

Untersuchung der Kinetik der einstufigen DME-Synthese unter variablem CO/CO₂ Synthesegas für Scale-Up und Prozess-Optimierung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

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

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Stefan Wild
aus Heimsheim

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind
Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2024

Danksagung

Besonders danken möchte ich Herr Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer für die Aufgabenstellung, die Betreuung meiner Promotion, die wertvollen Anregungen im Verlaufe der Durchführung dieser Arbeit sowie die Einblicke und Erfahrungen in der Lehre.

Zudem möchte ich Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind für die Tätigkeit als zweiter Gutachter danken.

Ein großer Dank gilt auch meinem Gruppenleiter Dr. Stephan Pitter und Dr. Karla Herrera Delgado für die hervorragende fachliche und persönliche Unterstützung und Beratung während meiner gesamten Promotionszeit.

Vielen Dank auch an Dr. Thomas Zevaco, Dr. Johannes Abeln, Till Henrich und Siegbert Johnson für die wertvolle Unterstützung in der Planung und im Aufbau der Versuchsanlage sowie fortwährende praktische Unterstützung. Im Zusammenhang des Aufbaus der Versuchsanlage möchte ich zudem Ricki Drexler und den Kollegen aus der mechanischen Werkstatt, Egbert Kehrwecker, Michael Raff, Bernd Eberle, der elektrischen Werkstatt, Holger Kahrau, Volker Meinzer und Roland Fritz für die Unterstützung im IT Bereich herzlich danken.

Da diese Arbeit auf der Basis von Katalysatoren beruht, möchte ich mich besonders bei Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind, Dr. Thomas N. Otto, Sabrina Polierer, David Guse, Diana Deutsch und Christiane Altesleben für ihre tatkräftige Arbeit, die Bereitstellung der hervorragenden Materialien und deren Charakterisierung bedanken.

Ich möchte auch besonders Nirvana Delgado und Bruno Campos für ihre Unterstützung bei den kinetischen Modellierungen danken und darüber hinaus für die tollen fachlichen Gespräche, die mich immer wieder weitergebracht haben.

Einen besonderen Dank geht an die Doktoranden Dr. Katharina Stoll, Benjamin Niethammer, Matthias Betz, Dr. Simon Wodarz, Fabian Eichner, Marius Drexler und Ankur Chowdhury, die mich nicht nur mit ihrem Fachwissen, ihrem Rat und ihrer Hilfe in verschiedenen Situationen zur Seite standen, sondern auch eine wichtige persönliche Unterstützung während der gesamten Promotionszeit waren.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Studenten Sebastian Grewe, Mücahit Terzi, Dennis Lorch und Denis Isik, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten und Tätigkeiten als studentische Hilfskräfte zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderen Dank möchte ich auch Moritz Herfet aussprechen, der derzeit meine Arbeit weiterführt. Ich wünsche ihm alles Gute und viel Erfolg auf seinem Weg.

Außerdem möchte ich Doreen Neumann-Walter, Sarah Essig und Monika Zimmer für ihre organisatorische Hilfe sowie Birgit Rolli und Harald Borowski für ihre Unterstützung beim Betrieb der Gaschromatographen und für ihre Expertise bei den Analysen danken.

Auch einen großen Dank gilt Dr. Axel Funke für seine Unterstützung bei der Fehlerabschätzung.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich bei Dr. Frank Faber und Dr. Lucas Warmuth für seine Mithilfe bei der Auswertung der XRD-Daten bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, meiner Frau Romina und meinen Freunden für die fortwährende Motivation und mentale Unterstützung bedanken ohne die diese Arbeit nicht zu einem erfolgreichen Ende gekommen wäre.

Kurzzusammenfassung

Dimethylether (DME) ist ein vielversprechender alternativer Kraftstoff, der mit minimalen Modifikationen in Verbrennungsmotoren eingesetzt werden kann und geringe Emissionen verursacht. Darüber hinaus hat es das Potenzial, als Baustein oder Ausgangsstoff für die Synthese höherwertiger Moleküle (z. B. leichte Olefine, BTXE, konventionelle Kraftstoffe) verwendet zu werden. Die DME-Synthese aus Methanol (MeOH) ist das kommerziell etablierte Verfahren (auch als indirekte Synthese bezeichnet). Es kann jedoch auch direkt aus Synthesegas (CO/H_2) und CO_2/H_2 synthetisiert werden. Dieser Reaktionsweg erlaubt es, das thermodynamisch stark begrenzte Gleichgewicht des indirekten Prozesses zu höheren CO - und CO_2 -Umsätzen zu verschieben, da das MeOH *in situ* entfernt wird. Aufgrund des wachsenden Interesses an der Verwendung von DME hat sich nicht nur die Produktion gesteigert, sondern auch die Notwendigkeit ergeben, die Prozesstechnologie zu optimieren, um eine höhere Effizienz zu erzielen, insbesondere unter Verwendung von nachhaltigen Rohstoffen wie Synthesegas aus Biomasse, CO_2 aus CCU-Technologien und grünem Wasserstoff.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Katalysatormaterialien und Prozessbedingungen auf ihre Eignung für die MeOH- und direkte DME-Synthese untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Wirksamkeit der Katalysatoren bei variablem CO_2/CO -Synthesegaseinsatz. Die Untersuchungen wurden zunächst in einer kontinuierlichen Labor-Rohrreaktoranlage durchgeführt. Um noch detailliertere und effizientere Katalysatoruntersuchungen hinsichtlich Zeitersparnis zu ermöglichen, wurde ein kontinuierliches Parallelreaktor-Konzept geplant, aufgebaut, in Betrieb genommen und einer Fehleranalyse unterzogen. Produktivität, Selektivität und Langzeitstabilität verschiedener Cu/ZnO-basierter MeOH-Katalysatoren und Dehydratisierungskomponenten (Zeolithe und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) für die MeOH-Dehydratisierung zu DME wurden in beiden Anlagen untersucht und bewertet. Unter Verwendung einer physikalischen Mischung der vielversprechendsten Komponenten für die MeOH-Synthese Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ) und für die MeOH-Dehydratisierung (Zeolith nach Strukturtyp Ferrerit: H-FER 20) wurden kinetische Messungen durchgeführt, um die Zusammensetzung des Katalysatorbetts mithilfe eines modellbasierten Ansatzes zu optimieren. Das resultierende Modell wurde verwendet, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen (Temperatur, GHSV, $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2) = \text{CO}_2/\text{CO}_x$ Volumenverhältnis im Feed) auf das optimale CZZ/H-FER 20-Verhältnis zu untersuchen. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Temperatur und CO_2/CO_x -Verhältnis auf die Langzeitstabilität von CZZ/H-FER 20 quantifiziert.

Durch ein Screening von Katalysatoren aus verschiedenen Synthesemethoden auf Cu/ZnO/ZrO₂-Basis wurde ein neuartiger kontinuierlicher Co-Fällungsprozess als vielversprechendes Konzept identifiziert, das zu Katalysatoren mit hoher Aktivität, Produktselektivität und Langzeitstabilität führte. Darüber hinaus konnten unter Verwendung des CZZ-Katalysators (literaturbekannt für seine hohe Aktivität in

der CO₂-Hydrierung) hohe DME-Produktivitäten mit guter Langzeitstabilität unter variablen Betriebsbedingungen hinsichtlich Reaktortemperatur und CO₂-Gehalt im Synthesegas erzielt werden. Die Langzeitstabilität der CZZ-Katalysatoren konnte in erster Linie auf den ZrO₂-Gehalt zurückgeführt werden.

Im Katalysator-Screening der Komponenten zur MeOH-Dehydratisierung wurden kommerzielle Dehydratisierungskomponenten (Zeolithe und γ -Al₂O₃) auf deren Eignung in variablen CO/CO₂-Synthesegas-Zusammensetzungen untersucht. Das industriell häufig verwendete γ -Al₂O₃ bewies sehr gute Dehydratisierungseigenschaften in CO-reichem (trockenen) Synthesegas. Sobald der CO₂-Anteil im Synthesegas leicht erhöht wurde (CO₂/CO_x > 0,2), wodurch die *in situ* Wasser-Bildung begünstigt wird, nahm die Dehydratisierungsleistung von γ -Al₂O₃ allerdings stark ab. Auf der Suche nach einer geeigneten Dehydratisierungskomponente für CO₂-reiche Synthesegas-Zusammensetzungen wurden verschiedene MFI-Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen untersucht. Die Aktivität der MFI-Zeolithe zeigte über den getesteten CO₂/CO_x-Variationsbereich eine Abhängigkeit bzgl. Acidität, v.a. hinsichtlich der Brønsted-Säurezentrendichte. Unter der Verwendung einer ferreritischen Dehydratisierungskomponente (H-FER 20) konnte für erhöhte CO₂-Gehalte im Synthesegas eine - im Vergleich zum aktivsten und DME-selektivsten MFI-Zeolith (H-MFI 90) - leicht verbesserte DME-Selektivität und DME-Produktivität erreicht werden. Zudem konnte mit H-FER 20 eine verbesserte Langzeitstabilität im Vergleich zu H-MFI 90 festgestellt werden. Unter dem Einsatz von H-FER 20 wurde jedoch eine vermehrte Bildung von Kohlenwasserstoffen (insbesondere Ethan) beobachtet, die jedoch mit zunehmendem CO₂-Anteil im Synthesegas rapide abnahm.

Durch die Anwendung eines formalkinetischen Modells wurde die Kombination von CZZ und H-FER 20 in Bezug auf die Zusammensetzung des Katalysatorbetts optimiert. Die Simulationen ergaben, dass die Menge der H-FER 20 auf einen Massenanteil von nur 4% reduziert werden kann, ohne dass die DME-Selektivität beeinträchtigt wird. Diese Simulationsergebnisse wurden durch eine experimentelle Validierung bestätigt. Durch die Optimierung der Katalysatorbett-Zusammensetzungen konnte die volumetrische DME-Produktivität im Vergleich zu einer „klassischen“ 50:50 Massenfraktions-Zusammensetzung der aktiven Komponenten um bis zu 67% gesteigert werden.

Schließlich wurden die Einflüsse des CO₂/CO_x-Verhältnisses und der Reaktortemperatur auf die Deaktivierung des CZZ/H-FER 20 Katalysatorsystems bestimmt. Dabei wurden CO₂/CO_x-Verhältnisse unter 0,55 und Reaktortemperaturen unter 230 °C als Betriebsgrenzen für eine langfristig stabile DME-Produktivität und -Selektivität ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass ausgeprägte Deaktivierungsvorgänge für Betriebsbedingungen unterhalb dieser Betriebsgrenzen weitgehend vermindert werden können. Für das experimentell optimierte CZZ/H-FER 20 Volumenverhältnis von

90/10 konnte die zeitliche Abnahme der DME-Produktivität in erster Linie auf die MeOH-bildende Komponente CZZ zurückgeführt werden.

Abstract

Dimethyl ether (DME) is a promising alternative fuel that can be used in internal combustion engines with minimal modifications while producing low emissions. In addition, it has the potential to be used as a building block or feedstock for the synthesis of higher valuable molecules (eg. light olefins, BTX, conventional fuels). The DME synthesis from methanol (MeOH) is the commercially established process (commonly named indirect synthesis). However, it can be also synthesized directly from syngas (CO/H_2) and CO_2/H_2 . This reaction path allows to shift the thermodynamically strongly limited equilibrium of the indirect process to higher CO and CO_2 conversions, due to the *in situ* removal of MeOH. New applications of DME as energy storage compound have not only led to an increase in its production, but also to the process optimization to maximize its efficiency especially using sustainable feedstocks such as syngas from biomass, CO_2 from CCU technologies and green hydrogen.

In the scope of this work, catalyst materials and process conditions were investigated for their suitability for MeOH- and direct DME-synthesis. The focus was on the effectiveness of the catalysts in variable CO_2/CO syngas feed. Investigations were carried out in a continuous laboratory tubular reactor plant. However, in order to enable even more detailed and efficient catalyst investigations in a shorter time, a continuous parallel reactor concept was planned, constructed, commissioned and subjected to error analysis. Productivity, selectivity and long-term stability of various Cu/ZnO based MeOH catalysts and dehydration components (i.e. zeolites and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) for the MeOH dehydration to DME were investigated and evaluated using the two plants. Using a physical mixture of the most promising components for MeOH synthesis Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ) and MeOH dehydration (zeolite of structure type Ferrerite: H-FER 20), kinetics measurements were performed to optimize the catalytic bed composition using a model-based approach. The resulting model was used to investigate the influence of reaction conditions (i.e. temperature, GHSV, $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2) = \text{CO}_2/\text{CO}_x$ volume ratio in feed) on the optimal CZZ/H-FER 20 ratio. In addition, the influence of temperature and CO_2/CO_x -ratio on the long-term stability of CZZ/H-FER 20 was quantified.

By screening Cu/ZnO/ZrO₂-based catalysts from different synthesis methods, a novel continuous coprecipitation process was identified as a promising concept leading to catalysts with high activity, product selectivity and long-term stability. Moreover, the use of CZZ catalyst (known in literature for its high activity in CO_2 hydrogenation) resulted in high DME productivities with good long-term stability under variable operating conditions with respect to reactor temperature and CO_2 content in the syngas. The long-term stability of CZZ catalysts could be attributed primarily to the ZrO₂ content.

In the catalyst screening of components for MeOH dehydration, commercial dehydration components (zeolites and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) were investigated for suitability in variable CO/CO₂ syngas compositions. The industrially commonly used $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ proved to have very good dehydration properties in CO-rich (dry) syngas. However, as soon as the CO₂ content in the syngas was slightly increased, favoring in situ water formation, the dehydration performance of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ strongly decreased. In search of a suitable dehydration component for CO₂-rich syngas compositions, various MFI zeolites with different Si/Al ratios were investigated. The activity of the MFI zeolites showed a clear dependence on acidity over the tested CO₂/CO_x variation range, especially with respect to Brønsted acidity. Using a ferreritic dehydration component (H-FER 20), a slightly improved DME selectivity and DME productivity could be achieved for elevated CO₂ contents in the syngas compared to the most active and DME selective MFI zeolite (H-MFI 90). In addition, an improved long-term stability was observed compared to H-MFI 90. Using H-FER 20, an increased formation of hydrocarbons (especially ethane) was observed, but this decreased rapidly with increasing CO₂ content in the syngas.

The combination of CZZ and H-FER 20 was optimized using a formal kinetic model with respect to the composition in the catalyst bed. The simulations predicted that the amount of the dehydration component can be reduced to a mass fraction of only 4% without decreasing the DME selectivity. These simulation results were confirmed by experimental validation. The optimization of the catalyst bed compositions made it possible to increase the volumetric DME productivity by up to 67% compared to a "classic" 50:50 mass fraction composition of the active components.

Finally, the influences of CO₂/CO_x ratio and reactor temperature on the deactivation of the CZZ/H-FER 20 catalyst system were determined. CO₂/CO_x ratios below 0.55 and reactor temperatures below 230 °C were determined as operating limits for long-term stable DME productivity and selectivity. It was shown that pronounced deactivation processes can be largely reduced under these operating conditions. For the experimentally optimized CZZ/H-FER 20 volume ratio of 90/10, the time-dependent decrease in DME productivity could be attributed primarily to the MeOH-forming component CZZ.

Wissenschaftliche Beiträge

Die folgenden wissenschaftlichen Arbeiten sind im Rahmen der Promotion entstanden:

Konferenzbeiträge (Poster):

- EFCATS SCHOOL on CATALYSIS, Liblice Castle, Tschechische Republik, 25.-29. Juni, 2018
Catalyst evaluation and screening for the direct dimethyl ether synthesis from variable H₂/CO/CO₂ syngas.
- 12th European Congress of Chemical Engineering, Florenz, Italien, 15.-19. Sep, 2019
Influence of variable CO/CO₂ feed on direct DME synthesis.
- 54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland (online), 16.-19. März, 2021
The influence of variable CO/CO₂/H₂ syngas feed on the direct DME synthesis.
- Annual Meeting on Reaction Engineering, Würzburg, Deutschland (online), 10.-12. Mai 2021
Influence of variable CO/CO₂/H₂ synthesis gas in the direct DME synthesis.

Konferenzbeiträge (Vortrag):

- Jahrestreffen Reaktionstechnik 2019, Würzburg, Deutschland, 27-29 Mai, 2019
Catalyst investigations for the direct DME synthesis from variable CO/CO₂ synthesis gas.

Publikationen in Fachzeitschriften (Hauptautor):

- Wild, S.; Polierer, S.; Zevaco, T. A.; Guse, D.; Kind, M.; Pitter, S.; Herrera Delgado, K.; Sauer, J., Direct DME synthesis on CZZ/H-FER from variable CO₂/CO syngas feeds. *RSC Advances* 2021, 11 (5), 2556-2564.
- Wild, S.; Lacerda de Oliveira Campos, B.; Zevaco, T. A.; Guse, D.; Kind, M.; Pitter, S.; Herrera Delgado, K.; Sauer, J., Experimental investigations and model-based optimization of CZZ/H-FER 20 bed compositions for the direct synthesis of DME from CO₂-rich syngas. *Reaction Chemistry & Engineering* 2022.

Publikationen in Fachzeitschriften (Co-Autor):

- Delgado Otalvaro, N.; Kaiser, M.; Herrera Delgado, K.; Wild, S.; Sauer, J.; Freund, H. (2020). "Optimization of the direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ rich synthesis gas: closing the loop between experimental investigations and model-based reactor design." *Reaction Chemistry & Engineering* 5(5): 949-960.

- Delgado Otalvaro, N.; Sogne, G.; Herrera Delgado, K.; Wild, S.; Pitter, S.; Sauer, J. (2021). "Kinetics of the direct DME synthesis from CO₂ rich syngas under variation of the CZA-to-γ-Al₂O₃ ratio of a mixed catalyst bed." RSC Advances 11(40): 24556-24569.
- Lacerda de Oliveira Campos, B.; Herrera Delgado, K.; Wild, S.; Studt, F.; Pitter, S.; Sauer, J. (2021). "Surface reaction kinetics of the methanol synthesis and the water gas shift reaction on Cu/ZnO/Al₂O₃." Reaction Chemistry & Engineering 6(5): 868-887.
- Polierer, S.; Guse, D.; Wild, S.; Herrera Delgado, K.; Otto, T. N.; Zevaco, T. A.; Kind, M.; Sauer, J.; Studt, F.; Pitter, S. (2020). "Enhanced Direct Dimethyl Ether Synthesis from CO₂-Rich Syngas with Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts Prepared by Continuous Co-Precipitation." Catalysts 10(8).
- Guse, D.; Polierer, S.; Wild, S.; Pitter, S.; Kind, M. (2022). "Improved Preparation of Cu/Zn-Based Catalysts by Well-Defined Conditions of Co-Precipitation and Aging" Chemie Ingenieur Technik 94 (3), 314-327.
- Tofighi, G.; Lichtenberg, H.; Gaur, A.; Wang, W.; Wild, S.; Delgado, K. H.; Pitter, S.; Dittmeyer, R.; Grunwaldt, J.-D.; Doronkin, D. E. (2022). "Continuous synthesis of Cu/ZnO/Al₂O₃ nanoparticles in a co-precipitation reaction using a silicon based microfluidic reactor", Reaction Chemistry & Engineering.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	II
Kurzzusammenfassung	III
Abstract	V
Wissenschaftliche Beiträge	VII
1 Einleitung.....	3
1.1 Motivation.....	3
1.2 Zielsetzung.....	7
2 Grundlagen und Stand der Technik.....	8
2.1 MeOH-Synthese	8
2.1.1 CuO/ZnO-Katalysatoren: Synthesemethoden.....	9
2.1.2 Cu/ZnO-Katalysatoren im CO ₂ -reichen Synthesegas.....	10
2.1.3 Deaktivierungsprozesse an Cu/ZnO-Katalysatoren.....	12
2.2 Direkte vs. indirekte DME-Synthese.....	18
2.2.1 CO ₂ /CO _x -Einfluss auf das thermodynamische GGW.....	19
2.2.2 Druck- und Temperatureinfluss auf das thermodynamische GGW	20
2.3 Katalysatoren für die MeOH-Dehydratisierung.....	22
2.3.1 Zeolithe.....	23
2.3.2 Deaktivierung von Zeolithen	26
2.4 Direkte DME-Synthese: Optimierte Katalysatorbett-Zusammensetzungen	30
3 Material und Methoden.....	33
3.1 Katalysatormaterialien	33
3.2 Charakterisierungs-Methoden	35
3.3 Bestimmtheitsmaß	37
3.4 Labor-PFR-Anlage	38
3.4.1 Anlagen-Set-Up.....	38
3.4.2 Katalysatorbett.....	40
3.4.3 Gasversorgung.....	40
3.4.4 Mess- und Regelungsausstattung	41
3.4.5 Analytik.....	41
3.5 Bedingungen Katalysator-Screening	41
3.6 Multi-Reaktor-Screening-System: „MURSS-2“	43
3.6.1 Anlagen-Set-Up.....	44
3.6.2 Katalysatorbett.....	48
3.6.3 Gasversorgung.....	49
3.6.4 Mess- und Regelungsausstattung	49

3.6.5	Analytik.....	50
3.6.6	Fehleranalyse im Einzel- und Parallelreaktorbetrieb	50
3.7	Bedingungen Kinetik-Messungen.....	57
3.8	Parametrisierung eines formalkinetischen Modells für die direkte DME-Synthese	62
4	Ergebnisse und Diskussion	66
4.1	MeOH-Katalysatoren.....	66
4.1.1	MeOH-Katalysatoren unter variablem CO ₂ /CO-Synthesegas.....	66
4.1.2	Deaktivierung von CZZ-Katalysatoren unter Temperatur- und CO ₂ /CO _x -Variation	72
4.1.3	Performance-Vergleich: CZZ/FER vs. CZA _{Kom} /FER.....	75
4.1.4	CZZ/FER: Einfluss des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses auf Selektivität.....	78
4.1.5	CZZ/FER: Langzeitstabilität	80
4.1.6	Kohlenwasserstoff-Bildung auf Cu/ZnO-Katalysatoren.....	82
4.2	Dehydratisierungskomponenten.....	86
4.2.1	Dehydratisierungskomponenten unter variablem CO ₂ /CO-Synthesegas	86
4.2.2	Langzeitstabilität von Dehydratisierungskomponenten unter Temperatur- und CO ₂ /CO _x -Variation	92
4.2.3	Kohlenwasserstoff-Bildung auf H-MFI und γ -Al ₂ O ₃	94
4.2.4	Kohlenwasserstoff-Bildung auf Cu/ZnO/FER-Systemen.....	96
4.3	CZZ/FER-Katalysatorbett-Optimierung.....	101
4.3.1	CZZ/FER-Variation: Modell-Validierung.....	101
4.3.2	CZZ/FER-Variation: MeOH- und DME-Produktivität.....	105
4.3.3	CZZ/FER-Variation: CO und CO ₂ -Umsatz	107
4.3.4	CZZ/FER-Variation: MeOH- und DME-Selektivität.....	109
4.3.5	CZZ/FER-Optimum: Industrienähe Betriebsbedingungen	111
4.4	Quantifizierung von Deaktivierungsursachen im CZZ/FER-System.....	117
4.4.1	DME-Selektivität.....	118
4.4.2	DME- und Gesamt-MeOH-Produktivität	121
5	Zusammenfassung und Ausblick	125
6	Literaturverzeichnis.....	130
7	Anhang.....	142
8	Abbildungsverzeichnis.....	190
9	Tabellenverzeichnis	196
10	Nomenklatur.....	197

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die durch Treibhausgase und insbesondere CO₂ verursachte globale Klimaveränderung ist die größte Herausforderung der heutigen und zukünftigen Generation.¹ Die Gefahren, ausgehend von extremer Hitze und Trockenheit, Starkregen und Überschwemmungen haben weltweit zugenommen.²

Es besteht daher die dringende Notwendigkeit CO₂-Emissionen zu reduzieren und langfristig auf netto null zu bringen.³ Da sich die CO₂-emittierenden Technologien nicht in wenigen Jahren auf CO₂-Neutralität umstellen lassen, oder wie im Falle der Zement- oder Stahlindustrie mittelfristig keine großindustrielle CO₂-neutralen Technologien zur Verfügung stehen, sind „Carbon-Capture and Storage“ (CCS) und „Carbon-Capture and Usage“ (CCU) Technologien von hohem Interesse.

Die sinnvolle Nutzung (CCU) und Umwandlung des verfügbaren CO₂ erfordert in erster Linie Wasserstoff aus regenerativen Quellen, vorrangig mittels Wasser-Elektrolyse, wobei der für die Wasser-Elektrolyse benötigte Strom aus regenerativen und CO₂-neutralen Quellen erzeugt wird. Da der aktuelle Strom-Mix in Deutschland immer noch mit über 40% auf fossilen Energieträgern beruht⁴, braucht es einen massiven Ausbau erneuerbarer Stromquellen, denn neben dem Strombedarf für Haushalte, Industrie und Gewerbe ist ein massiver Anstieg des Energiebedarfs durch den elektrifizierten Pkw-Verkehr und die Elektrolyse von Wasserstoff zu erwarten (Abb. 1).⁵

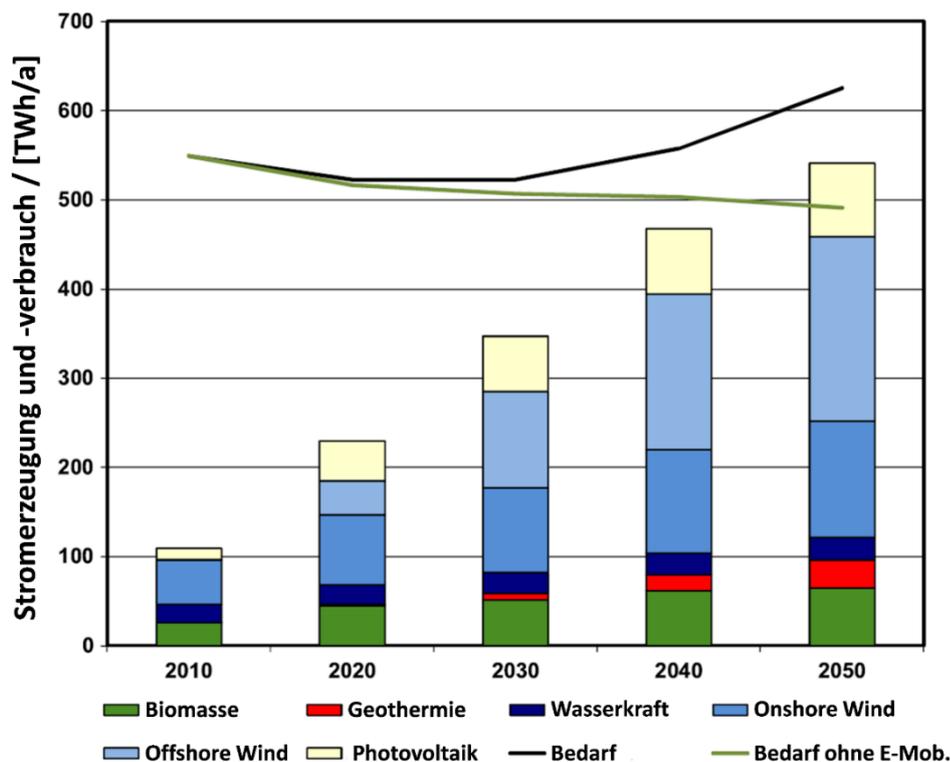


Abb. 1: Szenario zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien und des Strombedarfs (insgesamt und ohne E-Mobilität) in Deutschland. Adaptiert von Luca de Tena und Pregger⁵.

Die zukünftige Bedeutung von Power-to-Gas/Power-to-Liquid (PtG/PtL) und CCU-Technologien liegt auch darin begründet, dass in Deutschland die Konkurrenz um die Nutzung von Flächen für die Erzeugung von Nahrungs- und Futtermitteln zunimmt. Dadurch ist die alternative Verwendung von Biomasse nicht in der Lage, eine ausreichend große Menge fossiler Energieträger wie Kohle, Öl oder Erdgas durch Holz, Biogas oder synthetische Kraftstoffe zu ersetzen.⁶

Methanol (MeOH) und Dimethylether (DME) sind zwei zentrale Zwischenprodukte optionaler PtL-Prozessketten, die die Herstellung CO₂-neutraler synthetischer Kraftstoffe, sogenannter „e-fuels“⁷⁻⁸, ausgehend von regenerativ gewonnenem Wasserstoff, abgeschiedenem CO₂ und ggf. anderen nachhaltigen C-Quellen ermöglichen. Ein wesentliches Kriterium von e-fuels im Vergleich zu Batterie- und Brennstoffzellen-basierten Technologien ist ihre hohe volumetrische Energiedichte (Abb. 2). Deshalb lassen sie sich über lange Distanzen grundsätzlich kostengünstig transportieren.⁹⁻¹⁰ Dadurch besteht im Besonderen ein künftig hohes Nutzungspotenzial für Schifffahrt, Luftverkehr und Schwerlastlogistik. Zudem lassen sich mit e-fuels bereits bestehende Infrastrukturen, wie das Tankstellen- und Pipeline-Netz sowie Verbrenner-Motoren erhalten weiter sinnvoll nutzen.

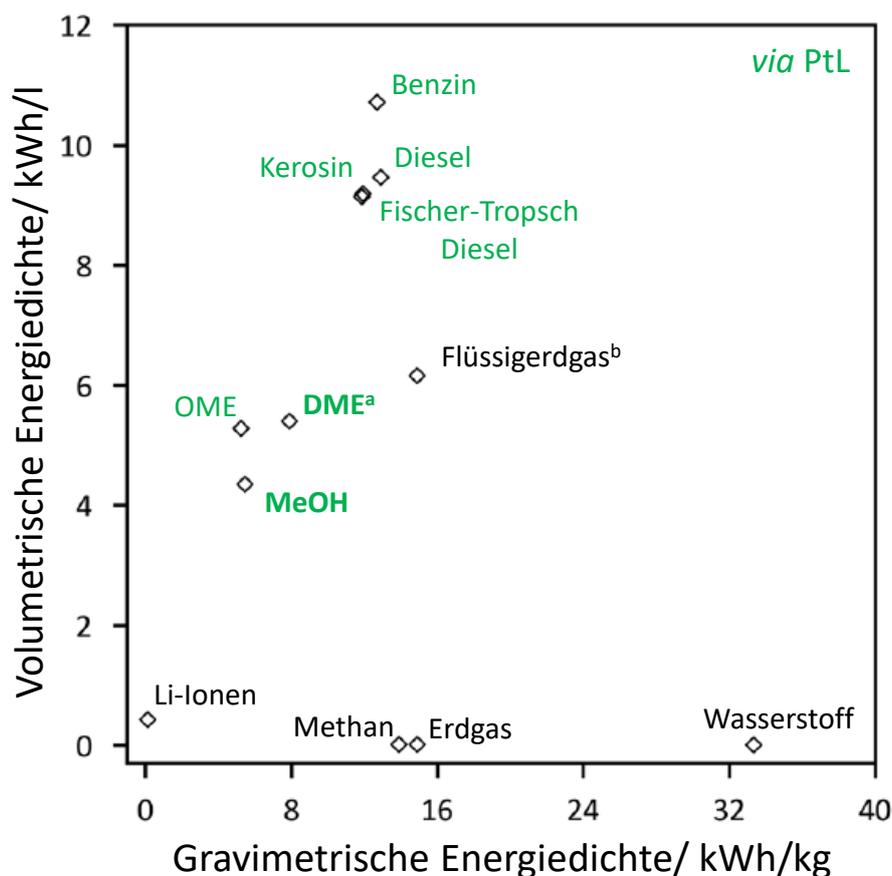


Abb. 2: Gravimetrische und volumetrische Energiedichte verschiedener Kraftstoffe und Li-Ionen-Batterien im Vergleich¹¹⁻¹³, adaptiert von Dieterich et al.¹⁰ mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry (^abei 10 bar, ^bfür -160 °C).

Die Verschiebung signifikanter Kapazitätsanteile in Richtung der regenerativen Produktion von MeOH muss zwingend hinsichtlich notwendiger Herstellkosten, Realisierungszeiträume und Neuinvestitionen bewertet werden. Um den Wandel innerhalb der (chemischen) Industrie bis 2030 - 2050 wirtschaftlich umsetzen zu können, erscheinen daher Lösungen sinnvoll, die bestehende Anlagen und Infrastrukturen mitnutzen, sodass große Neuinvestitionen und langjährige Planungs- und Entwicklungszeiten vermieden werden könnten. Dies erfordert auch eine detaillierte Betrachtung der optionalen Prozessketten. Eine dieser Prozessketten beinhaltet die DME-Synthese aus Synthesegas, die schnell in bestehende Anlagenstrukturen (MeOH-Anlagen) integriert werden und somit nicht nur technologisch, sondern auch wirtschaftlich einen wertvollen Beitrag zur Energiewende leisten kann.

DME ist ähnlich einfach zu handhaben wie Flüssiggas (LPG), da es bei Umgebungstemperatur und vergleichbar niedrigen Drücken (5 bar) kondensiert.¹⁴ Aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften ist DME ein interessanter Grundstoff für die chemische Industrie und kann zudem als alternativer Kraftstoff für Diesel eingesetzt werden (Tab. 1), der bei motorischer Verbrennung bei verminderter Leistung geringere Mengen CO und NO_x emittiert und nahezu keinen Ruß bildet.¹⁴⁻¹⁶

Tab. 1: Stoffeigenschaften von Diesel, MeOH und DME.^{14, 16}

	Diesel	MeOH	DME
Chemische Formel	C ₁₀ - C ₁₅	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃
Normalsiedetemperatur/ °C	125 - 240	78,8	-24,9
Unterer Heizwert/ kJ/kg	43,47	19,99	28,62
Zündpunkt/ °C	210	385	235
Zündgrenzen/ Vol.% in Luft	3,4/18,6	5,5 - 30	0,6/6,5
Cetanzahl/ -	40 - 55	5	55 - 60
Schwefelgehalt	≈ 250 ppm	0	0

DME kann als LPG-Ersatz in Gebieten ohne Erdölvorkommen und als strategischer Rohstoff verwendet werden, der MeOH als Grundstoff bei der Kohlenwasserstoff- und Oxygenat-Synthese (leichte Olefine, BTXE, konventionelle Kraftstoffe), Chemikalien (Dimethylsulfat, Methylacetat) und Wasserstoff durch katalytisches Dampfreformieren ersetzen kann.¹⁷

Die für die Synthese von MeOH und DME benötigten erneuerbaren Energien und Ressourcen sind jedoch nicht immer in gleicher Menge, Qualität oder zum gleichen Zeitpunkt verfügbar (Elektrolyse H₂, verschiedene Biomassen und CO₂ z.B. über DAC). Daher werden robuste Verfahren und Katalysatoren benötigt, die eine langzeitstabile und selektive Produktion von MeOH oder DME auch unter schwankenden Betriebsbedingungen ermöglichen. Bei den schwankenden Betriebsbedingungen

handelt es sich hauptsächlich um Änderungen der Synthesegas-Zusammensetzung ($\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$). Aber auch Temperaturschwankungen im Reaktor sind aufgrund der unterschiedlichen Wärmeentwicklung je nach Synthesegas-Zusammensetzung möglich.

DME kann aus der Dehydratisierung von MeOH zu DME und Wasser synthetisiert werden. Durch die „direkte“ DME-Synthese aus Synthesegas wird die *in situ* Abreaktion des MeOH ermöglicht und es können höhere Synthesegas-Umsätze im Vergleich zur MeOH-Synthese erzielt werden. Für die direkte DME-Synthese benötigt man deshalb lediglich einen Reaktor gegenüber dem kommerziell etablierten „indirekten“ DME-Synthese Verfahren, bei der die MeOH-Dehydratisierung nach der MeOH-Synthese in einem zweiten Reaktor durchgeführt wird. Im Falle der direkten DME-Synthese ist daher mit potenziell niedrigeren Investitionskosten zu rechnen.

1.2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit soll zu einem tieferen Verständnis der Umsetzung von CO/CO₂/H₂ zu Dimethylether (DME) und der Auswirkungen variabler Reaktionsbedingungen auf die Aktivität und Lebensdauer heterogener Katalysatoren beitragen und daraus Optimierungsansätze ableiten. Um Zusammenhänge zwischen Katalysatormaterial und katalytischer Wirkung herstellen zu können, sind hochwertige Charakterisierungsdaten der verwendeten Katalysatoren sowie genaue und reproduzierbare katalytische Untersuchungen notwendig. Für die Untersuchungen standen im Institut für Katalysatorforschung und -technologie und dem Institut für thermische Verfahrenstechnik neu entwickelte Katalysatormaterialien und Charakterisierungsdaten zur Verfügung. Vor dem Hintergrund einer zeiteffizienten und kontinuierlichen Untersuchung der Katalysatormaterialien soll im Zusammenhang mit dieser Arbeit ein Parallelreaktorsystem entworfen, aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Vor den Katalyseuntersuchungen soll eine Fehleranalyse und eine Abschätzung der Genauigkeit der mit dem Parallelreaktorsystem gewonnenen Daten durchgeführt werden. Die Datenqualität eines kontinuierlich betriebenen Laborsystems ist mit dem Parallelreaktorsystem zu vergleichen.

Für die effektive direkte DME-Synthese in variablem CO/CO₂-Synthesegas sind geeignete Katalysatormaterialien zu identifizieren, da deren Wirkungsweise und Eignung innerhalb der direkten DME-Synthese unter variablen Prozessbedingungen immer noch stark diskutiert wird. Dabei sind sowohl die aktive Komponente für die MeOH-Synthese als auch für die MeOH-Dehydratisierung einzeln zu betrachten und unabhängig voneinander zu bewerten. In diesem Zusammenhang werden verschiedene Katalysatoren untersucht. Der Schwerpunkt für den MeOH-Katalysator liegt auf Cu/ZnO/ZrO₂-Katalysatoren, die mit verschiedenen Synthesemethoden hergestellt wurden. Die MeOH-Katalysatoren sollen mit einem industriellen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator verglichen und bewertet werden. Für die Dehydratisierung von MeOH sollen primär zeolithische Materialien untersucht werden. Hierbei ist auch die Nebenproduktbildung zu Kohlenwasserstoffen und der Einfluss des CO₂-Anteils im Synthesegas zu betrachten. Darüber hinaus sollen für die untersuchten Materialien Abhängigkeiten zwischen katalytischer Aktivität und Charakterisierungsgrößen identifiziert werden. Im Mittelpunkt stehen dabei die Leistungskennzahlen Umsatz, Selektivität und Produktivität sowie die Langzeitstabilität der Katalysatoren(-systeme).

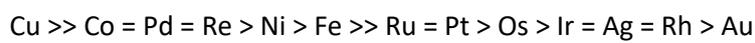
Um ein geeignetes Katalysatorsystem für die Umwandlung von variablem CO/CO₂-Synthesegas zu optimieren, ist ein geeignetes Kinetik-Modell für die direkte DME-Synthese über einen weiten Bereich von Prozessbedingungen zu parametrisieren. Daraus sollen optimale Verhältnisse zwischen der aktiven Komponente für die MeOH-Synthese und der MeOH-Dehydratisierung berechnet werden. Darüber hinaus sollen Deaktivierungsursachen der Aktiv-Komponenten in Bezug auf den Einfluss von Temperatur und CO₂-Gehalt im Synthesegas quantitativ beschrieben werden.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 MeOH-Synthese

Die erste kommerzielle Produktion von MeOH begann am 26. September 1923 im BASF-Werk Leuna.¹⁸ Dafür wurde ein von Alwin Mittasch entwickelter ZnO-Cr₂O₃-Katalysator¹⁹ verwendet, welcher jedoch nur bei hohen Temperaturen (300 - 400 °C) und Drücken (über 300 bar) aktiv war.¹⁸ Zudem wurde der Katalysator schnell durch Unreinheiten im Synthesegas wie Schwefel, Chlor und Schwermetalle vergiftet und inhibiert.²⁰ Eugeniusz Błasiak entwickelte 1947 einen Co-gefällten Katalysator mit Kupfer, Zink und Aluminium, der im entsprechenden Patent²¹ als „hochaktiver Katalysator für die Methanolsynthese“ beschrieben wird, was in den folgenden Jahren durch weitere Laborversuche bestätigt wurde.¹⁸ MeOH wird auch heute noch industriell über Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren (CZA) aus einem Synthesegas-Gemisch aus CO, CO₂ und H₂, welches aus Erdgas oder Kohle gewonnen wird, bei erhöhten Temperaturen und Drücken produziert.²²

In der Literatur der letzten Jahrzehnte wurden diverse Metalle nach ihrer Eignung für die MeOH-Synthese untersucht. Die folgende Reihenfolge der katalytischen Aktivität wurde für die CO₂-Hydrierung ermittelt:^{20, 23-24}



Eine ausführliche Übersicht zu Cu-basierten Katalysatoren wurde von Catizzone et al.²⁰ zusammengestellt.²⁰ Die MeOH-Synthese, ausgehend von Synthesegas, kann prinzipiell über CO-(R1) oder CO₂-Hydrierung (R2) erfolgen. Die Hydrierung von CO bzw. CO₂ findet über Cu/ZnO-basierte Katalysatoren typischerweise zwischen 230 - 250 °C und 30 - 70 bar statt.²⁵⁻²⁶ Die Hydrierung von CO₂ zu MeOH ist dabei weniger exotherm als die MeOH-Synthese aus CO-basiertem Synthesegas und beinhaltet die umgekehrte Wasser-Gas-Shift-Reaktion (rWGS, (R3)).

CO-Hydrierung



CO₂-Hydrierung



Wasser-Gas Shift (WGS) Reaktion



Die Frage, welches das aktive Zentrum des Cu/ZnO-Katalysators bei der CO- bzw. CO₂-Hydrierung sein könnte, wurde in diversen Publikationen diskutiert und wird nachfolgend kurz beschrieben.

MeOH-Bildungsmechanismus auf Cu/ZnO-Katalysatoren

Die primäre Kohlenstoffquelle bei der MeOH-Synthese wurde in früheren Arbeiten, insbesondere von Klier et al.²⁷, auf CO zurückgeführt. Basierend auf Isotopenmarkierung-Experimenten²⁸⁻³⁰ und kinetischen Beobachtungen^{29, 31-34} besteht in der Literatur weitgehende Einigkeit darüber, dass der MeOH-Bildungsmechanismus primär über CO₂-Hydrierung erfolgt. Alle Ansätze zum aktiven Zentrum des Cu/ZnO-Katalysators basieren auf starken Metallträger-Wechselwirkungen (engl. Strong metal support interactions: SMSI)³⁵, die zu hochaktiven Cu-Zn-Grenzflächen für die MeOH-Synthese führen. Die Unterschiede zwischen den Modellen betreffen die Art der Zn-Spezies und wie sie mit Cu⁰-Stellen in Kontakt stehen, einschließlich der Frage, ob sie metallisch oder positiv geladen sind. Das Modell der Nakamura³⁶⁻³⁷ und Chorkendorff³⁸ Arbeitskreise (AK) basiert auf Cu⁰-Zn⁰-Legierungen. Der AK um Schlögl³⁹ schlägt eine leicht positiv geladene Zn^{δ+}-Spezies vor und der AK von Rodriguez⁴⁰ Cu⁰ZnO-Spezies an der Oberfläche von Cu-Nanopartikeln.

2.1.1 CuO/ZnO-Katalysatoren: Synthesemethoden

Um die Cu/ZnO-basierten Katalysatoren herzustellen, gibt es diverse Synthesemethoden. Darunter zählen u.a. die Sol-Gel-Methode⁴¹⁻⁴², Imprägnierung⁴³⁻⁴⁴, Flammensprühpyrolyse (FSP)⁴⁵⁻⁴⁶, halbkontinuierliche Co-Fällung (HKF)⁴⁷⁻⁴⁹ und die kontinuierliche Co-Fällung (KF)⁵⁰⁻⁵². Die industriell bevorzugt angewendete HKF ist weitgehend entwickelt und wissenschaftlich intensiv untersucht.⁴⁷

Während der Alterung von Cu/ZnO-basierter Katalysatoren innerhalb der HKF und KF entstehen unterschiedliche Phasen, wobei die Art und Verteilung der Phasen von Alterungszeit, Alterungstemperatur, pH-Wert und dem Cu/Zn-Verhältnis in der vorgelegten Metallnitrat-Lösung abhängig ist.^{47, 53} Diverse Untersuchungen weisen darauf hin, dass die zinkische Malachit-Phase die relevante Präkursor-Phase in industriellen CZA-Katalysatoren ist und zu hohen Aktivitäten in der MeOH-Synthese beiträgt.^{47, 53-55}

Durch die gut zu definierende und turbulente Co-Fällung lassen sich mittels KF hohe Metall-Dispersionen erzielen. So verdeutlichen Polierer et al.⁵¹, dass die Cu/Zn-Dispersion im Falle eines KF-CZZ im Vergleich zum HKF-CZZ merklich erhöht werden kann. Katalyse-Untersuchungen an diesen KF-CZZ-Katalysatoren zeigen vielversprechende Ergebnisse bei der MeOH- und direkten DME-Synthese im Vergleich zu einem entsprechenden HKF-CZZ und einem industriellen CZA-Katalysator.^{51, 56}

2.1.2 Cu/ZnO-Katalysatoren im CO₂-reichen Synthesegas

CZZ vs. CZA

Untersuchungen von Saito et al.⁵⁷ zu Cu/ZnO-basierten Katalysatoren in CO₂/H₂-Synthesegas mit verschiedenen Trägermaterialien (Ga₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂, Cr₂O₃) weisen darauf hin, dass sich die spezifischen MeOH-Aktivitäten in Bezug auf die jeweilige Cu-Oberfläche nicht stark unterscheiden. Allerdings ergibt sich durch die Trägermaterialien Al₂O₃ (47,1 m²/g_{Kat}) und ZrO₂ (46,0 m²/g_{Kat}) eine deutlich höhere Cu-Dispersion gegenüber den Cu/ZnO-Katalysatoren geträgert auf Ga₂O₃ (37,6 m²/g_{Kat}) und Cr₂O₃ (32,8 m²/g_{Kat}), wodurch sich die Katalysator-massenspezifische MeOH-Produktivität der Al₂O₃ und ZrO₂ geträgerten Cu/ZnO-Katalysatoren entsprechend verbessert. Zudem weist der CZA- und CZZ-Katalysator eine deutlich verbesserte Langzeitstabilität gegenüber dem nicht geträgerten Cu/ZnO-Katalysator auf.⁵⁷

Insbesondere durch Untersuchungen des AK von Frusteri⁵⁸⁻⁶⁰ wird verdeutlicht, dass CZZ-Katalysatoren ein vorteilhaftes Verhalten gegenüber CZA in CO₂-reichem Synthesegas aufweisen können. Arena et al.⁶¹ stellen fest, dass neben ZnO auch durch ZrO₂ verbesserte CO₂-Adsorptionseigenschaften erzielt können, wodurch sich der CO₂-Umsatz erhöhen lässt. Die gesteigerte Aktivität von ZrO₂-geträgerten Cu/ZnO-Katalysatoren wird auch in Zusammenhang mit Veränderungen in der Funktionalität der Cu-Stellen selbst gebracht.^{60, 62-63} So scheint der Ursprung des promovierenden Effekts mit ZrO₂-Wechselwirkungen an der Cu/ZnO-Kontaktfläche verbunden zu sein, wodurch zusätzlich Zwischenprodukte wie z.B. *CO₂, *CO, *HCO und *H₂CO gebunden werden und die MeOH-Bildung erleichtert wird.⁶⁴ Durch ZrO₂ wird zudem die Bildung von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche während der Reduktion begünstigt, wodurch eine höhere Cu-Dispersion ermöglicht wird, da die Cu-Partikel durch Wechselwirkung mit Zirkon stabilisiert werden.^{60, 65-66} Außerdem besitzt ZrO₂ gegenüber Al₂O₃ einen schwachen hydrophilen Charakter, wodurch die Adsorption von Wasser teils behindert werden kann.⁶⁷

Aktivitäts-Einfluss Cu/Zn-Verhältnis

Arena et al.⁵⁸ konnten durch experimentelle Variation des Cu/Zn Verhältnisses aufzeigen, dass das optimale Cu/Zn-Verhältnis im Hinblick auf die spez. Cu-Oberfläche des MeOH-Katalysators bei ca. 2:1 liegt (Abb. 3a) und dass bei CZZ-Katalysatoren ein klarer Zusammenhang zwischen spezifischer Cu- und BET-Oberfläche besteht (Abb. 3b). Ein Cu/Zn-Verhältnis nahe 2:1 wurde in der Literatur mehrfach als vorteilhaft in der MeOH-Synthese identifiziert^{58, 68-70} und u.a. von Behrens und Schlögl⁴⁷ auf die daraus primär resultierende zinkische Malachit-Phase im Präkursor zurückgeführt, die für Cu/Zn Katalysatoren als vorteilhaft gilt⁷¹. Neben dem generellen Verhältnis von Cu/Zn und den daraus gebildeten Präkursor-

Kristallphasen sind zudem die Anzahl der Kontaktflächen von Cu und ZnO für die Aktivität des MeOH-Katalysators von Bedeutung⁴⁷.

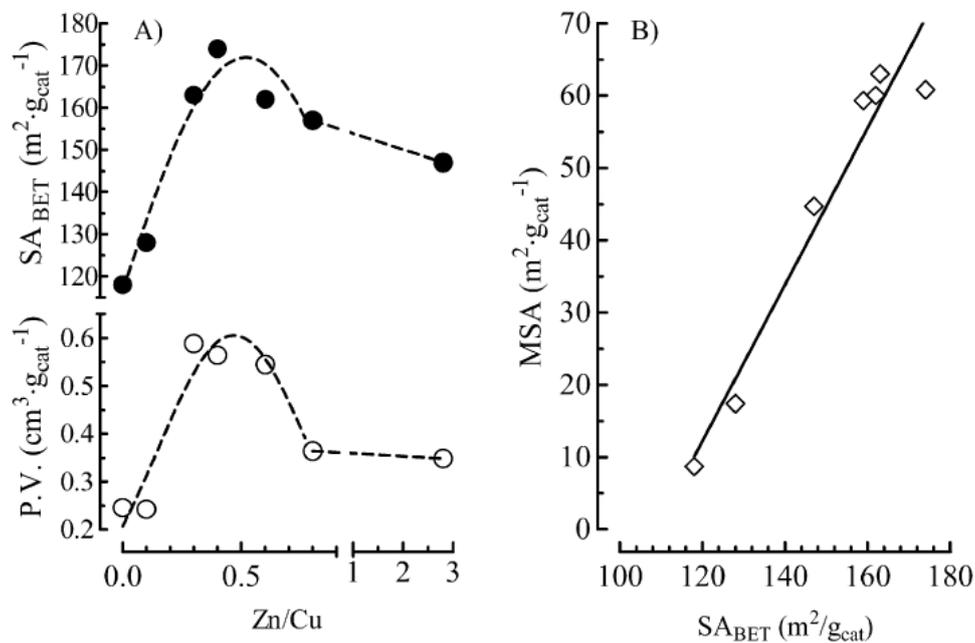


Abb. 3: Untersuchungen von Arena et al.⁵⁸ zum Einfluss des Cu/Zn Verhältnisses auf BET-Oberfläche und massenspezifisches Porenvolumen (a), sowie zur Korrelation von massenspezifischer Cu- und BET-Oberfläche (b). Mit Genehmigung von Elsevier.

Einfluss von CO₂/CO-Variation auf Cu/ZnO-Katalysatoren

Theoretische Studien deuten darauf hin, dass der synergistische Effekt von Cu/ZnO-haltigen Domänen im MeOH-bildenden Katalysator weitgehend von der Zusammensetzung des Synthesegases abhängt.²⁹ Auch *in situ*-Untersuchungen^{35, 72} haben verdeutlicht, dass Veränderungen in der katalytischen Aktivität von Katalysatoren auf Cu/ZnO-Basis durch eine veränderte Synthesegas-Zusammensetzung verursacht werden. Diese führen zu reversiblen Veränderungen der Katalysatormorphologie während der MeOH-Bildung aus CO- und CO₂-Hydrierung. Grunwaldt et al.³⁵ zeigen, dass sich unter einer reduzierenden Synthesegas-Atmosphäre flache Partikel mit einer größeren Cu-Oberfläche ausbilden als bei der sphärischen Form unter oxidierender Synthesegas-Atmosphäre (Abb. 4).

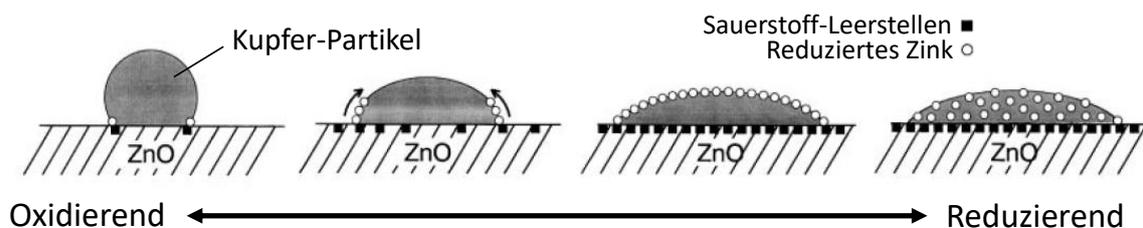


Abb. 4: Einfluss von oxidierender und reduzierender Synthesegas-Atmosphäre auf die Zn⁰/ZnO-Verteilung in einem Cu/ZnO-Katalysator. Adaptiert von Grunwaldt et al.³⁵, mit Genehmigung von Elsevier.

Die Quantifizierung des schematisch dargestellten Zusammenhangs³⁵ wurde von Kuld et al.³⁸ bei unterschiedlich reduzierenden/oxidierenden Atmosphären und Temperaturen durchgeführt. In Abb. 5 ist die Zink-Bedeckung bei verschiedenen CO/CO₂-Verhältnissen für 220 °C und 280 °C unter unterschiedlich stark reduzierenden Atmosphären dargestellt. Die Punkte entsprechen experimentellen Werten, die Linien wurden durch ein von Kuld et al. vorgestelltes Modell berechnet.

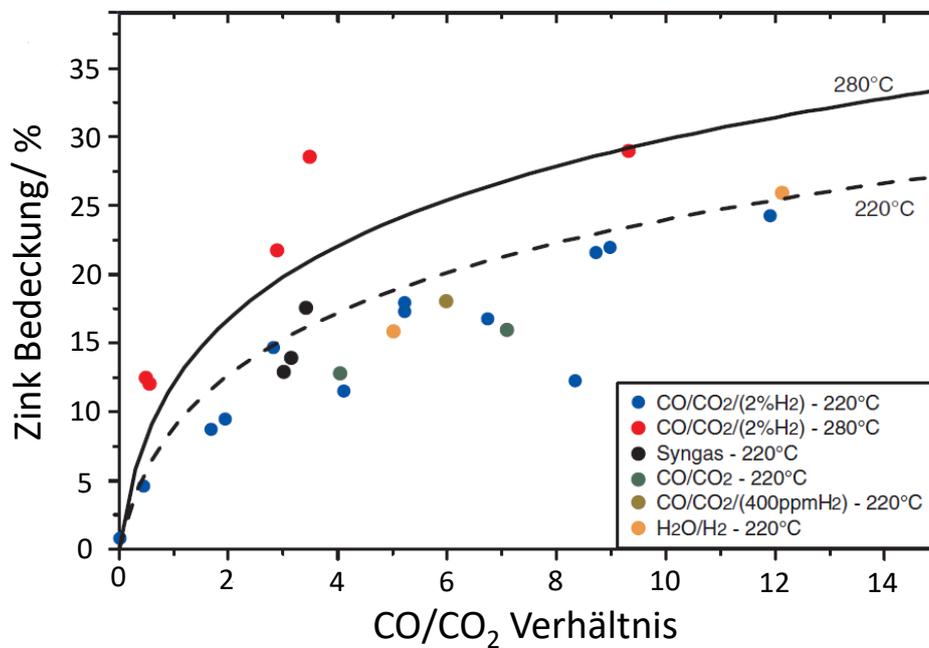


Abb. 5: Modellierung und Messungen der Zn-Bedeckungen an Cu-Nanopartikeln in einem CZA-Katalysator. Zn-Bedeckung über H₂-TPD ermittelte (Punkte) im Vergleich zu den theoretisch vorhergesagten Werten bei 220 °C (gestrichelte Linie) und 280 °C (durchgezogene Linie). Adaptiert von Kuld et al.³⁸.

Die experimentellen und modellbasierten Studien bestätigen den zuvor durch Grunwaldt et al. beschriebenen dynamischen Charakter von MeOH-Katalysatoren auf Cu/ZnO-Basis und zeigen, dass morphologische Veränderungen am MeOH-Katalysator bei unterschiedlichen CO₂/CO_x-Verhältnissen (CO_x = CO+CO₂) und Reaktionstemperaturen zu erwarten sind.

2.1.3 Deaktivierungsprozesse an Cu/ZnO-Katalysatoren

Die Langzeitstabilität von Katalysatoren ist ein zentraler Bestandteil bei der Bewertung und Auswahl von geeigneten Katalysator-Systemen. Innerhalb der direkten DME-Synthese werden diverse Mechanismen in der Literatur benannt, welche zu einer Deaktivierung und dadurch zum Rückgang des CO₂- bzw. CO-Umsatzes führen, sowie das Produktspektrum verändern können.

Sinter-Vorgänge durch Temperatureinfluss

Die Tendenz zum thermischen Sintern metallischer Komponenten wird von Bartholomew⁷³ für die folgenden katalytisch wichtigen Metall-Komponenten in nachstehender Reihenfolge beschrieben:



Bereits die Unterschiede in den Schmelztemperaturen verdeutlichen, dass Cu-basierte (1085 °C) Katalysatoren thermisch empfindlicher sind als andere häufig verwendete metallische Katalysatoren, wie z. B. Nickel- (1455 °C) und Eisen-basierte (1538 °C) Katalysatoren. Daher werden Cu-basierte Katalysatoren üblicherweise bei Temperaturen von unter 300 °C eingesetzt.⁷⁴ Je nach Zusammensetzung können Cu-Katalysatoren eine unterschiedlich ausgeprägte thermische Stabilität aufweisen. So stellen z.B. Satio et al.⁵⁷ für CZZ und CZA sowie Kurtz et al.⁷⁵ für CZA fest, dass durch das Trägern eines Cu/ZnO-Katalysators auf Al₂O₃ die Langzeitstabilität durch eine erhöhte Sintertemperatur deutlich verbessert werden kann. Al₂O₃ kann demnach als Stabilisator für die Cu/ZnO-Partikel angesehen werden, welches Sintervorgänge bei Temperaturen unter ca. 250 °C stark verlangsamt (Abb. 6).

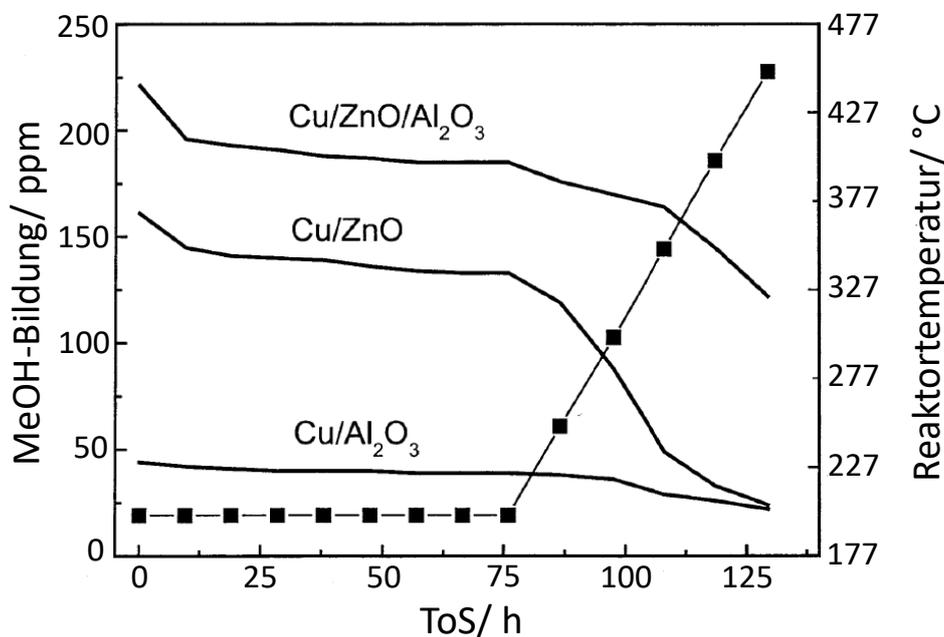


Abb. 6: Untersuchungen zum Deaktivierungsverhalten von Co-gefällten CZA, CZ und CA Katalysatoren bei 1 bar, 200 °C Start-Temperatur und jeweils 50 °C Temperaturerhöhung (Punkte) im Zyklus von 8 h nach 75 h Time on Stream (ToS) Einlaufzeit. Adaptiert von Kurtz et al.⁷⁵.

Der Einfluss des Al₂O₃-Promotors auf die Aktivität und Langzeitstabilität von CZA-Katalysatoren wurde im Detail von Xiao et al.⁷⁶ bei 230 °C, 50 bar und CO₂/CO_x = 0,2 quantifiziert (Abb. 7). Zudem wurde auch der Einfluss des Cu/Zn-Verhältnisses auf die Langzeitstabilität quantifiziert. Xiao et al. beobachten, dass die initiale relative Aktivität eines CZA-Katalysators bei einem Al₂O₃-Optimum von ca. 10,5 mol% erreicht wird (Abb. 7a). Für eine möglichst hohe Langzeitstabilität liegt das Al₂O₃-Optimum mit ca. 13 mol% etwas höher (Abb. 7b). Für einen geringeren Al₂O₃-Anteil nimmt die Temperaturstabilität des CZA-Katalysators deutlich ab. Für Cu/Zn-Verhältnisse um 2,6 wird eine hohe Stabilität gegenüber thermischem Sintern beobachtet. Bei zunehmendem Cu-Anteil nimmt die thermische Stabilität des CZA-Katalysators hingegen merklich ab.

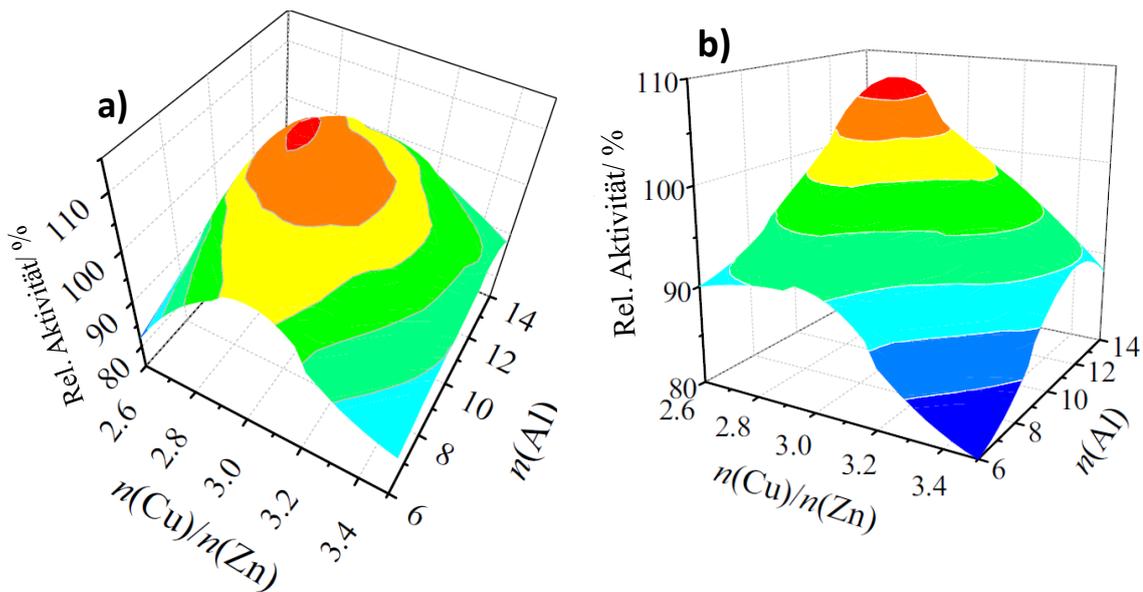


Abb. 7: Untersuchungen zur initialen Aktivität (a) und Stabilität nach N₂-Feed bei 400 °C für 5 h (b) von Co-gefällten CZA-Katalysatoren mit unterschiedlichen Cu/Zn/Al-Zusammensetzungen („n“ entspricht Gewichtsanteil) bei 50 bar, 230 °C, 10.000 h⁻¹ und H₂/CO/CO₂/N₂ = 65/14/4/17). Adaptiert von Xiao et al.⁷⁶.

