeigte nach Simulation und Dimensionierung eine sehr gute Übereinstimmung mit bekannten industriellen Kennwerten. Durch detaillierte Analysen von Wärmebilanzen, Abgaszusammensetzungen und der charakteristischen Größen der Hauptapparate, konnten die Einflüsse der Änderungen in den modifizierten Betriebsweisen nachvollziehbar dargestellt werden. Die betrachteten Verfahren zur H_2 -Gewinnung wurden erfolgreich mittels Modellgleichungen beschrieben. Die Unterschiede zwischen dem Referenzfall und den modifizierten Prozessen übten dabei einen großen Einfluss auf die Dimensionierung von Adsorptionsverfahren zur Abgasaufbereitung aus. In Übereinstimmung mit Literaturangaben wurde Stickstoff als limitierende Komponente der Adsorptionsprozesse identifiziert, wodurch das entsprechende System bei Wegfall des Inertgases deutlich günstiger ausgelegt werden konnte als im Referenzfall. Im Allgemeinen wurde ein vorteilhafter Einfluss der gewählten Modifikationen auf die Dimensionierung der Abgasbehandlungen nachgewiesen. Auch mit H_2 -selektiven Membranverfahren konnten hochreine Produkte aus den Abgasen gewonnen werden. Allerdings war hierfür eine dreistufige Behandlung notwendig. Die Abhängigkeiten der erzielbaren Reinheit und der benötigten Membranfläche von angestrebter Ausbeute und dem Eingangsdruck wurden detailliert betrachtet. Es konnte nachgewiesen werden, dass für jede der betrachteten Varianten der Formaldehyd-Herstellung mindestens eine singuläre oder hybride Aufbereitungsstrategie existiert, welche die gestellte Trennaufgabe erfüllen kann.

Die vorgestellte Wirtschaftlichkeitsanalyse der Prozesse zur Gewinnung von Formaldehyd zeigte deutlich, dass die für den Referenzfall bestimmten Investitions-, Betriebs- und Produktionskosten gut mit aus dem industriellen Betrieb bekannten Zahlen übereinstimmen. Die für die Modifikationen identifizierten wirtschaftlichen Kennwerte zeigten nur geringe Abweichungen zum Referenzfall, welche sich restlos über die im Rahmen der Dimensionierung identifizierten Unterschiede erklären lassen. Langfristig ermögliche das nicht-modifizierte Wasserballastverfahren die profitabelste Produktion. In Übereinstimmung mit relevanten Quellen, wurden die Bezugskosten von Methanol als größter Kostenfaktor der Betriebskosten identifiziert. Eine H_2 -selektive Membrantrennung konnte gegenüber einer Gasaufbereitung mittels Druckwechseladsorption, sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb als kostengünstiger eingestuft werden. Die kostengünstigste Aufbereitung war im Referenzfall und für die erste Modifikation mit einem Adsorptionssystem möglich. Für die Prozesse M2 und M3 wurde eine hybride Trennstrategie, bestehend aus einer bei niedrigen Drücken betriebenen CO_2 -selektiven Membrantrennung und einer abschließenden Adsorptionsstufe, als optimal identifiziert. Eine Abtrennung des Wasserstoffs aus dem Abgas des industriellen Verfahrens war für eine Spanne des Verkaufspreises von 1,25 bis 4 €/kg nicht lohnenswert. Mit Blick auf die zukünftige Entwicklung des Wasserstoff-Preises durch veränderte Rahmenbedingungen der Produktion, könnte eine perspektivische Neubewertung sinnvoll sein. Die Abgasbehandlung aller Modi-

fikationen erlaubte die konkurrenzfähige Bereitstellung von Wasserstoff, wenn der Betrachtung ein Verkaufspreis von 4 €/kg zugrunde gelegt wurde. In diesen Fällen ermöglichte die kombinierte Produktion die Erwirtschaftung eines signifikanten Mehrgewinns gegenüber der alleinigen Formaldehyd-Herstellung.

Eine Erweiterung der vorgestellten simulativen und wirtschaftlichen Bewertung auf zusätzliche Betriebsweisen des Silberverfahrens und Trennoperationen zur Aufbereitung von wasserstoffhaltigen Abgasen ist möglich. Darüber hinaus sollten diese theoretischen Arbeiten durch experimentelle Untersuchungen ergänzt werden, um die bestehende Unsicherheit bezüglich der praktischen Realisierbarkeit der modifizierten Fahrweisen zu verringern. Im Vergleich zum Referenzfall, ist bei Betrieb mit verringerter Inertgaslast (M1) im realen Betrieb mit einer Temperaturerhöhung am Katalysatorbett bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen zu rechnen. Hier bleibt zu klären, ob eine Auswirkung der höheren Temperaturen auf die erzielbare Ausbeute (etwa durch verbesserte Kühlvorrichtungen oder Änderungen an der Reaktionsführung) in Grenzen gehalten werden kann. Andernfalls wäre diese Art der Modifikation lediglich als theoretischer Grenzfall, ohne Aussicht auf praktische Umsetzbarkeit zu betrachten. Um die Realisierbarkeit der restlichen modifizierten Verfahren einordnen zu können, muss der Einfluss von hohen CO₂-Gehalten auf die katalytische Reaktion und allgemein auf die Reaktionsführung experimentell untersucht werden.

9. Fazit und Ausblick

Im Rahmen einer umfassenden Parameterstudie der oxidativen Dehydrierung von Methanol an polykristallinen Silberkatalysatoren, wurde die Validierung der entwickelten kontinuierlichen Versuchsanlage erfolgreich durchgeführt. Das Verhältnis von Methanol und Sauerstoff im Eingangsstrom hat dabei den größten Einfluss auf die erreichbare Formaldehyd-Ausbeute. In Langzeitversuchen wurden Methanol-Umsätze und Formaldehyd-Selektivitäten von mehr als 90 % erreicht. Die wesentlichen Einflussfaktoren der Wasserstoff-Bildung sind das Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangsstrom und die Katalysatorbelastung. Maximale Selektivitäten des Koppelprodukts um 41 % werden bei $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} \approx 7$ erreicht. Die H_2 -Selektivität steigt nahezu linear mit größeren Belastungen des Katalysators an. Da eine Steigerung des molaren Eduktverhältnisses stets mit einem Rückgang des Methanol-Umsatzes einhergeht, besteht ein Zielkonflikt zwischen der Maximierung der CH_2O - und der H_2 -Ausbeute. Für die unterschiedlichen Betriebsweisen der industriellen Formaldehyd-Produktion hat sich ein Betriebsfenster des molaren Eduktverhältnisses von 2,4 bis 4 etabliert. Falls sich die stoffliche Verfügbarmachung des koproduzierten Wasserstoffs als technisch möglich und wirtschaftlich sinnvoll herausstellen sollte, ist eine Verschiebung zu höheren Werten von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ entsprechend eines neuen wirtschaftlichen Optimums einer kombinierten CH_2O - und H_2 -Produktion wahrscheinlich.

Durch Abscheidung von Silber- und Kupferaminkomplexen auf Siliziumdioxid mittels starker, elektrostatischer Adsorption wurden Katalysatorsysteme bestehend aus Metallspezies mit Durchmessern von wenigen Nanometern erhalten. Alle synthetisierten Systeme zeigten hohe und zeitlich konstante Aktivitäten in der oxidativen Methanol-Dehydrierung. An den geträgerten Silbersystemen laufen grundsätzlich die gleichen katalytischen Reaktionen wie an den Vollmetallkatalysatoren ab. Ein wesentlicher Unterschied an geträgerten Systemen stellt das geringere Ausmaß von Reaktionen im Metallvolumen dar, was die Bildung der Koppelprodukte Wasser und Wasserstoff direkt beeinflusst. Im Vergleich zum polykristallinen Silberkatalysator wird an Ag/SiO_2 weniger H_2 gebildet. Das an Cu/SiO_2 -Katalysatoren erhaltene Produktspektrum unterscheidet sich nicht von jenem der Silbersysteme. Grundsätzlich ist das Ausmaß der Folgeoxidation zu CO_2 an Kupfer größer, was auf stärkere Wechselwirkungen zwischen der Kupferoberfläche und in der Reaktion teilnehmender Spezies hindeutet. Die geringere, verfügbare Sauerstoffmenge führt direkt zu niedrigeren Umsatzgraden des Alkohols an Cu/SiO_2 im Vergleich zu Ag/SiO_2 . Anhand der Erkenntnisse zu den relativen Abhängigkeiten der katalytischen Aktivität kann schlüssig für eine Überlegenheit von Silber- gegenüber Kupferkatalysatoren in der Zielreaktion argumentiert werden. Die vorgestellten Ansätze ermöglichen den Vergleich der Aktivität von Silber- und Kupferspezies in der oxidativen Methanol-

9. Fazit und Ausblick

Dehydrierung und bilden damit die Grundlage für eine Bewertung aller Münzmetalle. Die Präparation mittels SEA und die folgende katalytische Testung kann prinzipiell zukünftig auch auf Gold-Systeme erweitert werden.

Die in der oxidativen Dehydrierung von Methanol erstmalig eingesetzten Titandioxid-Materialien wiesen hohe Umsätze und Selektivitäten auf. Auch hier stellt Formaldehyd das Hauptprodukt der Reaktion dar. Im Rahmen von Parameterstudien wurden die höchsten CH_2O -Ausbeuten bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, $0,12\text{ g}\cdot\text{min}/\text{L}_\text{N}$ und $2,0\text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{mol}_{\text{O}_2}$ erreicht. Unter Reaktionsbedingungen tritt eine zeitabhängige Deaktivierung der TiO_2 -Systeme auf. Die Deaktivierung des P25-Katalysators (80 % Anatase, 20 % Rutil) ist temperaturabhängig und läuft bei höheren Reaktionstemperaturen schneller ab. Bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ tritt keine Deaktivierung auf. Die Ablagerung von Kohlenstoff wurde als Hauptursache des Aktivitätsverlusts von P25 nachgewiesen. Durch Anwendung einer zyklischen Fahrweise bestehend aus katalytischer Reaktion und Regeneration in einer O_2 -haltigen Atmosphäre konnten auch bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ konstante Umsätze und Ausbeuten erzielt werden. Die Deaktivierung von TiO_2 -Rutil verläuft langsamer und unabhängig von der Reaktionstemperatur. Kohlenstoffablagerungen, Änderungen der Phasenzusammensetzung und eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche konnten in diesem Fall als Ursachen ausgeschlossen werden. Der Grund für den Aktivitätsverlust von Rutil ist weiterhin unbekannt und bedarf zur Klärung weiterer Untersuchungen. Durch die thermische Zersetzung von Titanhydrid und Oxidation unter Reaktionsbedingungen, konnte die Aktivität von substöchiometrischen Ti_xO_y -Systemen in der Zielreaktion untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Experimente legen den Schluss nahe, dass eine TiO_2 -Modifikation nicht zwingend für die katalytische Wirkung in der oxidativen Methanol-Dehydrierung erforderlich ist. Durch die Kombination von Erkenntnissen literaturbekannter Untersuchungen zur Oberflächenchemie von TiO_2 , konnte anhand der Ergebnisse der Untersuchungen dieser Arbeit im Festbettreaktor ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden. Ähnlich der an Silber katalysierten Reaktion, scheint das Methoxy-Intermediat die zentrale Oberflächenspezies der katalytischen Reaktion darzustellen. Bezüglich der hier an Titandioxid demonstrierten maximalen Formaldehyd-Ausbeute besteht im Vergleich zu den etablierten industriellen Prozessen Optimierungspotential. In zukünftigen Arbeiten müssen weitere Studien durchgeführt werden, um einen experimentellen Nachweis der katalytisch aktiven Zentren zu erbringen und die Deaktivierung von Rutil aufzuklären.

Die Simulation und wirtschaftliche Bewertung der kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff basierend auf dem industriellen Silberverfahren zeigte deutlich, dass eine stoffliche Nutzbarmachung von H_2 aus dem Abgas des Prozesses ökonomisch vorteilhaft sein kann. Eine Veränderung der Inertgasführung in Form des Ersatzes von Stickstoff durch Kohlendioxid wirkt sich dabei besonders günstig auf die Effektivität der betrachteten Trennverfahren aus. Die potentiellen Vorteile einer Prozessführung mit hohen CO_2 -Gehalten auf mögliche Kopplungen beispielsweise mit Anlagen zur Methanol-Synthese wurden bereits diskutiert und liegen auf der Hand. Ein hybrider Ansatz, bestehend aus je einer Einheit zur CO_2 -selektiven Membrantrennung und zur Druckwechseladsorption, erwies sich als die effektivste

Variante zur Abgasaufbereitung. Diese und weitere Aufbereitungsstrategien erlauben die, gegenüber der konventionellen H_2 -Herstellung, konkurrenzfähige Bereitstellung von Wasserstoff. In diesen Fällen ermöglichte die gekoppelte Produktion von CH_2O und H_2 die Erwirtschaftung eines signifikanten Mehrgewinns gegenüber der ausschließlichen Herstellung des Aldehyds. Um die tatsächliche Umsetzbarkeit der vorgeschlagenen Verfahrensvarianten bewerten zu können, müssen die vorliegenden theoretischen Betrachtungen durch experimentelle Arbeiten ergänzt werden. Dabei muss beispielsweise geklärt werden, wie sich große Mengen an CO_2 im Eingangstrom auf die Aktivität und Langlebigkeit des Silberkatalysators, aber auch auf die Prozessführung als solche auswirken.

A. Anhänge

A.1. Experimentelle Grundlagen und Methoden

A.1.1. Verwendete Materialien

Tabelle A.1.: Übersicht der verwendeten Materialien.

Material	Reinheit, Konzentration	Lieferant
Fluide		
Argon, Ar	99,9999 %	Air Liquide
Helium, He	99,9999 %	Air Liquide
Methanol, CH ₃ OH	>99,8 %	Merck
Stickstoff, N ₂	99,999 %	Air Liquide
Synthetische Luft	-	Air Liquide
Katalysatoren		
Silber, Ag	-	BASF
Titandioxid (P25)	-	Acros Organics
Titandioxid (Rutil)	99,9 %	abcr
Titanhydrid, TiH ₂	>99,8 %	Sigma Aldrich
Synthesematerialien		
Ammoniumhydroxid, NH ₄ OH	25 % in Wasser	Merck
Kupfernitratt, Cu(NO ₃) ₂	>99,99 %	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid, NaOH	98 %	PanReac AppliChem
Salpetersäure, HNO ₃	65 % in Wasser	Merck
Silbernitrat, AgNO ₃	>99 %	Sigma Aldrich
Siliziumdioxid, SiO ₂	-	Sigma Aldrich

A.1.2. Angewandte Mess- und Charakterisierungsmethoden

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Konzentrationsbestimmung der Lösungen der Metallkomplexe erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, engl. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*). Es wurde ein Gerät von Agilent Technologies (ICP-OES 700 series) mit einem Probendurchfluss von 1,3 ml/min und einer Frequenz an der Induktionsspule von 40 MHz verwendet. Zur Kalibration wurden zertifizierte Standardlösungen bezogen (1000 ppm AgNO₃ in HNO₃ von Merck und 1000 ppm Cu(NO₃)₂ in HNO₃ von Carl Roth). Durch Verdünnung mit 0,2 molarer HNO₃ wurden aus drei Punkten bestehende Kalibriererien mit jeweils 0,1 ppm, 1 ppm und 5 ppm erhalten.

Pulverröntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrische Analysen (XRD, engl. *X-ray Diffraction*) von pulverförmigen Katalysator- oder Trägermaterialien wurden an einem Instrument von Malvern Panalytical (X'Pert PRO PANalytical) mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,15418$ nm) durchgeführt. Alle Proben wurden über 40 min hinweg zwischen 10° und 80° (2θ) vermessen.

Rasterelektronenmikroskopie

Untersuchungen mittels SEM (engl. *Scanning Electron Microscopy*) wurden an einem Zeis Gemini SEM 500, ausgestattet mit einer Schottky-Feldemissionskathode, durchgeführt. Für die Bildgebung wurden Sekundärelektronen- (Everhardt-Thornely, In-lens) und Rückstreuelektronendetektoren verwendet. Zur Bestimmung der Elementverteilung mittels EDX (engl. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) wurde ein Oxford X-Max System mit 80 m² aktiver Kristallfläche verwendet.

Stickstoff- und Krypton-Adsorption

Die spezifischen Oberflächen der Katalysator- und Trägermaterialien wurden mittels Adsorption von Stickstoff oder Krypton (für Oberflächen <10 m²/g) bestimmt. Alle Messungen wurden bei 77 K an einem Quantachrome NovaWin durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben bei 230 °C für 20 h ausgegast. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach dem Modell von Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Analysen wurden mittels eines TGA2 STAR[®] System (Mettler Toledo) durchgeführt. Als Trägergas kamen synthetische Luft oder Stickstoff zum Einsatz, bei einer Heizrate von 10 K/min und einem Durchfluss von 50 mL/min.

Transmissionselektronenmikroskopie

Untersuchungen mittels TEM (engl. *Transmission Electron Microscopy*) und STEM (engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy*) wurden an einem FEI Tecnai Osiris ChemieSTEM™ Elektronenmikroskop (Laboratorium für Elektronenmikroskopie, LEM, KIT) durchgeführt. Das Messgerät war mit einem High-Angle Annular Dark Field (HAADF)-Detektor ausgestattet. Die Proben wurden zermahlen und in destilliertem Wasser suspendiert. Ein Tropfen der Suspension wurde auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Goldnetz aufgetragen und getrocknet. Elementverteilungsspektren wurden mittels EDX bestimmt.

A.1.3. Dosierung, Temperaturregelung und Analytik in der Versuchsanlage

Bestimmung von Explosionsgrenzen für Gemische aus N_2 , O_2 und CH_3OH

Um die Wahrscheinlichkeit der Bildung explosionsfähiger Gemische zu verringern, wurde die Versuchsdurchführung an bekannte Daten zum Flammbereich von Gemischen aus Stickstoff, Sauerstoff und Methanol gekoppelt. Dabei wurden Messergebnisse von Brooks und Crowl [59] verwendet. Abbildung A.1 zeigt den Flammbereich und für den Betrieb typische Mischungsverhältnisse in einem Ternärdiagramm. Die Größe des Flammbereichs macht deutlich, dass nur Gemische mit sehr kleinen Methanol- oder Sauerstoff-Konzentrationen nicht entzündbar sind. In Richtung zunehmender CH_3OH -Konzentrationen zieht sich der Flammbereich tendenziell zurück, so dass dort im Verhältnis höhere O_2 -Anteile ohne Explosionsrisiko anwendbar sind. Die für den Anlagenbetrieb gewählten Bedingungen liegen in der Regel oberhalb der oberen Explosionsgrenze.

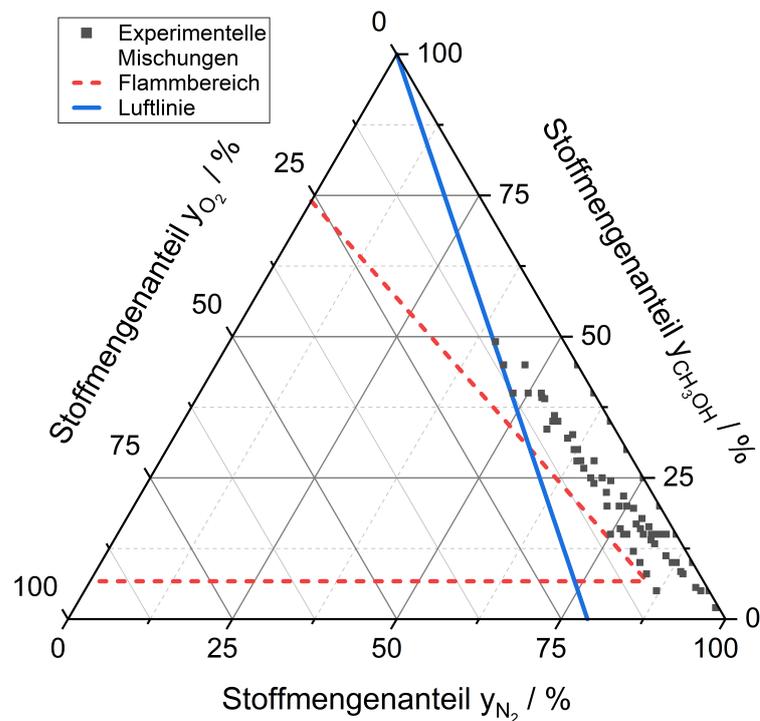


Abbildung A.1.: Ternärdiagramm mit Flammbereich für Gemische aus Stickstoff, Sauerstoff und Methanol.

Temperaturprofile im Schüttungsreaktor

Die Temperaturprofile im Reaktor wurden durch Änderung der Position des Thermoelements, über die Länge der beheizten Zone hinweg, bestimmt. Die Temperaturmessung erfolgte alle 10 mm. Um die Einflüsse unterschiedlicher Reaktionsbedingungen abzubilden, wurden der Gesamtvolumenstrom und die Reaktionstemperatur variiert. Abbildung A.2 stellt eine repräsentative Auswahl der gemessenen Profile grafisch dar. Unabhängig von der Zieltemperatur, ergibt sich eine isotherme Zone von circa 15 cm bei Volumenströmen um $0,5 L_N/\text{min}$. Bei höheren Volumenströmen ist die isotherme Zone (circa 7,5 cm) verkürzt und tendenziell zum Reaktorausgang hin verschoben. Basierend auf den bestimmten Temperaturprofilen wurde die Lage des Katalysatorbetts auf circa 100 mm, vom Ende der beheizten Zone aus gemessen, festgelegt. Unabhängig von den gewählten Bedingungen, kann so ein isothermer Betrieb gewährleistet werden.

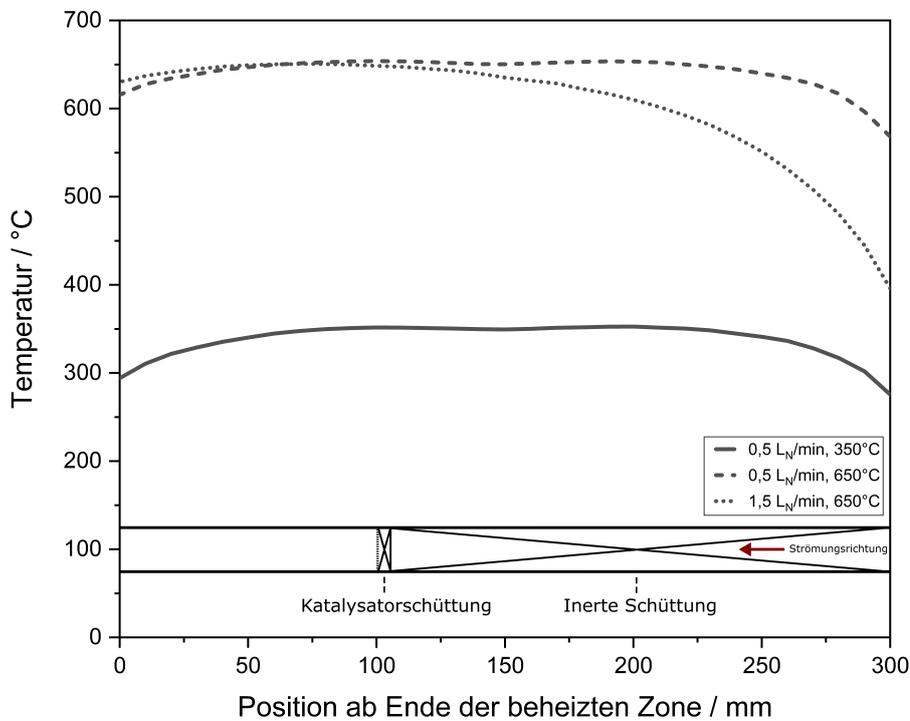


Abbildung A.2.: Gemessene Temperaturprofile im Schüttungsreaktor.

Schematisches Fließbild der Analytik

Abbildung A.3 zeigt ein schematisches Fließbild zur Beschreibung der Verschaltung des verwendeten Gaschromatographen. In Modul A werden der Injektor und die Säulen auf 100 °C gehalten. In Modul B werden der Injektor bei 90 °C und die Säulen bei 100 °C betrieben. Die Detektoren arbeiten bei einer Temperatur von 70 °C. Der Säulendruck beträgt 2,07 bar (Modul A) und 1,38 bar (Modul B).

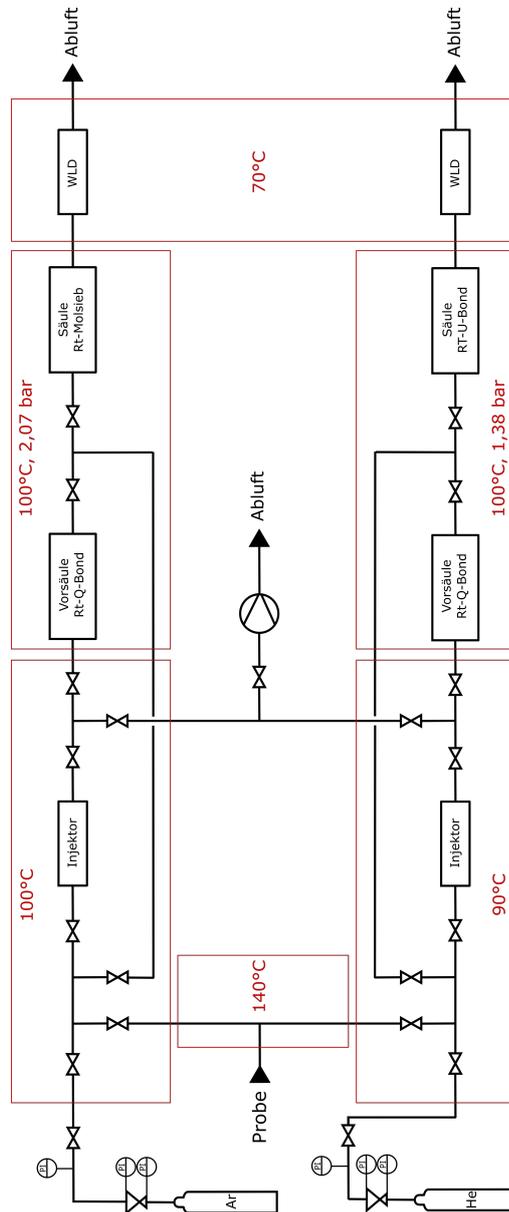


Abbildung A.3.: Fließschema der verwendeten Analytik.

Kalibrierfunktionen der Analytik

Für die Kalibration der Stoffe Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ethan, Dimethylether, Propen und Propan wurden zertifizierte Gasgemischungen unterschiedlicher Konzentration verwendet. Die Kalibration von Formaldehyd, Methanol und Wasser erfolgte durch Verdampfung der Reinstoffe. Der Zusammenhang zwischen gemessener Peakfläche und aufgebener Konzentration ist für alle Komponenten nahezu linear (siehe Abbildung A.4).

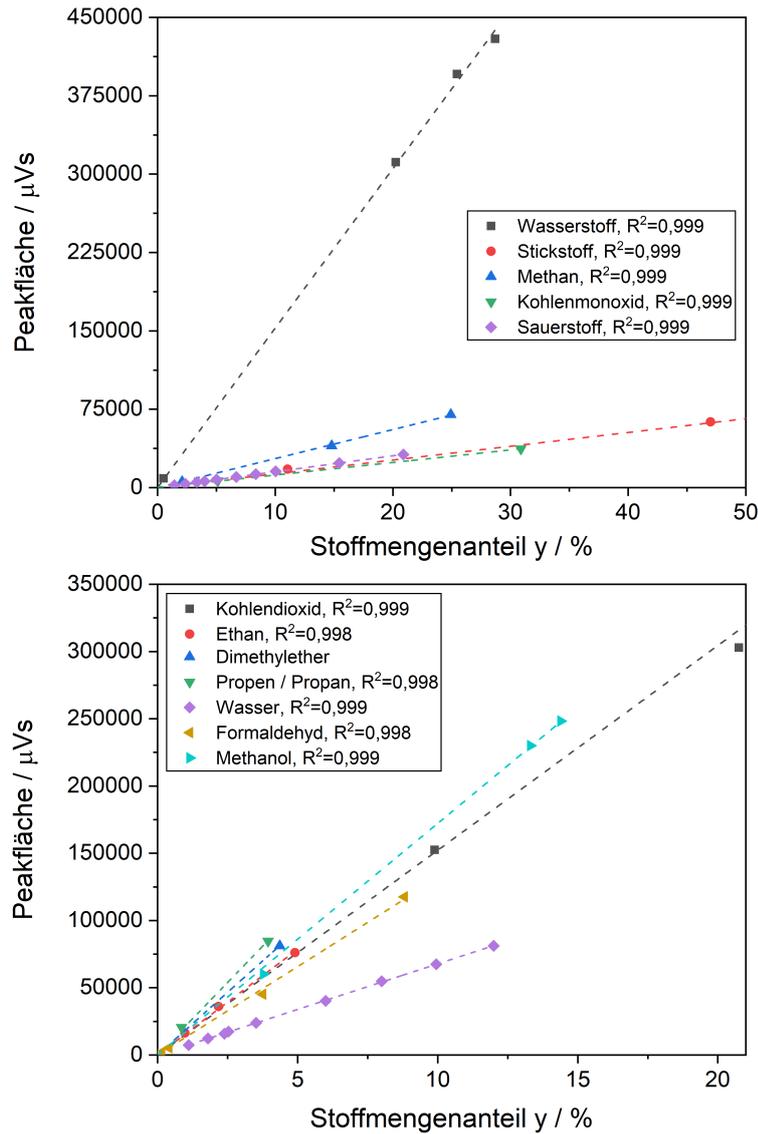


Abbildung A.4.: Kalibrierfunktionen der Analytik, oben: Modul A, unten: Modul B.

A.1.4. Versuchsauswertung

Details zur Selektivitätsberechnung

Die Selektivität aller kohlenstoffhaltigen Produkte wurde in Anlehnung an Gleichung (3.5) bezogen auf die Stoffmengenströme von Methanol vor und nach der Reaktion berechnet (Gleichung (A.1)).

$$S_j = \frac{\dot{n}_j - \dot{n}_{j,0}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},0} - \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot \frac{\nu_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\nu_j} \quad (\text{A.1})$$

Prinzipiell können die Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte auch auf die verbrauchte Menge des zweiten Edukts Sauerstoff bezogen werden. Aufgrund des oft vollständigen Umsatzes an O_2 in der oxidativen Methanol-Dehydrierung ist dieses Vorgehen hier mit Nachteilen verbunden.

Für die Darstellung der Selektivitäten der wasserstoffhaltigen Produkte (H_2 , H_2O) wurde eine von Schlunke [54] vorgeschlagene Berechnungsweise verwendet. Dort wurden die entsprechenden Selektivitäten bezogen auf die Gesamtmenge der gebildeten wasserstoffhaltigen (nicht-kohlenstoffhaltigen) Produkte wie folgt berechnet:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} - \dot{n}_{\text{H}_2,0}}{(\dot{n}_{\text{H}_2} - \dot{n}_{\text{H}_2,0}) + (\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},0})} \quad (\text{A.2})$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},0}}{(\dot{n}_{\text{H}_2} - \dot{n}_{\text{H}_2,0}) + (\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},0})} \quad (\text{A.3})$$

Diese Berechnungsweise hat den ästhetischen Vorzug, dass sich die Summe der H_2 - und H_2O -Selektivität zu 100 % ergibt. Die relative Bewertung der beiden nicht-kohlenstoffhaltigen Produkte wird damit erleichtert.

In der gleichen Arbeit hat Schlunke [54] eine Methode zur Berechnung einer modifizierten H_2 -Selektivität (Gleichung (A.4)) vorgeschlagen. Diese korrigiert Gleichung (A.2) um die Menge des durch thermischen Zerfall von Formaldehyd gebildeten Wasserstoffs (über die Subtraktion des Stoffmengenstroms von Kohlenmonoxid).

$$S_{\text{H}_2,\text{mod}} = \frac{(\dot{n}_{\text{H}_2} - \dot{n}_{\text{H}_2,0}) - (\dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{\text{CO},0})}{(\dot{n}_{\text{H}_2} - \dot{n}_{\text{H}_2,0}) + (\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},0})} \quad (\text{A.4})$$

Diese Vorgehensweise erlaubt die einfache Unterscheidung zwischen Wasserstoff, der in der katalytischen Reaktion gebildet wird, und Wasserstoff welcher durch thermischen Zerfall von Formaldehyd in der Gasphase entsteht. Sollen die in der katalytischen Reaktion gebildeten Mengen an H_2 und H_2O vergleichend bewertet werden, ist dieser Ansatz besonders nützlich.

Die Korrektur um die gebildete Menge an Kohlenmonoxid wurde auch auf die Berechnung der Selektivität zu Formaldehyd übertragen (Gleichung (A.5)).

$$S_{\text{CH}_2\text{O},\text{mod}} = \frac{(\dot{n}_{\text{CH}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{CH}_2\text{O},0}) + (\dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{\text{CO},0})}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},0} - \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (\text{A.5})$$

Dadurch wurde eine modifizierte CH_2O -Selektivität erhalten. Für katalytische Systeme bei denen sich CO durch thermische Zersetzung von Formaldehyd in der Gasphase bildet (beispielsweise Silber- oder Kupferkatalysatoren), ist diese Vorgehensweise nützlich, um die tatsächliche katalytische Bildung von Formaldehyd bewerten zu können. Für Katalysatoren bei welchen Kohlenmonoxid jedoch ein Produkt der katalytischen Reaktion ist (beispielsweise an TiO_2), ist dieses Verfahren nicht anwendbar.

Kommentar zum Einfluss des experimentellen Aufbaus auf die Bildung von Kohlenmonoxid in der Gasphase

Das Zielprodukt im Ausgangsstrom des Festbettreaktors ist thermisch instabil und zerfällt bei ausreichend hohen Temperaturen homogen in der Gasphase. Je nach Versuchsbedingungen trägt der Zerfall von CH_2O damit zur Bildung von CO bei. Als Gasphasenreaktion ist der thermische Zerfall auch wesentlich von der Verweilzeit im Reaktorteil unterhalb des Katalysatorbetts, beziehungsweise in geringerem Maß auch von der Verweilzeit im Bett abhängig. Variationen in der experimentellen Durchführung (zum Beispiel kleine Unterschiede im Aufbau der Glasreaktoren, Fluktuationen bei der Befüllung der Reaktoren und andere) haben damit einen größeren Einfluss auf die Bildung von Kohlenmonoxid durch thermischen Zerfall, als auf die eigentlichen katalytischen Reaktionen. In Reproduktionsexperimenten wurden vor allem Schwankungen in der Bildung von Kohlenmonoxid (beispielsweise als Kohlenmonoxid-Selektivität) beobachtet. Die Ergebnisse der Reproduktionsexperimente im Festbettreaktor sind in Anhang A.2.1 dargestellt. Analog zur modifizierten Formaldehyd-Selektivität, kann eine Korrektur um die CO-Bildung zur Bewertung der Reproduzierbarkeit sinnvoll sein (siehe den vorangehenden Abschnitt: Details zur Selektivitätsberechnung).

A.1.5. Untersuchung von Blindumsätzen und thermodynamischen Limitierungen

Simulierte Blindumsätze bei verschiedenen Reaktionsbedingungen

Die homogenen Gasphasenreaktionen mit Methanol und Sauerstoff wurden auf Basis des in Kapitel 4.2 beschriebenen Modells für verschiedene Versuchsbedingungen simuliert. Die wesentlichen Abhängigkeiten des Methanol-Umsatzes sind in Abbildung A.5 zusammengefasst. Die Umsätze an CH_3OH und O_2 steigen in exponentieller Weise mit der Reaktionstemperatur an (Abbildung A.5 C). Unterhalb von $600\text{ }^\circ\text{C}$ wird praktisch kein Methanol umgesetzt. Für den im Rahmen dieser Arbeit üblicherweise angewandten Temperaturbereich (575 bis $625\text{ }^\circ\text{C}$) werden keine CH_3OH -Umsätze größer als 5% erreicht. Aufgrund der exothermen Natur der untersuchten Reaktionen werden in den im Schüttungsreaktor durchgeführten, katalytischen Untersuchungen niedrigere Temperaturen eingestellt um eine Temperatur von beispielsweise $600\text{ }^\circ\text{C}$ am Katalysatorbett zu erreichen. Im Vergleich zur Simulation sind daher die tatsächlichen Blindumsätze bei einer bestimmten Temperatur unter Versuchsbedingungen als noch niedriger einzustufen.

Mit steigender Verweilzeit (Abbildung A.5 A) nimmt der Umsatz an Methanol erwartungsgemäß zu. Die Verweilzeit im Reaktorrohr (in der beheizten Zone) liegt experimentell in einem Bereich von $0,1$ bis $0,4\text{ s}$. Die Verweilzeit im Reaktorrohr ist von der Verweilzeit im Katalysatorbett zu unterscheiden, welche mehr als eine Größenordnung kleiner ist (vergleiche auch Kapitel 3.2). Für die im Schüttungsreaktor durchgeführten katalytischen Tests ist davon auszugehen, dass nicht über die gesamte Spanne der Verweilzeit im Reaktorrohr Blindreaktionen zwischen CH_3OH und O_2 ablaufen können. Der Sauerstoff-Umsatz ist bei den hier durchgeführten katalytischen Untersuchungen in der Regel vollständig. Folglich ist davon auszugehen, dass nach dem Katalysatorbett praktisch kein Sauerstoff mehr vorhanden ist. Oxidative Gasphasenreaktionen können damit nur vor dem Katalysatorbett erfolgen. Für die katalytische Testung ist mit kleineren Verweilzeiten der reaktiven Gasphase und folglich mit niedrigeren Blindumsätzen zu rechnen.