Allerdings ist nicht nur die Zusammensetzung von Cu-basierten Katalysatoren von Bedeutung für die Langzeitstabilität. Campbell⁷⁷ stellte bereits 1970 fest, dass CZA-Katalysatoren mit gleicher Zusammensetzung, aber anderer Präkursor-Kristallstruktur unterschiedliche Langzeitstabilität aufweisen.

Sintervorgänge auf Cu/ZnO-Katalysatoren im CO-reichen Synthesegas

Der Sintervorgang von Cu- und Cu/Zn- Partikeln kann neben dem thermischen Ursprung auch durch die Synthesegas-Bedingungen beeinflusst werden. So werden bei CO-dominierten Synthesegas-Verhältnissen (mit wenig oder ohne CO₂-Anteil) verstärkte Sinterungsprozesse beobachtet.⁷⁸⁻⁸⁰ Sintern als Deaktivierungsprozess zeigt eine hohe Korrelation zwischen der MeOH-Aktivität und der Cu-Oberfläche, wie von Sun et al.⁷⁸ verdeutlicht (Abb. 8). Sun et al. stellen innerhalb von 24,4 h ToS einen Rückgang der Cu-Oberfläche von ca. 60% und einen entsprechenden Einbruch der normalisierten MeOH-Aktivität fest. Die BET-Oberfläche nimmt im ähnlichen Maße ab wie die Cu-Oberfläche und fällt von 96,0 (frischer Katalysator) auf 41,5 m²/g_{Kat} (gebrauchter Katalysator nach 24,4 h ToS) um ca. 57%.

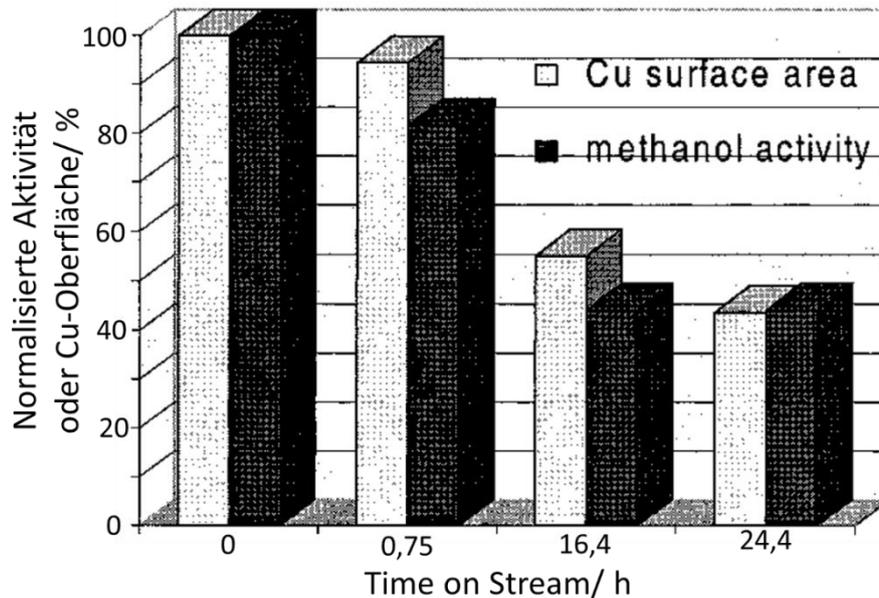


Abb. 8: Untersuchungen von Sun et al.⁷⁸ zur Entwicklung der Cu-Oberfläche und der entsprechenden normalisierten MeOH-Aktivität über 24,4 h ToS mittels Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator unter differentiellen Bedingungen und einem CO/H₂-Synthesegas von 20/80. Mit Genehmigung von American Chemical Society.

Fichtl et al.⁸¹ können über einen im Vergleich zu Sun et al.⁷⁸ längeren Zeitraum von bis zu 1600 h ToS eine ähnliche Proportionalität von spezifischer Cu-Oberfläche und CO_x-Umsatz feststellen (Abb. 9). Die Langzeitversuche wurden bei 280 °C, 60 bar und einer CO-reichen (CO₂/CO_x = 0,21) Atmosphäre durchgeführt. Die Cu-Oberfläche stabilisiert sich nach ca. 400 - 800 h ToS (Abb. 9, links), entsprechend nimmt die CO_x-Umsetzung nur noch geringfügig ab (Abb. 9, rechts). Der weiterhin rückläufige CO_x-Umsatz trotz Stabilisierung der Cu-Oberfläche wird damit begründet, dass die über N₂O-TPD ermittelte spezifische Cu-Oberfläche nicht ausschließlich als der Indikator für die Aktivität eines Cu/ZnO-Systems interpretiert werden darf.

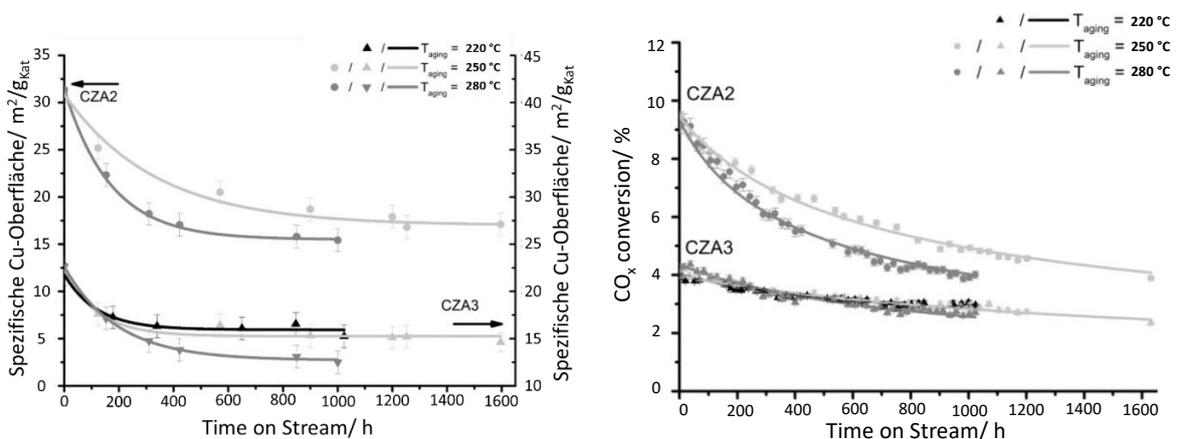


Abb. 9: Untersuchungen zur Entwicklung der Cu-Oberfläche (links) und der entsprechenden CO_x-Umsetzung (rechts) über 1600 h ToS mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren unter 220, 250 und 280 °C in CO-reichem Synthesegas CO/CO₂/H₂/N₂ = 13,5/3,5/73,5/9,5 bei 60 bar. Adaptiert von Ficht et al.⁸¹ mit Genehmigung von Elsevier.

Zudem werden über die N₂O-TPD-Methode nicht ausschließlich reduzierte Cu-Stellen erfasst, sondern auch bis zu 50% oxyphile Stellen von Cu/ZnO-Kontaktflächen⁸².

Auch die Art der kristallinen Phase sowie die Häufigkeit der Cu/ZnO-Kontaktflächen sind von wichtiger Bedeutung für die Langzeitstabilität. So können z.B. mobile ZnO/ZnO_x-Spezies bei gleichbleibender metallischer Cu-Oberfläche die Aktivität des Katalysators beeinflussen.⁸³ Zudem sind auch Koksablagerungen eine mögliche Ursache des Aktivitätsverlusts⁸⁴⁻⁸⁵, die zu einem nicht in Gänze proportionalen Zusammenhang zwischen N₂O-TPD-Cu-Oberfläche und MeOH-Aktivität führen können.

Koks-Bildung auf Cu/ZnO-Katalysatoren

Wie Twigg und Spencer⁷⁴ berichten, neigen Cu-Katalysatoren im Gegensatz zu Übergangsmetall-Katalysatoren wie Eisen-, Nickel-, Kobalt-haltigen oder sauren Katalysatoren wie Zeolithe nicht dazu, Fischer-Tropsch-Reaktionen oder Prozesse zu katalysieren, die Kohlenstoffionenchemie beinhalten. Kupfer hat zudem eine sehr geringe Aktivität in Bezug auf das Aufbrechen von C-O-Bindungen oder die Bildung von C-C-Bindungen. Daher ist die Koks-Bildung aus Kohlenwasserstoffen (KW) innerhalb der CO-Hydrierung nicht stark ausgeprägt, wenn diese bei moderaten Temperaturen abläuft. Die Koks-Bildung wird dem Abbau von Methoxyionen, der Dehydrocyclisierung und den für die Koks-Bildung charakteristischen aromatischen Kondensationsschritten zugeschrieben.⁸⁶

Wird die MeOH-Synthese jedoch bei erhöhten Reaktionstemperaturen durchgeführt, zeigt sich eine messbare Paraffin-Bildung und daraus resultierend Koks. Untersuchungen von Sierra et al.⁸⁵ mit CZA zeigen, dass sich auf CZA bis zu 5,5 Gew.% Koks in nur 30 h ToS ausbilden kann (bei 275 °C, 30 bar, 12,8 g_{Kat}·h/mol_{Syngas} und H₂/CO = 3/1). Durch Addition von Wasser zum Synthesegas lässt sich die Bildung von Koks auf dem CZA-Katalysator stark reduzieren. So kann in einem CO/H₂-basierten Synthesegas ein H₂O/Synthesegas Stoffmengen-Verhältnis von 0,2 bereits eine um 44% geringere Koks-Bildung unter erzielt werden.⁸⁵ Die Koks-Bildung ist daher auch für CO₂-reiche Synthesegas-Zusammensetzungen abgeschwächt, da sich durch die rWGS-Reaktion *in situ* Wasser ausbildet, wodurch die Formierung von Koks vorläufern unterbunden werden kann.

Ein großer Einfluss auf die Paraffin- und die resultierende Koks-Bildung kann zudem durch die Absenkung der Reaktionstemperatur festgestellt werden. So zeigen Ereña et al.⁸⁷ unter Verwendung eines CZA-Katalysators, dass durch eine Temperaturabsenkung von 275 auf 250 °C, bei 30 bar, H₂/CO₂ Verhältnis von 4:1 (mol/mol) und 8,4 g_{Kat}·h/mol_{Syngas} die Koks-Bildung um 98% reduziert wird. Neben der verstärkten Koks-Bildung sind im CO-reichen Synthesegas (CO₂/CO_x = 0) vermehrt Sintervorgänge zu beobachten^{33, 78, 88}, was laut Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Studien von Rasmussen et al.⁸⁹ auf die erhöhte Beweglichkeit von CuCO Komplexen zurückzuführen ist.

Langzeitstabilität von Cu/ZnO-Katalysatoren bei erhöhtem CO₂-Anteil im Synthesegas

Im Zusammenhang mit der direkten DME-Synthese können sich, insbesondere bei großen CO₂-Anteilen im Synthesegas, erhöhte Wasser-Konzentrationen ausbilden, welche eine weitere Deaktivierungsursache, neben thermischem Sintern und Koks-Bildung darstellen. So verdeutlichen Fichtl et al.⁸¹, Ordonsky et al.⁹⁰ und Prašnikar et al.⁹¹, dass durch Wasserdosierung in Cu/ZnO-Systemen die Aktivität teils drastisch einbrechen kann, primär durch ausgeprägte ZnO-Kristallisation, welche zu einem Verlust des Cu/ZnO-Kontakts durch Phasen-Segregation führt und zum Wachstum der Cu-Partikel. Liang et al.⁹² konnten mit einem CZA-Katalysator über 720 h ToS ähnliche Erkenntnisse gewinnen und zeigen mittels XRD- und XPS-Untersuchungen, dass es durch die CO₂/H₂-Atmosphäre zur Agglomeration von ZnO-Spezies kommt und teilweise Cu⁰-Stellen reoxidiert werden. Die ZnO-Anreicherung findet dabei um Cu-Partikel statt, welche zunächst von graphitähnlichen und nanokristallinen „ZnO-Inseln“ (siehe Abb. 10) umlagert und mit fortschreitender ToS von dichten nanokristallinen ZnO-Oberflächen eingekapselt werden.⁹³

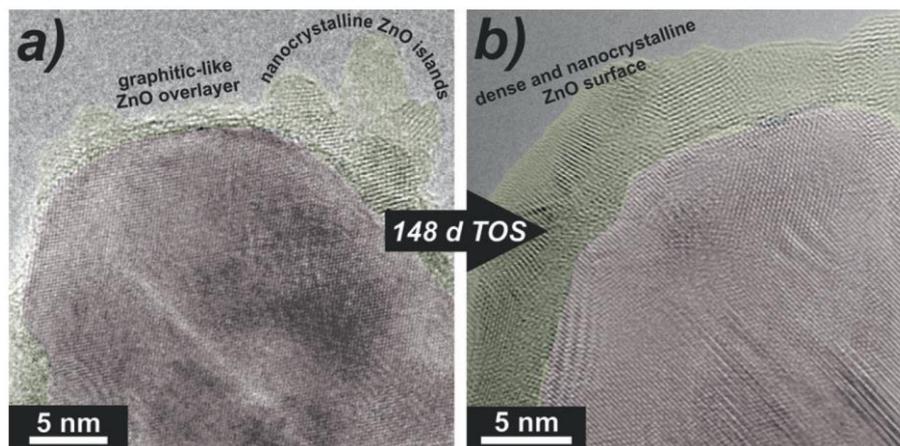


Abb. 10: Untersuchungen von Lunkenbein et al.⁹³ zur ZnO-Mobilität auf Cu-Nanopartikeln: TEM-Bilder eines Cu-Nanopartikels (CZA) nach a) 0 d ToS und b) 148 d ToS bei 60 bar, 230 °C, CO₂/CO/H₂/Inert = 8/6/59/27.

Mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH.

Durch die Dosierung von Wasser zum Synthesegas wird ein Rückgang der MeOH-Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt.^{57, 81} Dies kann irreversible Folgen für Cu/ZnO-Katalysatoren haben und zu verstärkten Sintervorgängen führen⁸¹. Ist die Wasser-Bildung (durch rWGS-Reaktion) allerdings in einem moderaten (differenziellen) Bereich, so ist ein zunehmendes CO₂/CO_x-Verhältnis sogar vorteilhaft für die Langzeitstabilität eines Cu/ZnO-Katalysators, da durch den erhöhten CO₂-Anteil die Sintervorgänge in stark reduzierender CO/H₂-Atmosphäre vermindert werden.^{33, 78-79}

Die Quantifizierung der Deaktivierung von CZZ-Systemen innerhalb der direkten DME-Synthese im Hinblick auf CO₂- und Temperatur-Einfluss ist in der Literatur noch nicht hinreichend beschrieben.

2.2 Direkte vs. indirekte DME-Synthese

Die großtechnische Herstellung von DME basiert auf der Dehydratisierung von MeOH zu DME. Die MeOH-Dehydratisierung (R4) ist eine exotherme reversible Reaktion, die ohne Volumenkontraktion abläuft. Daher beeinflusst der Reaktionsdruck das thermodynamische GGW der MeOH-Dehydratisierung nicht, während niedrigere Reaktionstemperaturen einen thermodynamischen Vorteil für die DME-Produktion haben.

MeOH-Dehydratisierung



Nach einer ersten MeOH-Synthese-Stufe und anschließender Trennung wird in einem weiteren Prozessschritt das MeOH über einen aciden Katalysator zu DME und H₂O umgewandelt (R4). Dies geschieht bei moderaten Temperaturen von 200 °C, um Koks-Bildung und Nebenproduktbildung zu minimieren.⁹⁴ Der Gesamt-Prozess wird als „indirekte DME-Synthese“ bezeichnet. Durch die thermodynamischen Grenzen der MeOH-Synthese ist die single-pass Umsetzung allerdings auf 15 - 25% limitiert, wodurch hohe Rückführungsverhältnisse notwendig sind.⁹⁵ Aufgrund der zwei benötigten Reaktoren und der stark begrenzten Synthesegas-Umsetzung ergeben sich erhöhte Investitions- und Betriebskosten, weshalb alternative Prozess-Routen für die DME-Synthese gesucht werden.

Eine attraktive Alternative zum indirekten Verfahren stellt die „direkte DME-Synthese“ dar. Hierbei findet die MeOH-Synthese und die Dehydratisierung von MeOH zu DME in einem gemeinsamen Reaktor *in situ* auf einem bifunktionellem Katalysator-System statt. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass primär die MeOH-Synthese begünstigt wird.^{10,95} Über die direkte DME-Synthese wird nur ein Reaktor benötigt und die *in situ* Umsetzung von MeOH zu DME verschiebt das thermodynamische GGW der CO und CO₂-Hydrierung ((R1) und (R2)), wodurch deutlich erhöhte Synthesegas-Umsätze (CO- bzw. CO₂-Umsätze) im Vergleich zur indirekten DME-Synthese ermöglicht werden (Abb. 11).

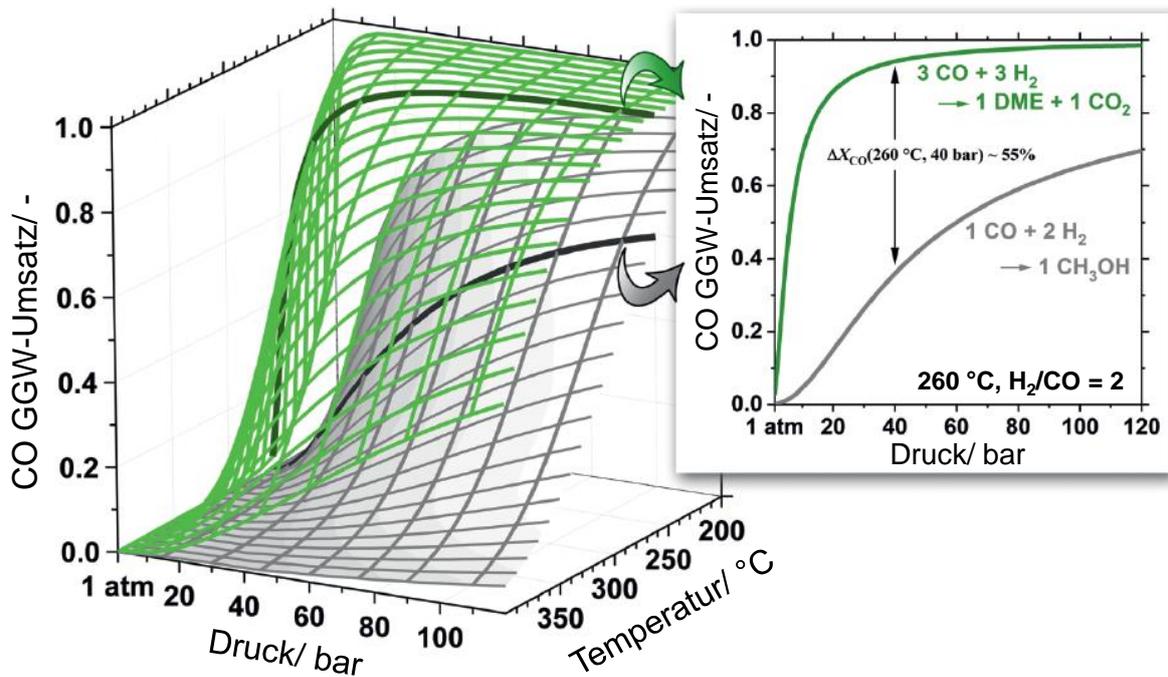
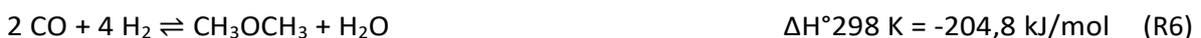


Abb. 11: Thermodynamische GGW-Umsätze von CO in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für die MeOH- und direkte DME-Synthese aus CO/H₂ = 2/1. Adaptiert von Banivaheb et al.⁹⁶ mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH.

Die bevorzugte Globalreaktion der direkten DME-Synthese ist dabei vor allem von den jeweiligen H₂/CO/CO₂-Zusammensetzungen des Synthesegases abhängig und kann prinzipiell den zwei folgenden Globalreaktionen folgen.⁹⁵

Direkte DME-Synthese – Globalreaktionen:



2.2.1 CO₂/CO_x-Einfluss auf das thermodynamische GGW

Wird die Kohlenstoffquelle sukzessive von CO zu CO₂ geändert, entwickeln sich positive CO₂-GGW-Umsätze (Abb. 12). Ateka et al.⁹⁷ verdeutlichen, dass durch die direkte DME-Synthese auch im Falle von CO₂-Umsetzung GGW-Vorteile gegenüber der indirekten Route entstehen. Durch die *in situ* MeOH-Abreaktion wird so z.B. der CO₂-GGW-Umsatz bei 30 bar, einem CO₂/CO_x-Verhältnis von 1 und 225 °C relativ von 22% auf 33% erhöht. Mit zunehmender Reaktionstemperatur gleichen sich die CO₂-GGW-Umsätze der direkten und indirekten DME-Synthese allerdings an, wobei für größere CO₂/CO_x-Verhältnisse bereits bei niedrigeren Temperaturen eine Annäherung der CO₂-GGW-Umsätze stattfindet. Dies ist auf die endotherme rWGS-Reaktion (R3) zurückzuführen, welche durch höhere Temperaturen und CO₂-Anteile im Synthesegas (höhere CO₂-Partialdrücke) verstärkten Einfluss auf die Lage des thermodynamischen GGW ausübt. Da die rWGS-Reaktion nicht durch die *in situ* Abreaktion

des MeOH beeinflusst wird, gleichen sich die entsprechenden CO₂-Umsätze für ansteigende Temperaturen und CO₂-Anteile an.

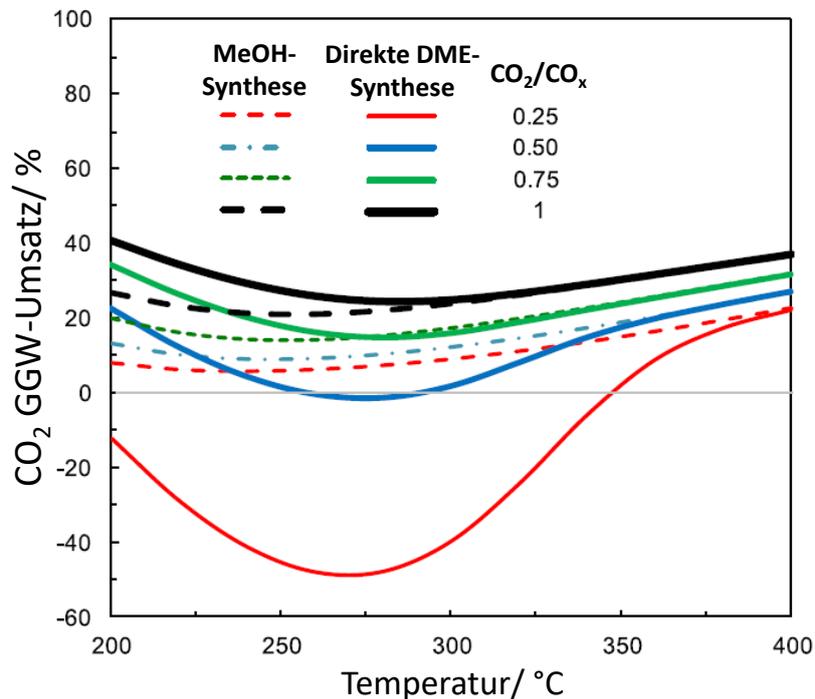


Abb. 12: Vergleich des Temperatureinflusses auf den CO₂-GGW-Umsatz zwischen der MeOH- und direkten DME-Synthese für unterschiedliche CO₂/CO_x-Verhältnisse bei 30 bar, H₂/CO_x = 3. Adaptiert von Ateka et al.⁹⁷ mit Genehmigung von Elsevier.

Durch die zuvor aufgezeigten Vorteile der direkten DME-Synthese gegenüber dem indirekten, zweistufigen Prozess wird nachfolgend verstärkt auf die direkte DME-Synthese und den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf das thermodynamische GGW eingegangen.

2.2.2 Druck- und Temperatureinfluss auf das thermodynamische GGW

Da die MeOH-Bildung aus CO- und CO₂-Hydrierung unter Volumenkontraktion abläuft, wirkt sich ein erhöhter Gesamtdruck bzw. Partialdruck der Edukte positiv auf die Umsetzung von CO bzw. CO₂ aus (Abb. 13). Ahmad et al.⁹⁸ verdeutlichen in thermodynamischen Untersuchungen zur direkten DME-Synthese, ausgehend von CO₂/H₂-Synthesegas, dass die CO₂-Umsetzung vor allem bei niedrigen Temperaturen einen druckabhängigen Charakter aufweist. Bei niedrigeren Temperaturen wird das thermodynamische Gleichgewicht des CO₂-Umsatzes verstärkt durch die exotherme CO₂-Hydrierung bestimmt (R2). Der Druckeinfluss auf den CO₂-Umsatz ist für niedrige Temperaturen ausgeprägter, da die CO₂-Hydrierung zudem unter einer Volumenkontraktion abläuft. Bei ansteigender Reaktionstemperatur übt die endotherme rWGS-Reaktion einen stärkeren Einfluss auf das thermodynamische GGW des CO₂-Umsatzes aus. Da die rWGS- bzw. WGS-Reaktion (R3) unter konstantem Volumen abläuft, nimmt der Druckeinfluss bei ansteigender Reaktionstemperatur ab.

Durch diese gegenläufigen Einflüsse bilden sich temperatur- und druckabhängige Minima für die CO₂-Umsetzung aus.

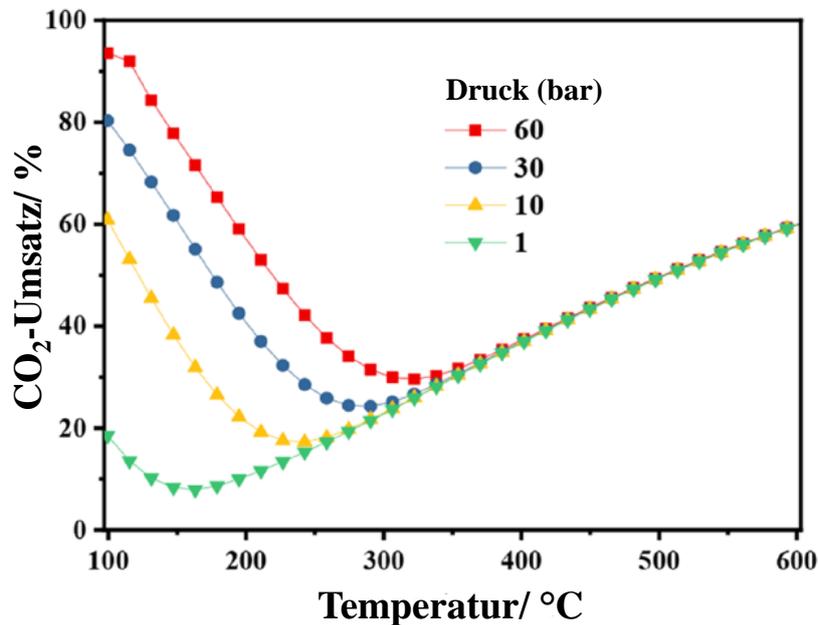


Abb. 13: Thermodynamische Untersuchungen zur Temperatur- und Druck-Abhängigkeit des CO₂-Umsatzes innerhalb der direkten DME-Synthese (H₂/CO₂ = 3/1). Adaptiert von Ahmad et al.⁹⁸ mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH.

Die Lage des thermodynamischen GGW zeigt für die direkte DME-Synthese eine Maximierung der DME-Selektivität durch niedrige Temperaturen und hohe Drücke (Abb. 14). Die exotherme Reaktion der MeOH-Dehydratisierung (R4) bestimmt vor allem für niedrige Temperaturen die thermodynamisch mögliche Lage der DME-Selektivität. Die MeOH-Dehydratisierung selbst läuft nicht unter einer Volumenänderung ab, allerdings wird sie durch die gebildete Menge an MeOH beeinflusst, welches durch die druckabhängige CO₂-Hydrierung entsteht. Dadurch bildet sich für die DME-Selektivität, wie bei der CO₂-Umsetzung, eine ausgeprägtere Druckabhängigkeit bei niedrigen Temperaturen aus. Mit zunehmender Reaktionstemperatur nimmt die DME-Selektivität ab, was zu einem entsprechenden Anstieg des nicht dehydratisierten MeOH führt. Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur dominiert die endotherme rWGS-Reaktion und damit die CO- und H₂O-Bildung, womit sowohl die MeOH als auch die DME-Selektivität rückläufig sind und sich für das nicht dehydratisierte MeOH temperatur- und druckabhängige Maxima ausbilden.

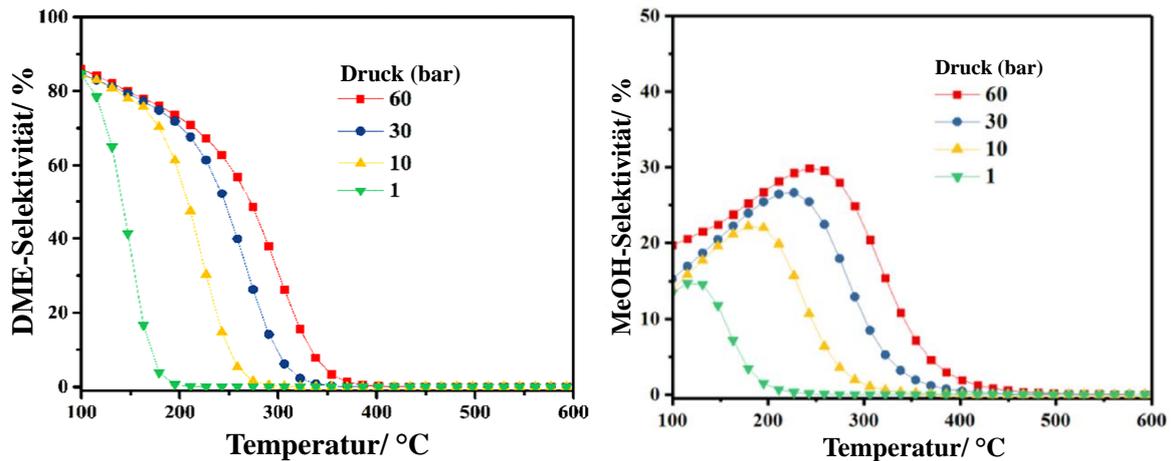


Abb. 14: Thermodynamische Untersuchungen zur Temperatur- und Druck-Abhängigkeit der DME- und MeOH-Selektivität innerhalb der direkten DME-Synthese ($H_2/CO_2 = 3/1$). Adaptiert von Ahmad et al.⁹⁸ mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH.

Die zuvor gezeigten thermodynamischen GGW-Vorteile der direkten DME-Synthese gegenüber der MeOH-Synthese könnten durch *in situ* Abtrennung von H_2O weiter in Richtung höherer DME-Ausbeute verstärkt werden und dadurch das Nutzen von CO_2 -reichen Synthesegas-Zusammensetzungen wirtschaftlich sinnvoller gestalten.⁹⁹⁻¹⁰¹ Da durch eine *in situ* H_2O -Abtrennung sowohl die CO_2 -Hydrierung als auch die MeOH-Dehydratisierung profitiert, ist die Membranreaktor-Technik im Kontext der direkten DME-Synthese sehr vielversprechend. Innerhalb der MeOH-Synthese ließe sich der GGW- CO_2 -Umsatz bei z.B. 200 °C, 20 bar, $H_2/CO_2 = 3$ im Vergleich zu einem „traditionellen“ Reaktor ohne Membran-Technologie von ca. 20% auf 52% erhöhen.¹⁰²

2.3 Katalysatoren für die MeOH-Dehydratisierung

Für die direkte DME-Synthese braucht es neben der MeOH-bildenden Komponente einen sauren Katalysator, welcher das MeOH zu DME und H_2O dehydratisiert (R4) welcher im Folgenden als „Dehydratisierungskomponente“ bezeichnet wird. Im Zusammenhang der MeOH-Dehydratisierung wurden in der Literatur diverse saure Komponenten untersucht. Für den Einsatz in variablem CO/CO_2 -Synthesegas ist ein adäquates Verhältnis von Lewis- und Brønsted-Säurezentren von Vorteil.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Die Dehydratisierungskomponente soll bei hoher Aktivität zur DME-Bildung gleichzeitig die Nebenprodukt-Bildung zu höheren KW, Oxygenaten und Koks unterbinden. Zudem ist eine hohe mechanische und thermische Stabilität von Vorteil, um innerhalb der direkten DME Synthese im industriellen Einsatz als stabile Bett-Packung eingesetzt werden zu können und Reaktortemperaturen bis zu 300 °C zu tolerieren.

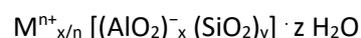
Das industriell, für die indirekte DME-Synthese, häufig verwendete $\gamma-Al_2O_3$ weist eine gute mechanische Stabilität und hohe Aktivität in H_2O -armen Atmosphären auf.^{48, 106-107} Zudem bietet γ -

Al₂O₃ eine hohe Selektivität gegenüber DME bei industriell typischen Reaktionstemperaturen von bis zu 300 °C und hemmt die Olefin-Bildung aufgrund seiner moderaten Acidität.¹⁰⁸ Obwol γ-Al₂O₃ nur eine moderate Acidität aufweist, zeigt es bei erhöhter Reaktionstemperatur eine hohe Aktivität. Allerdings wird es durch *in situ*, bzw. im Feed enthaltendes Wasser deaktiviert.^{56, 109-111} Dadurch ist γ-Al₂O₃ trotz seiner zahlreichen Vorteile keine zuverlässige Dehydratisierungskomponente für die direkte DME-Synthese, ausgehend von CO₂-Hydrierung und des dadurch zusätzlich *in situ* gebildeten Wassers.

In der Literatur werden neben γ-Al₂O₃ zudem metallorganische Gefüge¹¹²⁻¹¹⁴ (engl. MOF's), feste Heteropolysäure¹¹⁵⁻¹¹⁶ (HPA's), Ionenaustauscherharze¹¹⁷⁻¹¹⁹, Silica-Alumina-Phosphate^{114, 120-122} (SAPO's) sowie diverse andere Zeolithe im Zusammenhang der direkten bzw. indirekten DME-Synthese untersucht. Nachfolgend wird verstärkt auf Zeolithe als Dehydratisierungskomponenten eingegangen, welche sich im Zusammenhang mit größeren CO₂-Anteilen im Synthesegas, guter Wasserstabilität, erhöhter Temperaturbeständigkeit sowie einer langzeitstabilen DME-Produktivität hervorragen haben. Eine ausführliche Übersicht von Katalysator-Systemen für die direkte bzw. indirekte DME-Synthese und ein Vergleich diverser Dehydratisierungskomponenten wurde u.a. von Azizi et al.¹⁵ und Bateni et al.¹²³ zusammengestellt.

2.3.1 Zeolithe

Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate bestehend aus einer mikroporösen Struktur aus AlO₄⁻- und SiO₄-Tetraedern, die natürlich vorkommen oder sich gezielt synthetisch herstellen lassen. Die Aluminium- und Silizium-Atome werden durch Sauerstoffatome miteinander verbunden. Je nach Strukturtyp können sich unterschiedlich geformte Poren und Kanäle ausbilden, wodurch Zeolithe als Molekularsiebe einsetzbar sind.¹²⁴ Zudem können in Zeolithe Kationen (M) in Form eines Erdalkali- oder Alkalimetalls eingebracht werden, um die Eigenschaften des Zeoliths zu modifizieren. Die chemische Zusammensetzung lässt sich wie folgt darstellen:



M: Kation eines Erdalkali- bzw. Alkalimetalls

n Ladung des Kations M

z: Anzahl der im Kristall aufzunehmenden Wassermoleküle

Durch die Variation des Si/Al-Verhältnisses lässt sich die Säurestärke von Zeolithen gezielt beeinflussen. Im Kontext der Dehydratisierung von MeOH zeigt sich durch die Variation des Si/Al-Verhältnisses am Beispiel des häufig untersuchten Zeolith-Typs H-ZSM-5, dass ein klarer Zusammenhang von Si/Al, Säurestärke und Aktivität zur MeOH-Dehydratisierung (DME-Ausbeute) besteht.¹²⁵

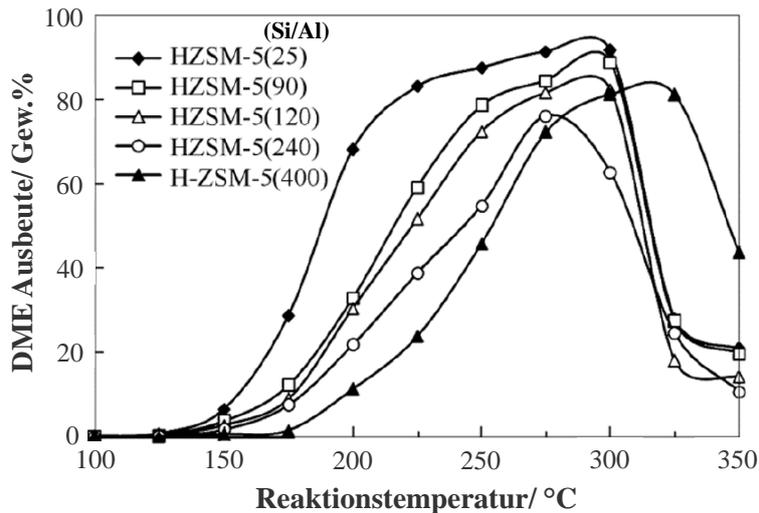


Abb. 15: Untersuchungen zur Si/Al Variation in kom. H-ZSM-5 Zeolithen: Links: Säurestärke der H-ZSM-5 Zeolithe mittels NH_3 -TPD Messung, Rechts: Entsprechende DME-Ausbeuten durch MeOH-Dehydratisierung mittels Si/Al-Variation bei ansteigender Reaktionstemperatur. Adaptiert von Aboul-Fotouh et al.¹²⁵ mit Genehmigung von Elsevier.

Die Untersuchung von Aboul-Fotouh et al.¹²⁵ verdeutlicht nicht nur, dass durch die erhöhte Acidität eine verbesserte DME-Ausbeute erzielt wird, sondern auch, dass für ein niedrigeres Si/Al Verhältnis bereits bei geringerer Temperatur mehr MeOH dehydratisiert werden kann. Neben der in Abb. 15 exemplarisch gezeigten experimentellen Überprüfung des Zusammenhangs von Acidität und MeOH-Dehydratisierung bestätigen *in situ*-Studien¹²⁶, DFT-Untersuchungen¹²⁷⁻¹²⁹ sowie weitere experimentelle Befunde^{115, 130-132}, dass die Aktivität der MeOH-Dehydratisierung zu DME nachweislich vom Säuregehalt der Dehydratisierungskomponenten abhängt. Die Frage inwieweit Brønsted- und/oder Lewis-Säurestellen für die Aktivität der MeOH-Dehydratisierung verantwortlich sind, wird in der Literatur breit diskutiert.^{129-130, 132-135} Die primäre Meinung ist mittlerweile jedoch, dass vor allem die Brønsted-Acidität für die Aktivität der Zeolithe innerhalb der MeOH-Dehydratisierung verantwortlich ist.

García-Trenco et al.¹³⁰ zeigen mittels verschiedener Zeolithe: H-ZSM-5 (HZ), metallische (NaHZ/CoHZ) und säurebehandelte Modifikationen (HZA) von H-ZSM-5 sowie einer Alumina-freien Silicalite-1-Referenz (S1), dass ein klarer Zusammenhang von initialer MeOH-Dehydratisierungs-Aktivität und Brønsted-Acidität besteht (Abb. 16). Es wird allerdings darauf hingewiesen, dass durch nicht skelettale Al-Spezies stärkere Lewis-Säurestellen erzeugt werden, welche vermutlich ebenfalls zur Aktivität der MeOH-Dehydratisierung beitragen. Dies wird in Abb. 16 vor allem durch den Unterschied in der Aktivität der MeOH-Dehydratisierung zwischen HZ und der säurebehandelten Modifikation HZA deutlich. Trotz niedrigerer Brønsted-Acidität wird über den „unbehandelten“ HZ Zeolithen eine höhere Aktivität festgestellt als im Vgl. zu HZA, was auf die zusätzliche, stärkere Lewis-Acidität des HZ zurückzuführen ist.¹³⁰

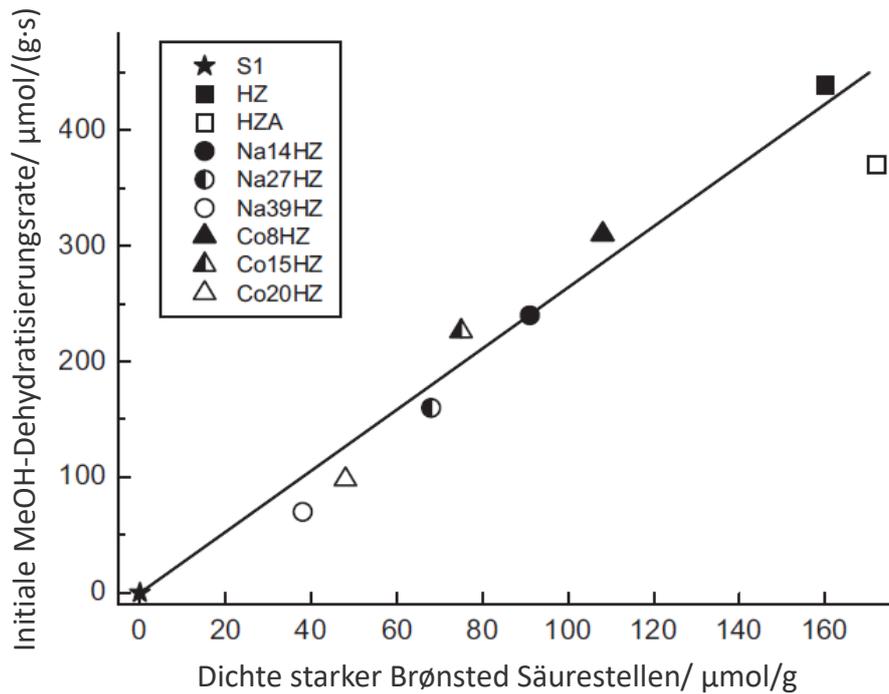


Abb. 16: Untersuchungen zur initialen MeOH-Dehydratisierungsrate in Abhängigkeit der Dichte starker Brønsted-Säurestellen bei 260 °C, 1 bar, MeOH:N₂ = 20:80 mol:mol, V_{ges} = 150 ml/min. Adaptiert von García-Trenco et al.¹³⁰ mit Genehmigung von Elsevier.

Der zuvor gezeigte DME-Ausbeute-Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (Abb. 15) verdeutlicht bereits, dass MeOH über H-ZSM-5-Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen von über 300 °C nicht mehr bevorzugt zu DME synthetisiert wird.

Chang und Silvestri¹³⁶ stellten schon 1977 fest, dass bei Temperaturen von über 300 °C (bei 1 bar und 0,6 - 0,7 h⁻¹) aus MeOH zunehmend Methan, Paraffinen, Olefinen und Aromaten entstehen (Abb. 17). Durch die sich verstärkt bildende aromatische Fraktion wird zudem die Tendenz zur Koks-Bildung gefördert, da aromatische Spezies Vorläufer für die Koks-Bildung darstellen.¹³⁷⁻¹³⁸ Daher fällt die Wahl der maximalen Reaktionstemperatur innerhalb der direkten DME-Synthese, sowohl aufgrund die Temperaturstabilität von Cu/ZnO-basierten Systemen (Kapitel 2.1.3) als auch im Hinblick auf die DME-Selektivität, in einen Bereich unter 300 °C.

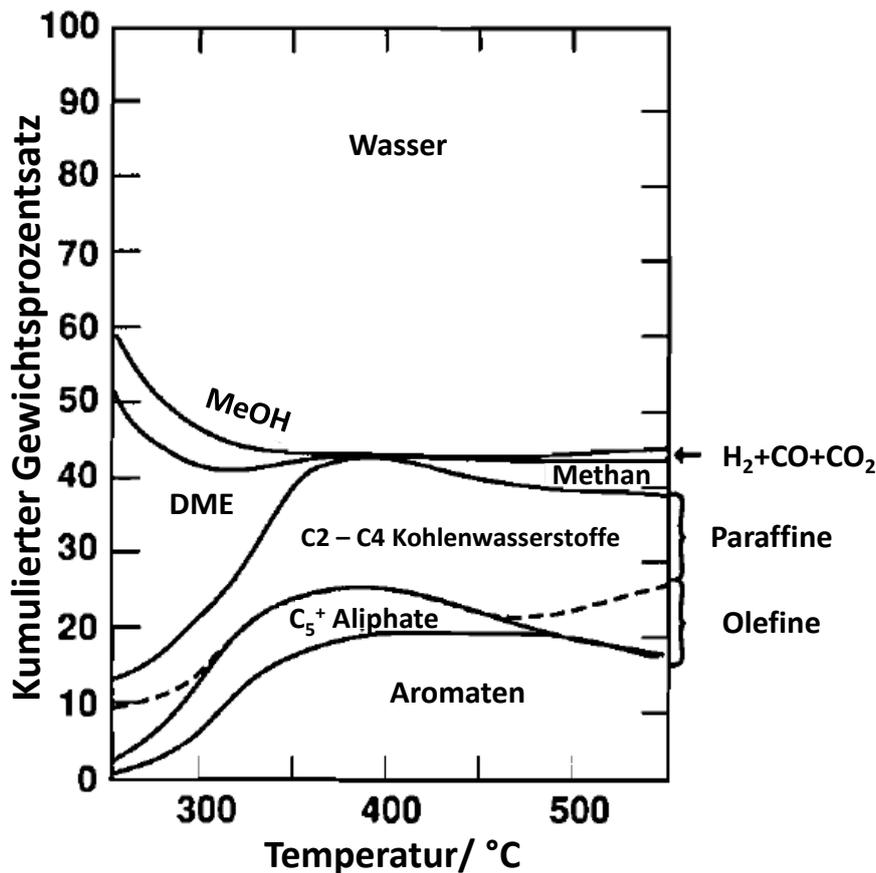


Abb. 17: Untersuchung zu ZSM-Katalysatoren in der MeOH-Umsetzung zu KW, Oxygenaten und Wasser unter zunehmender Reaktionstemperatur, bei 1 bar und GHSV von 0,6 - 0,7 h⁻¹. Adaptiert von Chang und Silvestri¹³⁶ mit Genehmigung von Elsevier.

2.3.2 Deaktivierung von Zeolithen

Im Gegensatz zu γ -Al₂O₃ besitzen Zeolith-Katalysatoren zusätzlich zu Lewis-Säurestellen auch verstärkt Brønsted-Säurestellen, was auf die O-Atome in der Zeolith-Struktur zurückzuführen ist, welche die Bindung des Protons an den Zeolithen durch partiellen Elektronentransfer abschwächt.¹³⁹ Dies führt zu einer verstärkten Bindung von MeOH im Vergleich zu H₂O, was eine stärkere Deaktivierung der Zeolith-Komponenten in Gegenwart von H₂O im Synthesegas oder bei der Dehydratisierung von MeOH verhindert.^{85, 140} Mehrere Studien zeigen, dass die Hemmung der Ether-Bildung über Alkohole primär auf die Bildung relativ stabiler Alkohol/Wasser-Spezies zurückzuführen ist, welche die Ether-Bildung hemmen, und nicht auf die kompetitive Adsorption von Wasser an den Säurezentren.¹⁴¹⁻¹⁴⁴ Die DME-Selektivität kann über Zeolithe im Vergleich zu γ -Al₂O₃ geringer ausfallen, da Zeolithe dazu neigen aus DME langkettige KW und Oxygenate zu synthetisieren. Für eine möglichst hohe DME-Selektivität ist daher auf eine entsprechende Zeolith-Auswahl (bzw. Modifikationen) sowie passende Reaktionsparameter zu achten.^{85, 140, 145-146}

Ein abnehmendes Si/Al-Verhältnis führt zur erhöhten Acidität und infolgedessen zu einer höheren Aktivität in der MeOH-Dehydratisierung (Abb. 15 bzw. Abb. 16). Allerdings nimmt durch eine höhere

Acidität oftmals auch die Aktivität zu unerwünschten Nebenprodukten, wie Methan und langkettigen KW und Oxygenaten zu (Abb. 18), wodurch die Bildung von Koks auf mikroporösen Zeolith-Strukturen verstärkt beobachtet werden kann.¹⁴⁷

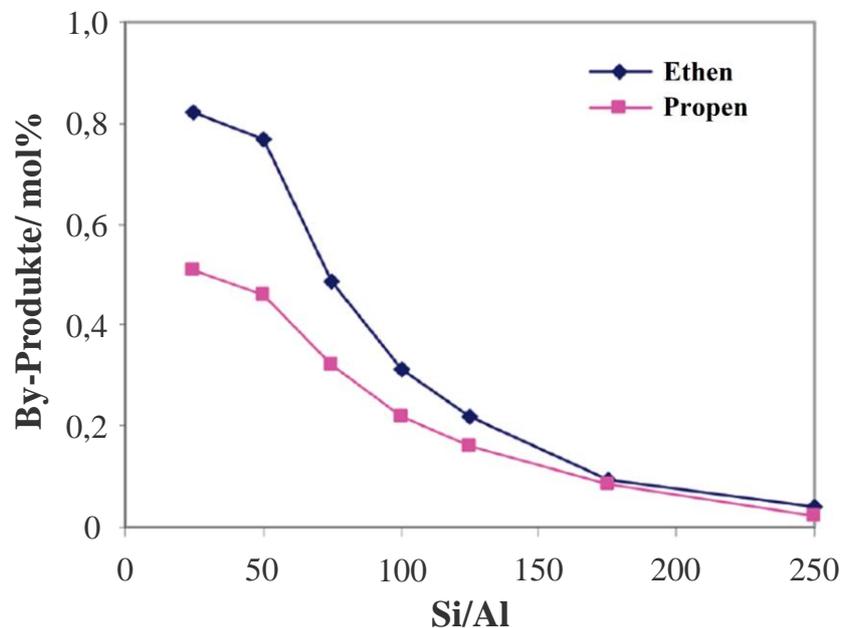


Abb. 18: Untersuchungen zur Nebenprodukt-Bildung bei der MeOH-Dehydratisierung über Si/Al Variation in H-ZSM-5 Zeolithen, bei 300 °C, 16 bar und 26,5 h⁻¹. Adaptiert von Hassanpour et al.¹⁴⁷ mit Genehmigung von American Chemical Society.

Koks wird grundsätzlich sowohl auf Lewis- als auch Brønsted-Säurestellen gebildet.¹³² Schmidt et al.¹⁴⁸ konnten allerdings aufzeigen, dass sich Koks vor allem zunächst über acide Stellen ausbildet, welche ein lokal geringeres Si/Al-Verhältnis aufweisen, d.h. über eine Zunahme der Brønsted-Säuredichte. Die Koks-Bildung deaktiviert den 3-D-strukturierten H-ZSM-5-Katalysator dabei primär über Porenblockaden, wodurch der innere Stofftransport gehemmt wird. Als Koks-vorläufer bei der MeOH-Dehydratisierung werden verschiedene, vor allem aromatische Spezies genannt. So identifizieren An et al.¹³⁸ Methylbenzol als primäre Spezies für den Ursprung der Koks-Bildung. Die Art der Koks-vorläufer ist zudem temperaturabhängig. So entstehen z.B. Methylbenzol-Spezies wie Trimethylbenzol und Isopropyl-Dimethylbenzol in einem vergleichsweise niedrigeren Temperaturbereich (270 - 300 °C).¹³⁷ Zudem berichtet Schulz¹³⁷, dass Methan als Co-Produkt-Indikator für Koks-Bildung identifiziert werden kann.¹³⁷

Zusammenhang zwischen Koks-Bildung und Deaktivierung

Durch eine Variation des Si/Al-Verhältnisses an H-ZSM-5 Zeolithen kann ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen Koks-Bildung und Si/Al-Verhältnis bei der MeOH-Dehydratisierung beobachtet werden (Abb. 19a).¹⁴⁹ Die Untersuchung von Gao et al.¹⁴⁹ verdeutlicht zudem, dass ein

Großteil des gebildeten Koks innerhalb der HSZM-5-Porenstruktur gebildet wird, was die zuvor beschriebenen Beobachtungen zur Porendiffusionshemmung durch Koksablagerungen stützt. Zeolithe mit höherer Acidität werden außerdem bei ansteigender Reaktionstemperatur verstärkt durch Koks-Bildung deaktiviert. So zeigen z.B. Gao et al.¹⁴⁹ mittels Si/Al-Variation an MFI-Zeolithen, dass bei Temperaturen von 400 °C aufgrund der größeren Säurestärke nicht nur vermehrt Methan und höhere KW gebildet werden, sondern auch eine starke Deaktivierung in der Reihenfolge der Säurestärke zu erkennen ist.

García-Trenco et al.¹⁵⁰ konnten unter Verwendung verschiedener Zeolith-Typen aufzeigen, dass sich der Aktivitätsverlust näherungsweise linear zum sich bildenden Koks-Anteil verhält (Abb. 19b). Darüber hinaus konnte über Untersuchungen der jeweiligen Koksrückstände vor allem für den ferreritischen Zeolithen (FER) eine Reihe von weniger sperrige Spezies wie aliphatische KW und weniger aromatische Spezies sowie zyklische KW nachgewiesen werden, wodurch eine verstärkte Verkokung weitgehend unterdrückt werden kann.

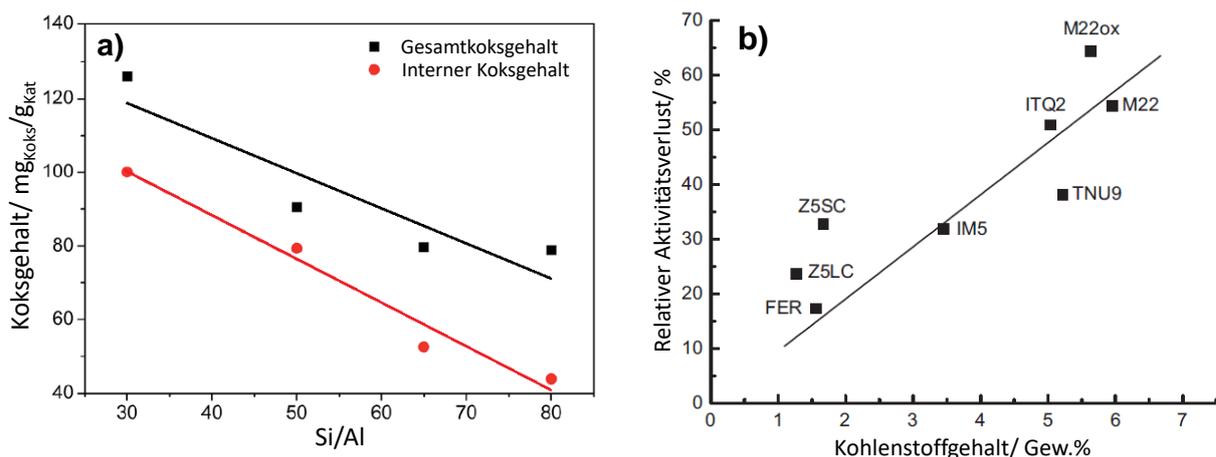


Abb. 19: a) Untersuchungen von Gao et al.¹⁴⁹ zum Zusammenhang von Koks-Bildung und Si/Al-Verhältnis in H-ZSM-5-Zeolithen, b): Untersuchungen von García-Trenco et al.¹⁵⁰ zum Aktivitätsverlust in der MeOH-Dehydratisierung in Abhängigkeit des gemessenen Koks-Anteils für verschiedene Zeolith-Typen (Strukturen) und Zeolith-Modifikationen. Adaptiert von Gao et al.¹⁴⁹ und García-Trenco et al.¹⁵⁰ mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry (Gao et al.) und Elsevier (García-Trenco et al.).

Zeolith-Struktureinfluss auf Langzeitstabilität

Neben den Reaktionsbedingungen und der Säurestärke des Zeolithen ist für die Langzeitstabilität zudem die Struktur des Zeolithen von Bedeutung. Catizzone et al.¹⁵¹ untersuchen den Einfluss von 1-D, 2-D und 3-Dimensionalen Zeolith-Strukturen auf die Koks-Bildung. Sie stellen fest, dass die Zeolith-Struktur bei der generellen initialen Aktivität eine geringere Rolle gegenüber der Säurestärke spielt, allerdings wird die Tendenz zur Koks-Bildung und der daraus folgenden Deaktivierung stark beeinflusst. So können Catizzone et al.¹⁵¹ nachweisen, dass über 1-D-Strukturen mit großen Öffnungen und/oder Seitentaschen wie für H-ZSM-12, EU-1 und Mordenit verstärkt Kohlenstoff angelagert wird. Die 3-D

Porenstruktur und die mittlere Porengröße des H-ZSM-5-Gitters zeigen eine gute Beständigkeit gegenüber der Ausbildung großer Polymethyl-Benzole, wodurch die DME-Selektivität und die Aktivität der MeOH-Dehydratisierung weitgehend erhalten werden kann. Eine 3-D Porenstruktur kann sich allerdings auch nachteilhaft auf die Ausbildung von Koks vorläufern auswirken, vor allem durch eine Kombination aus engen Kanalstrukturen und größeren Kreuzungs-Hohlräumen - wie bei SAPO-34. Ist zudem, wie im Falle von SAPO-34, eine hohe Acidität vorhanden, kommt es zu einer starken und schnellen Abnahme der Aktivität. Dagegen weist das 2-D, kleinporige Kanalsystem der FER-Struktur eine hohe Resistenz gegen Deaktivierung und dabei eine hohe DME-Selektivität auf, indem es die Ausbildung von Koks vorläufern reduziert. Die bei 240 °C gebildeten Kohlenstoff-Ablagerungen werden von Catizzone et al.¹⁵¹ hauptsächlich auf Polymethyl-Benzole zurückgeführt. Jedoch unterscheiden sich die Methyl-Benzolverbindungen je nach Zeolith-Typ. Auch andere Untersuchungen belegen, dass die Zusammensetzung des Koksrückstands und der Bildungsmechanismus stark von der Zeolith-Struktur bestimmt werden.¹⁵²⁻¹⁵³ So zeigen auch beispielsweise García-Trenco et al.¹⁵⁰ dass der Einsatz eines FER-Zeoliths im Vergleich zu ähnlich sauren Zeolith-Komponenten zu einer geringen Koksbildung führt, was die langzeitstabile Dehydratisierung von MeOH deutlich verbessert (Abb. 20).

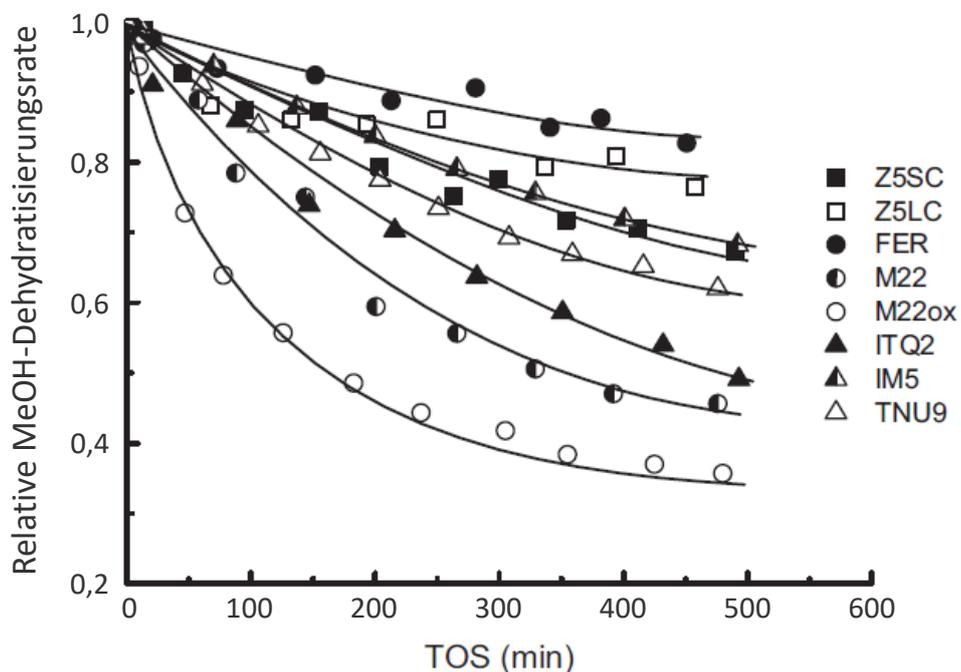


Abb. 20: Untersuchungen zum Einfluss der Zeolith-Struktur im Hinblick auf Langzeitstabilität innerhalb der indirekten DME-Synthese bei 260 °C, 1 bar, MeOH:N₂ = 20:80 mol:mol. Und V_{in,ges} = 75 - 150 ml/min. Adaptiert von García-Trenco et al.¹⁵⁰ mit Genehmigung von Elsevier.

FER-Zeolithe

Neben der geringen Neigung zur Koksabauung zeigen FER-strukturierte Zeolithe eine vergleichbar hohe MeOH-Dehydratisierungs-Aktivität. So ermöglicht beispielsweise H-FER 8 (441 μmol/g_{Kat}) ggü.

Mordenit ($528 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{kat}}$) größere MeOH-Dehydratisierungs-Raten trotz niedrigerer Acidität. Die deutet auf einen positiven Effekt bei der Erreichbarkeit der Aktivzentren durch die 2-D Porenstruktur hin.¹⁵¹

Zudem zeigen FER-Zeolithe gegenüber $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine erhöhte Toleranz gegenüber Wasser bzw. hoher CO_2 -Anteile im Synthesegas in der direkten DME-Synthese.^{56, 154} Dadurch ergibt sich neben der hohen Aktivität in H_2O -reicherer Umgebung ein weiterer Vorteil, da sich durch das im Feed befindliche bzw. *in situ* erzeugte Wasser die Koks-Bildung unterdrücken bzw. vermindern lässt. So können Kim et al.¹⁵⁵ feststellen, dass durch die Zugabe von Wasser im Feed die KW-Bildung stark unterdrückt wird und somit die DME-Selektivität auf über 99% steigt. An et al.¹³⁸ erklären den Effekt der unterdrückten Koks-Bildung durch Wasser dadurch, dass Wasser zur verminderten Kondensation der aromatischen Koks-vorläufern beiträgt. Dadurch entsteht weniger „hartes Koks“, welches letztendlich zur Porenblockaden führt.

Da sich auf FER-Zeolithen allerdings generell wenig Koks gebildet wird (Abb. 19b) sind Untersuchungen in Wasser-reicher (Synthesegas)-Umgebung von hohem Interesse, um zu überprüfen wie sich ein FER-Zeolith unter diesen Bedingungen verhält. Zudem steigt auch für FER-basierte Zeolithe der Anteil von Lewis-Säurestellen und die Gesamt-Acidität bei abnehmendem Si/Al-Verhältnis¹³², wodurch die Bildung von KW zunimmt (vgl. Abb. 18). In der Literatur fehlt es aber an Untersuchungen zur KW-Bildung an FER-Zeolithen innerhalb der direkten DME-Synthese unter variablem CO/CO_2 -Synthesegas und entsprechender unterschiedlichen Wasser-Bildung.

2.4 Direkte DME-Synthese: Optimierte Katalysatorbett-Zusammensetzungen

Diverse Untersuchungen zu $\text{CZA}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im CO -reichen Regime zeigen für ein $\text{CZA}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator-System, dass das optimale Massenverhältnis für eine maximale DME-Ausbeute zwischen 2 und 12,3 liegt. Für $\text{CZA}/\text{H-ZSM-5}$ -Katalysator-Systeme wird in der Literatur ein optimales Massenverhältnis für eine maximale DME-Ausbeute zwischen 3 und 9 vorgeschlagen, wobei die Synthesegas-Zusammensetzung eine entscheidende Rolle spielt. Nachfolgend werden die Arbeiten zu den jeweiligen optimierten Katalysatorbett-Zusammensetzungen kurz vorgestellt und in Tab. 2 zusammengefasst.

Das vielfach in der Literatur verwendete $\text{CZA}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator-System wurde mehrfach unter dem Gesichtspunkt der optimierten Bett-Zusammensetzung untersucht. So zeigen Peláez et al.¹⁵⁶, dass die DME-Ausbeute bis zu einem $\text{CZA}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Massenverhältnis von 12,3 erhöht werden kann ($\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$ bei $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$). Unter Verwendung eines Slurry-Autoklaven-Reaktors berichten Jia et al.¹⁵⁷, dass unter einer fixen CZA -Katalysatormasse und einer sukzessiv ansteigenden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Masse der maximale CO -Umsatz bei einem $\text{CZA}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Massenverhältnis von etwa 20 liegt ($\text{H}_2/\text{CO} = 1,0 - \text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$).

Die DME-Selektivität erreicht im Falle von Jia et al. einen nahezu konstanten Wert ab CZA/ γ -Al₂O₃-Massenverhältnissen von 8, für größere CZA/ γ -Al₂O₃-Massenverhältnisse ergibt sich eine stark rückläufige DME-Selektivität. Jeong et al.¹⁵⁸ ermittelten bei der Kombination eines CuO/ZnO-Katalysators mit γ -Al₂O₃ ein optimales CuO/ γ -Al₂O₃-Massenverhältnis von 2, bei dem sowohl der CO-Umsatz als auch die DME-Selektivität maximiert wurde (CO₂/CO_x = 0,0). Eine CZA/ γ -Al₂O₃-Katalysatorbett-Variation in CO₂-reichem Synthesegas wurde von Peinado et al.¹⁵⁹ durchgeführt (CO/CO₂/H₂: 1/1,9/7,7 - CO₂/CO_x = 0,66). Es zeigte sich eine verbesserte CO_x-Konvertierung bis zu einem CZA/ γ -Al₂O₃-Massenverhältnis von 9. DME wurde jedoch nur mit einer Selektivität von 1% aus CO_x umgewandelt. Die Erhöhung des γ -Al₂O₃ Massenanteils im Katalysatorbett verbesserte zwar die DME-Selektivität, aber auf Kosten der CO_x-Konvertierung. Bae et al.¹⁶⁰ untersuchten ebenfalls eine CZA/ γ -Al₂O₃-Bettvariation für ein CO/CO₂-Synthesegas (CO/CO₂/H₂: 41/21/38 - CO₂/CO_x = 0,34). Im Falle von Bea et al. stieg die CO-Umsetzung bis zu einem CZA: γ -Al₂O₃-Massenverhältnis von 5, allerdings unter starker Abnahme der DME-Selektivität. Delgado Otalvaro et al.¹⁶¹ erzielten ähnliche Ergebnisse unter Variation des CO₂/CO_x-Verhältnisses, wobei ein zunehmendes CZA/ γ -Al₂O₃-Verhältnis die CO_x-Konversion und DME-Ausbeute bei geringem CO₂-Gehalt im Synthesegas förderte, aber für einen größeren CO₂-Anteil deutlich reduzierte DME-Selektivität festgestellt wurde.

Optimierte Katalysatorbett-Systeme mit Zeolithen als Dehydratisierungskomponente wurden ebenfalls für CO-reiche (CO₂/CO_x < 0,2) Synthesegas-Zusammensetzungen untersucht. So testeten Abu-Dahrieh et al.¹⁶² eine Kombination aus CZA/H-ZSM-5 (Si/Al = 80) und stellten eine ansteigende DME-Ausbeute für ein Massenverhältnis von bis zu CZA:H-ZSM-5 = 3 bei 260 °C und 20 bar fest (H₂/CO/CO₂/Ar: 62/31/4/3 - CO₂/CO_x = 0,11). García-Trenco et al.¹⁶³ untersuchten die Variation der Aktivkomponenten innerhalb eines Hybridkatalysator-Systems, bestehend aus CZA/H-ZSM-5 (Si/Al = 40), unter ähnlichen Synthesegas-Bedingungen (H₂/CO/CO₂: 66/30/4 - CO₂/CO_x = 0,12), sowie 40 bar und 260 °C und stellten fest, dass selbst bei einem Massenverhältnis von CZA:H-ZSM-5 von 9 kein signifikanter Rückgang der DME-Ausbeute eintritt. Eine Katalysatorbett-Variation eines H-ZSM-5 in Kombination mit CZA-Katalysatormasse von Ren et al.¹⁶⁴ zeigte für CO₂/CO_x = 1,0 einen nahezu stabilen CO₂-Umsatz (26%), während die DME-Selektivität bis zu einem CZA:H-ZSM-5-Massenverhältnis von 5 konstant blieb.

Tab. 2: Literaturzusammenfassung zur optimalen Katalysatorbett-Zusammensetzung bei der direkten DME-Synthese.

MeOH Katalysator	Dehydr. Katalysator	Optimales ^{a,b} MeOH/Dehydr. Katalysator Massen-Verhältnis	CO ₂ /CO _x	Quelle
CZA	γ-Al ₂ O ₃	12,3 ^a	0,0	Peláez et al. ¹⁵⁶
CZA	γ-Al ₂ O ₃	20 ^b	0,0	Jia et al. ¹⁵⁷
CZ	γ-Al ₂ O ₃	2 ^a	0,0	Jeong et al. ¹⁵⁸
CZA	γ-Al ₂ O ₃	9 ^b	0,66	Peinado et al. ¹⁵⁹
CZA	γ-Al ₂ O ₃	5 ^b	0,34	Bae et al. ¹⁶⁰
CZA	γ-Al ₂ O ₃	2 ^b	0,2/0,4/0,6/0,8	Delgado O. et al. ¹⁶¹
CZA	H-ZSM-5	3 ^a	0,11	Abu-Dahrieh et al. ¹⁶²
CZA	H-ZSM-5	9 ^a	0,12	García-T. et al. ¹⁶³
CZA	H-ZSM-5	5 ^a	1,0	Ren et al. ¹⁶⁴

^aBasierend auf DME-Ausbeute, ^bBasierend auf CO_x-Umsatz

Eine Katalysatorbett-Optimierung mit einem CZZ-Katalysator in Kombination mit einem FER-Zeolithen ist hingegen noch nicht durchgeführt worden. Ein detailliertes Verständnis der Abhängigkeit des CO₂-Umsatzes und der DME-Selektivität verschiedener Da beide Materialien, wie zuvor beschrieben, vielversprechend für die direkte DME-Synthese aus CO₂-reichem Synthesegas erscheinen, ist eine Variation der Katalysatorbett-Zusammensetzung in einem breiten Variationsbereich von großem Interesse.

3 Material und Methoden

Die Untersuchung von Katalysatoren für die MeOH-Synthese und die direkte DME-Synthese (MeOH-Dehydratisierung) werden in kontinuierlich betriebenen Anlagen durchgeführt (siehe Kapitel 3.4 und 3.6). Die Katalysatoruntersuchungen können dabei prinzipiell in zwei verschiedene Modi unterteilt werden – Katalysator-Screening (Kapitel 3.5) oder Kinetik-Untersuchungen (Kapitel 3.7). Neben der Untersuchung von Katalyse-Eigenschaften und Modellierungs- sowie Optimierungs-Aufgaben sind Katalysatormaterialien, deren Charakterisierung und Entwicklung ein wichtiger Bestandteil einer umfangreichen Beleuchtung der direkten DME-Synthese. Die zusätzliche Entwicklung von Katalysator-Synthesemethoden sowie die detaillierte Charakterisierung der Materialien sind allerdings im Rahmen einer einzelnen Promotionsarbeit nicht ausreichend zu bearbeiten. Daher werden Aufgaben und Fragestellung bzgl. Katalysator-Synthese und Charakterisierung innerhalb von zwei weiteren Promotionsarbeit am KIT (IKFT und TVT) behandelt. Die verwendeten Synthesemethoden für MeOH-Katalysatoren und deren Einfluss auf die Katalyse-Eigenschaften sind u.a. in gemeinsam veröffentlichten Fachartikeln in Zusammenarbeit mit Sabrina Polierer et al.⁵¹ und David Guse et al.¹⁶⁵ zu finden.

3.1 Katalysatormaterialien

Die verwendeten Methoden zur Herstellung von CZZ- und CZA-Katalysatoren waren in dieser Arbeit die verbreitete halbkontinuierliche Co-Fällung (HKF), eine neu entwickelte kontinuierliche Co-Fällung (KF), sowie die Flammensprühpyrolyse (FSP). Die Übersicht einer Auswahl von katalytisch untersuchten und ausführlich charakterisierten MeOH-Katalysatormaterialien ist in Tab. 3 dargestellt. Die MeOH-Katalysatoren wurden vor ihrer Verwendung gepresst und in Siebgrößenfraktionen von 250 - 500 μm gesiebt. Die in Tab. 3 aufgeführten Katalysatoren werden in Kapitel 4.1 auf ihre Eignung im variablen Synthesegas innerhalb der direkten DME-Synthese untersucht. Der kommerzielle CZA-Katalysator (CZA_{kom}) wurde durch zerkleinern von Pellets und anschließendem Sieben vorbereitet. Es ist nicht auszuschließen, dass neben den in Tab. 3 genannten Hauptbestandteilen des CZA auch weitere Dotierungen und Bindermaterial in geringen Mengen vorhanden sind, welche die katalytische Aktivität zusätzlich beeinflussen können.

Tab. 3: Übersicht von in-house synthetisierten (TVT & IKFT) und untersuchten MeOH-Katalysatoren mit ausgewählter Charakterisierung unter einheitlichen Testbedingungen von 50 bar, 250 °C, CO₂/CO_x = 0,8 und 36 I_N/(g*h), physikalisch gemischt (50:50 Gew.%) mit H-FER 20.

Bezeichnung	Präparations-Methode	Metall-Komposition	Spez. Cu-Oberfläche	BET-Oberfläche	DME-Produktivität	CO ₂ -Umsatz	DME-Selektivität
		Cu/Zn/Zr/(La) [Gew.%]	[m ² /g]	[m ² /g]	[g _{DME} /kg*h]	[mol%]	[mol%]
CZZ 33	HKF	64/30/6	17	82	325,9	11,2	69,0
CZZ 41	HKF	65/32/3	20	80	123,2	9,8	32,3
CZZ 50	HKF	58/29/12/(1)	19	101	306,8	11,8	61,8
CZZ 51	HKF	53/26/11/(10)	16	86	186,1	8,2	49,4
CZZ 53	HKF	60/29/11	18	129	399,3	12,6	84,9
CZZ-TVT-1.2	KF	66/13/21	7	101	114,4	8,3	32,2
CZZ-TVT-2.1	KF	64/29/7	33	125	458,7	12,7	82,5
CZZ-TVT-3.1	KF	63/33/5	29	110	368,6	11,7	73,3
CZZ-TVT-4.1	KF	62/33/5	18	114	268,7	11,6	65,1
CZZ 43	FSP	73/16/11	26	k.A.	230,8	8,4	53,9
CZA _{Kom}	Kommerziell	62/28/10 ^a	21	98	408,1	11,2	77,5

^a: Al statt Zr

Im Zuge von Kinetik-Untersuchungen (Kapitel 3.8) mit dem Ziel einer Katalysatorbett-Optimierung (siehe Kapitel 4.3.1 ff.) zur Maximierung der DME-Produktivität wurde ein CZZ/H-FER 20-Katalysatorsystem ausgewählt. Die zentralen Charakterisierungsdaten des dafür ausgewählten CZZ-Katalysators sind in Tab. 4 zu finden.

Tab. 4: In-house synthetisierter (TVT & IKFT) und in der Katalyse untersuchter CZZ-Katalysator mit ausgewählter Charakterisierung bei 30 bar, 240 °C, CO₂/CO_x = 0,7 und 35 I_N/(g*h) nach 182 h ToS, physikalisch gemischt (50:50 Gew.%) mit H-FER 20.

Bezeichnung	Präparations-Methode	Metall-Komposition	Spez. Cu-Oberfläche	BET-Oberfläche	DME-Produktivität	CO ₂ -Umsatz	DME-Selektivität
		Cu/Zn/Zr	[m ² /g]	[m ² /g]	[g _{DME} /kg*h]	[mol%]	[mol%]
TVT-CZZ-16112020	KF	62/30/8	35	98	194,4	5,9	60,4

Die verwendeten Dehydratisierungskomponenten innerhalb dieser Arbeit sind kommerziell erworben und in Tab. 5 aufgeführt. Die Übersicht benennt die Dehydratisierungskomponenten mit ihrer jeweiligen BET-Oberfläche und Acidität nach NH₃-Aufnahme eingeteilt nach „Low temperature“ (LT)

bzw. „High temperature“ (HT), um ein Maß für das Verhältnis von schwacher und starker Acidität (vereinfacht: Lewis- bzw. Brønsted-Säure Zentren) sowie ihrer Gesamt-Acidität zu erhalten. NH₃ kann stark an Brønsted-Säurezentren adsorbieren und schwache Bindungen über Wasserstoffbrücken mit anderen NH₃-Molekülen eingehen oder ähnlich schwache Bindungen an Lewis-Säurezentren.¹⁶⁶⁻¹⁶⁷ Beide Säurezentren-Typen können über NH₃-TPD bestimmt werden, eine direkte Differenzierung zwischen Lewis- und Brønstedzentren ist jedoch nicht möglich.¹⁶⁸⁻¹⁶⁹ Die Zeolithe und γ -Al₂O₃ werden in Kapitel 4.2.1 nach ihrer Eignung im variablen Synthesegas, sowie in Kapitel 4.2.2 auf ihre Langzeitstabilität innerhalb der direkten DME-Synthese untersucht.

Tab. 5: Spezifische BET-Oberfläche und Säure-Eigenschaften von H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ -Al₂O₃ - Daten für H-FER 20 und γ -Al₂O₃ von Kim et al.¹⁷⁰ H-MFI Daten von Aboul-Fotouh et al (BET).¹²⁵, NH₃-TPD Daten für H-MFI 400 von Yu et al.¹⁷¹, H-MFI 240 und 90 von Reddy et al.¹⁷².

Dehydratisierungs- komponente	S _{BET} / m ² /g	NH ₃ -TPD Peak-Positon/ °C		Säure-Menge/ mmol NH ₃ /g _{Kat}			Ref.
		LT-Region	HT-Region	Gesamt- Acidität (LT + HT)	LT- Region	HT Region	
H-FER 20	390	208	383	0,70	0,31	0,39	170
H-MFI 400	306	186	398	0,24	0,11	0,13	171
H-MFI 240	320	< 227	352	0,22	0,06	0,16	172
H-MFI 90	340	< 227	352	0,61	0,26	0,35	172
γ -Al ₂ O ₃	213	239	351	0,37	0,18	0,19	170

Die Zeolithe wurden vor ihrer Verwendung bei 550 °C für 4 h kalziniert und anschließend in die Partikelgrößenfraktion von 250 - 500 μ m gesiebt.

3.2 Charakterisierungs-Methoden

Die in Kapitel 3.1 aufgeführten Katalysatormaterialien wurden am IKFT im Rahmen einer anderen Promotionsarbeit charakterisiert. Die Details zur Charakterisierung wurden in einer gemeinsamen Veröffentlichung⁵¹ beschrieben.

Leistungskennzahlen

Zur Beurteilung des Leistungsvermögens und für den Vergleich von Katalysatoren bzw. Katalysatorsystemen bedarf es einer Reihe von Leistungskennzahlen, deren Berechnungen nachfolgend aufgeführt werden. Da es sich bei der direkten DME-Synthese, ausgehend von CO- bzw. CO₂-Hydrierung, um eine Reaktion mit Volumenkontraktion handelt ((R1) bzw. (R2)), wird ein inerter Standard für die Berechnung der austretenden Stoffströme verwendet. Die für die Leistungskennzahlen benötigten austretende Stoffströme werden nach Gl. 1 berechnet. Die Wahl von N₂ als

inert Standard ergab sich primär daraus, dass N₂ mittels Gaschromatographie (GC) (siehe Kapitel 3.4.5) bzw. μ -GC (Kapitel 3.6.5) direkt bestimmt werden kann.

$$\dot{n}_{i,aus} = \dot{V}_{N,in} * \frac{P_N}{R * T_N} * \frac{\tilde{y}_{N_2,in}}{\tilde{y}_{N_2,aus}} * \tilde{y}_{i,aus} \quad \text{Gl. 1}$$

Hierbei ist $\dot{V}_{N,in}$ der eintretende Volumenstrom unter Norm-Bedingungen, welcher in dieser Arbeit aus der Summe der MFC-Volumenströme berechnet wird (siehe Kapitel 3.4.3 und 3.6.3). Die zusätzlichen Norm-Bedingungen für Druck (P_N) und Temperatur (T_N), die universelle Gaskonstante R und der eintretende N₂-Stoffanteil $\tilde{y}_{N_2,in}$ ergeben den eintretenden N₂-Stoffstrom. Durch die Division von $\tilde{y}_{N_2,aus}$ erhält man den austretenden Gesamt-Stoffstrom $\dot{n}_{i,aus}$, der durch Multiplikation mit $\tilde{y}_{i,aus}$ den Stoffstrom $\dot{n}_{i,aus}$ für die entsprechende Spezies i ergibt.

Umsatz

Als Maß des umgesetzten Kohlenstoffs innerhalb des Synthesegases wird in dieser Arbeit der CO-, CO₂- und CO_x-Umsatz verwendet.

CO- und CO₂-Umsatz:

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO,in} - \dot{n}_{CO_2,aus}}{\dot{n}_{CO,in}} \quad \text{Gl. 2}$$

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,in} - \dot{n}_{CO_2,aus}}{\dot{n}_{CO_2,in}} \quad \text{Gl. 3}$$

CO_x-Umsatz:

$$X_{CO_x} = \frac{\dot{n}_{CO,in} - \dot{n}_{CO,aus} + \dot{n}_{CO_2,in} - \dot{n}_{CO_2,aus}}{\dot{n}_{CO,in} + \dot{n}_{CO_2,in}} \quad \text{Gl. 4}$$

Selektivität

Bei der Selektivität wird in dieser Arbeit zwischen Kohlenstoff-basierter Selektivität (CO und CO₂ können sowohl Edukt als auch Produkt sein) und Oxygenat/Kohlenwasserstoff-basierter Selektivität unterschieden. In der zweiten Berechnungsmethode werden alle Produkte berücksichtigt, die über CO bzw. CO₂ entstehen, nicht aber evtl. produziertes CO bzw. CO₂.

Für die Berechnung der Kohlenstoff-basierten Selektivität werden drei Fälle unterschieden, je nachdem ob CO und CO₂ als Produkt bzw. Edukt auftreten. Die Selektivität eines Produktes i wird unter Berücksichtigung der jeweiligen Anzahl der Kohlenstoffatome n_{C_i} in den betrachteten Spezies berechnet.

Fall 1: CO und CO₂ sind Edukte, woraus sich die CO_x-basierte Selektivitäts-Berechnung ergibt (Gl. 5):

$$S_{i,CO_2+CO} = \frac{n_{C_i} \dot{n}_{i,aus}}{2 \cdot \dot{n}_{DME,aus} + \dot{n}_{MeOH,aus} + \sum_i n_{C_i} \dot{n}_{i,aus}} \quad \text{Gl. 5}$$

Die Oxygenat/Kohlenwasserstoff-basierte Selektivität berechnet sich analog zu Gl. 5.

Fall 2: CO ist Edukt, CO₂ ist Produkt, hieraus ergibt sich die CO-basierte Selektivitäts-Berechnung nach Gl. 6.

$$S_{i,CO} = \frac{n_{C_i} \dot{n}_{i,aus}}{2 \cdot \dot{n}_{DME,aus} + \dot{n}_{MeOH,aus} + \dot{n}_{CO_2,aus} - \dot{n}_{CO_2,in} + \sum_i n_{C_i} \dot{n}_{i,aus}} \quad \text{Gl. 6}$$

Fall 3: CO₂ ist Edukt, CO ist Produkt, hieraus ergibt sich die CO₂-basierte Selektivitäts-Berechnung nach Gl. 7.

$$S_{i,CO_2} = \frac{n_{C_i} \dot{n}_{i,aus}}{2 \cdot \dot{n}_{DME,aus} + \dot{n}_{MeOH,aus} + \dot{n}_{CO,aus} - \dot{n}_{CO,in} + \sum_i n_{C_i} \dot{n}_{i,aus}} \quad \text{Gl. 7}$$

Die H₂O-Selektivität wird aus dem abreagierten H₂ und dem produzierten H₂O berechnet. Da die Synthesegas-Zusammensetzungen ohne Wasser in den Reaktor geleitet wird, gibt es keinen Term für eintretenden H₂O-Stoffstrom.

$$S_{H_2O,H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2O,aus}}{\dot{n}_{H_2,in} - \dot{n}_{H_2,aus}} \quad \text{Gl. 8}$$

Produktivität

Die Produktivität wird als katalysatorspezifische Leistungskennzahl gewählt, welche Umsatz und Selektivität beinhaltet. Der erzeugte Stoffstrom $\dot{n}_{i,aus}$ eines Produktes i wird auf die MeOH-Katalysator- bzw. Dehydratisierungskomponenten-Masse m_{Kat} bezogen und über Gl. 9 berechnet:

$$P_{i,Kat} = \frac{\dot{n}_{i,aus}}{m_{Kat}} \cdot \tilde{M}_i \quad \text{Gl. 9}$$

Die Produktivität eines Produktes i wird im Falle der ToS-Auftragung in Kapitel 4.1.2 und 4.1.5 normalisiert. Die normalisierte Produktivität P_i^* berechnet sich aus einer Produktivität zum Zeitpunkt t bezogen auf die Produktivität zu einem definierten ToS-Zeitpunkt t^* .

$$P_i^* = \frac{P_i(t)}{P_i(t^*)} \quad \text{Gl. 10}$$

3.3 Bestimmtheitsmaß

In dieser Arbeit wird in verschiedenen Zusammenhängen die Anpassung von Daten mithilfe einer Regressionskurve abgebildet. Zur Bewertung der Anpassungsgüte wird das Bestimmtheitsmaß R^2

verwendet, welches bei einer vorgegebenen Regressionskurve berechnet werden kann. Das Bestimmtheitsmaß R^2 drückt den Anteil der Variabilität der Messwerte y_i aus, die durch die Regressionskurve vorhergesagten Werte (Schätzwerte) \hat{y}_i und dem arithmetischen Mittelwert der Messwerte \bar{y} nach Gl. 11 bestimmt wird.¹⁷³

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}. \quad \text{Gl. 11}$$

3.4 Labor-PFR-Anlage

Die Messungen zum MeOH-Katalysator-Screening (Katalysatoren aus Tab. 3, Ergebnisse u.a. in Kapitel 4.1), die Untersuchungen der Dehydratisierungskomponenten (Kapitel 4.2), die Voruntersuchungen zur CZZ/H-FER 20-Langzeitstabilität (Kapitel 4.1.5) sowie die Untersuchungen zur KW-Bildung (Kapitel 4.2.4) wurden in der Labor-PFR-Anlage durchgeführt (Abb. 21).

3.4.1 Anlagen-Set-Up

Die Versuchsanlage befindet sich unter einem permanent absaugenden Laborabzug. Die Gasversorgung erfolgt über Hochdruckleitungen und 50 L Gasflaschen außerhalb des Labors. Um Kondensation zu vermeiden, werden die Rohrleitungen und Fittings vor dem Reaktor sowie bis zur Analytik mittels Heizschnüren der Firma Horst GmbH begleitbeheizt. Der Anlagendruck ist bis auf maximal 100 bar durch ein Sicherheitsventil begrenzt. Der Festbettreaktor hat eine Länge von 460 mm, der innere Durchmesser beträgt 12 mm bei einer Wandstärke von 2 mm. Der Reaktor ist aus Edelstahl 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2) gefertigt. Er ist für Temperaturen bis 350 °C sowie für Drücke bis 150 bar ausgelegt. Die Verbindungstechnik des Reaktors mit der Zufuhr- und Abfuhrleitung stammt von der Firma Swagelok. Ein NiCr-Ni Typ K Thermoelement (TE) mit einem äußeren Durchmesser von 1,5 mm kann zur Messung des axialen Temperaturprofils in ein dafür vorgesehenes, von der Reaktionszone abgegrenztes, konzentrisches Rohr mit äußerem Durchmesser von 2,5 mm eingeführt werden. Der Reaktor wird über 100 mm lange Heizpatronen der Firma Horst GmbH beheizt. Vier der Heizpatronen sind jeweils in insgesamt vier Paare an Messingbacken eingeschoben, welche den Festbettreaktor axial umschließen. Diese vier Heizzonen (HZ) können unabhängig voneinander geregelt werden, um den isothermen Betrieb in axialer Richtung zu verbessern. Die Messingbacken sowie die Reaktor-Inlet- und Outlet-Verbindung sind von Wärmeisolierungsmanschetten (Horst GmbH) umschlossen, welche individuell geregelt werden, um zusätzlich zu den Begleitheizungen Kondensationseffekte zu vermindern (Abb. 21, rechts).

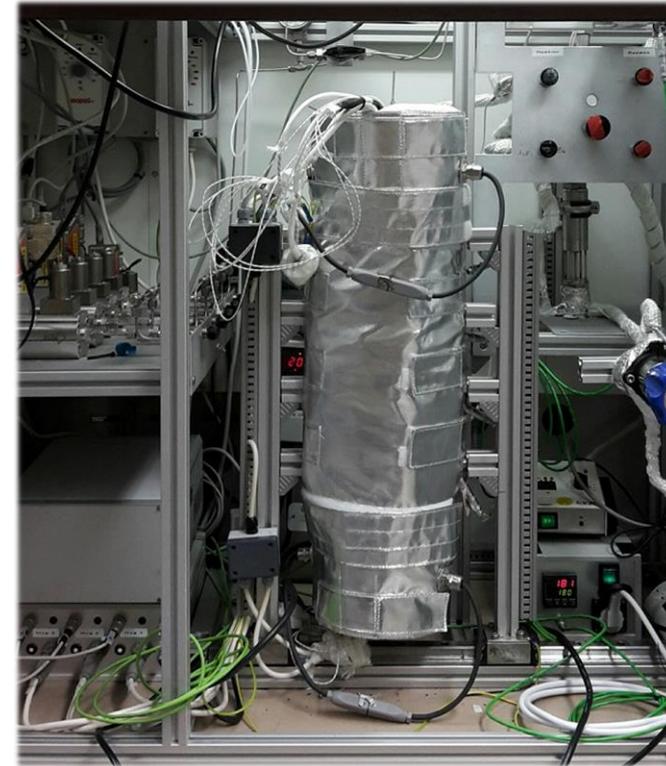
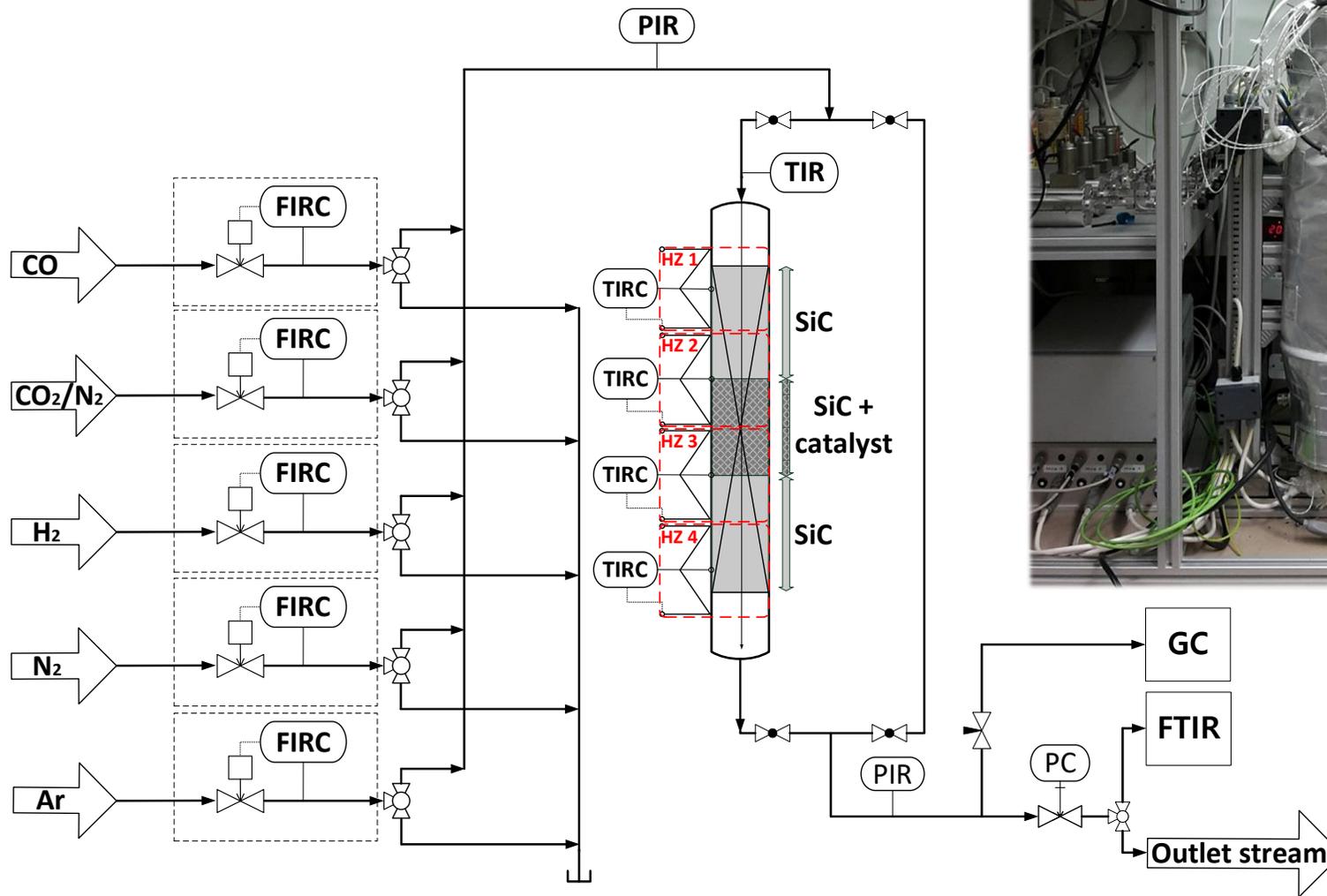


Abb. 21: Labor-Versuchsanlage: Single-Pass PFR mit MFC-Gas-Dosier-System, vier axialen unabhängigen Heizzonen, GC und FTIR Analytik (R&I links, Bild des isolierten Reaktors rechts).⁵⁶

3.4.2 Katalysatorbett

Für die Versuche wurden die Katalysatoren (MeOH-Katalysator und Dehydratisierungskomponente) jeweils mechanisch zerkleinert und die Größenfraktion von 250 - 500 μm gesiebt. Zur verbesserten Wärmeabfuhr und Verdünnung des Katalysatorbetts wurde SiC in entsprechender Siebgrößenfraktion vorbereitet und mit der MeOH-bildenden Komponente im Massenverhältnis SiC/MeOH-Katalysator = 10 eingewogen und anschließend mit beiden Aktivkomponenten physikalisch gemischt. Das so verdünnte physikalische Katalysatorgemisch wurde anschließend in den Rohrreaktor als Festbett eingebracht und durch Metallsiebe fixiert. Vor und nach dem Katalysatorbett wurden jeweils SiC-Schüttungen mit einer Länge von 100 mm \pm 4 mm positioniert. Die exothermen Reaktionen der direkten DME-Synthese ((R1)-(R4)) erzeugen im Katalysatorbett zusätzliche Reaktionswärme, wodurch sich die Solltemperatur des Reaktors und die Katalysatorbett-Temperatur unterscheiden können. Daher wurde über axiale Temperatur-Messungen überprüft, inwiefern die Katalysatorbett-Temperatur von der Reaktor-Solltemperatur abweicht. Innerhalb der Katalysator-Screening-Messungen zu MeOH-Katalysatoren und Dehydratisierungskomponenten stellte sich ein maximales axiales ΔT von 2,2 $^{\circ}\text{C}$ für die höchste gemessene Temperatur von 250 $^{\circ}\text{C}$ ein (siehe Anhang Abb. 68).

3.4.3 Gasversorgung

Die Gasströme der Zuleitungen werden mittels Mass-Flow-Controller (MFC) der Firma Bronkhorst High-Tech B.V. geregelt, welche ein kalorimetrisches Messprinzip verwenden. Dabei kommen ein Turbulenzfilter sowie eine parallel geschaltete Kapillare zum Einsatz, welche mit zwei Temperaturfühlern ausgestattet sind. Dazwischen befindet sich ein Heizelement. Die gemessene Temperaturdifferenz wird genutzt, um den Massenstrom zu berechnen. Das Regelventil wird über einen PID-Regler gesteuert. Die Einstellung des gewünschten Drucks wird mit einem mechanischen TESCOM™-Druckregler von Emerson Electric Co. vorgenommen. Die verwendeten Gase von BASI (Kohlenstoffdioxid N45/Stickstoff N50) und Air Liquide (alle anderen) und deren Reinheit sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tab. 6: Verwendete Gase und deren Reinheit für die Katalysator-Untersuchungen mit der PFR-Laboranlage.

Gas	Reinheit/ Vol.%
Alphagaz™ 2 Stickstoff	$\geq 99,9999$
Alphagaz™ 2 Argon	$\geq 99,9999$
Alphagaz™ 2 Wasserstoff	$\geq 99,9999$
Kohlenstoffmonoxid N37	$\geq 99,97$
Kohlenstoffdioxid N45/Stickstoff N50	$50,0 \pm 1,0$

3.4.4 Mess- und Regelungsausstattung

Die eingesetzte Labbox von HiTec Zang GmbH erfasst die Messwerte der TE sowie der Drucksensoren und regelt die Reaktorheizungen. Mit einem Anlagenrechner und der Software LabVision von HiTec Zang GmbH kann die Labbox angesteuert werden. Die MFC werden über die FlowDDE-Software von Bronkhorst High-Tech B.V. geregelt und sind über eine RS-232 Schnittstelle mit dem Anlagenrechner verbunden. Alle prozessrelevanten Parameter, außer der Anlagendruck, können durch Einbinden der FlowDDE-Software in LabVision mittels einer grafischen Oberfläche auf dem Anlagenrechner reguliert und überprüft werden.

3.4.5 Analytik

Für die Bestimmung der Gaszusammensetzung der Reaktor- und Bypass-Ströme kommen parallel ein Gaschromatograph (GC) und ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) zum Einsatz. Der Vorteil von zwei unabhängigen Messgeräten besteht vor allem darin, dass Abweichungen und Ungenauigkeiten leicht überprüft werden können. Außerdem lässt sich durch den Einsatz des FTIR zeitnah der stationäre Zustand des Reaktors feststellen.

Gaschromatograph (GC)

Für die Labor-PFR-Anlage wird ein GC G1530A von Agilent eingesetzt. Ein automatisierter Loop Filling Manager, LFM 205 der Firma Teuner Analysetechnik GmbH injiziert die Gasproben in die Säulen. Für die Trennung der Gase werden zwei Säulen der Firma Restek Corporation verwendet (RT[®]-Msieve 5A und RT[®]-U-BOND). Der GC ist hausintern mit Kalibriergasen von basi Schöberl GmbH & Co. KG kalibriert. Ein Messzyklus des GC's beträgt ca. 20 min/Messung.

Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR)

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wird ein FTIR CX4000 der Firma Gasmeter Technologies Oy mit MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Tellurid) verwendet. Die Kalibrierung der Spezies MeOH, DME, H₂O, CO, CO₂, Methan und Ethan wird jeweils 6 - 10-fach (Spezies-abhängig) herstellerseitig mit Kalibriergasen durchgeführt. Der Messzyklen des FTIR lassen sich je nach Methode spezifizieren und bewegen sich zwischen 1 - 60 s/Messung.

3.5 Bedingungen Katalysator-Screening

Nachfolgend sind die Betriebsbedingungen beschrieben, welche für das Katalysator-Screening (Kapitel 4.1), die Langzeitstabilitäts-Untersuchungen des CZZ/H-FER 20 Systems (Kapitel 4.1.5) und die Untersuchung der KW-Bildung (Kapitel 4.2.4) verwendet wurden.

Reduktionsprogramm

Die Reduktion von CZA- bzw. CZZ-basierten Katalysator-Systemen erfolgte bei 1 bar unter 5 Vol.% H₂ verdünnt in Ar, während die Temperatur von 100 auf 200 °C mit einer Rampe von 20 °C/h erhöht wurde, mit anschließender Temperaturrampe von 12 °C/h auf die endgültige Reduktionstemperatur von 240 °C mit 50 Vol.% H₂ verdünnt in Ar. Die Reaktortemperatur wurde im Anschluss weitere 5 h bei 240 °C gehalten, bevor der Reaktor mit Ar gespült und auf 220 °C abgekühlt wurde. Anschließend wurde der Druck auf 50 bar erhöht, um die Katalyse-Untersuchungen durchzuführen.

Einlaufzeit

Jedes Katalysator-System wurde einer statischen Einlaufzeit zwischen 3 - 10 h ToS unterzogen, bis ein weitgehend stationärer Konzentrationsverlauf der Spezies auf dem FTIR zu erkennen war (Kapitel 3.4.5). Die Reaktionsbedingung während der Einlaufzeit war 230 °C, 50 bar, 18 l_N/(g·h), CO₂/CO_x = 0,8 bei einem konstanten CO_x-Anteil von 15 Vol.%.

Im Falle der Langzeitstabilitäts-Untersuchungen des CZZ/H-FER 20 Systems in Kapitel 4.1.5 wurde die statische Einlaufzeit auf 200 h ToS verlängert.

Synthesegas-Bedingungen

Die verwendeten Synthesegas-Zusammensetzungen sind in Tab. 7 aufgeführt. Die Reaktortemperatur sowie die GHSV wurde zwischen 210 - 260 °C bzw. 12 - 42 l_N/(g·h) variiert. Der Reaktordruck sowie die CO_x-Konzentration im Synthesegas wurde stets bei 50 bar bzw. 15 Vol.% gehalten. Die H₂-Konzentration wurde entsprechend Gl. 12 in Abhängigkeit der CO und CO₂-Konzentration überstöchiometrisch gewählt. Die Variation des CO₂/CO_x-Verhältnisses wurde unter konstantem CO_x-Anteil (15 Vol.%) durchgeführt (Tab. 7).

Tab. 7: Synthesegas-Zusammensetzung für die Untersuchung des CZZ/FER und CZA/FER-Systems.

CO ₂ /CO _x	H ₂ / Vol.%	CO/ Vol.%	CO ₂ / Vol.%	Ar/ Vol.%
0,00	34,5	15,0	0,0	35,5
0,07	35,5	14,0	1,0	34,5
0,20	37,5	12,0	3,0	32,5
0,47	41,5	8,0	7,0	28,5
0,80	46,5	3,0	12,0	23,5
1,00	49,5	0,0	15,0	20,5

N₂-Anteil: 15 Vol.%, 50 bar

$$y_{\text{H}_2,\text{in}} = 2,3 \cdot (y_{\text{CO}_2,\text{in}} + y_{\text{CO},\text{in}}) + y_{\text{CO}_2,\text{in}} \quad \text{Gl. 12}$$

Die allgemeine Prozedur der Prozessparameter-Variation für die Messungen des Katalysator-Screenings und der Langzeit-Untersuchung des CZZ/FER 20 Systems ist in Abb. 22 schematisch dargestellt. Nach einer statischen Einlaufzeit (konstante Betriebsbedingungen) wurde das Reaktor-System mit Stickstoff gespült und eine Referenzpunkt-Messung durchgeführt. Im Anschluss wurde der Reaktor auf die gewünschte T-Stufe geheizt und einer Variation der Synthesegas-Zusammensetzungen (Tab. 7) bei konstantem Druck und GHSV unterzogen. Nach dem durchlaufen der Synthesegas-Variation wurde der Zyklus für die nächste T-Stufe bzw. GHSV wiederholt.

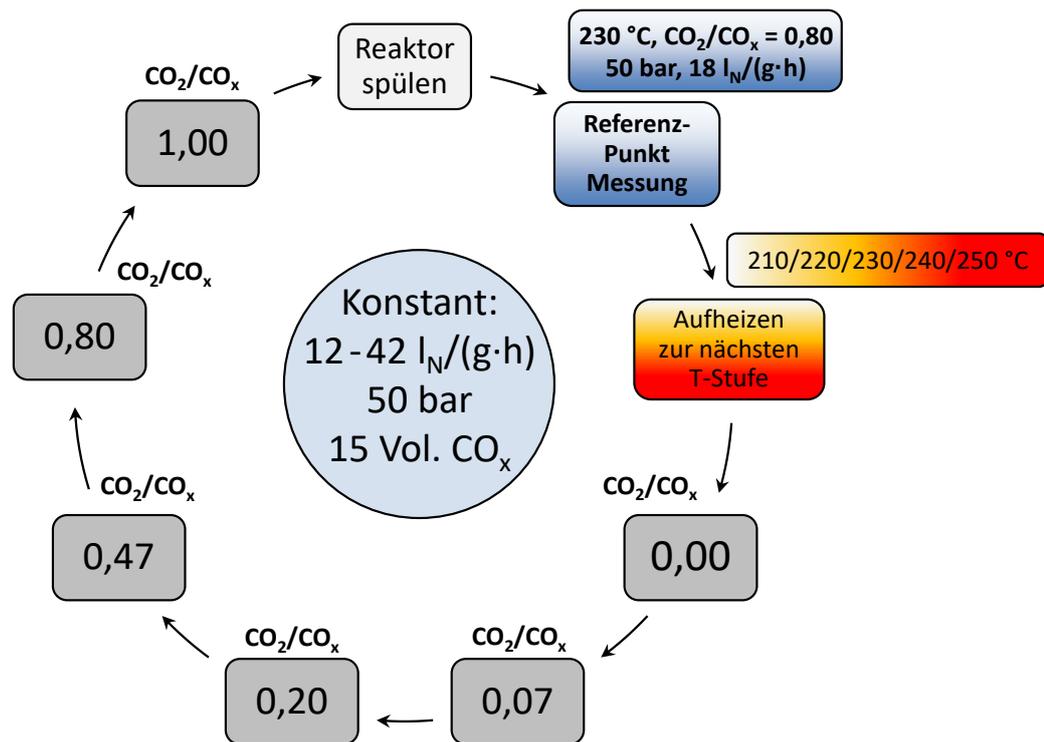


Abb. 22: Schematische Messprozedur unter Temperatur, GHSV und CO₂/CO_x-Variation mit zyklischer Referenzpunkt-Messung für Katalysator-Screenings und Langzeit-Untersuchungen des CZZ/FER 20 Systems.

Wandschlupf

Das Vermeiden von Wandschlupf wird gewährleistet, indem man das Verhältnis der Abstände zwischen Reaktor-Innenwand und Thermoelement-Führung-Außenwand zum Partikeldurchmesser in einem Verhältnis größer als 10 wählt.¹⁷⁵ Im Falle des Labor-PFR und des verwendeten Partikelgrößenbereichs von 250 - 500 µm ergibt sich ein ein Verhältnisbereich von 9,5 - 19, wodurch Wandschlupf weitgehend vernachlässigt werden kann.

3.6 Multi-Reaktor-Screening-System: „MURSS-2“

Für das parallele Untersuchen von Katalysatoren sowie der zeiteffizienten und genauen Aufzeichnung von Kinetik-Daten wurden im Rahmen dieser Arbeit ein 6-fach-Parallelreaktorsystem - genannt „Multi Reactor Screening System 2“ (MURSS-2) - aufgebaut, in Betrieb genommen und die Mess-Genauigkeit

quantifiziert. Die Anlage "MURSS-1" wurde im Zuge einer Vorarbeit am Institut entwickelt, bestehend aus 16-parallel betreibbaren Batch-Reaktoren, um Informationen über die generelle Wirksamkeit von Katalysator-Systemen zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde MURSS-2 u.a. zur Ermittlung der Katalysatorbett-Optimierung des CZZ/H-FER 20-Systems (Kapitel 4.3.1 ff.) sowie zur Quantifizierung von Deaktivierungsursachen des CZZ/H-FER 20-Systems (Kapitel 4.4) eingesetzt. Zudem wurden mit MURSS-2 experimentelle Untersuchungen von Stofftransporthemmung in der MeOH-Synthese mit dem kommerziellen Referenz CZA-System durchgeführt (siehe Anhang: Abb. 67).

3.6.1 Anlagen-Set-Up

Die Versuchsanlage MURSS-2 (Abb. 23) befindet sich in einem Raum mit den Abmaßen 4x4x3 m³ mit Zugangstür und permanenter Abzugs-Einrichtung (10-facher Luftwechsel) (siehe Abb. 83 Anhang). Die Analytik befindet sich im selben Raum, die Gasflaschen-Versorgung ist außerhalb des Abzugsraums aufgebaut.

Die Festbettreaktoren haben eine Länge von 600 mm, der innere Durchmesser beträgt 17,4 mm bei einer Wandstärke von 4 mm. Die Reaktoren sowie die Fittings zu Kopf- und Fuß-Anbindung sind aus Edelstahl 1.4401 gefertigt (Abb. 25). Die Reaktoren werden mittels Messingbacken und den darin eingeschobenen 200 mm langen Heizpatronen der Firma Horst GmbH beheizt. Pro Messingbacken-Block sind vier Heizpatronen mit je maximal 160 W Wärmeleistung eingebaut. Um den Aus- und Einbau des Reaktors möglichst zeiteffizient zu gestalten, lassen sich die Messingbacken sowie die Vermiculite-Isolierung über Scharniere öffnen (siehe Abb. 84 im Anhang).

Um Kondensation zu vermeiden, werden die Rohrleitungen, Fittings und Rotameter vor und nach dem Reaktor bis zur Analytik mittels Heizschnüren der Firma Horst GmbH begleitbeheizt. Die Verbindungstechnik bis zu Reaktor-Inlet und ab Reaktor-Outlet ist von der Firma Swagelok. Die Inlet- und Outlet-Anschlüsse, sowie die Anschlüsse für die axiale-Temperaturmessung sind mit Dichtungen der Firma SITEC-Sieber Engineering AG ausgeführt. Der Anlagendruck ist bis auf maximal 100 bar durch ein Sicherheitsventil begrenzt (Abb. 24).

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Basis-Daten der Anlage MURSS-2 ist in Tab. 8 zu finden. Das vereinfachte R&I ist in Abb. 24 dargestellt, ein detailliertes R&I ist im Anhang zu finden (Abb. 85).

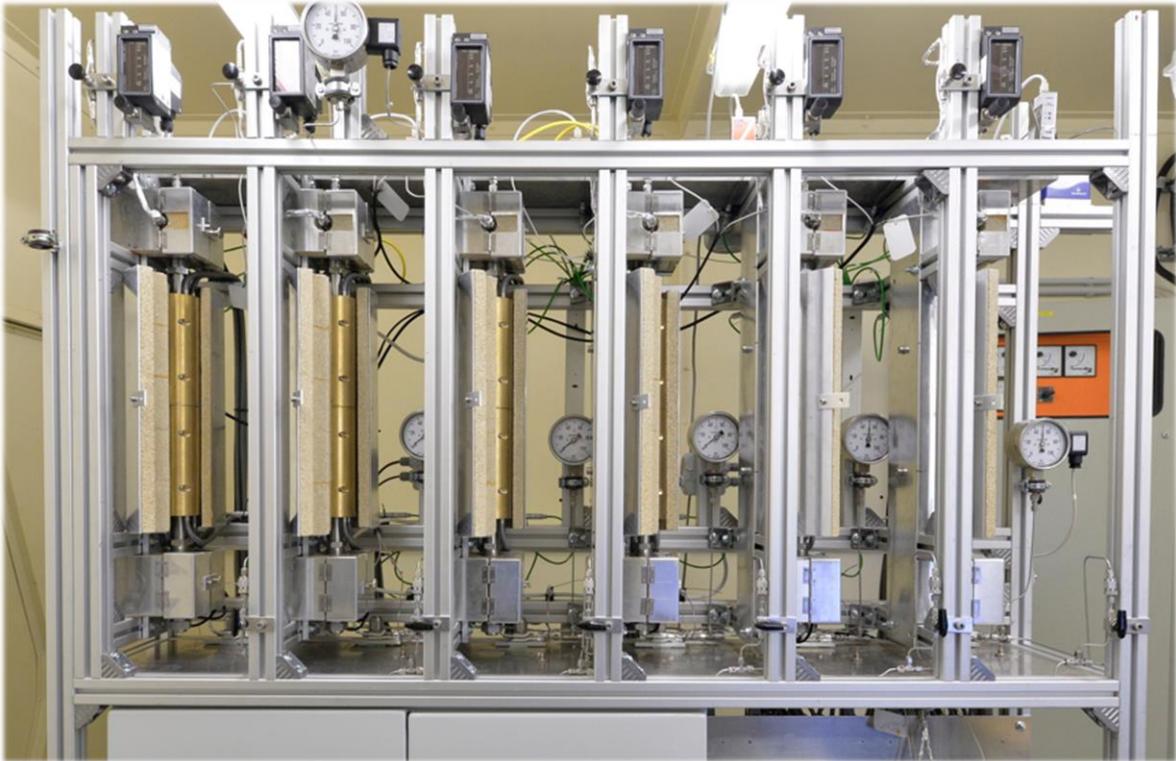


Abb. 23: MURSS-2 Frontal-Ansicht mit geöffneten Vermiculite-Isolierung der Reaktoren.

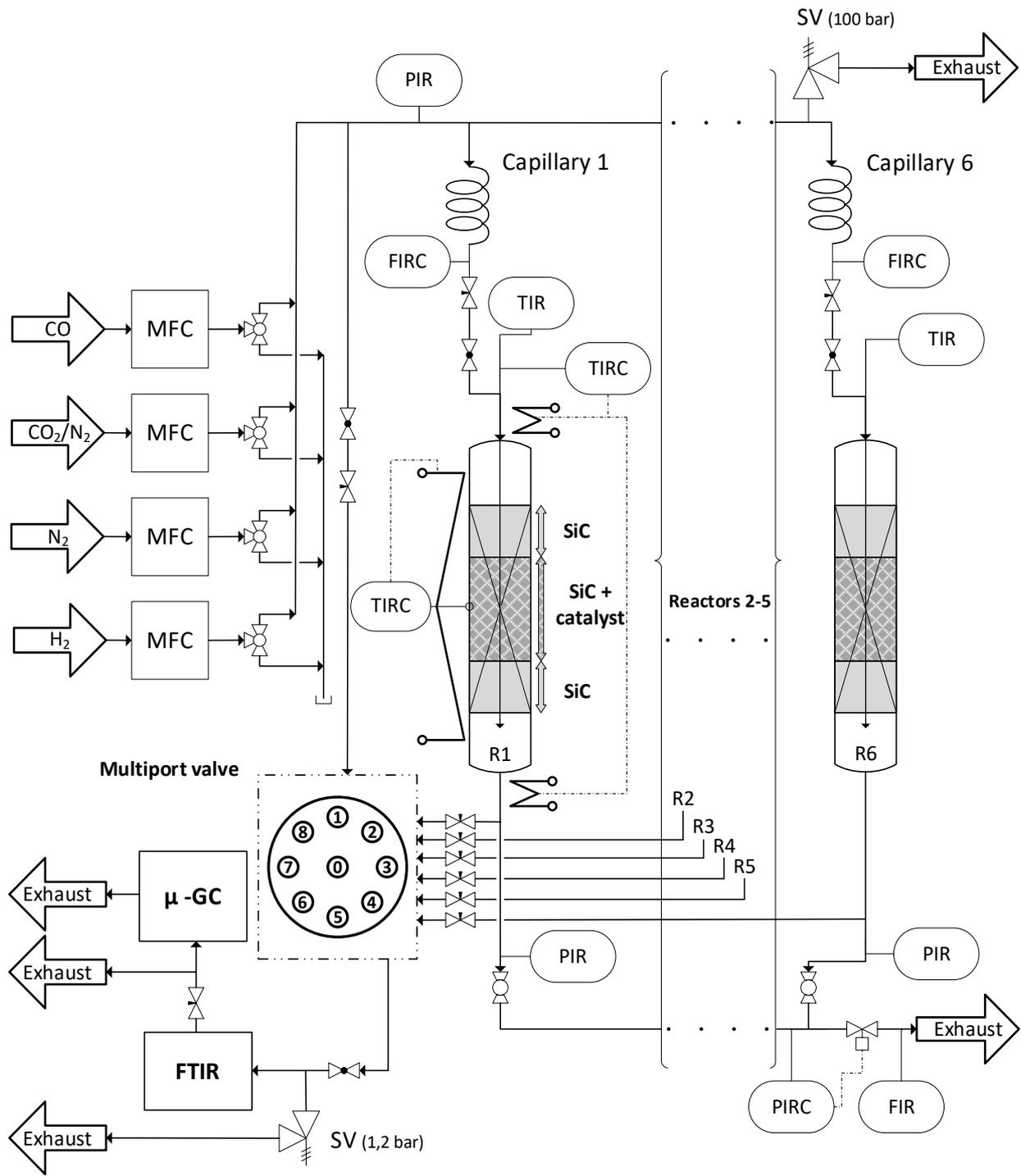


Abb. 24: Vereinfachtes R&I der Anlage MURSS-2.

Tab. 8: MURSS-2 Basisdaten.

Temperatur	Druck	Synthesegas-Volumenstrom	Katalysator		Reaktoren		Wärmeleistung	Kapillardurchmesser	
°C	bar	l _N /min	Masse/ g	Siebfraktion/ µm	Länge/ mm	Durchmesser/ mm	Material	kW	mm
20 - 350	1 - 100	0,5 - 5	0,5 – 10 (Rest SiC)	250 - 500	600	25,4 x 17,48	Edelstahl 1.4401	8,64 (Reaktor) 1,42 (Begleithzg.)	0,2

Die Bereiche für Temperatur, Synthesegas-Volumenstrom und Katalysator stellen eine Empfehlung dar. Maximaler Anlagendruck auf 100 bar begrenzt.

MFC				Gas-Analytik		Begleit-Heizungen
N ₂ / l _N /min	CO/ l _N /min	CO ₂ /N ₂ / l _N /min	H ₂ / l _N /min	FTIR (Gasmet)	µ-GC (Inficon)	T _{max}
0,05 - 2,2	0,04 – 2,1	0,04 – 2,2	0,06 – 2,3	10s/Messung	Ca. 220s/Messung	200 °C

Ein Thermoelement (NiCr-Ni Typ K) mit einem äußeren Durchmesser von 1 mm kann zur Messung des axialen Temperaturprofils in ein dafür vorgesehenes, von der Reaktionszone abgegrenztes, konzentrisches Rohr mit äußerem Durchmesser von 2,5 mm eingeführt werden (Abb. 25).



Abb. 25: Inlet- und Outlet-Anbindung eines MURSS-2-Reaktorrohrs mit Dichtungsringen und axialem konzentrischen Hüllrohr zur Messung von Temperaturprofilen.

3.6.2 Katalysatorbett

Für die Versuche wurden die Katalysatoren (MeOH-Katalysator und Dehydratisierungskomponente) jeweils mechanisch zerkleinert und die Größenfraktion von 250 bis 500 μm gesiebt. Zur verbesserten Wärmeabfuhr und Verdünnung der Katalysatorbetten wurde SiC in ähnlicher Siebgrößenfraktion vorbereitet und mit der MeOH-bildenden Komponente im Massenverhältnis von SiC/MeOH-Katalysator = 19 eingewogen und anschließend mit beiden Aktivkomponenten physikalisch gemischt. Da im Fall von MURSS-2 der Innendurchmesser des Reaktors um 2,7 mm größer ist als bei der PFR-Laboranlage, sollen radiale und axiale Temperaturgradienten durch erhöhte SiC-Verdünnung vermieden werden. Die exothermen Reaktionen der direkten DME-Synthese ((R1)-(R4)) erzeugen im Katalysatorbett zusätzliche Reaktionswärme, wodurch sich die Solltemperatur des Reaktors und die Katalysatorbett-Temperatur unterscheiden können. Daher wurde über axiale Temperatur-Messungen überprüft, inwieweit die Temperatur des Katalysatorbetts von der eingestellten Reaktortemperatur abweicht. Innerhalb der Kinetik-Messungen, welche für die Parametrisierung eines Formalkinetik-Modells verwendet wurden (Kapitel 3.8), stellte sich ein maximales axiales ΔT von 1,1 $^{\circ}\text{C}$ für die höchste gemessene Temperatur von 240 $^{\circ}\text{C}$ ein (siehe Anhang Abb. 69). Innerhalb der Statik-Punkt-Messreihe (Kapitel 3.7) ergab sich bei der höchsten gemessenen Temperatur von 270 $^{\circ}\text{C}$ ein maximales ΔT von 2,3 $^{\circ}\text{C}$.

Die mit SiC verdünnten Katalysatorsiebfraktionen wurden nach dem Einwiegen gleichmäßig fünffach aufgeteilt, nacheinander als Festbett-Schüttung in den Reaktor gegeben und durch Metall-Siebe fixiert. Vor und nach dem mit SiC verdünnten Katalysatorbett wurden jeweils SiC-Schüttungen mit einer Länge

von $80 \text{ mm} \pm 3 \text{ mm}$ positioniert. Zur Überprüfung, ob bei Verwendung der Siebgrößenfraktion (250 bis $500 \text{ }\mu\text{m}$) und den üblichen Betriebsbedingungen der direkten DME-Synthese ein Risiko für Stofftransportlimitierung besteht, wurde der kommerzielle CZA-Referenzkatalysator experimentell im MURSS-2 auf eine mögliche Stofftransportlimitierung untersucht. (siehe Anhang, Abb. 67). Es wurden keine Anzeichen für Stofftransportlimitierung beobachtet, selbst bei Verwendung der größten Siebfraktion von $800 - 1250 \text{ }\mu\text{m}$ unter den Bedingungen von $250 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,2$ und 30 bar.

3.6.3 Gasversorgung

Das Gasversorgungs-System, bestehend aus vier MFC der Firma Bronkhorst High-Tech B.V., ermöglicht es jeweils unabhängig voneinander, CO , N_2 , H_2 und eine Mischung aus CO_2/N_2 zu dosieren (verwendete Gase und deren Reinheit siehe Tab. 6). Die Gasbereitstellung erfolgt über 50 l Gasflaschen, 6 mm Hochdruckleitungen und der jeweils in Tab. 6 aufgeführten Gas-Reinheit. Die Volumenstromverteilung des von den MFC eingestellten Gesamtgasvolumenstroms wird über 200 mm lange Restriktionskapillaren vor den Reaktoren realisiert (siehe Abb. 26). Die Kapillaren sind mit einem Außendurchmesser von 0,8 mm, einem Innendurchmesser von $200 \text{ }\mu\text{m}$ ausgeführt und werden über angelötete 1/16" Hülsen mit entsprechende Swagelok-Reduzierstücken verbunden. Die Kapillare wird über eine Vorrichtung fixiert, die auch die Begleitheizung der Kapillare durch eine zweiseitig eingefräste Nut zur Einbringung eines Heizbands ermöglicht.



Abb. 26: MURSS-2: Kapillare im eingebauten Zustand innerhalb der Vorrichtung (Links mit Abdeckung zur Fixierung der Kapillare, rechts ohne Abdeckung).

Zusätzlich zu den Restriktionskapillaren lässt sich der Gesamtvolumenstrom über die den Reaktoren vorgeschalteten Schwebekörper-Durchflussmesser nachjustiert werden. Durch das vorhandene Anlagen-Set-Up und mit der entwickelten Methodik zur Einstellung der Strömungsgleichverteilung lässt sich der Gesamt-Volumenstrom mit einer relativen Abweichung ca. $\pm 2,0\%$ auf die sechs Reaktoren verteilen. Eine Fehlerabschätzung des Gesamtfehlers und den jeweiligen Fehlergrößen und deren Quantifizierung ist in Kapitel 3.6.6 zu finden.

3.6.4 Mess- und Regelungsausstattung

Mit einem Anlagenrechner und der Software LabVision von HiTec Zang GmbH werden alle prozessrelevanten Mess- und Regelgrößen erfasst und können zeitgleich in Verbindung mit HiText™ automatisiert gesteuert werden. Die MFC werden über die FlowDDE-Software von Bronkhorst High-Tech B.V. geregelt und sind über eine RS-232 Schnittstelle mit dem Anlagenrechner verbunden. Die

Begleitheizungen im Analytik-Bereich werden durch Temperaturregler der Firma Horst GmbH realisiert. Alle weiteren Mess- und Regelgrößen, Reaktortemperaturen, Begleitheizungen, Anlagendruck, sowie die Positionierung des Multiportventils von Valco Instruments erfolgt über das Prozessleitsystem in LabVision.

3.6.5 Analytik

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktor- und Bypass-Ströme wird ein Anteil von maximal 5 Vol.% des jeweiligen Reaktor/Bypass-Stroms zu der in Reihe geschalteten Analytik - bestehend aus FTIR und Mikro-Gaschromatograph (μ -GC) - geleitet, wobei der FTIR, wie in Kapitel 3.4.5 beschrieben, entsprechend baugleich zum Modell der Labor-PFR-Anlage ist und die Spezies in derselben Weise kalibriert werden. Die 1/16"-Leitungen sind durch Heizschnüre von Horst GmbH begleitbeheizt, um Kondensation von Wasser und MeOH zu vermeiden.

Mikro-Gaschromatograph (μ -GC)

Der μ -GC (Micro GC Fusion der Firma Inficon) ist mit zwei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) ausgestattet, die an RT-Molsieve 5A, 0,25 mm (10 m) und RT-Q-Bond, 0,25 mm (12 m) Säulen angeschlossen sind. Das Gerät ist hausintern mittels Kalibriergasen von basi Schöberl GmbH & Co. KG für die Spezies Methanol, Dimethylether, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, i-Butan und cis-Buten kalibriert. Die Kalibrierung von H₂O ist anlagenseitig mittels FTIR-Messungen als Referenz durchgeführt. Ein Messzyklus des μ -GC beträgt etwa 220 s/Messung.

3.6.6 Fehleranalyse im Einzel- und Parallelreaktorbetrieb

Die Fehleranalyse der MURSS-2-Anlage (Abb. 24) wurde im Betrieb mit allen sechs Reaktoren durchgeführt. Das Ziel der Fehlerabschätzung bestand darin, nachzuweisen, ob unter denselben vorgesehenen Betriebsbedingungen in jedem Reaktor die gleichen Produktkonzentrationen (MeOH) erreicht werden können. Dazu wurde ein industrieller MeOH-Katalysator (CZA) in jeden der sechs Reaktoren mit gleicher Masse (3,0 g), SiC-Verdünnung (15,0 g) und Katalysatorbettlänge (ca. 55 mm) gefüllt. Die Betriebsbedingungen für jeden Reaktor wurden wie folgt gewählt: 220 °C, 30 bar mit einer katalysatormassenspezifischen GHSV von 14 l_N/(g·h) und einer Synthesegas-Zusammensetzung von CO/CO₂/H₂/N₂ = 12/3/38/47 Vol.%. Um den Fehler der ungleichmäßigen Verteilung einer zusätzlichen Katalysatorkomponente auszuschließen, wurde keine Dehydratisierungskomponente hinzugefügt. Die MeOH-Konzentration am Reaktorausgang wurde als Referenz für die Analyse herangezogen und mittels FTIR gemessen. Die Reaktoren wurden jeweils im Einzel- und Parallelbetrieb gefahren, um die MeOH-Produktion in den jeweiligen Betriebsarten zu vergleichen. Im Einzelreaktorbetrieb ergab sich unter den Reaktoren 1 - 6 eine relative experimentelle Abweichung der MeOH-Konzentration $u_{y_MeOH,Einzel}$ von $\pm 2,65\%$. Im Parallelbetrieb der Reaktoren 1 - 6 betrug die relative experimentelle

Abweichung der MeOH-Konzentration $u_{y_{MeOH_{parallel}}} \pm 2,89\%$. Wie sich der Gesamtfehler im Einzel- und Parallelreaktorbetrieb zusammensetzt und wie groß dies jeweiligen Fehlerquellen ausfallen, wird nachfolgend beschrieben. Die relevanten Fehlerquellen aus Messgrößen x, y, z usw. wurden in der Berechnung des Gesamtfehlers u_f der Fehlerfunktion $f(x, y, z)$ über (Gl. 13) mit den jeweiligen Probenstandardabweichungen σ_i berücksichtigt.

$$u_f = \sqrt{\left(\frac{\delta f}{\delta x} \sigma_x\right)^2 + \left(\frac{\delta f}{\delta y} \sigma_y\right)^2 + \left(\frac{\delta f}{\delta z} \sigma_z\right)^2 + \dots} \quad \text{Gl. 13}$$

Neben MeOH konnten keine Oxygenat- oder Kohlenwasserstoffprodukte mit Konzentrationen über 0,001 Vol.% nachgewiesen werden.

Fehler durch unterschiedliche Katalysatorbett-Temperaturen

Abweichende axiale Temperaturen im Katalysatorbett (ohne Reaktion) wurden in jedem einzelnen Reaktor mit demselben TE gemessen, um Grenzabweichungen von sechs verschiedenen TE (NiCr-Ni Typ K) auszuschließen. Die Reaktoren wurden dafür einzeln, nacheinander, unter N_2 -Volumenstrom $0,7 \text{ l}_N/(\text{min}\cdot\text{Reaktor})$ und 30 bar Reaktordruck vermessen. Die so gemessene mittlere Katalysatorbett-Temperatur wurde einmalig manuell korrigiert und im Anschluss nochmals überprüft. Trotz der manuellen Temperaturkorrektur konnten Unterschiede zur Solltemperatur im Katalysatorbett festgestellt werden (Abb. 27).