Wie erwartet, nimmt der Blindumsatz an Methanol mit steigenden Eingangskonzentrationen der Edukte zu (Abbildung A.5 B). Typische, in dieser Arbeit angewandte CH_3OH -Konzentrationen lagen zwischen 2 und 12% , wobei in einzelnen Versuchsreihen auch höhere Konzentrationen verwendet wurden. Für größere Verhältnisse von Methanol zu Sauerstoff (Abbildung A.5 D und E) ergeben sich kleinere Blindumsätze. Wie erwartet, ist die Verfügbarkeit von O_2 ein limitierender Faktor. In für diese Arbeit durchgeführten Versuchsreihen lag das Verhältnis von CH_3OH zu O_2 in einem Bereich von 2 bis 10 mol/mol . Das in Kapitel 4.2 vorgestellte kinetische Modell erlaubt die Simulation der Blindumsätze (allgemein: der beschriebenen Gasphasenreaktionen) in Abhängigkeit der relevanten experimentellen Parameter. Unter den für die katalytischen Untersuchungen verwendeten Bedingungen liegen die durch homogene Gasphasenreaktionen verursachten CH_3OH -Umsätze in der Regel unterhalb von 5% . Ein wesentlicher Einfluss der Blindreaktionen auf die durchgeführten

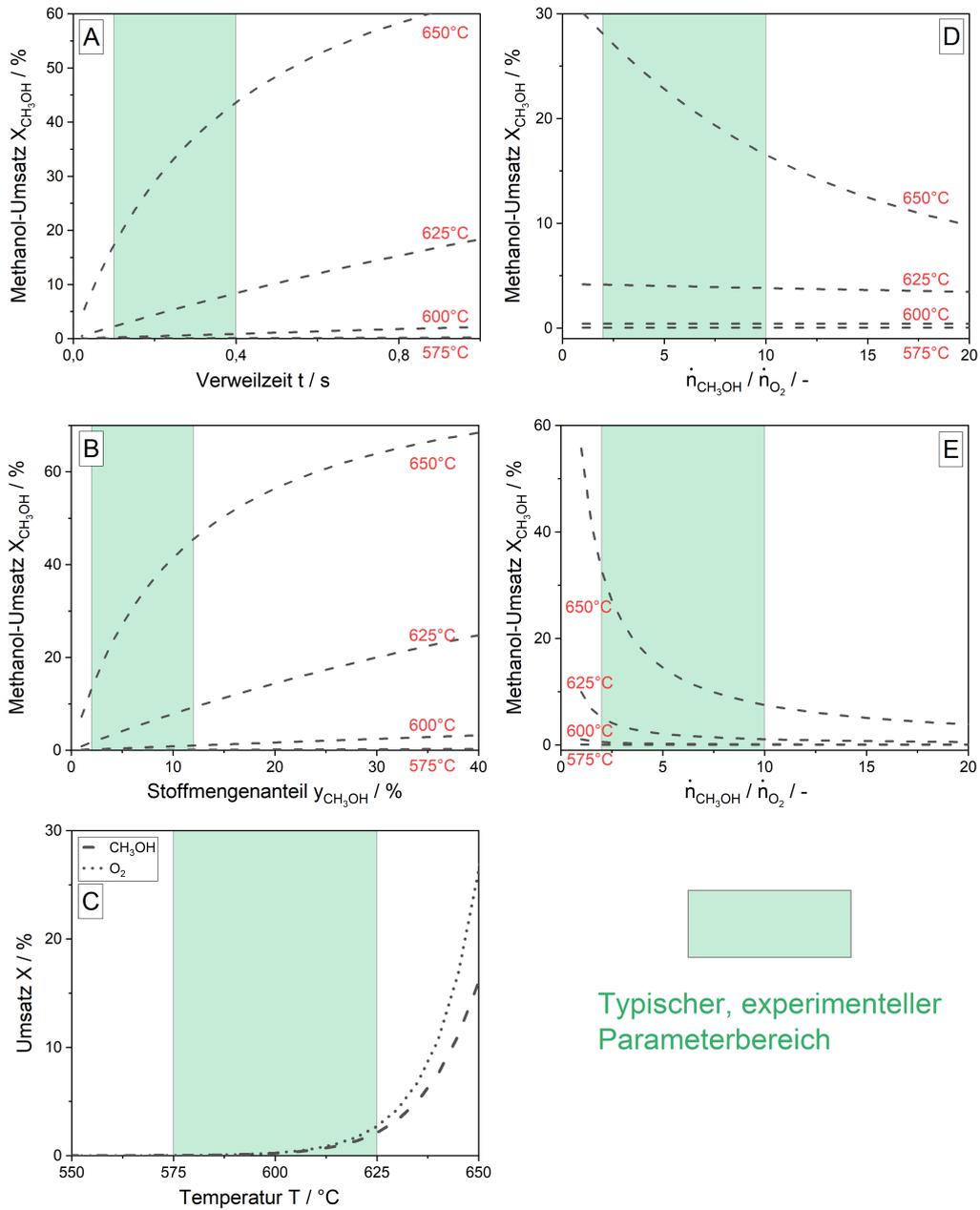


Abbildung A.5.: Simulierte Blindumsätze in Abhängigkeit der Verweilzeit (A), der Eingangskonzentration der Edukte (B, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,5$), der Reaktionstemperatur (C) und von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangstrom für konstante Stoffmengenanteile an O_2 (D, $y_{\text{O}_2} = 2\%$) und CH_3OH (E, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5\%$). Wo nicht anders angegeben: $\dot{V}_{\text{tot}} = 1 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5\%$ und $y_{\text{O}_2} = 2\%$ in Stickstoff.

katalytischen Untersuchungen kann für diese Bedingungen ausgeschlossen werden. Durch Verwendung des kinetischen Modells kann eine Einordnung des Ausmaßes der Blindreaktionen für Experimente außerhalb des typischen Parameterbereichs mit verhältnismäßig geringem Aufwand im Einzelfall erfolgen.

Bestimmung der Gleichgewichtsumsätze

Auch die in heterogen-katalytischen Reaktionen erreichbaren Umsätze sind durch die Thermodynamik limitiert [207]. Dieser Limitierung entspricht das thermodynamische Reaktionsgleichgewicht. Die Bedeutung der Rückreaktionen nimmt in der Nähe des Gleichgewichts zu. Werden Experimente in Gleichgewichtsnähe durchgeführt, kann eine Beeinflussung von experimentell bestimmten Umsatzgrößen nicht ausgeschlossen werden. Um entscheiden zu können ob eine Gleichgewichtslimitierung wahrscheinlich ist, müssen daher die Gleichgewichtsumsätze der relevanten Reaktionen bestimmt werden. Die Berechnung von Gleichgewichtsumsätzen erfolgt üblicherweise über tabellierte, thermodynamische Zustandsgrößen im Referenzzustand. Für Stoffe ohne verfügbare thermodynamische Daten können Gruppenbeitragsmethoden zur Abschätzung verwendet werden.

Alle irreversiblen Prozesse bei konstantem Druck und konstanter Temperatur verlaufen in Richtung abnehmender Gibbs-Energien des Gesamtsystems [64]. Der Gleichgewichtszustand eines geschlossenen Systems bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck ist der Zustand minimaler Gibbs-Energie. Im Gleichgewichtszustand können Änderungen im System auftreten, welche die Gibbs-Energie aber nicht verändern. Mit der differentiellen Gibbs-Energie dG , kann das Kriterium des thermodynamischen Gleichgewichts geschlossener Systeme wie in Gleichung (A.6) formuliert werden.

$$dG_{T,p} = 0 \quad (\text{A.6})$$

Die differentielle Fundamentalfunktion der Gibbs-Energie eines geschlossenen Systems wird üblicherweise wie in Gleichung (A.7) als eine Funktion von Temperatur T , Druck p und Stoffmenge n angegeben.

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (\text{A.7})$$

Bei konstanten Temperaturen und Drücken tragen lediglich Änderungen der Stoffmenge der Komponenten i zur Änderung der Gibbs-Energie bei. Damit kann entsprechend Gleichung (A.8) vereinfacht werden.

$$dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (\text{A.8})$$

Mit Hilfe der grundlegenden Stoffbilanz für ein geschlossenes System mit einer ablaufenden chemischen Reaktion (Gleichung (A.9) und (A.10)) kann die differentielle Änderung der Gibbs-Energie über die Umsatzvariable ϵ formuliert werden. Diese

entspricht der *Gibb'schen* Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}G$.

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \cdot \epsilon \quad (\text{A.9})$$

$$dn_i = \nu_i \cdot d\epsilon \quad (\text{A.10})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{\text{T,P}} = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i = \Delta_{\text{R}}G \quad (\text{A.11})$$

Über die Definition des chemischen Potentials μ und der molaren *Gibb'schen* Reaktionsenergie im Standardzustand $\Delta_{\text{R}}G_{\text{m,T}}^0$ lässt sich Gleichung (A.8) zu Gleichung (A.14) erweitern.

$$\mu_i = G_{\text{m},i}^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (\text{A.12})$$

$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{m,T}}^0 = \sum_i \left(\nu_i \cdot G_{\text{m},i}^0\right) \quad (\text{A.13})$$

$$\ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) = \frac{-\Delta_{\text{R}}G_{\text{m,T}}^0}{RT} \quad (\text{A.14})$$

Durch Umformen erhält man definitionsgemäß die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{R}}G_{\text{m,T}}^0}{RT}\right) = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (\text{A.15})$$

Die Gleichgewichtskonstante K verknüpft grundlegende thermodynamische Stoffeigenschaften mit den Aktivitäten a_i der in der chemischen Reaktion teilnehmenden Komponenten. So kann durch Berechnung von K aus tabellierten thermodynamischen Daten die Gleichgewichtszusammensetzung einer Reaktion bestimmt werden [208].

Die Temperaturabhängigkeit der *Gibb'schen* Standardreaktionsenergie wird üblicherweise durch die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H_{\text{m,T}}^0$ und -Entropie $\Delta_{\text{R}}S_{\text{m,T}}^0$ ausgedrückt (Gleichung (A.16) bis (A.18)).

$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{m,T}}^0 = \Delta_{\text{R}}H_{\text{m,T}}^0 - T \cdot \Delta_{\text{R}}S_{\text{m,T}}^0 \quad (\text{A.16})$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{\text{m,T}}^0 = \Delta_{\text{R}}H_{\text{m,T}_0}^0 + \int_{\text{T}_0}^{\text{T}} \left(\sum_i \nu_i \cdot C_{\text{m},i}(T)\right) dT \quad (\text{A.17})$$

$$\Delta_{\text{R}}S_{\text{m,T}}^0 = \Delta_{\text{R}}S_{\text{m,T}_0}^0 + \int_{\text{T}_0}^{\text{T}} \left(\frac{\sum_i \nu_i \cdot C_{\text{m},i}(T)}{T}\right) dT \quad (\text{A.18})$$

Die molaren Standardreaktionsenthalpien und -Entropien bei Standardtemperatur T_0 , werden mit Hilfe von Werten der Standardbildungsenthalpien und -Entropien der reinen Stoffe bestimmt. Diese können einschlägigen Tabellenwerken [64] entnommen

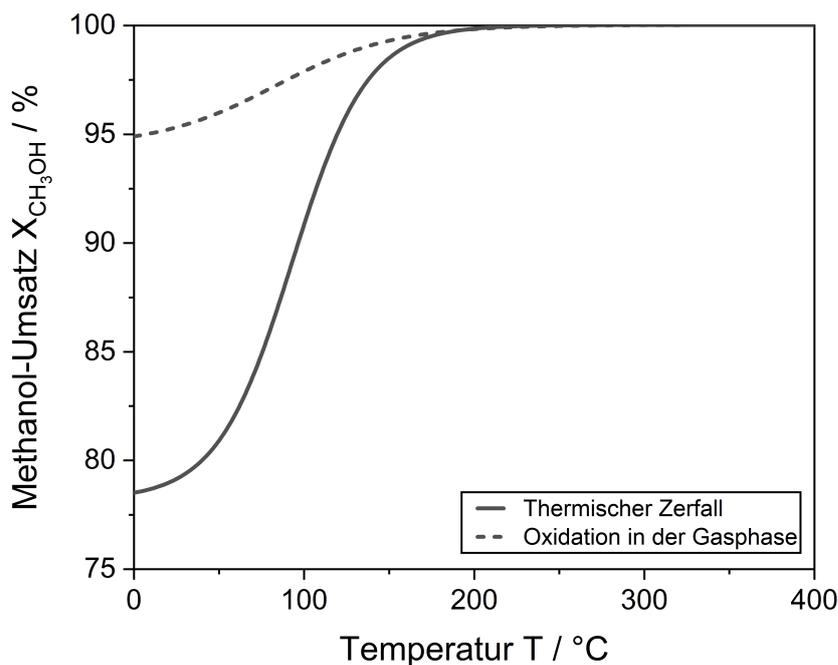


Abbildung A.6.: Simulierte Gleichgewichtsumsätze für ein Gemisch bestehend aus 75 % Methanol und 25 % Sauerstoff

werden.

$$\Delta_R H_{m,T_0}^0 = \sum_i (\nu_i \cdot \Delta_f H_{m,i}^0) \quad (\text{A.19})$$

$$\Delta_R S_{m,T_0}^0 = \sum_i (\nu_i \cdot \Delta_f S_{m,i}^0) \quad (\text{A.20})$$

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität $C_m(T)$ kann mit Hilfe etablierter empirischer Formeln berücksichtigt werden. Beispielsweise kann eine PPDS-Gleichung der in Gleichung (A.21) gezeigten Form verwendet werden. Die Parameter A bis E sind in tabellierter Form verfügbar [161].

$$C_m(T) = B + (C - B) \cdot \left(\frac{T}{A + T} \right)^2 \cdot \left[1 - \frac{A}{A + T} \cdot \left(D + E \cdot \frac{A}{A + T} + F \cdot \left(\frac{T}{A + T} \right)^2 + G \cdot \left(\frac{T}{A + T} \right)^3 \right) \right] \quad (\text{A.21})$$

Sollen Zusammensetzungen simultaner Reaktionsgleichgewichte bestimmt werden, gestaltet sich die Berechnung über den Ansatz der Gleichgewichtskonstante als schwierig. Eine Lösung der Gleichungssysteme ist oft nur iterativ möglich. Eine etablierte Alternative stellt die direkte Minimierung der *Gibb*'schen Reaktionsenergie nach Gleichung (A.6) und (A.11) dar. Moderne Simulationsprogramme für chemische

Reaktionen und Prozesse (wie beispielsweise AspenPlus[®]) nutzen diese Strategie um Gleichgewichtszusammensetzungen auch komplizierter Reaktionsnetzwerke effektiv zu berechnen. Für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Gasphasenreaktionen wurde die Zusammensetzung im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen mit AspenPlus[®] bestimmt. Zur Beschreibung der Stoffeigenschaften der Komponenten wurde die Zustandsgleichung nach *Soave-Redlich-Kwong* [209] verwendet. Abbildung A.6 stellt die simulativ berechneten Gleichgewichtsumsätze grafisch dar. Die Gleichgewichtsumsätze sind oberhalb von 200 °C sowohl für die thermische Zersetzung als auch für die Oxidation von Methanol nahezu vollständig. Unter den angewandten Bedingungen kann daher eine Beeinflussung der katalytischen Reaktion durch eine thermodynamische Gleichgewichtslimitierung ausgeschlossen werden.

A.2. Katalytische Untersuchungen im Schüttungsreaktor

A.2.1. Betrachtungen zur Reproduzierbarkeit der Experimente am polykristallinen Silberkatalysator

Die Gesamtvarianz der nach den katalytischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse (beispielsweise in Form bestimmter Stoffmengenströme) setzt sich im Wesentlichen aus den folgenden Positionen zusammen [210].

- Varianz der Dosierung
- Varianz im experimentellen Vorgehen
- Varianz der Analytik

Zur Varianz im experimentellen Vorgehen zählen beispielsweise Schwankungen bei der Einwaage, Variationen bei der Befüllung der Reaktoren oder Abweichungen bei der händischen Steuerung der Versuchsanlage. Die Varianz der Analytik beinhaltet Unsicherheiten bei der eigentlichen Messung (Detektorvarianz), der Messwertumrechnung und der Anwendung der Kalibrierung. Praktisch wird oft beobachtet, dass die experimentelle Varianz die Gesamtvarianz wesentlich bestimmt [210]. Die Varianz der Analytik (vergleiche Anhang A.1.3) und der Dosierung sind in der vorliegenden Anwendung tatsächlich als gering einzuordnen. Für die Dosierung und Analyse typischer Eingangszusammensetzungen werden beispielsweise die folgenden Mittelwerte und Standardabweichungen beobachtet (Tabelle A.2).

Zur Bestimmung typischer Fehlerbereiche der katalytischen Testungen am Silberkatalysator wurde ein Versuch mit einer Laufzeit von 24 h insgesamt fünfmal wiederholt. Die dabei bestimmten Stoffmengenströme der Produkte und Edukte sind (mit Ausgleichsfunktionen und Vertrauensbereich) in Abbildung A.7 grafisch dargestellt. Der O₂-Umsatz ist für die gezeigten Versuche stets vollständig, so dass der entsprechende Stoffmengenstrom hier nicht separat aufgeführt wird. Es wird deutlich, dass der Schwankungsbereich der Stoffmengenströme der Komponenten, welche (unter den gegebenen Reaktionsbedingungen) ausschließlich in katalytischen Reaktionen teilnehmen (CH₃OH, H₂O, CO₂) vergleichsweise gering ist. Stoffmengenströme von Komponenten, welche in Gasphasenreaktionen teilnehmen können (CH₂O, CO, H₂)

Tabelle A.2.: Bestimmte Mittelwerte und Standardabweichungen für die Dosierung von Gasgemischen mit typischer Zusammensetzung.

Komponente	$\bar{y} / \%$	$\sigma / \%$
CH ₃ OH	1,83	0,03
O ₂	0,85	0,02
N ₂	97,30	0,04

A.2. Katalytische Untersuchungen im Schüttungsreaktor

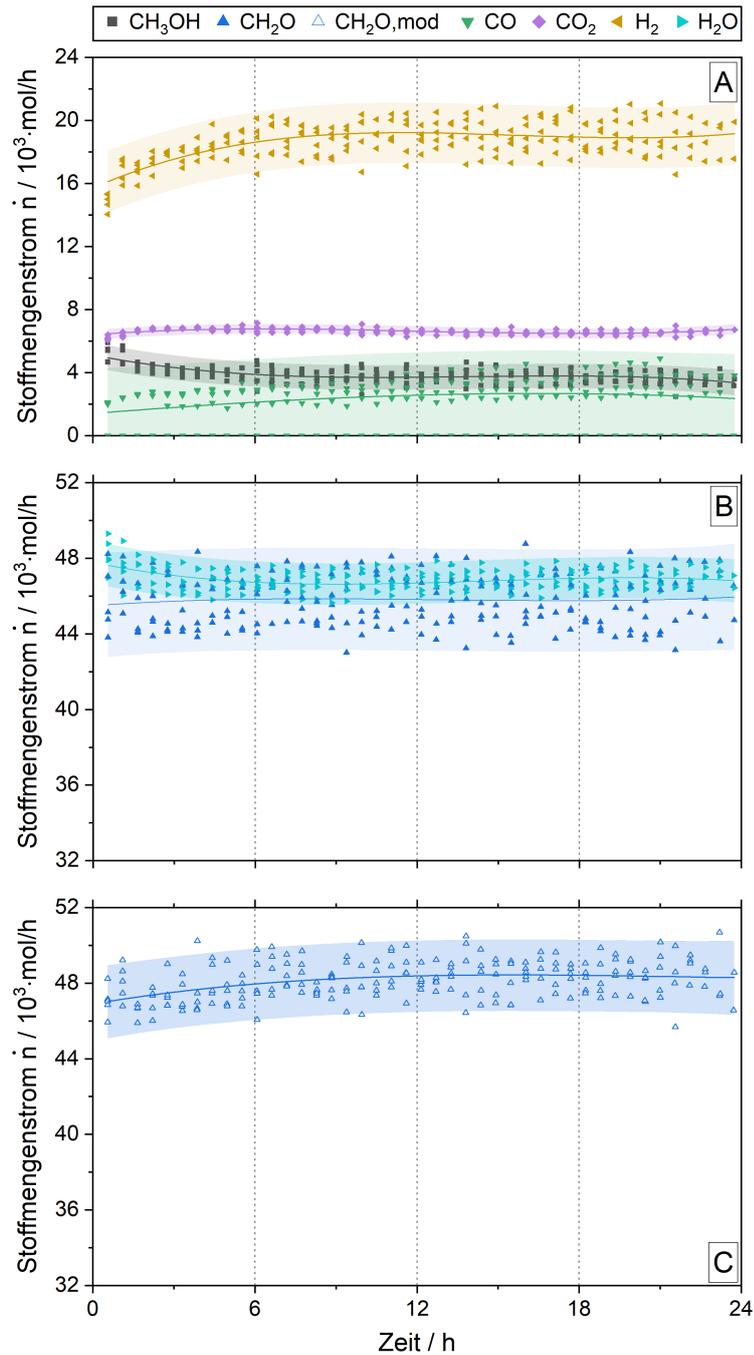


Abbildung A.7.: Stoffmengenströme als Funktion der Laufzeit in Reproduktionsexperimenten. Die Ausgleichsfunktionen wurden als kubische Anpassung und die Konfidenzintervalle für eine Wahrscheinlichkeit von $p=0,95$ bestimmt. Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,4 \text{ g}$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{P}} = 500\text{-}600 \text{ }\mu\text{m}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,5 \%$, $y_{\text{O}_2} = 1,04 \%$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$.

Tabelle A.3.: Mittelwerte und mittlere Fehler der Bilanzen in Reproduktionsexperimenten.

Bilanz	Mittelwert / %	Mittlerer Fehler / %
$C_{\%}$	99,8	4,1
$O_{\%}$	98,4	2,4
$H_{\%}$	100,8	3,4

zeigen größere Unsicherheiten. Werden, wie in Kapitel A.1.4 ausgeführt, modifizierte Stoffmengenströme von Formaldehyd zur Korrektur der CO-Bildung in der Gasphase verwendet, so reduziert sich der Schwankungsbereich deutlich (Abbildung A.7 C). Insgesamt lässt sich eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche erkennen, wobei die Bildung von Kohlenmonoxid im gegebenen System eine Sonderrolle einnimmt und gegebenenfalls in Abhängigkeit der konkreten Reaktionsbedingungen individuell bewertet werden muss.

Um eine Aussage über die Signifikanz beobachteter quantitativer Veränderungen in der Produktzusammensetzung bei katalytischen Untersuchungen treffen zu können, müssen die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffbilanzen ($C_{\%}$, $O_{\%}$, $H_{\%}$) berücksichtigt werden. Abbildung A.8 stellt die nach Kapitel 3.5 berechneten Bilanzen für die durchgeführten Reproduktionsexperimente grafisch dar. Alle Bilanzen liegen in einem für katalytische Testungen üblicherweise geforderten Bereich von $\pm 5\%$. Die Mittelwerte der Bilanzen mit mittlerem Fehler nach 24 h Laufzeit sind in Tabelle A.3 zusammengefasst. Die Bilanzen können prinzipiell als geschlossen betrachtet werden. Testungen an polykristallinen Silberkatalysatoren sind im Rahmen der vorgestellten experimentellen Methoden qualitativ und quantitativ reproduzierbar. Treten bei bestimmten Reaktionsbedingungen dauerhaft Abweichungen außerhalb eines Intervalls von $\pm 5\%$ der Kohlenstoffbilanz auf, so wird im konkreten Fall darauf hingewiesen.

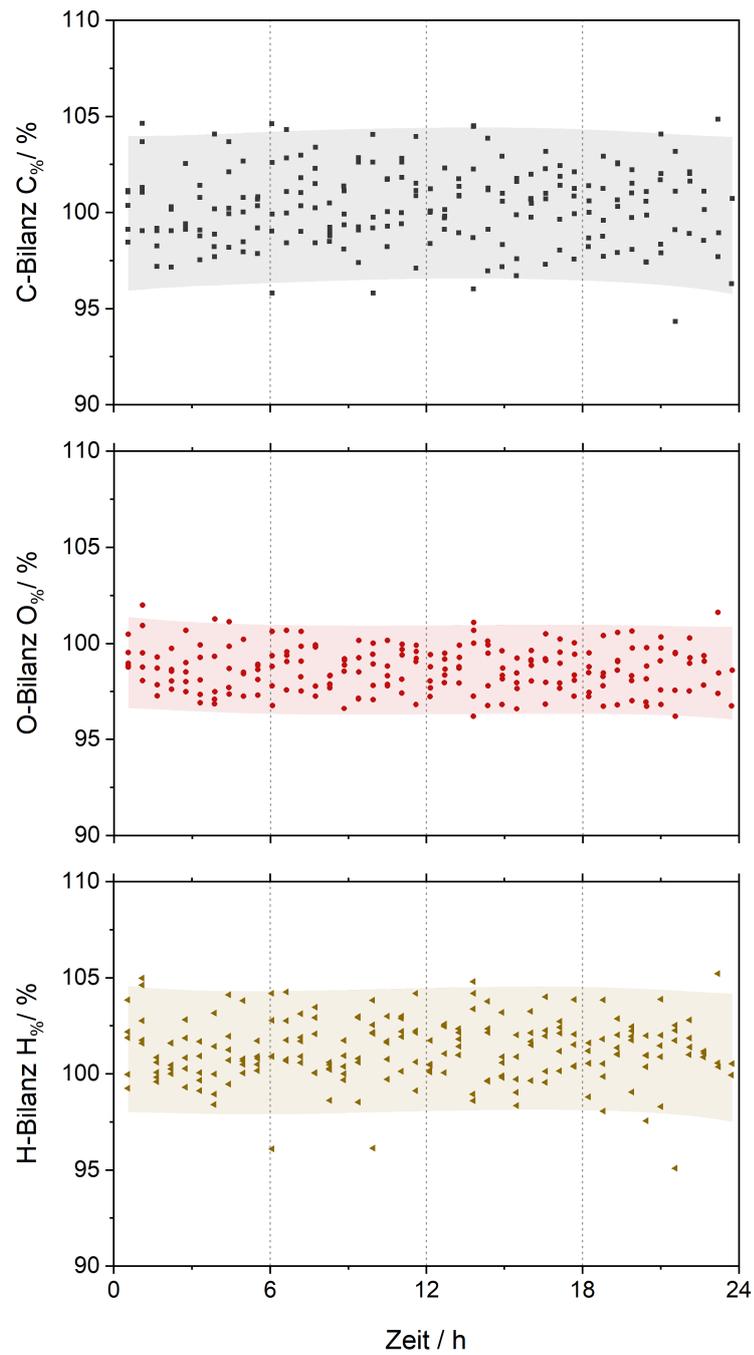


Abbildung A.8.: Stoffbilanzen als Funktion der Laufzeit in Reproduktionsexperimenten. Die Konfidenzintervalle wurden für eine Wahrscheinlichkeit von $p = 0,95$ bestimmt. Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,4 \text{ g}$, $T = 600 \text{ °C}$, $d_{\text{P}} = 500\text{-}600 \text{ }\mu\text{m}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,5 \text{ \%}$, $y_{\text{O}_2} = 1,04 \text{ \%}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$.

A.2.2. Untersuchung von Stofftransportlimitierungen

Zur Bestimmung eventuell auftretender Massentransferlimitierungen während der katalytischen Untersuchungen, wurde ein etablierter experimenteller Ansatz angewandt [65]. Für den Nachweis einer externen Hemmung des Stofftransports wurde der Gesamtvolumenstrom für konstante Verhältnisse von Einwaage und Volumenstrom ($m_{\text{Kat}}/\dot{V}_{\text{tot}}$) variiert. Für Katalysatorsysteme, bei welchen auch interne Stofftransportlimitierungen auftreten können, wurde die Korngröße bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen variiert.

Untersuchung externer Stofftransportlimitierungen am polykristallinen Silberkatalysator

Abbildung A.9 stellt die Ergebnisse der Versuchsreihen für den polykristallinen Silberkatalysator grafisch dar. Der Methanol-Umsatz bleibt im Bereich der getesteten Volumenströme in guter Näherung konstant. Daher kann für die angewandten Versuchsbedingungen eine Hemmung des externen Stofftransports ausgeschlossen werden.

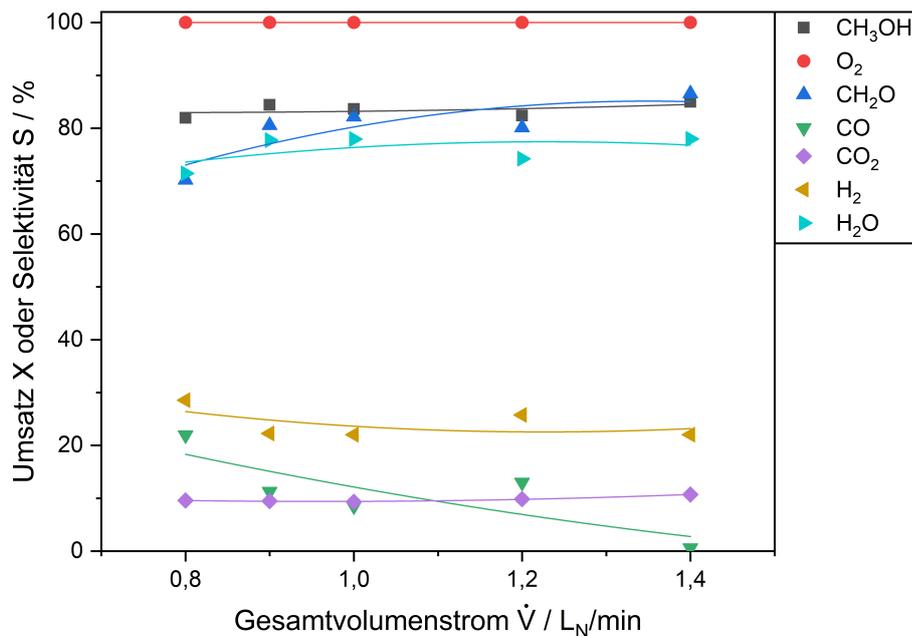


Abbildung A.9.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion des Gesamtvolumenstroms. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ °C}$, $d_P = 200\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$, $TOS = 1\text{ h}$, $m_{\text{Kat}}/\dot{V}_{\text{tot}} = 0,3\text{ min}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}/L_N$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,67\%$, $y_{\text{O}_2} = 1,16\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Untersuchung externer Stofftransportlimitierungen an geträgerten Silber- und Kupferkatalysatoren

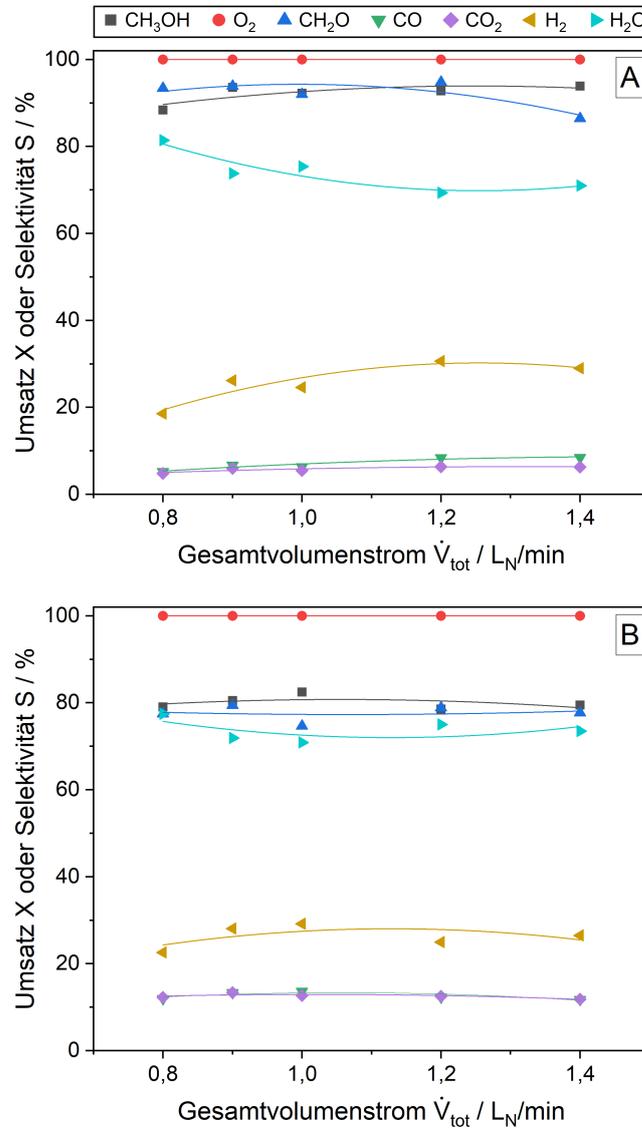


Abbildung A.10.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion des Gesamtvolumenstroms für Ag/SiO₂- (A, $w_{\text{Ag}} = 3,43\%$) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (B, $w_{\text{Cu}} = 2,32\%$). Versuchsbedingungen: $T = 575^\circ\text{C}$, $TOS = 1\text{ h}$, $m_{\text{Kat}}/\dot{V}_{\text{tot}} = 0,05\text{ min}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}/L_N$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,67\%$, $y_{\text{O}_2} = 1,16\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Untersuchung externer und interner Stofftransportlimitierungen am TiO₂-P25-Katalysator

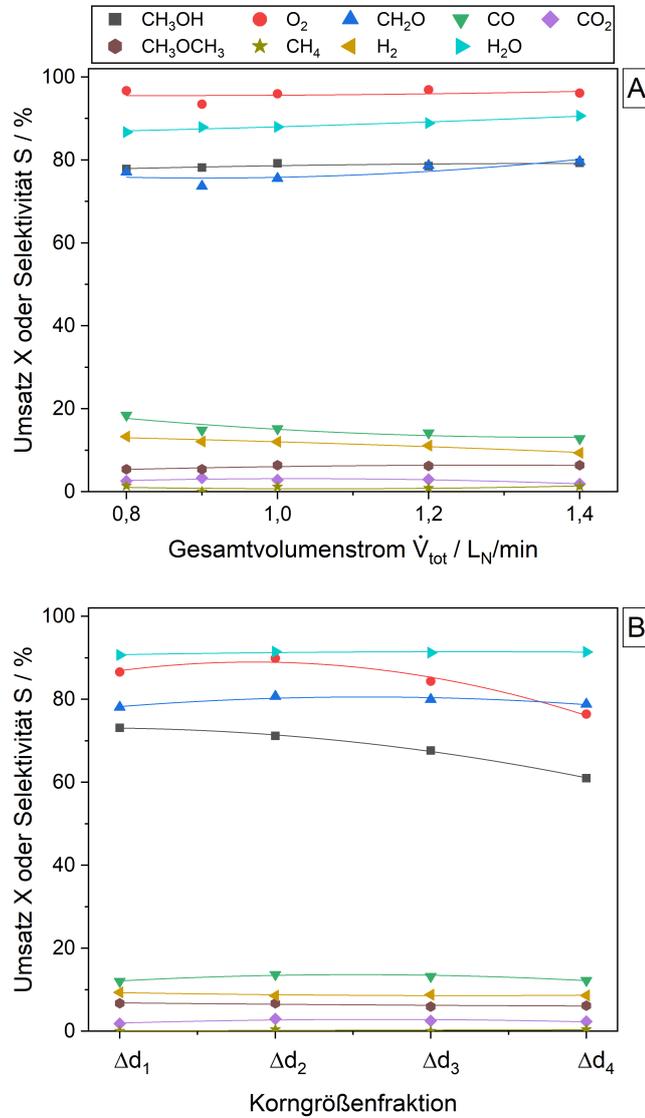


Abbildung A.11.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion des Gesamtvolumenstroms (A) und der Korngrößenfraktion (B) für den TiO₂-P25-Katalysator. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ °C}$, $TOS = 1\text{ h}$, $m_{Kat}/\dot{V}_{tot} = 0,1\text{ min}\cdot\text{g}/L_N$ (A), $m_{Kat} = 0,08\dots 0,14\text{ g}$ (A, Δd_1) bzw. $0,06\text{ g}$ (B), $\dot{V}_{tot} = 1,0\text{ L}_N/min$ (B), $y_{CH_3OH} = 2,65\%$ (A) bzw. $2,17\%$ (B), $y_{O_2} = 1,14\%$ (A) bzw. $0,92\%$ (B). Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

A.2.3. Zusätzliche Ergebnisse der Parameterstudien am polykristallinen Silberkatalysator

Variation der Reaktionstemperatur

Analog der in Kapitel 5.1 vorgestellten Ergebnisse, wurde unter gleichen Bedingungen eine Temperaturvariation für eine Korngröße des Katalysators von 200-300 μm durchgeführt. Abbildung A.12 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der bestimmten Umsätze und Selektivitäten.

Die Umsätze und Selektivitäten der in der katalytischen Reaktion teilnehmenden Komponenten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den für $d_p = 500\text{-}600 \mu\text{m}$ erhaltenen Ergebnissen. Geringe Unterschiede zeigen sich in der Selektivität des Gasphasenprodukts Kohlenmonoxid.