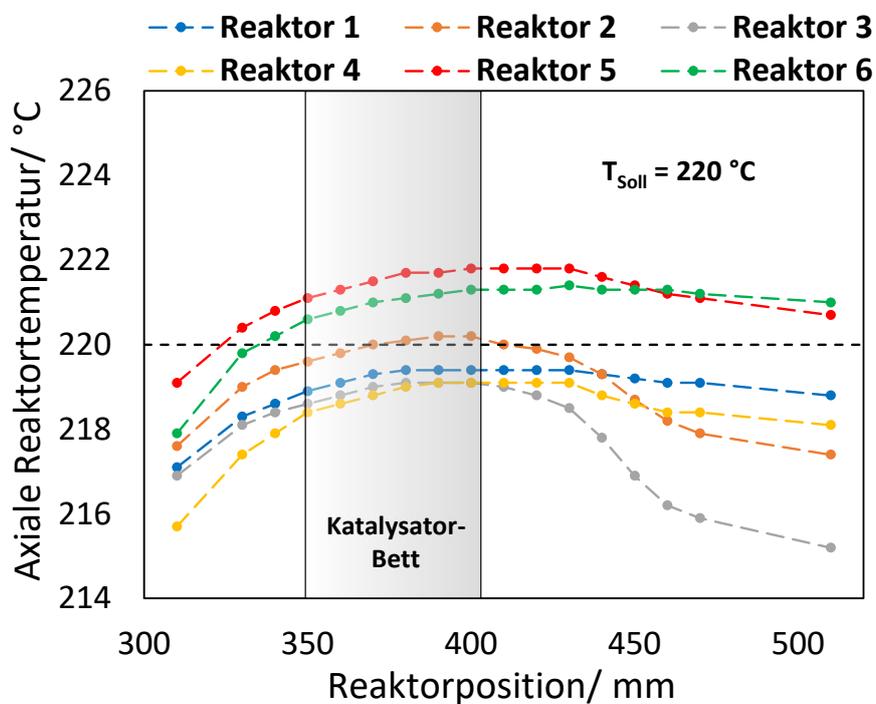


Abb. 27: Axiale Reaktortemperatur der Reaktoren 1 - 6 für die Solltemperatur 220 °C bei 30 bar unter N_2 -Volumenstrom von $0,7 \text{ l}_N/(\text{min}\cdot\text{Reaktor})$.

Für die jeweiligen Reaktortemperaturen 1 - 6 im Katalysatorbett wurde der Mittelwert der axialen Temperatur-Messpunkte im Katalysatorbett zwischen 350 und 400 mm berechnet. Die resultierenden durchschnittlichen Betttemperaturen $T_{0,i}$ sind in Tab. 9 dargestellt.

Tab. 9: Mittlere axiale Katalysatorbett-Temperatur (350 - 400 mm) der Reaktoren 1 - 6 für eine Solltemperatur von 220 °C bei 30 bar unter N₂-Volumenstrom von 0,7 l_N/(min·Reaktor).

Reaktor	Mittlere Katalysatorbett-Temperatur/ °C
1	219,3
2	220,0
3	219,0
4	218,9
5	221,6
6	221,1
Mittelwert/ °C	219,9

Die Probenstandardabweichung σ_{T_0} dieser $n = 6$ mittleren Katalysatorbett-Temperaturen $T_{0,i}$ wird über Gl. 14 berechnet.

$$\sigma_{T_0} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (T_{0,i} - \bar{T}_0)^2} = \pm 1,12 \text{ °C} \quad \text{Gl. 14}$$

Dabei ist \bar{T}_0 das arithmetische Mittel der gemessenen axialen Katalysatorbett-Temperaturen (Tab. 9). Mit der Finite-Differenzen-Methode kann die Sensitivität der MeOH-Konzentration auf die mittlere Katalysatorbett-Temperatur $\delta y_{MeOH} / \delta T_0$ experimentell oder mit einem geeigneten MeOH-Kinetik-Modell bestimmt werden. In diesem Fall wird mit Hilfe des mikrokinetischen MeOH-Kinetik-Modells von Campos et al.¹⁷⁶ $\delta y_{MeOH} / \delta T_0$ unter einer Temperaturvariation im Katalysatorbett von $\pm h/2$ °C bestimmt:

$$\frac{\delta y_{MeOH}}{\delta T_0} = \frac{y_{MeOH_{Modell}} \left(T = 220 \text{ °C} + \frac{h}{2} \right) - y_{MeOH_{Modell}} \left(T = 220 \text{ °C} - \frac{h}{2} \right)}{h} \quad \text{Gl. 15}$$

Für $h = 2$ °C wird der modellbasierte Wert für die Sensitivität der MeOH-Konzentration auf die mittlere Katalysatorbett-Temperatur bestimmt zu:

$$\frac{\delta y_{MeOH}}{\delta T_0} = 0,0288 \text{ Vol. \%}_{MeOH} / \text{°C}$$

Basierend auf diesem Sensitivitätswert kann der Fehler durch die abweichenden Katalysatorbett-Temperaturen $u_{y_{\text{MeOH}}T_0}$ über Gl. 16 berechnet werden.

$$u_{y_{\text{MeOH}}T_0} = \frac{\delta y_{\text{MeOH}}}{\delta T_0} * \frac{\sigma_{T_0}}{\bar{y}_{\text{MeOH-single}}} = \pm 1,60\% \quad \text{Gl. 16}$$

Fehler durch abweichende Reaktordrücke

Da die MeOH-Synthese aus CO bzw. CO₂-Hydrierung druckabhängig ist ((R1) bzw. (R2)), müssen potenzielle Druckunterschiede zwischen den Reaktoren berücksichtigt werden. Ein gemeinsames Druckventil (PIRC) am Ende der Abgasleitung (Abb. 24) regelt den Druck in allen Reaktoren, so dass Druckunterschiede zwischen den Reaktoren nur durch ungleiche Druckverluste in den jeweiligen Reaktorsträngen 1 - 6 entstehen können. Da in jedem Reaktorstrang die gleichen Ventile und Armaturen verwendet werden, können Druckunterschiede nur durch die unterschiedlichen Längen der 1/8" Rohrleitungen bis zum Druckventil auftreten. Bei kompressiblen Medien kann der Druckabfall über ein Rohr mittels Gl. 17 berechnet werden.¹⁷⁷

$$\Delta p = p \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\lambda \cdot l \cdot \rho \cdot c^2}{d \cdot p}} \right) \quad \text{Gl. 17}$$

λ : Rohrreibungszahl

l : Länge der Rohrleitung

ρ : Dichte des Fluids

c : Leerrohrgeschwindigkeit

d : Innerer Durchmesser der durchströmten Rohrleitung

p : Druck zu Beginn der Rohrleitung

Für die Abschätzung der unterschiedlichen Druckverluste wurde Stickstoff als Fluid mit einem maximalen Norm-Volumenstrom pro Reaktor von 2 l_N/(min·Reaktor), einer Rohrtemperatur von 25 °C und einem Solldruck von 30 bar bei PIRC betrachtet (Abb. 24). Höhere Volumenströme bzw. Strömungsgeschwindigkeiten waren im vorhandenen Anlagenaufbau nicht zu erwarten. Für die maximale Druckdifferenz zwischen zwei Reaktoren wurde die längste 1/8" Rohrleitung (Reaktor 1: 2,9 m) mit der kürzesten Rohrleitung (Reaktor 6: 1,5 m) verglichen. Zur Berechnung des Druckverlustes muss der Rohrreibungszahl λ bekannt sein. Um diesen Wert zu berechnen, ist es notwendig, die Reynoldszahl (Re) des Durchflusses zu kennen. Diese wird über Gl. 18 berechnet:

$$\text{Re} = \frac{c \cdot d}{\nu} \quad \text{Gl. 18}$$

Die Rohrreibungszahl wird nach der Art der Strömung entweder laminar (Gl. 19) bestimmt:

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}} \quad \text{Gl. 19}$$

oder bei turbulenter Strömung nach dem Blasius-Gesetz (eq S9):

$$\lambda = \frac{0,3614}{\text{Re}^{0,25}} \quad \text{Gl. 20}$$

Die dynamische Viskosität $\eta_{T,p}$ bei einer gegebenen Temperatur T beim Druck p lässt sich mittels Gl. 21 bestimmen.¹⁷⁸

$$\eta_{T,p} = \eta_0 \cdot e^{p/T} \quad \text{Gl. 21}$$

Für die betrachteten Reaktorstränge (1 und 6) ergeben sich mittels Gl. 17 die folgenden Druckverluste:

$$\Delta p \text{ Reaktor 1:} = 278 \text{ Pa}$$

$$\Delta p \text{ Reaktor 6:} = 144 \text{ Pa}$$

Die maximale Druckdifferenz zwischen zwei Reaktoren in der parallelen Reaktoranlage betrug somit 134 Pa. Für die betrachteten Betriebsbedingungen (30 bar) wird eine maximale relative Abweichung des Reaktordrucks von 0,0045% erreicht. Der Einfluss unterschiedlicher Reaktordrücke wird daher vernachlässigt.

Fehler aufgrund abweichender Katalysatormassen

Die verwendete Präzisionswaage von Ströhlein hat eine Messgenauigkeit von $\pm 100 \mu\text{g}$. Bei einer minimalen Katalysatormasse von 0,0526 g (im Falle der CZZ/FER Bett-Optimierungsversuche für H-FER 20, siehe Kapitel 3.7) ergibt sich ein maximaler relativer Fehler der Katalysatoreinwaagen von $\pm 0,19\%$. Der Fehler, der durch abweichende Katalysatormassen verursacht wird, kann daher vernachlässigt werden.

Fehler durch Analysegerät: FTIR

Für die Bestimmung der Produktkonzentrationen wurde im Falle der Fehlerabschätzung ein FTIR CX4000 (Gasmtec Technologies Oy) verwendet, der mit einer analytischen Genauigkeit von relativ $\pm 1,00\%$ für gerätekaliibrierte Spezies misst (MeOH wurde vom Hersteller kalibriert). Diese Fehlerquelle wird daher bei der Fehlerschätzung berücksichtigt.

Fehler durch Hot-Spot-Bildung

Die MeOH-bildende Komponente CZA wurde im Reaktor mit einer SiC/CZA-Verdünnung von 5:1 gefüllt. Daher konnte eine ungleichmäßige Verteilung der aktiven Spezies im inerten Material zur Bildung von Hotspots in axialer und radialer Richtung und damit zu Unterschieden in der Aktivität jedes

Katalysatorbettes führen. Da der Fehler aufgrund von Katalysatorbett-Hotspots $u_{y_{MeOH,Hot-Spots}}$ mit dem vorhandenen Set-Up experimentell schwer zu ermitteln ist, wird dieser Fehler indirekt (Gl. 22) aus dem experimentell ermittelten MeOH-Konzentrationsfehler im Einzelreaktorbetrieb $u_{y_{MeOH,Einzel}}$ ($\pm 2,65\%$), dem experimentell vorliegenden Relativfehler $u_{y_{MeOH,T_0}}$ ($\pm 1,60\%$) und der Herstellerangabe zur FTIR-Genauigkeit $u_{MeOH,FTIR}$ ($\pm 1,00\%$) berechnet.

$$u_{y_{MeOH,Einzel}} = \sqrt{\left(\frac{\delta y_{MeOH}}{\delta T_0} \sigma_{T_0}\right)^2 + (u_{MeOH,Hot-Spots})^2 + (u_{y_{MeOH,FTIR}})^2} \quad \text{Gl. 22}$$

Der hieraus berechenbare relative Fehler durch Hot-Spots $u_{MeOH,Hot-Spots}$ beträgt $\pm 1,86\%$. Dieser Fehler schließt alle unbekannt und vernachlässigten Fehler ein und ist daher wahrscheinlich höher als im Falle einer direkten, messbaren Zugangsgröße.

Fehler durch ungleiche Strömungsverteilung im Parallelreaktorbetrieb

Die Fehlerfortpflanzungs-Funktion $u_{y_{MeOH,Parallel}}$ im Falle des Parallelreaktorbetriebs stellt sich wie folgt dar:

$$u_{y_{MeOH,Parallel}} = \sqrt{\left(\frac{\delta y_{MeOH}}{\delta T_0} \sigma_{T_0}\right)^2 + (u_{MeOH,Hot-Spots})^2 + (u_{y_{MeOH,FTIR}})^2 + \left(\frac{\delta y_{MeOH}}{\delta GHSV} \sigma_{GHSV}\right)^2} \quad \text{Gl. 23}$$

Abb. 28 zeigt die fluktuierende GHSV innerhalb einer Versuchsdauer von 190 min. Um $u_{y_{MeOH,parallel}}$ zu berechnen, können die Messdaten der Durchflussmesser vor den jeweiligen Reaktoren (Abb. 24) herangezogen werden. Die Messdaten der Durchflussmesser werden verwendet, um die abweichenden Reaktorvolumendurchflüsse und damit die Standardabweichung der GHSV σ_{GHSV} zu bestimmen (Gl. 24), welche den Fehler in der MeOH-Konzentration durch Strömungsungleichverteilung $u_{y_{MeOH,GHSV}}$ verursacht.

Die jeweilige Standardabweichung der GHSV wird mittels Gl. 24 berechnet:

$$\sigma_{GHSV} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (GHSV_i - \overline{GHSV})^2} = \pm 0,51 \text{ l}_N / (\text{g} \cdot \text{h}) \quad \text{Gl. 24}$$

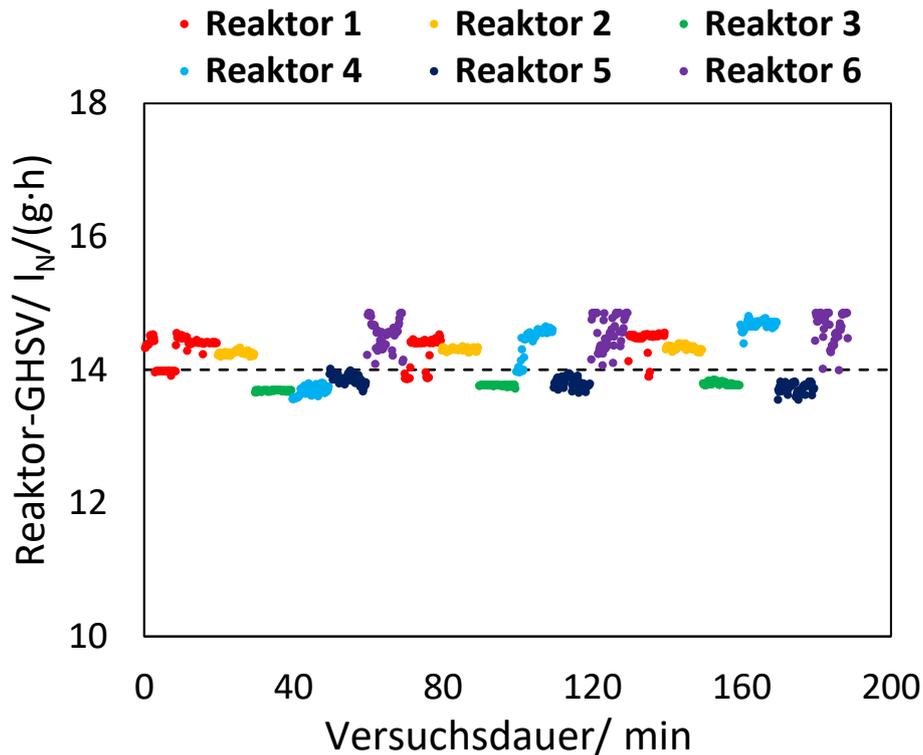


Abb. 28: Fluktuation der GHSV für die Reaktoren 1 - 6, innerhalb einer ToS von 190 min, bei 30 bar und einer Soll-GHSV von 14 $I_N/(g \cdot h)$.

Die MeOH-Sensitivität der GHSV-Abweichung $\delta y_{MeOH} / \delta GHSV$ wurde experimentell für einen GHSV-Bereich ermittelt, der typischerweise im Parallelreaktorbetrieb (Tab. 8) zu erwarten war (Abb. 29). Die Versuchsbedingungen für die GHSV-Variation waren: 220 °C, 30 bar und eine GHSV von 14 $I_N/(g \cdot h)$ unter einer Synthesegas-Zusammensetzung von 12/3/38/47 Vol.% CO/CO₂/H₂/N₂.

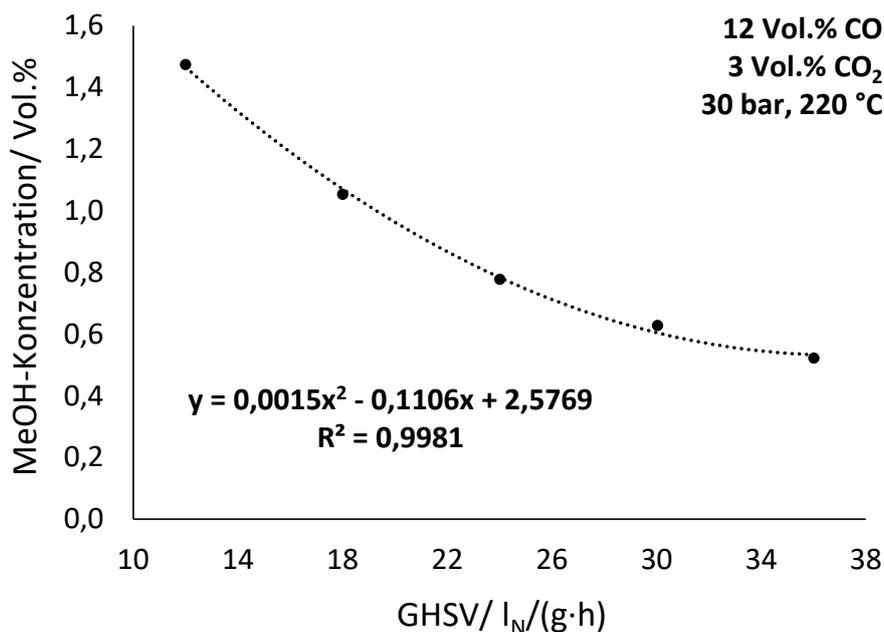


Abb. 29: Experimentelle Bestimmung der MeOH-Sensitivität durch Variation der GHSV bei 220 °C, CO₂/CO_x = 0,2 und 30 bar.

Die MeOH-Sensitivität gegenüber der GHSV $\frac{\delta y_{MeOH}}{\delta GHSV}$ wird für eine GHSV von 14 l_N/(g·h) berechnet, da hier die höchsten MeOH-Sensitivität im betrachteten GHSV-Bereich zu erwarten ist (siehe Abb. 29). Mittels Ableitung der Anpassungsfunktion y (siehe Formel Abb. 29) ergibt sich ein Wert für $\frac{\delta y_{MeOH}}{\delta GHSV}$ von -0,0686 Vol.% MeOH/l_N/(g·h). Durch die Sensitivitätsabschätzung, der Standardabweichung σ_{GHSV} und der mittleren MeOH-Konzentration im Parallelreaktorbetrieb $\bar{y}_{MeOH\text{-parallel}}$ lässt sich der Fehler durch GHSV-Abweichungen nach Gl. 25 berechnen:

$$u_{y_MeOH_{GHSV}} = \frac{\delta y_{MeOH}}{\delta GHSV} \cdot \frac{\sigma_{GHSV}}{\bar{y}_{MeOH\text{-parallel}}} = \pm 1,48\% \quad \text{Gl. 25}$$

Alternative Berechnung des Fehlers durch ungleiche Strömungsverteilung im Parallelreaktorbetrieb

Da der Gesamt-Fehler im Parallelreaktorbetrieb $u_{y_MeOH_parallel}$ experimentell bekannt ist ($\pm 2,89\%$), lässt sich über Gl. 23 der Zusatzfehler im Parallelreaktorbetrieb $u_{y_MeOH_{GHSV}}$ auf demselben indirekten Weg wie $u_{MeOH,Hot-Spots}$ berechnen, indem der zuvor berechnete Fehler $u_{MeOH,Hot-Spots}$ im Einzelreaktorbetrieb dem im Parallelreaktorbetrieb gleich gesetzt wird. Diese Berechnungsmethode führt zu einem relativen Fehler für $u_{y_MeOH_{GHSV}}$ von $\pm 1,16\%$. Beide relativen Fehlerwerte für die GHSV-Abweichung ($\pm 1,48\%$: Siehe obere Berechnung und $\pm 1,16\%$) weisen auf einen akzeptablen zusätzlichen Fehler im Parallelreaktorbetrieb hin und bestätigen, dass das Parallelreaktorsystem MURSS-2 in der Lage ist, qualitativ hochwertige kinetische Daten zu erzeugen.

3.7 Bedingungen Kinetik-Messungen

Im Zuge des MeOH-Katalysator-Screenings (Kapitel 4.1) und Untersuchungen von MeOH-Dehydratisierungskomponenten (Kapitel 4.2) bzgl. Eignung in CO₂-reichem (CO₂/CO_x $\geq 0,8$) Synthesegas, wurde das CZZ/H-FER 20-System als vielversprechend identifiziert. Daher wurde für dieses Katalysator-System ein formalkinetisches Modell entwickelt, welches primär die Optimierung des Verhältnisses der Aktivkomponenten CZZ und H-FER 20 im Katalysatorbett zum Ziel hatte. Die experimentellen Daten, die zur Parametrisierung des formalkinetischen Modells benötigt werden, wurden unter den nachfolgenden Bedingungen erzeugt.

Reduktionsprogramm

Die Reduktion des CZZ-Katalysatoranteils erfolgte bei 2 bar mit 5 Vol.% H₂ verdünnt in N₂, während die Temperatur von 100 auf 200 °C mit einer Rampe von 10 °C/h erhöht wurde, gefolgt von einer weiteren Erhöhung der Zieltemperatur von 220 °C mit 50/50 Vol.% H₂/N₂ mit einer Rate von 10 °C/h. Nach weiteren 60 min wurde der Reaktor mit N₂ gespült, auf 210 °C abgekühlt und anschließend auf 30 bar Betriebsdruck zum Start der Einlaufzeit erhöht (Abb. 30).

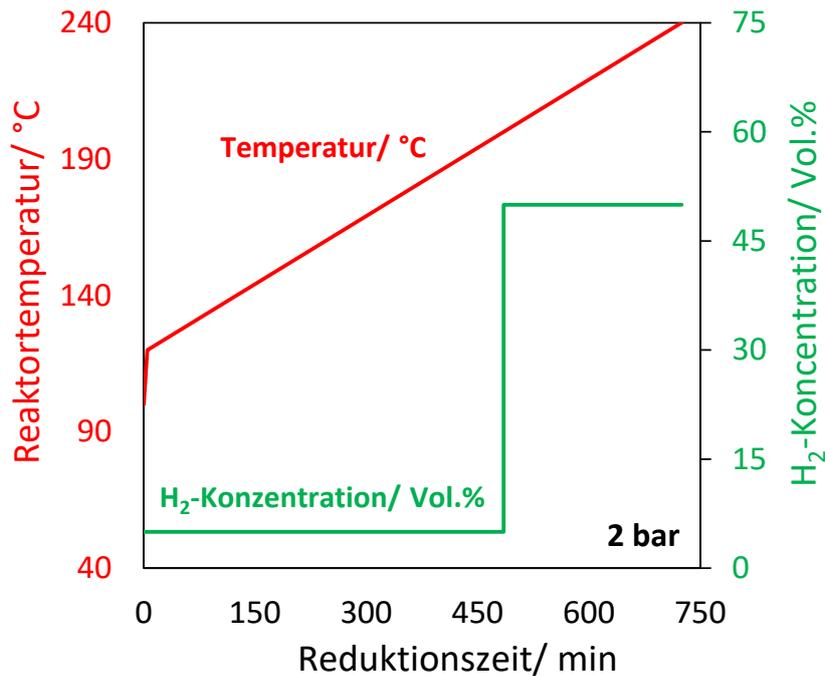


Abb. 30: Reduktionsprogramm, CZZ/FER-Bettvariations-Reihe bei konstant 2 bar (relativ).

Einlaufzeit

Damit verstärkte Aktivität und Aktivitätsschwankungen zu Beginn der Katalysator-Untersuchung nicht die Kinetik-Daten beeinflussen/überlagern, wurde eine sogenannte „Einlaufzeit“ für alle Katalysatorbetten durchgeführt. Hierbei wurden alle Katalysatorbetten zunächst für 75 h ToS einer Betriebsparameter-Variation unterzogen. Die Variation der Betriebsparameter in der Einlaufzeit ist in Tab. 10 dargestellt.

Tab. 10: Betriebspunkte innerhalb der Einlaufzeit von 75 h ToS.

CO ₂ /CO _x [Vol./Vol.]	Temperatur [°C]	GHSV [s ⁻¹]
0,4 / 0,7 / 0,9	220	2,78
0,4 / 0,7 / 0,9	230	3,57
0,4 / 0,7 / 0,9	240	

N₂-Anteil: 35 Vol.%, H₂-Anteil: 45 Vol.%, CO_x-Anteil: 20 Vol.%, 30 bar

Die generierten experimentellen Daten innerhalb der Einlaufzeit wurden für die experimentelle Validierung des modellbasierten optimierten Katalysatorbett-Verhältnisses verwendet (Kapitel 4.3.1).

Bett-Zusammensetzung

Die Katalysatormaterialien CZZ und H-FER 20 wurden in fünf verschiedenen Bett-Zusammensetzungen physikalisch vermischt. Jede Katalysatorkomponente wurde in Siebfraktionen von 250 - 500 μm gebracht und anschließend physikalisch im gewünschten Verhältnis vermischt (Tab. 11). Innerhalb dieser Siebfraktion betrug die Schüttdichte für CZZ 882,5 kg/m^3 und für H-FER 20 415,0 kg/m^3 . Um eine adäquate Verteilung der Katalysatorbett-Komponenten CZZ, H-FER 20 und SiC zu gewährleisten, wurde der gesamte Katalysatorbett-Inhalt fünffach unterteilt und einzeln eingefüllt.

Tab. 11: Bett-Zusammensetzung der Aktivkomponenten CZZ und H-FER 20 unter konstantem Katalysatorbett-Volumen von 4,2 ml für die Untersuchung zum optimalen CZZ/H-FER 20 Bett-Verhältnis.

Katalysator- Bett Nr. [-]	CZZ [Gew.%]	H-FER 20 [Gew.%]	CZZ [Vol.%]	H-FER 20 [Vol.%]
1	50,0	50,0	32,0	68,0
2	81,2	18,8	67,0	33,0
3	89,5	10,5	80,0	20,0
4	95,0	5,0	90,0	10,0
5	98,6	1,4	97,0	3,0

Die Katalysatorbett-Längen betragen jeweils 100 ± 1 mm. Die physikalisch gemischten Katalysator-Komponenten wurden mit SiC in derselben Korngröße wie die Katalysatorkomponenten für einen möglichst isothermen Betrieb verdünnt. Die Variation der Bett-Zusammensetzung erfolgte dabei unter konstantem Katalysatorbett-Volumen von 4,2 ml. An der Ober- und Unterseite der Betten wurden zusätzliche SiC-Schüttungen angebracht.

Die Versuche wurden in der Parallelreaktoranlage MURSS-2 durchgeführt (siehe Kapitel 3.6).

Kinetik-Messungen

Für die Parametrisierung des Modells wurde eine Variation von Temperatur, CO_2/CO_x -Verhältnis unter konstantem CO_x -Anteil (20 Vol.%), H_2 - (45 Vol.%) und N_2 -Anteil (35 Vol.%), sowie zwei unterschiedliche GHSV gewählt. Der Variations-Bereich ist in Tab. 12 dargestellt. Der ansteigende CO_2 -Anteil für die in Tab. 12 dargestellte Synthesegas-Variation wird unter konstantem CO_x -Anteil (20 Vol.%) durchgeführt. Innerhalb der Kinetik-Messungen wurde jeder Betriebspunkt für 200 min gehalten und die Katalysatorbetten 1 - 5 nacheinander vermessen. Nach Abschluss eines CO_2/CO_x -Variationszyklus und einer Temperaturstufe wurden die Reaktoren für 60 min mit N_2 gespült.

Tab. 12: Variationsbereich für CO₂/CO_x, Temperatur und GHSV innerhalb der Kinetik-Messungen zur Parametrisierung des CZZ/FER-Systems.

CO ₂ /CO _x [Vol./Vol.]	Temperatur [°C]	GHSV [s ⁻¹]
0,40	210	2,78
0,60	220	3,57
0,70	230	
0,75	240	
0,80	250	
0,90		

N₂-Anteil: 35 Vol.%, H₂-Anteil: 45 Vol.%, CO_x-Anteil: 20 Vol.%, 30 bar

Statik-Punkt-Messungen

Zwischen den Kinetik-Messungen wurden sogenannte „Statik-Punkt-Messungen“ durchgeführt. Ziel dieser Messungen war es, die literaturbekannten Hauptursachen für die Deaktivierung wie erhöhter CO₂-Anteil im Synthesegas und in Folge Wasser-Bildung^{81, 90, 92} sowie Reaktionstemperatur^{75, 77} zu quantifizieren, sowie eine Zuordnung der Deaktivierung auf die Aktivkomponenten CZZ und H-FER 20 zu ermöglichen.

Die allgemeine Prozedur der Prozessparameter-Variation inkl. Statik-Punkt-Messungen ist in Abb. 31 dargestellt. Jeder Statik-Punkt besteht dabei aus einem Betriebspunkt, der für eine Dauer von 10 h konstant gehalten wurde. Dabei wurden die Reaktoren 1 - 5 nacheinander für je 30 min analytisch (über Micro- GC und FTIR) vermessen.

Für jeden Reaktor wurden die Verläufe der DME-Selektivität bzw. der DME- und Gesamt-MeOH-Produktivität über eine Versuchsdauer von ca. 8 h betrachtet.^a Die Statik-Punkte wurden für alle Reaktoren an mind. drei verschiedenen Temperaturen und drei CO₂/CO_x-Verhältnissen vermessen. Das zunehmende CO₂/CO_x-Verhältnis für die in Tab. 13 dargestellte Synthesegas-Variation wird unter konstantem CO_x-Anteil (20 Vol.%) durchgeführt. Für die CZZ/FER Bett-Verhältnisse von 67/33, 80/20, 90/10 (Vol./Vol.) wurden zusätzliche Statik-Punkte bei 270 °C gemessen.

a: Die Abweichung zwischen 10 h Betriebspunkt-Dauer und 8 h Beobachtungs-Dauer ist zum einen auf die an den anderen Reaktoren verbrachte Messzeit (konsekutives Messen der Reaktoren, siehe Tab. 13) und zum anderen auf die Mittelung der jeweiligen Reaktor-Messzeiten zurückzuführen.

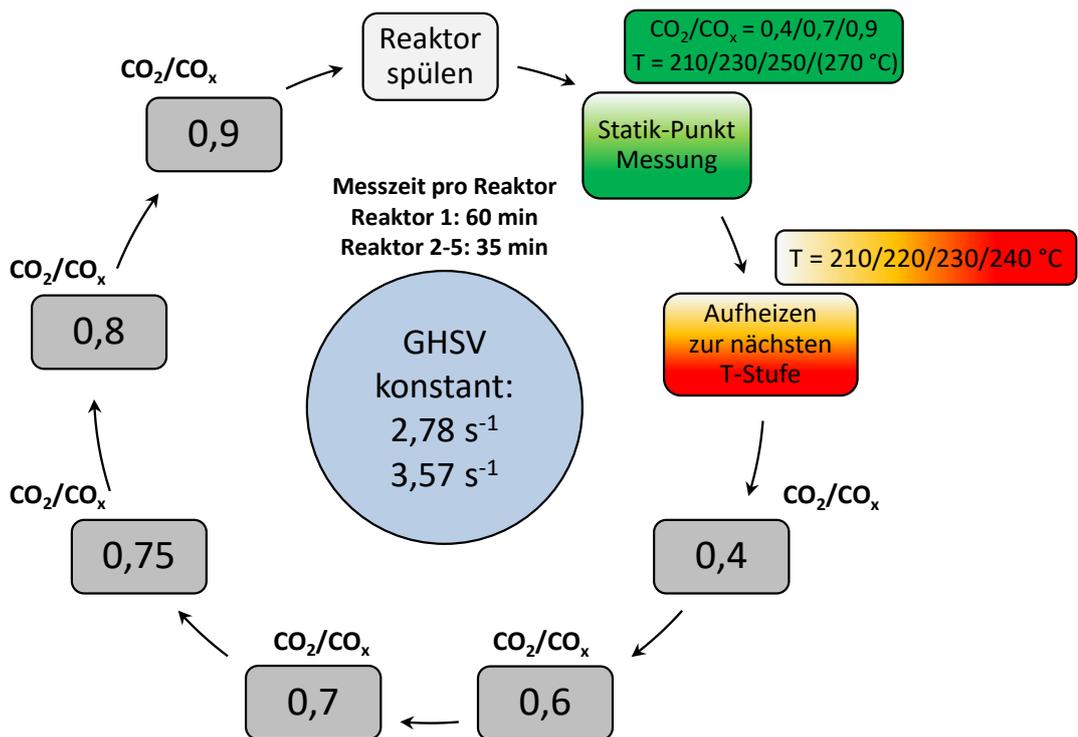


Abb. 31: Schematische Messprozedur bei den CZZ/FER-Bettvariation-Kinetik-Messungen mit zyklischer Statik-Punkt Messung, Druck konstant bei 30 bar.

Tab. 13: Betriebspunkte innerhalb der Statik-Punkt-Messreihe.

CO ₂ /CO _x [Vol./Vol.]	Temperatur [°C]	Katalysatorbett-Nr.
0,4 / 0,7 / 0,9	210	1, 2, 3, 4, 5
0,4 / 0,7 / 0,9	230	1, 2, 3, 4, 5
0,4 / 0,7 / 0,9	250	1, 2, 3, 4, 5
0,4 / 0,7 / 0,9	270	2, 3, 4

N₂-Anteil: 35 Vol.%, H₂-Anteil: 45 Vol.%, CO_x-Anteil: 20 Vol.%, 30 bar

Wandschlupf

Das Vermeiden von Wandschlupf wird gewährleistet, indem man das Verhältnis der Abstände zwischen Reaktor-Innenwand und TE-Führung-Außenwand zum Partikeldurchmesser in einem Verhältnis von größer als 10 wählt.¹⁷⁵ Im Falle der MURSS-2-Reaktorgeometrie und des verwendeten Partikelgrößenbereichs von 250 – 500 µm ergibt sich ein Verhältnisbereich von 14,9 – 29,8, wodurch Wandschlupf weitgehend vernachlässigt werden kann.

3.8 Parametrisierung eines formalkinetischen Modells für die direkte DME-Synthese

Das formalkinetische Modell stützt sich auf das MeOH-Synthese-Modell von Campos et al.¹⁷⁹. Das Modell wurde im Zuge einer gemeinsamen Veröffentlichung¹⁸⁰ um den MeOH-Dehydratisierungsschritt erweitert.

Im MeOH-Synthese-Modell werden ausschließlich die CO₂-Hydrierung (R2) und die rWGS-Reaktion (R3) berücksichtigt, da theoretische Studien darauf hindeuten, dass die direkte CO-Hydrierung bei mäßigem oder hohem CO₂ Anteil im Synthesegas nicht signifikant ist.^{29, 176} Die Reaktionsgeschwindigkeiten der CO₂-Hydrierung (r_{CO_2} mol·s⁻¹) und rWGS-Reaktion (r_{rWGS} mol·s⁻¹) werden über Gl. 26 und Gl. 27 berechnet:

$$r_{CO_2, hyd} = m_{CZZ} \cdot k_{0,CO_2, hyd} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,CO_2, hyd}}{R \cdot T}\right) \cdot \phi_{Zn} \cdot \theta_b \cdot \theta_c \cdot f_{H_2}^{1.5} \cdot f_{CO_2} \cdot \left(1 - \frac{f_{CH_3OH} \cdot f_{H_2O}}{f_{H_2}^3 \cdot f_{CO_2} \cdot K_{P,CO_2, hyd}^0}\right) \quad \text{Gl. 26}$$

$$r_{rWGS} = m_{CZZ} \cdot k_{0,rWGS} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,rWGS}}{R \cdot T}\right) \cdot \phi_{Zn} \cdot \theta_b \cdot \theta_c \cdot f_{CO_2} \cdot f_{H_2O} \cdot \left(1 - \frac{f_{CO} \cdot f_{H_2O}}{f_{CO_2} \cdot f_{H_2} \cdot K_{P,rWGS}^0}\right) \quad \text{Gl. 27}$$

Dabei ist m_{CZZ} die Masse des CZZ-Katalysators, $k_{0,CO_2, hyd}$ und $k_{0,rWGS}$ sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, $E_{A,CO_2, hyd}$ und $E_{A,rWGS}$ die Aktivierungsenergien, ϕ_{Zn} die Zinkbedeckung auf der CZZ-Katalysatoroberfläche, θ_b ist der Anteil der freien Cu/ZnO-Stellen, θ_c ist der Anteil der freien Stellen, die nur für H₂ und H₂O verfügbar sind, f_j stellt die Fugazität der Gaskomponente j dar (bar) und $K_{P,CO_2, hyd}^0$ (bar⁻²) und $K_{P,rWGS}^0$ sind die globalen Gleichgewichtskonstanten.

Die Zinkbedeckung variiert je nach Gaszusammensetzung.^{35, 38} Es wurden theoretische Ansätze für die Schätzung der Zinkbedeckung untersucht (Kuld et al.³⁸, Ovesen et al.¹⁸¹), aber die zusätzliche Berechnung der Zinkbedeckung zeigte keine Verbesserung der Simulationsergebnisse. Im untersuchten Betriebsbereich (CO₂/CO_x zwischen 0,4 und 0,9) ist davon auszugehen, dass die Änderung der Zinkbedeckung so gering ist, dass sie, analog zum Vorgehen von Campos et al.¹⁷⁹, als konstant betrachtet werden kann. Der Wert für ϕ_{Zn} wird mit 0,5 als konstant angenommen.

Die Fugazitätskoeffizienten werden mit der Zustandsgleichung nach Peng-Robinson berechnet.¹⁸²⁻¹⁸³

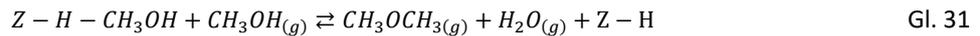
Die freien Aktivzentren θ_b und θ_c werden über Gl. 28 und Gl. 29 berechnet:

$$\theta_b = \left(\frac{1}{1 + K_1 \cdot f_{CO_2} \cdot f_{H_2}^{0.5}}\right) \quad \text{Gl. 28}$$

$$\theta_c = \left(\frac{1}{1 + K_2 \cdot f_{H_2O} \cdot f_{H_2}^{-0.5}}\right) \quad \text{Gl. 29}$$

Hierbei sind K_1 (bar^{-1,5}) und K_2 (bar^{-0,5}) Adsorptionskonstanten. Die Modellparameter sind in Tab. 14 zu finden. Arvidsson et al.¹²⁹ zeigen über DFT-Berechnungen, dass für die MeOH-Dehydratisierung an

verschiedenen Zeolithen der assoziative Mechanismus bei Temperaturen unter 300 °C dominant ist. Daher wird in dem vorgestellten Modell¹⁸⁰ davon ausgegangen, dass der vorherrschende Reaktionsmechanismus in der MeOH-Dehydratisierung ebenfalls assoziativ ist. Dieser Mechanismus besteht aus zwei Elementarschritten: der MeOH-Adsorption (Gl. 30) und der assoziativen Reaktion (Gl. 31).



Hierbei steht $Z - H$ für eine freie Stelle am Zeolithen und $Z - H - CH_3OH$ für ein daran adsorbiertes MeOH-Molekül. Unter der Annahme, dass der Assoziationsschritt (Gl. 31) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist¹²⁹, stellt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der MeOH-Dehydratisierung (r_{Dehyd} , mol s⁻¹) wie folgt dar:

$$r_{Dehyd} = m_{FER} \cdot k_{0,Dehyd} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,Dehyd}}{R \cdot T}\right) \cdot \theta_d \cdot f_{MeOH}^2 \cdot \left(1 - \frac{f_{DME} \cdot f_{H_2O}}{f_{MeOH}^2 \cdot K_{P,Dehyd}^0}\right) \quad \text{Gl. 32}$$

Die mathematische Herleitung dieser Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Literatur¹⁸⁰ beschrieben. In Gl. 32 steht m_{FER} für die Masse an H-FER 20, $k_{0,Dehyd}$ für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, $E_{A,Dehyd}$ ist die Aktivierungsenergie, θ_d die Bedeckung der freien Zeolith-Stellen und $K_{P,Dehyd}^0$ die globale Gleichgewichtskonstante der MeOH-Dehydratisierung. Die Berechnung der freien Zeolith-Stellen θ_d erfolgt über Gl. 33:

$$\theta_d = \left(\frac{1}{1 + K_3 \cdot f_{MeOH}}\right) \quad \text{Gl. 33}$$

Hierbei steht K_3 für die Adsorptionskonstante. Die MeOH-Dehydratisierungsrate über H-FER 20 kann aufgrund der mikroporösen Beschaffenheit des Zeoliths durch Stofftransporthemmung beeinflusst werden. In diesem Modell wird jedoch davon ausgegangen, dass aufgrund des geringen Partikelgrößenbereichs von H-FER 20 (250 - 500 µm) nicht mit signifikanten Stofftransporthemmungen zu rechnen ist.

Das kinetische Modell wurde zunächst mit neun Parametern parametrisiert: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{0,CO_2 hyd}$, $k_{0,rWGS}$, $k_{0,Dehyd}$, die Aktivierungsenergien $E_{A,CO_2 hyd}$, $E_{A,rWGS}$, $E_{A,Dehyd}$ und die Adsorptionskonstanten K_1 , K_2 und K_3 . Mithilfe der experimentellen Daten konnte aber festgestellt werden, dass $E_{A,Dehyd}$ statistisch nicht signifikant ist, mutmaßlich weil die MeOH-Dehydratisierung bei Betriebspunkten mit hohen H-FER 20-Anteilen im Quasi-Gleichgewicht ist. Daher wurde $E_{A,Dehyd}$ aus dem Modell ausgeschlossen ($E_{A,Dehyd} = 0$) und es

verblieben acht abzuschätzende Parameter: $k_{0,CO_2\text{ hyd}}$, $k_{0,rWGS}$, $k_{0,Dehyd}$, $E_{A,CO_2\text{ hyd}}$, $E_{A,rWGS}$, K_1 , K_2 und K_3 .

Die Schätzung der kinetischen Parameter erfolgt durch die Lösung eines Optimierungsproblems, wobei die Zielfunktion die Minimierung der normalisierten quadratischen Fehler ist. Diese ergibt sich aus der Vorhersage ($\hat{y}_{out,i}^i$) der kohlenstoffhaltigen Verbindungen CO, CO₂, MeOH und DME über die sogenannte Chi-Quadrat- (χ^2) Regressionsmethode (Gl. 34). Die Normalisierung auf die experimentellen $y_{aus,i}^i$ -Werte wird durchgeführt, um eine Übergewichtung von Werten bei hohem Umsatz bzw. die Untergewichtung bei niedrigem Umsatz zu vermeiden.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_p} \left[\frac{(y_{aus,CO}^i - \hat{y}_{out,CO}^i)^2}{(y_{aus,CO}^i)^2} + \frac{(y_{aus,CO_2}^i - \hat{y}_{out,CO_2}^i)^2}{(y_{aus,CO_2}^i)^2} + \frac{(y_{aus,MeOH}^i - \hat{y}_{aus,MeOH}^i)^2}{(y_{aus,MeOH}^i)^2} + \frac{(y_{aus,DME}^i - \hat{y}_{aus,DME}^i)^2}{(y_{aus,DME}^i)^2} \right] \quad \text{Gl. 34}$$

Dabei ist N_p die Anzahl der Datenpunkte im Trainingsset, $y_{aus,j}^i$ die experimentelle Ausgangsmolfraktion der Komponente j am Betriebspunkt i und $\hat{y}_{aus,j}^i$ die simulierte Ausgangsmolfraktion der Komponente j am Betriebspunkt i . Um den besten Parametersatz zu ermitteln und die Konfidenzintervalle (KI) zu berechnen, wird die 5-fach Kreuzvalidierung (KV)-Methode verwendet.¹⁸⁴⁻¹⁸⁵ Die 240 Versuchspunkte werden hierbei zufällig in fünf Gruppen zu je 48 Punkten aufgeteilt und das Optimierungsproblem fünfmal gelöst, wobei jeweils vier der fünf Gruppen als Trainingssets verwendet werden. Dies führt zu fünf Parametersets. Die Gruppe von Parametern, bei der das Modell den niedrigsten Wert für χ^2 für alle 240 Betriebspunkte aufweist, wird als bestes bewertet und ausgewählt. Das KI jedes Parameters wird bestimmt, indem die Standardabweichung jedes Parameters unter Berücksichtigung der fünf Parametersets und Multiplikation mit dem t-Studenten-Faktor (0,05 zweiseitige Signifikanz und 232 Freiheitsgrade) berechnet wird. Die Optimierungsprobleme werden mit der Matlab-Funktion *fminsearch*, unter mehrfacher manueller Variation der Startwerte, gelöst. Der 5-fache KV(5)-Wert ist ein Mittelwert der fünf verschiedenen χ^2 -Parametersätze (Gl. 35). Je näher sich KV(5) dem χ^2 des besten Fittings annähert, desto besser sollte das Modell experimentelle Werte außerhalb des Trainingssets simulieren.

$$CV_{(5)} = \sum_{i=1}^5 \chi_i^2 \quad \text{Gl. 35}$$

Der mittlere quadratische Fehler (MSE) und der mittlere Fehler (ME) werden ebenfalls als statistische Indikatoren für die Modellqualität verwendet. Sie werden für jede Komponente j nach Gl. 36 und Gl. 37 berechnet:

$$MSE_j = \sum_{i=1}^{N_p} \frac{(y_{aus,j}^i - \hat{y}_{aus,j}^i)^2}{(y_{aus,j}^i)^2} \quad \text{Gl. 36}$$

$$ME_j = \sum_{i=1}^{N_p} \frac{y_{aus,j}^i - \hat{y}_{aus,j}^i}{y_{aus,j}^i} \quad \text{Gl. 37}$$

Die Kreuzvalidierungen, sowie die Berechnung der Konfidenzintervalle wurden in Zusammenarbeit mit Bruno Campos im Zuge seiner Promotionsarbeit durchgeführt und sind Bestandteil einer gemeinsamen Veröffentlichung¹⁸⁰.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse gliedern sich in Voruntersuchungen zur Eignung der MeOH- und DME-bildenden Katalysatoren unter Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses in der direkten DME-Synthese. Anschließend wird die Langzeitstabilität der Katalysatoren und die Nebenproduktbildung betrachtet. Die zwei vielversprechendsten Katalysatoren aus MeOH-Katalysator- und Dehydratisierungskomponenten-Screening werden ausgewählt, um deren Katalysatorbett-Zusammensetzung zu optimieren. Dabei wird verstärkt der Einfluss der WGS Reaktion auf die direkte DME-Synthese diskutiert. Das letzte Ergebnis-Kapitel befasst sich mit der Quantifizierung der Deaktivierungsursachen Reaktortemperatur und CO_2/CO_x -Verhältnis im Synthesegas am Beispiel des zuvor optimierten Katalysator-Systems.

4.1 MeOH-Katalysatoren

Auf der Grundlage einer Literaturrecherche werden in dieser Arbeit primär CZZ-Katalysatoren betrachtet, da diese vor allem in CO_2 -reichen Synthesegas-Zusammensetzungen positive Eigenschaften gegenüber anderen Cu/ZnO-Katalysatoren besitzen.^{58, 61, 186-187} Der Vergleich der in-house synthetisierten MeOH-Katalysatoren innerhalb dieser Arbeit findet anhand eines kommerziellen CZA-MeOH-Katalysators statt, im Folgenden als „CZA_{Kom}“ bezeichnet. In den Voruntersuchungen zu MeOH-Katalysatoren werden eine Reihe von CZZ-Katalysatoren aus verschiedenen Synthesevarianten sowie CZZ-Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallzusammensetzungen mit CZA_{Kom} verglichen. Die MeOH-Katalysatoren werden physikalisch mit einer Dehydratisierungskomponente (H-FER 20) im gleichen Massenverhältnis (50:50) gemischt, um ihre Eignung für die direkte DME-Synthese unabhängig von unterschiedlichen Dehydratisierungs-Eigenschaften zu bewerten.

4.1.1 MeOH-Katalysatoren unter variablem CO_2/CO -Synthesegas

Die Ergebnisse werden entsprechend dem in der Literatur etablierten Vorgehen als Funktion der gesamt gebildeten Menge an MeOH (Gesamt MeOH-Produktivität, Gl. 9) in Abhängigkeit der spezifischen Cu-Oberfläche des jeweiligen Katalysators dargestellt (Abb. 32). Die Reaktionsbedingungen unter den Diagrammen in Abb. 32 a - f unterscheiden sich nach dem CO_2/CO_x -Verhältnis.

Grundsätzlich lässt sich die literaturbekannte^{58, 188} Korrelation zwischen Cu-Oberfläche und MeOH-Aktivität für alle CO_2/CO_x -Verhältnisse in Bezug auf die Gesamt-MeOH-Produktivität feststellen. Allerdings ergeben sich größere Streuungen um die jeweiligen linearen Anpassungsgeraden.

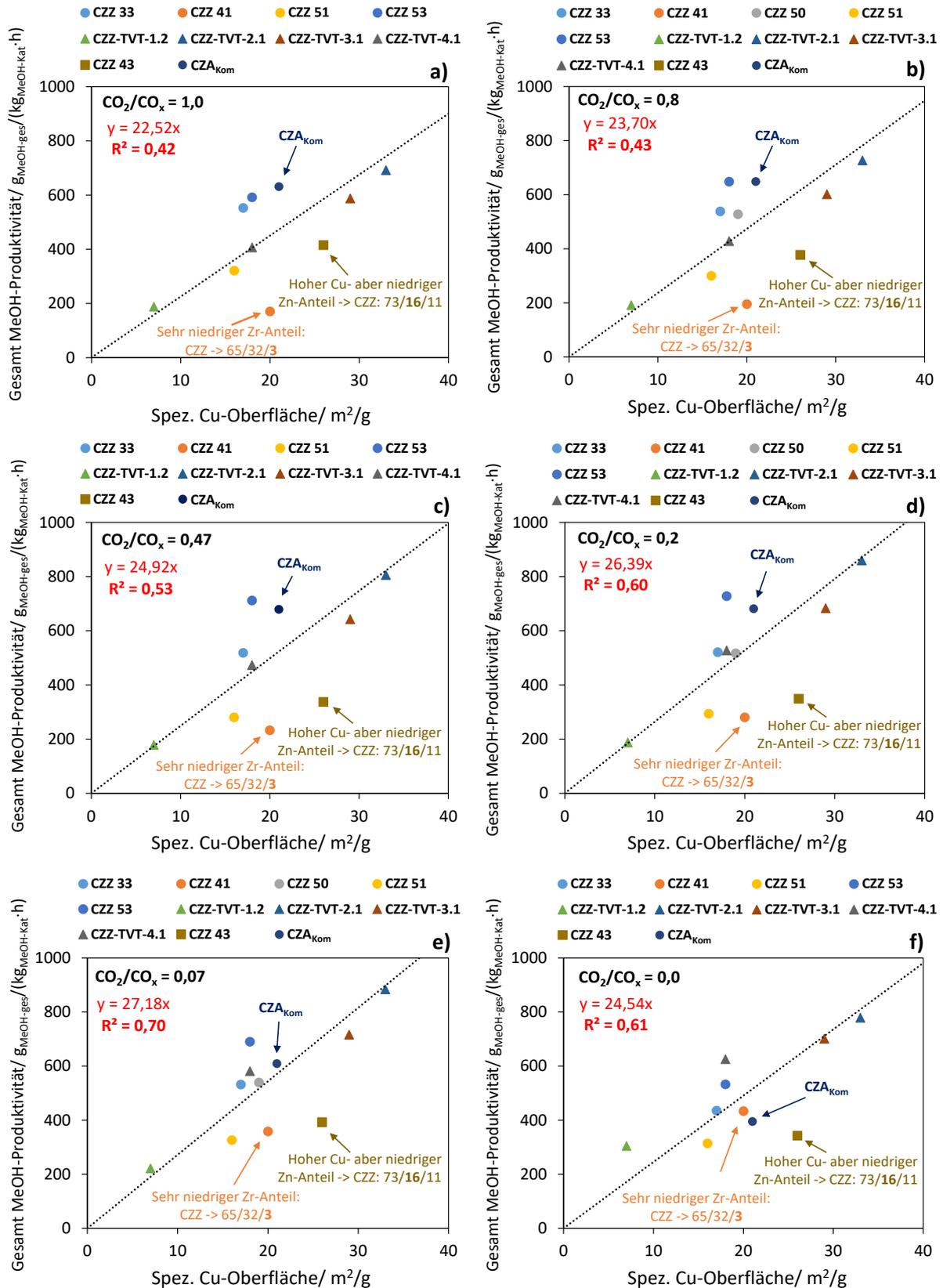


Abb. 32: Gesamt-MeOH-Produktivität für CZZ 33, CZZ 41, CZZ 50, CZZ 51, CZZ 53, CZZ-TVT-1.2, CZZ-TVT-2.1, CZZ-TVT-3.1, CZZ-TVT-4.1, CZZ 43 und kommerziellen (kom.) CZA, physikalisch gemischt im Verhältnis von 50:50 Gew.% mit H-FER 20, in Abhängigkeit der spezifischen Cu-Oberfläche für drei unterschiedliche Synthesemethoden: HKF (Kreise), KF (Dreiecke) und FSP (Viereck) unter Variation des CO₂/CO_x Inlet-Verhältnisses bei 50 bar, 250 °C, 36 l_N/(g·h) und 3 – 73 h ToS.

Die erzielte Gesamt-MeOH-Produktivität des CZA_{Kom} wird für CO_2/CO_x -Verhältnisse zwischen 0,07 und 1,0 von zwei der KF-CZZ-Katalysatoren übertroffen (CZZ-TVT-3.1 und CZZ-TVT-2.1), sowie dem HKF-Katalysator CZZ 53. Beide KF-Katalysatoren zeigen mit $29 \text{ m}^2/\text{g}$ (CZZ-TVT-3.1) bzw. $33 \text{ m}^2/\text{g}$ (CZZ-TVT-2.1) eine große spezifische Cu-Oberfläche, wodurch für alle CO_2/CO_x -Verhältnisse eine entsprechend hohe Gesamt-MeOH-Produktivität erzielt wird. Der HKF-CZZ 53 erreicht trotz seiner im Vergleich zu den KF-Katalysatoren relativ geringen Cu-Oberfläche von $18 \text{ m}^2/\text{g}$ eine hohe Gesamt-MeOH-Produktivität, die teilweise über der von CZZ-TVT-3.1 liegt (für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,2 - 0,8$). Auffällig ist für CZZ 53 jedoch, dass die BET-Oberfläche mit $129 \text{ m}^2/\text{g}$ größer ausfällt als die von CZZ-TVT-2.1 ($125 \text{ m}^2/\text{g}$) und CZZ-TVT-3.1 ($110 \text{ m}^2/\text{g}$) (siehe auch Tab. 3). Da die BET-Oberfläche und die spezifische Cu-Oberfläche bei ansonsten gleichen Metall-Anteilen im Katalysator tendenziell korrelieren⁵⁸ (siehe auch Abb. 3), könnte dies ein Hinweis auf eine fehlerbehaftete gemessene spezifische Cu-Oberfläche des CZZ 53 sein.

Der FSP-synthetisierte Katalysator CZZ 43 erzielt trotz seiner im Vergleich zu CZA_{Kom} ($21 \text{ m}^2/\text{g}$) hohen spezifische Cu-Oberfläche ($26 \text{ m}^2/\text{g}$) eine deutlich geringere Gesamt-MeOH-Produktivität, vor allem in CO_2 -reichen ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \geq 0,8$) Synthesegas-Zusammensetzungen. Der Katalysator mit der geringsten Cu-Oberfläche (CZZ-TVT-1.2: $7 \text{ m}^2/\text{g}$) erzielt für alle CO_2/CO_x -Verhältnisse, mit Ausnahme von $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$, die niedrigste Gesamt-MeOH-Produktivität.

Die größten Abweichungen von den linearen Anpassungsgeraden zeigen die Katalysatoren CZZ 41 bzw. CZZ 43, wobei die Abweichung je nach CO_2/CO_x -Verhältnis unterschiedlich ausfällt. Die Abb. 32 a - f zeigen für eine Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses von 0 bis 1 eine mäßige bis gute Übereinstimmung (R^2 : 0,42 bis 0,70) mittels linearer Anpassung der Daten. Jedoch ist auffällig, dass die lineare Anpassung, ausgedrückt durch das Bestimmtheitsmaß R^2 , umso besser wird, desto größer der CO-Anteil im Synthesegas wird (Abb. 33).

Der R^2 -Rückgang zwischen $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,07$ und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ lässt sich zunächst auf die fehlenden Daten von CZZ 50 für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ zurückführen (GC-Ausfall). Da für CZZ 50 in CO-reichem Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \leq 0,2$) hohe Übereinstimmung mittels linearer Anpassung festgestellt wird (siehe Abb. 32 d,e), wäre bei vorhandenen CZZ 50-Daten ein verbessertes R^2 bei $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ zu erwarten. Ein weiterer Grund für den rückläufigen R^2 -Wert zwischen $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,07$ und $0,0$ ist die verstärkte KW-Bildung bei hohen CO-Anteilen, welche für verschiedene MeOH-Katalysator-Systeme voneinander abweichen können (siehe dazu Kapitel 4.1.6).

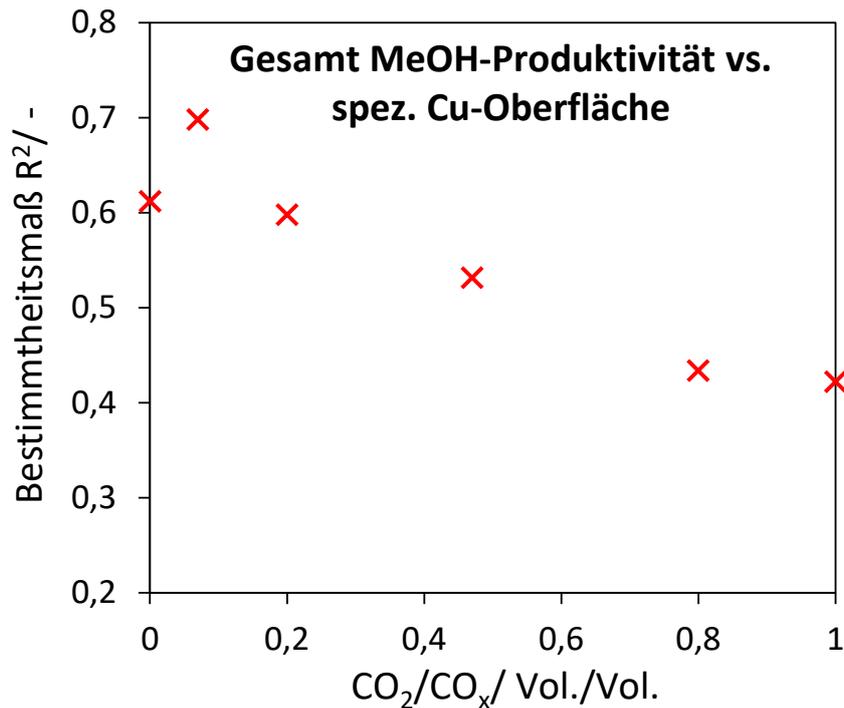


Abb. 33: Lineare Anpassung (R^2) der Gesamt-MeOH-Produktivität in Abhängigkeit der spezifischen Cu-Oberfläche aus Abb. 32 unter Variation der CO_2/CO_x -Verhältnisse bei 50 bar, 250 °C und 36 l_N/(g·h).

Der über einen großen CO_2/CO_x -Bereich ansteigende Wert von R^2 lässt sich dadurch erklären, dass die Cu-Oberfläche ein umso stärkerer Faktor für die MeOH-Bildung ist, desto höher der CO-Anteil im Synthesegas wird und dadurch verstärkt CO-Hydrierung (R1) auf den Cu^0 -Stellen auftritt. Da die CO_2 -Hydrierung primär auf Cu/ZnO-Kontaktflächen stattfindet^{29, 39}, kann eine ermittelte Cu-Oberfläche mittels N_2O -RFC-Messung nur partiell ein Indikator für die Aktivität eines MeOH-Katalysators im variablen CO/ CO_2 -Synthesegas darstellen.

In Abb. 32 ist zudem auffällig, dass die lineare Anpassung - vor allem für die kontinuierlich gefällten Katalysatoren - eine hohe Übereinstimmung aufweist (Dreiecke in Abb. 32). Dies ist ein Indiz dafür, dass im Falle der kontinuierlichen Co-Fällung die Struktur-Aktivitäts-Beziehung auch bei Änderung der spezifischen Cu-Oberfläche eine hohe Reproduzierbarkeit aufzeigt (siehe hierzu auch die Veröffentlichungen zur kontinuierlichen Co-Fällung von Polierer et al.⁵¹ und Guse et al.¹⁶⁵). Die MeOH-Katalysatoren, die mittels Flamsprühyrolyse^{45, 189} und halbkontinuierliche Co-Fällung¹⁹⁰⁻¹⁹¹ synthetisiert wurden, weisen eine größere Abweichungen zur linearen Anpassung auf (Abb. 32). Dies kann die Folge von diversen Katalysatorsynthese-bedingten Unterschieden sein⁵¹, wodurch z.B. größere Abweichungen bzgl. der Cu/Zn/Zr-Anteile entstehen können, wie im Falle von CZZ 41: Die Zusammensetzung dieses Katalysators weicht mit 3 Gew.% Zr-Anteil deutlich von den anderen in Tab. 3 untersuchten Katalysatoren ab (5 - 11 Gew.%). Über CZZ 41 wird trotz der vergleichswisen moderaten Cu-Oberfläche von 20 m²/g eine auffallend geringe Gesamt-MeOH-Produktivität

($170 \text{ g}_{\text{MeOH}}/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$) erzielt. Bei einer Cu-Oberfläche von $20 \text{ m}^2/\text{g}$ würde nach der lineareren Anpassung eine Gesamt-MeOH-Produktivität von $450 \text{ g}_{\text{MeOH-ges}}/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ erwartet werden (bei $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 1,0$).

Mit dem Einfluss des Zr-Anteils auf CZZ-Katalysatoren haben sich u.a. Sanchez-Contador et al.¹⁸⁶ beschäftigt. Sie können aufzeigen, dass sich mit ansteigendem Zr-Anteil die Cu-Dispersion bis zu einem molaren Verhältnis von $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Zr} = 2/1/0,6$ deutlich erhöhen lässt und dadurch auch bei größeren CO_2 -Anteil im Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,5$) der CO_x -Umsatz entsprechend gesteigert werden kann. Untersuchungen von Xiao et al.⁷⁶ an CZA-Katalysatoren zeigen zudem, dass die MeOH-Aktivität bis zu einem Al_2O_3 -Stoffanteil von ca. 11% gesteigert werden kann (siehe auch Abb. 7). Die höhere MeOH-Aktivität wird primär auf die größere Cu-Dispersion zurückgeführt, welche durch den höheren Al_2O_3 -Anteil begünstigt wird. Die verhältnismäßig niedrige Gesamt-MeOH-Produktivität des CZZ 41 lässt sich daher vermutlich auf den geringen ZrO_2 -Anteil zurückführen.

Für CZZ 41 fällt zudem auf, dass sich mit abnehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis (Abb. 32 a - f), die Gesamt-MeOH-Produktivität derjenigen annähert, welche bei der entsprechenden Cu-Oberfläche zu erwarten wäre (Annäherung an die lineare Anpassungsgerade für niedrige CO_2/CO_x -Verhältnisse). Dass der verhältnismäßig niedrige ZrO_2 -Gehalt des CZZ 41 bei hohen CO -Anteilen einen geringeren Einfluss auf die Gesamt-MeOH-Produktivität Einfluss aufweist, kann ein Hinweis darauf sein, dass ZrO_2 eher im CO_2 -reichen ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \geq 0,8$) Synthesegas promovierend wirkt. Dieses Ergebnis stützt die Erkenntnisse von Arena et al., die die Bedeutung von ZrO_2 vor allem bei hohen CO_2 -Anteilen im Synthesegas betonen.^{58, 61}

Der Einfluss des Cu/Zn-Verhältnis auf den Verlauf der Gesamt-MeOH-Produktivität unter veränderlicher CO/CO_2 -Synthesegas-Zusammensetzung wird anschließend genauer betrachtet. Es wird vermutet, dass bei einem bestimmten Cu/Zn-Verhältnis sowohl die CO - als auch die CO_2 -Hydrierung profitieren und dadurch eine stabilere Gesamt-MeOH-Produktivität unter CO_2/CO_x -Variation ermöglicht wird. Weitere Faktoren, die die Gesamt-MeOH-Produktivität beeinflussen können, sind die Dispersion der jeweiligen Metalle, die Porenstruktur des MeOH-Katalysators und die Präkursor-Kristallstruktur (zinkisches Malachit, Rosasit bzw. und Aurichalcit und Hydrozinkit) je nach Cu/Zn-Verhältnis⁵⁴⁻⁵⁵. Außerdem wird das Verhältnis von Cu^0 -Stellen und Cu/ZnO-Kontaktflächen durch die Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses beeinflusst.^{35, 38, 176}

Der Einfluss des Cu/Zn-Verhältnisses wird über die MeOH-Katalysatoren CZZ-TVT-1.2, CZZ 53, CZZ-TVT-2.1, CZA_{Kom}, CZZ 43, CZZ-TVT-3.1 und CZZ-TVT-4.1 unter dem Gesichtspunkt des CO_x -Umsatzes in Abhängigkeit des CO_2/CO_x -Verhältnisses bei 50 bar, 230 °C und einer GHSV von $36 \text{ l}_N/(\text{g} \cdot \text{h})$ getestet (Abb. 34). Die MeOH-Katalysatoren sind dabei jeweils im Massenverhältnis von 50:50 physikalisch mit H-FER 20 (Kapitel 3.1) gemischt.

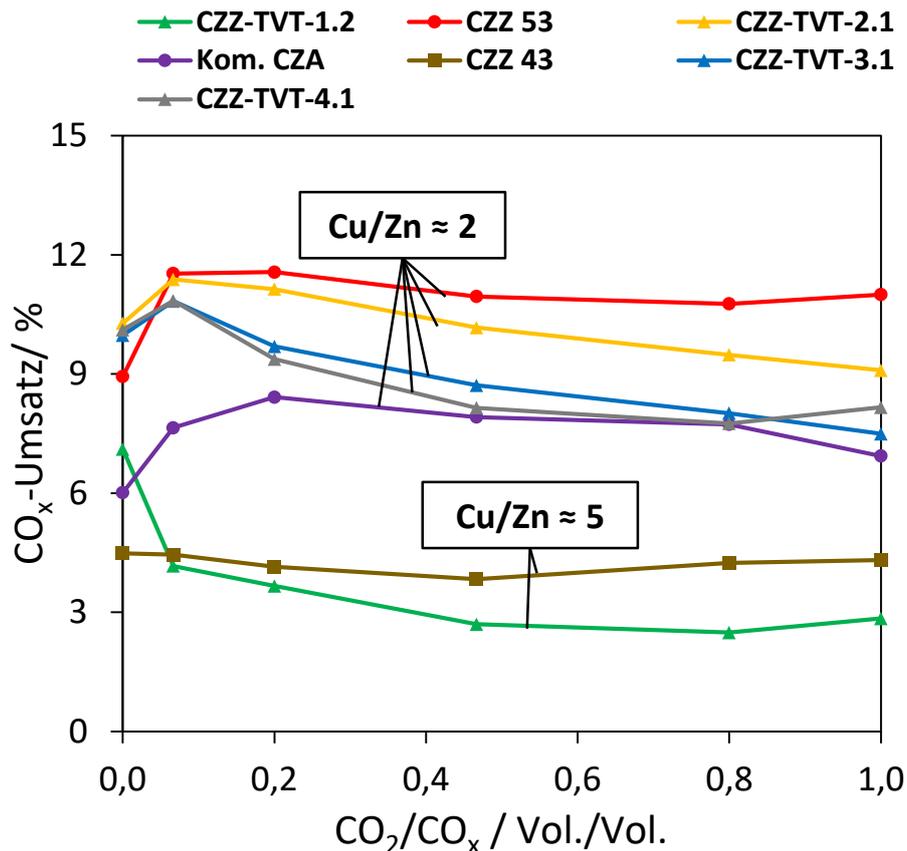


Abb. 34: CO_x-Umsatz für CZZ-TVT-1.2, CZZ53, CZZ-TVT-2.1, CZA_{Kom}, CZZ43, CZZ-TVT-3.1 und CZZ-TVT-4.1 unter Variation des CO₂/CO_x-Verhältnisses bei 230 °C, 50 bar und 36 l_N/(g·h), MeOH-Katalysatoren sind jeweils im Verhältnis von 50:50 Gew.% mit H-FER 20 physikalisch gemischt.

Die MeOH-Katalysatoren mit Cu/Zn-Verhältnissen nahe 2 zeigen einen prinzipiell ähnlichen CO_x-Umsatz-Verlauf im CO-reichen (CO₂/CO_x ≤ 0,2) Synthesegas-Bereich. Für eine geringe Zugabe von CO₂ zum CO/H₂-Synthesegas (CO₂/CO_x = 0,0 – 0,07 bzw. 0,2) steigt der CO_x-Umsatz merklich an. Dieser Effekt wird im Zusammenhang mit Cu/ZnO-Katalysatoren bei CO-Hydrierung experimentell häufig beobachtet^{33-34, 192} und primär mit der mechanistischen Eröffnung/Beschleunigung der schnelleren CO₂-Hydrierung im Vgl. zur CO-Hydrierung auf den Cu/ZnO-Kontaktflächen erklärt.^{29, 176} Durch weitere Erhöhung des CO₂-Anteils im Synthesegas (CO₂/CO_x > 0,2) bildet sich ein leicht abfallender bzw. nahezu CO₂/CO_x-unabhängiger Trend des CO_x-Umsatzes aus. Der Verlauf des CO_x-Umsatzes bzw. der MeOH-Bildung für ansteigenden CO₂-Anteil im Synthesegas ist laut Sahibzada et al.³³ vor allem durch den Umsatz und die dadurch abhängige Inhibierung des Katalysators durch Zwischenprodukte und Wasser zu begründen.

Unter der CO₂/CO_x-Variation fällt auf, dass der CO_x-Umsatz bei Verwendung von CZZ-TVT-1.2 mit zunehmendem CO-Anteil im Synthesegas nicht rückläufig ist, sondern merklich ansteigt. Auch der zweite Katalysator mit einem Cu/Zn-Verhältnis von etwa 5 (CZZ 43, vgl. Tab. 3) zeigt bei niedrigen CO₂/CO_x-Verhältnissen im Synthesegas einen deutlich abweichenden Verlauf im Vergleich zu den Katalysatoren, die ein Cu/Zn-Verhältnis nahe 2 aufweisen. Es fällt auf, dass die Cu-Oberfläche von

CZZ 43 ist mit $26 \text{ m}_{\text{Cu}}^2/\text{g}$ deutlich größer als die von CZZ 53 ($18 \text{ m}_{\text{Cu}}^2/\text{g}$) oder CZZ-TVT-4.1 ($18 \text{ m}_{\text{Cu}}^2/\text{g}$). Dennoch zeigen CZZ 53 und CZZ-TVT-4.1 über den gesamten CO_2/CO_x -Variationsbereich einen größeren CO_x -Umsatz im Vergleich zu CZZ 43. Ausschlaggebend sind wahrscheinlich unterschiedliche kristalline Zusammensetzungen der Katalysatoren, aufgrund der deutlich unterschiedlichen Cu/Zn-Verhältnisse des flammgesprühten⁴⁵⁻⁴⁶ CZZ 43 (Cu/Zn = 4,6) und des KF-Katalysators CZZ-TVT-1.2 (Cu/Zn = 5,1) verglichen mit den anderen Katalysatoren, die ein Cu/Zn Verhältnis nahe 2 aufweisen. Durch voneinander abweichende Kristallphasen-Zusammensetzung sind unterschiedliche strukturellen Effekte und Zn-Inkorporationen zu erwarten⁵³⁻⁵⁴, wodurch die Aktivität der CO- und CO_2 -Hydrierung^{29,47} beeinflusst wird und daher auch der Verlauf und die Höhe des CO_x -Umsatzes unter der Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses. Bei Co-gefällten und anschließend gealterten Cu/Zn-Präkursoren herrscht in der Literatur der Konsens, dass eine zinkische Malachit-Phase mit möglichst großer Zn-Inkorporation zu einer hohen MeOH-Katalysator-Aktivität führt.^{47, 58, 68-71} Das Verhältnis von Cu/Zn im Präkursor wirkt sich zudem auch auf die Reduzierbarkeit des ZnO aus, da ein enger Kontakt zwischen Cu und ZnO die Reduktion des ZnO erleichtert.¹⁹³ Behrens und Schlögl⁴⁷, zeigen auf, dass Zink bis zu einem Cu/Zn-Stoffmengenverhältnis von 72/28 in die zinkische Malachit-Phase eingebaut werden kann, bei einer weiteren Zunahme des Zink-Anteils wird verstärkt Aurichalcit gebildet, wodurch eine geringere Aktivität des finalen Katalysators beobachtet wird.

Die vergleichsmäßig ähnlichen CO_x -Umsatz-Verläufe der MeOH-Katalysatoren mit Cu/Zn-Verhältnis nahe 2 und die davon abweichenden Verläufe bei Cu/Zn-Verhältnissen von ca. 5 lassen daher vermuten, dass eine zinkische Malachit-Phase im Präkursor auch für die CZZ-Katalysatoren und dem Einsatz im variablem CO/CO_2 -Synthesegas vorteilhaft ist.

4.1.2 Deaktivierung von CZZ-Katalysatoren unter Temperatur- und CO_2/CO_x -Variation

Die Aktivitätsabnahme der CZZ-Katalysatoren, sowie des CZA_{Kom} -Referenzkatalysators wird im Folgenden über die normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität (Gl. 10) dargestellt. Die Werte der Gesamt-MeOH-Produktivität werden hierbei auf den Mittelwert der jeweiligen Gesamt-MeOH-Produktivität bezogen, die in den ersten 60 min ToS gemessen wurde. Jeder MeOH-Katalysator ist mit dem Zeolith H-FER 20 in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 physikalisch gemischt. Da sich bei diesem Mischungsverhältnis die Dehydratisierungskomponente kinetisch im Überschuss befindet (siehe Kapitel 0), wird der Rückgang der Gesamt-MeOH-Produktivität primär über die Deaktivierung des MeOH-Katalysators bestimmt. Die normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität ist für die MeOH-Katalysatoren CZZ-TVT-2.1, CZZ-TVT-1.2, CZZ-TVT-3.1, CZZ 53, CZZ 41, CZZ-TVT-4.1 und CZA_{Kom} in Abb. 35 für den ToS-Bereich zwischen 0 - 80 h aufgetragen, wobei für jeden Katalysator jeweils eine lineare Trendlinie dargestellt ist. Die Messprozedur entspricht dabei grundlegend der in Abb. 22, wobei sich die Betriebszeit pro Betriebspunkt sich je nach Katalysator leicht unterscheiden kann.

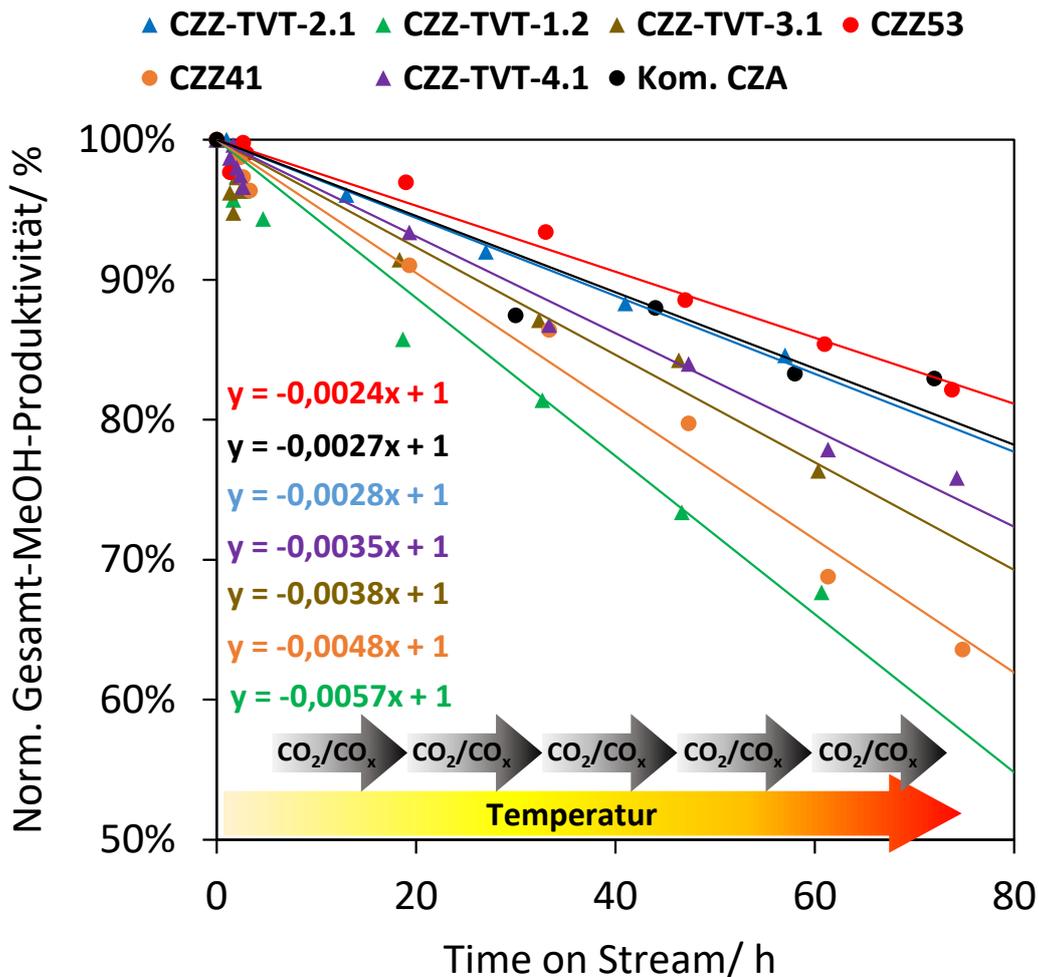


Abb. 35: Normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität im ToS-Verlauf am jeweiligen Referenzpunkt (Punkte): $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,8$, $230\text{ }^\circ\text{C}$, 50 bar und $18\text{ ln}/(\text{g}\cdot\text{h})$ unter Temperatur und CO_2/CO_x -Variation (Pfeile) zwischen den Ref-Punkten für die MeOH-Katalysatoren: CZZ-TVT-2.1, CZZ-TVT-1.2, CZZ-TVT-3.1, CZZ53, CZZ41, CZZ-TVT-4.1 und CZA_{kom} jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20, bei 50 bar .

Die jeweiligen Deaktivierungsgradienten der MeOH-Katalysatoren zeigen deutliche Unterschiede auf (Deaktivierungsgradient: Steigung der linearen Trendlinie in Abb. 35). So weist CZZ 41 ($-48\text{ } \%/100\text{h}$) gegenüber CZZ53 ($-24\text{ } \%/100\text{h}$) einen doppelt so starke Abnahme der Gesamt-MeOH-Produktivität auf. Neben CZZ 53 zeigt CZZ-TVT-2.1 einen vergleichbaren Deaktivierungsgradienten wie CZA_{kom} , gefolgt von den kontinuierlich Co-gefällten Katalysatoren CZZ-TVT-4.1 und CZZ-TVT-3.1. Der stärkste Aktivitätsverlust mit einem Deaktivierungsgradienten von $-57\text{ } \%/100\text{h}$ wird für CZZ-TVT-1.2 ermittelt.

Die zeitlichen Verläufe der normalisierten Gesamt-MeOH-Produktivitäten zeigen einen weitgehend linearen Zusammenhang zwischen Deaktivierung und ToS, trotz ansteigender Temperatur zwischen den Referenzpunkten. Durch die ansteigende Temperatur zwischen den Referenzpunkten könnte man einen verstärkten Trend zum Sintern erwarten und in Folge eine stärkere Abnahme der normalisierten Gesamt-MeOH-Produktivität (vgl. Abb. 6). Die sich wiederholenden Variationen des CO_2/CO_x -

Verhältnisses zwischen den Referenzpunkten scheinen daher die Abnahme der Gesamt-MeOH-Produktivität zu dominieren.

Eine Auftragung der in Abb. 35 ermittelten Deaktivierungsgradienten über den Massenanteil von Zr bzw. Al lässt einen Zusammenhang ($R^2 = 0,95$) mittels Potenz-Ansatz (Formel siehe Abb. 36) erkennen. Demnach ist unter wechselnden Betriebsbedingungen hinsichtlich Temperatur und CO_2/CO_x -Verhältnis ein Zr- bzw. Al-Gehalt von mindestens 10 Gew.% für eine verbesserte Langzeitstabilität vorteilhaft. Für Zr-Anteile unter 7 Gew.% kann eine verstärkte Deaktivierung festgestellt werden.

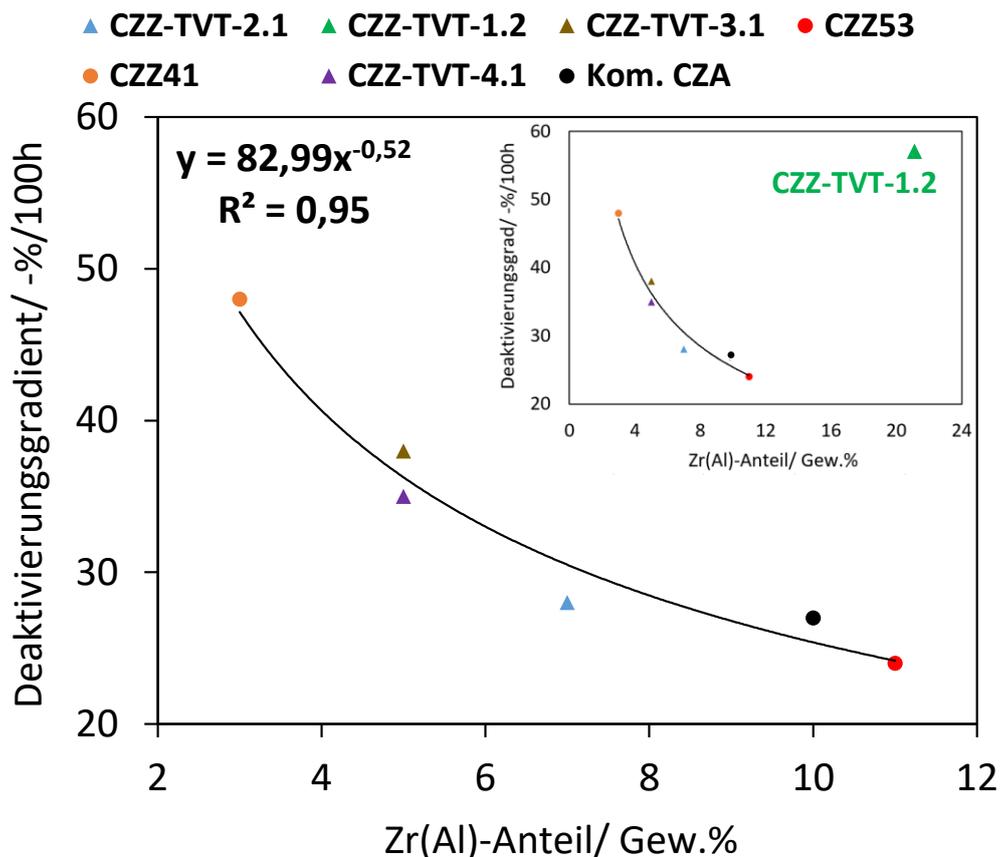


Abb. 36: Deaktivierungsgradient der normalisierten Gesamt-MeOH-Produktivität vs. ToS (Abb. 35) in Abhängigkeit des jeweiligen Zr- bzw. Al-Anteil in Gew.% - für: CZZ-TVT-2.1, CZZ-TVT-3.1, CZZ53, CZZ41, CZZ-TVT-4.1 und CZA_{Kom} jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20, bei $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,8$, 230 °C, 50 bar und 18 l_N/(g·h).

Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Xiao et al.⁷⁶ und Kurtz et al.⁷⁵ zu dem positiven Einfluss von Al_2O_3 in CZA- und $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren hinsichtlich Temperatur- und Langzeitstabilität (Abb. 7). Die Korrelation in Abb. 36 zeigt keine nennenswerte Abweichung des ermittelten Deaktivierungsgradienten von CZA_{Kom} verglichen mit den CZZ-Katalysatoren. Die promovierende Wirkung des ZrO_2 in Bezug auf die Langzeitstabilität scheint demnach in einem ähnlichen Bereich zu liegen wie die von Al_2O_3 . Dies stützt die Erkenntnisse von Bae et al. zu CZA-Katalysatoren¹⁹⁴, die durch

eine Erhöhung des ZrO₂-Anteils in CZA(Z)-Katalysatoren keine signifikanten Änderungen in deren Langzeitstabilität feststellen konnten.

In der durchgeführten Messreihe zeigt CZZ-TVT-1.2, trotz des größten Zr-Anteil (21 Gew.%) unter den untersuchten Katalysatoren, den stärksten Deaktivierungsgradienten. Dies lässt sich auf das deutlich erhöhte Cu/Zn-Verhältnis (5,1) im Vergleich zu den anderen Katalysatoren (Cu/Zn ≈ 2) zurückführen. Durch den geringen Zn-Anteil wird der stabilisierende Effekt zwischen Cu/Zn vermindert, wodurch es zur geringeren Aktivität (Abb. 32) und Langzeitstabilität (Abb. 35) kommt.¹⁹⁵ Dieser Zusammenhang konnte für CZA-Katalysatoren detailliert von Xiao et al.⁷⁶ beobachtet und quantifiziert werden. Demnach nimmt bei Cu/Zn-Verhältnissen von über 2,6 die Stabilität von CZA Katalysatoren deutlich ab. Dies scheint auch im Falle des CZZ-TVT-1.2 der Grund für die deutliche Abweichung des Deaktivierungsverhalten im Vergleich zu den anderen MeOH-Katalysatoren zu sein.

Aus der Literatur ergeben sich Anhaltspunkte, dass seltene Erden wirkungsvolle Promotoren für Cu/ZnO-Katalysatoren sein können.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ Entsprechende Voruntersuchen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit^a von Mücahit Terzi durchgeführt, welche im Zuge dieser Promotionsarbeit fachlich betreut wurde (gemeinsam mit Sabrina Polierer). Hierbei ergaben sich erste vielversprechende Erkenntnisse zur weiteren Optimierung der Temperatur- und Langzeitstabilität von CZZ-Katalysatoren über die Dotierung mittels seltener Erden (La, Ce, Sm, Y). Innerhalb der dotierten KF-CZZ-Katalysatoren zeigte vor allem die Yttrium-Dotierung (3 Gew.%) einen positiven Effekt hinsichtlich Temperatur- und Langzeitstabilität unter wechselnden CO₂/CO-Synthesegas-Zusammensetzung (siehe Anhang, Abb. 70). Weitführende Untersuchungen wurden in dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

4.1.3 Performance-Vergleich: CZZ/FER vs. CZA_{Kom}/FER

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse, hinsichtlich Aktivität und Langzeitstabilität (Kapitel 4.1.2), wurde der Katalysator CZZ-TVT-2.1 ausgewählt, um im Vergleich zum kommerziellen Referenzkatalysator CZA_{Kom} detailliert untersucht zu werden. Im Folgenden wird CZA_{Kom}/H-FER 20 als „CZA/FER“ und CZZ-TVT-2.1/H-FER 20 als „CZZ/FER“ bezeichnet.

CZA_{Kom}/FER vs. CZZ/FER: Umsatz und Selektivität

In Abb. 37 sind die CO_x-Umsätze (Balken) und die Selektivität zu DME (Linien) unter CO₂/CO_x-Variation für die Prozessbedingungen 250 °C 50 bar und 36 l_N/(g·h) für CZZ (schwarz) und einem kommerziellen CZA-Katalysator (blau) dargestellt. Im untersuchten Bereich des CO₂/CO_x-Verhältnisses ergibt sich für CZZ/FER ein deutlich erhöhter CO_x-Umsatz im Vergleich zu CZA/FER. Beide Katalysator-Systeme unterscheiden sich nur geringfügig hinsichtlich der DME-Selektivität, was primär auf dieselbe Dehydratisierungskomponente zurückgeführt werden kann. Die DME-Selektivität in Abb. 37 wird jeweils Kohlenstoff-basiert (Gl. 5 bis Gl. 7) berechnet. Durch die WGS bzw. rWGS Reaktion (R3) kommt

^aBachelorarbeit Mücahit Terzi 2019 (unveröffentlicht)

es in den Randgebieten der CO_2/CO_x -Variation ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ bzw. 1) zu einem ausgeprägten Rückgang der DME-Selektivität aufgrund des formierten CO_2 bzw. CO .

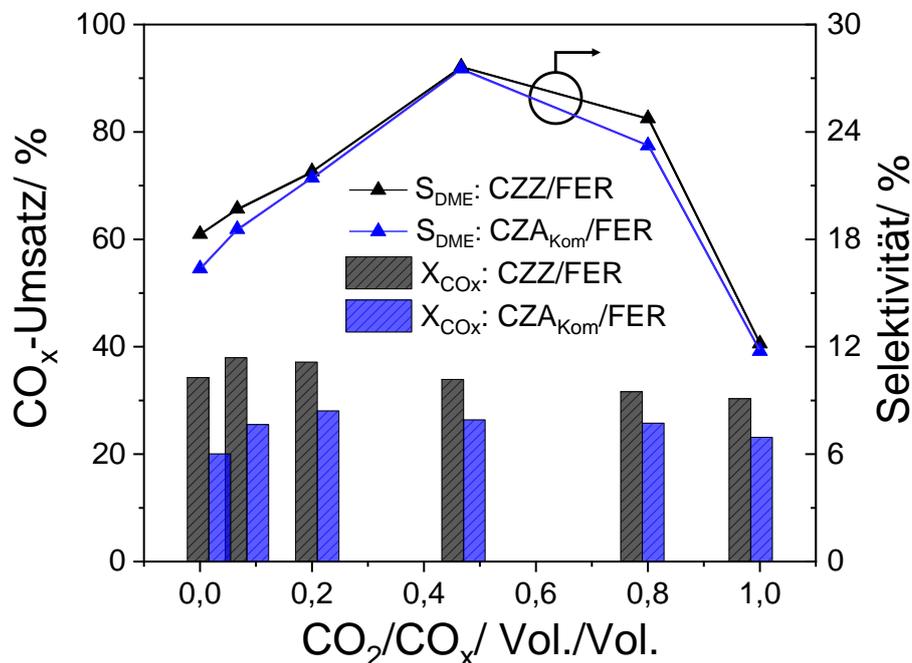


Abb. 37: Einfluss des CO_2/CO_x -Verhältnisses auf die direkte DME-Synthese mit CZA_{Kom} -Katalysator (blau) und CZZ-Katalysator (schwarz) im Hinblick auf DME-Selektivität (Linien) und CO_x -Umsatz (Balken) bei 250 °C, 50 bar und einer GHSV von 36 h^{-1} , physikalisch gemischt mit FER (50:50 Gew.%) und 15 Vol.% CO_x .

Der verbesserte CO_x -Umsatz kann zum einen auf die hohe Cu-Oberfläche des kontinuierlich Co-gefällten CZZ-TVT-2.1 zurückgeführt werden (Tab. 3) und zum anderen auf ZrO_2 , welches die Cu-Dispersion verbessert und zur Stabilisierung der $\text{Cu}^{\delta+}$ -Stellen beiträgt.^{186, 199} Die CO_x -Umsätze beider Katalysatorsysteme gleichen sich bei steigendem CO_2/CO_x -Verhältnis zunehmend an. Dies lässt sich auf eine Inhibierung beider MeOH-Katalysatoren durch die Bildung von Formiat und Wasser zurückführen, wodurch bei höherem CO_2 -Anteil im Synthesegas Cu- und Cu/ZnO-Stellen blockiert werden und die rWGS-Reaktion sowie die CO_2 -Hydrierung beeinträchtigt werden.¹⁷⁶ Zudem wird durch den steigenden CO_2 -Gehalt im Synthesegas das thermodynamische GGW hin zu geringen CO_x -Umsätzen verschoben^{97, 157} und eine oxidativere Atmosphäre generiert, welche die Oxidation von (teil-)reduzierten CuO_x und ZnO_x -Stellen fördert und dadurch die Aktivität in der CO- und CO_2 -Hydrierung verändert.^{29, 35, 38}

CZA_{Kom} /FER vs. CZZ/FER: DME-Produktivität

In Abb. 38 ist die DME-Produktivität unter Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses für CZA/FER (blau) und CZZ/FER (schwarz) bei jeweils 230 °C (gestrichelte Linien) und 250 °C (durchgezogene Linien) aufgetragen. Mit dem CZZ/FER -System lässt sich über den gesamten CO_2/CO_x -Variationsbereich eine höhere DME-Produktivität erzielen als mit dem kommerziellen $\text{CZA}_{\text{Kom}}/\text{FER}$ Referenzsystem. Die DME-

Produktivität ist im gewählten Betriebsbereich kinetisch kontrolliert, wie die GGW-Lage des entsprechenden CO_x -Umsatzes verdeutlicht (siehe Anhang Abb. 80). Bei einer CO -reichen Synthesegas-Zusammensetzung ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$) wird durch das CZZ/FER-System gegenüber $\text{CZA}_{\text{kom}}/\text{FER}$ mit 94% (230 °C) bzw. 96% (250 °C) eine fast doppelt so hohe DME-Produktivität erzielt. Mit steigendem CO_2/CO_x -Verhältnis nähern sich die mit CZZ/FER und $\text{CZA}_{\text{kom}}/\text{FER}$ erzielten DME-Produktivitäten an. So liegt die DME-Produktivität des CZZ/FER bei $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,47$ noch um 19% (230 °C) bzw. 17% (250 °C) über der von $\text{CZA}_{\text{kom}}/\text{FER}$ und für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 1,0$ um 12% (230 °C) bzw. 9% (250 °C).

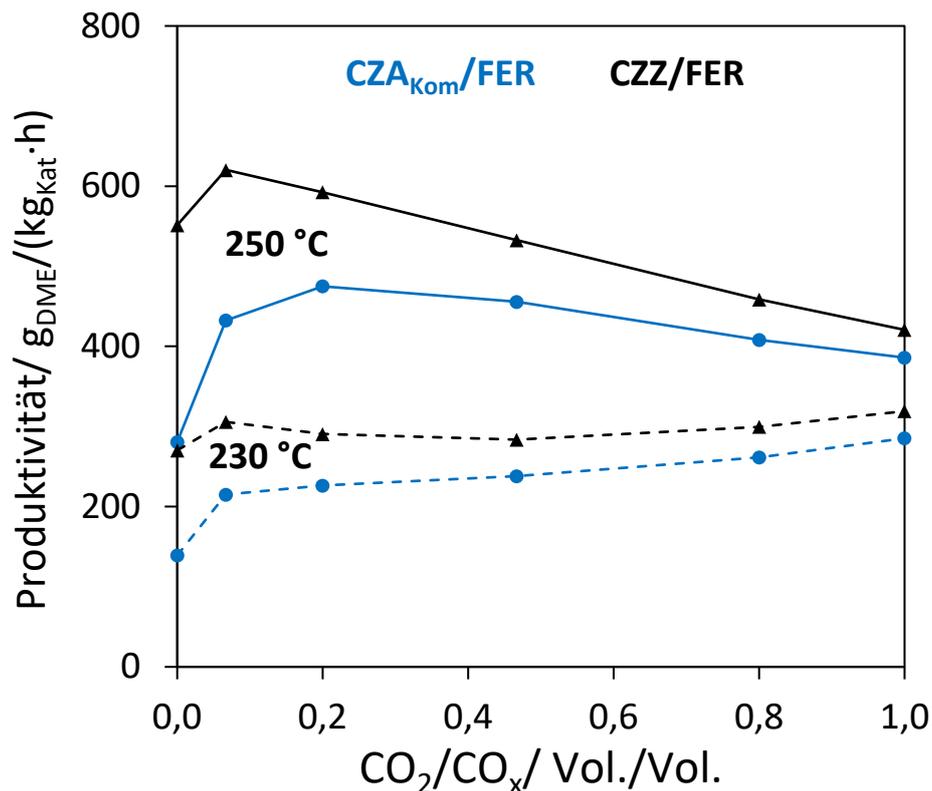


Abb. 38: Einfluss des CO_2/CO_x -Verhältnisses auf die direkte DME-Synthese mit CZA_{kom} -Katalysator (blau) und CZZ-Katalysator (schwarz) im Hinblick auf die DME-Produktivität bei 230 °C und 250 °C, 50 bar und einer GHSV von $36 \text{ l}_V/(\text{g} \cdot \text{h})$, physikalisch gemischt mit FER (50:50 Gew.%) und 15 Vol.% CO_x .

Da sich die DME-Selektivität beider Katalysatorsysteme kaum unterscheiden, ist die größere DME-Produktivität vorrangig eine Konsequenz der erhöhten CO_x -Umsetzung an CZZ (siehe Abb. 37). Zudem fällt auf, dass sowohl für CZZ/FER als auch $\text{CZA}_{\text{kom}}/\text{FER}$ die DME-Produktivität mit zunehmendem CO_2 -Anteil im Synthesegas ähnliche Verläufe nimmt, was zum Teil auf das vergleichbare Cu/Zn -Verhältnis (siehe Abb. 34 und Tab. 3) der beiden Katalysator-Systeme zurückzuführen ist, welche das CO_x -Umsatz-Verhalten bei variablen CO_2/CO -Synthesegas beeinflusst (siehe Kapitel 2.1.1).

Die unterschiedlichen Promotor-Materialien (ZrO_2 bzw. Al_2O_3) scheinen kaum Einfluss auf den Verlauf der DME-Produktivität mit zunehmendem CO_2 -Anteil im Synthesegas zu haben. Die Abnahme der DME-Produktivität mit steigendem CO_2/CO_x -Verhältnis bei erhöhter Temperatur (250 °C) im Vergleich zur relativ konstanten DME-Produktivität bei moderaten Temperatur (230 °C) ist über die geringere

Produktinhibierung bei niedrigeren Temperaturen erklärbar, analog zu Erkenntnissen von Sahibzada et al.³³, Ruland et al.¹⁹² und Studt et al.²⁹. Die Autoren stellen jeweils fest, dass die MeOH-Aktivität mit steigendem CO_2/CO_x -Verhältnis kontinuierlich zunimmt, solange differentielle Bedingungen, d.h. niedrige Umsätze, vorherrschen. Für erhöhte Reaktionstemperaturen, wird die Produktinhibierung durch Formiat und Wasser verstärkt und es kommt zu einer rückläufigen DME-Produktivität mit zunehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis.

Die verbesserte DME-Produktivität von CZZ/FER gegenüber CZA_{Kom} /FER kann primär auf die größere Cu-Oberfläche des CZZ zurückgeführt werden (Tab. 4). Zudem begünstigt das ZrO_2 die Bildung von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche während der Reduktion und ermöglicht eine höhere Cu-Dispersion, da die Cu-Partikel durch Wechselwirkung mit Zirkon stabilisiert werden.⁶⁰ Die gesteigerte Aktivität von ZrO_2 promotierten Cu/ZnO-Katalysatoren wird auch in Zusammenhang mit der Veränderungen in der Funktionalität der Cu-Stellen selbst gebracht.^{60, 62-63} So scheint der Ursprung des promovierenden Effekts mit ZrO_2 -Wechselwirkungen an Cu/ZnO-Kontaktflächen verbunden zu sein, wodurch zusätzlich Zwischenprodukte wie z.B. $^*\text{CO}_2$, $^*\text{CO}$, $^*\text{HCO}$ und $^*\text{H}_2\text{CO}$ gebunden werden, was wiederum die MeOH-Bildung erleichtert.⁶⁴ Zudem besitzt ZrO_2 gegenüber Al_2O_3 einen schwachen hydrophilen Charakter, wodurch die Adsorption von Wasser behindert werden könnte.⁶⁷ Dieser Effekt wird im Falle der Ergebnisse in Abb. 38 allerdings nicht offensichtlich, da sich die DME-Produktivitäten von CZA_{Kom} /FER und CZZ/FER mit zunehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis merklich annähern. Da es sich bei dem verwendeten CZA_{Kom} um einen kommerziellen MeOH-Katalysator handelt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass seine Wasseradsorptionseigenschaften durch Promotor- und Binder-Material verändert wurden, was zu ähnlichen hydrophilen Eigenschaften von CZA_{Kom} und CZZ führen könnte.

4.1.4 CZZ/FER: Einfluss des CO_2/CO_x -Verhältnisses auf Selektivität

In Abb. 39 sind die Einflüsse des CO_2/CO_x -Verhältnisses im Synthesegas und der Temperatur auf die Bildung von DME, MeOH, CO und CO_2 unter Verwendung des CZZ/FER Katalysator-Systems dargestellt. Bei CO-reichen ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \leq 0,2$) Synthesegas-Zusammensetzungen wird CO_2 über die (exotherme) WGS-Reaktion (R3) gebildet, was bei der niedrigsten gemessenen Temperatur von 210 °C zu einer CO_2 -Selektivität von bis zu 43,1% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$) führt. Wenn das CO_2/CO_x -Verhältnis im Synthesegas ansteigt, verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der WGS-Reaktion. Das führt zu einer Verringerung der CO_2 -Selektivität und einer entsprechenden Erhöhung der Selektivität von MeOH und DME ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,07 - 0,47$). Zudem wird durch den ansteigenden CO_2 -Anteil die KW-Bildung zu Ethan und Methan vermindert (siehe Kapitel 4.2.4 und 4.1.6), was zusätzlich zur stark ansteigenden DME-Selektivität in CO-reichem ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \leq 0,2$) Synthesegas beiträgt. Bei einem CO_2/CO_x -Verhältnis von 0,47 werden sowohl CO_2 als auch CO umgesetzt, was zu einer Maximierung der DME-Selektivität in diesem Bereich führt. Mit steigendem CO_2/CO_x -Verhältnis verschiebt sich das WGS-Gleichgewicht in

Richtung der endothermen rWGS-Reaktion und es wird zunehmend CO gebildet, wodurch sich eine maximale CO-Selektivität von 49,1% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 1,0$) beim hier höchsten Temperaturwert von 250 °C ergibt. Die Unterschiede der DME-Selektivität je nach Temperatur sind vor allem in den CO_2/CO_x -Randbereichen ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0 - 0,2$ bzw. $0,8 - 1,0$) auf die unterschiedlich ausgeprägten CO- und CO_2 -Bildungen zurückzuführen. Im CO_2/CO_x -Bereich zwischen 0,47 und 0,8 werden sowohl CO als auch CO_2 umgesetzt, daher ergeben sich hier die Unterschiede in der DME-Selektivität ausschließlich durch den Anteil des nicht dehydratisierten MeOH.

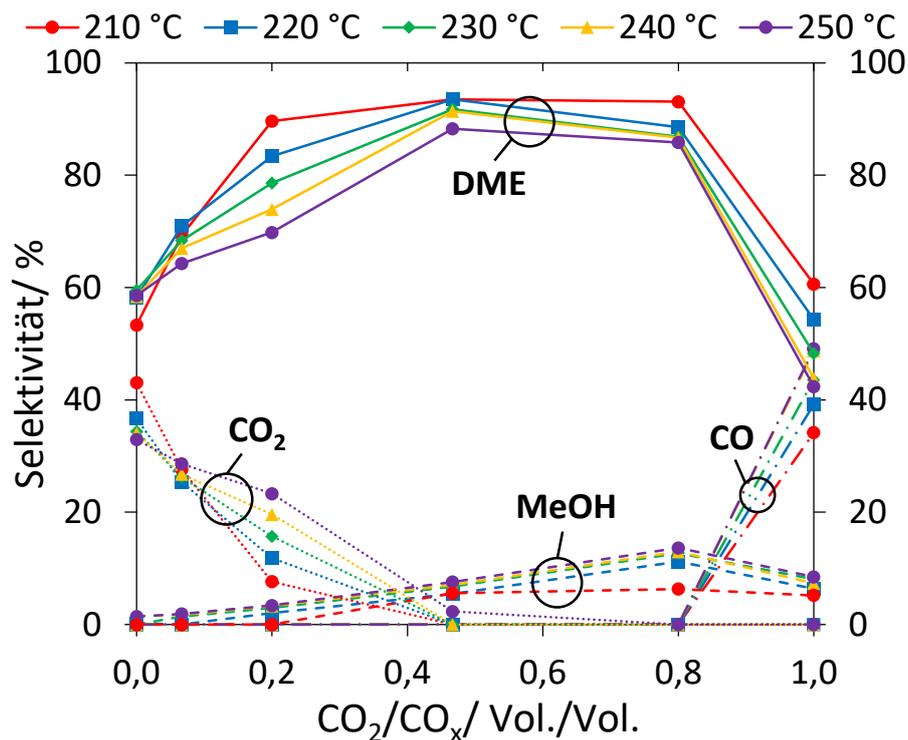


Abb. 39: Temperatur- und CO_2/CO_x -Einfluss auf die Selektivitäten zu MeOH, DME, CO und CO_2 bei 18 l_N/(g·h), 50 bar, CZZ/FER 50:50 Gew.% und 15 Vol.% CO_x mit CZZ/FER.

Die MeOH-Selektivität steigt für einen zunehmenden CO_2 -Anteil im Synthesegas stetig an, bis ein Maximum bei $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,8$ erreicht wird. Dies lässt sich auf die thermodynamische Limitierung der Dehydratisierung von MeOH (R4) zurückzuführen, für die die vermehrte Wasser-Bildung bei höheren CO_2/CO_x -Verhältnissen ursächlich ist. Durch die steigende CO_2 - bzw. CO-Bildung in den CO_2/CO_x -Randbereichen, sowie den zunehmenden Anteil des nicht dehydratisierten MeOH durch größere CO_2/CO_x -Verhältnisse, bilden sich temperaturabhängige DME-Selektivitätsoptima zwischen $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,4 - 0,8$ aus.

Der Betrieb der direkten DME-Synthese unter Synthesegas-Zusammensetzung nahe den CO_2/CO_x -Randbereichen von (0,0 bzw. 1,0) verursacht Selektivitätsprobleme, die eine industrielle Prozessdurchführbarkeit erschweren könnten, da hierdurch eine intensivere CO/ CO_2 -Abscheidung mit anschließendem Recycling-Schritt erforderlich wird. Zudem wird durch den Betrieb bei hohen CO_2/CO_x -

Verhältnissen der Anteil der Wasserstoff-Umwandlung in die gewünschten Wertprodukte MeOH und DME verringert, da durch die rWGS-Reaktion (R3) verstärkt Wasser produziert wird.

4.1.5 CZZ/FER: Langzeitstabilität

Das CZZ/FER-Katalysator-System (CZZ-TVT-2.1/H-FER 20) wurde im Rahmen eines Langzeitversuchs über 550 h auf Langzeitstabilität unter statischen und variablen Bedingungen hinsichtlich des generellen Einflusses von wechselnden CO/CO₂-Anteilen im Synthesegas bei unterschiedlichen Temperaturen über einen größeren Zeitraum geprüft. Neben der thermischen Sinterung ist nach Fichtl et al.⁸¹ eine erhöhte Wasser-Konzentration oftmals ein noch stärkerer treibender Faktor für irreversible Deaktivierungsprozesse. Um der Vergleichbarkeit zur Studie von Fichtl et al. Rechnung zu tragen, wurde daher für den Referenzpunkt ein erhöhtes CO₂/CO_x-Verhältnis gewählt (CO₂/CO_x = 0,8).

Da die CO- und CO₂-Hydrierung über die MeOH-bildende Komponente CZZ abläuft, sind sowohl die Gesamt-MeOH-Produktivität als auch der CO_x-Umsatz adäquate Leistungskennzahlen, um die Aktivität des MeOH-Katalysators zu bewerten. Nachfolgend wird die Gesamt-MeOH-Produktivität gewählt, da diese Größe über das verwendete Anlagen- und Analytik-Set-Up (Kapitel 3.4) mit einer geringeren relativen Abweichung als im Falle des CO_x-Umsatzes ermittelt werden kann.

Für den Zeitraum von 0 - 200 h ToS wird die direkte DME-Synthese am Referenzpunkt ohne Änderungen des Betriebsparameters gehalten („statische Betriebsbedingung“). Die GHSV wird nach 100 h ToS von 36 l_N/(g·h) auf 18 l_N/(g·h) reduziert, um höhere Produktkonzentrationen für eine genauere Bestimmung der Gaszusammensetzung zu erhalten. Durch die verlängerte Verweilzeit steigt die DME-Selektivität von 81,5% auf 88,2% und fluktuiert merklich weniger (18 l_N/(g·h): ± 1,0%) als im Falle von 36 l_N/(g·h) (± 2,7%). Nach 200 h ToS unter statischen Betriebsbedingungen wird das CZZ/FER-Katalysator-System einer dynamischen Parameter-Variation nach der Messprozedur in Abb. 22 unterzogen.

Während des statischen Betriebs sinkt die Gesamt-MeOH-Produktivität am Referenzpunkt um ca. 16% (anfängliche rel. Gesamt-MeOH-Produktivität gemittelt zwischen 0 - 5 h ToS). Es fällt auf, dass unter den statischen Betriebsbedingungen nach etwa 150 h die Abnahme der Gesamt-MeOH-Produktivität weniger ausgeprägt ist und sich einem konstanten Wert von 84% annähert. Sobald das Katalysatorsystem den ersten Variationszyklus innerhalb der dynamischen Betriebsbedingungen durchlaufen hat, fällt die normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität innerhalb von 22 h von 84% auf 74%. Der erste Variationszyklus stellt dabei eine CO₂/CO_x-Variation unter konstanter Temperatur (230 °C) und GHSV (36 l_N/(g·h)) dar. Die anschließende Variation der Betriebsbedingungen hat kaum Auswirkungen auf die Abnahme der Gesamt-MeOH-Produktivität, so dass nach 349 h ToS 72% und

nach dem gesamten Beobachtungszeitraum von 559 h ToS eine normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität von 71% gemessen wird.

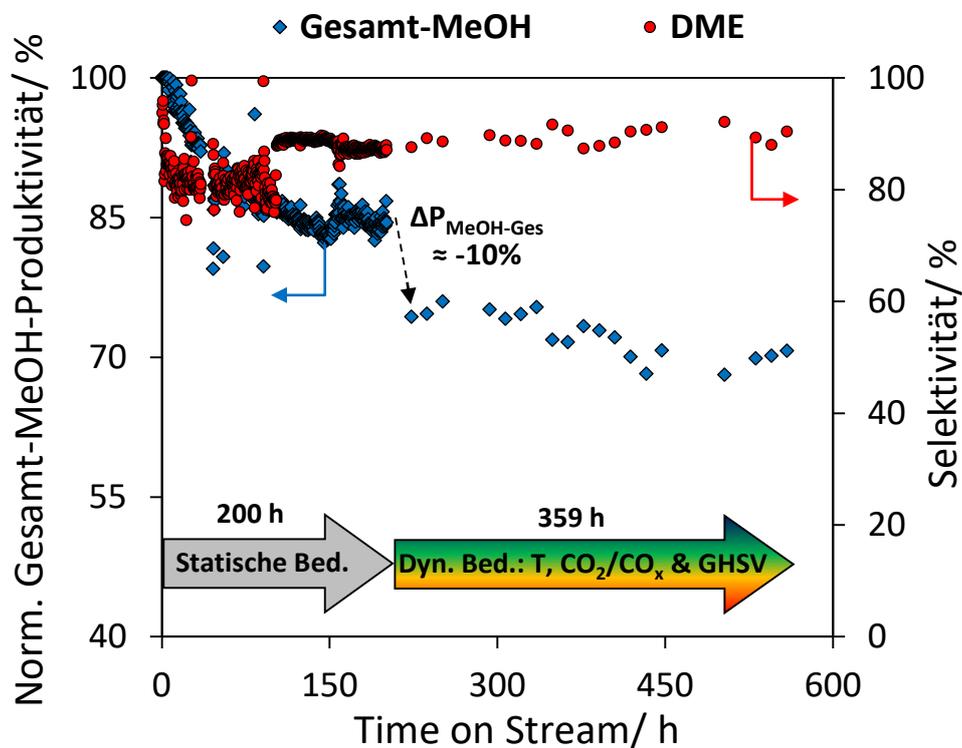


Abb. 40: Normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität (blau) und DME-Selektivität (rot) am Referenzpunkt: $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,8$, 15 Vol.% CO_x , 230 °C, 50 bar, CZZ/H-FER 20 50:50 Gew.% unter statischen Reaktionsbedingungen in den ersten 200 h ToS (36 $\text{I}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ 0 - 100 h und 18 $\text{I}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ 100 - 200 h), gefolgt von dynamischer Parameter-Variation zwischen 200 h – 559 h ToS mit wiederkehrender Referenzpunktmessung.

Die DME-Selektivität bleibt am Referenzpunkt für die jeweilige GHSV (36 $\text{I}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$: 0 - 100 h und 18 $\text{I}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$: 100 - 550 h) weitgehend konstant und zeigt unter den dynamischen Betriebsbedingungen kaum Veränderung. Dies ist vor allem dadurch zu erklären, dass bei einem CZZ/FER-Massenverhältnis von 50:50 die Dehydratisierungskomponente H-FER 20 kinetisch deutlich im Überschuss vorhanden ist (siehe Kapitel 0 und Abb. 64) und somit Veränderungen am Zeolith keinen/kaum messbaren Einfluss auf die DME-Selektivität haben.

Die normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität, die sich zwischen 150 h und 200 h ToS einem konstanten Wert (84,7% $\pm 0,9\%$) annähert, deutet auf Stabilisierung der spezifischen Cu-Oberfläche und Cu/Zn-Kontaktflächen des CZZ hin. Der sich innerhalb der statischen Betriebsbedingungen einstellende Rückgang der MeOH-Gesamt-Produktivität des CZZ-Katalysators (ca. 16%) ist dabei in einem ähnlichen Bereich wie der von Fichtl et al.⁸¹ ermittelte CO_x -Umsatz-Rückgang eines CZA-Katalysators (ca. 20%) im selben ToS-Zeitraum (bei 250 °C und $\text{CO}_2/\text{CO}_x \approx 0,2$) (vgl. „CZA2“ Abb. 9). Da die Synthesegas-Zusammensetzung im Falle der statischen Betriebsbedingungen deutlich im CO_2 -reichen Bereich ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,8$) liegt, lässt sich neben der Deaktivierung durch Cu-Sintern^{78, 81} der

Rückgang der MeOH-Aktivität auf die Rekristallisation von ZnO Spezies⁹³ und teilweise auf das Reoxidieren von Cu⁰-Stellen⁹² zurückführen.

Der starke Aktivitätseinbruch nach 200 h ToS durch die wechselnden CO₂/CO_x Zusammensetzungen bei moderater Temperatur (230 °C) lässt vermuten, dass die sich verändernde reduzierende bzw. oxidierende Atmosphäre die Deaktivierung des CZZ-Katalysators fördert. Durch die reduzierende (CO₂/CO_x = 0) bzw. stärker oxidierende (CO₂/CO_x = 1) Atmosphäre werden morphologische Vorgänge im Cu/ZnO-basierten Katalysator verstärkt und die Cu/ZnO-Partikel über Formveränderungen beweglicher.³⁵ Durch die wechselnde Atmosphäre kommt es des Weiteren zu dynamischen Änderungen der Zink-Bedeckung.^{35, 38} Es wird daher vermutet, dass die dynamischen Wechsel des CO₂/CO_x-Verhältnisses nach 200 h ToS zu verstärkten Sintervorgängen und Cu/Zn-Segregation führen, wodurch es zum ausgeprägten Rückgang der Gesamt-MeOH-Produktivität kommt.

Die ab 222 h ToS vorgenommenen Änderungen von Temperatur, GHSV und CO₂/CO_x-Verhältnis zeigen keine Indizien für eine weiter zunehmende Deaktivierung des CZZ-Katalysators. Dies deutet darauf hin, dass der erste Zyklus der CO₂/CO_x-Variationen nach 200 Stunden ToS zu einer schnellen Änderung (Verringerung) der Cu-Oberfläche geführt hat, die im weiteren ToS-Verlauf relativ konstant bleibt (vgl. Abb. 9, Ficht et al.⁸¹). Während der dynamischen Betriebsbedingungen zwischen 200 - 550 h ToS werden wiederkehrend auch CO-reiche (CO₂/CO_x ≤ 0,2) Synthesegas-Zusammensetzungen bei Temperaturen bis zu 250 °C eingestellt (siehe Abb. 22). Unter diesen Reaktionsbedingungen kann auch, neben Sinter- und Rekristallisations-Effekten, Koks-Bildung als zusätzlicher Deaktivierungsmechanismus auf der CZZ-Komponente auftreten.⁸⁵ Innerhalb der Parameter-Variation wird der CZZ-Katalysator allerdings deutlich häufiger moderaten oder erhöhten CO₂/CO_x-Verhältnissen ausgesetzt und erfährt daher vermutlich primär Deaktivierung über das gebildete Wasser aus rWGS-Reaktion (R3) und MeOH-Dehydratisierung (R4).

Zur weiteren Einordnung potenzieller Deaktivierungsursachen sei an dieser Stelle auch auf die in Kapitel 4.4 diskutierten Befunde hinsichtlich der Deaktivierung durch Reaktortemperatur und CO₂/CO_x-Verhältnis bei unterschiedlichen CZZ/FER-Bett-Zusammensetzungen verwiesen.

4.1.6 Kohlenwasserstoff-Bildung auf Cu/ZnO-Katalysatoren

Die MeOH- und DME-Bildung sind in dieser Arbeit von vorrangigem Interesse, hinsichtlich ihrer Eignung für die weitere Umwandlung zu synthetischen Kraftstoffen. Die Ausbildung von KW soll daher in der MeOH-Synthese, sowie der direkten DME-Synthese möglichst vermieden werden.

Um die KW-Bildung auf der MeOH-bildenden Komponente näher zu untersuchen, wird für CZA_{Kom} (Abb. 41) und TVT-CZZ-16112020 (Abb. 42) die Methan- und Ethan-Bildung ohne Zugabe einer Dehydratisierungskomponente, unter Temperatur-Variation, für zwei unterschiedliche CO₂/CO_x-

Verhältnisse betrachtet. TVT-CZZ-16112020 wird nachfolgend als „CZZ“ bezeichnet. Da die KW-Bildung für die direkte DME-Synthese unter CO-reichem ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \leq 0,2$) Synthesegas stark erhöht ist (siehe Kapitel 4.2.4, Abb. 50 bis Abb. 52) wurde das CO_2/CO_x -Verhältnis auch in der MeOH-Synthese entsprechend gewählt ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ bzw. $0,07$). Für CZA_{Kom} ist Methan das primäre KW-Nebenprodukt, wobei Ethan ebenfalls in geringen Mengen detektiert wird (Abb. 41). Für $260\text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ ergibt sich eine maximale Methan-Produktivität von $0,39\text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$ (Abb. 41a). Durch die ansteigende Temperatur nimmt sowohl die Methan- als auch die Ethan-Produktivität zu. Durch eine Erhöhung des CO_2/CO_x Verhältnisses auf $0,07$ nimmt die KW-Bildung stark ab (Abb. 41 bzw. Abb. 42 b). Über CZZ bildet sich ebenfalls hauptsächlich Methan aus (Abb. 42). Ethan wird auch hier in geringen Mengen detektiert.

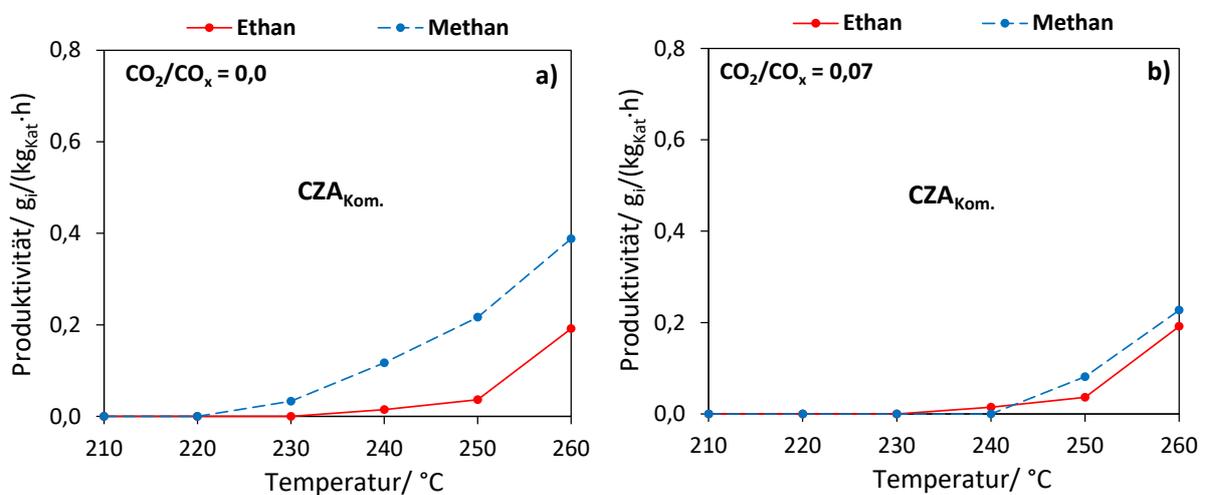


Abb. 41: Ethan- und Methan-Produktivität in der MeOH-Synthese für CZA_{Kom} unter Temperatur-Variation bei 50 bar, $36\text{ l}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ (links) bzw. $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,07$ (rechts) mit 15 Vol.% CO_x .

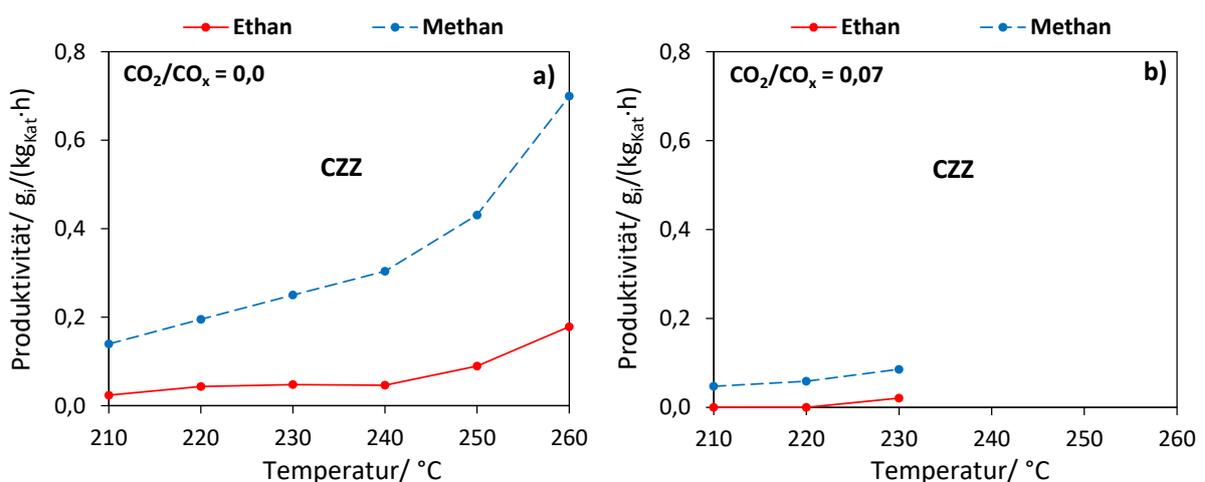


Abb. 42: Ethan- und Methan-Produktivität in der MeOH-Synthese über TVT-CZZ-16112020 unter Temperatur-Variation bei 50 bar, $18\text{ l}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ (a) bzw. $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,07$ (b) mit 15 Vol.% CO_x . Keine Messungen über $230\text{ }^\circ\text{C}$ (b) aufgrund von verstärkt auftretenden Kondensationseffekten.

Die maximale Methan-Produktivität von $0,7 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$ ergibt sich ebenfalls bei $260 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ (Abb. 42a). Durch die ansteigende Temperatur nimmt für CZZ sowohl die Methan- als auch die Ethan-Produktivität zu. Mit Erhöhung des CO_2/CO_x -Verhältnisses auf $0,07$ nimmt die KW-Bildung stark ab. Für Temperaturen oberhalb von $230 \text{ }^\circ\text{C}$ sind bei einem CO_2/CO_x -Verhältnis von $0,07$ keine Messungen durchgeführt worden (Abb. 42b), da hier eine verstärkte Kondensation von Wasser und MeOH die Analyse der Produktkonzentrationen erschwerte.

Bei den gewählten Betriebsbedingungen zeigt CZZ gegenüber CZA_{Kom} eine verstärkte KW-Bildung. Die für CZZ gegenüber CZA_{Kom} höhere KW-Bildung ist vermutlich auf dessen generell höhere Produktivität in der MeOH-Synthese zurückzuführen, wie in Abb. 43 dargestellt.

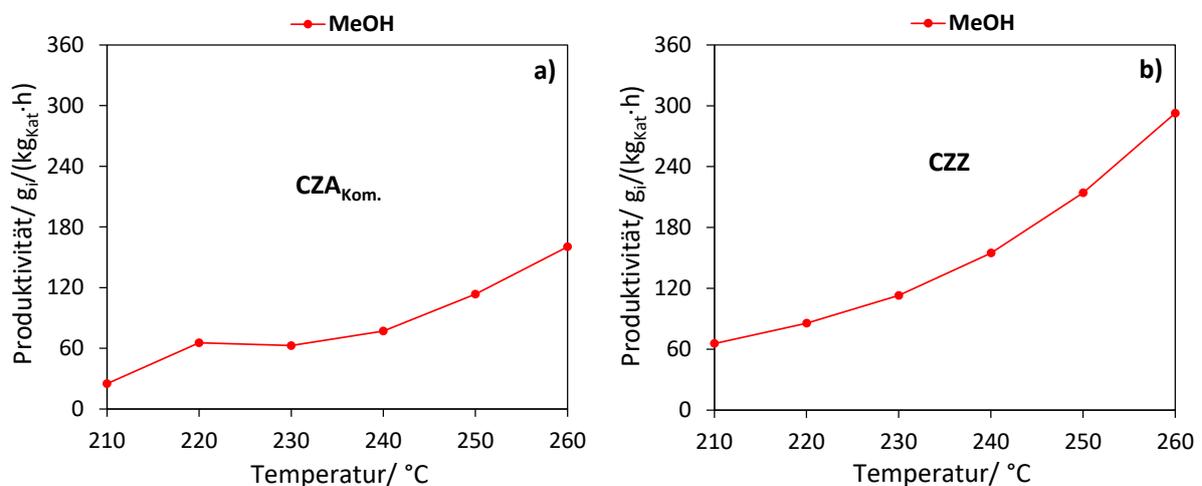
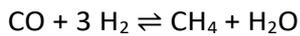


Abb. 43: MeOH-Produktivität in der MeOH-Synthese über CZA_{Kom} (a) und CZZ (b) unter Temperatur-Variation bei 50 bar, $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$, $36 \text{ l}_\text{N}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (a) bzw. $18 \text{ l}_\text{N}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (b) mit 15 Vol.% CO_x .

Die höhere MeOH-Produktivität lässt sich primär durch die größere spezifische Cu-Oberfläche des CZZ ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) im Vergleich zu CZA_{Kom} ($21 \text{ m}^2/\text{g}$) erklären. Da beide MeOH-Katalysatoren sehr ähnliche Cu/Zn-Verhältnisse und BET-Oberflächen aufweisen (vgl. Tab. 3 und Tab. 4), lässt sich die erhöhte KW-Bildung des CZZ vermutlich auf dessen größere spezifische Cu-Oberfläche zurückzuführen. Die höchsten Werte der Methan-Selektivität ergeben sich für CZA_{Kom} ($0,46 \text{ Vol.}\%$) und CZZ ($0,48 \text{ Vol.}\%$) bei jeweils $260 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$. Durch die auffällig ähnlichen Methan-Selektivitäten lässt sich vermuten, dass die KW-Bildung unabhängig vom Promotormaterial (Al_2O_3 bzw. ZrO_2) des untersuchten Cu/ZnO-Katalysators ist. Bereits geringe CO_2 -Anteile im Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,07$) bewirken einen deutlichen Rückgang der Bildung von Methan und Ethan unter Verwendung eines CZA- bzw. CZZ-Katalysators (Abb. 41b bzw. Abb. 42b). Untersuchungen zum Bildungsmechanismus oder systematische Experimente zur Bildung von KW's auf Cu-basierten Katalysatoren (ohne Fe- oder Ni-Promotierung) sind in der Literatur kaum vorhanden. Cordero-Lanzac et al.²⁰⁰ untersuchen allerdings die Methan-Bildung auf In/Co-Katalysatoren und führen im Zusammenhang der CO-Hydrierung die Bildung von Methan auf die Methan-Reformierung zurück (R7).