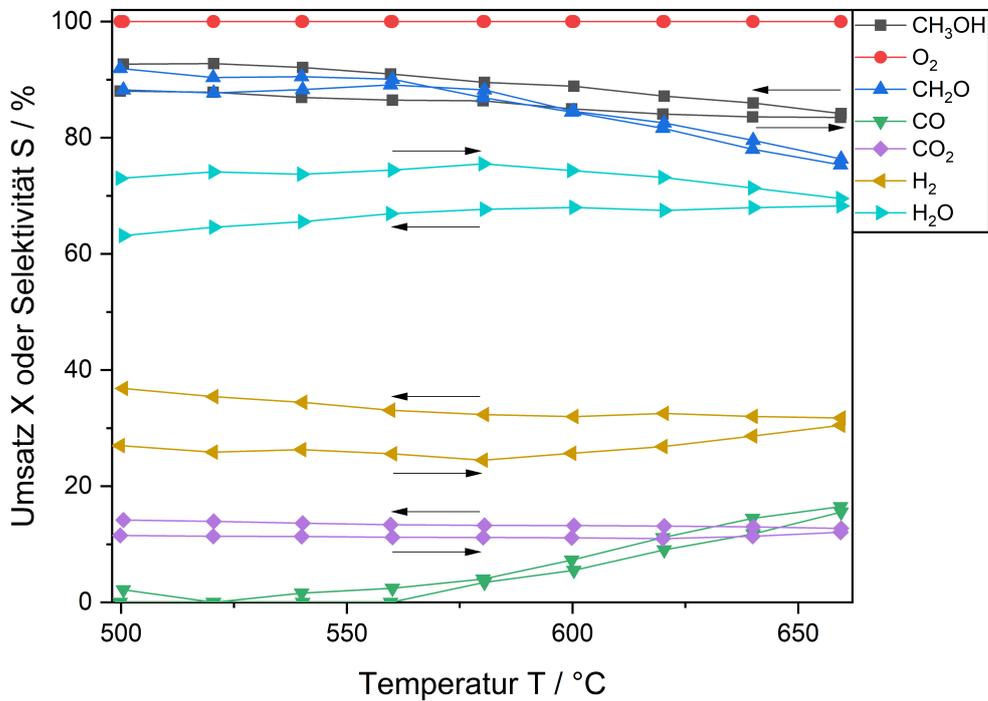


Abbildung A.12.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Reaktionstemperatur. Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,3 \text{ g}$, $d_p = 200\text{-}300 \mu\text{m}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,14 \%$, $y_{\text{O}_2} = 0,96 \%$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Versuche zur Langzeitaktivität

Zusätzlich zu dem bereits in Kapitel 5.2 diskutierten Langzeitversuch bei einem Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,2$, wurden weitere Versuche dieser Art für Verhältnisse von 1,8, 2,0, 2,4 und 2,6 durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abbildung A.13 zusammengefasst. Auch für diese Versuchsreihen ist keine Deaktivierung innerhalb eines Zeitraums von 48 h zu erkennen. Stationäre Zustände werden nach wenigen Stunden erreicht. Die erzielten Umsätze und Selektivitäten im stationären Zustand unterschieden sich im Wesentlichen entsprechend der in Kapitel 5.1.5 identifizierten Abhängigkeiten vom Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$.

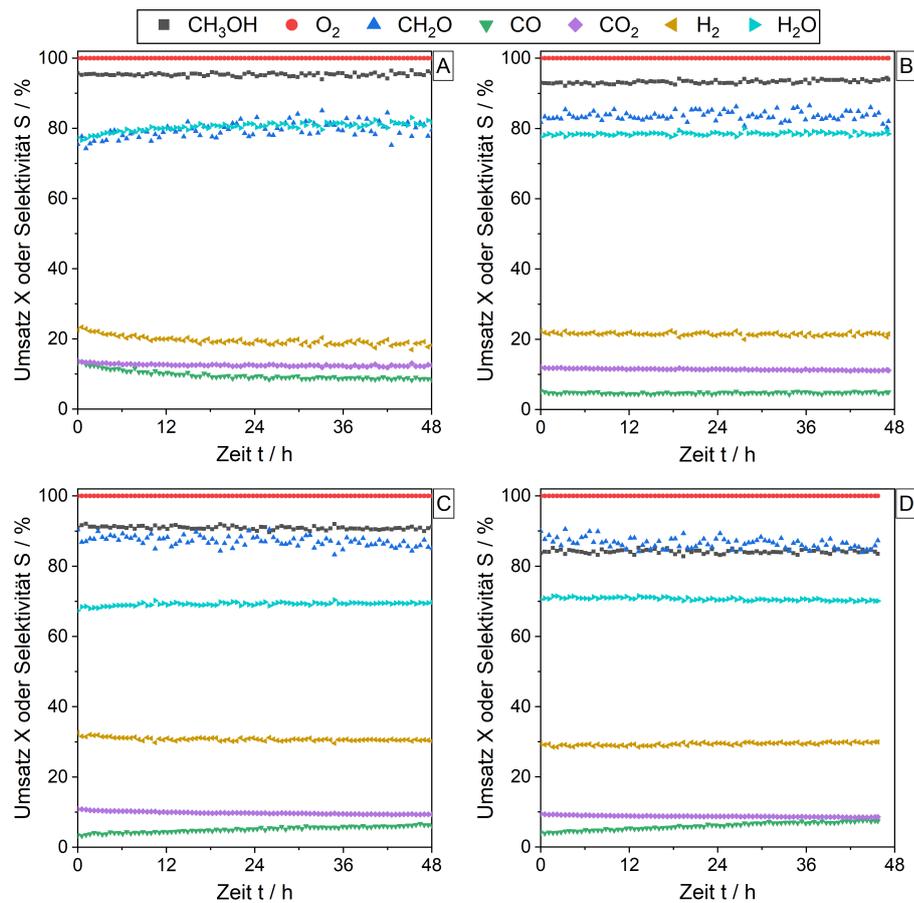


Abbildung A.13.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Standzeit. Versuchsbedingungen: $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 1,8$ (A) bzw. 2,0 (B) bzw. 2,4 (C) bzw. 2,6 (D), $m_{\text{Kat}} = 0,4 \text{ g}$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_p = 500\text{-}600 \text{ }\mu\text{m}$, $y_{\text{O}_2} = 1,36 \text{ }\%$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$.

Variation des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses

Analog zu den in Kapitel 5.3.1 diskutierten Versuchsreihen, wurde die Abhängigkeit der modifizierten Wasserstoff-Selektivität vom Verhältnis $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ im Eingangstrom auch für Reaktionstemperaturen um 550 °C untersucht. Abbildung A.14 stellt die erhaltenen Ergebnisse für 600 °C und 550 °C vergleichend dar.

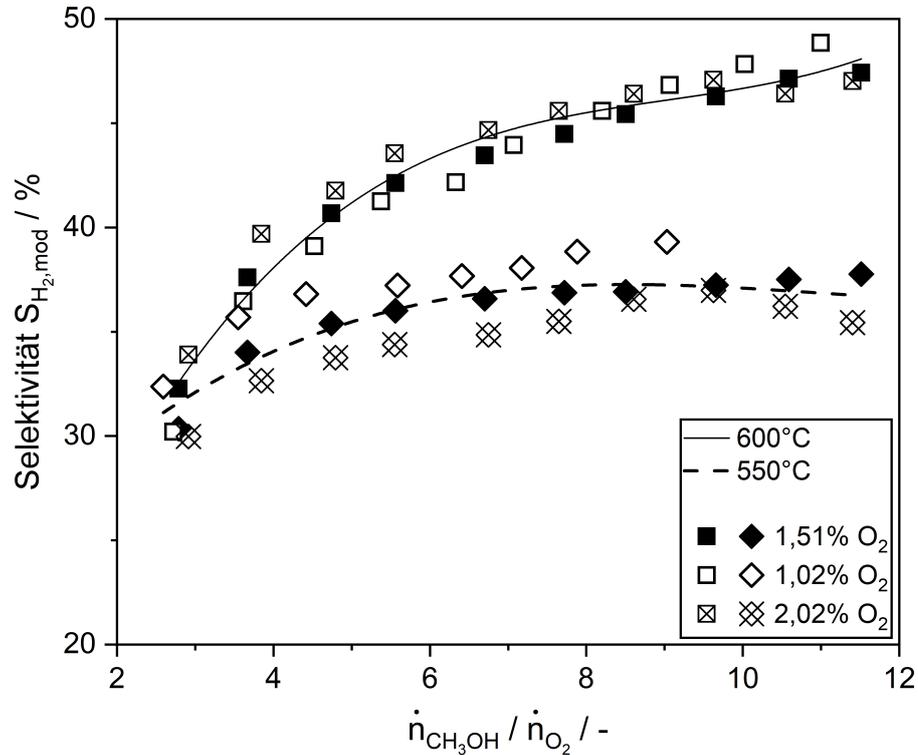


Abbildung A.14.: Modifizierte H₂-Selektivität in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von CH₃OH und O₂. Versuchsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 1 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1 \text{ h}$, $m_{\text{Kat}} = 0,4 \text{ g}$, $d_P = 1\text{-}2 \text{ mm}$. Die Variation von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2}$ wurde durch Veränderung des Anteils an Methanol erreicht. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Variation der Katalysatorbelastung

Ähnlich den in Kapitel 5.3.2 vorgestellten Versuchsreihen, wurde die Abhängigkeit der modifizierten Wasserstoff-Selektivität von der Belastung des Katalysators auch für Reaktionstemperaturen unterhalb von 600 °C untersucht. Die wesentlichen Resultate dieser Studien sind in Abbildung A.15 zusammengefasst.

Für alle untersuchten Reaktionstemperaturen kann eine lineare Abhängigkeit der Selektivität von der Belastung identifiziert werden. Die Steigung dieser linearen Korrelation ist temperaturabhängig und nimmt konkret mit sinkenden Temperaturen ab. Basierend auf den vorliegenden Daten kann für Temperaturen zwischen 575 °C und 590 °C ein Fall erwartet werden, bei welchem die entsprechende Steigung null beträgt, also keine Erhöhung der H₂-Selektivität mit steigender Belastung stattfindet.

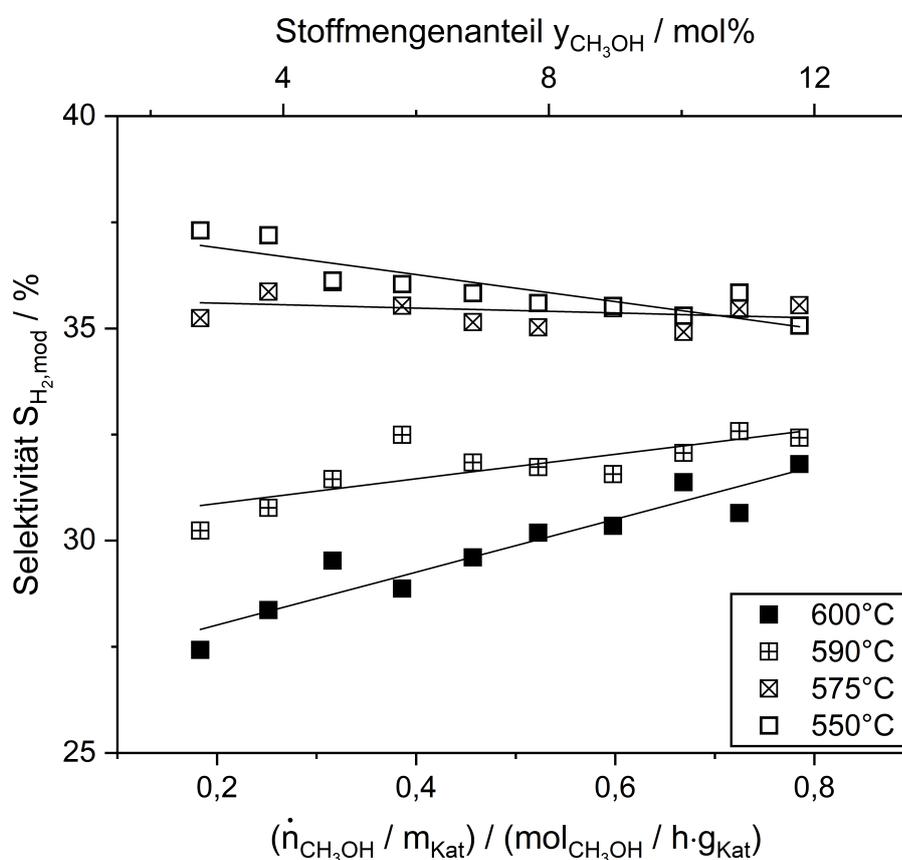


Abbildung A.15.: Modifizierte H₂-Selektivität in Abhängigkeit der Katalysator-Belastung, beziehungsweise des Stoffmengenanteils an CH₃OH im Eingangsstrom. Versuchsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 1 \text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1 \text{ h}$, $m_{\text{Kat}} = 0,4 \text{ g}$, $d_P = 1\text{-}2 \text{ mm}$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,9$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

A.2.4. Zusätzliche Ergebnisse der Versuchsreihen an geträgerten Silber- und Kupferkatalysatoren

Einfluss der modifizierten Verweilzeit

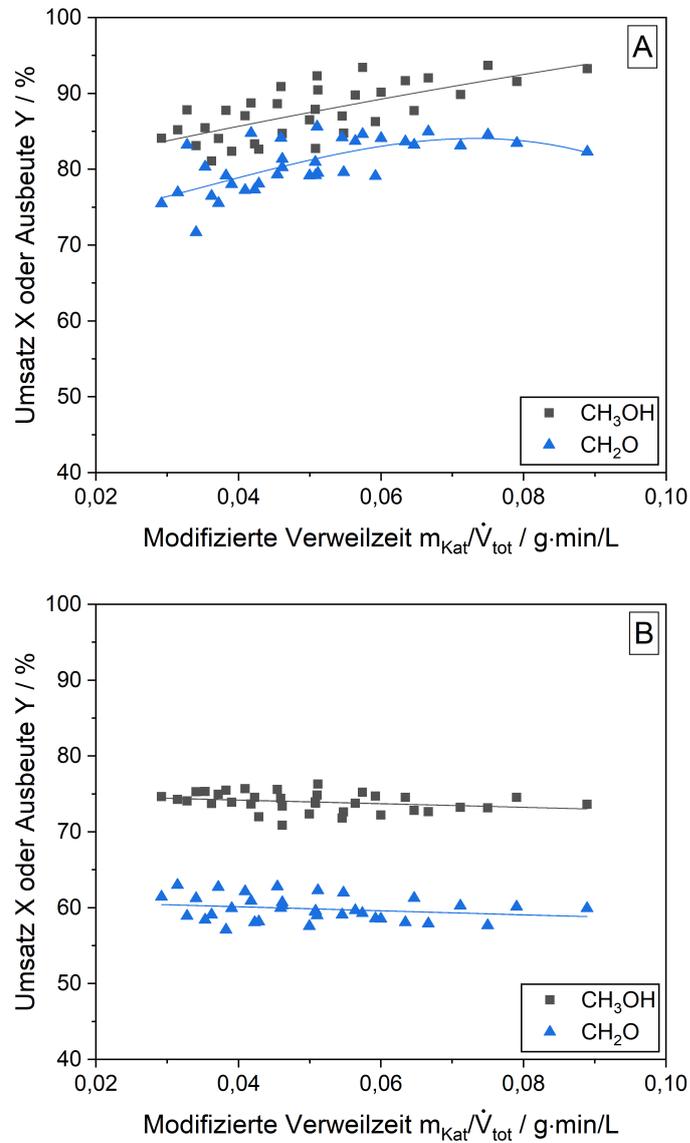


Abbildung A.16.: Umsätze oder Ausbeuten als Funktion der modifizierten Verweilzeit ($m_{\text{Kat}}/\dot{V}_{\text{tot}}$) für die geträgerten Katalysatoren (A: Ag/SiO₂, $w_{\text{Ag}} = 3,43\%$ und B: Cu/SiO₂, $w_{\text{Cu}} = 2,32\%$). Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,04 \dots 0,07\text{ g}$, $TOS = 1\text{ h}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 0,8 \dots 1,4\text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{O}_2} = 1,16\%$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,67\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Einfluss der Reaktionstemperatur

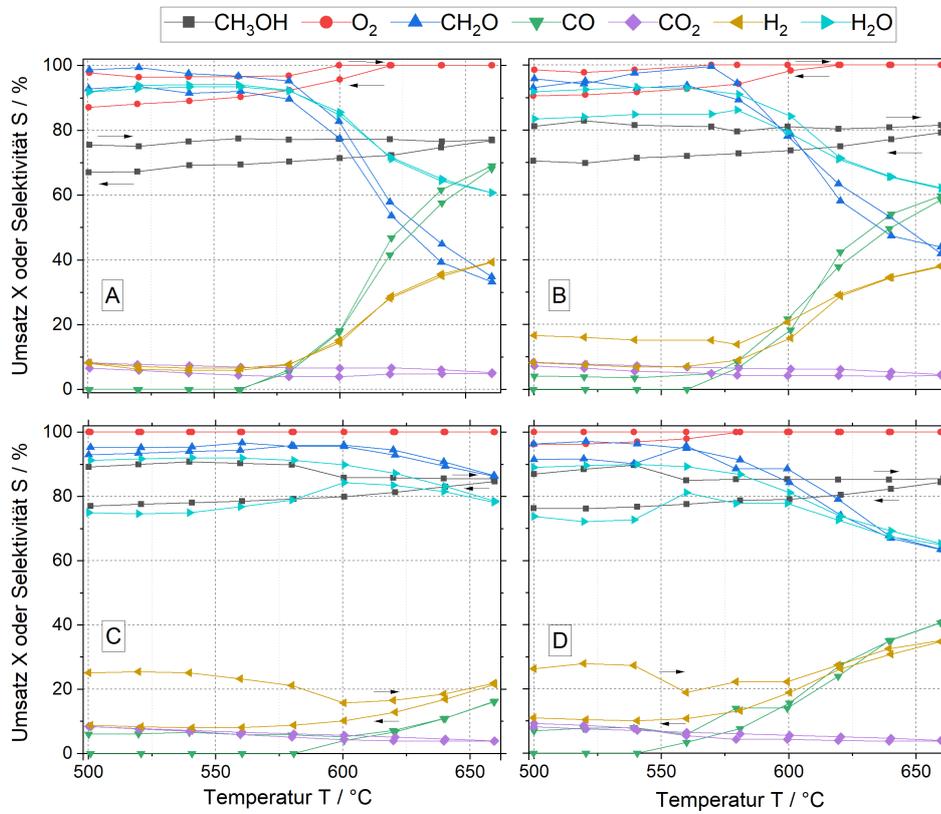


Abbildung A.17.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Reaktionstemperatur für Ag/SiO₂-Katalysatoren ($w_{\text{Ag}} = 0,58\%$ (A) bzw. $1,15\%$ (B) bzw. $3,43\%$ (C) bzw. $3,86\%$ (D)). Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,14\%$, $y_{\text{O}_2} = 0,95\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

A.2. Katalytische Untersuchungen im Schüttungsreaktor

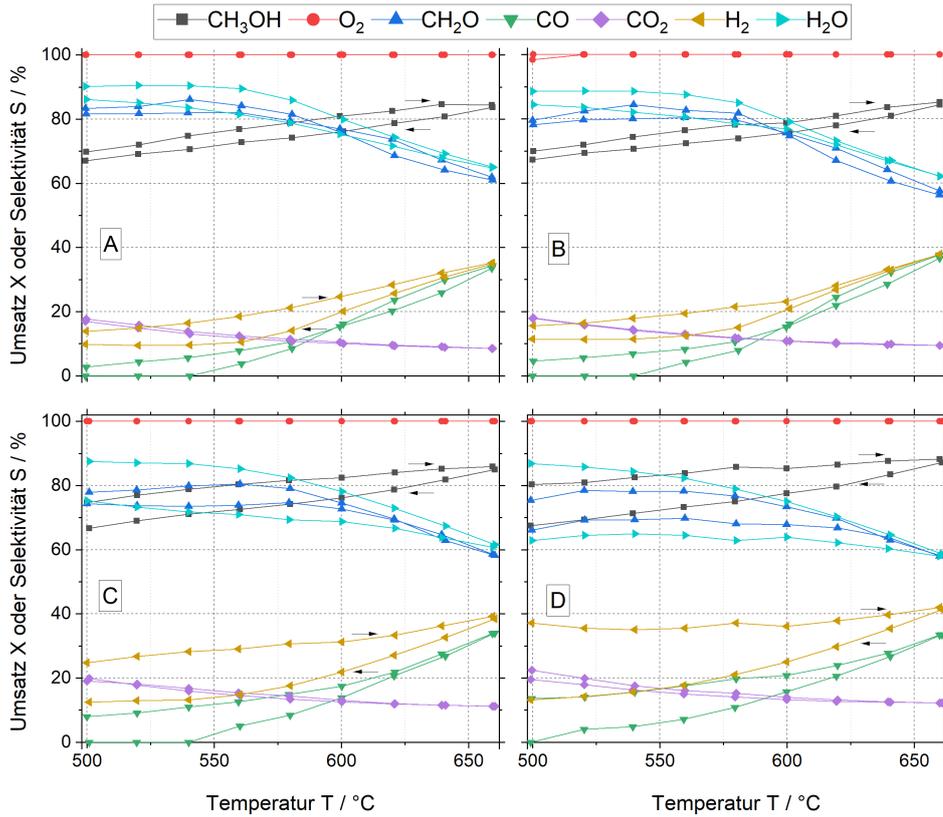


Abbildung A.18.: Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Reaktionstemperatur für Cu/SiO₂-Katalysatoren ($w_{\text{Cu}} = 1,69\%$ (A) bzw. $2,32\%$ (B) bzw. $6,27\%$ (C) bzw. $7,96\%$ (D)). Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,14\%$, $y_{\text{O}_2} = 0,95\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Einfluss des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses

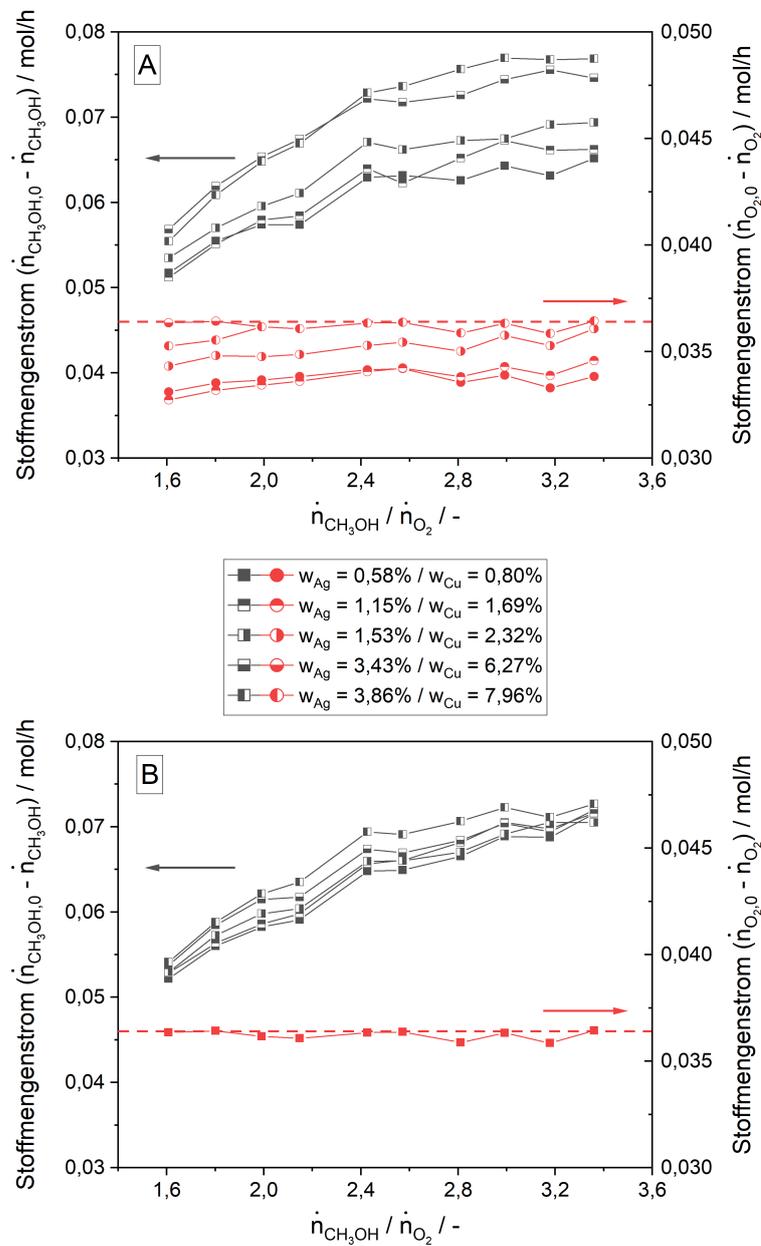


Abbildung A.19.: Umgesetzte Stoffmengenströme als Funktion des molaren Verhältnisses von CH₃OH und O₂ für Ag/SiO₂- (A) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (B). Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ °C}$, $m_{Kat} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{tot} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{O_2} = 1,36\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

A.2. Katalytische Untersuchungen im Schüttungsreaktor

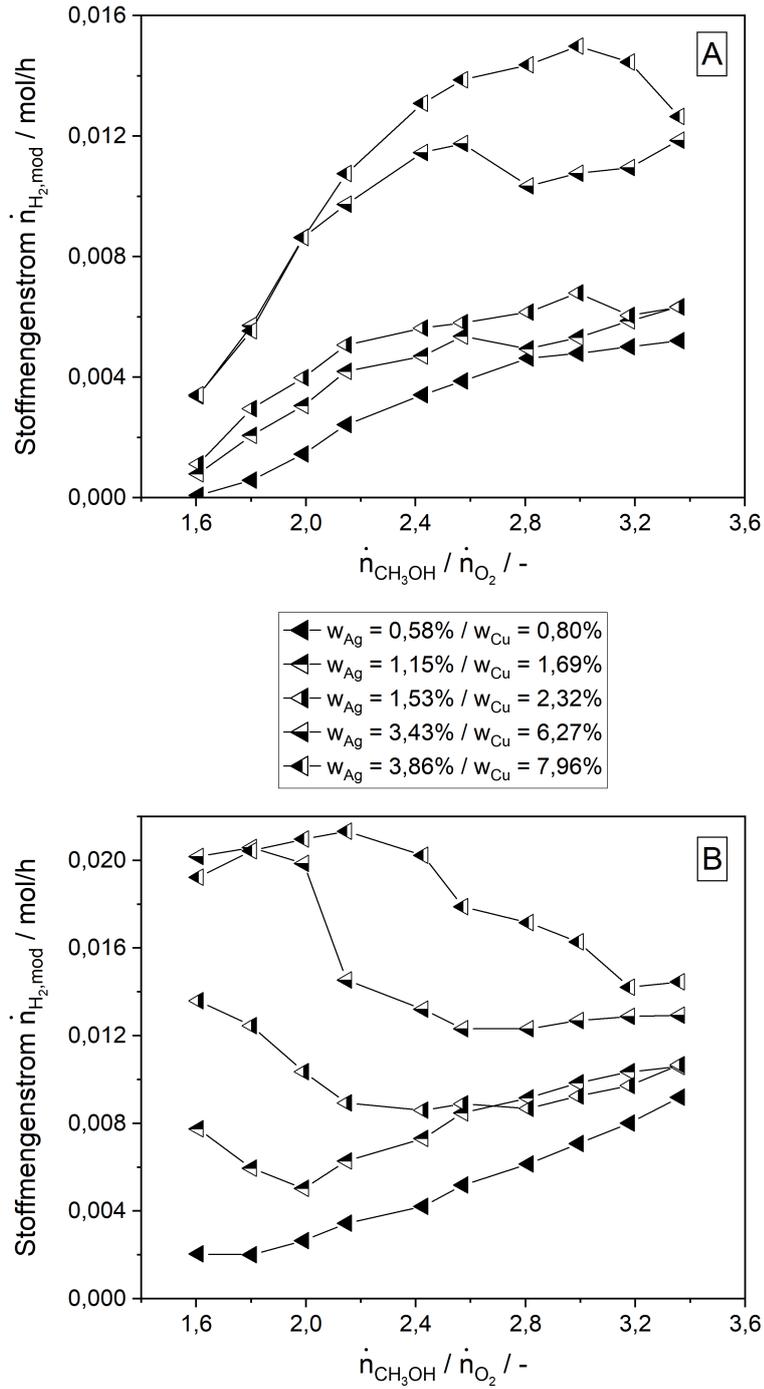


Abbildung A.20.: Modifizierte H₂-Stoffmengenströme im Produktgas als Funktion des molaren Verhältnisses von CH₃OH und O₂ für Ag/SiO₂- (A) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (B). Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{O}_2} = 1,36\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

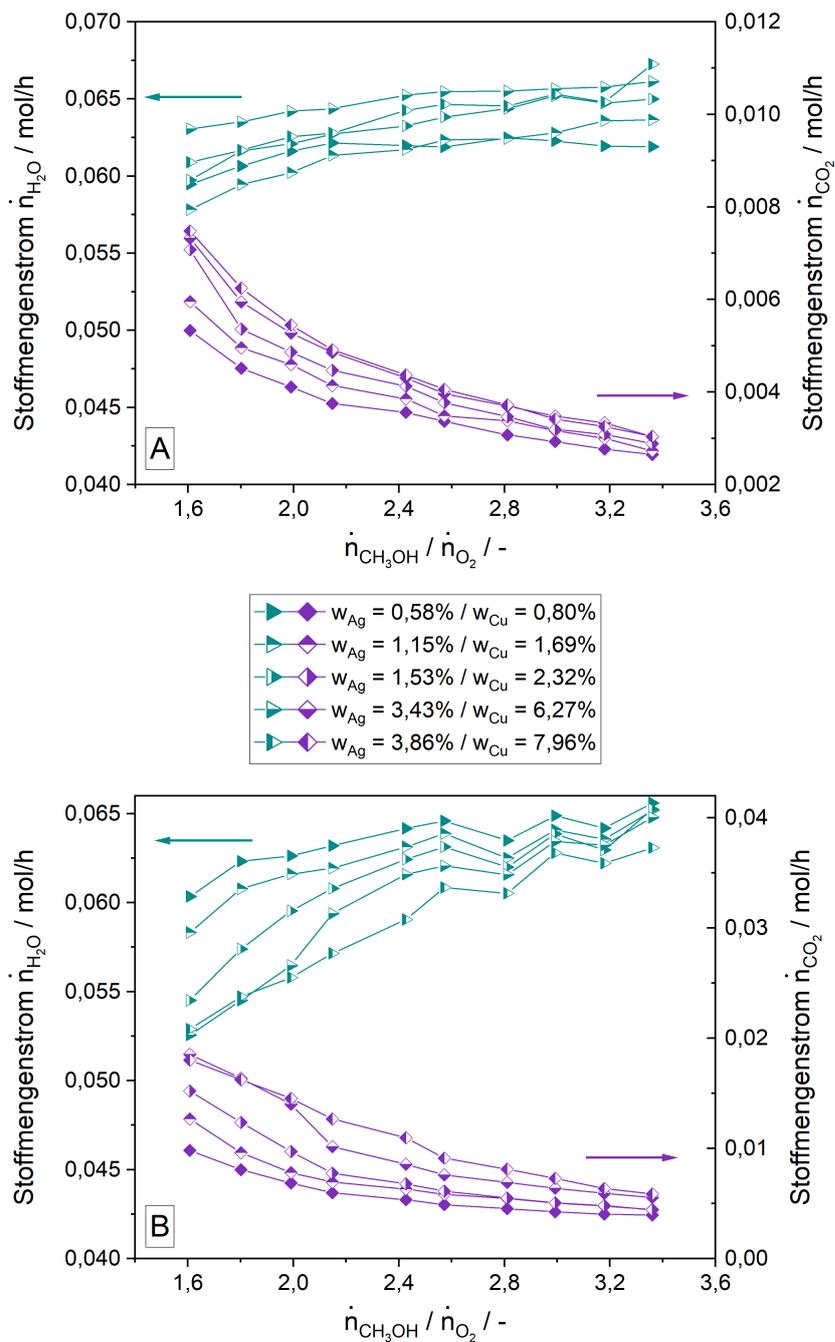


Abbildung A.21.: Stoffmengenströme an H₂O und CO₂ im Produktgas als Funktion des molaren Verhältnisses von CH₃OH und O₂ für Ag/SiO₂- (A) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (B). Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ °C}$, $m_{Kat} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{tot} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{O_2} = 1,36\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Einfluss der Katalysatorbelastung

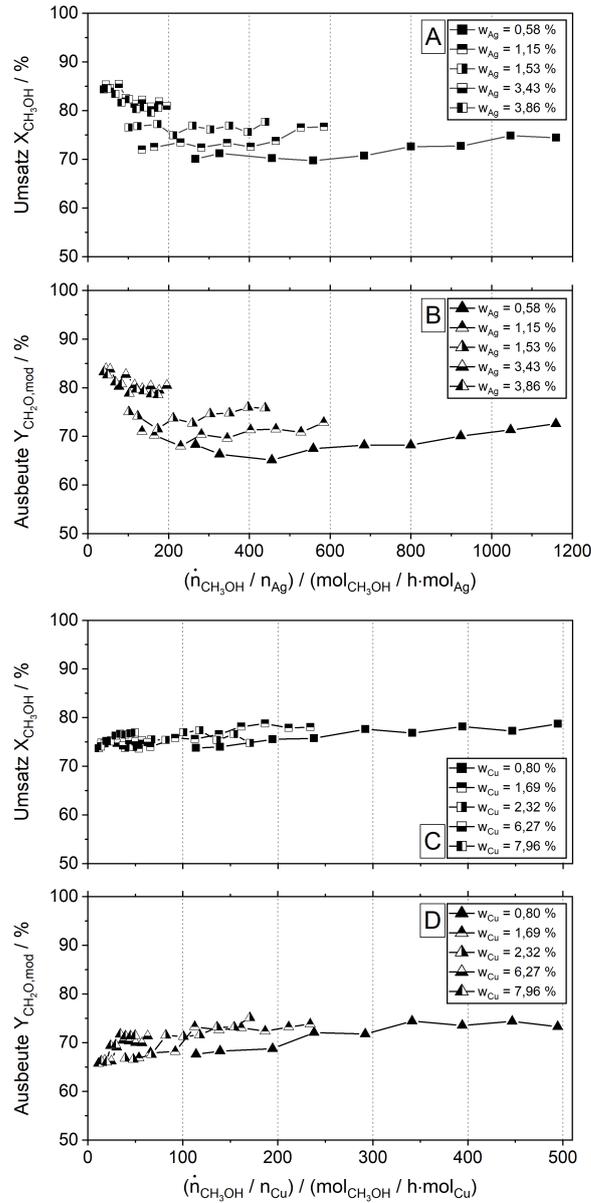


Abbildung A.22.: CH_3OH -Umsätze und modifizierte CH_2O -Ausbeuten als Funktion der Katalysatorbelastung für Ag/SiO_2 (A und B, $w_{\text{Ag}} = 1,53 \%$) und Cu/SiO_2 (C und D, $w_{\text{Cu}} = 0,80 \%$). Versuchsbedingungen: $T = 575 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,04 \text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1 \text{ h}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,15 \dots 9,37 \%$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,3$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

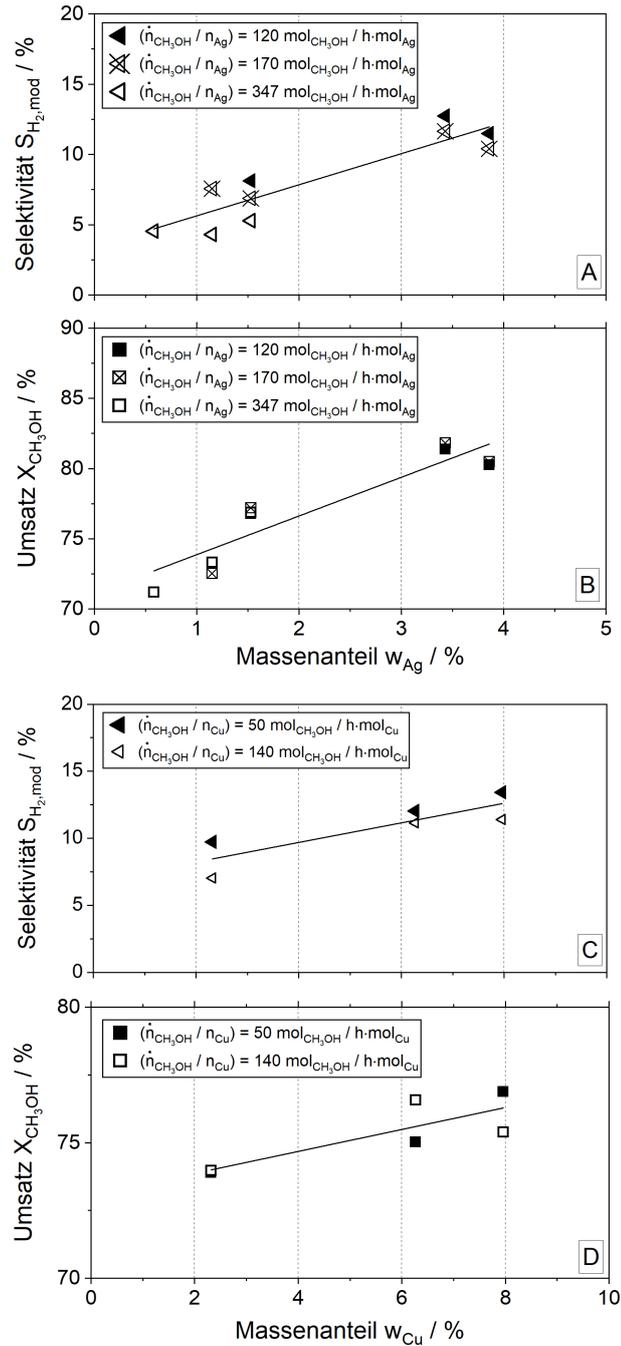


Abbildung A.23.: Modifizierte H₂-Selektivität (A, C) und CH₃OH-Umsatz (B, D) als Funktion des Massenanteils an Aktivmetall für Ag/SiO₂- und Cu/SiO₂-Katalysatoren. Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,04\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\dot{n}_{\text{O}_2} = 2,3$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Langzeitaktivität

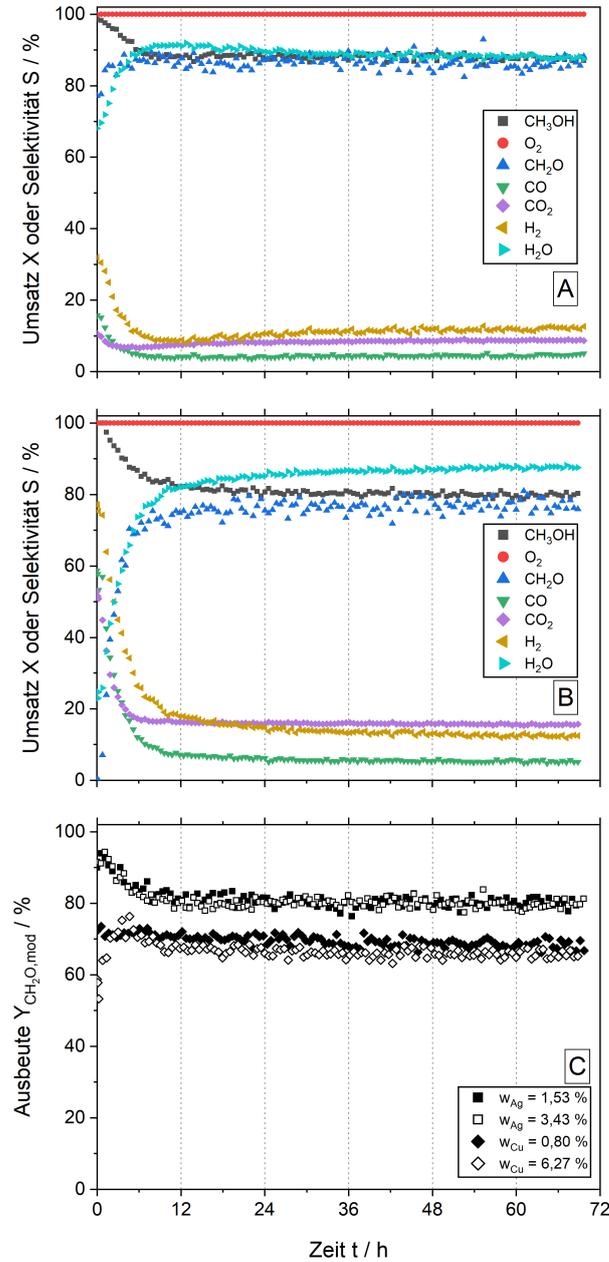


Abbildung A.24.: Umsätze und Selektivitäten an Ag/SiO₂- (A, w_{Ag} = 3,43 %) und Cu/SiO₂-Katalysatoren (B, w_{Cu} = 6,27 %) sowie modifizierte CH₂O-Ausbeuten (C) in Abhängigkeit der Standzeit. Versuchsbedingungen: $T = 575\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,07\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,22\text{ }%$, $y_{\text{O}_2} = 1,13\text{ }%$.

A.2.5. Zusätzliche Ergebnisse der Versuchsreihen an TiO₂- und Ti_xO_y-basierten Katalysatoren

Einfluss des molaren Eduktverhältnisses

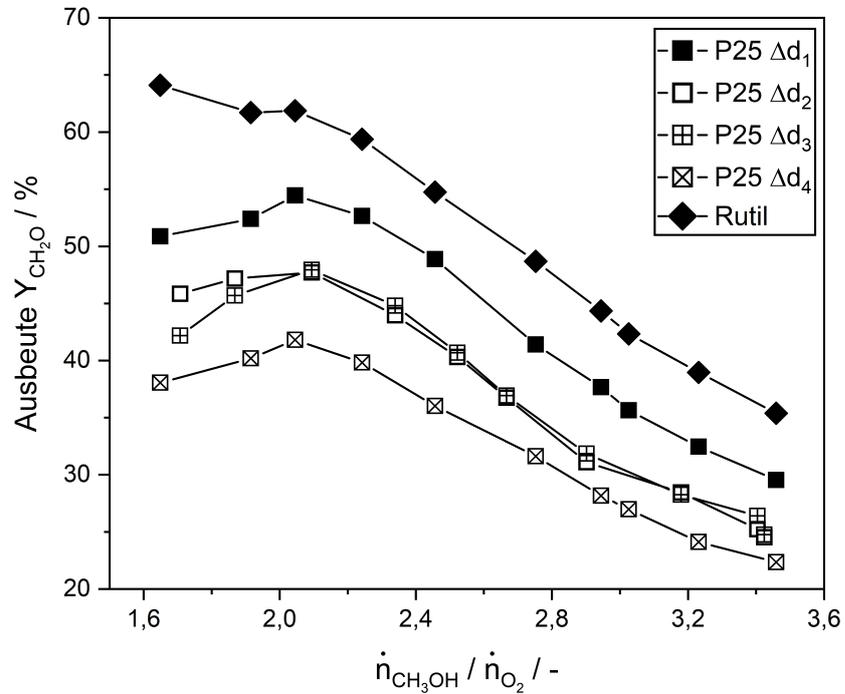


Abbildung A.25.: CH₂O-Ausbeuten in Abhängigkeit des molaren Eduktverhältnisses für P25- und Rutil-Katalysatoren. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,06\text{ g}$ (P25) bzw. $0,3\text{ g}$ (Rutil), $d_p = 200\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$ (Rutil), $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $TOS = 1\text{ h}$, $y_{\text{O}_2} = 1,32\%$. Linien wurden für eine bessere visuelle Darstellung eingefügt.

Langzeitaktivität

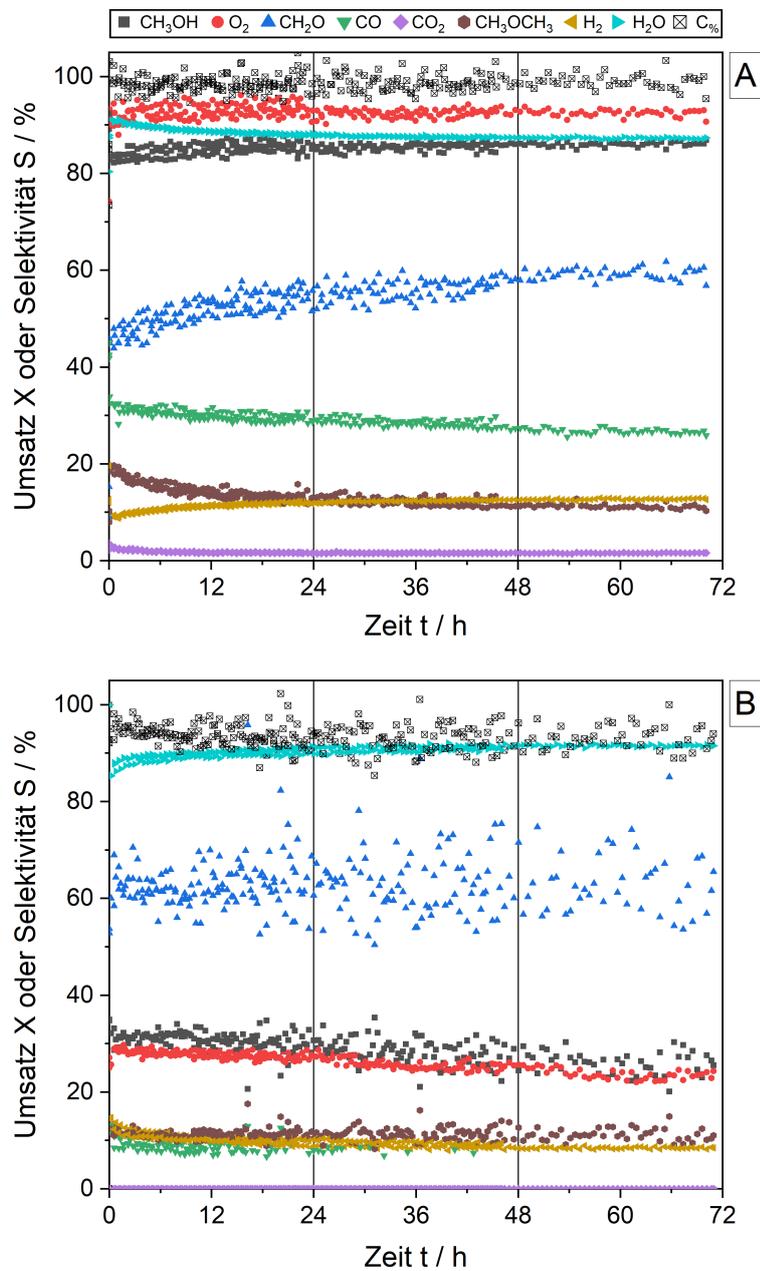


Abbildung A.26.: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- (A) und den Rutil-Katalysator (B) bei 500 °C. Versuchsbedingungen: $T = 500\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,12\text{ g}$ (P25) bzw. $0,3\text{ g}$ (Rutil), $d_p = 200\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,22\%$, $y_{\text{O}_2} = 1,13\%$.

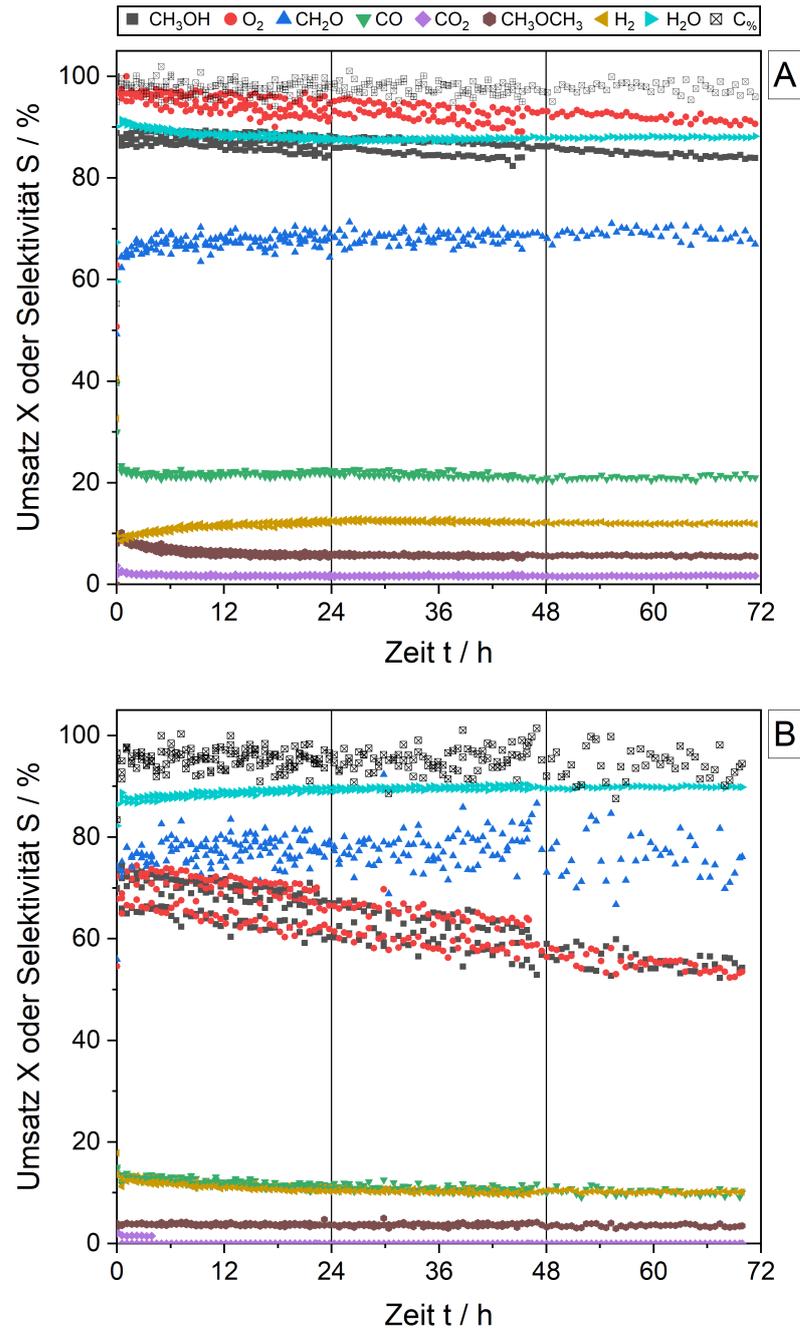


Abbildung A.27.: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- (A) und den Rutil-Katalysator (B) bei 550 °C. Versuchsbedingungen: $T = 550\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,12\text{ g}$ (P25) bzw. $0,3\text{ g}$ (Rutil), $d_{\text{P}} = 200\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_{\text{N}}/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,22\%$, $y_{\text{O}_2} = 1,13\%$.

A.2. Katalytische Untersuchungen im Schüttungsreaktor

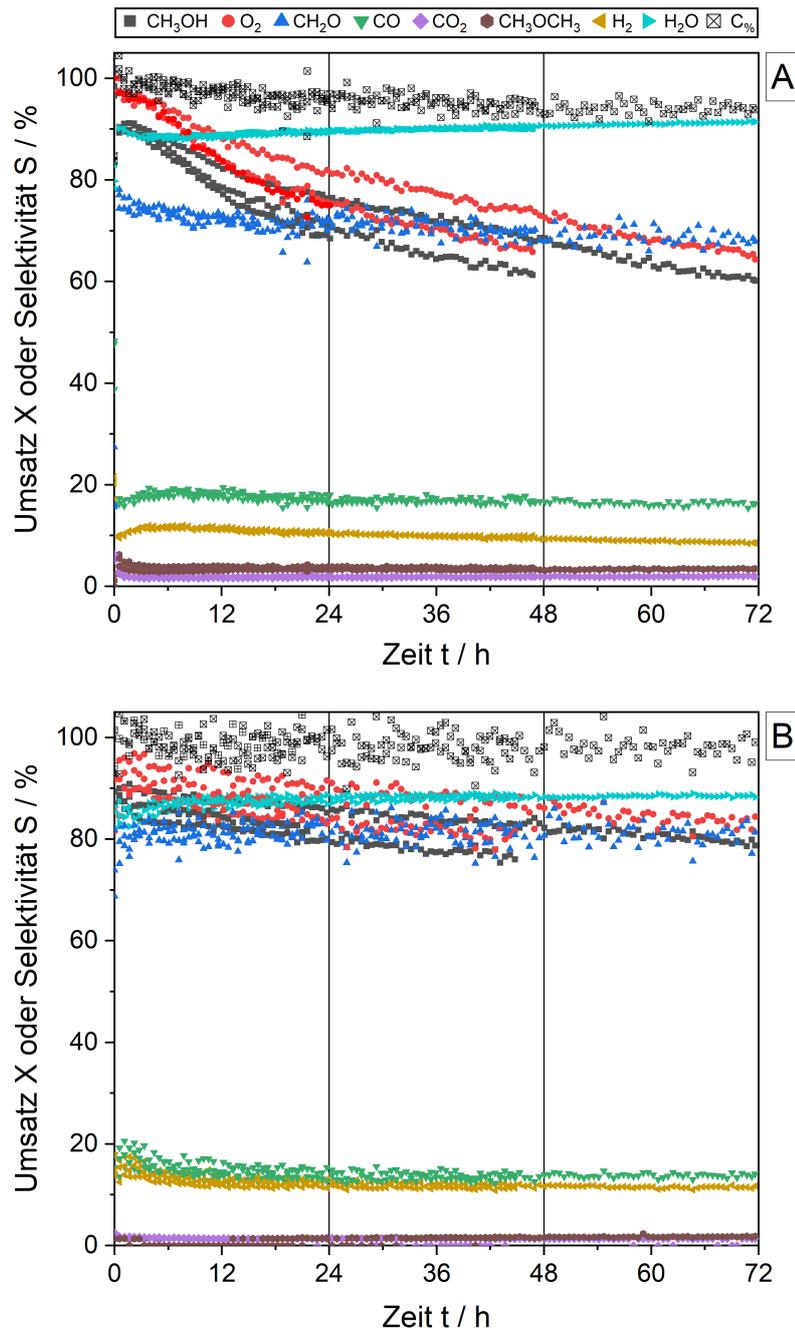


Abbildung A.28.: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- (A) und den Rutil-Katalysator (B) bei 600 °C. Versuchsbedingungen: $T = 600\text{ °C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,12\text{ g}$ (P25) bzw. $0,3\text{ g}$ (Rutil), $d_{\text{P}} = 200\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,22\%$, $y_{\text{O}_2} = 1,13\%$.

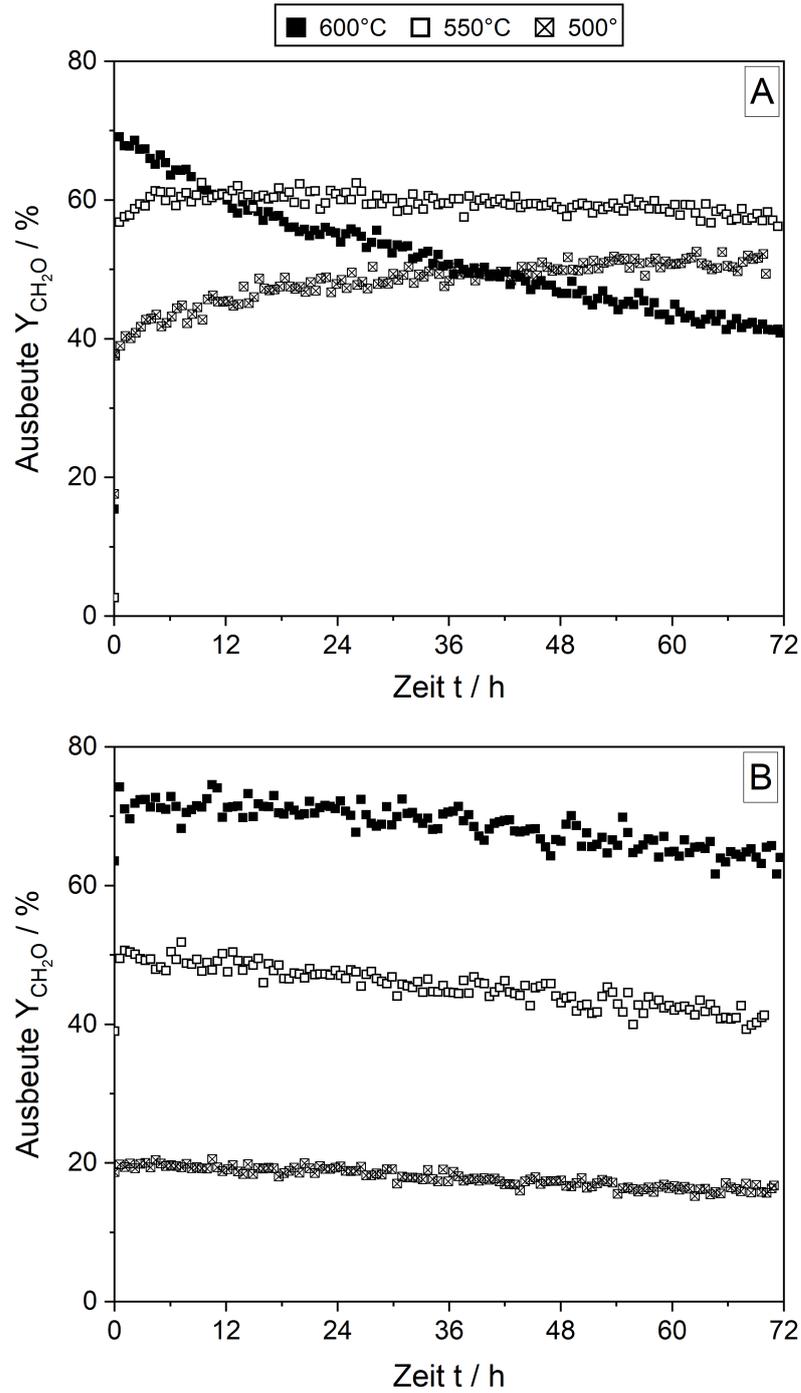


Abbildung A.29.: CH_2O -Ausbeuten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- (A) und den Rutil-Katalysator (B). Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,12 \text{ g}$ (P25) bzw. $0,3 \text{ g}$ (Rutil), $d_{\text{P}} = 200\text{-}300 \mu\text{m}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_{\text{N}}/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,22 \%$, $y_{\text{O}_2} = 1,13 \%$.

Nicht-oxidative Reaktion von Methanol am P25- und Rutil-Katalysator

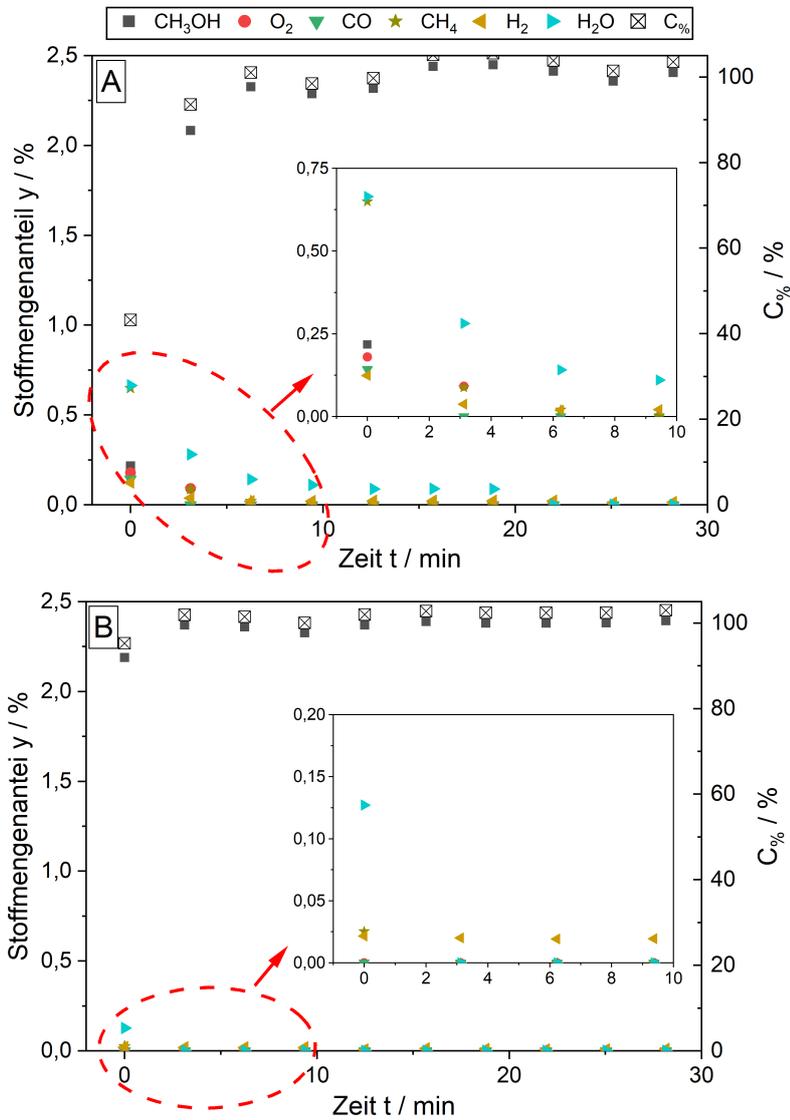


Abbildung A.30.: Stoffmengenanteile in Abhängigkeit der Standzeit für die nicht-oxidative Reaktion von CH₃OH an P25 (A) und Rutil (B). Versuchsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,12 \text{ g}$ (P25) bzw. $0,3 \text{ g}$ (Rutil), $d_P = 200\text{-}300 \mu\text{m}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,25 \%$.

Regenerationsexperimente

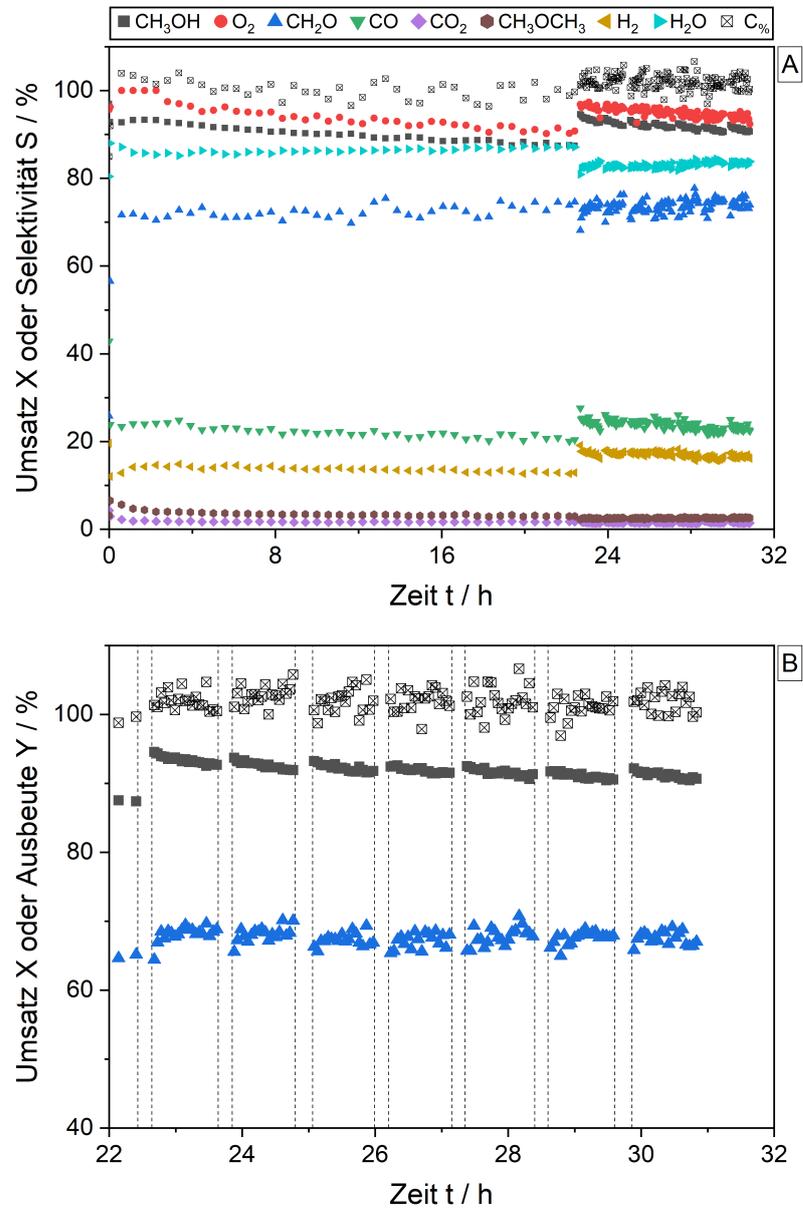


Abbildung A.31.: Umsätze und Selektivitäten (A) und CH₃OH-Umsatz und CH₂O-Ausbeute (B) in Regenerationsexperimenten an P25. Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der in Kapitel 7.3 vorgestellten Versuche bei 600 °C. Regenerationsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{O}_2} = 10 \%$ in N₂, $T = 600 \text{ °C}$, $t_{\text{Reg}} = 10 \text{ min}$.

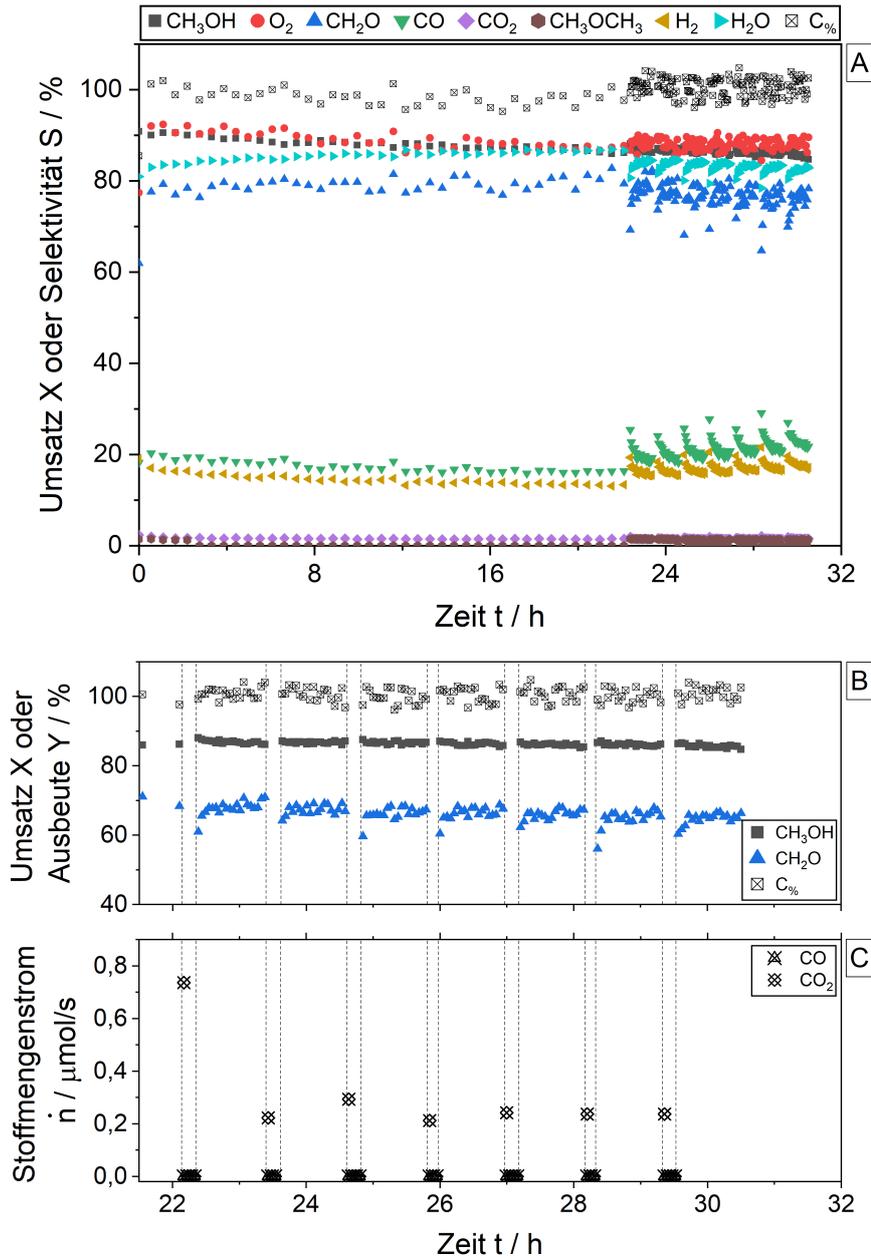


Abbildung A.32.: Umsätze und Selektivitäten (A), CH_3OH -Umsatz und CH_2O -Ausbeute (B) sowie Stoffmengenströme an CO und CO_2 (C) bei zyklischer Behandlung von Rutil in sauerstoffhaltigen Atmosphären. Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der in Kapitel 7.3 vorgestellten Versuche bei 600°C . Behandlungsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$, $y_{\text{O}_2} = 20\%$ in N_2 , $T = 600^\circ\text{C}$, $t_{\text{Behandlung}} = 10 \text{ min}$.

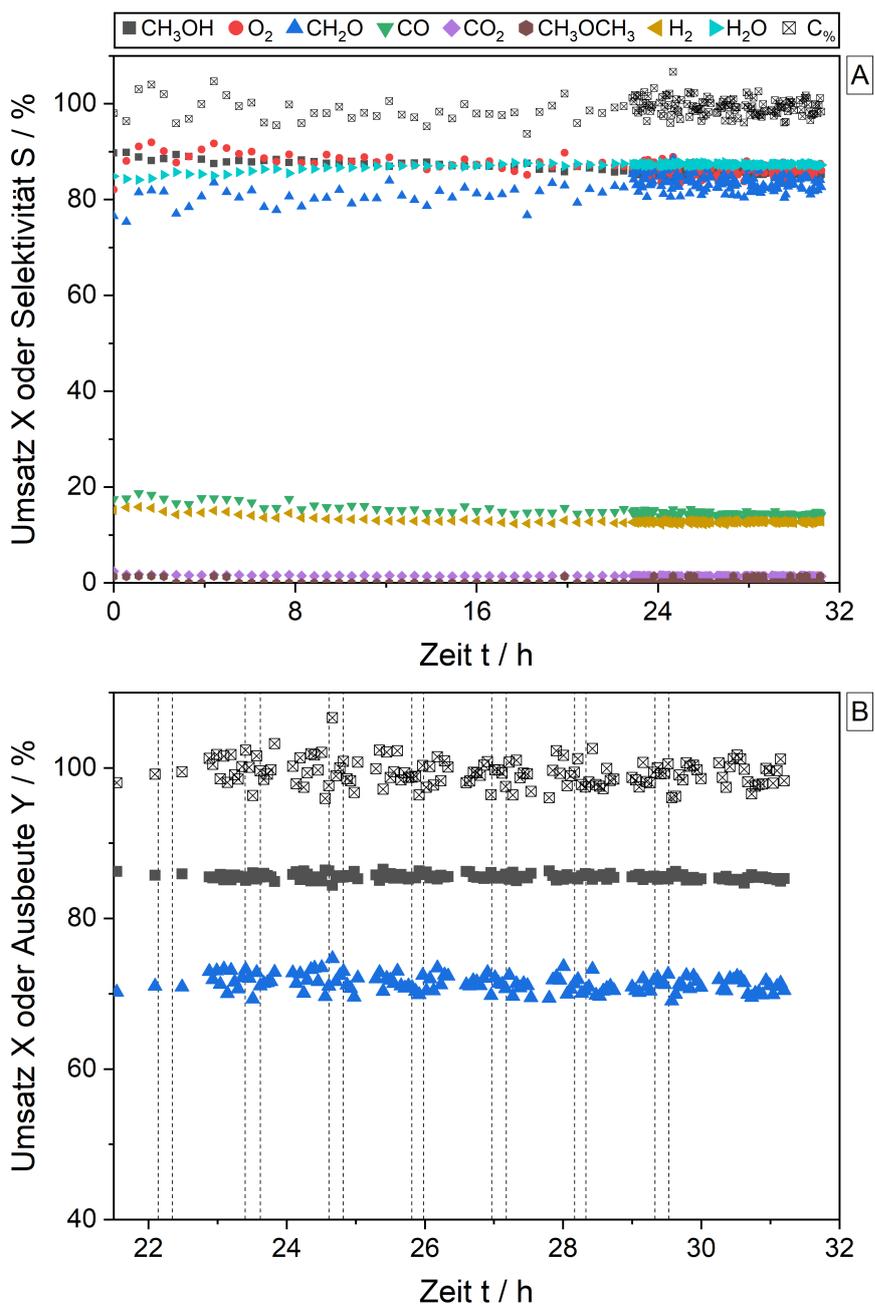


Abbildung A.33.: Umsätze und Selektivitäten (A) und CH₃OH-Umsatz und CH₂O-Ausbeute (B) bei zyklischer Behandlung von Rutil in stickstoffhaltigen Atmosphären. Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der in Kapitel 7.3 vorgestellten Versuche bei 600 °C. Behandlungsbedingungen: $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0 \text{ L}_N/\text{min}$, $y_{\text{N}_2} = 100 \%$, $T = 600 \text{ °C}$, $t_{\text{Behandlung}} = 10 \text{ min}$.

Langzeitaktivität an Ti_xO_y -Katalysatoren

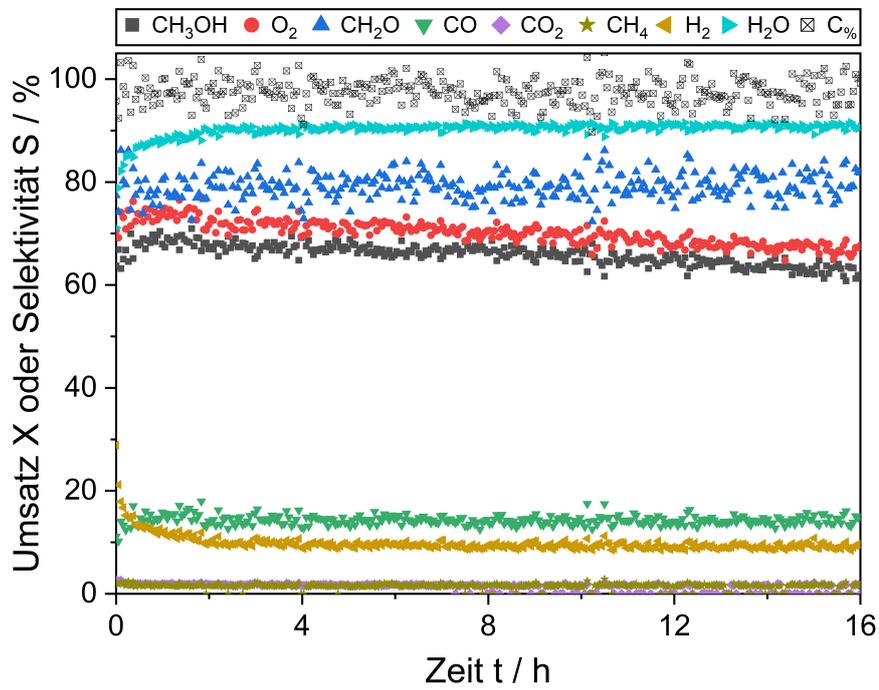


Abbildung A.34.: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit am Ti_xO_y -Katalysator. Versuchsbedingungen: $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 0,30\text{ g}$, $\dot{V}_{\text{tot}} = 1,0\text{ L}_N/\text{min}$, $y_{CH_3OH} = 2,22\%$, $y_{O_2} = 1,13\%$.