CH₄ Reformierung



$$\Delta H^\circ_{298 \text{ K}} = -206,2 \text{ kJ/mol} \quad (\text{R7})$$

Der Rückgang der Methan-Bildung mit zunehmendem CO₂-Anteil ließe sich demnach über das verstärkt gebildete Wasser bei erhöhtem CO₂-Anteil im Synthesegas (rWGS-Reaktion (R3)) erklären, sowie über eine konkurrierende Adsorption von CO₂. Neben der spezifischen Cu-Oberfläche könnte zudem das Cu/Zn-Verhältnis (Cu/Zn-Variation über MeOH-Katalysatoren aus Tab. 3) einen Einfluss auf die KW-Bildung haben (siehe Anhang, Abb. 86). So beobachten Fei et al.²⁰¹ durch eine Cu/(Cu+Zn+Mn) Variation Unterschiede in der KW-Bildung, ebenso wie Li et al.⁷¹, die Methan als primäres KW-Nebenprodukt bei der MeOH-Synthese für unterschiedlich kristalline Cu/Zn-Katalysatoren finden. Allerdings ist die in der Literatur verfügbare Datenlage nicht breit genug, um klare Abhängigkeiten zu definieren. Daher wären weitere systematische Untersuchungen des Einflusses des Cu/Zn-Verhältnisses in CZZ-Systemen notwendig, um entsprechende Rückschlüsse auf die KW-Bildung ziehen zu können.

Ergebnis-Zusammenfassung: MeOH-Katalysatoren

- Unter wechselnden CO₂/CO_x-Verhältnissen im Synthesegas lassen sich vor allem die CZZ-Katalysatoren aus der kontinuierlichen Co-Fällung als besonders aktiv identifizieren.
- Die Gesamt-MeOH-Produktivität von CZZ-Katalysatoren korreliert primär mit der spezifischen Cu-Oberfläche, wobei diese Korrelation vor allem für CO-reiche (CO₂/CO_x ≤ 0,2) Synthesegas-Zusammensetzungen deutlich wird.
- Die CZZ-Katalysatoren mit einem Cu/Zn-Verhältnis nahe 2 weisen über den gesamten CO₂/CO_x-Variationsbereich (CO₂/CO_x = 0 - 1) eine größere Aktivität auf als MeOH-Katalysatoren mit einem höherem Cu/Zn-Verhältnis.
- Im Vergleich zu einem kommerziellen CZA-Katalysator ermöglicht der CZZ-Katalysator eine um bis zu 97% höhere Gesamt-MeOH-Produktivität, was in erster Linie auf seine größere spezifischen Cu-Oberfläche zurückzuführen ist.
- Anhand von Langzeitexperimenten kann für CZZ-Katalysatoren aus verschiedenen Katalysator-Synthesemethoden gezeigt werden, dass die Langzeitstabilität der MeOH-Katalysatoren maßgeblich vom Zr-Gehalt abhängt.
- Unter wechselnden CO₂/CO_x-Verhältnissen, Temperaturen und GHSV wird für den CZZ-Katalysator nach mehr als 550 h ToS eine stabilisierte Gesamt-MeOH-Produktivität bei mehr als 70% der Anfangsaktivität festgestellt.

4.2 Dehydratisierungskomponenten

Die Rate der MeOH-Dehydratisierung in der direkten DME-Synthese ist maßgeblich von den Aciditäts-Charakteristika der Dehydratisierungskomponente abhängig.^{103, 125, 129-130, 162, 202} Bei der Auswahl geeigneter Dehydratisierungskomponenten für die direkte DME-Synthese ist ein Kompromiss zwischen Acidität und möglichst geringer Selektivität zu solchen KW/Oxygenaten erforderlich, die die Deaktivierung durch Porendiffusionshemmung oder Verkokung erhöhen.^{109, 203-205} Eine niedrige Acidität vermindert die MeOH-Dehydratisierung^{125, 130-131} und würde prozesstechnisch größere Rezyklierungsraten des unverbrauchten MeOH erfordern.

Die Variation des Si/Al-Verhältnisses innerhalb von H-MFI-Zeolithen wurde bereits für die MeOH-Dehydratisierung^{125, 130-131} bzw. die direkte DME-Synthese¹³⁰ untersucht. Die MeOH-Dehydratisierungs-Aktivität unterschiedlicher Zeolithe unter Variation des CO₂/CO_x-Verhältnisses wurde dahingegen noch nicht systematisch untersucht. Daher wird eine Auswahl von Dehydratisierungskomponenten bestimmt, welche bereits in der Literatur charakterisiert wurden (Tab. 5) und deren Dehydratisierungseigenschaften innerhalb der direkten DME-Synthese bekannt sind. Ziel der nachfolgenden Versuchsreihen ist es, in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen grundlegende Kriterien für Dehydratations-Katalysatoren bei der direkten DME-Synthese zu bestimmen.

4.2.1 Dehydratisierungskomponenten unter variablem CO₂/CO-Synthesegas

MeOH- und DME-Selektivität

Die MeOH-Dehydratisierungseigenschaften der Dehydratisierungskomponenten H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ -Al₂O₃ sind in Abb. 44 hinsichtlich DME- und MeOH-Selektivität (unverbrauchtes MeOH) in Abhängigkeit des CO₂/CO_x-Verhältnisses im Synthesegas dargestellt. Die Nebenproduktbildung zu anderen KW wird in Kapitel 4.2.3 (H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90 und γ -Al₂O₃) bzw. 4.2.4 (H-FER 20) beschrieben.

Wird die bisherige Kohlenstoff-basierte Selektivität (Abb. 44a) zum Vergleich der Dehydratisierungskomponenten herangezogen, konvergieren die DME- und MeOH-Selektivitäten in den CO₂/CO_x-Randbereichen verstärkt aufgrund der dort steigenden CO- bzw. CO₂-Selektivitäten (vgl. Abb. 39). Durch die Kohlenstoff-basierte Selektivität wird daher eine Unterscheidung der MeOH-Dehydratisierungseigenschaften erschwert.

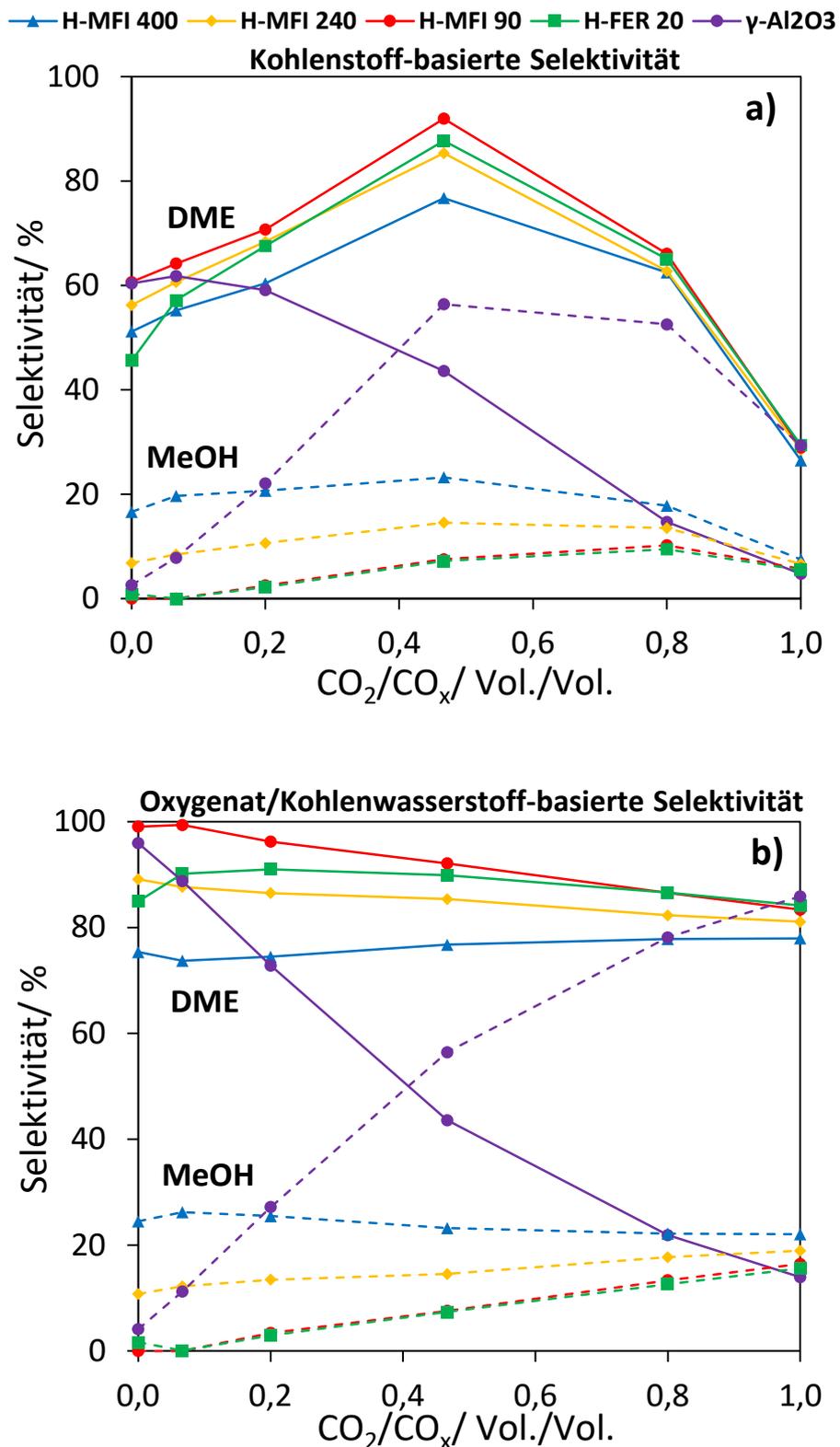


Abb. 44: DME- und MeOH-Selektivität unter Variation des CO₂/CO_x-Verhältnisses für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ-Al₂O₃ bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO_x und 36 l_N/(g·h), a) Kohlenstoff-Selektivität b) Oxygenat/KW-Selektivität.

In diesem Kapitel wird daher lediglich die Oxygenat- und KW-Bildung (Gl. 5) betrachtet (Abb. 44b), wodurch sich die Dehydratisierungs-Eigenschaften der Dehydratisierungskomponenten deutlicher unterscheiden und bewerten lassen.

Unter dem Einsatz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird für niedrige CO_2 -Anteile im Synthesegas ein hoher Anteil des MeOH dehydratisiert wodurch eine DME-Selektivität von bis zu 95,9% erzielt wird ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$). Mit ansteigendem CO_2/CO_x -Verhältnis fällt jedoch die DME-Selektivität stark ab und in Folge dessen steigt der Anteil des unverbrauchten MeOH. So ist bei einem CO_2/CO_x -Verhältnis von 0,47 die DME-Selektivität unter Verwendung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ noch bei 43,6% und für puren CO_2 als Kohlenstoffquelle im Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 1,0$) wird lediglich noch 13,9% des umgesetzten Kohlenstoffs zu DME dehydratisiert. Diese Charakteristik bestätigt Literatur-Beobachtungen^{56, 161} unter CO_2/CO_x -Variation mit CZA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. CZZ/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bei denen ebenfalls eine starke Abnahme der Dehydratisierungs-Leistung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit sukzessiv steigendem CO_2 -Anteil im Synthesegas gemessen werden. Ähnliche Resultate werden von Aguayo et al.⁴⁸ mittels CZA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erzielt: Ausgehend von CO und CO_2 als jeweilige C-Quelle im Synthesegas wird eine teilweise mehr als fünffach geringere DME-Bildung beobachtet, sobald CO_2 anstelle von CO verwendet wird. Frusteri et al.¹⁰⁵ und Catizzone et al.¹³² erklären die schlechte Eignung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei großen CO_2 -Anteilen im Synthesegas mit der verstärkten Hydrophilie von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, wodurch bei höheren Wasser-Konzentrationen die aktiven Zentren blockiert werden.^{105, 154, 206}

Wenn die MeOH-Dehydratisierung auf einer festen Säurekomponente mit weniger Lewis-Säure-Stellen stattfindet (bekannt für die Adsorption von Wasser) wie FER^{56, 105}, H-ZSM-5^{199, 207-208} oder SAPO¹²⁰, kann eine hohe DME-Produktivität bzw. -Selektivität auch bei zunehmendem CO_2 -Gehalt im Synthesegas beibehalten werden. Unter den getesteten Dehydratisierungskomponenten wird zwischen $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0 - 0,47$ mittels H-MFI 90 die höchsten DME-Selektivitäten von 99,4% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$) bzw. 92,1% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,47$) erzielt. Bei einer weiteren Zunahme des CO_2/CO_x -Verhältnisses auf 0,8 übersteigt die DME-Selektivität von H-FER 20 (86,6%) die von H-MFI 90 (86,5%) leicht. Generell wird, unabhängig von der Synthesegas-Zusammensetzung, innerhalb der H-MFI-Reihe eine Abnahme der DME-Selektivität, einhergehend mit der Brønsted-Säurezentrendichte gefunden (siehe Tab. 5): So nimmt die Dehydratisierungs-Leistung innerhalb der H-MFI Reihe wie folgt ab: H-MFI 90 > H-MFI 240 > H-MFI 400 (Abb. 44). Dies entspricht der Reihenfolge der Brønsted-Acidität der jeweiligen Dehydratisierungskomponenten (Tab. 5). Dieser Zusammenhang bestätigt diverse Literaturbefunde, die einen Großteil der MeOH-Dehydratisierungsaktivität in zeolithischen Materialien der Brønsted-Säurestärke zuschreibt: Migliori et al.¹³¹ und Aboul-Fotouh et al.¹²⁵ innerhalb der MeOH-Dehydratisierung sowie García-Trenco et al.¹³⁰ für die direkte DME-Synthese.

Die sich annähernden DME-Selektivitäten der zeolithischen Katalysatoren mit zunehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis lassen sich teilweise durch die rückläufige KW-Bildung bei höheren CO_2 -Anteilen im Synthesegas erklären (siehe hierzu Kapitel 4.2.3 und 4.2.4). Der größere Faktor, der zur Annäherung der DME-Selektivitäten beiträgt, ist wahrscheinlich die zunehmende Inhibierung aller zeolithischen Katalysatoren durch die steigende Wasser-Produktivität bei höherem CO_2/CO_x -Verhältnis (verstärkte rWGS). Um dies zu überprüfen wird anschließend quantitativ zwischen Wasser-Produktivität aus MeOH-Dehydratisierung („MeOH-Dehydr. H_2O “)^a und rWGS („rWGS H_2O “) unterschieden.

Wasser-Produktivität

In Abb. 45a ist die Wasser-Produktivität der zuvor beschriebenen MeOH-Dehydratisierungskomponenten unter Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses dargestellt. Für niedrige CO_2/CO_x -Verhältnisse ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0 - 0,2$) wird die Wasser-Produktivität durch das aus der MeOH-Dehydratisierung entstehende Wasser dominiert und die WGS-Reaktion läuft bevorzugt ab (negative Werte „rWGS H_2O “).

Durch den Anstieg des CO_2/CO_x -Verhältnisses wird das produzierte Wasser zunehmend durch die rWGS-Reaktion (R3) bestimmt. Die unterschiedlichen Aziditäten der Dehydratisierungskomponenten haben somit einen abnehmenden Einfluss auf die Gesamt-Wasser-Produktivität (vgl. Abb. 45 a und b). Bei einem CO_2/CO_x -Verhältnis von 1,0 wird 90 - 92% der Gesamt-Wasser-Produktivität durch die rWGS-Reaktion bestimmt.

Die quantitative Unterscheidung zwischen „MeOH-Dehydr. H_2O “ und „rWGS H_2O “ untermauert somit die zuvor formulierte Vermutung, dass die sich annähernden DME-Selektivitäten der zeolithischen Komponenten (Abb. 44b) der verstärkt ablaufenden rWGS zuzuschreiben ist.

^aDie Stoffmenge des erzeugten H_2O (durch MeOH-Dehydratisierung) wird vereinfacht durch die gemessene äquivalente Stoffmenge DME berechnet.

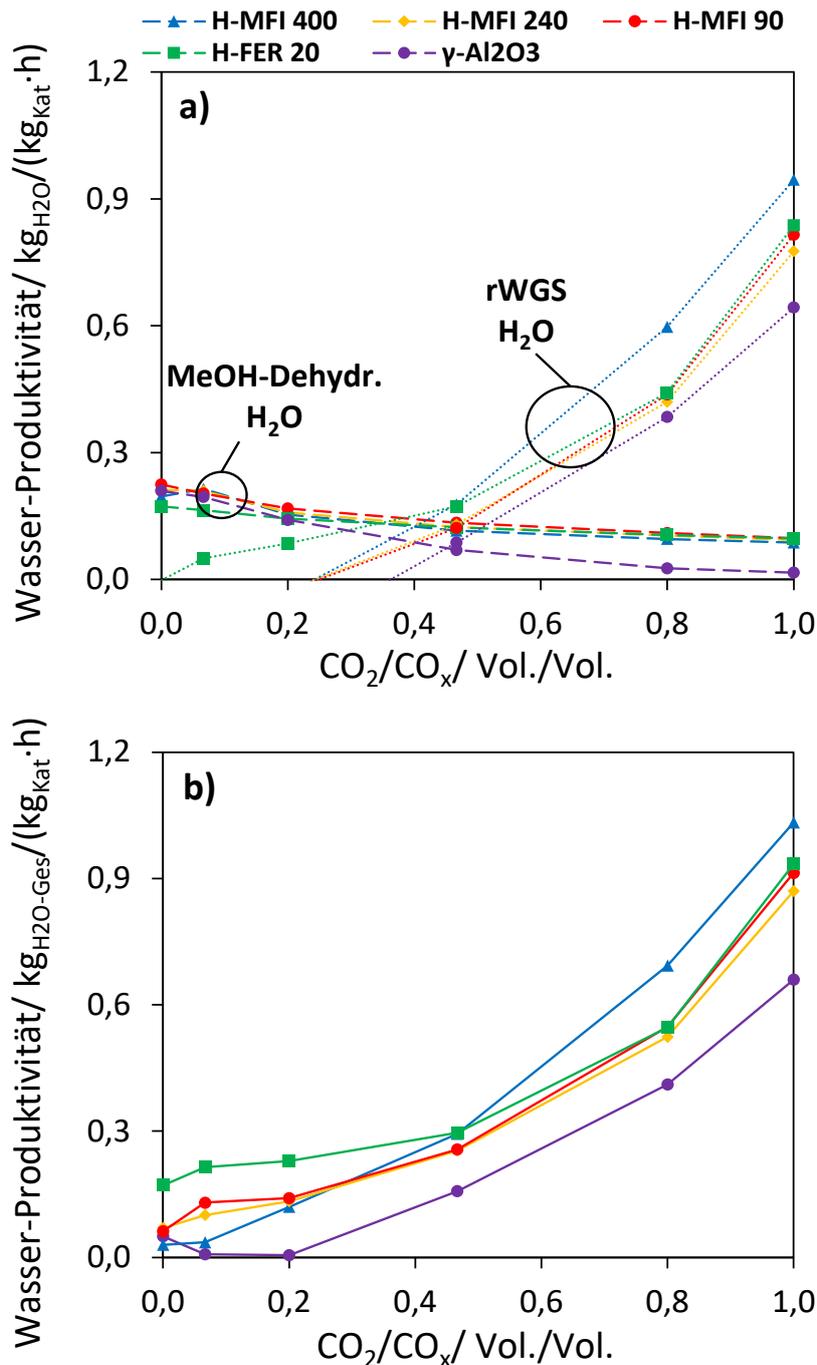


Abb. 45: Wasser-Produktivität aus der MeOH-Dehydratisierungs und rWGS-Reaktion (a) und die entsprechende Gesamt-Wasser-Produktivität (b) für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ -Al₂O₃ unter Variation des CO₂/CO_x-Verhältnisses bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO_x und 36 I_N/(g·h).

CO_x-Umsatz

Im Falle der nachfolgenden Reaktionsbedingungen (Abb. 46) besteht ein deutlicher Abstand zum thermodynamischen CO_x-GGW-Umsatz (siehe Anhang, Abb. 80). Da im Rahmen dieses Kapitels stets derselbe MeOH-Katalysator (CZZ-TVT-4.1) für die direkte DME-Synthese verwendet wird, sollte sich grundsätzlich ein ähnlicher CO_x-Umsatz einstellen, unabhängig von der Dehydratisierungskomponente. Für CO₂/CO_x-Verhältnisse unter 0,2 sind jedoch merkliche

Unterschiede im Verlauf des CO_x-Umsatzes zu erkennen (Abb. 46). So zeigt sich mittels CZZ-TVT-4.1/H-MFI 400 und CZZ-TVT-4.1/H-MFI 240 ein ausgeprägter Anstieg des CO_x-Umsatzes durch die Erhöhung des CO₂/CO_x-Verhältnisses von 0,0 auf 0,07. Die anderen Katalysator-Systeme zeigen hingegen einen flacheren Verlauf des CO_x-Umsatzes durch die leichte Erhöhung des CO₂/CO_x-Verhältnisses im Synthesegas. Diese Charakteristik kann durch die unterschiedliche Bildung von Wasser erklärt werden, die im CO-reichen (CO₂/CO_x ≤ 0,2) Synthesegas primär aufgrund der unterschiedlichen Dehydratisierungsleistung der Dehydratisierungskomponenten entsteht (vgl. Abb. 45a).

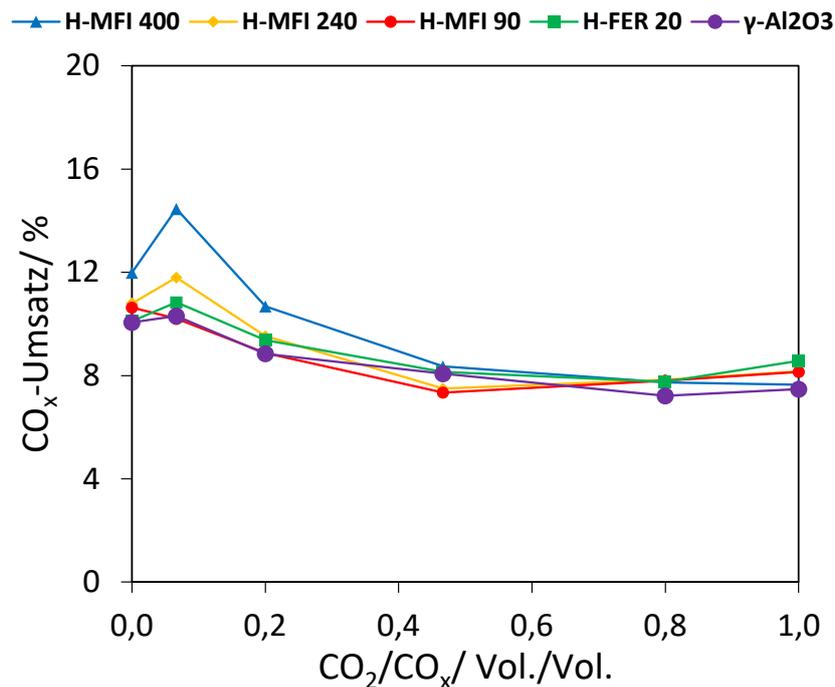


Abb. 46: CO_x-Umsatz unter Variation des CO₂/CO_x-Verhältnisses für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ-Al₂O₃ bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO_x und 36 l_N/(g·h).

Durch die verminderte MeOH-Dehydratisierungsaktivität von H-MFI 400 bzw. H-MFI 240 im Vgl. zu H-MFI 90 und H-FER 20 (vgl. Abb. 44) ist vor allem für größere CO-Anteile im Synthesegas die Wasser-Produktivität vermindert (Abb. 45b). Dies führt zur schwächeren Wasser-Inhibierung auf Cu⁰-Stellen bzw. Cu/ZnO-Kontaktflächen und ermöglicht dadurch leicht erhöhte CO_x-Umsätze im Falle von CZZ-TVT-4.1/H-MFI 400 und CZZ-TVT-4.1/H-MFI 240. Mit steigendem CO₂/CO_x-Verhältnis nimmt die Wasser-Produktivität durch die rWGS-Reaktion für alle untersuchten Katalysator-Systeme zu (vgl. Abb. 45a), wodurch der Einfluss der unterschiedlichen Wasser-Bildung der Dehydratisierungskomponenten vermindert wird und sich die Wasser-Inhibierung auf den CZZ-Katalysatoren angleicht. Als Folge nähern sich die CO_x-Umsätze für alle hier untersuchten Katalysator-Systeme an.

MeOH- und DME-Produktivität

In Abb. 47 ist die MeOH- und DME-Produktivität unter Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses für die zuvor untersuchten Dehydratisierungskomponenten abgebildet. Durch den größeren CO_x -Umsatz in CO-reichem Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \leq 0,2$) (vgl. Abb. 46) gleicht sich die verminderte DME-Selektivität von H-MFI 400 bzw. H-MFI 240 mit denen von H-MFI 90 und H-FER 20 (vgl. Abb. 44) zum Teil aus und führt bei geringen CO_2/CO_x -Verhältnissen (ca. 0,0 - 0,2) zu ähnlichen Werten der DME-Produktivität (Abb. 47).

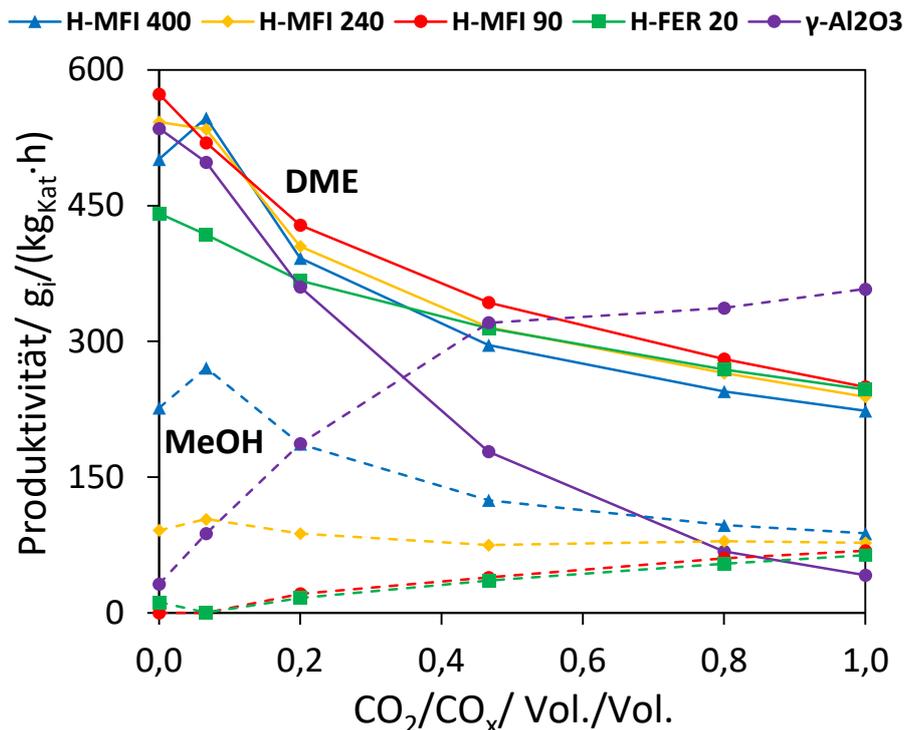


Abb. 47: DME- und MeOH Produktivität unter Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO_x und 36 l_N/(g·h).

Mit zunehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis fallen die DME-Produktivitäten von H-MFI 400 und H-MFI 240 unter die von H-MFI 90 und H-FER 20. Die Dehydratisierungskomponente H-FER 20 zeigt für die DME-Produktivität die geringste Abnahme über den CO_2/CO_x -Variationsbereich.

4.2.2 Langzeitstabilität von Dehydratisierungskomponenten unter Temperatur- und CO_2/CO_x -Variation

Die vier Dehydratisierungskomponenten mit der geringsten Abnahme der DME-Produktivität im variablen Synthesegas (CO_2/CO_x -Variation, siehe Abb. 47: H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90 und H-FER 20) wurden über eine ToS von 60 h hinsichtlich Langzeitstabilität untersucht. Hierbei wurde zwischen den Referenzpunkten jeweils eine Variation der Temperatur und des CO_2/CO_x -Verhältnisses

durchgeführt (vgl. Abb. 22 bei GHSV: 36 l_N/(g·h)), um den Einfluss variabler Betriebsparameter auf die Langzeitstabilität der Dehydratisierungskomponenten zu überprüfen.

Die initialen DME-Selektivitäten (ToS: 0 - 3 h) der vier getesteten Zeolithe liegen am Referenzpunkt in einem Bereich von 85 - 92%. Durch die linearen Trendlinien der DME-Selektivitäten (gestrichelte Linien) und deren Steigung wird ersichtlich, dass sich die DME-Selektivitäten mit zunehmender ToS unterschiedlich entwickeln. Innerhalb der H-MFI-Reihe ist mittels H-MFI 90 der größte Rückgang der DME-Selektivität zu beobachten (-13,47%/100h), gefolgt von H-MFI 240 (-11,61%/100h) und H-MFI 400 (-5,21%/100h). Diese Abnahme korreliert mit der Brønsted-Säurezentrendichte (Vgl. Tab. 5), wodurch sich im Ergebnis die DME-Selektivitäten für den in Abb. 48 gewählten Referenzpunkt mit ansteigender ToS annähern.

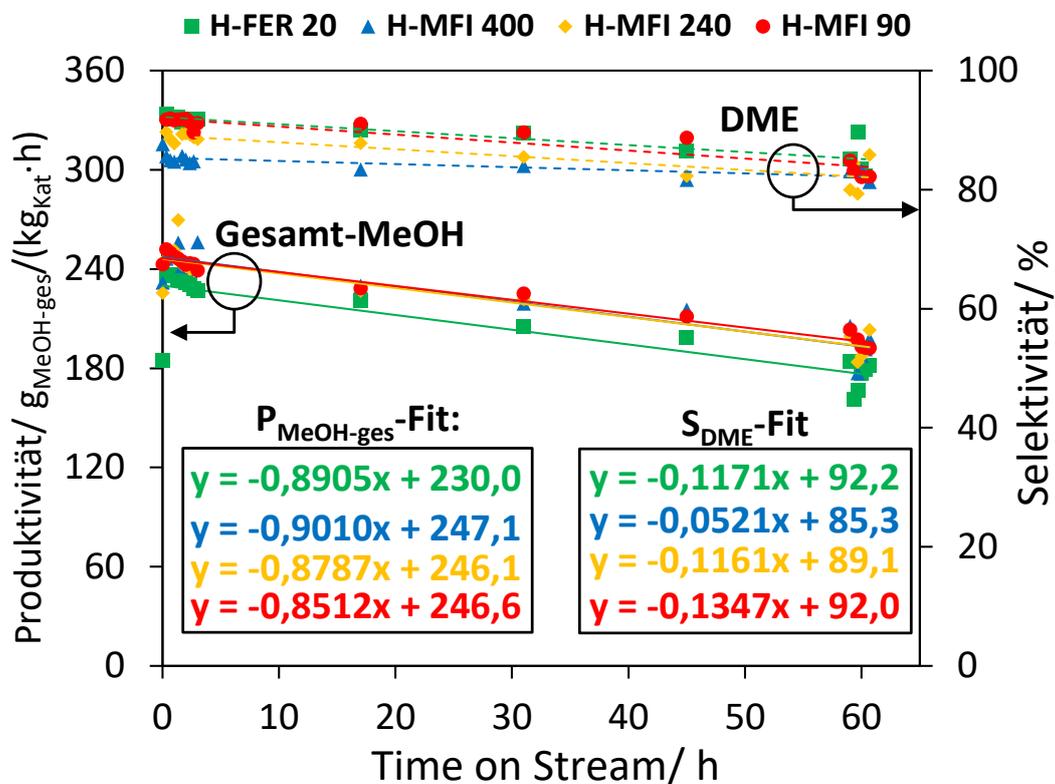


Abb. 48: Zeitlicher Verlauf der Gesamt-MeOH-Produktivität für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit Dehydratisierungskomponente: H-FER 20, H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ am Referenzpunkt: 230 °C, 50 bar, 18 l_N/(g·h), CO₂/CO_x = 0,8 und 15 Vol.% CO_x.

Eine verminderte MeOH-Dehydratisierungs-Aktivität mit zunehmender Brønsted-Säurezentrendichte wurde u.a. von Schmidt et al.¹⁴⁸ festgestellt, wobei sie die Abnahme der MeOH-Dehydratisierungs-Aktivität mit verstärkter Koks-Bildung in Zusammenhang bringen. Die hier vorgestellten Befunde zur Abnahme der DME-Selektivität scheinen einen analogen Zusammenhang abzubilden. So ergibt sich für H-MFI 90 mit einer Acidität von 0,35 mmol NH₃/g_{Kat} die größte DME-Selektivitätsabnahme, gefolgt von H-MFI 240 (0,16 mmol NH₃/g_{Kat}) und H-MFI 400 (0,13 mmol NH₃/g_{Kat}) mit der geringsten DME-

Selektivitätsabnahme unter den eingesetzten Zeolithen (Tab. 5). Die Brønsted-Säurezentrendichte von H-FER 20 hingegen liegt mit $0,39 \text{ mmol NH}_3/\text{g}_{\text{Kat}}$ noch über der von H-MFI 90, jedoch ist die DME-Selektivitätsabnahme ($-11,71 \text{ \%}/100\text{h}$) im Vergleich geringer. Die DME-Selektivitätsabnahme von H-FER 20 liegt nahe an der von H-MFI 240, obwohl die Brønsted-Säurezentrendichte von H-FER 20 um das 2,4-fache höher ist als die des H-MFI 240. Hierfür sind wahrscheinlich strukturelle Unterschiede in der Zeolith-Struktur ursächlich. U.a. Catizzone et al.¹⁵¹ und García-Trenco et al.¹⁵⁰ verdeutlichen, dass bei ähnlich aciden Zeolithen die Koks-Bildung und in Folge deren Langzeitstabilität vor allem von der jeweiligen Zeolith-Struktur abhängt (siehe Abb. 19b und Abb. 20). Sowohl Catizzone et al. als auch García-Trenco et al. postulieren, dass das kleinporige 2-D Kanalsystem von FER-Zeolithen die Ausbildung von großen zyklischen und aromatischen Koks vorläufern vermindert, einhergehend mit einer verbesserten Langzeitstabilität.

Die Abnahme der Gesamt-MeOH-Produktivität in Abb. 48 wird durch die rückläufige DME-Selektivität kaum beeinflusst. Dies lässt sich durch die Wahl des Referenzpunktes erklären, an dem sich CO_x -Umsätze einstellen (vgl. Abb. 46 bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$), die noch weit von GGW-nahen Reaktionsbedingungen der direkten DME-Synthese entfernt sind (siehe Abb. 80 im Anhang). Daher zeigen geringe Unterschiede in der DME-Selektivität und in Folge leichter MeOH-GGW-Verschiebungen kaum Einfluss auf die Kinetik der CO- und CO_2 -Hydrierung. Der Rückgang der Gesamt-MeOH-Produktivität wird demnach hauptsächlich durch die Deaktivierung der MeOH-Komponente CZZ-TVT-4.1 dominiert und der entsprechende Aktivitätsverlust primär durch Sintervorgänge⁷⁵ und ZnO-Kristallisation^{81, 90}.

Die Bildung von kurzkettigen KW-Spezies ($n_c < 3$) ist unter dem Einsatz der hier getesteten MeOH-Dehydratisierungskomponenten messbar und wird für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und die H-MFI-Reihe in Kapitel 4.2.3 und für H-FER 20 in Kapitel 4.2.4 diskutiert. Stofftransporthemmung und in Folge Aktivitäts-Abnahme durch gebildetes Ethan ($4,0 \text{ \AA}$) oder Propan ($4,3 \text{ \AA}$)²⁰⁹ sind allerdings auszuschließen, da die kinetischen Durchmesser in einem ähnlichen Größenbereich liegen wie die Edukte CO ($3,8 \text{ \AA}$)²⁰⁹ und CO_2 ($3,3 \text{ \AA}$)²¹⁰ bzw. MeOH ($3,6 \text{ \AA}$)²¹⁰ und DME ($4,3 - 5,0 \text{ \AA}$)²¹¹.

Durch die hohe DME-Selektivität (Abb. 44) und DME-Produktivität (Abb. 47) zwischen $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,2 - 1,0$ sowie einer guten Langzeitstabilität unter wechselnden Feed- und Temperaturbedingungen (Abb. 48) empfiehlt sich vor allem H-FER 20 als geeignete Dehydratisierungskomponente für die direkte DME-Synthese aus variablem CO/CO_2 -Synthesegas-Zusammensetzungen.

4.2.3 Kohlenwasserstoff-Bildung auf H-MFI und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden Katalysatormischungen, bestehend aus CZZ-TVT-4.1 mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. unterschiedlichen H-MFI-Zeolithen ($\text{Si}/\text{Al} = 400, 240$ bzw. 90) eingesetzt und

hinsichtlich der der KW-Bildung bei erhöhter Temperatur (250 °C) und für zwei CO₂/CO_x-Verhältnisse (0,0 bzw. 0,2) getestet (Abb. 49). Auf die KW-Bildung innerhalb des CZZ/H-FER 20-Systems in Abhängigkeit von Temperatur, CO₂-Anteil im Synthesegas und GHSV wird in Kapitel 4.2.4 eingegangen.

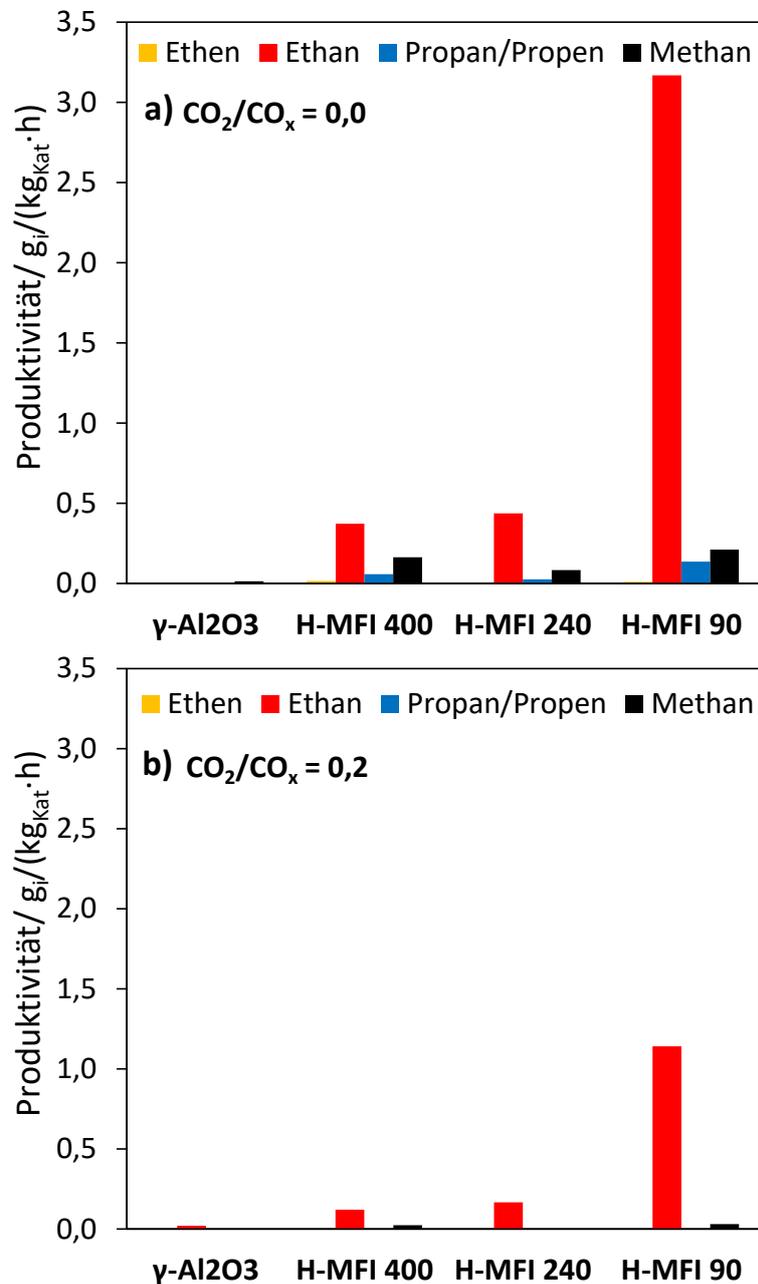


Abb. 49: KW-Bildung in der direkten DME-Synthese mit CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit γ-Al₂O₃, H-MFI 400, H-MFI 240 und H-MFI 90 für CO₂/CO_x = 0,0 (a) bzw. 0,2 (b) bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO_x und 36 l_N/(g·h).

Abb. 49 verdeutlicht, dass bei den verwendeten Dehydratisierungskomponenten die Ausbildung von Ethan mit bis zu 3,17 g/(kg_{kat}·h) (H-MFI 90@ CO₂/CO_x = 0,0) bzw. 1,14 g/(kg_{kat}·h) (H-MFI 90@ CO₂/CO_x = 0,2) im Vergleich zur Bildung anderer KW am höchsten ausfällt. Unter dem Einsatz von γ-Al₂O₃ werden praktisch keine KW gebildet. Höhere KW (n_c > 3) werden bei keinem der Katalysator-Systeme gemessen. Für die H-MFI-Komponenten ist ein Anstieg der Ethan-Bildung nach der

Reihenfolge H-MFI 90 > H-MFI 240 > H-MFI 400 zu erkennen. Für einen geringen Anstieg des CO_2/CO_x -Verhältnisses von 0,0 auf 0,2 nimmt die KW-Bildung für alle getesteten H-MFI-Komponenten deutlich ab (Vgl. Abb. 49a und b). Durch die Erhöhung des CO_2 -Gehalts im Synthesegas kann die rWGS-Reaktion (R3) verstärkt ablaufen, wodurch zusätzlich zur MeOH-Dehydratisierung Wasser gebildet wird. Dies bestätigt u.a. die Beobachtungen von Kim et al.¹⁵⁵ und An et al.¹³⁸, die berichten dass durch die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsmedium die KW-Bildung abnimmt.

Innerhalb der gemessenen Dehydratisierungskomponenten hängt die Ethan-Bildung offenbar von der Acidität der Dehydratisierungskomponenten ab (Vgl. Tab. 5). Dies deckt sich mit den Resultaten von Jiang et al.¹⁴⁰ und Hassanpour et al.¹⁴⁷ wonach mit ansteigender Acidität von Zeolithen (abnehmendem Si/Al-Verhältnis) verstärkt KW gebildet werden (vgl. Abb. 18). Die in Abb. 49 ermittelte KW-Bildung folgt ebenfalls dem Si/Al-Verhältnis der getesteten H-MFI-Zeolithe, jeweils einhergehend mit einer geringen Methan- und Propan/Propen-Bildung. Die Methan- und Propan/Propen-Bildung scheint nicht von der Acidität der Dehydratisierungskomponenten abzuhängen.

4.2.4 Kohlenwasserstoff-Bildung auf Cu/ZnO/FER-Systemen

In Abb. 50 ist die Produktivität von Methan und Ethan als Funktion des CO_2/CO_x -Verhältnisses für vier verschiedene MeOH-Katalysatoren auf Cu/ZnO-Basis (CZZ-TVT-3.1, CZZ-TVT-2.1, CZZ53 und CZA_{Kom}) dargestellt, jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20. Die Ethan- und Ethen-Konzentrationen können über den eingesetzten GC (Kapitel 3.4.5) getrennt voneinander bestimmt werden. Da die hier ermittelten Ethan-Konzentrationen die von Ethen um den Faktor 50 - 100 übersteigt, werden die Ethan- und Ethen-Produktivitäten nachfolgend kumuliert betrachtet und als Ethan-Produktivität bezeichnet. Die Propan- und Propen-Konzentrationen bewegen sich für alle vier Katalysator-Systeme im Bereich der unteren Detektionsgrenze des eingesetzten GC (Kapitel 3.4.5) und werden daher nicht abgebildet.

Die Verläufe der KW-Bildung in Abb. 50 gleichen sich grundsätzlich für die vier getesteten Katalysatorsysteme. Die mutmaßlich durch H-FER 20 erzeugte Ethan-Produktivität liegt für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ ca. um den Faktor 3 über der maximal erzielte Ethan-Produktivität der H-MFI-Reihe (vgl. H-MFI 90, Abb. 49), was vermutlich durch die höhere Acidität von H-FER 20 zu erklären ist (Tab. 5). Durch das CZZ/H-FER 20- bzw. CZA/H-FER 20-System wird durch die Erhöhung des CO_2/CO_x -Verhältnisses von 0,0 auf 0,2 die Ethan-Produktivität bereits um den Faktor 3 - 4 verringert (Abb. 50). Durch eine weitere Zunahme des CO_2/CO_x -Verhältnisses nimmt die Ethan-Produktivität kontinuierlich ab und fällt für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 1$ bei den vier getesteten Katalysatorsystemen auf nahezu $0 \text{ g}/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$.

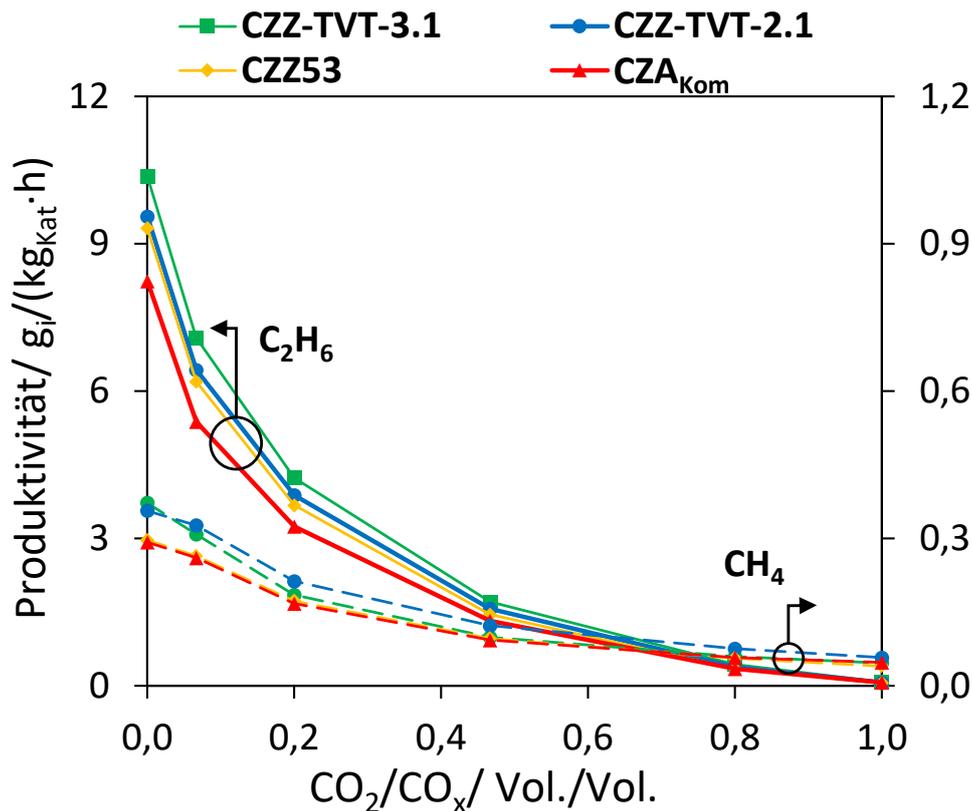


Abb. 50: Ethan und Methan-Produktivität in der direkten DME-Synthese in Abhängigkeit des CO₂/CO_x-Verhältnisses für CZZ-TVT-3.1, CZZ-TVT-2.1, CZZ53 und CZA_{Kom} jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20 bei 50 bar, 250 °C, 36 l_N/(g·h) und 15 Vol.% CO_x.

Die Methan-Produktivität ist für CO₂/CO_x = 0 bedeutend niedriger als die Ethan-Produktivität (Faktor 27-31). Durch das steigende CO₂/CO_x-Verhältnis nimmt die Methan-Bildung allerdings nicht im selben Maße ab wie die Ethan-Bildung und so ist das Ethan/Methan-Produktivitäts-Verhältnis für CO₂/CO_x = 0,47 bei 14 - 19 und für CO₂/CO_x = 1,0 bei 1,5 - 1,9. Dies deutet darauf hin, dass die Methan-Bildung über einen alternativen Mechanismus gebildet wird, der im geringeren Maße durch die erhöhten CO₂-Anteile im Synthesegas beeinflusst wird. Kim et al.¹⁵⁵ berichten für die MeOH-Dehydratisierung, dass durch die Wasser-Zugabe im Feed die DME-Selektivität von H-ZSM-5 Zeolithen durch unterdrückt KW-Bildung auf teilweise über 99% erhöht werden kann.

In Abb. 51 ist der Temperatureinfluss auf die KW-Bildung der zuvor untersuchten Katalysator-Systeme für unterschiedliche CO₂/CO_x-Verhältnisse aufgetragen. Für die Katalysator-Systeme CZA_{Kom}/H-FER 20 und CZZ-TVT-2.1/H-FER 20 wurden innerhalb des Katalysator-Screenings (siehe Tab. 3) Messplanbedingt nur drei Temperaturen vermessen (210, 230 und 250 °C). Die Katalysator-Systeme CZZ-TVT-3.1/H-FER 20 und CZZ53/H-FER 20 wurden jeweils bei fünf Temperaturen (210 - 250 °C) vermessen.

Die Variation der Temperatur zeigt erwartungsgemäß eine Zunahme der KW-Produktivität durch Temperaturanstieg, typisch für diverse Zeolithe.^{125, 135-136} Die Ethan- und Methan-Produktivität nimmt mit zunehmendem CO₂-Anteil im Synthesegas ab (siehe auch Abb. 50). Für niedrige Temperaturen ist

kaum/keine Methan-Bildung messbar. Der zuvor genannte Zusammenhang von zunehmenden Methan/Ethan-Verhältnis durch ein steigendes CO_2/CO_x -Verhältnis (Abb. 50) ist in Abb. 51 (a - d) ebenfalls wieder erkennbar. Um das Verhältnis der Methan/Ethan-Bildung einheitlich ablesen zu können, ist Achseneinteilungen in Abb. 51a - d stets im Ethan/Methan-Verhältnis von 10:1 dargestellt.

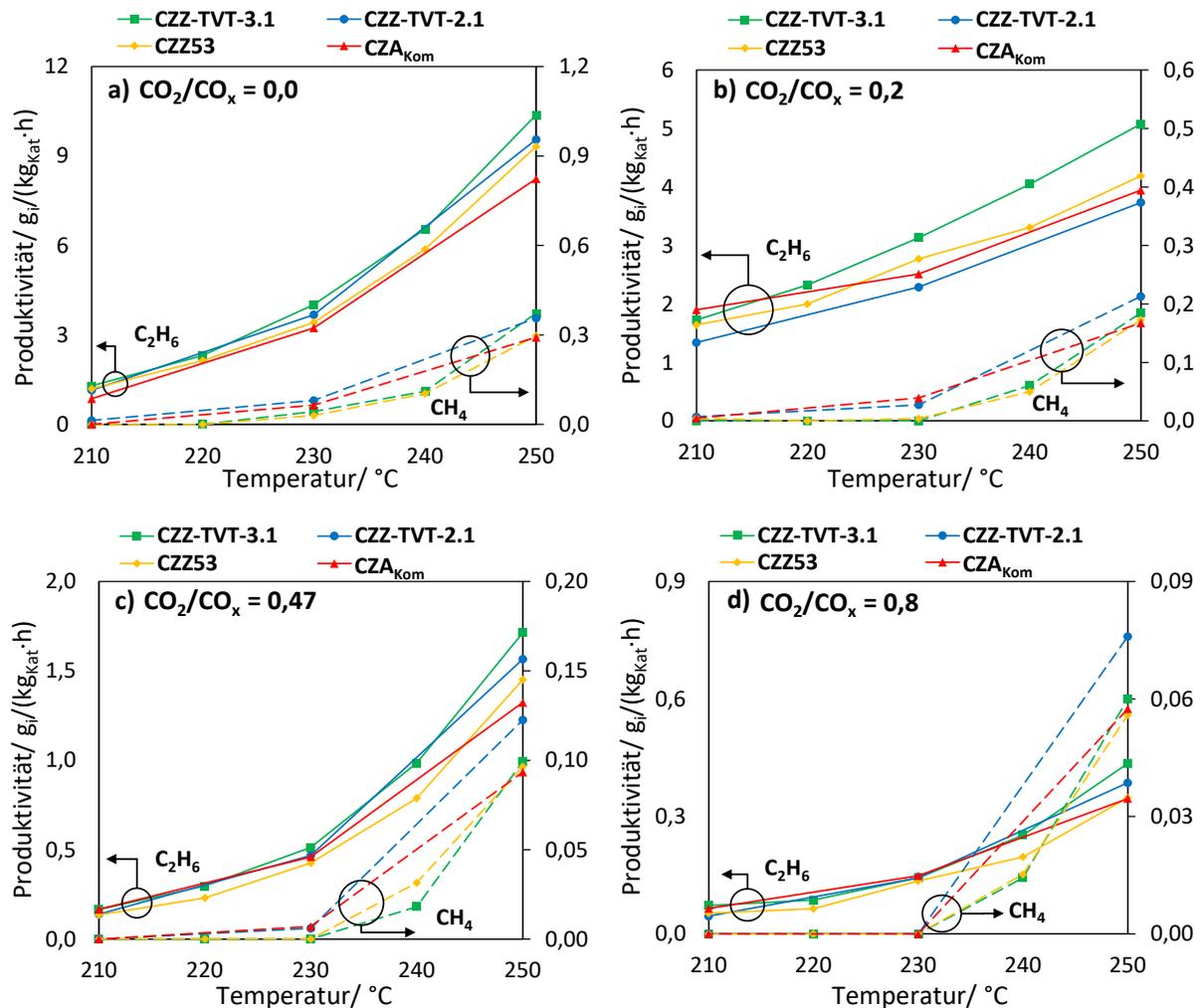


Abb. 51: Ethan und Methan-Produktivität in der direkten DME-Synthese in Abhängigkeit von Temperatur und CO_2/CO_x -Verhältnis: $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ (a), $0,2$ (b), $0,47$ (c) und $0,8$ (d) für CZZ-TVT-3.1, CZZ-TVT-2.1, CZZ53 und CZA_{Kom} jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20 bei 50 bar, 210 - 250 $^\circ\text{C}$, 36 $\text{l}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ und 15 Vol.% CO_x .

Mit zunehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis und steigender Temperatur nähert sich die Methan-Produktivität der von Ethan an. So ergibt sich für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$ und 230 $^\circ\text{C}$ eine 50 bis 93-fach höhere Ethan-Produktivität im Vgl. zu Methan, bei einem CO_2/CO_x -Verhältnis von 0,8 und 250 $^\circ\text{C}$ ist die Ethan-Produktivität hingegen nur noch um das 5 bis 7-fache höher als die Methan-Produktivität. Die unterschiedlichen Bildungs-Verhältnisse von Ethan/Methan verstärken die Evidenz über unterschiedliche Bildungsmechanismen für Ethan und Methan in der direkten DME-Synthese.

Ein weiteres Indiz darauf, dass Ethan und Methan in der direkten DME-Synthese (teilweise) über verschiedene Bildungsmechanismen entstehen, ist die unterschiedliche GHSV-Abhängigkeit der Selektivitäten (Abb. 52). Die Ethan-Selektivität weist ein weitgehend unabhängiges Verweilzeit-Verhalten (Abb. 52a) auf, was für eine schnelle Ethan-Bildung im CZZ/FER-System spricht.

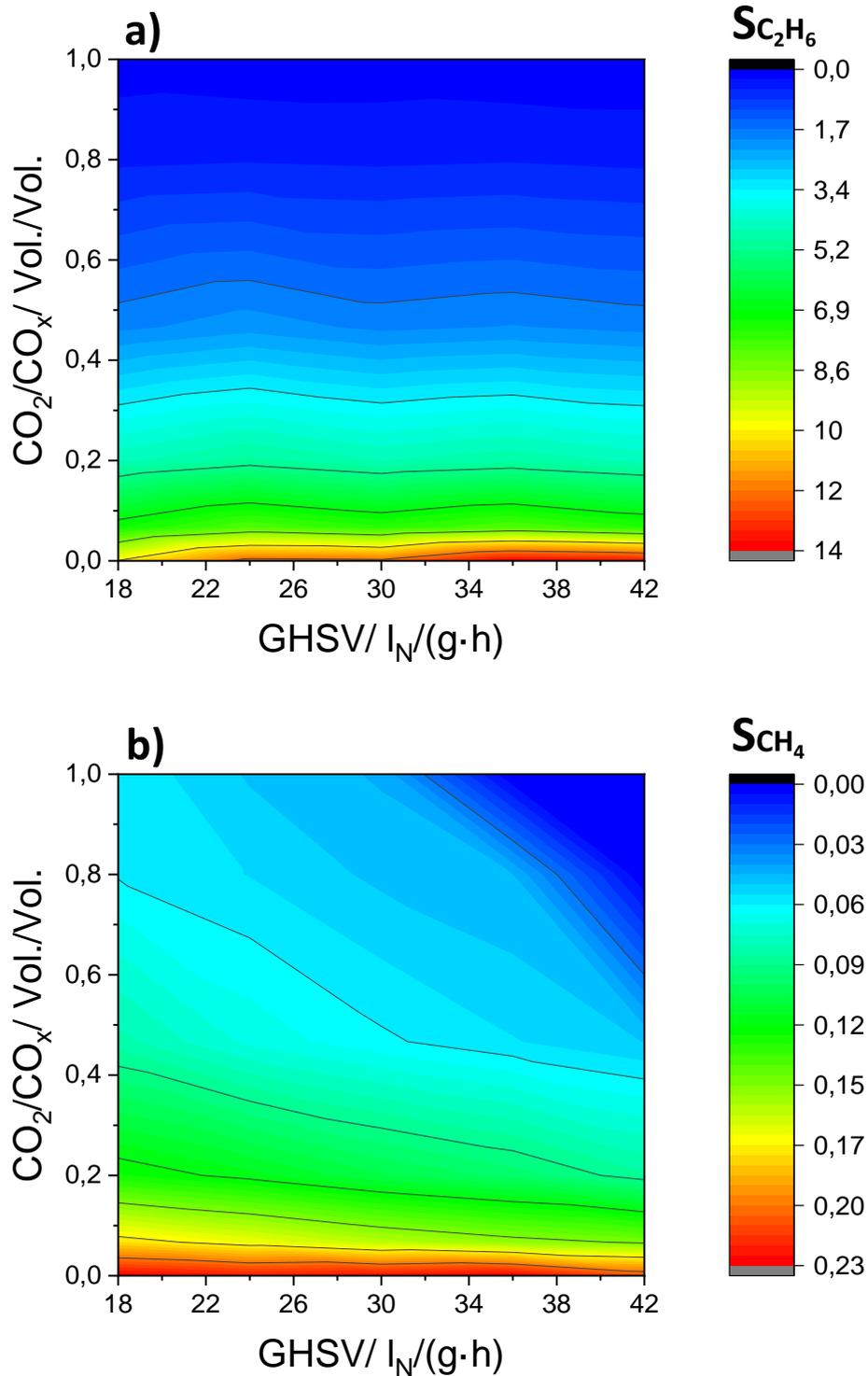


Abb. 52: Ethan- und Methan-Selektivität in der direkten DME-Synthese (Ethan: a, Methan: b) in Abhängigkeit von GHSV und CO_2/CO_x -Verhältnis für CZZ-TV2-2.1, 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20 bei 50 bar, 250 °C, 36 I_N /(g·h) und 15 Vol.% CO_x .

Die Ethan-Selektivität ist mit verlängerter Verweilzeit (36 bis 18 l_N/(g·h)) sogar leicht rückläufig, was auf eine Abreaktion des Ethans mit zunehmender Reaktorlänge hindeutet. Die Methan-Selektivität hingegen zeigt eine erkennbare GHSV-Abhängigkeit, mit einer Zunahme der Methan-Selektivität bei verlängerter Verweilzeit (Abb. 52b).

Vergleicht man die Methan-Produktivität innerhalb der direkten DME-Synthese über das CZA_{Kom}/H-FER 20 System (Abb. 51a, P_{CH₄} = 0,29 g/(g_{Kat}·h)) mit der Methan-Produktivität innerhalb der MeOH-Synthese über CZA_{Kom} (Abb. 41a, P_{CH₄} = 0,22 g/(g_{Kat}·h)) - für jeweils 250 °C und CO₂/CO_x = 0 - ergibt sich ein Anteil der Methan-Bildung innerhalb der MeOH-Synthese von 76%. Demnach scheint ein Großteil der Methan-Bildung über CZA_{Kom} abzulaufen. Die Ethan-Bildung über CZA_{Kom} (P_{C₂H₆} = 0,04 g/(g_{Kat}·h)) nimmt bei ansonsten selben Reaktionsbedingungen einen deutlich geringeren Anteil von 0,5% gegenüber der Ethan-Bildung ein, die innerhalb der direkten DME-Synthese entsteht (CZA_{Kom}/H-FER 20: P_{C₂H₆} = 8,2 g/(g_{Kat}·h)) (siehe Abb. 51a).

Die Hinweise bzgl. unterschiedlicher Bildungsmechanismen von Methan und Ethan im Dehydratisierungskomponenten-Screening (Kapitel 4.2.3), der GHSV-Variation (Abb. 52) und der Verhältnisse der KW-Bildung in der MeOH-Synthese im Vergleich zur direkten DME-Synthese (s.o.) lassen darauf schließen, dass ein Großteil der Methan-Bildung in der direkten DME-Synthese über den Cu/ZnO-basierten Katalysator entsteht. Die Methan-Bildung korreliert dabei mit der spezifischen Cu-Oberfläche des Cu/ZnO-Katalysators (Kapitel 4.1.6). Dagegen korreliert die Ethan-Bildung mit der Acidität der Dehydratisierungskomponente. Generell lässt sich festhalten, dass für eine möglichst KW-freie direkte DME-Synthese mit H-FER 20 als Dehydratisierungskomponente bei erhöhtem CO₂-Anteil (CO₂/CO_x > 0,47) und moderaten Temperaturen von unter 230 °C zu operieren ist.

Ergebnis-Zusammenfassung: Dehydratisierungskomponenten

- Die Zeolithe H-MFI (Si/Al = 400, 240, 90) und H-FER 20 ermöglichen im Vergleich zu γ-Al₂O₃ eine hohe DME-Selektivität und -Produktivität auch bei höheren CO₂-Anteilen (CO₂/CO_x > 0,2) im Synthesegas.
- Bei wechselnden CO₂/CO Verhältnissen im Synthesegas zeigt die Dehydratisierungskomponente H-FER 20 im Vergleich zu einem ähnlich Brønsted-aciden Material (H-MFI 90) eine verbesserte Langzeitstabilität.
- Unter dem Einsatz von H-FER 20 wird in CO-reichem Synthesegas eine erhöhte Kohlenwasserstoff-Bildung festgestellt (primär Ethan, mit einer Selektivität bis zu 10 Vol.% bei 50 bar, 250 °C und CO₂/CO_x = 0). Diese Nebenproduktbildung nimmt allerdings mit zunehmendem CO₂/CO_x-Verhältnis stark ab.

4.3 CZZ/FER-Katalysatorbett-Optimierung

Die Kombination der vielversprechendsten Katalysatortypen für die MeOH-Synthese (CZZ-Katalysator aus KF: TVT-CZZ-16112020) und die MeOH-Dehydratisierung (H-FER 20) wurden ausgewählt, um eine Optimierung des Katalysatorbetts im Hinblick auf die Anteile der beiden aktiven Komponenten durchzuführen. Der MeOH-Katalysator TVT-CZZ-16112020 (Tab. 4) wird nachfolgend als „CZZ“ und die Dehydratisierungskomponente H-FER 20 als „FER“ bezeichnet. Für die Optimierung des CZZ/FER-Katalysatorbetts wurden fünf verschiedene CZZ/FER-Zusammensetzungen in einem breiten Temperatur- und CO₂/CO_x-Bereich experimentell untersucht (siehe Tab. 11 und Tab. 12). Die ermittelten Kinetik-Daten wurden für die Parametrisierung und Validierung des formalkinetischen Modells (Kapitel 3.8) verwendet, welches zum Ziel hatte, das optimale CZZ/H-FER 20 Verhältnis zu bestimmen.