A.3. Zusätzliche Ergebnisse der Charakterisierung von Katalysatoren

A.3.1. SEM-Aufnahmen der polykristallinen Silberkatalysatoren

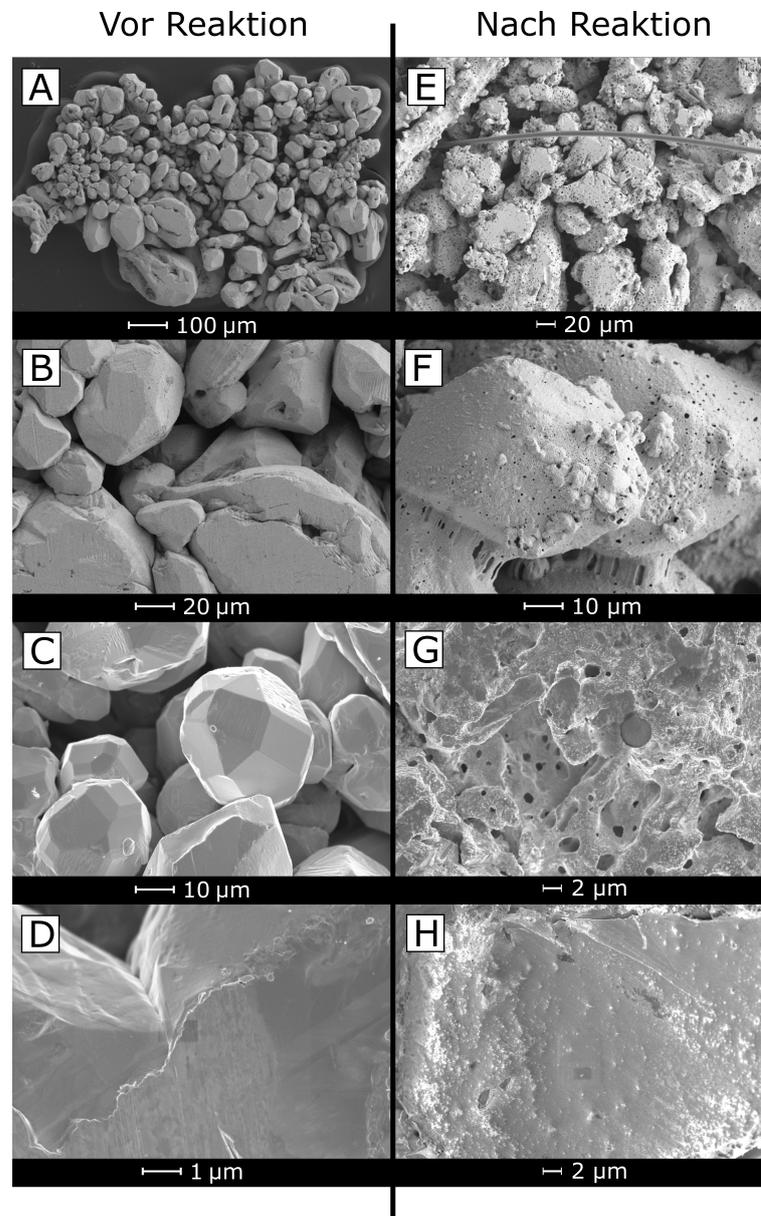


Abbildung A.35.: SEM-Aufnahmen des polykristallinen Silberkatalysators vor (A-D) und nach (E-H) der Reaktion.

A.3.2. STEM-Aufnahmen der geträgerten Katalysatoren

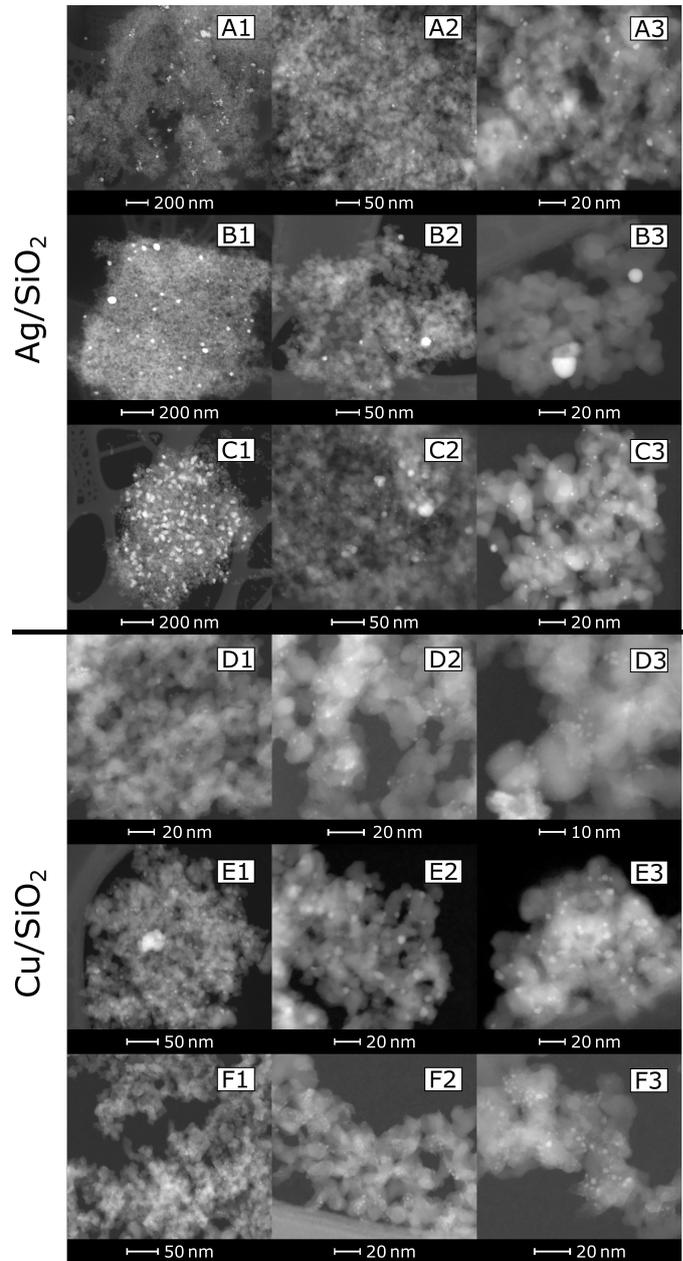


Abbildung A.36.: STEM-Aufnahmen von Ag/SiO₂ (vor Reaktion: $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$ (A1-3) bzw. $3,43\%$ (C1-3), nach Reaktion: $w_{\text{Ag}} = 1,53\%$ (B1-3)) und Cu/SiO₂ (vor Reaktion: $w_{\text{Cu}} = 2,32\%$ (D1-3) bzw. $6,27\%$ (F1-3), nach Reaktion: $w_{\text{Cu}} = 2,32\%$ (E1-3)).

A.3.3. Ergebnisse der TGA-Analysen an TiO_2 - und Ti_xO_y -Katalysatoren

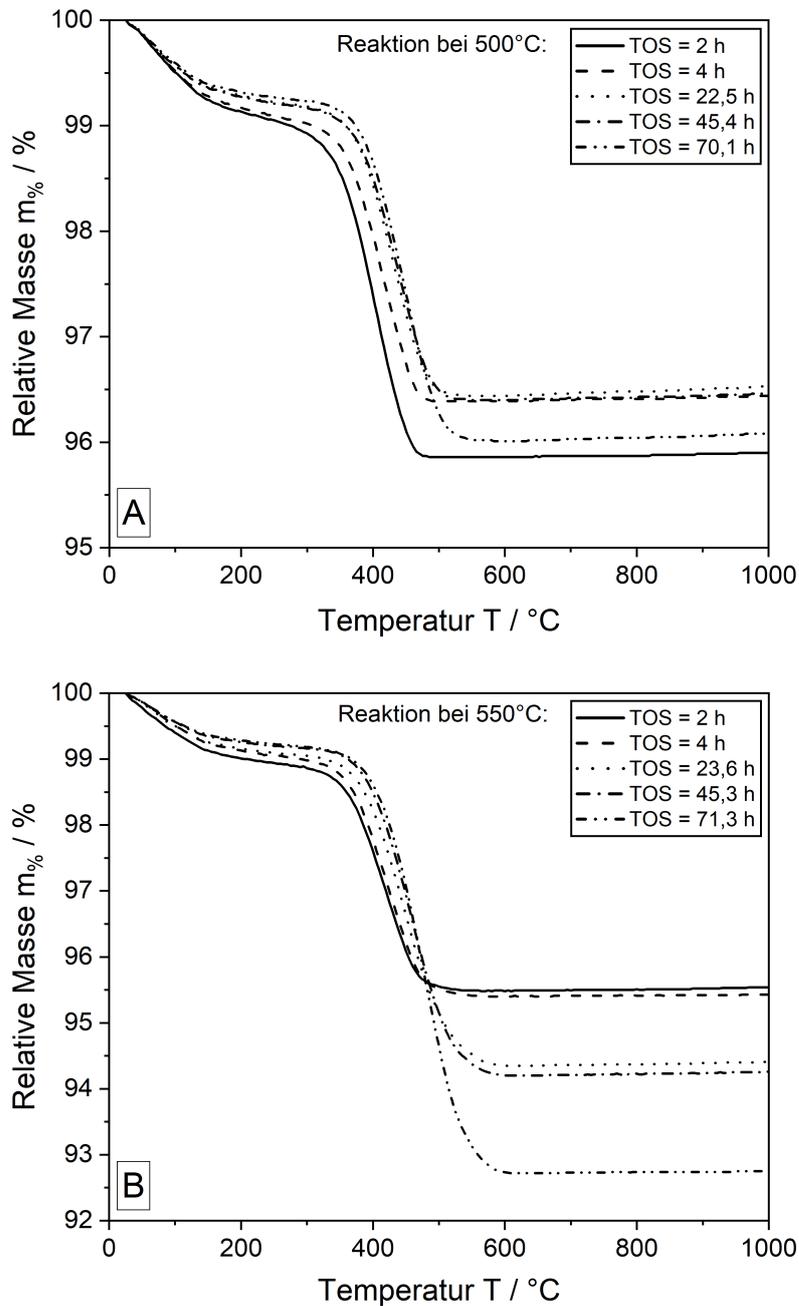


Abbildung A.37.: Thermogramme von P25 nach Reaktion bei 500 °C (A) und 550 °C (B).

A.3. Zusätzliche Ergebnisse der Charakterisierung von Katalysatoren

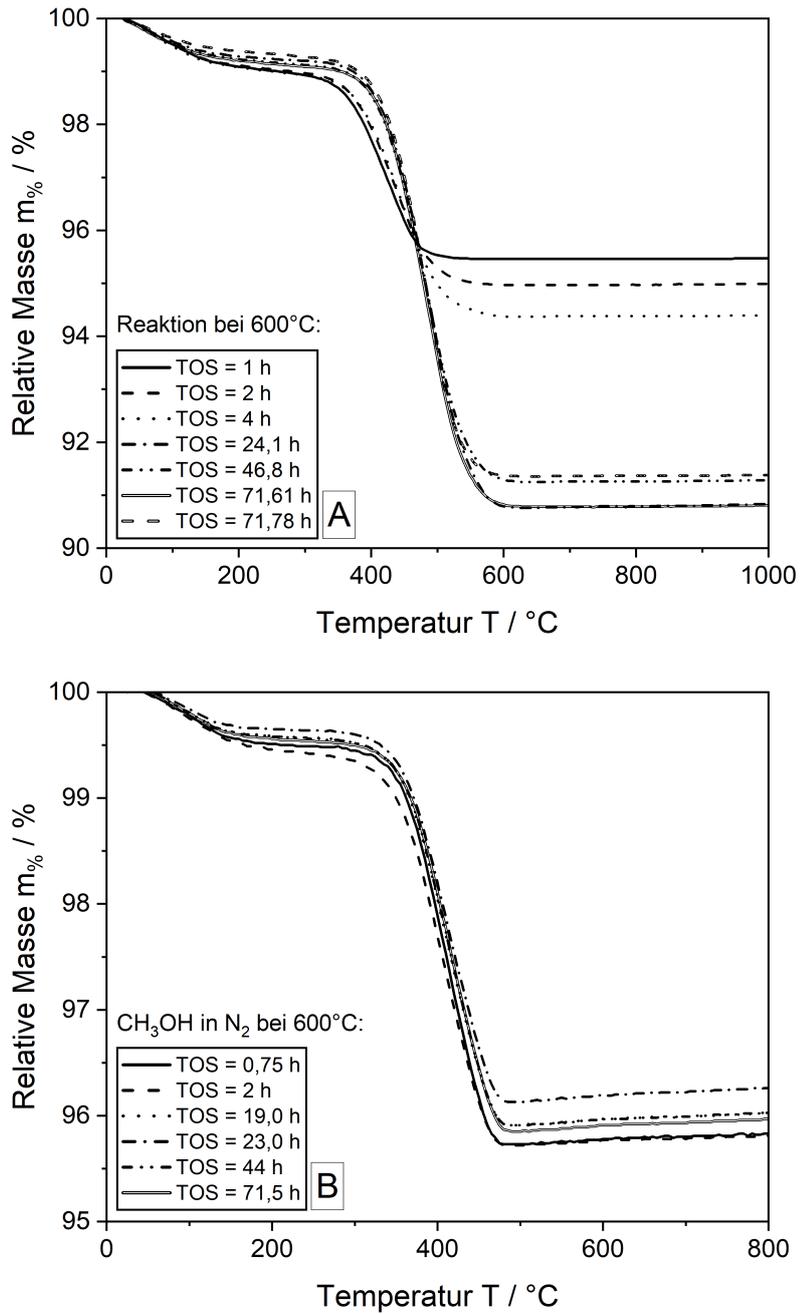


Abbildung A.38.: Thermogramme von P25 nach Reaktion bei 600 °C (A) und ohne Sauerstoff (B).

A. Anhänge

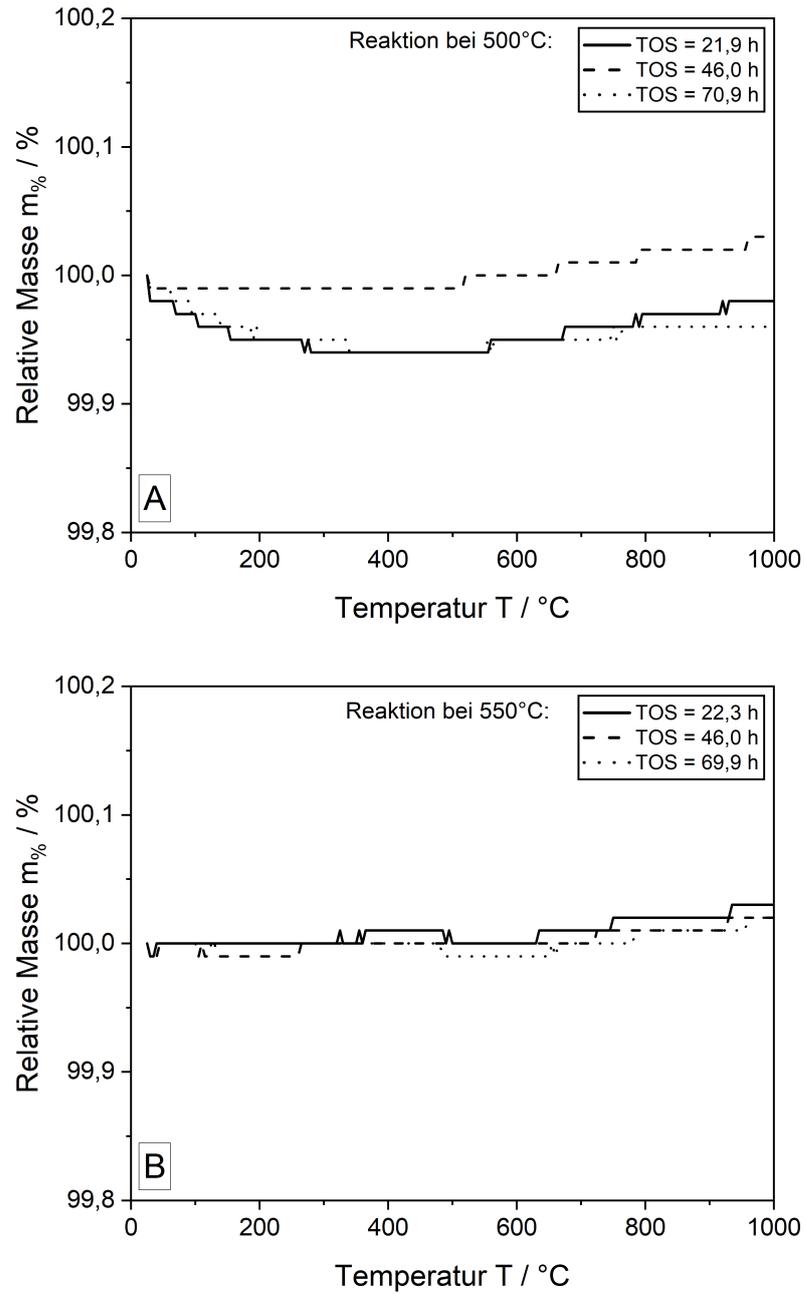


Abbildung A.39.: Thermogramme von Rutil nach Reaktion bei 500 °C (A) und 550 °C (B).

A.3. Zusätzliche Ergebnisse der Charakterisierung von Katalysatoren

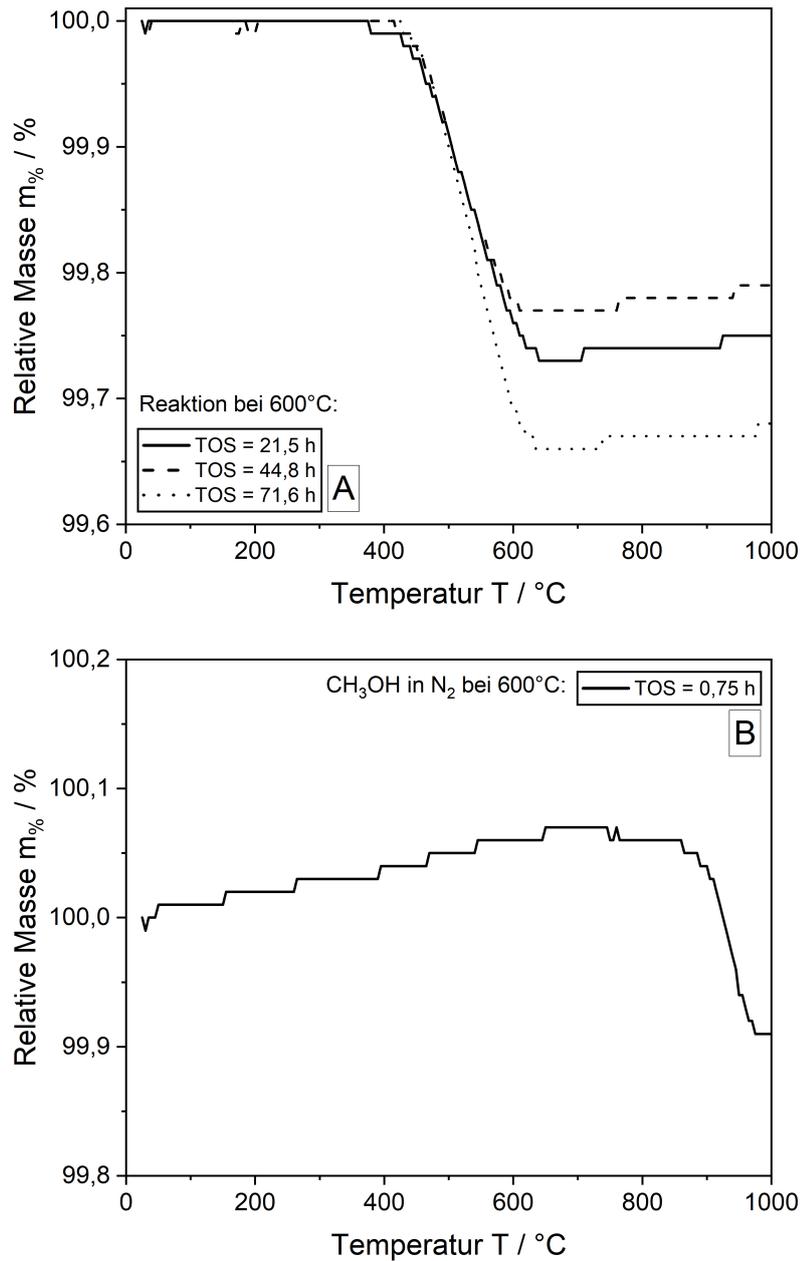


Abbildung A.40.: Thermogramme von Rutil nach Reaktion bei 600°C (A) und ohne Sauerstoff (B).

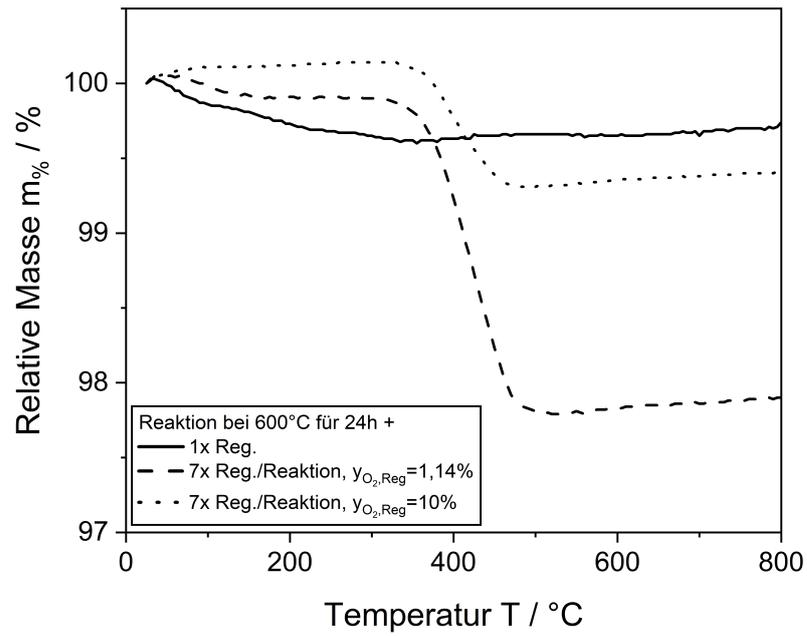


Abbildung A.41.: Thermogramme von P25 nach Regenerationsversuchen.

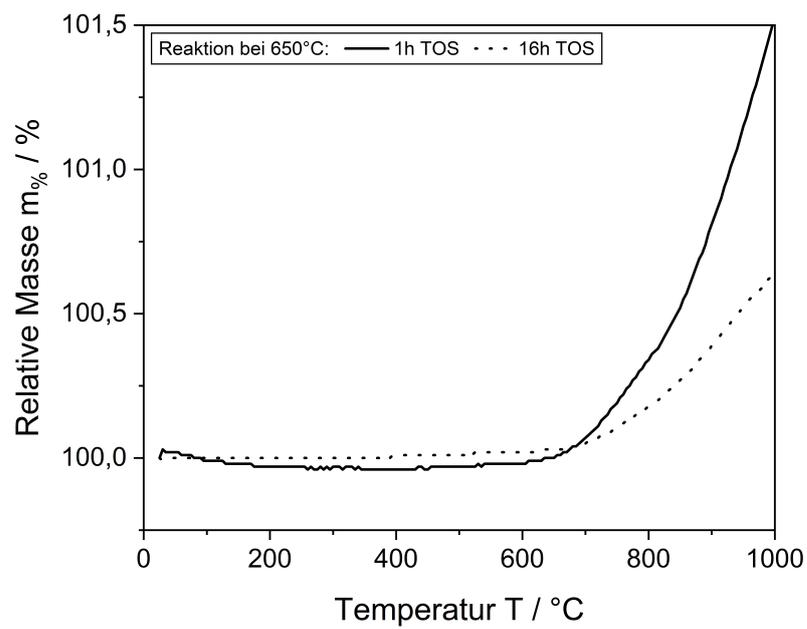


Abbildung A.42.: Thermogramme der Ti_xO_y -Katalysatoren nach der Reaktion mit Stickstoff als Trägergas.

A.4. Prozesssimulation und wirtschaftliche Bewertung

A.4.1. Bestimmung notwendiger Wandstärken von Druckbehältern nach ASME-Standard

Die notwendige Wandstärke d eines Druckbehälters ist abhängig von der maximal zulässigen Spannung σ und somit von den Festigkeitseigenschaften des verwendeten Stahls, der Temperatur und dem Betriebsdruck. Nach ASME-Standard soll sowohl die axiale als auch die radiale Belastung bei der Auslegung berücksichtigt werden. Für beide Fälle kann eine Wandstärke des zylindrischen Behälterteils bestimmt werden (Gleichung (A.22) und (A.23)), wobei der jeweils größere Wert zur Dimensionierung verwendet werden soll.

$$d_{\text{zyl,rad}} = \frac{p_D \cdot D}{2\sigma \cdot E - 1,2p_D} \quad (\text{A.22})$$

$$d_{\text{zyl,ax}} = \frac{p_D \cdot D}{4\sigma \cdot E - 0,8p_D} \quad (\text{A.23})$$

Die Abmessungen der Wand im oberen und unteren Behälterbereich können unter Annahme einer torisphärischen Deckelgeometrie nach folgender Gleichung bestimmt werden [158].

$$d_{\text{Deckel}} = \frac{0,885p_D \cdot R_{\text{Krone}}}{\sigma \cdot E - 0,1p_D} \quad (\text{A.24})$$

Der Designdruck p_D ergibt sich zu $p_D = 1,1 \cdot (p_{\text{Betrieb}} - p_U)$. Weiterhin ist E ein Faktor zur Berücksichtigung der Güte der Schweißnähte, welcher für alle in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen zu eins gesetzt wurde. Der Radius der Deckelkrone R_{Krone} wurde als Näherung dem Durchmesser des Behälters D gleichgesetzt. Üblicherweise wird der bestimmten Wandstärke ein Korrosionszuschlag von zwei Millimetern aufgeschlagen [158].

In dieser Arbeit wurde der weit verbreitete, austenitische Edelstahl X5CrNi18-10 als Material für alle dimensionierten Behälter ausgewählt. Dieser ist auch für Betriebstemperaturen größer als 600 °C geeignet [148, 158, 211, 212]. Zur Auslegung der Behälter wurden veröffentlichte maximale Spannungen σ_{max} von 103,4 N/mm² (bei 150 °C) und 20,0 N/mm² (bei 720 °C) verwendet [158].

Üblicherweise werden Druckbehälter nur für Druckunterschiede größer als 0,5 bar zwischen Innen- und Außenseite als solche ausgelegt [158]. Die maximalen Druckunterschiede der in dieser Arbeit modellierten Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd betragen maximal 0,4 bar (im Reaktor und im Absorber). Für die Nachbehandlung des Abgases mittels PSA, werden höhere Drücke (bis 20 bar) erreicht. Für Behälter die bei kleinen Druckunterschieden betrieben werden ist nach ASME-Richtlinie, unabhängig von der Berechnung über die zulässigen Spannungen, eine minimale Wandstärke nicht zu unterschreiten (siehe Tabelle A.4). So wird sichergestellt, dass der Behälter dem Eigengewicht standhält.

Für eine bessere Übersicht sollen im Folgenden (Tabelle A.5) alle bestimmten

A. Anhänge

Tabelle A.4.: Minimale Wandstärken von Druckbehältern für unterschiedliche Durchmesser nach ASME-Standard [158].

D/m	1	1–2	2–2,5	2,5–3	3–3,5
d/mm	5	7	9	10	12

Tabelle A.5.: Für die Dimensionierung bestimmte Wandstärken der betrachteten Behälter nach ASME-Standard [158]. (Die für Druckbehälter berechneten Wandstärken wurden auf die nächste durch 5 teilbare Zahl aufgerundet. Die ungerundeten Werte sind in Klammern angegeben.)

Komponente	Prozess	$p_{\text{Betrieb}}/\text{bar}$	$\sigma_{\text{max}}/\text{N}\cdot\text{mm}^2$	D/m	d/mm
Reaktor	Alle	1,4	20,0	2,93	10
Absorber	RF	1,4	103,4	3,42	12
	M1	1,4	103,4	2,83	10
	M2	1,4	103,4	3,20	12
	M3	1,4	103,4	3,08	12
	Adsorber (4 Kolonnen)	RF+PSA	20	103,4	3,28
	M1+PSA	20	103,4	1,20	20 (18,1)
	M2+CO ₂ -Mem.+PSA	20	103,4	1,09	20 (16,7)
	M3+CO ₂ -Mem.+PSA	20	103,4	1,28	20 (19,3)

Wandstärken der Behälter zusammenfassend dargestellt werden.

A.4.2. Simulation, Dimensionierung und wirtschaftliche Bewertung der Prozesse zur Formaldehyd-Produktion

Zusammenfassung der für die Simulation der Formaldehyd-Herstellung verwendeten Prozessparameter

Tabelle A.6.: Für die Simulation der Formaldehyd-Produktion verwendete Prozessparameter.

Beschreibung	Größe	Wert	Quellen
Produktionskapazität	$\dot{m}_{\text{CH}_2\text{O}}/\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	90000	[4]
Jährliche Produktionszeit	$t_{\text{Prod}}/\text{h} \cdot \text{a}^{-1}$	8000	[158]
Verhältnis von CH ₃ OH und H ₂ O im Eingangsstrom	$\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}/-$	1,5	[4, 5]
Verhältnis von CH ₃ OH und O ₂ im Eingangsstrom	$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{n}_{\text{O}_2}^{-1}/-$	2,5	[5, 7, 8]
Umsatz an CH ₃ OH	$X_{\text{CH}_3\text{OH}}/-$	0,97	[4, 7, 159]
Ausbeute an CH ₂ O	$Y_{\text{CH}_2\text{O}}/-$	0,89	[4, 6–8, 159, 160]
Massenanteil an CH ₂ O im Produkt	$w_{\text{CH}_2\text{O}}/\%$	37	[6, 162]
Temperatur der Eingangsströme	$T_0/^\circ\text{C}$	25	
Temperatur nach Verdampfung	$T_V/^\circ\text{C}$	74 (RF) 100 (M1) 85 (M2) 40 (M3)	[4, 7, 13, 213]
Temperatur nach Überhitzung	$T_{\text{Ü}}/^\circ\text{C}$	120	[4, 213]
Reaktionstemperatur	$T_R/^\circ\text{C}$	680	[4, 6–8, 66, 159, 162]
Temperatur des Reaktionsprodukts nach Kühlung	$T_Q/^\circ\text{C}$	150	[4, 6–8, 159]

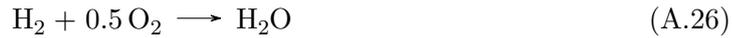
Übersicht der berücksichtigten Prozesskomponenten und ihre Abbildung in Aspen Plus®

Tabelle A.7.: Übersicht der für die Simulationen berücksichtigten Prozesskomponenten und eine Beschreibung der in Aspen Plus® genutzten Modelle.

Komponente	Bezeichnung	Beschreibung
Nachverbrennung, Reaktor	<i>RStoic</i>	Verwendet stöchiometrische Größen (z.B. Umsätze und Ausbeuten) zur Beschreibung von chemischen Reaktionen. Das Ausmaß aller Teilreaktionen muss spezifiziert werden.
Wärmeübertrager	<i>Heater</i>	Ermittelt den Zustand von Stoffströmen nach Wärmezufuhr oder -Abfuhr, basierend auf Wärmeleistung oder Zieltemperatur. Phasen-Gleichgewichte werden über Fugazitätskoeffizienten beschrieben.
Pumpen, Turbinen	<i>Pump</i>	Basierend auf dem spezifizierten Austrittsdruck wird die benötigte oder freiwerdende Energie bei Druckänderung bestimmt.
Kompressoren	<i>Compr</i>	Die verrichtete Verdichterarbeit wird unter der Annahme einer polytropen Zustandsänderung bestimmt.
Absorber	<i>RadFrac</i>	Kann allgemein zur Abbildung kolonnenbasierter Trennverfahren genutzt werden. Die Berechnung erfolgt über thermodynamische Gleichgewichte der Gas- und Flüssigphase.

Berechnungen zur Bilanzierung des Reaktionssystems

Für das gewählte Reaktionsschema (Gleichung (A.25) bis (A.28)) können die reagierenden Stoffmengen unter Zuhilfenahme aus dem industriellen Betrieb bekannter Abgaszusammensetzungen (nach dem Absorber) berechnet werden.



Für den festgelegten, anfänglichen Stoffmengenstrom an Methanol (421,3 kmol/h), den CH₃OH-Umsatz (97 %) [4, 7, 159] und die CH₂O-Ausbeute (89 %) [4, 6–8, 159, 160] ergibt sich eine über Gleichung (A.25) abreagierende Menge an Methanol von 408,7 kmol/h und eine über Gleichung (A.27) bzw. (A.28) abreagierende Menge an Formaldehyd von 33,7 kmol/h. Die Berechnungen können mit Hilfe von Gleichung (A.29) und (A.30) nachvollzogen werden.

$$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{ reagiert}} = X_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, 0} \quad (\text{A.29})$$

$$\dot{n}_{\text{CH}_2\text{O}, \text{ reagiert}} = (X_{\text{CH}_3\text{OH}} - Y_{\text{CH}_2\text{O}}) \cdot \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, 0} \quad (\text{A.30})$$

Der Stoffmengenanteil an Stickstoff im Abgas des Silberverfahrens liegt bei 77,7 % [5, 7] Unter der Annahme konstanter Stoffmengenströme an Stickstoff vor und nach der Reaktion (634,0 kmol/h) ergibt sich der Gesamtstoffmengenstrom des Abgases nach Gleichung (A.31) zu 816 kmol/h.

$$\dot{n}_{\text{Abgas}, \text{ tot}} = \frac{1}{y_{\text{N}_2, \text{ Abgas}}} \cdot \dot{n}_{\text{N}_2} \quad (\text{A.31})$$

Für typische CO-Anteile im Abgas von 0,25 % [7] kann der Stoffmengenstrom an Kohlenmonoxid nach Gleichung (A.32) mit 2,0 kmol/h angegeben werden.

$$\dot{n}_{\text{CO}} = y_{\text{CO}, \text{ Abgas}} \cdot \dot{n}_{\text{Abgas}, \text{ tot}} \quad (\text{A.32})$$

Der Stoffmengenstrom an CO₂, welcher sich über die Oxidation von CH₂O nach Gleichung (A.27) bildet, beträgt folglich 31,7 mol/h. Die Gesamtmenge an gebildetem Wasserstoff (Gleichung (A.25) und (A.28)) beläuft sich auf 410,7 kmol/h und kann nach Gleichung (A.33) berechnet werden.

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{ reagiert}} + \dot{n}_{\text{CO}} \quad (\text{A.33})$$

A. Anhänge

Typischerweise enthält das Abgas des Silberverfahrens etwa 17,7 mol% H₂ [5, 7]. Folglich müssen über Gleichung (A.26) 266,3 kmol/h Wasserstoff oxidiert werden. Der Stoffmengenstrom kann nach Gleichung (A.34) berechnet werden.

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ reagiert}} = \dot{n}_{\text{H}_2} - y_{\text{H}_2, \text{ Abgas}} \cdot \dot{n}_{\text{Abgas, tot}} \quad (\text{A.34})$$

Letztlich werden über Gleichung (A.26) 133,2 kmol/h und über Gleichung (A.27) 31,7 kmol/h Sauerstoff verbraucht. Der O₂-Umsatz liegt mit circa 98 % in einer üblichen Größenordnung [5]. Eine Zusammenfassung der je Reaktion spezifizierten Stoffmengenströme findet sich in Tabelle A.8.

Tabelle A.8.: Für das gewählte Reaktionssystem festgelegte Stoffmengenströme der Komponenten, basierend auf aus dem industriellen Betrieb bekannten Abgaszusammensetzungen.

Komponente	Stoffmengenstrom $\dot{n}_i / \text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$			
	Gleichung (8.3)	(8.4)	(8.5)	(8.6)
Methanol	408,7	–	–	–
Formaldehyd	408,7	–	31,7	2,0
Wasserstoff	408,7	266,3	–	2,0
Sauerstoff	–	133,2	31,7	–
Wasser	–	266,3	–	–
Kohlendioxid	–	–	31,7	–
Kohlenmonoxid	–	–	–	2,0

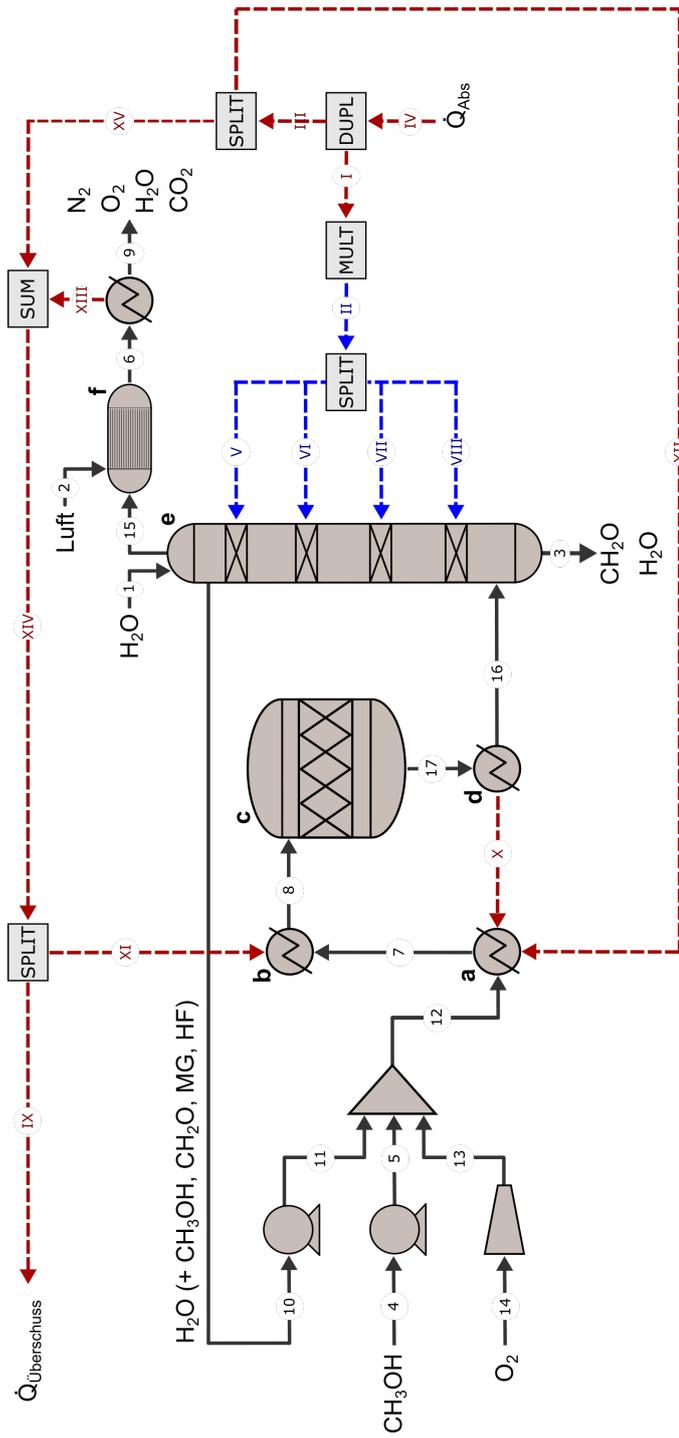


Abbildung A.44.: Fließbild des simulierten Prozesses M1.

Simulationsergebnisse der Prozesse zur Formaldehyd-Produktion

Tabelle A.9.: Simulationsergebnisse der Stoffströme (RF).

Strom	$T/$	$y_{\text{Gas}}/$	$H/$	$\dot{n}/$	$y_i / -$										
	$^{\circ}\text{C}$	-	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	H_2	CO_2	CO	N_2	O_2	H_2O	CH_3OH	CH_2O	MG_1	$\text{MG}_{n>1}$	$\text{HF}_{n<6}$
1	25,0	0	-286,4	765,3	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
2	25,0	1	0	377,2	0	0	0	0,790	0,210	0	0	0	0	0	0
3	36,5	1	0,3	802,6	0	0	0	0,790	0,210	0	0	0	0	0	0
4	25,0	1	0	802,6	0	0	0	0,790	0,210	0	0	0	0	0	0
5	60,3	0	-344,5	1049,1	0	0	0	0	0	0,807	0,003	0,001	0,086	0,096	0,007
6	25,0	0	-238,4	420,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
7	25,0	0	-238,4	420,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
8	983,9	1	-16,8	1147,9	0	0,030	0	0,812	0,007	0,151	0	0	0	0	0
9	79,1	1	-118,1	1729,3	0	0	0	0,367	0,097	0,289	0,244	0	0,002	0	0
10	120,0	1	-116,6	1729,3	0	0	0	0,367	0,097	0,289	0,244	0	0,002	0	0
11	25,0	0,88	-54,0	1147,9	0	0,030	0	0,812	0,007	0,151	0	0	0	0	0
12	54,4	0	-285,2	505,9	0	0	0	0	0	0,989	0,003	0	0,007	0	0
13	54,4	0	-285,2	505,9	0	0	0	0	0	0,989	0,003	0	0,007	0	0
14	18,3	0,50	-141,3	1729,3	0	0	0	0,367	0,097	0,289	0,244	0	0,002	0	0
15	25,0	1	-22,9	843,3	0,171	0,04	0,002	0,752	0,004	0,031	0,001	0	0	0	0
16	150,0	1	-120,9	2006,9	0,072	0,016	0,001	0,316	0,002	0,398	0,007	0,187	0,002	0	0
17	680,0	1	-100,9	2006,9	0,072	0,016	0,001	0,316	0,002	0,398	0,007	0,187	0,002	0	0

Tabelle A.10.: Simulationsergebnisse der Stoffströme (M1).

Strom	$T/$	$y_{\text{Gas}}/$	$H/$	$\dot{n}/$	$y_i / -$										
	$^{\circ}\text{C}$	-	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	H_2	CO_2	CO	N_2	O_2	H_2O	CH_3OH	CH_2O	MG_1	$\text{MG}_{n>1}$	$\text{HF}_{n<6}$
1	25,0	0	-286,4	765,3	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
2	25,0	1	0	374,6	0	0	0	0,790	0,210	0	0	0	0	0	0
3	84,2	0	-340,9	1051,4	0	0	0	0	0	801	0,004	0,003	0,091	0,094	0,006
4	25,0	0	-238,4	420,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
5	25,0	0	-238,4	420,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
6	1897,2	1	-37,1	510,7	0	0,069	0	0,579	0,014	0,338	0	0	0	0	0
7	100,0	1	-187,6	1099,1	0	0	0	0	0,153	0,454	0,385	0	0,007	0	0
8	120,0	1	-187,6	1099,1	0	0	0	0	0,153	0,454	0,385	0	0,007	0	0
9	25,0	0,68	-122,8	510,7	0	0,069	0	0,579	0,014	0,338	0	0	0	0	0
10	81,1	0	-284,6	509,8	0	0	0	0	0	0,979	0,004	0	0,016	0	0
11	81,1	0	-284,6	509,8	0	0	0	0	0	0,979	0,004	0	0,016	0	0
12	37,6	0,19	-223,2	1099,1	0	0	0	0	0,153	0,454	0,385	0	0,007	0	0
13	36,4	1	0,3	168,5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
14	25,0	1	0	168,5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
15	50,3	1	-90,9	208,8	0,692	0,152	0,010	0	0,018	0,123	0,006	0	0	0	0
16	150,0	1	-179,1	1376,7	0,105	0,023	0,001	0	0,003	0,579	0,010	0,272	0,006	0	0
17	680,0	1	-157,6	1376,7	0,105	0,023	0,001	0	0,003	0,579	0,010	0,272	0,006	0	0

A. Anhänge

Tabelle A.11.: Simulationsergebnisse der Stoffströme (M2).

Strom	$T/$	$y_{\text{Gas}}/$	$H/$	$\dot{n}/$	$y_i / -$										
	$^{\circ}\text{C}$	-	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	H_2	CO_2	CO	N_2	O_2	H_2O	CH_3OH	CH_2O	MG_1	$\text{MG}_{n>1}$	$\text{HF}_{n<6}$
1	25,0	0	-286,4	765,3	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
2	25,0	1	0	373,5	0	0	0	0,790	0,210	0	0	0	0	0	0
3	67,0	0	-343,5	1050,8	0	0	0	0	0	0,805	0,004	0,001	0,087	0,095	0,007
4	25,0	0	-238,4	420,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
5	25,0	0	-238,4	420,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
6	25,0	1	-393,5	382,2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	33,9	1	-393,2	382,2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	1010,3	1	-189,9	890,9	0	0,468	0	0,331	0,008	0,193	0	0	0	0	0
9	85,0	1	-240,1	1477,4	0	0,259	0	0	0,114	0,338	0,286	0	0,003	0	0
10	120,0	1	-238,7	1477,4	0	0,259	0	0	0,114	0,338	0,286	0	0,003	0	0
11	25,0	0,83	-238,2	890,9	0	0,468	0	0,331	0,008	0,193	0	0	0	0	0
12	61,4	0	-284,9	505,8	0	0	0	0	0	0,987	0,003	0	0,009	0	0
13	61,3	0	-284,9	505,8	0	0	0	0	0	0,987	0,003	0	0,009	0	0
14	23,0	0,41	-267,1	1477,4	0	0,259	0	0	0,114	0,338	0,286	0	0,003	0	0
15	36,4	1	0,3	168,5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
16	25	1	0	168,5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
17	30,4	1	-286,7	590,1	0,245	0,701	0,003	0	0,006	0,043	0,002	0	0	0	0
18	150,0	1	-224,2	1755,0	0,082	0,236	0,001	0	0,002	0,454	0,008	0,214	0,003	0	0
19	680,0	1	-201,7	1755,0	0,082	0,236	0,001	0	0,002	0,454	0,008	0,214	0,003	0	0

Tabelle A.12.: Simulationsergebnisse der Stoffströme (M3).

Strom	$T/$	$y_{\text{Gas}}/$	$H/$	$\dot{n}/$	$y_i / -$										
	$^{\circ}\text{C}$	-	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	H_2	CO_2	CO	N_2	O_2	H_2O	CH_3OH	CH_2O	MG_1	$\text{MG}_{n>1}$	$\text{HF}_{n<6}$
1	25,0	0	-286,4	765,3	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
2	25,0	1	0	373,5	0	0	0	0,790	0,210	0	0	0	0	0	0
3	52,4	0	-345,8	1044,4	0	0,001	0	0	0	0,807	0,003	0,001	0,084	0,096	0,008
4	25,0	0	-238,4	420,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
5	25,0	0	-238,4	420,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
6	25,0	1	-393,5	760,1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	33,9	1	-393,2	760,1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	702,0	1	-250,6	1274,4	0	0,623	0	0,232	0,006	0,139	0	0	0	0	0
9	40,0	1	-283,8	1349,4	0	0,563	0	0	0,125	0	0,312	0	0	0	0
10	120,0	1	-280,4	1349,4	0	0,563	0	0	0,125	0	0,312	0	0	0	0
11	25,0	0,89	-283,9	1274,4	0	0,623	0	0,232	0,006	0,139	0	0	0	0	0
12	3,9	0,72	-295,8	1349,4	0	0,563	0	0	0,125	0	0,312	0	0	0	0
13	36,4	1	0,3	168,5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
14	25,0	1	0	168,5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
15	25,6	1	-328,0	973,7	0,148	0,813	0,002	0	0,004	0,032	0,001	0	0	0	0
16	150,0	1	-257,8	1627,0	0,089	0,487	0,001	0	0,002	0,183	0,007	0,230	0	0	0
17	680,0	1	-233,6	1627,0	0,089	0,487	0,001	0	0,002	0,183	0,007	0,230	0	0	0

Tabelle A.13.: Simulationsergebnisse der Wärmeströme.

Strom	Wärmestrom \dot{Q} / kW			
	RF	M1	M2	M3
I	17550	15750	17100	11650
II	-17550	-15750	-17100	-11650
III	17750	15750	17100	11650
IV	17750	15750	17100	11650
V	-1755	-1575	-1710	-1165
VI	0	0	0	0
VII	0	0	0	0
VIII	-15795	-14175	-15390	-10485
IX	-28686	25005	10995	10940
X	11130	8231	580	4510
XI	408	254	112	1232
XII	11844	2649	11960	5197
XIII	29394	12158	28368	11794
XIV	-	25259	28948	28642
XV	-	13101	16988	-

Tabelle A.14.: Am Absorber abgeführte Wärmeströme je Trennstufe und Massenströme der Rückführung auf der zweiten Stufe.

Variante	Wärmestrom \dot{Q}_{Abs} / kW					Massenstrom
	Trennstufe 1	2	3	4	Gesamt	$\dot{m}_{Rückf}$ / kg·h ⁻¹
RF	1755	0	0	15795	17550	9262
M1	1575	0	0	14175	15750	9501
M2	1710	0	0	15390	17100	9296
M3	1165	0	0	10485	11650	-

Ergebnisse der Dimensionierung der Prozesse zur Produktion von Formaldehyd**Tabelle A.15.:** Ergebnisse der Dimensionierung der Prozesse zur Produktion von Formaldehyd.

Komponente	RF	M1	M2	M3
Verdampfer				
P/kW	11130	10881	11107	4510
$\Delta\bar{T}_{\text{LN}}/^\circ\text{C}$	32	25	30	42
$A_{\text{WÜ}}/\text{m}^2$	352	427	371	107
Überhitzer				
P/kW	708	254	580	1232
$\Delta\bar{T}_{\text{LN}}/^\circ\text{C}$	19	19	28	19
$A_{\text{WÜ}}/\text{m}^2$	375	134	205	653
Reaktor				
D_{R}/m	2,93	2,93	2,93	2,93
H_{R}/m	2,50	2,05	2,45	2,45
m_{R}/t	3,8	3,4	3,7	3,7
m_{Kat}/kg	1220	774	1042	951
Abhitzekessel				
P/kW	11130	8232	10995	10940
$\Delta\bar{T}_{\text{LN}}/^\circ\text{C}$	280	280	280	280
$A_{\text{WÜ}}/\text{m}^2$	398	294	393	391
$N_{\text{Rohr}}/-$	1558	1558	1558	1558
L_{Rohr}/m	1,63	1,20	1,61	1,60
$D_{\text{Rohr}}/\text{mm}$	50	50	50	50
Absorber				
D_{Abs}/m	3,42	2,83	3,20	3,10
H_{Abs}/m	22	22	22	22
m_{Abs}/t	28,7	19,5	26,5	25,6
P/kW	16921	-	-	-
Nachverbrennung				
P/kW	11844	12158	11960	11794

Dimensionierung des Reaktorwärmetauschers

Eine Abschätzung der Rohrlänge (und damit der Höhe) des Wärmeübertragers nach dem Reaktor wurde auf Basis der über Gleichung (8.16) bestimmten Austauschfläche durchgeführt. Der Durchmesser des Einzelrohrs D_{Rohr} wurde mit 50 mm angenommen. Nach Towler und Sinnott [158] kann die Anzahl der Rohre eines Wärmetauschers über das Verhältnis des Bündeldurchmessers $D_{\text{Bündel}}$ und des Durchmessers des einzelnen Rohrs wie folgt bestimmt werden.

$$N_{\text{Rohr}} = \kappa \cdot \left(\frac{D_{\text{Bündel}}}{D_{\text{Rohr}}} \right)^\gamma \quad (\text{A.35})$$

Für eine quadratische Anordnung der Rohre nehmen die Koeffizienten die Werte $\kappa=0,215$ und $\gamma=2,207$ an [158]. In dieser Arbeit wurde der Abstand zwischen den Rohren s_{Rohr} als $s_{\text{Rohr}} = 1,25 \cdot D_{\text{Rohr}}$ festgelegt. Die Bündelfläche wurde als um einen Ringspalt mit der Breite s_{Rohr} reduzierte Reaktorquerschnittsfläche angenommen. Zur Berechnung des Bündeldurchmessers kann folglich Gleichung (A.36) angewandt werden. Die Länge der Rohre ergibt sich dann nach Gleichung (A.37).

$$D_{\text{Bündel}} = D_{\text{R}} - 2s_{\text{Rohr}} \quad (\text{A.36})$$

$$L_{\text{Rohr}} = \frac{A_{\text{WÜ,R}}}{U_{\text{Rohr}} \cdot N_{\text{Rohr}}} \quad (\text{A.37})$$

Parallel wurde eine Kontrollrechnung über die Verweilzeit des Gasstroms im Wärmetauscher durchgeführt. Mit der verbleibenden, freien Querschnittsfläche für den Gasstrom A_{RG} (Gleichung (A.38)) kann die entsprechende Gasgeschwindigkeit u_{RG} (Gleichung (A.39)) berechnet werden.

$$A_{\text{RG}} = A_{\text{Bündel}} - A_{\text{Rohr,tot}} = A_{\text{Bündel}} - \left(N_{\text{Rohr}} \cdot \pi \cdot (0,5D_{\text{Rohr}})^2 \right) \quad (\text{A.38})$$

$$u_{\text{RG}} = \frac{\dot{V}_{\text{RG}}}{A_{\text{RG}}} \quad (\text{A.39})$$

Der Volumenstrom des den Reaktor verlassenden Gases \dot{V}_{RG} wurde der Fließbildsimulation entnommen. Unter Berücksichtigung industriell üblicher Verweilzeiten der Gasphase im Wärmetauscher (um 0,2 s [4, 6–8, 159]) wurde die maximale Länge der Rohre $L_{\text{Rohr,max}}$ nach folgender Gleichung bestimmt.

$$L_{\text{Rohr,max}} = \tau_{\text{WÜ,R}} \cdot u_{\text{RG}} \quad (\text{A.40})$$

Eine Minimierung der Differenzen der beiden bestimmten Rohrlängen wurde ebenfalls durchgeführt. Optimale Ergebnisse wurden für eine quadratische Anordnung der Rohre und einen Rohrdurchmesser von 50 mm erhalten.

Simulation, Dimensionierung und Ermittlung wirtschaftlicher Kenngrößen der Kühlung am Absorber

Zur Bestimmung der Ausmaße der Wärmeübertrager zur Zwischenkühlung an jeder Trennstufe des Absorbers, wurde eine separate Simulation in Aspen Plus[®] durchgeführt. Dabei wurden die vier Trennstufen als einzelne Kolonnen (Modell *RadFrac*) implementiert. Dies entspricht keiner realen Ausführung, erlaubt aber eine Abschätzung der Größenordnung. Bei Verwendung eines einzigen Modells zur Beschreibung des Absorbers (wie in den Gesamtsimulationen) ist dies aufgrund limitierter Möglichkeiten zur Führung von Wärme- und Stoffströmen nicht ohne Weiteres möglich.

Bei der Simulation des Absorbers als Einzelkolonnen wird das Reaktionsgas der ersten Kolonne (der vierten Stufe) mit einer Temperatur von 150 °C zugeführt. Die Produktlösung wird ebenfalls an der ersten Kolonne abgezogen. Das Schwachgas wird an der vierten Kolonne (der ersten Stufe) entnommen. Dazwischen wird das Gas jeweils vom Kopf einer Kolonne zum Sumpf der nachfolgenden Kolonne geführt (Richtung: Kolonne 1 nach 4). Ein erster Teil der Flüssigkeit wird vom Sumpf einer Kolonne zum Kopf der vorangehenden Kolonne (Richtung: Kolonne 4 nach 1) geführt. Der zweite Teil der Flüssigkeit wird jeweils mittels eines Wärmeübertragers auf 20 °C gekühlt und am oberen Ende der gleichen Kolonne zurückgeführt.

Zur Ermittlung der Verhältnisse zwischen gekühlten und ungekühlten Flüssigkeitsströmen wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Randbedingungen waren dabei eine minimale Abgastemperatur des Absorbers (entspricht der Temperatur des Schwachgases der vierten Einzelkolonne) von 25 °C, ein Massenanteil an CH₂O im flüssigen Produkt von 37 % und eine mit dem Reaktionsgas eingetragene Wassermenge von 8990 kg/h, welche sich aus der Fließbildsimulation der Variante RF ergab. Variable Größen waren die Massenströme der gekühlten und ungekühlten Flüssigkeit, sowie des zugeführten Waschmittels.

Ein idealer Betriebspunkt (geringste Abweichung zur Gesamtsimulation) wurde für eine Temperatur der flüssigen Ströme nach Abkühlung von 20 °C und einem Faktor von 4:1 zwischen gekühlten und ungekühlten Strömen identifiziert. Tabelle A.16 zeigt die charakteristischen Größen der Simulation als Einzelkolonnen im Vergleich zur Gesamtsimulation. Die Abgastemperatur und der Massenstrom an Waschmittel zeigen geringe Abweichungen. Die Zusammensetzung der Formalin-Lösung $w_{\text{CH}_2\text{O}}$ und die mit dem Reaktionsgas eingebrachte Wassermenge $\dot{m}_{\text{RG,H}_2\text{O}}$ sind in beiden Fällen nahezu identisch. Die Simulation als Einzelkolonnen erlaubt folglich eine aus-

Tabelle A.16.: Vergleich der wesentlichen Simulationsergebnisse des Absorbers in der Gesamt- und Einzelsimulation.

Simulation	$T_{\text{Abgas}}/^\circ\text{C}$	$\dot{m}_{\text{Waschmittel}}/\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}_{\text{RG,H}_2\text{O}}/\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	$w_{\text{CH}_2\text{O}}/\%$
Einzelkolonnen	21,7	9700	9009	37,1
RF	25,0	9262	9014	37,2

Tabelle A.17.: Bestimmte Wärmeübergangskoeffizienten der Wärmeübertrager des Absorbers.

Stufe	1	2	3	4
$k/W \cdot (\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$	1143	1103	986	826

Tabelle A.18.: Ergebnisse der Dimensionierung und Wirtschaftlichkeitsrechnung für die Zwischenkühlung am Absorber des Referenzfalls.

Größe	Wärmeübertrager				Pumpe			
	Stufe 1	2	3	4	Stufe 1	2	3	4
P/kW	280	2583	4571	9487	-	-	-	-
$A_{W\ddot{U}}/\text{m}^2$	16	156	309	766	-	-	-	-
$\dot{V}/\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	-	-	-	-	15,9	21,0	18,2	31,9
$K_i/\text{€}$	22599	39096	60880	139596	8209	8832	8497	10120

reichend genaue Abbildung des Absorbers.

Basierend auf dem erstellten Modell wurden die notwendigen Wärmeströme für die einzelnen Wärmeübertrager und damit deren Austauschfläche bestimmt (siehe Gleichung (8.16)). Es wurde angenommen, dass zwischen dem Kühlwasser und der warmen Formaldehyd-Lösung eine mittlere, logarithmische Temperaturdifferenz von 15°C vorliegt [158]. Der Wärmeübergangskoeffizient wurde für jede Stufe aus den gemittelten Beiträgen der organischen Bestandteile und des freien Wassers bestimmt (siehe Tabelle 8.2) [158]. Die Zusammensetzung der Flüssigphase auf den einzelnen Stufen wurde der Simulation des Absorbers als Einzelkolonnen entnommen. Die berechneten Wärmeübergangskoeffizienten sind in Tabelle A.17 zusammengefasst.

Die ermittelten Kühlleistungen und die notwendigen Übertragungsflächen sind in Tabelle A.18 zusammenfassend dargestellt. Weiterhin sind die Volumenströme der Pumpen, sowie die nach Kapitel 8.2.3 bestimmten Investitionskosten der einzelnen Apparate gegeben. Die Summe der Appartekosten der Zwischenkühlung beläuft sich aufgerundet auf 298000 € und entspricht damit etwa 51,2% der Kosten für die Absorptionskolonne inklusive aller Böden. Die Simulation und die Dimensionierung der Kühlung des Absorbers beschränkt sich auf den Prozess RF. Zur weiteren Abschätzung der Kosten der Zwischenkühlung für die Varianten M1, M2 und M3 wird der bestimmte Kostenanteil von 51,2% beibehalten.

Preise aller berücksichtigten Stoffe und Materialien

Eine Zusammenfassung aller Preise der berücksichtigten Materialien findet sich in Tabelle A.19 (Anhang A.4.2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier auch gängige Marktpreise der Produkte Formaldehyd und Wasserstoff aufgeführt.

Tabelle A.19.: Preise der für die Formaldehyd-Herstellung und die Abgasaufbereitung berücksichtigten Materialien.

Prozess	Material	Preis P
CH ₂ O-Herstellung	CH ₃ OH	180,2 €·t ⁻¹ [202]
	H ₂ O	0,4 €·t ⁻¹ [158]
	Luft	–
	O ₂	33,2 €·t ⁻¹ [158]
	CO ₂	–
	Silber	444500 €·t ⁻¹ [214]
	Kohle	39,6 €·t ⁻¹ [165]
	CH ₂ O	541 €·t ⁻¹ [215]
H ₂ -Gewinnung	Strom	0,06 €/kWh [158, 179, 216, 217]
	Aktivkohle	1250 €·t ⁻¹ [218, 219]
	Zeolith	5500 €·t ⁻¹ [199]
	Membran (H ₂)	50 €/m ² [193, 205]
	Membran (CO ₂ -HD)	52 €/m ² [156]
	Membran (CO ₂ -ND)	24 €/m ² [156]
	H ₂ (konventionell)	1250 €·t ⁻¹ [203, 204]
	H ₂ (langfristig)	4000 €·t ⁻¹ [2, 3, 203, 204, 206]

Ergebnisse der wirtschaftlichen Bewertung der Prozesse zur Formaldehyd-Produktion

Tabelle A.20.: Apparate- und Gesamtinvestitionskosten der betrachteten Prozesse zur Formaldehyd-Produktion. Bestimmt nach den Gleichungen (8.26) - (8.28) und Tabelle A.15.

Anlagenteil	Investitionskosten / 10 ³ €			
	RF	M1	M2	M3
Gebläse				
Luft	167,64	-	-	-
Sauerstoff	-	36,89	36,89	36,89
Kohlendioxid	-	-	80,85	160,87
Pumpen				
Methanol	6,77	6,77	6,77	6,77
Wasser	6,46	6,48	6,47	-
Verdampfer	887,65	987,61	914,396	461,50
Überhitzer	92,25	46,42	58,96	153,90
Reaktor				
Behälter	78,70	73,50	78,13	78,13
Abhitzekeessel	97,22	75,96	96,18	95,76
Absorber				
Behälter	380,31	276,77	356,14	346,09
Böden	201,32	144,42	179,05	167,43
Kühlung	297,84	215,65	274,02	262,92
Nachverbrennung	850,41	866,79	856,50	847,85
Summe	3066,78	2737,26	2944,35	2618,10
ISBL	15990,21	14272,07	15351,83	13650,79
OSBL	6396,08	5708,83	6140,73	5460,31
Gesamt	22386,29	19980,90	21492,56	19111,10

Tabelle A.21.: Betriebs- und Produktionskosten* der betrachteten Prozesse zur Formaldehyd-Produktion. Bestimmt nach den Gleichungen (8.29) - (8.33) und den Tabellen 8.4 und A.19.

Position	Kosten / $10^3 \text{ €} \cdot \text{a}^{-1}$, bzw. */ $\text{€} \cdot \text{t}^{-1} \text{CH}_2\text{O}$			
	RF	M1	M2	M3
Fixkosten				
Gehälter Anlagenführer	1000	1000	1000	1000
Gehälter Vorgesetzte	250	250	250	250
Direkte Geschäftskosten	625	625	625	625
Wartungskosten	479,71	428,16	460,56	409,52
Steuern, Versicherungen	223,86	199,81	214,93	191,11
Miete, Pacht	223,86	199,81	214,93	191,11
Allgemeine Geschäftskosten	1218,75	1218,75	1218,75	1218,75
Umweltausgaben	223,86	199,81	214,93	191,11
Variable Kosten				
Methanol	18923,73	18923,73	18923,73	18923,73
Wasser	27,03	27,03	27,03	-
Sauerstoff	-	1430,39	1430,39	1430,39
Katalysator	1626,27	1032,42	1389,15	1268,49
Brennstoff	-466,25	-478,62	-470,82	-464,29
ROI	2238,63	1998,09	2149,26	1968,58
<hr/>				
Gesamt ($t \leq 10 \text{ a}$)	26549,46	27054,39	27647,82	27173,08
Gesamt ($t > 10 \text{ a}$)	24355,83	25056,30	25498,57	25261,97
Produktion* ($t \leq 10 \text{ a}$)	295	300	307	302
Produktion* ($t > 10 \text{ a}$)	270	278	283	280

A.4.3. Simulation, Dimensionierung und wirtschaftliche Bewertung der Prozesse zur Wasserstoffgewinnung

Übersicht der zur Auslegung der PSA verwendeten Parameter der Sips-Isotherme

Die Auslegung der PSA erfolgte auf Basis der Sips-Isotherme (Gleichung (A.41)).

$$q_i = \frac{q_{i,\max} \cdot (b \cdot p_i)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b \cdot p_i)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{A.41})$$

Veröffentlichte Zahlenwerte der Parameter $q_{i,\max}$, b und n für die Adsorption von CO_2 und H_2O an Aktivkohle und CO und N_2 an Zeolithen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Für Fälle mit mehreren vorhandenen Parametersätzen wurde die massenspezifische Adsorptionskapazität individuell berechnet und für nachfolgende Berechnungen ein Mittelwert gebildet.

Tabelle A.22.: Verwendete Parameter der Sips-Isotherme zur Beschreibung der Adsorption von CO_2 und H_2O an Aktivkohle und CO und N_2 an Zeolithen.

Komponente	$q_{i,\max}$ / mol·kg ⁻¹	b / bar ⁻¹	n / -	Quelle
CO ₂	5,0	0,758	1,39	[175]
	10,3	0,177	1,31	[176]
	15,7	0,108	1,23	[176]
	8,4	0,392	1,31	[177]
	8,1	0,257	1,29	[177]
H ₂ O	20,0	35,6	0,47	[175]
CO	4,7	0,260	2,02	[177]
	4,3	0,218	1,90	[177]
	4,0	0,230	1,24	[170]
	3,7	0,178	1,18	[170]
N ₂	3,0	0,082	1,01	[178]
	2,5	0,085	0,97	[178]
	3,2	0,170	1,41	[177]
	3,2	0,147	1,30	[177]
	3,4	0,105	2,06	[170]
	3,2	0,080	1,75	[170]

Kenngößen der Membranmaterialien**Tabelle A.23.:** Kenngößen der zur Simulation der Stofftrennung an Membranen ausgewählten Materialien.

Bezeichnung	Permeabilität	Selektivität		Dicke
	$\varphi / \text{mol} \cdot (\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$	$s / \mu\text{m}$
H ₂ -Mem.	1,67E-14 [188]	3,9 [188]	–	50 [169]
CO ₂ -Mem.-HD	4,34E-13 [153, 156]	–	87 [153, 156]	25 [153]
CO ₂ -Mem.-ND	1,17E-12 [154–156]	–	200 [154–156]	25 [155, 156]

Massenspezifische Adsorptionskapazitäten der betrachteten Adsorptionsverfahren**Tabelle A.24.:** Nach Gleichung (8.11) und Tabelle A.22 bestimmte massenspezifische Adsorptionskapazitäten der Adsorbentien (AK: Aktivkohle, Z: Zeolith) für die betrachteten PSA-Systeme [170, 175–177].

Verschaltung	Adsorbens	$q_i / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$			
		CO ₂	H ₂ O	N ₂	CO
RF + PSA	AK	1,959	19,974	-	-
	Z	-	-	1,877	0,252
M1 + PSA	AK	4,008	19,999	-	-
	Z	-	-	-	0,520
M2 + CO ₂ -Mem.-HD + PSA	AK	4,646	-	-	-
M2 + CO ₂ -Mem.-ND + PSA	AK	4,640	-	-	-
M3 + CO ₂ -Mem.-HD + PSA	AK	5,449	-	-	-
M3 + CO ₂ -Mem.-ND + PSA	AK	5,444	-	-	-

Reinheiten der Wasserstoffprodukte nach H₂-selektiven Membrantrennungen

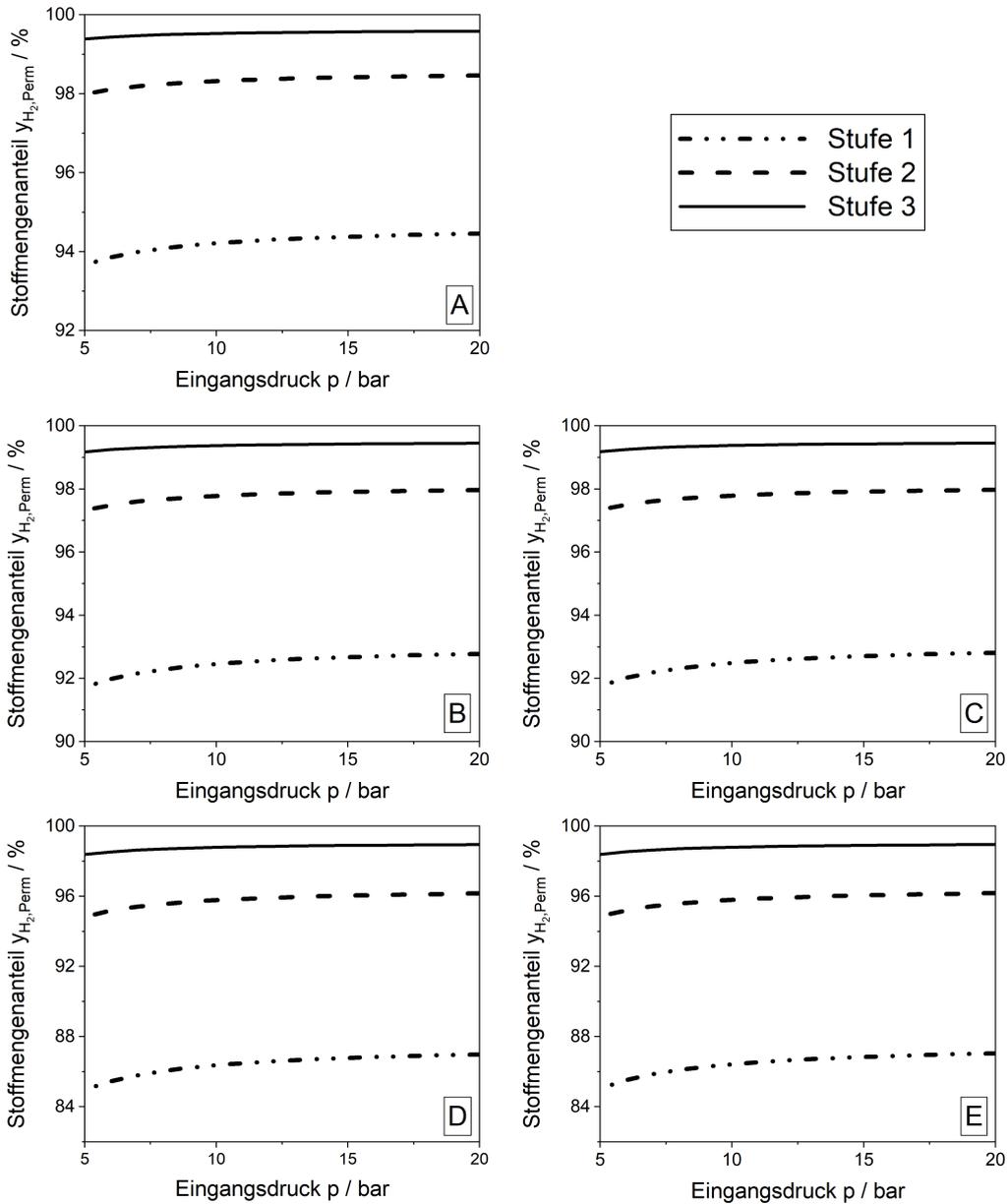


Abbildung A.47.: Stoffmengenanteil an Wasserstoff im Permeat als Funktion des Eingangsdrucks für eine 3-stufige, H₂-selektive Behandlung des Abgases der folgenden Verschaltungen. A: M1, B: M2 + CO₂-Mem.-HD, C: M2 + CO₂-Mem.-ND, D: M3 + CO₂-Mem.-HD, E: M3 + CO₂-Mem.-ND.