4.3.1 CZZ/FER-Variation: Modell-Validierung

Das in Kapitel 3.6.6 vorgestellte Formalkinetik-Modell wird nachfolgend validiert und bewertet. Die Parameter-Auswahl mit der besten Anpassung und dem jeweiligen Konfidenzintervall (KI) ist in Tab. 14 dargestellt, wobei alle acht Parameter statistisch signifikant sind.

Tab. 14: Parameter-Fitting innerhalb des Trainingssets.

	k_{0,CO_2}	$k_{0,rWGS}$	$k_{0,DME}$	E_{A,CO_2}	$E_{A,rWGS}$	K_1	K_2	K_3
	[-]	[-]	[-]	kJ/mol	kJ/mol	bar ^{-1,5}	bar ^{-0,5}	bar ⁻¹
Best-Fit	9,57	26,23	3,08	75,53	119,71	0,38	8,28	52,92
KI ±	0,44	2,43	0,54	2,29	9,44	0,14	0,90	30,14

Die statistische Auswertung des gewählten Parametersatzes ist in Tab. 15 dargestellt, mit einem χ^2 aller Kinetik-Daten von 3,406 für das beste Parameter-Fitting (Tab. 14) und einem $KV_{(5)}$ von 3,439. Der KV_5 liegt nahe am besten χ^2 , was darauf hindeutet, dass das Modell Experimente außerhalb des Trainingssets mit adäquater Genauigkeit simulieren kann.

Die MSE- und ME-Werte aller optimierten Spezies sind signifikant niedrig, wobei für MeOH und DME mittlere Fehler von nur 7% bzw. 5% entstehen (Tab. 15). Die MSE- und ME-Werte des Trainings- und des Validierungssatzes liegen signifikant nahe beieinander, was ebenfalls auf die gute Vorhersagequalität des Modells außerhalb des Trainingsbereichs hinweist.

Tab. 15: Statistische Evaluierung des besten Parametersets.

Statistik	Alle Daten	Training	Validierung
χ^2	3,406	2,954	0,452
MSE - CO	5,02E-04	4,81E-04	5,87E-04
MSE - CO ₂	4,57E-04	3,80E-04	7,64E-04
MSE - MeOH	8,89E-03	9,78E-03	5,33E-03
MSE - DME	4,34E-03	4,74E-03	2,74E-03
ME - CO	0,0154	0,0149	0,0171
ME - CO ₂	0,0144	0,0130	0,0199
ME - MeOH	0,0689	0,0726	0,0541
ME - DME	0,0502	0,0527	0,0404

In Abb. 53 sind die Paritätsdiagramme für alle kohlenstoffhaltigen Spezies, sowie H₂ und H₂O aufgetragen. Die simulierten Daten sind über das Parameterset aus Tab. 14 berechnet.

Die simulierten Konzentrationen liegen zum großen Teil innerhalb der $\pm 10\%$ -Toleranzlinien. So liegen alle simulierten CO-, CO₂- und H₂-Konzentrationen im $\pm 10\%$ Toleranzbereich. Für MeOH liegen 74% und für DME 87% aller simulierten Konzentrationen im $\pm 10\%$ Toleranzbereich. Im Paritätsplot von H₂O ergibt sich eine leicht erhöhte Streuung. Mit 86% der H₂O-Konzentrationen innerhalb des $\pm 20\%$ Toleranzbereichs zeigt sich aber immer noch eine gute Vorhersagequalität des Modells für H₂O. Dies ist insofern bemerkenswert, da H₂O nicht innerhalb der Zielfunktion (Gl. 34) optimiert wird.

Die experimentellen H₂O-Konzentrationen scheinen über ca. 1,5 Vol.% von Kondensationseffekten betroffen/überlagert zu sein. Nachfolgende Untersuchungen wiesen darauf hin, dass dies wahrscheinlich auf Totvolumina und Kaltstellen im Bereich der druckbeaufschlagten Analyseleitungen zurückzuführen wäre. Daher kann es bei höheren Produktkonzentrationen zur Kondensation vor allem von Wasser, aber auch von MeOH kommen. In dem hier untersuchten Betriebsbereich liegt aber nur eine geringe Anzahl der Experimente innerhalb des von Kondensationseffekten überlagerten Konzentrationsbereichs.

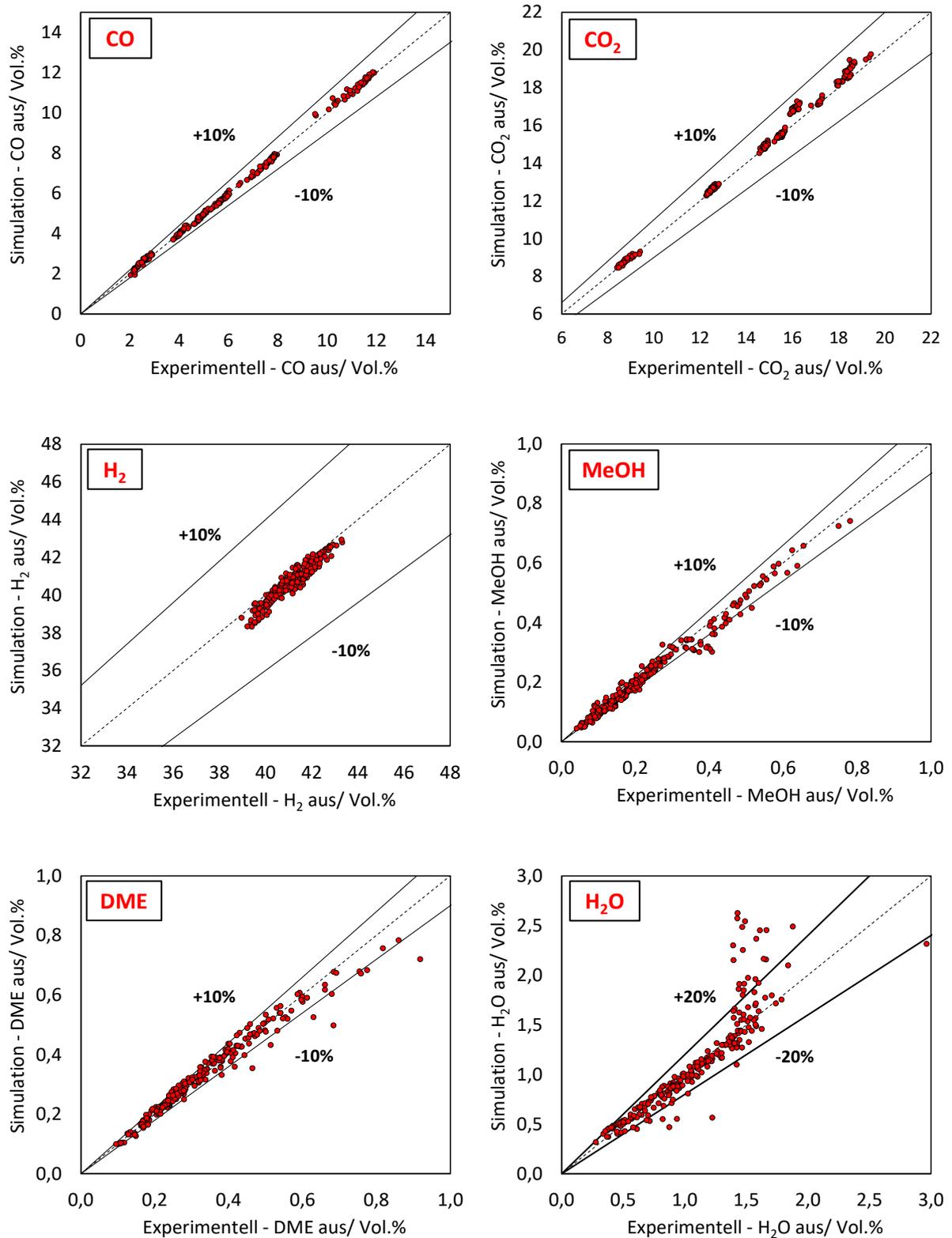


Abb. 53: Paritätsdiagramme von CO, CO₂, H₂, MeOH, DME und H₂O, in denen die simulierten Produktkonzentrationen der 240 Betriebspunkte mit den experimentell ermittelten Produktkonzentrationen verglichen werden.

Experimentelle Validierung des CZZ/FER Optimums

Mit Hilfe des validierten Kinetik-Modells kann der CZZ-Volumenanteil (ζ_{CZZ}) ermittelt werden, mit dem die maximale DME-Produktivität an einem bestimmten Betriebspunkt erzielt wird. Für eine CO₂-reiche Synthesegas-Zusammensetzung (CO₂/CO_x = 0,9) bei 30 bar und 2,78 s⁻¹ wird ein optimaler ζ_{CZZ} -Wert von 91,5 Vol.% modellbasiert berechnet, wobei eine Temperatur-Variation (210 - 240 °C) unter diesen Betriebsbedingungen nur geringen Einfluss auf den optimalen ζ_{CZZ} -Wert bewirkt (siehe Abb. 59d).

Der modellbasierte optimale ζ_{CZZ} -Wert von 91,5 Vol.% bzw. das entsprechende CZZ/FER-Katalysatorbett wird unter der derselben Einlaufzeit und den dort herrschenden Betriebsbedingungen wie die Katalysatorbetten innerhalb der Kinetik-Messungen (siehe Tab. 10) eingefahren. Im Anschluss wird das modellbasierte ζ_{CZZ} -Optimum beim gewählten Vergleichspunkt experimentell validiert. In Abb. 54 sind die DME-Produktivitäten der jeweiligen Katalysatorbetten 1 - 5 (Tab. 11) innerhalb der Einlaufzeit (nicht gerahmte Punkte) und die experimentelle Validierung des modelloptimierten Katalysatorbettes (gerahmte Punkte) am optimierten CZZ/FER Volumenverhältnis von 91,5/8,5 (gestrichelte Linie) dargestellt.

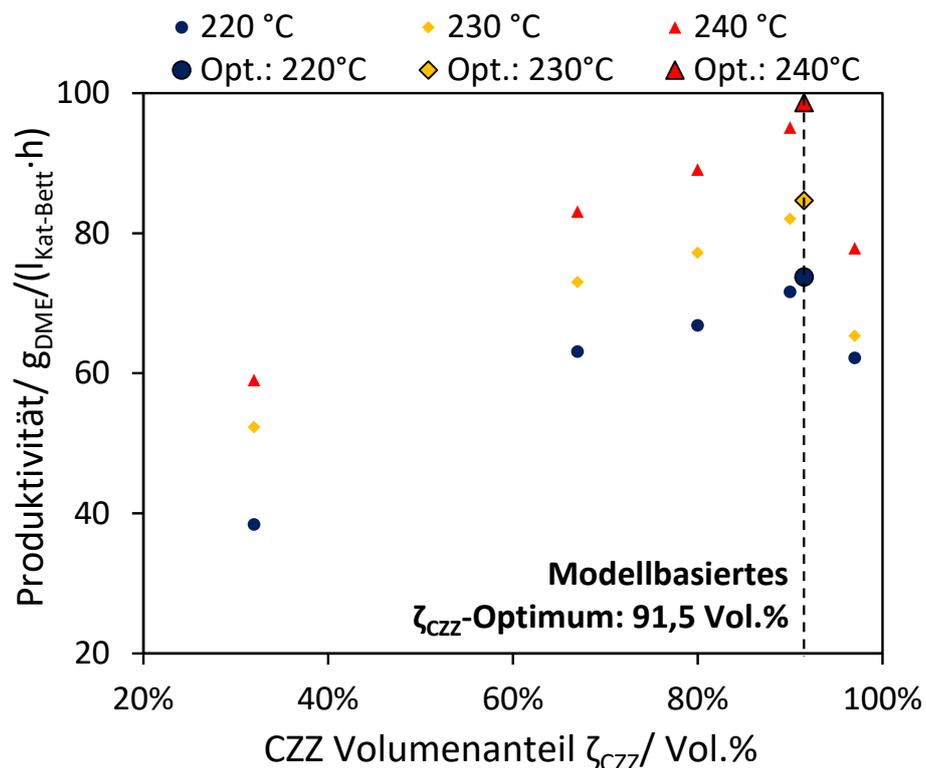


Abb. 54: Vergleich der experimentellen DME-Produktivität für Reaktor 1 - 5 während der Einlaufzeit (Punkte) mit der DME-Produktivität, erzielt im modell-optimierten CZZ/FER-Volumenverhältnis von 91,5/8,5 (nicht gerahmte Punkte) bei CO₂/CO_x = 0,9, 30 bar, 2,78 s⁻¹ und drei verschiedenen Temperaturen 220 - 240 °C mit 20 Vol.% CO_x.

Im Vergleich zum Katalysatorbett mit der höchsten DME-Produktivität innerhalb der Kinetik-Messungen (ζ_{CZZ} = 90 Vol.%) kann mit dem berechneten CZZ-Optimum (ζ_{CZZ} = 91,5 Vol.%) bei allen

gemessenen Temperaturen eine leichte relative Steigerung der DME-Produktivität erzielt werden: 220 °C (2,9%), 230 °C (3,2%) und 240 °C (3,8%). Das in Kapitel 3.8 vorgestellten Kinetik-Modells ist somit experimentell validiert.

4.3.2 CZZ/FER-Variation: MeOH- und DME-Produktivität

Die aus den Konzentrationen berechneten experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien) Produktivitäten für MeOH und DME sind in Abb. 55 als Funktion des CZZ-Volumenanteils (ζ_{CZZ}) dargestellt, die restliche Fraktion entspricht dem H-FER 20-Anteil (ζ_{FER}). Die vier unterteilten Diagramme unterscheiden sich nach den gewählten CO_2/CO_x -Verhältnissen in Tab. 12 und bilden jeweils die MeOH- und DME-Produktivität bei vier Temperaturen zwischen 210 und 240 °C ab. Die restlichen Abbildungen, welche die CO_2/CO_x -Variation in Tab. 12 komplettieren, sind im Anhang (Abb. 71) zu finden.

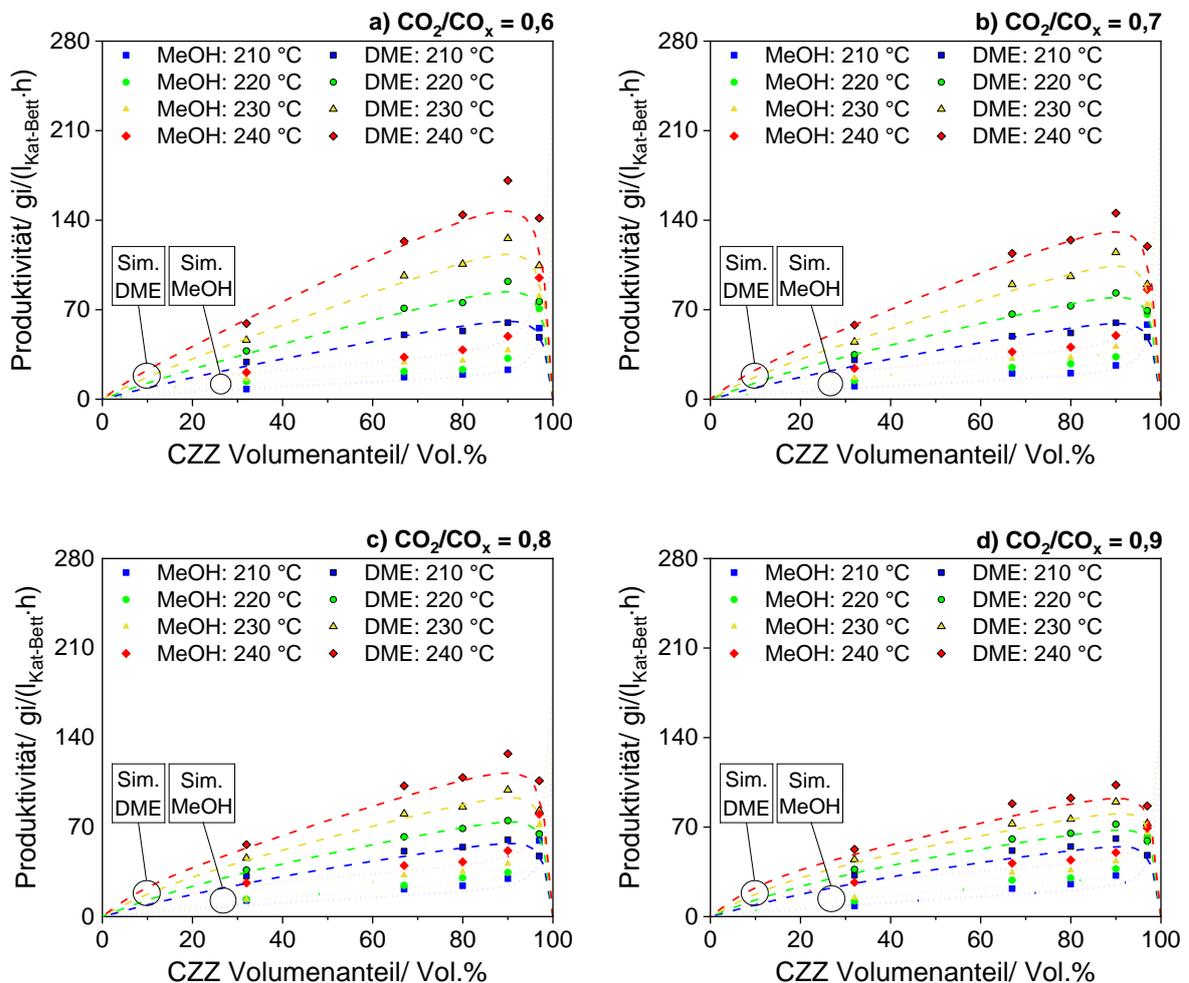


Abb. 55: Vergleich der experimentellen DME- (gerahmte Punkte) und MeOH-Produktivität (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, $2,78 \text{ s}^{-1}$, 210 – 240 °C und vier CO_2/CO_x -Verhältnissen von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% CO_x .

Die in Abb. 55 dargestellten Ergebnisse zeigen eine gleichmäßige Produktivitätssteigerung von DME und MeOH durch Temperaturerhöhung, was auf einen kinetisch kontrollierten Betriebsbereich hindeutet. Dies wird zusätzlich durch den großen Abstand zum thermodynamischen GGW belegt (siehe Abb. 81 im Anhang). Bei ζ_{CZZ} von 0 Vol.% wird kein MeOH gebildet und die anschließende MeOH-Dehydratisierung kann nicht stattfinden, wodurch entsprechend kein DME gebildet wird. Mit ansteigendem ζ_{CZZ} werden sowohl zunehmend MeOH als auch daraus folgend DME gebildet. Eine Erhöhung von ζ_{CZZ} steigert die DME-Produktivität bis zu einem Maximum bei ζ_{CZZ} von ca. 90 Vol.%, wobei unterschiedliche Temperaturen und CO_2/CO_x -Verhältnisse das ζ_{CZZ} -Optimum leicht in Richtung von mehr oder weniger CZZ-Gehalt im Katalysatorbett verschieben (siehe dazu auch Abb. 59). Dies deutet darauf hin, dass bei ζ_{CZZ} bis ca. 90 Vol.% H-FER 20 sich kinetisch im Überschuss befindet, wodurch die MeOH-Dehydratisierung nahezu im Gleichgewicht ist. In diesem Betriebsbereich wird die Geschwindigkeit der direkten DME-Synthese primär durch die MeOH-Synthese (über CZZ) bestimmt. Ein weiterer Anstieg von ζ_{CZZ} führt zu einem deutlichen Rückgang der DME-Produktivität und damit zu einem starken Anstieg des nicht dehydratisierten MeOH. In diesem ζ_{CZZ} -Bereich (ca. $\zeta_{CZZ} > 95$ Vol.%) wird die DME-Produktivität kinetisch primär über die MeOH-Dehydratisierungskomponente (H-FER 20) bestimmt.

Eine hohe MeOH-Dehydratisierungs-Aktivität, wie sie hier mittels H-FER 20 erzielt wird, wurde ebenfalls von Peláez et al.¹⁵⁶ über ein optimiertes CZA/ γ - Al_2O_3 -Katalysatorsystem berichtet. Peláez et al. erzielen in ihren Untersuchungen die maximale DME-Ausbeute bei einem CZA/ γ - Al_2O_3 -Verhältnis von 92,5:7,5 Gew.% ($CO_2/CO_x = 0,0$). Dieser Literaturwert liegt bemerkenswert nahe am experimentellen CZZ/FER-Optimum dieser Untersuchung (95:5 Gew.%). Hierbei muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass der Wechsel der CO_x -Quelle von CO auf CO_2 die Wasser-Bildung (R3) erhöht, was bei Verwendung von γ - Al_2O_3 typischerweise zu einer raschen Abnahme der Dehydratisierungsleistung führt.^{56, 154, 159, 161}

Im Falle des hier untersuchten CZZ/FER-Systems führt der Anstieg des CO_2/CO_x -Verhältnisses im Synthesegas zu einer geringeren DME-Produktivität (Abb. 55 a - d). Dieser Zusammenhang verstärkt sich bei höheren Temperaturen. Da ein thermodynamischer GGW-Einfluss in diesem Betriebsbereich weitgehend ausgeschlossen werden kann (siehe Abb. 81 im Anhang), handelt es sich um ein kinetisch kontrolliertes Phänomen. Eine solche Temperatur- bzw. Umsatz-kontrollierte Abnahme der MeOH-Produktivität durch ansteigenden CO_2 -Gehalt im Synthesegas wird von Sahibzada et al.³³ durch die geringeren Produktkonzentrationen unter differentiellen Bedingungen (niedrigen Umsätzen) erklärt, wodurch die CO_2 -Hydrierung auf Cu/ZnO weniger stark inhibiert wird. Erhöhte CO_2 -Anteile im Synthesegas tragen zudem zu einer oxidativeren Atmosphäre bei wozu es zu morphologischen

Änderungen der Cu/ZnO-Partikel³⁵ und zur teilweisen Reoxidation von Cu⁰-Stellen⁹² kommen kann. In Folge wird weniger MeOH und daraus DME produziert.

4.3.3 CZZ/ FER-Variation: CO und CO₂-Umsatz

Die aus den Konzentrationen berechneten experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien) CO- und CO₂-Umsätze sind in Abb. 56 als Funktion von ζ_{CZZ} dargestellt. Die vier unterteilten Diagramme unterscheiden sich nach den experimentell gemessenen CO₂/CO_x- Verhältnissen in Tab. 12 und bilden jeweils die CO- und CO₂-Umsätze bei vier Temperaturen zwischen 210 und 240 °C ab. Die restlichen Abbildungen, welche die CO₂/CO_x-Variation in Tab. 12 komplettieren, sind im Anhang (Abb. 72) zu finden.

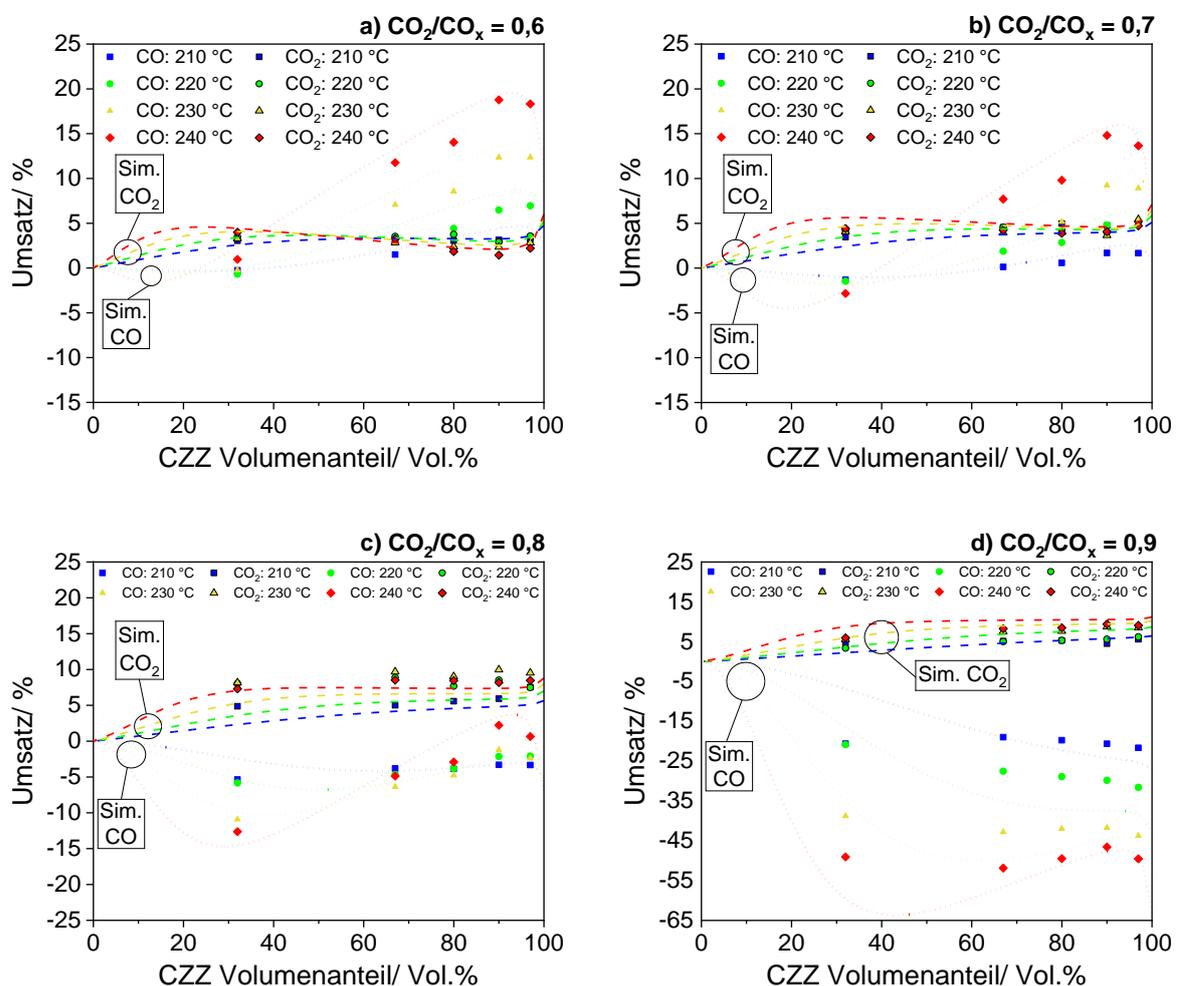


Abb. 56: Vergleich der experimentellen CO₂- (gerahmte Punkte) und CO-Umsätze (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, 2,78 s⁻¹, 210 – 240 °C und vier CO₂/CO_x-Verhältnissen von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% CO_x.

Bei einem CO₂/CO_x-Verhältnis von 0,6 (Abb. 56a) führt ein zunehmender ζ_{CZZ} zum Anstieg des CO₂-Umsatzes bis zu ζ_{CZZ} von ca. 30 Vol.%. Für $\zeta_{CZZ} < 32$ Vol.% übersteigt der CO₂-Umsatz das umgesetzte CO. Bei ζ_{CZZ} bis ca. 23 Vol.% wird CO in geringen Mengen produziert. Eine weitere Zunahme von ζ_{CZZ} wirkt sich vorteilhaft auf den CO-Umsatz aus, bis zu einem ζ_{CZZ} von etwa 95 Vol.%. Analog dazu nimmt

die CO₂-Umsetzung leicht ab. Dieser Effekt ist vor allem dadurch bedingt, dass die größere MeOH-Bildung mit zunehmendem ζ_{CZZ} im Katalysatorbett zu einer erhöhten MeOH-Dehydratisierung (R4) und damit zur Wasser-Bildung führt. Die dadurch beschleunigte WGS-Reaktion (R3) formiert CO₂ und H₂ und regeneriert wieder einen Teil des verbrauchten CO₂. Bei ζ_{CZZ} über etwa 95 Vol.% und damit sehr geringen FER-Anteilen im Katalysatorbett nimmt die DME-Bildung (siehe Abb. 55) und damit auch Wasser-Bildung ab, wodurch die WGS-Reaktionsrate verlangsamt wird und sich eine rückläufige CO-Umsetzung ausbildet. Durch die geringere WGS-Reaktionsrate lässt sich zudem eine leicht ansteigende CO₂-Umsetzung für $\zeta_{CZZ} > 95$ Vol.% erkennen.

Durch die Erhöhung des CO₂/CO_x-Verhältnisses von 0,6 auf 0,7 bzw. 0,8 (Abb. 56 b - c) zeigt sich ein ähnlicher Verlauf für den CO- und CO₂-Umsatz mit Verschiebungen zur verstärkten CO-Bildung (negativem CO-Umsatz) bei niedrigeren ζ_{CZZ} -Werten und abgeschwächter CO-Umsetzung bei höheren ζ_{CZZ} -Werten. Die stärkere Ausprägung der CO-Bildung im niedrigen ζ_{CZZ} -Bereich nimmt durch höhere Reaktionstemperaturen zu. Mit zunehmendem ζ_{CZZ} steigt der CO-Umsatz durch erhöhte Reaktionstemperatur wieder an. Ab ζ_{CZZ} -Werten über etwa 30 Vol.% verläuft der CO₂-Umsatz nahezu konstant (CO₂/CO_x = 0,7) bzw. leicht ansteigend (CO₂/CO_x \geq 0,8). Die ist primär dem Einfluss der WGS-Reaktion (R3) zuzuschreiben, welche durch den geringeren CO-Anteil im Synthesegas verlangsamt wird und dadurch auch weniger umgesetztes CO₂ kompensiert.

Steigt das CO₂/CO_x-Verhältnis im Synthesegas auf 0,9 (Abb. 56 d) bilden sich im gesamten CZZ/FER-Variationsbereich negative CO-Umsätze aus (rWGS-Reaktion läuft verstärkt ab). Die CO₂-Umsetzung wird über den gesamten CZZ/FER-Variationsbereich durch den zunehmenden ζ_{CZZ} begünstigt, allerdings in geringerem Maße als der CO-Umsatz bei geringeren CO₂/CO_x-Verhältnissen (Vgl. CO-Umsatz-Verlauf: Abb. 56 a-b). Ein ausgeprägter Anstieg der CO₂-Umsetzung durch ein optimiertes CZZ/FER-Verhältnis wird wahrscheinlich primär durch die erhöhte Wasserformierung aus der rWGS-Reaktion begrenzt, wodurch Aktivzentren am CZZ-Katalysator verstärkt inhibiert werden.^{29, 176} Die Reoxidation von reduzierten Cu-Stellen mit größerem CO₂/CO_x-Verhältnis kann ein weiterer Grund für die geringere CO₂-Umsatzsteigerung mit zunehmendem ζ_{CZZ} sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Steigerung der CO₂-Umsetzung mittels optimierter CZZ/H-FER 20-Bett-Zusammensetzung vor allem durch die Wasser-Bildung der CO₂-Hydrierung und MeOH-Dehydratisierung begrenzt ist, wodurch die WGS-Reaktion beschleunigt wird und eine verstärkte CO₂-Umsetzung verhindert. Der CO₂-Umsatz sollte vor allem für erhöhte ζ_{CZZ} -Werte durch *in situ* Wasser-Abtrennung, z. B. mit einem Membranreaktorsystem¹⁰⁰⁻¹⁰¹ noch weiter gesteigert werden können, wie z.B. Poto et al.¹⁰⁰ und Diban et al.¹⁰¹ aufzeigen. Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung des CO₂-Umsatzes wäre eine verstärkte Bindung des Formiats an Cu-Stellen, welches das primäre Zwischenprodukt auf der CZZ-Komponente bei erhöhten CO₂-Anteilen im Synthesegas darstellt¹⁷⁶, um

die WGS-Reaktion zu hemmen. Mögliche Ansatzpunkte hierfür könnte die Untersuchung von dotierten CZZ-Katalysatoren sein.

4.3.4 CZZ/FER-Variation: MeOH- und DME-Selektivität

Die aus den Konzentrationen berechneten experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien) MeOH- und DME-Selektivitäten (Oxygenat und KW-Selektivität (Gl. 5)) - d.h. entstehendes CO bzw. CO₂ wird nicht als Produkt betrachtet - sind in Abb. 57 als Funktion von ζ_{CZZ} dargestellt. Die vier unterteilten Diagramme unterscheiden sich nach den experimentell gemessenen CO₂/CO_x-Verhältnissen in Tab. 12 und bilden jeweils die MeOH- und DME-Selektivitäten bei vier Temperaturen zwischen 210 und 240 °C ab.

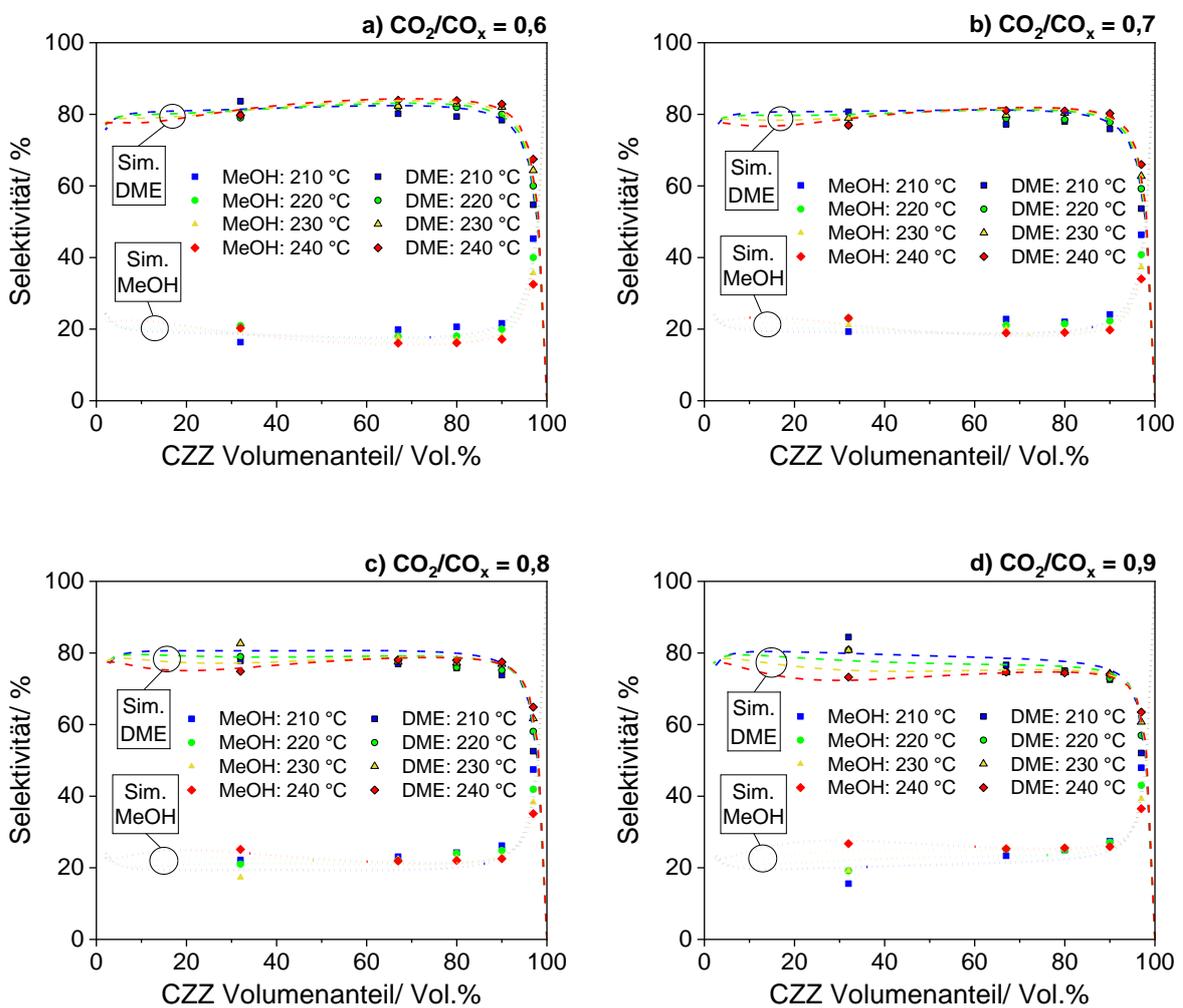


Abb. 57: Vergleich der experimentellen DME- (gerahmte Punkte) und MeOH-Selektivität (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, 2,78 s⁻¹, 210 - 240 °C und vier CO₂/CO_x-Verhältnissen von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% CO_x.

Die restlichen Abbildungen, welche die CO₂/CO_x-Variation in Tab. 12 komplettieren, sind im Anhang (Abb. 73) zu finden.

Für jedes der untersuchten CO_2/CO_x -Verhältnisse kann ein grundsätzlich ähnlicher Verlauf der DME- und MeOH-Selektivität beobachtet werden: Hohe und konstante DME-Selektivität für ζ_{CZZ} bis ca. 90 Vol.% und eine starke Abnahme der DME-Selektivität, wenn der Volumenanteil der CZZ-Komponente über 90 Vol.% steigt. Ein höherer CO_2 -Gehalt im Synthesegas verringert die DME-Selektivität leicht. So fällt bei $\zeta_{\text{CZZ}} = 90$ Vol.% die DME-Selektivität von 82% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,6$) auf 75% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$). Der Temperatureinfluss auf die DME- und MeOH-Selektivität ist nicht stark ausgeprägt. Es fällt allerdings auf, dass der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Selektivitätsverlauf durch unterschiedliche CZZ-Volumenanteile verändert wird.

Ein positiver Effekt steigender Reaktortemperaturen auf die DME-Selektivität zeigt sich jeweils ab ca. $\zeta_{\text{CZZ}} > 25$ Vol.% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,6$), ca. $\zeta_{\text{CZZ}} > 55$ Vol.% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,7$), ca. $\zeta_{\text{CZZ}} > 90$ Vol.% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,8$) und bei ca. $\zeta_{\text{CZZ}} > 95$ Vol.% ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$). Da die MeOH-Dehydratisierung bei ζ_{CZZ} -Werten von etwa unter 90 Vol.% im Gleichgewicht ist (Kapitel 4.3.2), werden die Selektivitäten von MeOH und DME beeinflusst, wenn dieses Gleichgewicht gestört wird. Da die MeOH-Dehydratisierung leicht exotherm ist (-23,5 kJ/mol), sollte ein Temperaturanstieg die DME-Selektivität verringern. Die erhöhten Reaktortemperaturen wirken sich jedoch stärker auf die DME-Selektivität aus, indem sie die endotherme rWGS-Reaktion (+41,0 kJ/mol) und damit die Wasser-Bildung/-Selektivität beeinflussen, worauf im Folgenden näher eingegangen wird.

H₂O-Selektivität

Die Verläufe der jeweiligen H₂O-Selektivität (Gl. 8) in Abb. 58, simuliert unter denselben Betriebsbedingungen wie in Abb. 57, zeigen deutlich, dass die Veränderungen der DME-Selektivität (Abb. 57) dem inversen Trend der H₂O-Selektivität (vgl. Abb. 58) folgen. Die restlichen Abbildungen zur H₂O-Selektivität, welche die CO_2/CO_x -Variation in Tab. 12 komplettieren, sind im Anhang (Abb. 74) zu finden.

In Abb. 58 ist zunächst auffällig, dass der Rückgang der H₂O-Selektivität mit zunehmendem ζ_{CZZ} umso geringer wird, desto höher das CO_2/CO_x -Verhältnis ist. So nimmt beispielsweise für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,6$ und 240 °C die H₂O-Selektivität nach einem geringen Anstieg bis $\zeta_{\text{CZZ}} = 8$ Vol.% kontinuierlich bis $\zeta_{\text{CZZ}} = 100$ Vol.% ab. Dadurch bildet sich in der entsprechenden DME-Selektivität (Abb. 57a) ein Anstieg zwischen ca. $\zeta_{\text{CZZ}} = 10 - 85$ Vol.% aus. Durch größere CO_2/CO_x -Verhältnisse verändert sich der Verlauf der H₂O-Selektivität und es bilden sich teils ansteigende H₂O-Selektivitäten aus. Außerdem fällt auf, dass die maximale H₂O-Selektivität mit zunehmendem ζ_{CZZ} sowohl vom CO_2/CO_x -Verhältnis als auch von der Temperatur beeinflusst wird (vgl. Abb. 58 a und d).

Der Verlauf der H₂O-Selektivität mit zunehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis und ζ_{CZZ} verdeutlicht, dass hohe CO_2 -Gehalte im Synthesegas kombiniert mit höherem MeOH-Katalysatoranteil im Katalysatorbett dazu führen, dass die rWGS-Reaktion (R3) bevorzugt abläuft, welche durch steigende

Reaktortemperaturen zusätzlich beschleunigt wird (endotherme rWGS). Dies führt schlussendlich zu einem größeren Wasserstoffbedarf. Da ein großer Teil der variablen Kosten in PtL-Prozessen auf den Kosten für Wasserstoff basiert⁶, nimmt dadurch die Wirtschaftlichkeit der direkten DME-Synthese ab. Für eine wirtschaftliche Optimierung des CZZ/FER-Verhältnisses muss daher nicht nur die Maximierung der DME-Produktivität, sondern auch der erhöhte Wasserstoffbedarf berücksichtigt werden.

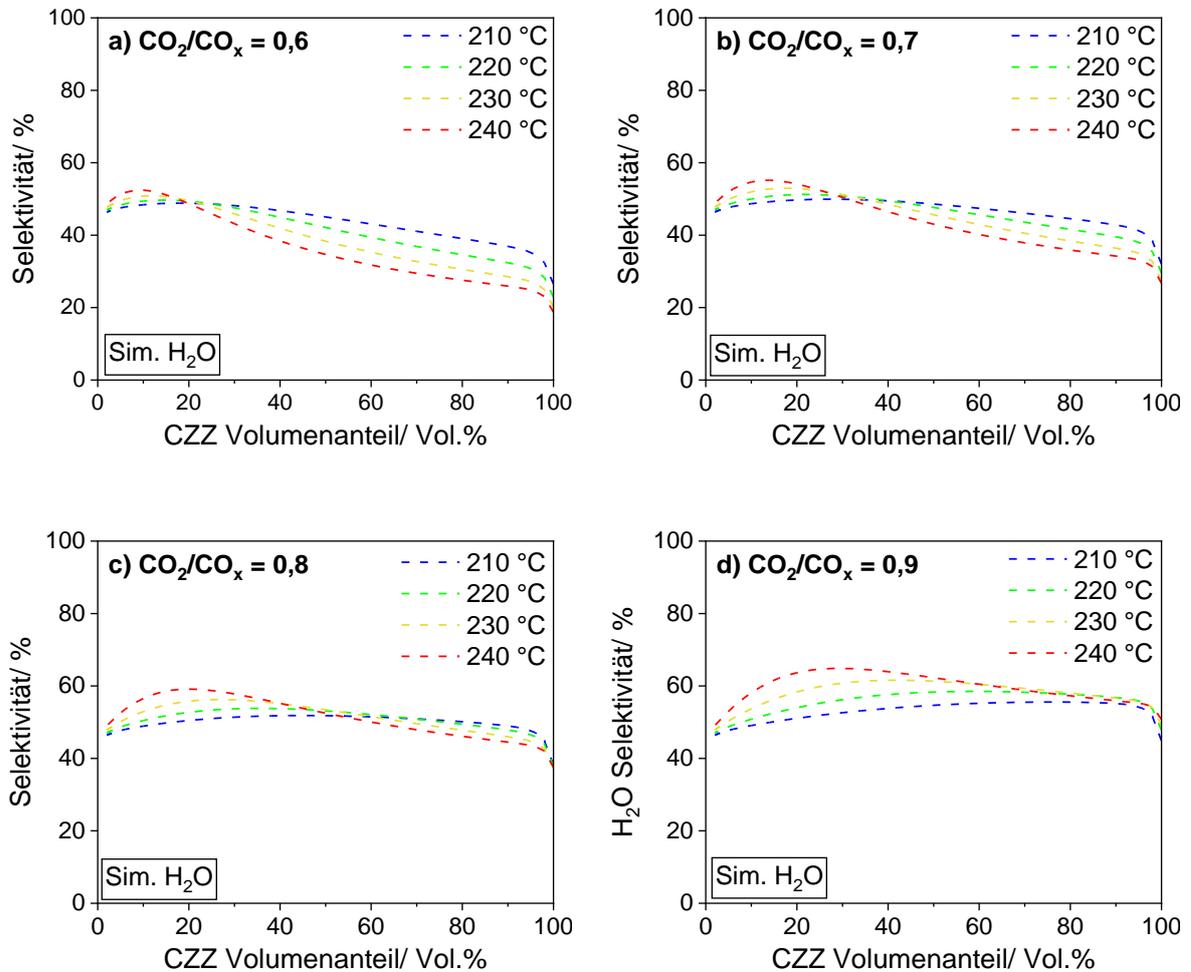


Abb. 58: Simulierte Wasser-Selektivität bei 30 bar, $2,78 \text{ s}^{-1}$, 210 - 240 °C, für CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% CO_x .

4.3.5 CZZ/FER-Optimum: Industriennahe Betriebsbedingungen

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten, kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen wird nachfolgend verstärkt auf industriennahe Bedingungen, hinsichtlich Umsatz-Bereich, eingegangen.

Da, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, das vorgestellte Kinetik-Modell qualitativ hochwertige Simulationen ermöglicht, wird es verwendet, um den optimalen FER Volumenanteil im Katalysatorbett ζ_{FER} ($\zeta_{\text{FER}} = 1 - \zeta_{\text{CZZ}}$) innerhalb eines größeren GHSV-Bereichs zu simulieren, welcher industriennahe Betriebsbedingungen bzgl. des Umsatzbereichs einschließt. In Abb. 59 sind die optimierten ζ_{FER} für 30 bar, CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) unter Temperatur- und GHSV-

Variation dargestellt. Die restlichen Abbildungen zum optimierten CZZ/H-FER 20-Verhältnis, welche die CO_2/CO_x -Variation in Tab. 12 komplettieren, sind im Anhang (Abb. 75) zu finden.

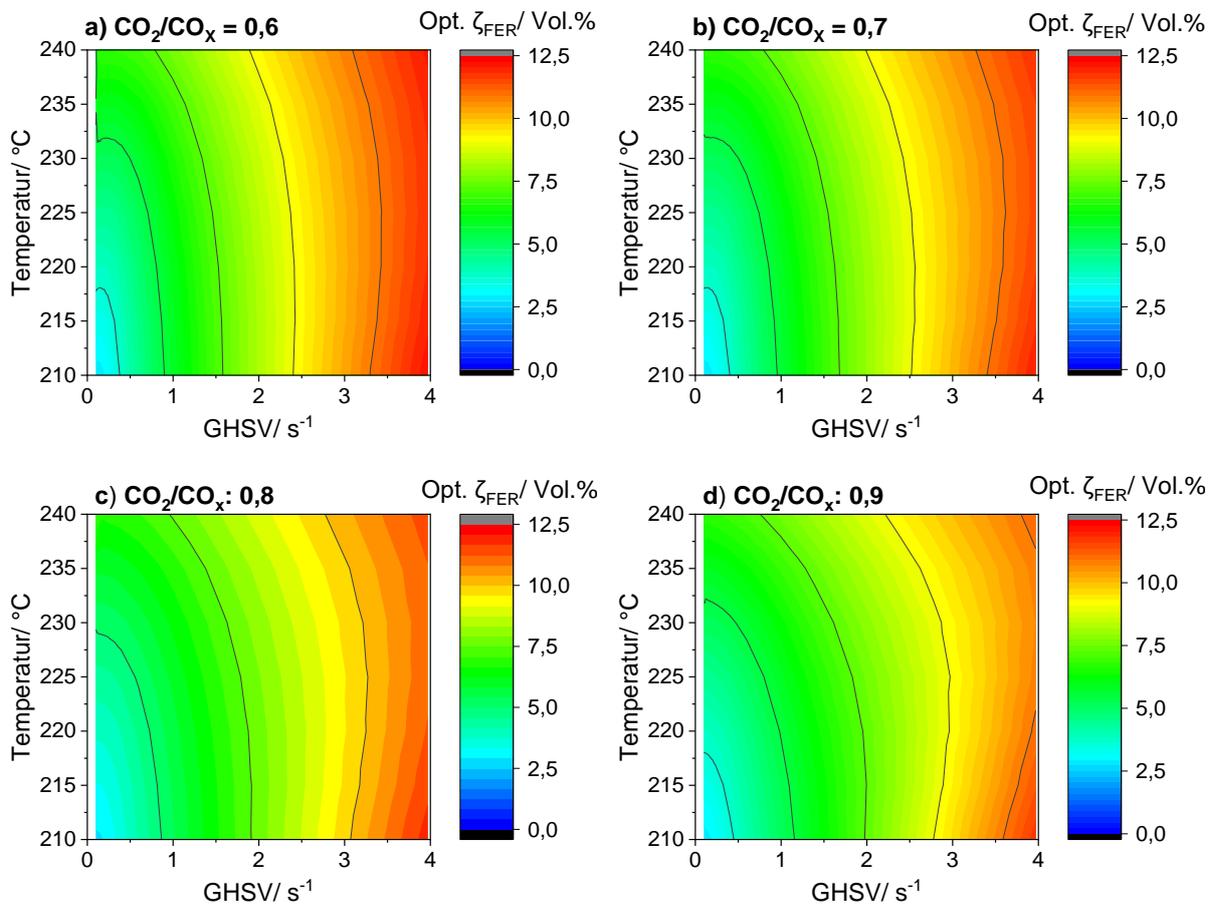


Abb. 59: Kontur-Plots des optimalen FER-Anteils ζ_{FER} im Hinblick auf maximale DME-Produktivität unter Temperatur- und GHSV-Variation bei 30 bar, für CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d).

Der optimale ζ_{FER} wird unter allen betrachteten Betriebsbedingungen vor allem durch die GHSV beeinflusst. Es ergibt sich ein genereller Trend für alle untersuchten CO_2/CO_x -Verhältnisse: Umso geringer die GHSV wird, desto weniger ζ_{FER} ist im Katalysatorbett erforderlich (Abb. 59 a - d). Durch Temperaturanstieg erhöht sich der optimale ζ_{FER} leicht, während eine Anstieg des CO_2/CO_x -Verhältnisses den optimalen ζ_{FER} geringfügig verringert (vgl. Abb. 59 a - d). Da eine geringere GHSV, bei GGW-fernen Reaktionsbedingungen, zur Steigerung des CO_x -Umsatzes führt (siehe Abb. 61) und damit die DME-Produktion erhöht, ist mit abnehmender GHSV auch eine verstärkte Wasser-Bildung zu erwarten. Der geringere FER-Anteil, die für eine optimierte DME-Produktivität bei geringerer GHSV erforderlich wird, weist darauf hin, dass die DME-Bildung über FER weniger von der H_2O -Bildung beeinflusst wird als die MeOH-Bildung über CZZ. Diese Hypothese wird durch die Tatsache gestützt, dass der optimale ζ_{FER} bei höheren CO_2/CO_x -Verhältnissen merklich geringer ausfällt (vgl. Abb. 59 a - d), wodurch ebenfalls die H_2O -Bildung gesteigert wird (rWGS-Reaktion, (R3)).

Um industriennahe Bedingungen noch realistischer abzubilden, werden die optimalen ζ_{FER} an einem „High-Performance“ (H.P.) Betriebspunkt ohne N_2 -Verdünnung bei $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,6$, 60 bar, 70 Vol.% H_2 und einem CO_x -Anteil von 30 Vol.% simuliert (Abb. 60).

Die optimierten CZZ/FER-Katalysatorbett-Zusammensetzungen fallen in Abb. 60 bei einer GHSV $< 1 \text{ s}^{-1}$ noch geringer aus ($\zeta_{\text{FER}} < 2,5 \text{ Vol.}\%$) als im Vergleich zu Abb. 59. Dies bestätigt den Trend, dass die optimale Menge an FER bei erhöhten CO_x -Umsätzen (verstärkte Bildung von Wasser) noch weiter verringert werden kann. Da es sich hier allerdings um eine starke Extrapolation des Kinetik-Modells handelt (Kapitel 3.8), sind nachfolgende/verifizierende Versuche im Hinblick auf CZZ/FER-Katalysatorbettoptimierung im höheren Umsatz-Bereich zu empfehlen.

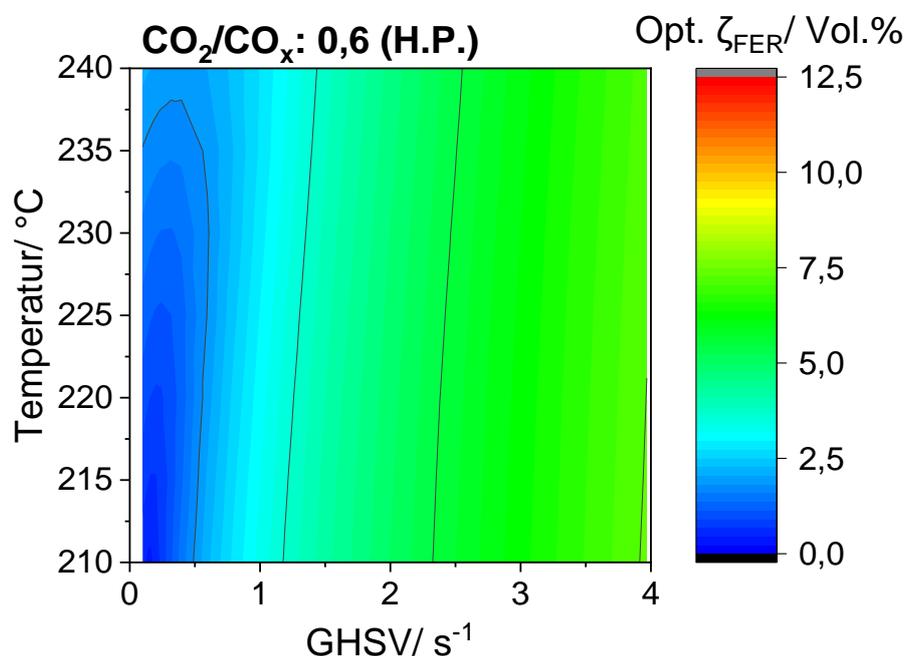


Abb. 60: Kontur-Plots des optimalen FER-Anteils ζ_{FER} im Hinblick auf maximale DME-Produktivität unter Temperatur- und GHSV-Variation bei 30 bar, für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,6$ an einem „High-Performance“-Betriebspunkt ohne N_2 -Verdünnung und 30 Vol.% CO_x -Anteil bei 60 bar.

Die entsprechenden CO_x -Umsätze für die optimierten H-FER 20-Anteile unter GHSV- und Temperatur-Variation sind in Abb. 61 zu sehen. Die vier unterteilten Diagramme unterscheiden sich nach den experimentell gemessenen CO_2/CO_x -Verhältnissen in Tab. 12 und zeigen jeweils den CO_x -Umsatz bei vier Temperaturen zwischen 210 und 240 °C mit dem jeweiligen thermodynamischen GGW bei 240 °C (berechnet über ASPEN Plus²¹²). Die restlichen Abbildungen, welche die CO_2/CO_x -Variation in Tab. 12 komplettieren, sind im Anhang (Abb. 76) zu finden.

Bei einer Temperatur von 240 °C und einem CO_2/CO_x -Verhältnis von 0,6 wird durch das optimierte CZZ/FER-Verhältnis bei einer GHSV von $0,6 \text{ s}^{-1}$ eine DME-Selektivität von 88,8% erzielt, bei 86,8% des thermodynamisch möglichen CO_x -Umsatzes ($X_{\text{CO}_x, \text{GGW}} = 31,4\%$). Für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,7$ wird eine DME-

Selektivität von 86,8%, bei 87,7% des möglichen CO_x -Umsatzes ($X_{\text{CO}_x, \text{GGW}} = 26,4\%$) erreicht. Bei $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,8$ wird eine DME-Selektivität von 84,3%, bei 88,1% des möglichen CO_x -Umsatzes ($X_{\text{CO}_x, \text{GGW}} = 21,6\%$) erzielt und für $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$ eine DME-Selektivität von 81,1%, bei 88,4% des möglichen CO_x -Umsatzes ($X_{\text{CO}_x, \text{GGW}} = 17,1\%$). Eine GHSV von $0,6 \text{ s}^{-1}$ entspricht etwa einem fünffach geringeren Volumenstrom unter demselben Katalysatorvolumen, das in den durchgeführten experimentellen Bedingungen für die Kinetik-Messung eingesetzt wurde.

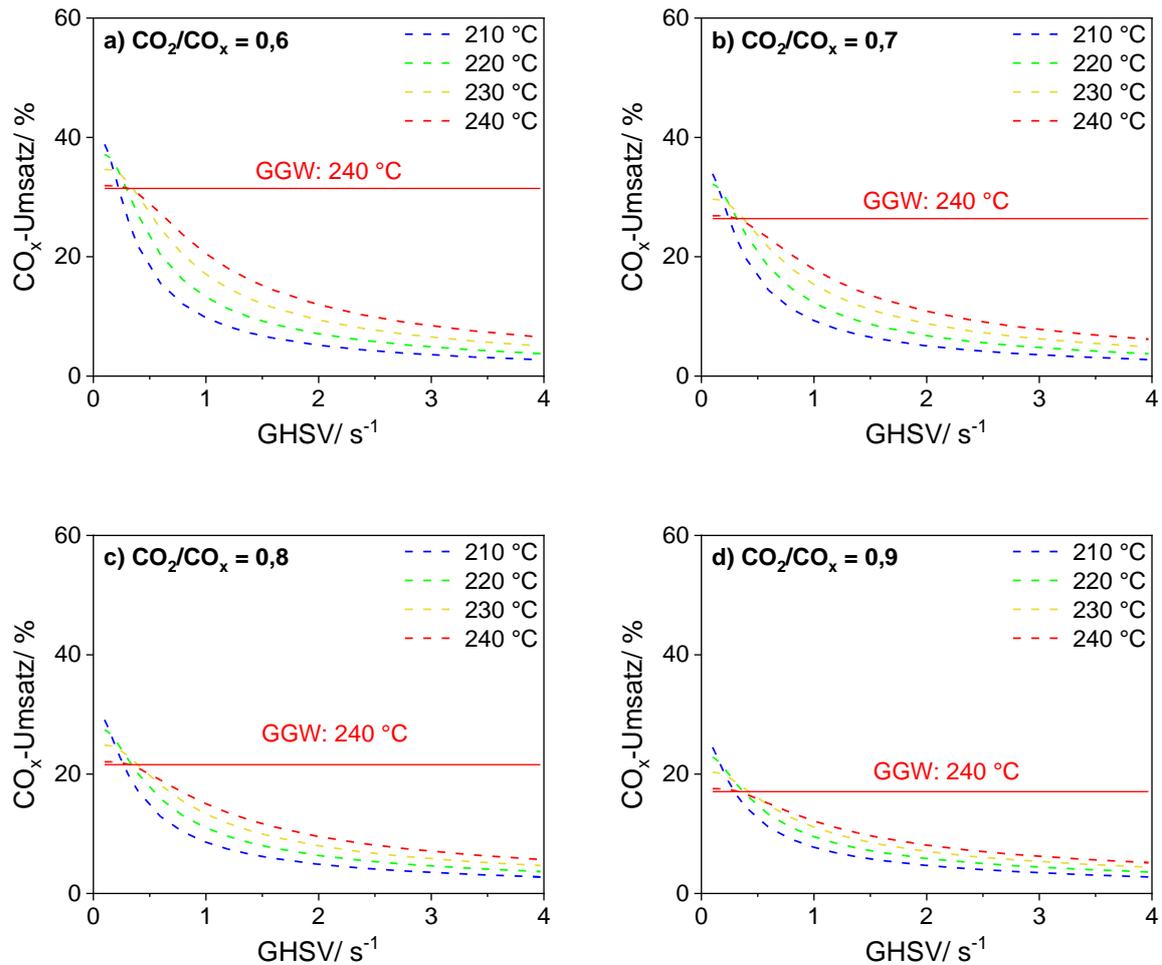


Abb. 61: Simulierte CO_x -Umsätze unter Variation der GHSV mit jeweils optimiertem CZZ/FER-Katalysatorbett bei 30 bar, 210 - 240 °C für CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% Gesamt- CO_x im Synthesegas und dem entsprechenden thermodynamischen Gleichgewicht bei 240 °C.

Die aus den Simulationen am H.P.-Betriebspunkt erzielten CO_x -Umsätze unter GHSV- und Temperatur-Variation sind in Abb. 62 dargestellt. Die Simulation prognostiziert durch das optimierte CZZ/FER-Bettverhältnis für 240 °C und ein CO_2/CO_x -Verhältnis von 0,6 bei einer GHSV von unter $0,6 \text{ s}^{-1}$ eine DME-Selektivität von 84,3% bei einem CO_x -Umsatz von über 47,5%, was 87,5% des thermodynamisch möglichen CO_x -Umsatzes entspricht ($X_{\text{CO}_x, \text{GGW}} = 52,2\%$).

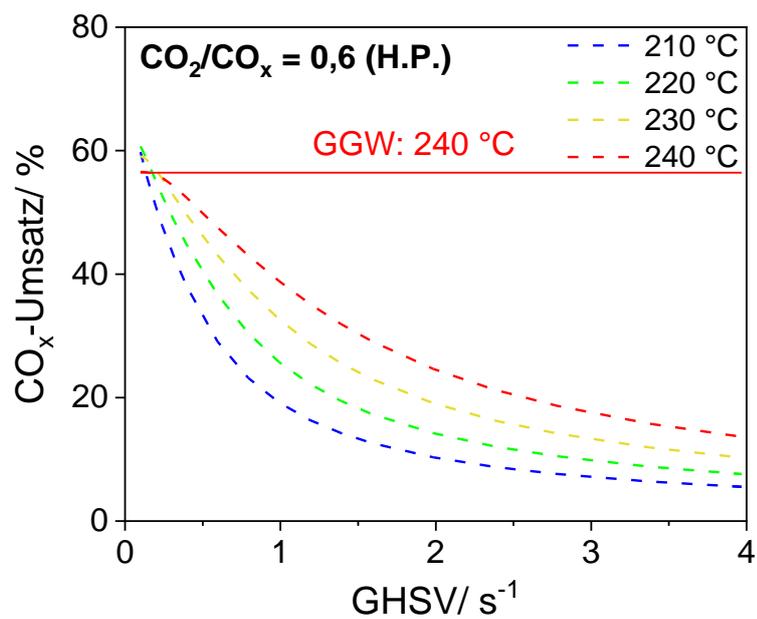


Abb. 62: Simulierte CO_x-Umsätze unter Variation der GHSV mit jeweils optimiertem CZZ/FER-Katalysatorbett bei 60 bar, 210 - 240 °C für ein CO₂/CO_x-Verhältnis von 0,6 mit 30 Vol.% Gesamt-CO_x im Synthesegas und dem entsprechenden thermodynamischen Gleichgewicht bei 240 °C.

Ergebnis-Zusammenfassung:

CZZ/FER-Katalysatorbett-Optimierung

- Die Validierung eines selbstentwickelten Formalkinetik-Modells (CZZ/H-FER 20) für die direkte DME-Synthese zeigt, dass alle gewählten Parameter statistisch signifikant sind und dass die Konzentration aller gemessenen Spezies weitgehend mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ simuliert werden können.
- Das Formalkinetik-Modell zeigt, dass das optimale CZZ/H-FER 20-Volumenverhältnis im Katalysatorbett von den Betriebsbedingungen (Temperatur, GHSV und CO_2/CO_x -Verhältnis im Synthesegas) abhängt.
- Für CO_2 -reiches Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$ Vol./Vol.) und unter den Betriebsbedingungen der Kinetik-Messungen (220 - 240 °C, 30 bar, $2,78 \text{ s}^{-1}$) liegt das optimale CZZ/H-FER 20-Volumenverhältnis im Katalysatorbett bei 91,5/8,5.
- Die Variation der Katalysatorbett-Zusammensetzung zeigt, dass die Aktivität Dehydratisierungskomponente H-FER 20 weniger stark durch erhöhte Produkt- (Wasser)-Konzentrationen beeinflusst wird als der MeOH-Katalysator (CZZ), wodurch der optimale H-FER 20-Volumenanteil bei steigendem CO_x -Umsatz noch niedriger ausfällt als im Vergleich zu den Betriebsbedingungen der Kinetik-Messungen.
- Für CO_2 -reiches Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$ Vol./Vol.) wird eine ausgeprägte Steigerung des CO_2 -Umsatzes mit zunehmendem CZZ/H-FER 20-Volumenverhältnis durch Wasserinhibierung verhindert.
- Durch die Optimierung der CZZ/H-FER 20-Katalysatorbett-Zusammensetzung lässt sich, im Vergleich zu einem CZZ/H-FER 20-Massenverhältnis von 50:50, die DME-Produktivität um bis zu 67% steigern.