Membranflächen als Funktion des Eingangsdrucks für H₂-selektive Membrantrennungen

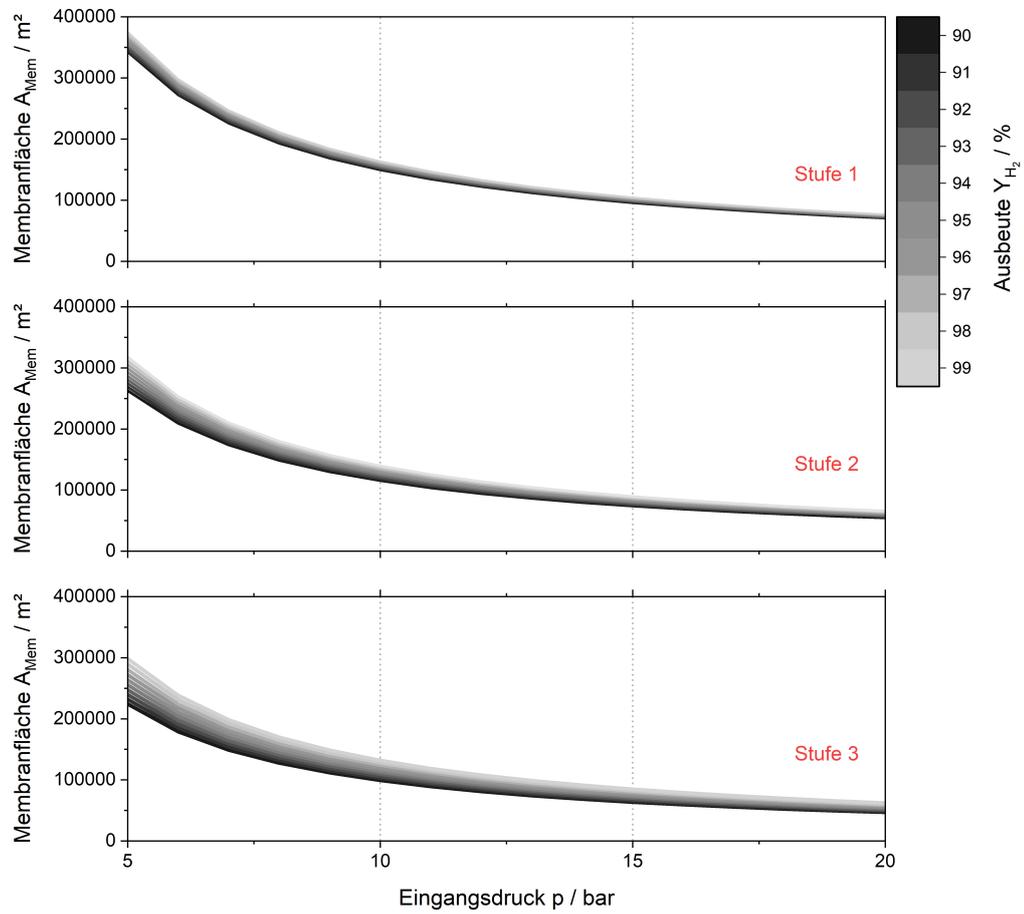


Abbildung A.48.: Für verschiedene Wasserstoffausbeuten benötigte Membranflächen als Funktion des Eingangsdrucks für eine 3-stufige, H₂-selektive Behandlung des Abgases aus M1.

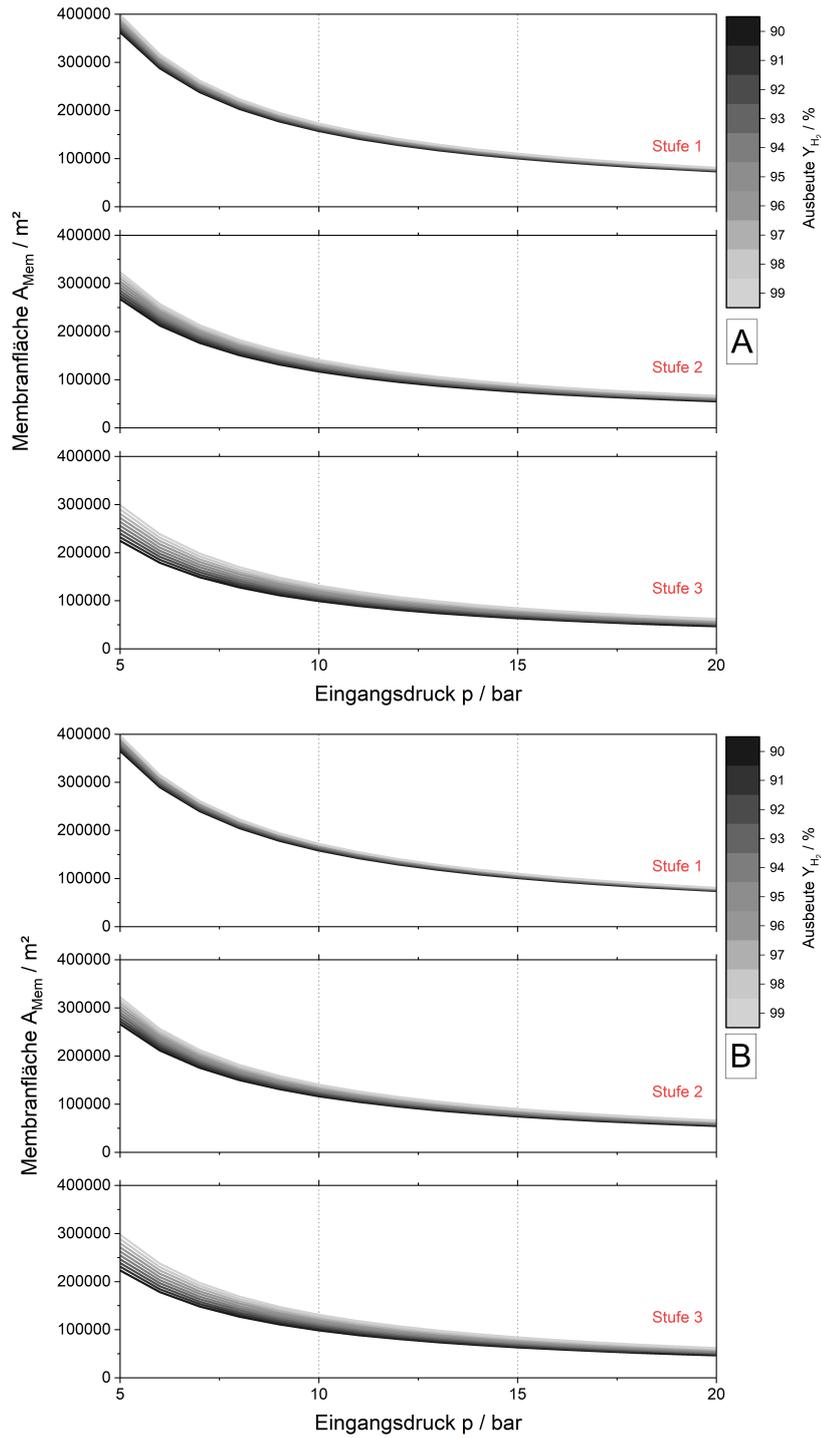


Abbildung A.49.: Für verschiedene Wasserstoffausbeuten benötigte Membranflächen als Funktion des Eingangsdrucks für eine 3-stufige, H_2 -selektive Behandlung des Abgases aus M2 nach Vorbehandlung mit einer CO_2 -selektiven Membran (A: ND, B: HD).

A. Anhänge

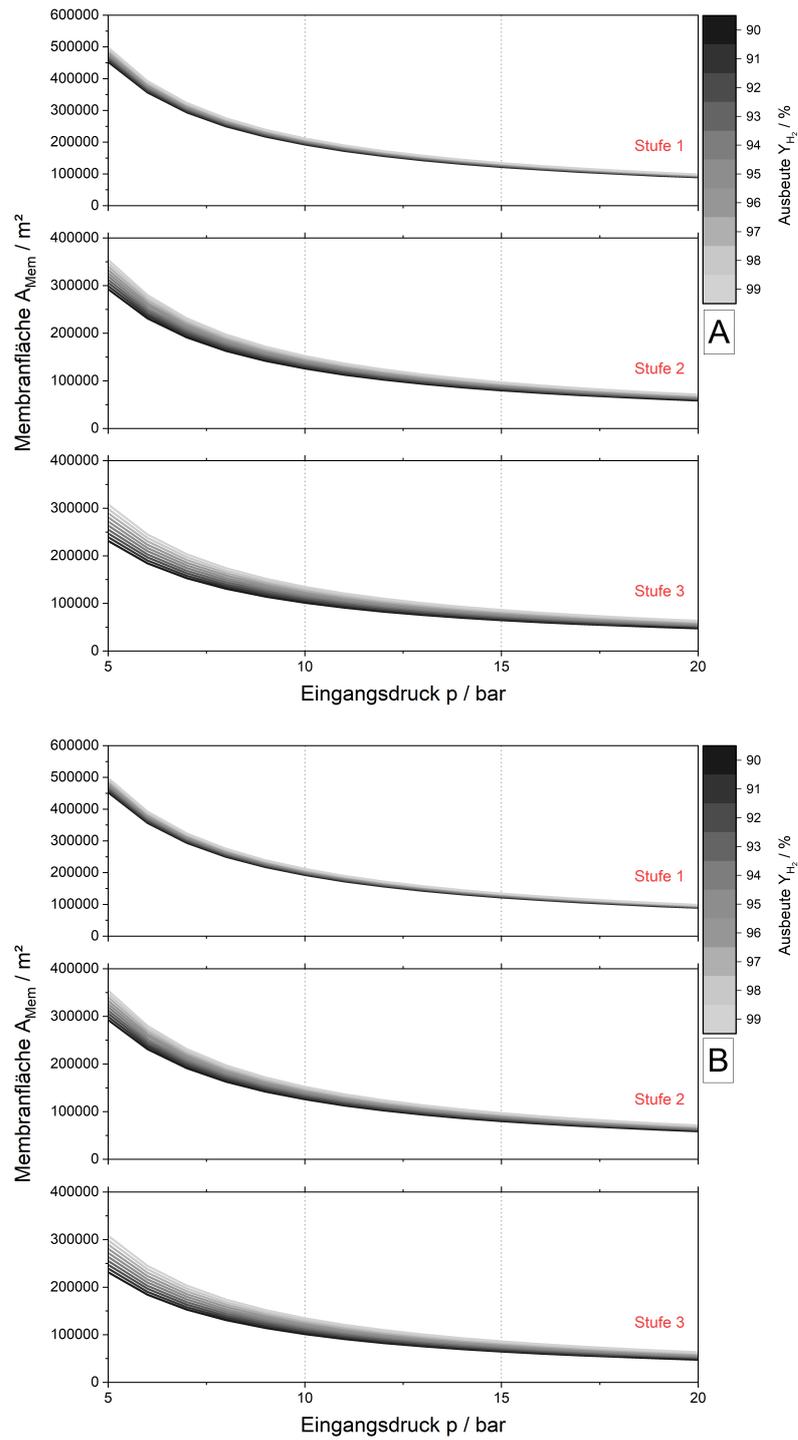


Abbildung A.50.: Für verschiedene Wasserstoffausbeuten benötigte Membranflächen als Funktion des Eingangsdrucks für eine 3-stufige, H₂-selektive Behandlung des Abgases aus M3 nach Vorbehandlung mit einer CO₂-selektiven Membran (A: ND, B: HD).

Dimensionierung der für die Gasseparation verwendeten Verdichter

Zur Dimensionierung der verwendeten Verdichter ist die benötigte Leistung als Kennwert ausreichend. Die verrichtete Arbeit wurde mit Hilfe von Aspen Plus[®] bestimmt (vergleiche Kapitel 8.2.1) und ist für alle betrachteten Verfahrensvarianten in Tabelle A.25 dargestellt.

Tabelle A.25.: Leistungen der Verdichter in den Prozessen zur Abgasaufbereitung. Zur Nomenklatur siehe unterhalb von Tabelle A.28.

Verdichter	Leistung P /kW								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
1	4,44	1,14	0,90	0,91	0,91	2,20	2,20	1,52	3,64
2	-	-	0,73	0,39	0,39	0,05	0,05	0,46	0,06
3	-	-	0,64	-	0,74	-	-	-	-
4	-	-	-	-	0,64	-	0,64	-	-

Einfluss der Kolonnenanzahl auf die Dimensionierung und wirtschaftliche Bewertung der PSA-Systeme

Für die Abgasaufbereitung im Referenzfall wurden PSA-Systeme mit bis zu zwölf Kolonnen vorgesehen. Der Einfluss der Kolonnenanzahl auf die Auslegung der Apparate und wirtschaftliche Kenngrößen wurde ermittelt. Tabelle A.26 fasst die Ergebnisse der Dimensionierung zusammen. Wie erwartet, nimmt die pro Kolonne benötigte Menge an Adsorbentien ab. Entsprechend sinkt auch die Größe der Einzelkolonnen. In Abbildung A.51 sind die im Rahmen der wirtschaftlichen Bewertung ermittelten Apparatelkosten als Funktion der Kolonnenanzahl dargestellt. Da sich der Betriebsdruck mit steigender Anzahl der Adsorptionsbehälter nicht verändert, bleiben die zur Verdichtung benötigte Leistung und damit die anfallenden Kosten für den Verdichter konstant. Die Kosten pro Behälter sinken für Systeme mit größerer Kolonnenanzahl. Trotzdem nimmt die Summe der Apparatelkosten, welche für die Behälter aufgewendet werden müssen, mit steigender Anzahl zu. Entsprechend der in Kapitel 8.2.3 vorgestellten Kostenfunktionen werden auch Beiträge berücksichtigt, welche unabhängig von der Behältergröße skalieren, so dass eine größere Anzahl zwar zu sinkenden Kosten des Einzelbehälters führt, die Gesamtkosten aber nicht zwangsläufig zurückgehen. Da sowohl die Verdichterleistung als auch die Gesamtmenge der benötigten Adsorbentien konstant sind, sind die variablen Betriebskosten von der Anzahl der angewandten Kolonnen unabhängig. Die fixen Betriebskosten wurden vereinfachend als fester prozentualer Anteil (siehe Kapitel 8.2.3) an den Gesamtinvestitionskosten festgelegt und sind somit ebenfalls für ein System mit möglichst kleiner Kolonnenanzahl minimal. Weiterhin wurde angenommen, dass eine Ausbeute

A. Anhänge

an Wasserstoff von 85 % unabhängig von der Anzahl der Kolonnen erreicht werden kann. Effekte der Kolonnenanzahl auf die erzielbare Produktmenge wurden in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt, könnten sich aber je nach konkretem Anwendungsfall auswirken. Da die Investitions- und Betriebskosten in der durchgeführten Betrachtung für PSA-Systeme mit vier Kolonnen am geringsten ausfallen, wurden alle in dieser Arbeit diskutierten Verschaltungen mit Druckwechseladsorptionen ausschließlich in dieser Konfiguration betrachtet.

Tabelle A.26.: Ergebnisse der Dimensionierung der PSA-Systeme zur Aufbereitung des Abgases von RF (AK: Aktivkohle, Z: Zeolith).

Kolonnenanzahl	m_{AK}/kg	m_Z/kg	$V_{\text{Ads,Schütt}}/\text{m}^3$	$V_{\text{Ads}}/\text{m}^3$	m_B/kg
4	1092	21616	33,2	83,0	56,0
6	728	14411	22,1	55,3	38,5
8	546	10808	16,6	41,5	28,2
10	437	8647	13,3	33,2	21,2
12	364	7205	11,1	27,7	18,8

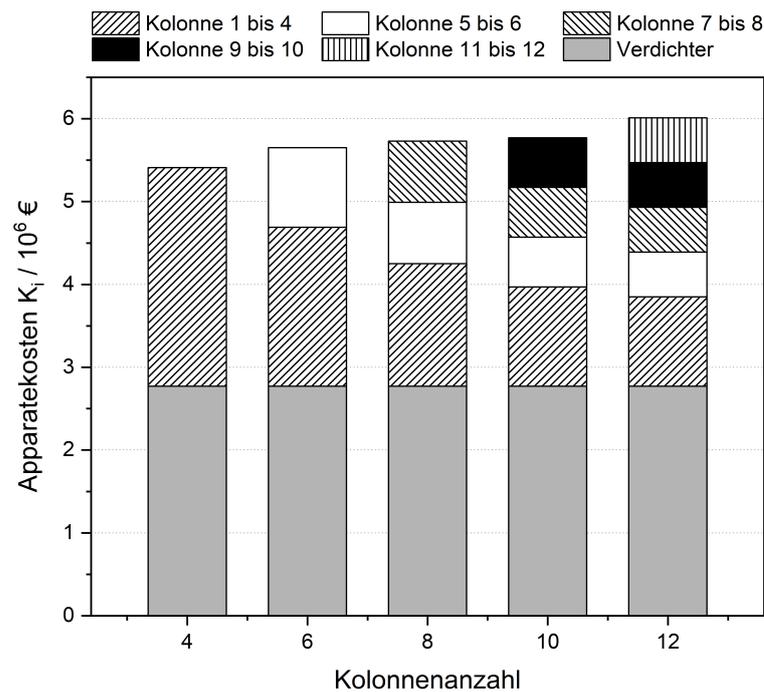


Abbildung A.51.: Apparatekosten der PSA-Systeme zur Aufbereitung des Abgases aus RF.

Einfluss von Ausbeute und Eingangsdruck auf die Apparatekosten von H₂-selektiven Membrantrennungen.

Die Ausbeute an Wasserstoff wurde für H₂-selektive Membrantrennungen in einem Bereich von 90 bis 99 % und der Einspeisedruck zwischen 5 und 20 bar variiert (vergleiche Kapitel 8.2.1). Abbildung A.52 stellt die Apparatekosten als Funktion der Ausbeute und des Eingangsdrucks für eine dreistufige Behandlung des Abgases aus M1 grafisch dar.

Mit zunehmender Ausbeute steigen die Kosten für Gehäuse und damit die Apparatekosten insgesamt geringfügig an. Dies lässt sich auf die zur Erzielung höherer Ausbeuten notwendige Vergrößerung der Membranfläche zurückführen. Der Einspeisedruck (20 bar) und damit die notwendigen Ausgaben zur Beschaffung der Verdichter bleiben in diesem Fall konstant. Mit zunehmender Stufenanzahl sinken die Apparatekosten für die Gehäuse und die Verdichter entsprechend des abnehmenden Gesamtvolumenstroms. Die Summe der Apparatekosten sinkt mit steigendem Druck, obwohl erwartungsgemäß eine Erhöhung der notwendigen Ausgaben für die Verdichter zu beobachten ist. Eine Erhöhung des Eingangsdrucks hat eine starke Verringerung der zur Stofftrennung benötigten Membranfläche zur Folge, so dass die Einsparungen durch die entsprechend kleiner ausfallenden Gehäuse die gestiegenen Aufwendungen für die Verdichter überkompensieren. Eine optimale Konfiguration zur Aufbereitung des Absorberabgases von M1 mittels H₂-selektiven Membranen ergibt sich somit für einen Druck von 20 bar und einer Ausbeute an Wasserstoff von 90 %. Die Summe der Apparatekosten ist in diesem Fall innerhalb des betrachteten Rahmens minimal und beträgt $5,87 \cdot 10^6$ €. Diese Betriebsparameter sollen daher im weiteren Verlauf der wirtschaftlichen Bewertung für alle vergleichbaren Membranverfahren gewählt werden.

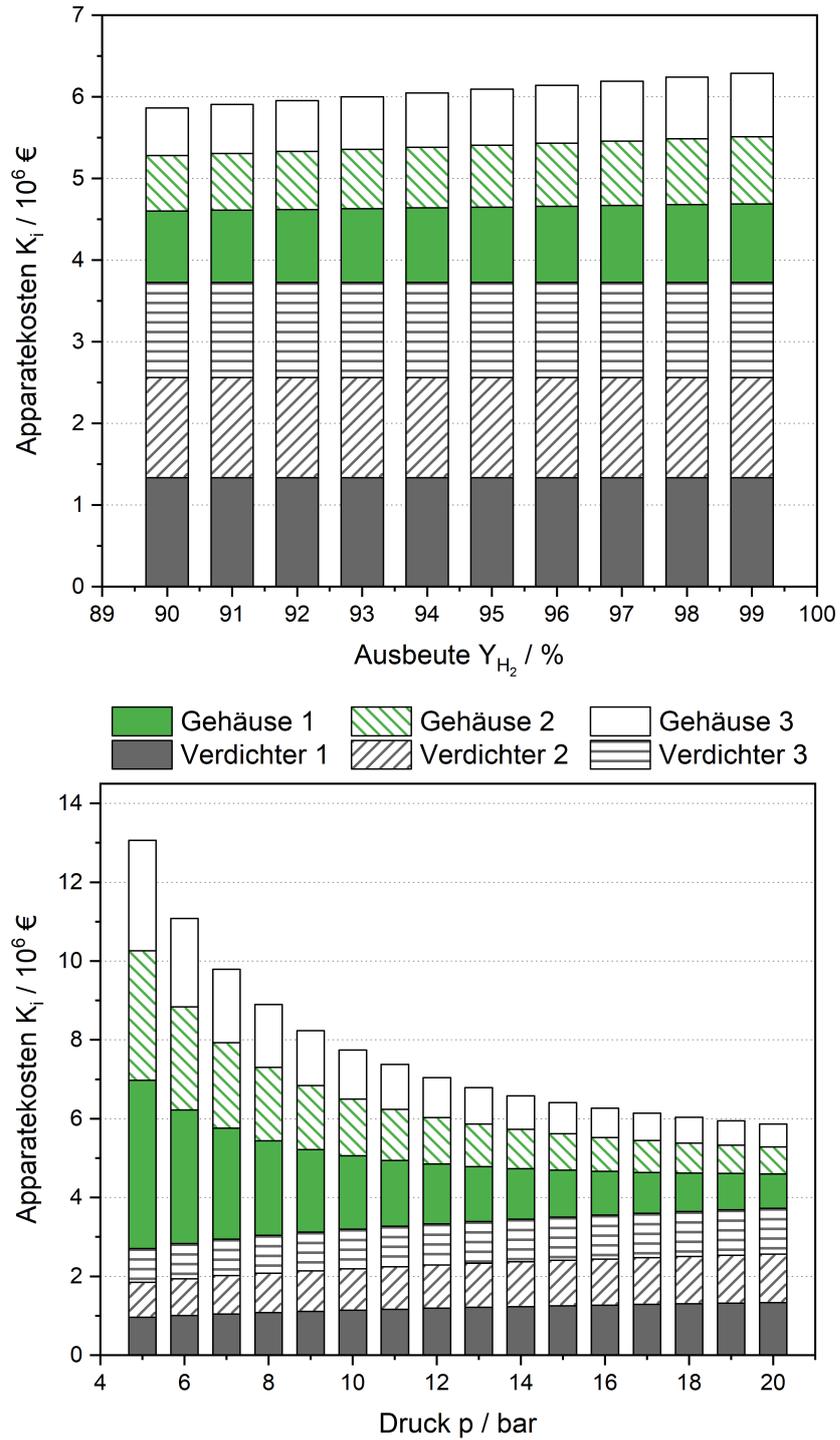


Abbildung A.52.: Apparatekosten als Funktion der Ausbeute und des Eingangsdrucks für die Aufbereitung des Abgases aus M1 mit einer dreistufigen, H_2 -selektiven Membrantrennung.

Ergebnisse der wirtschaftlichen Bewertung der Prozesse zur Wasserstoffgewinnung

Tabelle A.27.: Apparate- und Gesamtinvestitionskosten der betrachteten Prozesse zur Wasserstoffgewinnung. Bestimmt nach den Gleichungen (8.26) - (8.28), Tabelle A.25 und Abbildung A.48, A.49 und A.50.

Anlagenteil	Investitionskosten / 10 ⁶ €								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Verdichter									
1	2,77	1,47	1,33	1,34	1,34	1,97	1,97	1,66	2,50
2	-	-	1,23	0,98	0,98	0,60	0,60	1,03	0,62
3	-	-	1,17	-	1,23	-	1,23	-	-
4	-	-	-	-	1,17	-	1,17	-	-
Kolonne									
1	0,66	0,07	-	0,06	-	0,06	-	0,07	0,07
2	0,66	0,07	-	0,06	-	0,06	-	0,07	0,07
3	0,66	0,07	-	0,06	-	0,06	-	0,07	0,07
4	0,66	0,07	-	0,06	-	0,06	-	0,07	0,07
Gehäuse									
H ₂ -Mem. 1	-	-	0,87	-	0,92	-	0,92	-	-
H ₂ -Mem. 2	-	-	0,68	-	0,69	-	0,68	-	-
H ₂ -Mem. 3	-	-	0,59	-	0,58	-	0,58	-	-
CO ₂ -Mem.	-	-	-	0,07	0,07	0,08	0,08	0,11	0,13
Summe	5,40	1,74	5,87	2,62	6,98	2,88	7,23	3,10	3,55
ISBL	28,18	9,05	30,58	13,66	36,37	15,03	37,67	16,15	18,49
OSBL	11,27	3,62	12,23	5,46	14,55	6,01	15,07	6,46	7,40
Gesamt	39,45	12,66	42,81	19,12	50,92	21,04	52,74	22,61	25,89

A. Anhänge

Tabelle A.28.: Betriebs- und Produktionskosten* der betrachteten Prozesse zur Wasserstoffgewinnung. Bestimmt nach den Gleichungen (8.29) - (8.33) und den Tabellen 8.4 und A.19.

Position	Kosten / $10^3 \text{ €} \cdot \text{a}^{-1}$, bzw. */ $\text{€} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2$								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Verdichter									
1	2131,2	548,4	433,4	439,1	439,1	1058,2	1058,2	730,97	1748,66
2	-	-	1351,9	185,6	185,6	25,7	25,7	220,3	308,80
3	-	-	308,0	-	356,4	-	354,8	-	-
4	-	-	-	-	309,2	-	307,8	-	-
Adsorbenzien	191,6	2,4	-	0,6	-	0,6	-	0,9	0,9
Membranmaterial									
H ₂ -Mem. 1	-	-	699,1	-	735,8	-	733,2	-	-
H ₂ -Mem. 2	-	-	543,3	-	549,6	-	547,3	-	-
H ₂ -Mem. 3	-	-	468,3	-	467,6	-	465,5	-	-
CO ₂ -Mem.	-	-	-	53,9	53,9	61,3	61,3	160,4	158,2
ROI	3945,3	1266,5	4281,5	1912,1	5092,1	2103,6	5274,2	2260,5	2588,79
Fixkosten	1972,7	633,3	2140,8	956,1	2546,0	1051,8	2637,1	1130,3	1294,4
Betrieb (t ≤ 10 a)	8240,9	2450,6	9226,3	3547,3	10735,2	4301,1	11465,1	4428,0	5765,1
Betrieb (t > 10 a)	4295,5	1184,1	4944,8	1635,2	5643,2	2197,5	6190,8	2167,5	3176,3
Produktion* (t ≤ 10 a)	4,2	1,3	5,5	1,8	6,4	2,2	6,9	2,3	3,0
Produktion* (t > 10 a)	2,2	0,6	2,9	0,8	3,4	1,1	3,7	1,1	1,6

Nomenklatur für die Tabellen A.25, A.27 und A.28:

- P1: RF+PSA
- P2: M1+PSA
- P3: M1+H₂-Mem.
- P4: M2+CO₂-Mem.-ND+PSA
- P5: M2+CO₂-Mem.-ND+H₂-Mem.
- P6: M2+CO₂-Mem.-HD+PSA
- P7: M2+CO₂-Mem.-HD+H₂-Mem.
- P8: M3+CO₂-Mem.-ND+PSA
- P9: M3+CO₂-Mem.-HD+PSA

B. Abbildungsverzeichnis

2.1. Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Silberverfahrens.	5
2.2. Schematischer Aufbau von Reaktor und Katalysatorschüttung im Silberverfahren.	7
2.3. Schematische Darstellung des dynamischen Gleichgewichts bei der Interaktion von Sauerstoff mit Silber.	10
3.1. R&I-Fliessbild der Anlage zur oxidativen Methanol-Dehydrierung. . .	16
3.2. Schematischer Aufbau des Festbettreaktors.	17
4.1. Stoffmengenanteil als Funktion der Reaktionstemperatur bei Bedingungen des thermischen Zerfalls und der Oxidation von Methanol in der Gasphase.	23
4.2. Arrhenius-Auftragungen basierend auf den aus experimentellen Daten bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.	26
4.3. Experimentell bestimmte und berechnete Stoffmengenanteile als Funktion der Temperatur.	28
4.4. Vergleich der homogenen Gasphasen- und der katalysierten Reaktion.	29
5.1. Umsätze, Selektivitäten oder Ausbeuten als Funktion der Temperatur, der Partikelgröße und der Katalysatorbelastung.	33
5.2. Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Raumgeschwindigkeit.	36
5.3. Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten in Abhängigkeit des molaren Eduktverhältnisses.	37
5.4. Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Standzeit.	39
5.5. Modifizierte Wasserstoff-Selektivität in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Methanol zu Sauerstoff.	41
5.6. Modifizierte Wasserstoff-Selektivität in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung.	43
6.1. Grafische Bestimmung des pH-Werts am PZC des Trägermaterials.	50
6.2. STEM-HAADF-Aufnahmen der geträgerten Katalysatoren.	54
6.3. Partikelgrößenverteilung der geträgerten Katalysatoren.	55
6.4. Röntgendiffraktogramme der geträgerten Katalysatoren.	57
6.5. Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten als Funktion der Reaktionstemperatur für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	59
6.6. Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten als Funktion des Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff für Ag/SiO ₂ -Katalysatoren.	61

B. Abbildungsverzeichnis

6.7. Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten als Funktion des Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff für Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	62
6.8. Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Katalysatorbelastung für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	64
6.9. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	66
6.10. Modifizierte Wasserstoff-Selektivität als Funktion des molaren Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	68
6.11. Modifizierte Wasserstoff-Selektivität als Funktion der Katalysatorbelastung für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	71
7.1. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur am P25- und am Rutil-Katalysator.	78
7.2. Umsätze und Ausbeuten bei Variation der modifizierten Verweilzeit am P25-Katalysator.	79
7.3. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit des molaren Eduktverhältnisses für den P25- und den Rutil-Katalysator.	80
7.4. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- und den Rutil-Katalysator.	82
7.5. Spezifische Oberflächen und Stoffmengenanteile an Anatas des P25-Katalysators in Abhängigkeit der Standzeit.	85
7.6. Massenanteile an Kohlenstoff in Abhängigkeit der Standzeit für P25 und Rutil.	88
7.7. Umsätze, Selektivitäten, Ausbeuten und Stoffmengenströme in Regenerationsexperimenten an P25.	91
7.8. Zersetzung von Titanhydrid sowie temperaturabhängige Aktivitäten an vorbehandeltem Titanhydrid.	95
7.9. Röntgendiffraktogramme von TiH ₂ sowie der Katalysatoren nach der Reaktion.	97
7.10. Thermogramme des Rohmaterials sowie der Ti _x O _y -Katalysatoren nach der Reaktion.	99
8.1. Gesamtfießbild der Prozesssimulation der Formaldehyd-Produktion für den Referenzfall.	112
8.2. Schematische Darstellung einer Einzelkolonne zur Adsorption.	115
8.3. Sankey-Diagramme zur Darstellung der Gesamtwärmebilanzen der betrachteten Prozesse.	125
8.4. Molare Zusammensetzungen des Abgases der Absorptionskolonne für die betrachteten Prozesse.	126
8.5. Behältergewichte des Reaktors und des Absorbers sowie Austauschflächen der Wärmeübertrager für die betrachteten Prozesse.	129
8.6. Schematische Darstellung möglicher hybrider Aufbereitungsprozesse des Abgases der Modifikationen 2 und 3.	133

8.7. Gesamtinvestitions- und Gesamtbetriebskosten während der Refinanzierungsphase für die Prozesse zur Formaldehyd-Herstellung.	135
8.8. Kumulierte Einnahmen und Ausgaben als Funktion der Betriebsdauer für die Prozesse zur Formaldehyd-Herstellung.	137
8.9. Gesamtinvestitions- und Gesamtbetriebskosten während der Refinanzierungsphase für die Prozesse zur Wasserstoffgewinnung.	138
8.10. Kumulierte Einnahmen und Ausgaben als Funktion der Betriebsdauer für die Prozesse zur Wasserstoffgewinnung.	142
8.11. Kumulierte Einnahmen und Ausgaben als Funktion der Betriebsdauer für Prozesse zur kombinierten Produktion von Formaldehyd und Wasserstoff.	144
A.1. Ternärdiagramm mit Flammbereich für Gemische aus Stickstoff, Sauerstoff und Methanol.	156
A.2. Gemessene Temperaturprofile im Schüttungsreaktor.	157
A.3. Fließschema der verwendeten Analytik.	158
A.4. Kalibrierfunktionen der Analytik.	159
A.5. Simulierte Blindumsätze in Abhängigkeit verschiedener experimenteller Parameter.	163
A.6. Simulierte thermodynamische Gleichgewichtsumsätze.	166
A.7. Stoffmengenströme als Funktion der Laufzeit in Reproduktionsexperimenten.	169
A.8. Stoffbilanzen als Funktion der Laufzeit in Reproduktionsexperimenten.	171
A.9. Untersuchung externer Stofftransportlimitierungen am polykristallinen Silberkatalysator.	172
A.10. Untersuchung externer Stofftransportlimitierungen an geträgerten Katalysatoren.	173
A.11. Untersuchung externer und interner Stofftransportlimitierungen am TiO ₂ -P25-Katalysator.	174
A.12. Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Reaktionstemperatur. .	175
A.13. Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Standzeit.	176
A.14. Modifizierte Wasserstoff-Selektivität in Abhängigkeit des molaren Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses.	177
A.15. Modifizierte Wasserstoff-Selektivität in Abhängigkeit der Katalysator-Belastung.	178
A.16. Umsätze oder Ausbeuten als Funktion der modifizierten Verweilzeit für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	179
A.17. Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Reaktionstemperatur für Ag/SiO ₂ -Katalysatoren.	180
A.18. Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Reaktionstemperatur für Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	181
A.19. Umgesetzte Stoffmengenströme als Funktion des molaren Eduktverhältnisses für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	182

B. Abbildungsverzeichnis

A.20. Modifizierte Stoffmengenströme an Wasserstoff als Funktion des molaren Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	183
A.21. Stoffmengenströme an Wasser und Kohlendioxid als Funktion des molaren Verhältnisses von Methanol und Sauerstoff für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	184
A.22. Methanol-Umsätze und modifizierte Formaldehyd-Ausbeuten als Funktion der Katalysatorbelastung für die geträgerten Katalysatoren. . .	185
A.23. Modifizierte Wasserstoff-Selektivität und Methanol-Umsatz als Funktion des Massenanteils an Aktivmetall für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	186
A.24. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für Ag/SiO ₂ - und Cu/SiO ₂ -Katalysatoren.	187
A.25. Formaldehyd-Ausbeuten in Abhängigkeit des molaren Eduktverhältnisses für P25- und Rutil-Katalysatoren.	188
A.26. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- und den Rutil-Katalysator bei 500 °C.	189
A.27. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- und den Rutil-Katalysator bei 550 °C.	190
A.28. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- und den Rutil-Katalysator bei 600 °C.	191
A.29. Formaldehyd-Ausbeuten in Abhängigkeit der Standzeit für den P25- und den Rutil-Katalysator.	192
A.30. Stoffmengenanteile in Abhängigkeit der Standzeit für die nicht-oxidative Reaktion von Methanol an P25 und Rutil.	193
A.31. Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten in Regenerationsexperimenten an P25.	194
A.32. Umsätze, Selektivitäten, Ausbeuten und Stoffmengenströme bei zyklischer Behandlung von Rutil in sauerstoffhaltigen Atmosphären. . .	195
A.33. Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten bei zyklischer Behandlung von Rutil in stickstoffhaltigen Atmosphären.	196
A.34. Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Standzeit am Ti _x O _y -Katalysator	197
A.35. SEM-Aufnahmen des polykristallinen Silberkatalysators.	198
A.36. STEM-Aufnahmen der geträgerten Katalysatoren.	199
A.37. Thermogramme von P25 nach Reaktion bei 500 °C und 550 °C. . . .	200
A.38. Thermogramme von P25 nach Reaktion bei 600 °C.	201
A.39. Thermogramme von Rutil nach Reaktion bei 500 °C und 550 °C. . .	202
A.40. Thermogramme von Rutil nach Reaktion bei 600 °C.	203
A.41. Thermogramme von P25 nach Regenerationsversuchen.	204
A.42. Thermogramme der Ti _x O _y -Katalysatoren nach der Reaktion mit Stickstoff als Trägergas.	204
A.43. Fließbild des simulierten Prozesses RF.	211
A.44. Fließbild des simulierten Prozesses M1.	212

A.45.Fließbild des simulierten Prozesses M2.	213
A.46.Fließbild des simulierten Prozesses M3.	214
A.47.Stoffmengenanteil an Wasserstoff im Permeat als Funktion des Eingangsdrucks für eine 3-stufige, H ₂ -selektive Membrantrennung des Abgases.	227
A.48.Benötigte Membranflächen als Funktion des Eingangsdrucks für eine 3-stufige, H ₂ -selektive Behandlung des Abgases aus M1.	228
A.49.Benötigte Membranflächen als Funktion des Eingangsdrucks für eine 3-stufige, H ₂ -selektive Behandlung des Abgases aus M2 nach Vorbehandlung mit einer CO ₂ -selektiven Membran.	229
A.50.Benötigte Membranflächen als Funktion des Eingangsdrucks für eine 3-stufige, H ₂ -selektive Behandlung des Abgases aus M3 nach Vorbehandlung mit einer CO ₂ -selektiven Membran.	230
A.51.Apparatekosten der PSA-Systeme zur Aufbereitung des Abgases aus RF.	232
A.52.Apparatekosten als Funktion der Ausbeute und des Eingangsdrucks für die Aufbereitung des Abgases aus M1 mit einer dreistufigen, H ₂ -selektiven Membrantrennung.	234

C. Tabellenverzeichnis

2.1. Eingangszusammensetzung am Reaktor für verschiedene Fahrweisen des Silberverfahrens.	6
4.1. Mittels linearer Regression aus Arrhenius-Auftragungen bestimmte Koeffizienten.	27
6.1. Zusammenfassung der hergestellten Katalysatoren, zusammen mit <i>CSA</i> , Adsorptionsdichten und Massenanteilen an Metall.	52
7.1. Verwendete Korngrößenfraktionen des P25-Katalysators.	76
7.2. Ergebnisse der Elementaranalyse des während der Reaktion an P25- und Rutil-Katalysatoren abgeschiedenen Feststoffes.	87
7.3. Absolute Stoffmengen an abgeschiedenem Kohlenstoff an P25- und Rutil-Katalysatoren.	89
7.4. Ergebnisse der Charakterisierung von P25 nach den Regenerationsexperimenten.	92
7.5. Phasenanteile des Ti_xO_y -Katalysators nach der Reaktion.	96
7.6. Von TiH_2 - und Ti_xO_y -Systemen während der thermogravimetrischen Analysen aufgenommene Sauerstoffmengen.	100
8.1. Festgelegte Eingangsströme für die Prozesssimulation.	111
8.2. Typische Wertebereiche des Wärmeübergangskoeffizienten für verschiedene Wärmeübertrager und Fluide	117
8.3. Parameter der Kostenfunktionen für die angewandten Komponenten.	121
8.4. Berücksichtigte jährliche Fixkosten zur Berechnung der Produktionskosten des Wasserballastverfahrens.	123
8.5. Berücksichtigte Kombinationen von Prozessen für die Formaldehyd-Herstellung und Wasserstoffgewinnung.	130
8.6. Ergebnisse der Dimensionierung der PSA-Systeme	131
8.7. Ausbeuten, Produktionskapazitäten und Produktionskosten für die Prozesse zur Wasserstoffgewinnung.	140
A.1. Übersicht der verwendeten Materialien.	153
A.2. Bestimmte Mittelwerte und Standardabweichungen für die Dosierung von Gasgemischen.	168
A.3. Mittelwerte und mittlere Fehler der Bilanzen in Reproduktionsexperimenten.	170

C. Tabellenverzeichnis

A.4. Minimale Wandstärken von Druckbehältern für unterschiedliche Durchmesser nach ASME-Standard.	206
A.5. Bestimmte Wandstärken der dimensionierten Behälter nach ASME-Standard.	206
A.6. Für die Simulation der Formaldehyd-Produktion verwendete Prozessparameter.	207
A.7. Übersicht der für die Simulationen berücksichtigten Prozesskomponenten und Modelle.	208
A.8. Für das gewählte Reaktionssystem festgelegte Stoffmengenströme der Komponenten.	210
A.9. Simulationsergebnisse der Stoffströme (RF).	215
A.10. Simulationsergebnisse der Stoffströme (M1).	215
A.11. Simulationsergebnisse der Stoffströme (M2).	216
A.12. Simulationsergebnisse der Stoffströme (M3).	216
A.13. Simulationsergebnisse der Wärmeströme.	217
A.14. Am Absorber abgeführte Wärmeströme.	217
A.15. Ergebnisse der Dimensionierung der Prozesse zur Produktion von Formaldehyd.	218
A.16. Vergleich der wesentlichen Simulationsergebnisse des Absorbers in der Gesamt- und Einzelsimulation.	220
A.17. Bestimmte Wärmeübergangskoeffizienten der Wärmeübertrager des Absorbers.	221
A.18. Ergebnisse der Dimensionierung und Wirtschaftlichkeitsrechnung für die Zwischenkühlung am Absorber des Referenzfalls.	221
A.19. Preise aller berücksichtigten Stoffe und Materialien.	222
A.20. Apparate- und Gesamtinvestitionskosten der betrachteten Prozesse zur Formaldehyd-Produktion.	223
A.21. Betriebs- und Produktionskosten der betrachteten Prozesse zur Produktion von Formaldehyd.	224
A.22. Verwendete Parameter der Sips-Isotherme zur Beschreibung der Adsorptionsprozesse.	225
A.23. Kenngrößen der zur Simulation der Stofftrennung an Membranen ausgewählten Materialien.	226
A.24. Bestimmte massenspezifische Adsorptionskapazitäten der Adsorbentien.	226
A.25. Leistungen der Verdichter in den Prozessen zur Abgasaufbereitung.	231
A.26. Ergebnisse der Dimensionierung der PSA-Systeme zur Aufbereitung des Abgases von RF.	232
A.27. Apparate- und Gesamtinvestitionskosten der betrachteten Prozesse zur Wasserstoffgewinnung.	235
A.28. Betriebs- und Produktionskosten der betrachteten Prozesse zur Wasserstoffgewinnung.	236

D. Symbolverzeichnis

Physikalische und mathematische Größen

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Aktivität	-
a	Parameter von Kostenfunktionen	variiert
A	Erster Koeffizient der PPDS-Gleichung	K
A	Fläche	m^2
A	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
b	Parameter der Sips-Isotherme	$\text{Pa}^{-1}, \text{bar}^{-1}$
b	Parameter von Kostenfunktionen	variiert
B	Zweiter Koeffizient der PPDS-Gleichung	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_{wt}	Faktor zur Berücksichtigung des Gewichts von Einbauten	-
C	Dritter Koeffizient der PPDS-Gleichung	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c	Stoffmengenkonzentration	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
C	Wärmekapazität	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{\%}$	Kohlenstoffbilanz	%
CSA	Konzentration an eingewogener Trägeroberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$
d	Korngröße	$\mu\text{m}, \text{mm}$
d	Wandstärke	mm
\bar{d}	mittlere Korngröße	$\mu\text{m}, \text{mm}$
D	Durchmesser	m, cm, mm
D	Vierter Koeffizient der PPDS-Gleichung	-

D. Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
$E_{A,A}$	Arrhenius-Aktivierungsenergie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
E	Faktor zur Berücksichtigung der Schweißnahtgüte	-
E	Fünfter Koeffizient der PPDS-Gleichung	-
F	Sechster Koeffizient der PPDS-Gleichung	-
g	Fallbeschleunigung	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$
G	Gibbs-Energie	J
G	Siebter Koeffizient der PPDS-Gleichung	-
G^0	Gibbs-Energie im Standardzustand	J
$\Delta_{\text{R}}G$	Gibb'sche Reaktionsenergie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{R}}G$	Gibb'sche Reaktionsenergie im Standardzustand	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$GHSV$	Raumgeschwindigkeit	h^{-1}
H	Enthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H	Höhe	m, cm, mm
$H_{\%}$	Wasserstoffbilanz	%
$\Delta_{\text{f}}H^0$	Standardbildungsenthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{R}}H^0$	Standardreaktionsenthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
J	Flux	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	s^{-1} , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$
k_0	Koeffizient der Arrhenius-Gleichung	s^{-1} , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion	-
K	Kosten	€, $\text{€}\cdot\text{kg}^{-1}$
L	Länge	m, cm, mm
m	Masse	t, kg, g, mg
m	Reaktionsordnung	-

Symbol	Bedeutung	Einheit
$m_{\%}$	Relative Masse	%
$\Delta m_{\%}$	Änderung der relativen Masse	%
\dot{m}	Massenstrom	t·h ⁻¹
$\dot{m}_{\text{CH}_2\text{O}}$	Produktionskapazität an CH ₂ O	t·a ⁻¹
\hat{m}	Flächenbezogene Belastung	t·h ⁻¹ ·m ⁻²
M	Molare Masse	g·mol ⁻¹
n	Parameter der Sips-Isotherme	-
n	Parameter von Kostenfunktionen	variiert
n	Stoffmenge	mol, μmol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	kmol·h ⁻¹ , mol·h ⁻¹
N	Anzahl	-
$O_{\%}$	Sauerstoffbilanz	%
p	Druck	Pa, bar
p	Wahrscheinlichkeit	-
P	Leistung	W, kW, MW
P	Preis	€·t ⁻¹ , €·kWh ⁻¹ , €·m ⁻²
pH	pH-Wert	-
q	Massenspezifische Adsorptionskapazität	mol·kg ⁻¹
\dot{Q}	Wärmestrom	W, kW, MW
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol·s ⁻¹ ·L ⁻¹
R	Universelle Gaskonstante	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
R_{Krone}	Radius der Deckelkrone eines Behälters	m
ROI	Rate zur Rückzahlung der Gesamtinvestition	€·a ⁻¹
s	Dicke, Abstand	m, cm, mm, μm
S	Entropie	J·K ⁻¹
S	Selektivität	%

D. Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
S	Skalierungsgröße	variiert
$\Delta_f S^0$	Standardbildungsentropie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\Delta_R S^0$	Standardreaktionsentropie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
t	Zeit	s, min, h, a
t_{Prod}	Jährliche Produktionszeit	$\text{h}\cdot\text{a}^{-1}$
T	Temperatur	K, °C
$\Delta\bar{T}_{\text{LN}}$	mittlere, logarithmische Temperaturdifferenz	K, °C
TOS	Zeit unter Reaktionsbedingungen	min, h
u	Gasgeschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
u	Leerrohrgeschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
U	Umfang	m
V	Volumen	m^3 , L, cm^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
w	Massenanteil	%
x	Stoffmengenanteil in fester oder flüssiger Phase	%
X	Umsatz	%
y	Stoffmengenanteil in gasförmiger Phase	%
\bar{y}	mittlerer Stoffmengenanteil in gasförmiger Phase	%
Y	Ausbeute	%, -
α	Selektivität einer Membran	-
β	Massenkonzentration	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
γ	Koeffizienten zur Dimensionierung von Wärmetauschern	-
Γ	Adsorptionsdichte	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
ϵ	Porosität	-

Symbol	Bedeutung	Einheit
ϵ	Umsatzvariable	-
Θ	Winkel	°
κ	Koeffizienten zur Dimensionierung von Wärmetauschern	-
λ	Luftzahl	-
λ	Wellenlänge	nm
μ	Chemisches Potential	J·mol ⁻¹
ν	Stöchiometrischer Faktor	-
ρ	Dichte	kg·m ⁻³
σ	Standardabweichung	%
σ	Spannung	N·mm ⁻²
τ	Verweilzeit	s
φ	Permeabilität einer Membran	mol·Pa ⁻¹ ·m ⁻¹ ·s ⁻¹

Indizes

Index	Bedeutung
0	Anfangszustand, Eingangszustand
1,2	Nummerierung
a	außen
A, B, C	Platzhalter zur Beschreibung chemischer Reaktionen
Abgas	Bezogen auf einen Abgasstrom
Abs	Absorption
Ads	Adsorptionskolonne; bezogen auf den Zustand während der Adsorption mittels SEA
Ag	Silber
AK	Aktivkohle
Anatas	Bezogen auf die TiO ₂ -Konfiguration Anatas
Anfang	Bezogen auf den Beginn der PZC-Bestimmung
ax	axial
B	Behälter
Behandlung	Bezogen auf eine Behandlung bspw. in N ₂ -haltiger Atmosphäre
BET	Bezogen auf die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode
Böden	Auf Kolonnenböden bezogen
BS	Brennstoff
Bündel	Bezogen auf das Rohrbündel eines Wärmeübertragers
C	Kohlenstoff
Cu	Kupfer
D	Design
Deckel	Bezogen auf einen Behälterdeckel

Index	Bedeutung
Ende	Bezogen auf das Ende der PZC-Bestimmung
fix	Bezogen auf fixe Kosten
i	innen
i, j	Laufzahlen
Invest	Investition
k	kalt
Kat	Katalysator
Lang	Bezogen auf Lang-Faktor
Lösung	Bezogen auf die Lösung
m	molar
M	Metall
max	Maximalwert, Obergrenze
mod	modifiziert, bezogen auf alternative Berechnungsweisen für Selektivität bzw. Ausbeute
N	Normbedingungen
O	Sauerstoff
p	Bei konstantem Druck p
P	Partikel
Perm	Permeat
PZC	Zustand mit effektiver Oberflächenladung null
Prod	Produktion
Q	Quench, Reaktorkühlung
R	Reaktor, Reaktionstemperatur
rad	radial
reagiert	Bezogen auf eine abreagierte Stoffmenge
Reg	Regeneration

D. Symbolverzeichnis

Index	Bedeutung
Region	Bezogen auf einen Regionalfaktor
rel	relativ
RG	Reaktionsgas, Ausgangsstrom des Reaktors
Rohr	Bezogen bspw. auf ein Rohr eines Wärmeübertragers
Rutil	Bezogen auf die TiO ₂ -Konfiguration Rutil
Rückf	Bezogen auf einen zurückgeführten Strom
Schütt	Schüttung, Haufwerk, Bett
T	Bei konstanter Temperatur T
T ₀	Bei Standardtemperatur
t _{≤10a}	Während der Refinanzierungsphase
t _{>10a}	Nach der Refinanzierungsphase
tot	Gesamte Menge
Träger	Bezogen auf das Trägermaterial
U	Umgebung
Ü	Überhitzung
Überschuss	Bezogen auf überschüssige Wärme
V	Verdampfung
var	bezogen auf variable Kosten
w	warm
Waschmittel	Bezogen auf einen Strom an Absorptionsflüssigkeit
WÜ	Wärmeübertrager
Z	Zeolith
zyl	zylindrisch

E. Literaturverzeichnis

- [1] United Nations, Treaty Series, 7.d Paris Agreement vol. 3156 (2015). Entered into force 04. Nov. 2016.
- [2] H. Nieminen, A. Laari, T. Koiranen, *Processes* 7 (2019) 1-24.
- [3] A. Goepfert, M. Czaun, J. P. Jones, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7995-8048.
- [4] A. W. Franz, H. Kronemayer, D. Pfeiffer, R. D. Pilz, G. Reuss, W. Disteldorf, A.O. Gamer, A. Hilt, Formaldehyde, In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2016.
- [5] G. J. Millar, M. Collins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 9247–9265.
- [6] H. Sperber, *Chemie-Ingenieur-Technik* 41 (1969) 962–966.
- [7] A. Aicher, H. Haas, H. Diem, C. Dudeck, F. Brunnmüller, G. Lehmann, US Patent 4119673 (1978).
- [8] G. Halbritter, W. Mühlthaler, H. Sperber, H. Diem, C. Dudeck, G. Lehmann, US Patent 4072717 (1978).
- [9] A. Nagy, G. Mestl, *Applied Catalysis, A: General* 188 (1999) 337-353.
- [10] M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, *Applied Catalysis, A: General* 238 (2003) 211-222.
- [11] A. Aicher, H. Haas, H. Sperber, H. Diem, G. Matthias, G. Lehmann, DE Offenlegungsschrift 2322757 (1973).
- [12] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [13] K. Buschmann, H. Diem, G. Matthias, F. Wodtcke, US Patent 3965195 (1976).
- [14] I. E. Wachs, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 76 (1978) 531–558.
- [15] G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, E. Ferroni, *Surf. Sci.* 43 (1974) 230-256.
- [16] H. A. Engelhardt, D. Menzel, *Surf. Sci.* 57 (1976) 591-618.
- [17] M. A. Barteau, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 97 (1980) 101-110.

E. Literaturverzeichnis

- [18] C. Benndrof, M. Franck, F. Thieme, *Surf. Sci.* 128 (1983) 417-423.
- [19] R. B. Grant, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 146 (1984) 256-268.
- [20] X. Bao, J. Deng, S. Dong, *Surf. Sci.* 163 (1985) 444-456.
- [21] K. C. Prince, G. Paolucci, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 175 (1986) 101-122.
- [22] L. Lefferts, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *Applied Catalysis* 31 (1987) 291-308.
- [23] LC. Rehren, G. Isaac, R. Schlögl, G. Ertl, *Catalysis Letters* 11 (1991) 253-266.
- [24] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catalysis Letters* 22 (1993) 215-225.
- [25] B. Pettinger, X. Bao, C. Wilcock, M. Muhler, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1561-1565.
- [26] X. Bao, M. Muhler, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2249-2262
- [27] D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 197 (1996) 67-96.
- [28] A. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *J. Catal.* 182 (1999) 417-429.
- [29] C. B. Wang, G. Deo, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5645-5656.
- [30] V. I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V. V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R. W. Mayer, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* 67 (2003).
- [31] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003) 36-51.
- [32] T. C. R. Rocha, A. Oestereich, D. V. Demidov, M. Hävecker, S. Zafeiratos, G. Weinberg, V. I. Bukhtiyarov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4554-4564.
- [33] R. A. Outlaw, D. Wu, M. R. Davidson, G. B. Hoflund, *J. Va. Sci. Technol. A* 10 (1992) 1497-1502.
- [34] F. Besenbacher, J. K. Norskov, *Prog. Surf. Sci.* 44 (1993) 5-66.
- [35] X. Bao, G. Lehmppfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 865-872.
- [36] X. Bao, J. V. Barth, G. Lehmppfuhl, R. Schuster, Y. Uchida, R. Schlögl, G. Ertl, *Surf. Sci.* 284 (1993) 14-22.

- [37] E. M. Stuve, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 111 (1981) 11-25.
- [38] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catalysis Letters* 32 (1995) 171-183.
- [39] M. A. Barteau, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 140 (1984) 108-122.
- [40] M. A. Barteau, M. Bowker, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 94 (1980) 303-322.
- [41] M. S. Hedge, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 93 (1984) 373-387.
- [42] L. Lefferts, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *Applied Catalysis* 923 (1986) 385-402.
- [43] A. G. Sault, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 176 (1986) 415-424.
- [44] H. Schubert, U. Tegtmeier, R. Schlögl, *Catalysis Letters* 28 (1994) 383-395.
- [45] H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Catalysis Letters* 33 (1995) 305-319.
- [46] G. J. Millar, M. L. Nelson, P. J. R. Uwins, *Catalysis Letters* 43 (1997) 97-105.
- [47] P. J. R. Uwins, G. J. Millar, M. L. Nelson, *Microsc. Res. Tech.* 36 (1997) 382-389.
- [48] J. Wang, X. Xu, J. Deng, Y. Liao, B. Hong, *Appl. Surf. Sci.* 120 (1997) 99-105.
- [49] A. Nagy, G. Mestl, G. Weinberg, R. Schlögl, *J. Catal.* 179 (1998) 548-559.
- [50] A. C. van Veen, O. Hinrichsen, M. Muhler, *J. Catal.* 210 (2002) 53-66.
- [51] L.-P. Ren, W.-L. Dai, X.-L. Yang, J.-H. Xu, Y. Cao, H. Li, K. Fan, *Catalysis Letters* 99 (2005) 83-87.
- [52] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Applied Catalysis, A: General* 266 (2004) 257-273.
- [53] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Applied Catalysis, A: General* 265 (2004) 85-101.
- [54] A. Schlunke, *Mechanism and Modelling of the Partial Oxidation of Methanol over Silver*, PhD-Thesis, The University of Sidney, 2007.
- [55] Q. Sun, B. Shen, K. Fan, J. Deng, *Chem. Phys. Lett.* 322 (2000) 1-8.
- [56] L. Lefferts, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 84 (1988) 1491-1499.
- [57] S. Lervold, K. Arnesen, N. Beck, R. Lodeng, J. Yang, K. Bingen, J. Skelstad, H. J. Venvik, *Top. Catal.* 62 (2019) 699-711.

E. Literaturverzeichnis

- [58] A. Andreasen, H. Lynggaard, C. Stegelmann, P. Stoltze, *Surf. Sci.* 544 (2003) 5-23.
- [59] M. R. Brooks, D. A. Crawl, *J. Loss Prev. Process Ind.* 20 (2007) 144-150.
- [60] D. Aronowitz, D. W. Naegeli, I. Glassman, *The Journal of Physical Chemistry* 81 (1977) 2555-2559.
- [61] T. S. Norton, F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (1990) 219-241.
- [62] J. Sauer, *Methanol-Dehydrierung zu Formaldehyd im Wandreaktor*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1994.
- [63] G. Emig, E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*, Springer, Berlin, 2017.
- [64] R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, The McGraw-Hill Companies, 1999.
- [65] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [66] J. F. Walker, J. Weitkamp, Reinhold Publishing Corporation, N.Y., 1944.
- [67] M. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 867-882.
- [68] F. Eichner, E. Turan, J. Sauer, M. Bender, S. Behrens, *Catal. Sci. Technol.* 13 (2023) 2349-2359.
- [69] C. Mao, M. A. Vannice, *J. Catal.* 154 (1995) 230-244.
- [70] M. J. Beier, T. W. Hansen, J.-D. Grunwaldt, *J. Catal.* 266 (2009) 320-330.
- [71] E. A. Kyriakidou, O. S. Alexeev, A. P. Wong, C. Papadimitriou, M. D. Amiridis, J. R. Regalbuto, *J. Catal.* 344 (2016) 749-756.
- [72] L. Jiao, J. R. Regalbuto, *J. Catal.* 260 (2008) 329-341.
- [73] J. Park, J. R. Regalbuto, *J. Colloid Interface Sci.* 175 (1995) 239-252.
- [74] M. Zienkiewicz-Strzałka, S. Pasieczna-Patkowska, M. Kozak, S. Pikus, *Appl. Surf. Sci.* 266 (2013) 337-343.
- [75] T. Shoeib, R. K. Milburn, G. K. Koyanagi, V. V. Lavrov, D. K. Bohme, K. W. M. Siu, A. C. Hopkinson, *Int. J. Mass Spectrom.* 201 (2000) 87-100.
- [76] M. Pavelka, J. V. Burda, *Chem. Phys.* 312 (2005) 193-204.
- [77] J. G. Serafin, S. R. Seyedmonir, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 131 (1998) 157-168.
- [78] H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* 49 (1997) 109-119.

- [79] H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, D. Teschner, V. I. Bukhtiyarov, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14340–14347.
- [80] S. Sakong, A. Gros, *J. Catal.* 231 (2005) 420–429.
- [81] A. Montoya, B. S. Haynes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9867–9876.
- [82] C. Maldonado, J.L.G. Fierro, G. Birke, E. Martinez, P. Reyes, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010) 506–510.
- [83] M. Bowker, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 95 (1980) 190–206.
- [84] J.H. Braun, A. Baidins, R.E. Marganski, *Prog. Org. Coat.* 20 (1992) 105–138.
- [85] E.W.S. Hagan, M.N. Charalambides, C.T. Young, T.J.S. Learner, S. Hackney, *Mech. Time-Depend. Mater.* 13 (2009) 149–161.
- [86] S. El-Sherbiny, F. Morsy, M. Samir, O.A. Fouad, *Appl. Nanosci.* 4 (2014) 305–313.
- [87] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [88] S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, M. Grätzel, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2576–2582.
- [89] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841–6851.
- [90] J.O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, A. Magalhães, P. Coutinho, C.J. Tavares, R. Newton, *Mat. Sci. Eng. B* 138 (2007) 144–150.
- [91] D. Mitoraj, A. Jańczyk, M. Strus, H. Kisch, G. Stochel, P.B. Heczko, W. Macyk, *Photochem. Photobiol. Sci.* 6 (2007) 642–648.
- [92] D.S. Muggli, L. Ding, *Appl. Cat. B* 32 (2001) 181–194.
- [93] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [94] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [95] A. Wold, *Chem. Mater.* 5 (1993) 280–283.
- [96] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [97] K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998).
- [98] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 11 (2007) 401–425.

E. Literaturverzeichnis

- [99] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2015–2022.
- [100] R.W. Matthews, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3328–3333.
- [101] R.L. Pozzo, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, *Catal. Today*, 39 (1997) 219–231.
- [102] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *Int. J. Photoen.* 5 (2003) 153–158.
- [103] N. Baram, D. Starosvetsky, J. Starosvetsky, M. Epshtein, R. Armon, Y. Ein-Eli, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1684–1688.
- [104] N. Koivikko, T. Laitinen, S. Ojala, S. Pitkäaho, A. Kucherov, R.L. Keiski, *Appl. Cat. B* 103 (2011) 72–78.
- [105] A.A. Lemonidou, L. Nalbandian, I.A. Vasalos, *Cat. Today* 61 (2000) 333–341.
- [106] Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, F. Bozon-Verduraz, *J. Cat.* 202 (2001) 118–128.
- [107] P.D. Vaidya, V.V. Mahajani, *Chem. Eng. J.* 87 (2002) 403–416.
- [108] K. Routray, K.R.S.K. Reddy, G. Deo, *Appl. Cat. A* 265 (2004) 103–113.
- [109] F. Rosowski, S. Altwasser, C.K. Dobner, S. Storck, J. Zühlke, H. Hibst, *Catal. Today* 157 (2010) 339–344.
- [110] C. Li, J. Liu, W. Gao, Y. Zhao, M. Wei, *Catal. Lett.* 143 (2013) 1247–1254.
- [111] A.S. Kootenaeei, J. Towfighi, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 26–35.
- [112] E.V. Ramos-Fernandez, N.J. Geels, N.R. Shiju, G. Rothenberg, *Green Chem.* 16 (2014) 3358–3363.
- [113] A.R. Riscoe, J. Oh, M. Cargnello, *Nanoscale* 14 (2022) 2848–2858.
- [114] T. An, H. Yang, W. Song, G. Li, H. Luo, W.J. Cooper, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 2569–2575.
- [115] F. Eichner, J. Sauer, M. Bender, S. Behrens, *Appl. Catal., A*, 663 (2023) 119305.
- [116] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *J. Photochem. Photobiol., A* 216 (2010) 179–182.
- [117] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874.
- [118] T.B. Ghosh, S. Dhabal, A.K. Datta, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4577–4582.
- [119] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, M. Inagaki, *J. of Solid State Chem.* 170 (2003) 39–47.

- [120] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8659–8666.
- [121] R.D. Shannon, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 391–398.
- [122] J. Criado, C. Real, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 79 (1983) 2765–2771.
- [123] J.A. Gamboa, D.M. Pasquevich, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2934–2938.
- [124] D.G. Syarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi, H. Itoh, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 287–292.
- [125] W. S. Epling, C. H. F. Peden, M. A. Henderson, U. Diebold, *Surf. Sci.* 412/413 (1998) 333-343.
- [126] X. Wu, A. Selloni, M. Lazzeri, S. K. Nayak, *Phys. Rev. B* 68 (2003).
- [127] M. D. Rasmussen, L. M. Molina, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 988-997.
- [128] H. R. Z. sandim, B. V. Morante, P. A. Suzuki, *Mater. Res. (Sao Carlos, Braz.)* 8 (2005) 293-297.
- [129] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53-229.
- [130] M. Nagasaka, T. Yamashina, *J. Vac. Sci. Technol.* 9 (1971) 543-547.
- [131] K. N. Strafford, J. M. Towell, *Oxid. Met.* 10 (1976) 41-67.
- [132] M. Nagasaka, T. Yamashina, *J. Vac. Sci. Technol.* 8 (1971) 605-611.
- [133] V. A. Lavrenko, V. Zh. Shemet, L. A. Petrov, O. A. Teplov, *Oxid. Met.* 33 (1990) 177-189.
- [134] K. S. Kim, M. A. Barteau, W. E. Farneth, *Langmuir* 4 (1988) 533-543
- [135] K. S. Kim, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* 223 (1989) 13-32.
- [136] M. A. Henderson, S. Otero-Tapia, M. E. Castro, *Farady Discuss.* 114 (1999) 313-329.
- [137] G. S. Hermann, Z. Dohnalek, N. Ruzycki, U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2788-2795.
- [138] N. Aas, T. J. Pringle, M. Bowker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 1015-1022.
- [139] E. Farfan-Arribas, R. J. Madix, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10680-10692.
- [140] E. Farfan-Arribas, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 544 (2003) 241-260.

E. Literaturverzeichnis

- [141] R. P. Groff, W. H. Manogue, *J. Catal.* 87 (1984) 461-467.
- [142] J. Ren, Z. Li, S. Liu, Y. Xing, K. Xie, *Catal. Lett.* 124 (2008) 185-194.
- [143] N. B. Shali, S. Sugunan, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1777-1783.
- [144] A.-M. Banu, D. Friedrich, S. Brandani, T. Düren, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9946-9957.
- [145] D. A. Eimer, *Gas Treating*. Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [146] S. Sircar, T. C. Golden, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 667-687.
- [147] F. V. S. Lopes, C. A. Grande, A. M. Ribeiro, J. M. Loureiro, O. Evaggelos, V. Nikolakis, A. E. Rodrigues, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 1045-1073.
- [148] K. Liu, C. Song, V. Subramani, *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, Wiley-VCH, 2010.
- [149] S. Sircar, W.C. Kratz, *Sep. Sci. Technol.* 23 (1988) 2397-2415.
- [150] A. Basile, F. Dalena, J. Tong, T. N. Veziroglu, *Hydrogen Production, Separation and Purification for Energy*, The Institution of Engineering and Technology, 2017.
- [151] A. F. Ismail, K. C. Khulbe, T. Matsuura, *Gas Separation Membranes*, Springer, Berlin, 2015.
- [152] S. Adhikari, S. Fernando, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 875-881.
- [153] R. Xing, W. S. W. Ho, *J. Mem. Sci.* 367 (2011) 91-102.
- [154] Y. Zhao, W. S. W. Ho, *J. Mem. Sci.*, 415/416 (2012) 132-138.
- [155] Y. Zhao, W. S. W. Ho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 8774-8782.
- [156] V. Vakharia, K. Ramasubramanian, W. S. W. Ho, *J. Mem. Sci.*, 488 (2015) 56-66.
- [157] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [158] G. Towler, R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [159] A. Aicher, H. Haas, H. Sperber, H. Diem, G. Matthias, G. Lehmann, *US Patent 4010208* (1977).
- [160] D. Wolf, H. Diem, O. Grabowsky, G. Matthias, *US Patent 4209466* (1980).
- [161] P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, D. Mewes, K. Schaber, T. Wetzels, *VDI-Wärmeatlas*, Springer, Berlin, 2019.

- [162] H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [163] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [164] D. Bongartz, J. Burre, A. Mitsos *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 4881-4889.
- [165] K. Strauss, Kraftwerkstechnik, Springer, Berlin, 2016.
- [166] J. Töpler, J. Lehmann, Wasserstoff und Brennstoffzelle, Springer, Berlin, 2014.
- [167] T. Schmidt, Wasserstofftechnik, Hanser, 2020.
- [168] P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, X. Cao, W. Li, J. Wang, S. Wang, *J. Mem. Sci.* 495 (2015) 130-168.
- [169] N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, *Chem. Rev.* 107 (2006) 4078-4110.
- [170] Y. Park, Y. Ju, D. Park, C. H. Lee, *Chem. Eng. J.* 292 (2016) 348-365.
- [171] Y. K. Ryu, S. J. Lee, J. W. Kom und C. H. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001) 525-530.
- [172] D. Saha, S. Deng, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 2245-2250.
- [173] W. Shao, L. Zhang, L. Li, R. L. Lee, *Adsorption* 15 (2009) 497-505.
- [174] S. Ahn, Y. W. You, D. G. Lee, K. H. Kim, M. Oh, C. H. Lee, *Chem. Eng. Sci.* 68 (2012) 413-423.
- [175] L. Liu, S. Jin, Y. Park, Y. C. Park, C. H. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 17218-17225.
- [176] J. Srenseck-Nazzal, U. Narkiewicz, A. W. Morawski, R. J. Wróbel, B. Michalkiewicz, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 3148-3158.
- [177] Y. Park, D. K. Moon, Y. H. Kim, H. Ahn, C. H. Lee, *Adsorption*, 20 (2014) 631-647.
- [178] G. M. Nam, B. M. Jeong, S. H. Kang, B. K. Lee, D. K. Choi, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 72-76.
- [179] D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, Wiley-VCH, Weinheim, 1994.
- [180] L. Hauchhum, P. Mahanta, *Int. J. Energy Environ. Eng.* 5 (2014) 349-356.
- [181] J. S. Lee, J. H. Kim, J. T. Kim, J. K. Suh, J. M. Lee, C. H. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 1237-1242.
- [182] M. Luberti, D. Friedrich, S. Brandani, H. Ahn, *Adsorption* 20 (2014) 511-524.

E. Literaturverzeichnis

- [183] F. G. Kerry, *Industrial Gas Handbook*, CRC Press, 2007.
- [184] C. A. Grande, *Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation*, ISRN, 2012.
- [185] S. Peramanu, B.G. Cox, B.B. Pruden, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 405-424.
- [186] J. M. Ogden, *Annu. Rev. Energy* 24 (1999) 227-279.
- [187] F. V. S. Lopes, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 303-317.
- [188] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [189] J. Wilcox, *Carbon Capture*, Springer, 2012.
- [190] Y. Huang, T. C. Merkel, R. W. Baker, *J. Mem. Sci.* 463 (2014) 33-40.
- [191] S. Tarleton, *Progress in Filtration and Separation*, Elsevier Academic Press, 2015.
- [192] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, Springer, Berlin, 2009.
- [193] H. Zhai, E. S. Rubin, *Env. Sci. Techn.* 47 (2013) 3006-3014.
- [194] K. Ramasubramanian, H. Verweij, W. S. W. Ho, *J. Mem. Sci.* 421/422 (2012) 299-310.
- [195] H. Diem, G. Matthias, O. Hussy, US Patent 4080383, 1978.
- [196] Gehaltsvergleich des Statistischen Bundesamts, <https://service.destatis.de/DE/gehaltsvergleich/>. Aufgerufen am 30.08.2021.
- [197] L. Pilati, *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer Berlin, 2010.
- [198] M. Nordio, S. A. Wassie, M. V. S. Annaland, D. A. P. Tanaka, J. L. V. Sole, F. Gallucci, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46 (2021) 23417-23435.
- [199] S. Kim, D. Ko, S. W. Row, J. Kim, *Chem. Eng. Res. Design* 115 (2016) 230-340.
- [200] I.A.A.C. Esteves, J.P.B. Mota, *Desalination* 148 (2002) 275- 280.
- [201] D. D. Nikolic, E. S. Kikkinides, *Adsorption* 21 (2015) 283-305.
- [202] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, 2018.

- [203] M. Janautre, *Renewable Hydrogen*, Springer Gabler, 2021.
- [204] D. V. Esposito, *Joule*, 1 (2017) 651-658.
- [205] A. Maciel-Cerda, *Membranes*, Springer, 2017.
- [206] S. Sharma, S. K. Ghoshal, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 43 (2015) 1151-1158.
- [207] A. Vannice, *Kinetics Of Catalytic Reactions*, Springer, 2005.
- [208] U. W. Gedde, *Essential Classical Thermodynamics*, Springer, 2020.
- [209] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197-1203.
- [210] B. Spangenberg, *Quantitative Dünnschichtchromatographie*, Springer Spektrum, 2014.
- [211] W. Bleck, E Moeller, *Handbuch Stahl*, Carl Hanser Verlag, 2018.
- [212] H. J. Maier, T. Niendorf, R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Springer Vieweg, 2019.
- [213] D. J. Hoene, J. L. Riggs, US Patent 4424397 (1984).
- [214] B. Adler, *Strategische Metalle - Eigenschaften, Anwendung und Recycling*, Springer Spektrum, 2017.
- [215] A. Khanal, A. Manandhar, S. Adhikari, A. Shah, *Biofuels*, *Bioprod. Biorefin.* 15 (2021) 1611-1620.
- [216] J. Kim, T. A. Johnson, J. E. Miller, E. B. Stechel, C. T. Maravelias, *Env. Sci.* 5 (2012) 8417-8429.
- [217] J. Xu, Z. Wang, C. Zhang, S. Zhao, Z. Qiao, P. Li, J. Wang, S. Wang, *Chem. Eng. Sci.* 135 (2015) 202-216.
- [218] K. Alt, I. Barnscheidt, *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 59 (2012) 28-35.
- [219] M. van der Speck, A. Ramirez, A. Faaji, *Appl. Energy*, 208 (2017) 920-934.

F. Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Fachzeitschriften

F. Eichner, J. Sauer, M. Bender, S. Behrens (2023). The titania-catalyzed oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 663, 119305.

U. Arnold, A. G. Chowdhury, M. Drexler, F. Eichner, V. Z. Francesconi, C. Fuchs, P. Münzer, B. Niethammer, K. Sheikh, J. Sauer (2023). Methanol als Schlüsselement für die Herstellung von Kraftstoffen - Teil 2. *gwf Gas + Energie*, 164(02-03), 58-67.

U. Arnold, A. G. Chowdhury, M. Drexler, F. Eichner, V. Z. Francesconi, C. Fuchs, P. Münzer, B. Niethammer, K. Sheikh, J. Sauer (2023). Methanol als Schlüsselement für die Herstellung von Kraftstoffen - Teil 1. *gwf Gas + Energie*, 164(01), 71-77.

F. Eichner, E. Turan, J. Sauer, M. Bender, S. Behrens (2023). Supported silver and copper catalysts in the oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde: a comparative study under industrially relevant conditions. *Catalysis Science and Technology*, 13, 2349-2359.

F. Eichner, B. Spangenberg (2019). Optimized determination of caffeine, equol and artemisinin by High-Performance Thin-Layer Chromatography–Direct Analysis in Real Time–Time of Flight–Mass Spectrometry. *Journal of Planar Chromatography*, 32, 197–203.

Präsentationen

F. Eichner (2022). The synthesis of formaldehyde as key step towards the industrial production of OME. *NAMOSYN Abschlusskonferenz*, 24.05.2022, Darmstadt.

F. Eichner (2021). Increasing hydrogen selectivity in oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde. *European Congress of Chemical Engineering (ECCE)*, 21.09.2021, online.

Poster

F. Eichner, P. Münzer, J. Jelic, S. Behrens, J. Sauer, F. Studt, M. Bender (2022). Optimizing the oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde: A combined theoretical, experimental and simulative approach. *DGMK-Konferenz: The Role of Catalysis for the Energy-Transition*, 05-07.10.2022, Ludwigshafen am Rhein.

F. Wissenschaftliche Veröffentlichungen

F. Eichner, E. Turan, S. Behrens, J. Sauer, M. Bender (2022). Synthesis and testing of reference catalyst systems for comparison of silver and copper in oxidative dehydrogenation of methanol. *55. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 27-29.06.2022, Weimar.

F. Eichner, J. Jelic, S. Behrens, J. Sauer, F. Studt, M. Bender (2021). Increasing hydrogen selectivity in oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde. *European Congress of Chemical Engineering (ECCE)*, 20-23.09.2021, online.