4.4 Quantifizierung von Deaktivierungsursachen im CZZ/FER-System

Für die Katalysator-Komponenten der MeOH-Synthese und der MeOH-Dehydratisierung kann zumeist ein maßgeblicher Anteil der Deaktivierung auf eine verringerte spezifischen Cu-Oberfläche der MeOH-bildenden Komponente zurückgeführt werden.^{78, 81} Um etwaige Effekte auf die Dehydratisierungskomponente während der Katalyse feststellen zu können, muss eine Voraussetzung sein, dass die DME-bildende Komponente kinetisch nicht im Überschuss vorhanden ist, da ansonsten Deaktivierungseffekte auf der Dehydratisierungskomponente vom überschüssigen Anteil kompensiert werden kann.

Im Rahmen der in Kapitel 4.3.1 ff. beschriebenen Experimente (Kinetik-Messungen) wurden zusätzliche Messpunkte („Statik-Punkte“)^a angefahren, um die Beiträge von Temperatur und CO₂-Gehalt im Synthesegas zur Deaktivierung des CZZ/H-FER 20-Systems weitgehend unabhängig voneinander bestimmen zu können. In Kapitel 4.3.1 ist aufgezeigt, dass die Dehydratisierungskomponente H-FER 20 erst bei Katalysatorbett-Anteilen von ca. 10 Vol.% (Abb. 57) nicht mehr im Überschuss vorhanden ist. Daher werden für die Quantifizierung der Deaktivierungsursachen vor allem Bett-Zusammensetzungen mit geringem H-FER 20-Anteil betrachtet. Innerhalb der Statik-Punkt-Messreihe konnten neben MeOH und DME keine Oxygenate oder KW in Konzentrationen von über 0,001 Vol.% detektiert werden. Für den betrachteten Betriebsbereich innerhalb der Statik-Punkt-Messreihe gehen daher Veränderungen der DME-Selektivität entsprechend in die MeOH-Selektivität ein. Bei den nachfolgend verwendeten Gradienten handelt es sich jeweils um die Steigung einer Anpassungsgeraden, welche den zeitlichen Verlauf der Selektivität bzw. Produktivität beschreibt (siehe Anhang, Abb. 77 - Abb. 79).

In Abb. 63 sind beispielhaft die zeitlichen Verläufe der DME-Selektivität bei 30 bar, 3,57 s⁻¹, 20 Vol.% CO_x-Anteil für Temperaturen zwischen 210 - 250 °C und einem CO₂/CO_x-Verhältnis von 0,9 dargestellt. Die DME-Selektivitätsgradienten entsprechen den Steigungen der Anpassungsgeraden und betragen im Betriebsbereich von Abb. 63: -0,016 %/h (210 °C), -0,089 %/h (230 °C) und -0,213 %/h (250 °C).

Bei dieser „Gradientenmethode“ ist zu beachten, dass der lineare Verlauf nicht beliebig extrapoliert werden kann, da die Deaktivierung eines Katalysators auf der Basis von Cu/ZnO^{-57, 75, 78, 81} (vgl. Abb. 9) bzw. Zeolith^{150, 203, 213} (vgl. Abb. 20) nur über einen begrenzten Zeitraum näherungsweise linear über den selben Gradienten verläuft.

a: Ein Statik-Punkt stellt einen Betriebspunkt dar, bei dem über den Zeitraum von 10 h keine Variation von Druck, Temperatur, Synthesegas-Zusammensetzung oder Verweilzeit erfolgt.

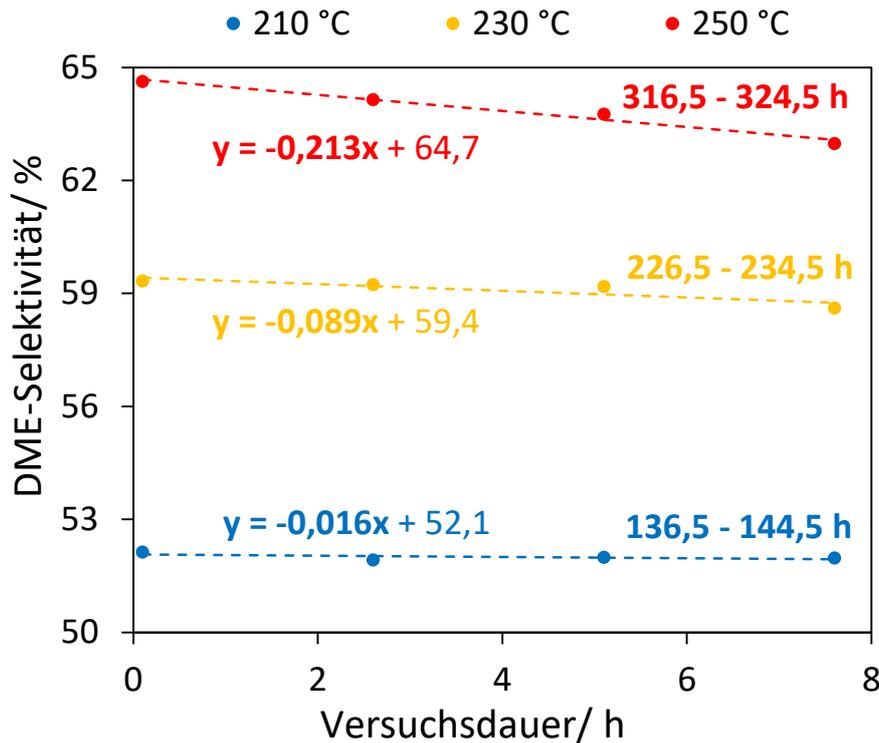


Abb. 63: Zeitlicher Verlauf der DME-Selektivität für 210, 230, 250 °C, CO_2/CO_x : 0,9 bei $3,57 \text{ s}^{-1}$, 30 bar, 20 Vol.% CO_x und einem CZZ/FER-Volumenverhältnis von 97/3.

Die „harschen“ Betriebsbedingungen bei hohen CO_2 -Anteilen im Synthesegas, kombiniert mit erhöhter Reaktionstemperatur wurden zu fortgeschrittenen ToS-Bereichen vermessen (siehe ToS Angaben in Abb. 63 und Abb. 77-Abb. 79 im Anhang). Somit lässt sich ausschließen, dass verstärkte Veränderungen von Selektivität bzw. Produktivität bei hohen CO_2/CO_x -Verhältnissen und Reaktortemperaturen durch Überaktivität zu Beginn der Lebenszeit des Katalysator-Systems entstanden sind. Zudem wurde vor den Statik-Punkt-Versuchen eine dynamische Einlaufzeit von über 75 h ToS durchgeführt (Tab. 10).

4.4.1 DME-Selektivität

In Abb. 64 sind die DME-Selektivitätsgradienten für eine Variation des CO_2/CO_x -Verhältnisses sowie der Reaktortemperatur unter Verwendung von vier unterschiedlichen des CZZ/H-FER 20 (CZZ/FER)-Bett-Zusammensetzungen (50/50, 80/20, 90/10 und 97/3 Vol./Vol.) dargestellt.

Die gemeinsame Auftragung der DME-Selektivitätsgradienten bei unterschiedlichen CZZ/FER-Bettzusammensetzungen zeigt, dass deutliche Veränderungen der Dehydratisierungs-Eigenschaften von H-FER-20 erst bei geringeren FER-Volumenanteil in der Katalysatorbett-Schüttung zu erkennen sind. Vor allem bei erhöhter Temperatur (250 °C) wird ersichtlich, dass sich die Ausprägung der DME-Selektivitätsgradienten mit abnehmenden FER-Anteil verstärkt. Bei 210 °C zeigt sich im Rahmen der experimentellen Genauigkeit keine/kaum Änderungen der DME-Selektivität. Bei einem moderaten CO_2 -Anteil im Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,4$) ist erst bei einem CZZ/FER Verhältnis von 97/3 und 250 °C eine ausgeprägte Abnahme ($-0,04 \text{ %/h}$) der DME-Selektivität messbar. Bei ebenfalls 250 °C und einem

Anstieg des CO_2/CO_x -Verhältnisses auf 0,7 resultiert ein verstärkter Gradient von $-0,10\ \%/h$, der sich bei weiterer Erhöhung des CO_2 -Anteils ($\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$) beinahe nochmals verdoppelt ($-0,19\ \%/h$).

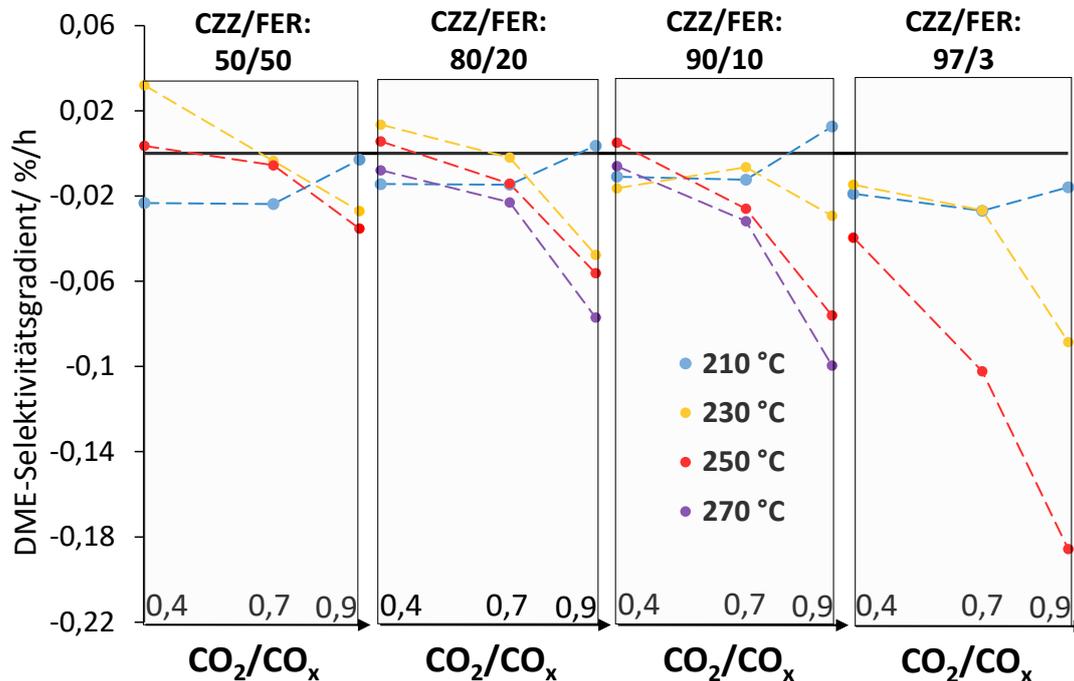


Abb. 64: Einfluss von Temperatur, CO_2/CO_x -Verhältnis und CZZ/FER-Volumenverhältnis auf die zeitliche Änderung der DME-Selektivität für 210, 230, 250, 270 °C, CO_2/CO_x : 0,4, 0,7, 0,9 bei $3,57\ \text{s}^{-1}$, 30 bar und 20 Vol.% CO_x .

Für die CZZ/FER-Verhältnisse von 80/20 und 90/10 wurde nach 325 h ToS der Effekt einer weiteren Temperatursteigerung auf 270 °C unter CO_2/CO_x -Verhältnissen von 0,4, 0,7 und 0,9 untersucht. Durch diese die Temperaturerhöhung verstärkt sich der DME-Selektivitätsgradient nochmals mit zunehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis.

Ein Rückgang der DME-Selektivität durch Porenblockaden ist bei den in Abb. 64 herrschenden Betriebsbedingungen (210 - 270 °C, $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,4 - 0,9$) eher auszuschließen, da durch erhöhte Wasser-Konzentration im Reaktionsmedium die Ausbildung von langkettigen KW/Oxygenaten, sowie Koks-Bildung vermindert wird.^{85, 138, 155, 214} Aufgrund der verringerten Koks-Bildung bzw. der verringerten Bildung von Koks-vorläufern wird in der Literatur tendenziell eine verbesserte Langzeitstabilität von Zeolithen in Bezug auf die MeOH-Dehydratisierung beobachtet.^{155, 215} Da ferreritische Zeolithe jedoch prinzipiell eine geringe Neigung zur Koks-Bildung aufweisen¹⁴⁹⁻¹⁵¹, könnte eine größere Wasser-Bildung einen alternativen Einfluss haben. Um dies zu überprüfen, sind in Abb. 65 die zuvor ermittelten DME-Selektivitätsgradienten^a für CZZ/FER = 90/10 gegen die produzierte Menge an Wasser an den jeweiligen Statik-Punkten aufgetragen.

a: Da die DME-Selektivitätsgradienten einmal ermittelt wurden, können keine Standardabweichungen angegeben werden.

Die Wasser-Produktivität an den Statik-Punkt Bedingungen (Tab. 13) ist über das in Kapitel 3.8 vorgestellte Kinetik-Modell berechnet, da ein Teil der experimentellen Daten zur Wasser-Bildung von Kondensationseffekten betroffen ist (siehe Abb. 53e). Die Auftragung lässt eine Korrelation zwischen DME-Selektivitätsgradienten und gebildetem Wasser erkennen. Die DME-Selektivität nimmt zeitlich umso stärker ab, je höher die Wasser-Produktivität ausfällt. So zeigt sich für die maximale Wasser-Produktivität von $2,7 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{kg}_{\text{FER}}\cdot\text{h})$ (bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$) die größte Abnahme mit einem DME-Selektivitätsgradienten von $-0,10\%/h$. Die Anpassungsgerade deutet auf einen DME-Selektivitätsgradienten von $0\%/h$ für eine Wasser-Produktivität von ca. $0,4 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{kg}_{\text{FER}}\cdot\text{h})$ hin.

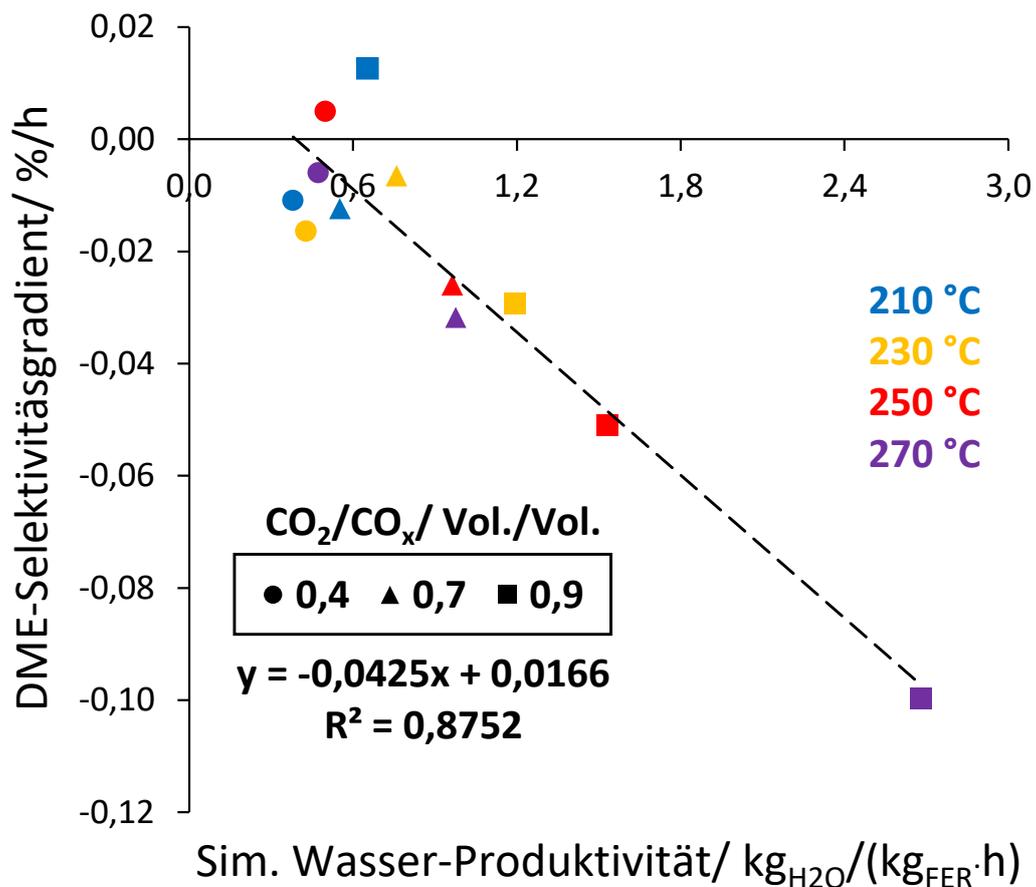


Abb. 65: Zeitliche Änderung der DME-Selektivität (DME-Selektivitätsgradient) in Abhängigkeit der Wasser-Produktivität an verschiedenen Statik-Punkten. Die gestrichelte Linie stellt die lineare Trendlinie dar (Formel und Bestimmtheitsmaß siehe Abbildung). Statik-Punkte bei Temperaturen: 210, 230, 250 und 270 °C für CO_2/CO_x : 0,4, 0,7 und 0,9, GHSV: $3,57 \text{ s}^{-1}$, 30 bar, 20 Vol.% CO_x für $\text{CZZ}/\text{FER} = 90/10$.

Diverse Veröffentlichungen, vor allem zu H-ZSM-5, zeigen, dass durch co-Feeding von Wasser die Ausbildung von Koks und Koksvorläufern verringert und somit die langzeitstabile MeOH-Dehydratisierung verbessert wird.^{85, 214, 216} Auch für H-FER 20 scheint eine gewisse Wasser-Bildung von Vorteil für eine langzeitstabile DME-Selektivität zu sein. Aufgrund der generell geringen Koks-Bildung auf ferritischen Zeolithen¹⁴⁹⁻¹⁵¹ und der relativ niedrigen Betriebstemperaturen¹³⁶⁻¹³⁷ kann die Koks-

Bildung jedoch nicht in gleichem Maße reduziert wie z.B. bei Zeolithen, die die Bildung von Koks/Koksvorläufern stärker fördern, wie z.B. Mordenit, SAPO oder BEA (siehe Abb. 19b).

Die Daten in Abb. 65 deuten darauf hin, dass H-FER 20 durch verstärkte Wasser-Bildung ab etwa $1,0 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{kg}_{\text{FER}} \cdot \text{h})$ merklich deaktiviert. Ein möglicher Mechanismus, der zur Abnahme der DME-Selektivität durch erhöhte Temperaturen und Wasser-Konzentrationen beitragen kann, ist die Dealuminierung des Zeoliths, die sowohl die Dichte der Brønsted- als auch der Lewis-Säure-Zentren verringert und damit die Gesamtacidität senkt.²¹⁷⁻²¹⁹ Der für die MeOH-Dehydratisierung negative Effekt der Dealuminierung wird im Falle von H-ZSM-5 oftmals durch den entgegenwirkenden Effekt der verminderten Koks-Bildung überlagert bzw. je nach Betriebsbedingung überkompensiert.²¹⁹ Da im Falle des H-FER 20 und den Statik-Punkt-Betriebsbedingungen kaum Koks-Bildung zu erwarten ist^{136, 149, 151}, kann eine Dealuminierung zur messbaren Deaktivierung des Zeolithen beitragen und zur Verminderung der DME-Selektivität führen. Die Adsorption von Wasser auf H-FER 20 Säurezentren ist zudem eine weitere mögliche Deaktivierungsursache, die allerdings prinzipiell reversibel sein sollte.²²⁰⁻²²¹

Demnach lässt sich zusammenfassen, dass der Rückgang der DME-Selektivität mit H-FER 20 als Dehydratisierungskomponente durch steigende Temperaturen und vor allem durch den größeren CO_2 -Anteil im Synthesegas verursacht wird. Der Effekt des DME-Selektivitätsrückgangs ist ausgeprägter, wenn die Dehydratisierungskomponente kinetisch kontrollierend wirkt (erhöhtes CZZ/FER-Verhältnis).

4.4.2 DME- und Gesamt-MeOH-Produktivität

Die Langzeitstabilität des CZZ/FER-Systems (90/10 Vol./Vol.) unter Temperatur- und CO_2/CO_x -Variation ist in Abb. 66 für Temperaturen zwischen 210 - 270 °C, $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,4 - 0,9$ bei 30 bar und $3,57 \text{ s}^{-1}$ im Hinblick auf Gesamt-MeOH-Produktivität (Abb. 66a) und DME-Produktivität (Abb. 66b) dargestellt.

Die Gesamt-MeOH-Produktivität wird als Maß für die Aktivität des CZZ-Katalysators verwendet, da die Bestimmung des CO_x -Umsatzes im Vergleich zur Gesamt-MeOH-Produktivität zu größeren Standardabweichungen führte (v.a. bedingt durch die Analytik). Zudem lassen sich mittels Gesamt-MeOH-Produktivität anschaulichere Rückschlüsse über den Einfluss der DME-Selektivität auf die DME-Produktivität ziehen.

Die Kontur-Plots in Abb. 66 zeigen die zeitliche Veränderung der Gesamt-MeOH-Produktivität (Abb. 66a) und der DME-Produktivität (Abb. 66b) unter Variation von Temperatur und CO_2/CO_x -Verhältnis im Synthesegas. Dabei fällt auf, dass für Temperaturen unter ca. 230 °C und CO_2/CO_x -Verhältnisse unter ca. 0,55 die Änderung der Gesamt-MeOH-Produktivität nahezu 0 %/h beträgt.

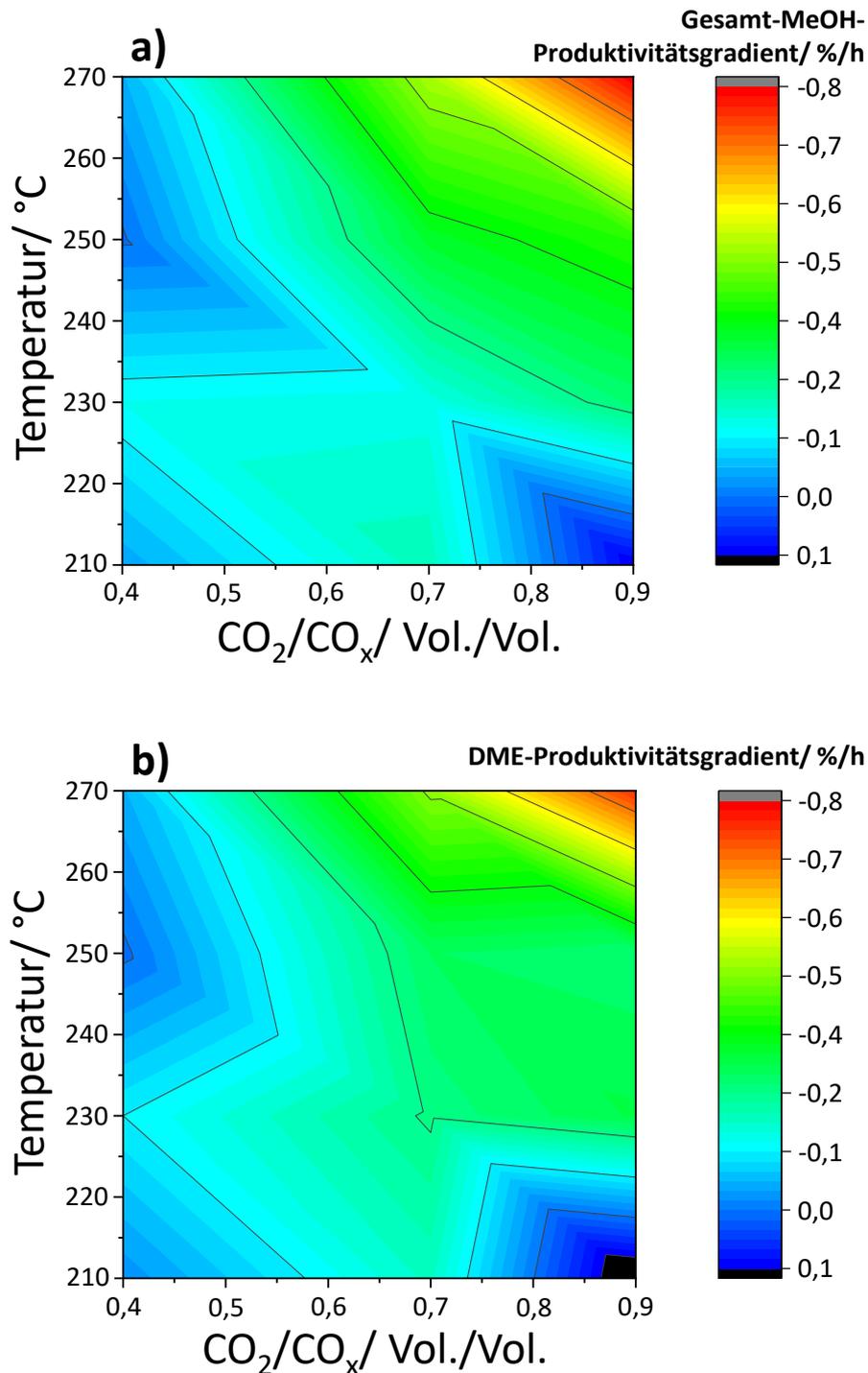


Abb. 66: Einfluss von Temperatur und CO₂/CO_x-Verhältnis auf die zeitlichen Gradienten von Gesamt-MeOH-Produktivität (a) bzw. DME-Produktivität (b) zwischen 210 – 270 °C, CO₂/CO_x = 0,4 - 0,9 bei 3,57s⁻¹, 30 bar und 20 Vol.% CO_x und CZZ/FER = 90/10.

Nimmt die Temperatur oder das CO₂/CO_x-Verhältnis zu, so ergeben sich verstärkt negative Gesamt-MeOH-Produktivitätsgradienten. Folglich ergibt sich bei 240 °C und einem CO₂/CO_x-Verhältnis von 0,7 ein Gesamt-MeOH-Produktivitätsgradient von -0,3 %/h. Bei einem weiteren Temperaturanstieg auf 270 °C und noch größerem CO₂/CO_x-Verhältnis (0,9) bildet sich der stärkste Rückgang der Gesamt-MeOH-Produktivität aus (-0,76 %/h).

Die Gradienten der DME- und Gesamt-MeOH-Produktivität weisen eine prinzipiell ähnliche Abhängigkeit mit zunehmendem CO_2/CO_x -Verhältnis und ansteigender Temperatur auf. Auch die Werte beider Produktivitäts-Gradienten bewegen sich in ähnlichen Größenbereichen. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Produktivitätsgradienten von DME tendenziell noch stärker abnehmen als die der Gesamt-MeOH-Produktivität. So liegt z.B. der größte Rückgang der DME-Produktivität bei 270 °C und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$ mit $-0,81\text{ \%/h}$ noch leicht unter dem der Gesamt-MeOH-Produktivität ($-0,76\text{ \%/h}$). Die Tendenz des leicht verstärkten Gradienten der DME-Produktivität gegenüber der Gesamt-MeOH-Produktivität lässt sich vor allem durch die abnehmende DME-Selektivität bei erhöhten Temperaturen und CO_2/CO_x -Anteilen erklären (vgl. Abb. 64).

Bei Temperaturen unter ca. 230 °C und CO_2/CO_x -Verhältnissen unter $0,55$ ergibt sich für die DME-Produktivität, wie bei der Gesamt-MeOH-Produktivität, ein Gradient nahe 0 \%/h . Die Trends in Abb. 66 lassen vermuten, dass durch einen weiteren Temperaturanstieg über 270 °C und/oder einem größeren CO_2/CO_x -Verhältnis ($> 0,9$) ein noch stärkerer Aktivitätseinbruch hinsichtlich DME-Produktivität und Gesamt-MeOH-Produktivität stattfinden würde.

Der Trend der rückläufigen Gesamt-MeOH-Produktivität bei erhöhter Reaktortemperatur lassen sich zum einen auf die erhöhte Tendenz des temperaturbedingten Sinterns von Cu-Spezies^{57, 81} zurückführen, zum andern aber auch auf die vermehrt ablaufende Wasser-Bildung durch die beschleunigte endotherme rWGS-Reaktion (R3) unter höheren Temperaturen und CO_2/CO_x -Verhältnissen. Neben beschleunigten Sintervorgängen^{81, 90-91} ist auch eine verstärkte Cu/ZnO-Segregation^{81, 92-93} infolge zunehmender Wasser-Bildung zu erwarten, wodurch irreversible Deaktivierungen stattfinden. Zudem können bei ansteigenden CO_2/CO_x -Verhältnissen und der dadurch oxidativen Atmosphäre Cu⁰-Stellen teilweise wieder oxidieren, wodurch die MeOH-Bildung zusätzlich vermindert wird.^{92, 222} Im betrachteten Betriebsbereich scheinen CO_2/CO_x -Verhältnisse unter $0,55$ und Temperaturen unter 230 °C für den eingesetzten CZZ ein guter Kompromiss zwischen Wasser-Bildung, oxidativer Atmosphäre und einem stabilen Oxidations-Zustand der ZnO-Partikel zu sein, ohne dass verstärkte Sinter- und Oxidationsvorgänge am Cu⁰-Stellen stattfinden. Dadurch bleiben ein großer Teil der aktiven Cu/ZnO-Kontaktflächen erhalten, die für die CO_2 -Hydrierung entscheidend sind.^{29, 39, 223}

Der Vergleich der ermittelten Gradienten für die DME-Selektivität (Abb. 65) und die Gesamt-MeOH-Produktivität (Abb. 66b) zeigt, dass die DME-Selektivität unter erhöhten Temperaturen und CO_2/CO_x -Verhältnissen etwa um eine Größenordnung geringere Verluste aufweist als die Gesamt-MeOH-Produktivität. Daraus lässt sich schließen, dass im betrachteten Betriebsbereich und bei einem CZZ/FER-Volumenverhältnis von $90/10$ die MeOH-Komponente CZZ stärker deaktiviert als H-FER 20 und damit auch den größten Teil des Rückgangs der DME-Produktivität verursacht. Im Hinblick auf eine

langzeitstabile DME-Produktivität ist es demnach nicht notwendig, den Anteil von H-FER 20 im Katalysatorbett zu erhöhen, um Deaktivierungseffekte des H-FER 20 zu kompensieren.

Ergebnis-Zusammenfassung: Quantifizierung von Deaktivierungsursachen im CZZ/FER System

- Die experimentelle Quantifizierung der Deaktivierungsursachen im CZZ/H-FER 20-System zeigt, dass sowohl die Reaktortemperatur als auch der CO₂-Anteil im Synthesegas entscheidende Faktoren für die Deaktivierung des Katalysatorsystems darstellen.
- Im Zeitraum von 8 h ToS ist die Deaktivierung der Dehydratisierungskomponente H-FER 20 erst ab CZZ/H-FER 20 Volumenverhältnissen von ca. 80/20 messbar.
- Die zeitliche Abnahme der DME-Selektivität korreliert mit der Menge an produziertem Wasser am jeweilige Betriebspunkt.
- Die stärkste zeitliche Abnahme der DME-Selektivität beträgt -0,1 %/h bei einer Wasser-Produktivität von 2,68 kg_{H₂O}/(kg_{FER}·h) (270 °C und CO₂/CO_x = 0,9 Vol./Vol.).
- Ab einer Wasser-Produktivität von ca. 0,6 kg_{H₂O}/(kg_{FER}·h) sind kaum Veränderung der DME-Selektivität messbar.
- Die Gesamt-MeOH-Produktivität nimmt bei einem CZZ/H-FER 20-Volumenverhältnis von 90/10 mit bis zu -0,76 %/h ab (270 °C und CO₂/CO_x = 0,9 Vol./Vol.).
- Bei Reaktortemperaturen unter ca. 230 °C oder CO₂/CO_x-Verhältnissen unter ca. 0,55 Vol./Vol. werden sowohl für die Gesamt-MeOH-Produktivität als auch die DME-Produktivität zeitliche Abnahmen nahe 0 %/h festgestellt (nahezu keine Deaktivierung von CZZ und H-FER 20 messbar).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden Katalysatormaterialien unter verschiedenen Prozessbedingungen auf die Eignung für die Methanol- (MeOH) und direkte Dimethylether- (DME) Synthese untersucht. Der Fokus lag dabei auf der Wirksamkeit der Katalysatoren unter variablen CO_2/CO -Synthesegas-Zusammensetzungen.

In diesem Kontext wurden die Aktivität sowie die Langzeitstabilität verschiedener Cu/ZnO-basierter MeOH-Katalysatoren und Dehydratisierungskomponenten (Zeolithe und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) in kontinuierlich betriebenen Anlagen untersucht und bewertet. Die jeweils vielversprechendste Komponente aus MeOH-Synthese (CZZ) und MeOH-Dehydratisierung (H-FER 20) wurde bzgl. Katalysatorbett-Zusammensetzung in einem PFR modellbasiert optimiert. Zudem wurde der Einfluss von Temperatur und CO_2/CO_x -Verhältnis auf die Langzeitstabilität von CZZ/H-FER 20 quantifiziert.

MeOH-Katalysatoren

Im ersten Teil der Arbeit wurden MeOH-Katalysatoren untersucht, die im Rahmen eines MTET-Projekts mit verschiedenen Präparationsmethoden hergestellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurden. Die Katalysatormaterialien wurden dabei im Zusammenhang von zwei weiteren Promotionsarbeiten synthetisiert und charakterisiert.⁵¹ Dabei handelte es sich um Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ)-Katalysatoren aus der halb-kontinuierlichen Co-Fällung, Flammensprühpyrolyse und der kontinuierlichen Co-Fällung.

Es konnte gezeigt werden, dass die Präparationsmethode sowie das Cu/Zn/Al-Verhältnis der MeOH-Katalysatoren großen Einfluss auf die katalytische Aktivität und die Stabilität der MeOH-Produktivität unter wechselnden CO_2/CO -Synthesegas-Zusammensetzungen haben. Darüber hinaus erwiesen sich die MeOH-Katalysatoren auf CZZ-Basis mit einem Cu/Zn-Verhältnis nahe 2 über den gesamten CO_2/CO_x -Variationsbereich als aktiver als MeOH-Katalysatoren mit einem größeren Cu/Zn-Verhältnis. Mittels CZZ-Katalysator aus der kontinuierlichen Co-Fällung wurde eine Gesamt-MeOH-Produktivität von bis zu $884 \text{ g}_{\text{MeOH-Ges}}/(\text{kg}_{\text{CZZ}}\cdot\text{h})$ bei 250° , 50 bar und einem CO_2/CO_x -Verhältnis von 0,07 erreicht. Der CZZ-Katalysator ermöglichte damit höhere Gesamt-MeOH-Produktivitäten als ein kommerzieller Cu/ZnO/Al₂O₃-Referenz-Katalysator (bis zu 97% höher). Außerdem wurde für MeOH-Katalysatoren, welche über eine neu entwickelte kontinuierliche Co-Fällung¹⁶⁵ synthetisiert wurden, eine tendenziell größere Gesamt-MeOH-Produktivität festgestellt. Dies konnte vor allem auf die erhöhte spezifische Cu-Oberfläche der CZZ-Katalysatoren zurückgeführt werden. Die Langzeitstabilität der MeOH-Katalysatoren unter CO_2/CO_x -Variation konnte vor allem in Zusammenhang mit dem Anteil des Promotormaterials (ZrO₂ bzw. Al₂O₃) gebracht werden. Unter wechselnden Betriebsbedingungen konnte mit CZZ in Kombination mit H-FER 20 eine Abnahme der Gesamt-MeOH-Produktivität um 29%

über 559 h ToS festgestellt werden, wobei sich nach ca. 349 h eine stabile Gesamt-MeOH-Produktivität einstellte.

Die Langzeitstabilität von CZZ-Katalysatoren aus kontinuierlicher Co-Fällung könnte insbesondere durch die Optimierung des ZrO_2 -Gehalts (modell- und/oder experimentell-basiert) weiter verbessert werden.

Dehydratisierungskomponenten

Im zweiten Teil der Arbeit wurden kommerzielle Dehydratisierungskomponenten auf ihre Eignung in variablen CO/CO_2 -Synthesegas-Zusammensetzungen untersucht.

Das industriell häufig verwendete $\gamma-Al_2O_3$ bewies sehr gute Dehydratisierungseigenschaften in CO -reichem Synthesegas ($CO_2/CO_x \leq 0,2$). Die Dehydratisierungsleistung von $\gamma-Al_2O_3$ nahm allerdings stark ab, sobald ein CO_2/CO_x -Verhältnis von mehr als 0,2 gewählt wurde. Dies hatte zur Folge, dass bei CO_2 -reichen Synthesegas-Zusammensetzungen ($CO_2/CO_x = 0,8$) mit $\gamma-Al_2O_3$ nur noch DME-Selektivitäten von unter 25% erzielt wurden, wodurch große Anteile an nicht dehydratisiertem MeOH entstanden. Daher wurden im zweiten Teil der Arbeit verschiedene MFI-Zeolithe mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis auf deren MeOH-Dehydratisierungseigenschaften bei erhöhtem CO_2 -Anteil im Synthesegas ($CO_2/CO_x > 0,2$) untersucht. Die Aktivität der H-MFI-Zeolithe (Si/Al = 400, 240 und 90) zeigte dabei eine Abhängigkeit bzgl. Acidität, insbesondere der Brønsted-Säurezentrendichte. Mit den H-MFI-Zeolithen konnte die im CO -reichen Synthesegas ($CO_2/CO_x \leq 0,2$) erzielte DME-Selektivität auch in CO_2 -reichen ($CO_2/CO_x \geq 0,8$) Synthesegas-Zusammensetzungen weitgehend beibehalten werden. So wurde beispielsweise bei einem CO_2/CO_x -Verhältnis von 0,8 mit H-MFI 90 (in Kombination mit CZZ) bei 50 bar und 250 °C eine DME-Selektivität von über 80% erreicht. Bei erhöhtem CO_2 -Gehalt im Synthesegas konnte die ferritische Dehydrierungskomponente H-FER 20 im Vergleich zu H-MFI 90 eine noch leicht verbesserte DME-Selektivität erzielen. Darüber hinaus zeigte H-FER 20 eine etwas verbesserte Langzeitstabilität gegenüber H-MFI 90. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich auf CZZ/H-FER 20 in CO -reichem Synthesegas ($CO_2/CO_x \leq 0,2$) erhöhte Mengen an Kohlenwasserstoffen (KW) bilden, insbesondere Ethan. So wurde bei 50 bar, 250 °C und $CO_2/CO_x = 0$ eine Ethan-Selektivität von bis zu 10% festgestellt. Sobald der CO_2 -Gehalt im Synthesegas leicht anstieg, kam es zu einem starken Rückgang der KW-Bildung. Bei einem CO_2/CO_x -Verhältnis von 0,2, 50 bar und 250 °C fiel die Ethan-Selektivität unter 5%. Wurde der CO_2 -Gehalt im Synthesegas noch weiter erhöht ($CO_2/CO_x = 0,8$), fiel die KW-Bildung unter 1%. Neben Ethan war Methan das zweithäufigste KW-Nebenprodukt der direkten DME-Synthese. Die Methan-Bildung konnte zum großen Teil der MeOH-bildenden Komponente zugeordnet werden. Die Methan-Bildung korrelierte dabei v.a. mit der spezifischen Cu-Oberfläche des MeOH-Katalysators.

Untersuchungen des Si/Al-Verhältnisses von ferreritischen Zeolithen ($\text{Si/Al} > 20$) wären ein interessanter Ansatz, um zu prüfen, ob dies den Einsatzbereich von ferreritischen Zeolithen auch in CO -reichen ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \leq 0,2$) Synthesegas-Zusammensetzungen ohne DME-Selektivitätsverluste ermöglichen würde.

Optimierung der Bett-Zusammensetzung

Im dritten Teil der Arbeit wurde die Kombination aus den jeweils vielversprechendsten Katalysatoren für die MeOH-Synthese (CZZ aus kontinuierlicher Co-Fällung) und der MeOH-Dehydratisierung (H-FER 20) ausgewählt, um eine Katalysatorbett-Optimierung durchzuführen. Für die Optimierung wurden fünf verschiedene CZZ/H-FER 20-Katalysatorbett-Zusammensetzungen in einem breiten Gültigkeitsbereich hinsichtlich Temperatur und CO_2/CO_x -Verhältnis untersucht. Die ermittelten Daten wurden für die Parametrisierung und Validierung eines formalkinetischen Modells verwendet, welches zum Ziel hatte, das optimale CZZ/H-FER 20-Verhältnis im Katalysatorbett zu bestimmen.

Unter Verwendung des formalkinetischen Modells konnte die Konzentration aller experimentell gemessenen Spezies weitgehend mit einer Abweichung von $\pm 10\%$ simuliert werden, abgesehen von den experimentellen Wasser-Konzentrationen, die größtenteils mit einer Abweichung von $\pm 20\%$ simuliert werden konnten. Die Simulationen sowie die experimentelle Validierung des berechneten CZZ/H-FER 20-Optimums zeigten, dass die Dehydratisierungskomponente auf einen Massenanteil von bis zu 4% reduziert werden kann, ohne dass die DME-Selektivität abnimmt. Durch das optimierte CZZ/H-FER 20-Verhältnis ließ sich die volumetrische DME-Produktivität, im Vergleich zu einem CZZ/H-FER 20-Massenverhältnis von 50:50, um bis zu 67% steigern (bei 30 bar, 240 °C, $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$). Eine Extrapolation des Modells zu längeren Verweilzeiten deutete zudem darauf hin, dass für industriennahe Betriebsbedingungen (bzgl. Umsatzbereich) ein noch geringerer H-FER 20-Anteil im Katalysatorbett benötigt wird. Da die verbesserte DME-Produktivität allerdings auch die Wasser-Bildung erhöhte, konnte eine verstärkte Wasser-Gas-Shift-Reaktion beobachtet werden, wodurch der umgesetzte Anteil von CO_2 bei optimiertem CZZ/H-FER 20-Verhältnis reduziert wurde.

Der Gültigkeitsbereich des Kinetik-Modells kann durch Experimente im höherem Umsatzbereich und einem geringeren CO_2 -Gehalt im Synthesegas ($\text{CO}_2/\text{CO}_x < 0,4$) weiter erhöht werden.

Quantifizierung von Deaktivierungsursachen

Im letzten Teil der Arbeit wurden die Einflüsse des CO_2/CO_x -Verhältnisses und der Reaktortemperatur auf die Deaktivierung des CZZ/H-FER 20-Katalysatorsystems bestimmt. Die Abnahme der Katalysator-Aktivität wurde für Temperaturen zwischen 210 - 270 °C und CO_2/CO_x -Verhältnisse zwischen 0,4 - 0,9 gemessen bzw. interpoliert.

Durch Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Selektivität von MeOH und DME konnte gezeigt werden, dass die Deaktivierung der Dehydratisierungskomponente erst bei H-FER 20-Volumenanteilen im Katalysatorbett von etwa 20% messbar wird, da H-FER 20 ansonsten kinetisch im Überschuss vorhanden ist. Bei einem CZZ/H-FER 20-Volumenverhältnis von 90/10 konnte für die Deaktivierung der DME-Produktivität und Gesamt-MeOH-Produktivität ähnliche Abhängigkeiten bzgl. Temperatur und CO₂-Anteil im Synthesegas festgestellt werden. Über die Produktivitäten wurde gezeigt, dass bei Temperaturen unter 230 °C und CO₂/CO_x-Verhältnissen unter 0,55 nur schwache Deaktivierung der Katalysator-Komponenten stattfindet. Mit einer Erhöhung der Temperatur oder des CO₂/CO_x-Verhältnisses kam es zu relativen Abnahmen der DME-Produktivität von bis zu -0,81 %/h bzw. - 0,76 %/h für die Gesamt-MeOH-Produktivität (bei 30 bar, 270 °C und CO₂/CO_x = 0,9). Für ein CZZ/H-FER 20-Volumenverhältnis von 90/10 korrelierte die zeitliche Abnahme der DME-Selektivität mit der gebildeten Wassermenge und beruhte wahrscheinlich auf der Dealuminierung des H-FER 20.

Weitere Experimente bei höheren Temperaturen und niedrigeren CO₂/CO_x-Verhältnissen könnten wertvolle Erkenntnisse liefern, um die Deaktivierungsphänomene noch umfänglicher zu untersuchen (CO₂/CO_x = 0,0 - 0,4). Darüber hinaus wären tiefgehende *ex situ* Charakterisierungen mittels XRD, XRF, NMR, BET, NH₃-TPD oder SEM sowie *in operando* Studien der MeOH-Katalysatoren und der Dehydratisierungskomponente nützliche Ergänzungen, um tiefere Einblicke in die Deaktivierungsmechanismen und -ursachen zu erhalten.

Fazit

Die in dieser Arbeit ermittelten experimentellen und simulierten Ergebnisse zeigen, dass die direkte DME-Synthese bei sowohl CO-reichen Bedingungen (CO₂/CO_x nahe 0) als auch CO₂-reichen Bedingungen (CO₂/CO_x nahe 1) Einschränkungen bezüglich Aktivität und/oder Langzeitstabilität aufweist.

Durch den Betrieb in CO-reichen Synthesegas-Zusammensetzungen wird die DME-Selektivität durch Ausbildung unerwünschter KW wie Methan und Ethan vermindert und die Tendenz zur Koks-Bildung erhöht. Zudem kann die stark reduzierende CO/H₂-Atmosphäre zur Ausbildung von metallischem Zn⁰ führen, wodurch die Aktivität des Katalysators zur CO₂-Hydrierung abnimmt.

Im Falle von CO₂-reichen (CO₂/CO_x ≥ 0,8) Synthesegas-Zusammensetzungen wird die DME-Produktivität im erhöhten Umsatzbereich vermindert und die verstärkte Wasser-Bildung (rWGS) deaktiviert den CZZ-Katalysator durch Sinter- und Cu/ZnO-Segregationsvorgänge. Zudem können bei hohen Temperaturen und CO₂/CO_x-Verhältnissen im Synthesegas Dealuminierungsvorgänge auf Zeolithen stattfinden, wodurch die Dehydratisierung von MeOH verringert wird.

Unter dem Gesichtspunkt der effizienten Nutzung der Katalysatormaterialien (CZZ und H-FER 20) bei moderaten CO₂-Umsätzen werden für die direkte DME-Synthese ein CO₂/CO_x-Verhältnis im Bereich von 0,5 - 0,7 und eine Reaktortemperatur unter 230 °C empfohlen.

6 Literaturverzeichnis

1. Deloitte *The Deloitte Global Millennial and GenZ Survey 2021*; Deloitte: 2021.
2. Umweltbundesamt Weltweite Temperaturen und Extremwetterereignisse seit 2010. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimawandel/weltweite-temperaturen-extremwetterereignisse-seit#Chronik> (accessed 10.02.2022).
3. Duyck, S., The Paris climate agreement and the protection of human rights in a changing climate. *Yearbook of international environmental law* **2015**, *26*, 3-45.
4. Strom-Report Deutscher Strommix: Stromerzeugung Deutschland bis 2021. <https://strom-report.de/strom/> (accessed 11.02.2022).
5. Luca de Tena, D.; Pregger, T., Impact of electric vehicles on a future renewable energy-based power system in Europe with a focus on Germany. *International Journal of Energy Research* **2018**, *42* (8), 2670-2685.
6. Energiewende, A. *Agora Verkehrswende, Agora Energiewende und Frontier Economics (2018): Die zukünftigen Kosten strombasierter synthetischer Brennstoffe.*; 2018.
7. Ramirez, A.; Sarathy, S. M.; Gascon, J., CO₂ derived E-fuels: research trends, misconceptions, and future directions. *Trends in chemistry* **2020**, *2* (9), 785-795.
8. Dahmen, N.; Abeln, J.; Eberhard, M.; Kolb, T.; Leibold, H.; Sauer, J.; Stapf, D.; Zimmerlin, B., The bioliq process for producing synthetic transportation fuels. *WIREs Energy and Environment* **2016**, *6* (3).
9. Ueckerdt, F.; Bauer, C.; Dirnaichner, A.; Everall, J.; Sacchi, R.; Luderer, G., Potential and risks of hydrogen-based e-fuels in climate change mitigation. *Nature Climate Change* **2021**, *11* (5), 384-393.
10. Dieterich, V.; Buttler, A.; Hanel, A.; Spliethoff, H.; Fendt, S., Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13* (10), 3207-3252.
11. Tremel, A., *Electricity-based fuels*. Springer: 2018; Vol. 941.
12. Placke, T.; Kloepsch, R.; Dühnen, S.; Winter, M., Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2017**, *21* (7), 1939-1964.
13. Held, M.; Tönges, Y.; Pélerin, D.; Härtl, M.; Wachtmeister, G.; Burger, J., On the energetic efficiency of producing polyoxymethylene dimethyl ethers from CO₂ using electrical energy. *Energy & Environmental Science* **2019**, *12* (3), 1019-1034.
14. Arcoumanis, C.; Bae, C.; Crookes, R.; Kinoshita, E., The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel* **2008**, *87* (7), 1014-1030.
15. Azizi, Z.; Rezaeimanesh, M.; Tohidian, T.; Rahimpour, M. R., Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chem. Eng. Process* **2014**, *82*, 150-172.
16. Bhattacharya, S.; Kabir, K. B.; Hein, K., Dimethyl ether synthesis from Victorian brown coal through gasification – Current status, and research and development needs. *Progress in Energy and Combustion Science* **2013**, *39* (6), 577-605.
17. Chen, Y.; Shao, Z.; Xu, N., Partial oxidation of dimethyl ether to H₂/syngas over supported Pt catalyst. *Journal of natural gas chemistry* **2008**, *17* (1), 75-80.
18. Sheldon, D., Methanol production-a technical history. *Johnson Matthey Technology Review* **2017**, *61* (3), 172-182.
19. Mittasch, A.; Pier, M.; Winkler, K. Ausführung organischer Katalysen. 1923.
20. Catizzone, E.; Bonura, G.; Migliori, M.; Frusteri, F.; Giordano, G., CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives. *Molecules* **2018**, *23* (1), 1-31.
21. Błasiak, E. Sposób Wytwarzania Wysokoaktywnego Katalizatora do Syntezy Metanolu. 1947.
22. Hansen, J. B.; Nielsen, P. H., Handbook of heterogeneous catalysis. *Ertl, G* **2008**, 1856.
23. Sugawa, S.; Sayama, K.; Okabe, K.; Arakawa, H., Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over silver catalyst. *Energy conversion and management* **1995**, *36* (6-9), 665-668.
24. Owen, R. E.; Plucinski, P.; Mattia, D.; Torrente-Murciano, L.; Ting, V. P.; Jones, M. D., Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO₂ to hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, *16*, 97-103.

25. Bozzano, G.; Manenti, F., Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science* **2016**, *56*, 71-105.
26. Bowker, M., Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *ChemCatChem* **2019**, *11* (17), 4238-4246.
27. Klier, K.; Chatikavanij, V.; Herman, R.; Simmons, G., Catalytic synthesis of methanol from COH₂: IV. The effects of carbon dioxide. *Journal of Catalysis* **1982**, *74* (2), 343-360.
28. Chinchin, G.; Denny, P.; Parker, D.; Spencer, M.; Whan, D., Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants. *Applied Catalysis* **1987**, *30* (2), 333-338.
29. Studt, F.; Behrens, M.; Kunkes, E. L.; Thomas, N.; Zander, S.; Tarasov, A.; Schumann, J.; Frei, E.; Varley, J. B.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R., The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. *ChemCatChem* **2015**, *7* (7), 1105-1111.
30. Rozovskii, A. Y., New data on the mechanism of catalytic reactions with the participation of carbon oxides. *Kinetics and Catalysis* **1980**, *21* (1), 78-87.
31. Bussche, K. V.; Froment, G., A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of catalysis* **1996**, *161* (1), 1-10.
32. Liu, G.; Willcox, D.; Garland, M.; Kung, H. H., The rate of methanol production on a copper-zinc oxide catalyst: The dependence on the feed composition. *J. Catal.* **1984**, *90* (1), 139-146.
33. Sahibzada, M.; Metcalfe, I. S.; Chadwick, D., Methanol Synthesis from CO/CO₂/H₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ at Differential and Finite Conversions. *J. Catal.* **1998**, *174* (2), 111-118.
34. Ng, K. L.; Chadwick, D.; Toseland, B. A., Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54* (15-16), 3587-3592.
35. Grunwaldt, J. D.; Molenbroek, A. M.; Topsøe, N. Y.; Topsøe, H.; Clausen, B. S., In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts. *J. Catal.* **2000**, *194* (2), 452-460.
36. Nakamura, J.; Choi, Y.; Fujitani, T., On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Topics in catalysis* **2003**, *22* (3), 277-285.
37. Choi, Y.; Futagami, K.; Fujitani, T.; Nakamura, J., The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts—morphology effect or active site model? *Applied Catalysis A: General* **2001**, *208* (1-2), 163-167.
38. Kuld, S.; Thorhauge, M.; Falsig, H.; Elkjær, C. F.; Helveg, S.; Chorkendorff, I.; Sehested, J., Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. *Science* **2016**, *352* (6288), 969-974.
39. Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kühn, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knief, B.-L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R., The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts. *Science* **2012**, *336* (6083), 893-897.
40. Kattel, S.; Ramírez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P., Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science* **2017**, *355* (6331), 1296-1299.
41. Paris, C.; Karelavic, A.; Manrique, R.; Le Bras, S.; Devred, F.; Vykoukal, V.; Styskalik, A.; Eloy, P.; Debecker, D. P., CO₂ Hydrogenation to Methanol with Ga- and Zn-Doped Mesoporous Cu/SiO₂ Catalysts Prepared by the Aerosol-Assisted Sol-Gel Process*. *ChemSusChem* **2020**, *13* (23), 6409-6417.
42. Chen, D.; Mao, D.; Xiao, J.; Guo, X.; Yu, J., CO₂ hydrogenation to methanol over CuO–ZnO–TiO₂–ZrO₂: a comparison of catalysts prepared by sol–gel, solid-state reaction and solution-combustion. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2018**, *86* (3), 719-730.
43. Yang, R.; Yu, X.; Zhang, Y.; Li, W.; Tsubaki, N., A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from CO/CO₂/H₂. *Fuel* **2008**, *87* (4-5), 443-450.
44. Sahibzada, M.; Chadwick, D.; Metcalfe, I., Hydrogenation of carbon dioxide to methanol over palladium-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis today* **1996**, *29* (1-4), 367-372.
45. Ahmad, R.; Hellinger, M.; Buchholz, M.; Sezen, H.; Gharnati, L.; Wöll, C.; Sauer, J.; Döring, M.; Grunwaldt, J.-D.; Arnold, U., Flame-made Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for dimethyl ether production. *Catalysis Communications* **2014**, *43*, 52-56.

46. Lee, S.; Schneider, K.; Schumann, J.; Mogalicherla, A. K.; Pfeifer, P.; Dittmeyer, R., Effect of metal precursor on Cu/ZnO/Al₂O₃ synthesized by flame spray pyrolysis for direct DME production. *Chemical Engineering Science* **2015**, *138*, 194-202.
47. Behrens, M.; Schlögl, R., How to Prepare a Good Cu/ZnO Catalyst or the Role of Solid State Chemistry for the Synthesis of Nanostructured Catalysts. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639* (15), 2683-2695.
48. Aguayo, A. s. T.; Erena, J.; Mier, D.; Arandes, J. M.; Olazar, M.; Bilbao, J., Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (17), 5522–5530.
49. Khoshbin, R.; Haghighi, M., Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst. *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, *91* (6), 1111-1122.
50. Schur, M.; Bems, B.; Dassenoy, A.; Kassatkine, I.; Urban, J.; Wilmes, H.; Hinrichsen, O.; Muhler, M.; Schlögl, R., Continuous coprecipitation of catalysts in a micromixer: Nanostructured Cu/ZnO composite for the synthesis of methanol. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (32), 3815-3817.
51. Polierer, S.; Guse, D.; Wild, S.; Herrera Delgado, K.; Otto, T. N.; Zevaco, T. A.; Kind, M.; Sauer, J.; Studdt, F.; Pitter, S., Enhanced Direct Dimethyl Ether Synthesis from CO₂-Rich Syngas with Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts Prepared by Continuous Co-Precipitation. *Catalysts* **2020**, *10* (8).
52. Simson, G.; Prasetyo, E.; Reiner, S.; Hinrichsen, O., Continuous precipitation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis in microstructured reactors with alternative precipitating agents. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *450*, 1-12.
53. Baltés, C.; Vukojevic, S.; Schuth, F., Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Journal of Catalysis* **2008**, *258* (2), 334-344.
54. Behrens, M.; Girgsdies, F., Structural Effects of Cu/Zn Substitution in the Malachite-Rosasite System *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636* (6), 919-927.
55. Behrens, M.; Girgsdies, F.; Trunschke, A.; Schlögl, R., Minerals as Model Compounds for Cu/ZnO Catalyst Precursors: Structural and Thermal Properties and IR Spectra of Mineral and Synthetic (Zincian) Malachite, Rosasite and Aurichalcite and a Catalyst Precursor Mixture. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009* (10), 1347-1357.
56. Wild, S.; Polierer, S.; Zevaco, T. A.; Guse, D.; Kind, M.; Pitter, S.; Herrera Delgado, K.; Sauer, J., Direct DME synthesis on CZZ/H-FER from variable CO₂/CO syngas feeds. *RSC Advances* **2021**, *11* (5), 2556-2564.
57. Saito, M.; Fujitani, T.; Takeuchi, M.; Watanabe, T., Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138* (2), 311-318.
58. Arena, F.; Barbera, K.; Italiano, G.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F., Synthesis, characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *J. Catal.* **2007**, *249* (2), 185-194.
59. Arena, F.; Mezzatesta, G.; Zafarana, G.; Trunfio, G.; Frusteri, F.; Spadaro, L., How oxide carriers control the catalytic functionality of the Cu–ZnO system in the hydrogenation of CO₂ to methanol. *Catal. Today* **2013**, *210*, 39-46.
60. Bonura, G.; Cordaro, M.; Cannilla, C.; Arena, F.; Frusteri, F., The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *152*, 152-161.
61. Arena, F.; Italiano, G.; Barbera, K.; Bordiga, S.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F., Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *350* (1), 16-23.
62. Arena, F.; Mezzatesta, G.; Zafarana, G.; Trunfio, G.; Frusteri, F.; Spadaro, L., Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu–ZnO system in the synthesis of methanol via CO₂ hydrogenation. *Journal of Catalysis* **2013**, *300*, 141-151.

63. Angelo, L.; Kobl, K.; Tejada, L. M. M.; Zimmermann, Y.; Parkhomenko, K.; Roger, A.-C., Study of CuZnMO_x oxides (M=Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol. *Comptes Rendus Chimie* **2015**, *18* (3), 250-260.
64. Kattel, S.; Yan, B.; Yang, Y.; Chen, J. G.; Liu, P., Optimizing binding energies of key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (38), 12440-12450.
65. Dang, S.; Yang, H.; Gao, P.; Wang, H.; Li, X.; Wei, W.; Sun, Y., A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation. *Catalysis Today* **2019**, *330*, 61-75.
66. Jadhav, S. G.; Vaidya, P. D.; Bhanage, B. M.; Joshi, J. B., Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92* (11), 2557-2567.
67. Dong, X.; Li, F.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wang, J.; Tan, Y., CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *191*, 8-17.
68. Sadeghinia, M.; Ghaziani, A. N. K.; Rezaei, M., Component ratio dependent Cu/Zn/Al structure sensitive catalyst in CO₂/CO hydrogenation to methanol. *Molecular Catalysis* **2018**, *456*, 38-48.
69. Günter, M. M.; Ressler, T.; Bems, B.; Büscher, C.; Genger, T.; Hinrichsen, O.; Muhler, M.; Schlögl, R., Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis. *Catalysis Letters* **2001**, *71* (1), 37-44.
70. Waller, D.; Stirling, D.; Stone, F. S.; Spencer, M. S., Copper–zinc oxide catalysts. Activity in relation to precursor structure and morphology. *Faraday discussions of the Chemical Society* **1989**, *87*, 107-120.
71. Li, J.-L.; Inui, T., Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *137* (1), 105-117.
72. van den Berg, R.; Prieto, G.; Korpershoek, G.; van der Wal, L. I.; van Bunningen, A. J.; Laegsgaard-Jorgensen, S.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P., Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13057.
73. Bartholomew, C. H., Sintering kinetics of supported metals: perspectives from a generalized power law approach. *Studies in surface science and catalysis* **1994**, *88*, 1-18.
74. Twigg, M. V.; Spencer, M. S., Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212* (1-2), 161-174.
75. Kurtz, M.; Wilmer, H.; Genger, T.; Hinrichsen, O.; Muhler, M., Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis. *catalysis Letters* **2003**, *86* (1), 77-80.
76. Xiao, K.; Wang, Q.; Qi, X.; Zhong, L., For Better Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst: A Compositional Study. *Catalysis Letters* **2017**, *147* (6), 1581-1591.
77. Campbell, J. S., Influences of catalyst formulation and poisoning on the activity and die-off of low temperature shift catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1970**, *9* (4), 588-595.
78. Sun, J. T.; Metcalfe, I. S.; Sahibzada, M., Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst by Sintering. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (10), 3868-3872.
79. Twigg, M. V.; Spencer, M. S., Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis. *Topics in Catalysis* **2003**, *22* (3), 191-203.
80. Kung, H. H., Deactivation of methanol synthesis catalysts-a review. *Catalysis today* **1992**, *11* (4), 443-453.
81. Fichtl, M. B.; Schlereth, D.; Jacobsen, N.; Kasatkin, I.; Schumann, J.; Behrens, M.; Schlögl, R.; Hinrichsen, O., Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *502*, 262-270.

82. Hinrichsen, O.; Genger, T.; Muhler, M., Chemisorption of N₂O and H₂ for the Surface Determination of Copper Catalysts. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* **2000**, *23* (11), 956-959.
83. Kandemir, T.; Girgsdies, F.; Hansen, T. C.; Liss, K. D.; Kasatkin, I.; Kunkes, E. L.; Wowsnick, G.; Jacobsen, N.; Schlögl, R.; Behrens, M., In situ study of catalytic processes: neutron diffraction of a methanol synthesis catalyst at industrially relevant pressure. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (19), 5166-5170.
84. Ereña, J.; Sierra, I.; Aguayo, A. T.; Ateka, A.; Olazar, M.; Bilbao, J., Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H₂+CO₂) by considering catalyst deactivation. *Chem. Eng. J.* **2011**, *174* (2-3), 660-667.
85. Sierra, I.; Erena, J.; Aguayo, A. T.; Arandes, J. M.; Olazar, M.; Bilbao, J., Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO–ZnO–Al₂O₃) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether. *Appl. Catal. B* **2011**, *106* (1-2), 167-173.
86. Bartholomew, C. H., Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212* (1-2), 17-60.
87. Ereña, J.; Sierra, I.; Olazar, M.; Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T., Deactivation of a CuO– ZnO– Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the synthesis of dimethyl ether. *Industrial & engineering chemistry research* **2008**, *47* (7), 2238-2247.
88. Kuechen, C.; Hoffmann, U., Investigation of simultaneous reaction of carbon monoxide and carbon dioxide with hydrogen on a commercial copper/zinc oxide catalyst. *Chemical engineering science* **1993**, *48* (22), 3767-3776.
89. Rasmussen, D. B.; Janssens, T. V.; Temel, B.; Bligaard, T.; Hinnemann, B.; Helveg, S.; Sehested, J., The energies of formation and mobilities of Cu surface species on Cu and ZnO in methanol and water gas shift atmospheres studied by DFT. *Journal of catalysis* **2012**, *293*, 205-214.
90. Ordonsky, V. V.; Cai, M.; Sushkevich, V.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Lancelot, C.; Valtchev, V.; Khodakov, A. Y., The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *486*, 266-275.
91. Prašnikar, A. e.; Pavličič, A.; Ruiz-Zepeda, F.; Kovač, J.; Likozar, B., Mechanisms of copper-based catalyst deactivation during CO₂ reduction to methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58* (29), 13021-13029.
92. Liang, B.; Ma, J.; Su, X.; Yang, C.; Duan, H.; Zhou, H.; Deng, S.; Li, L.; Huang, Y., Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58* (21), 9030-9037.
93. Lunkenbein, T.; Girgsdies, F.; Kandemir, T.; Thomas, N.; Behrens, M.; Schlogl, R.; Frei, E., Bridging the Time Gap: A Copper/Zinc Oxide/Aluminum Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Studied under Industrially Relevant Conditions and Time Scales. *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55* (41), 12708-12.
94. Fleisch, T. H.; Basu, A.; Sills, R. A., Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2012**, *9*, 94-107.
95. Akhoondi, A.; Osman, A. I.; Alizadeh Eslami, A., Direct catalytic production of dimethyl ether from CO and CO₂: A review. *Synthesis and Sintering* **2021**, *1* (2), 105-125.
96. Banivaheb, S.; Pitter, S.; Delgado, K. H.; Rubin, M.; Sauer, J.; Dittmeyer, R., Recent Progress in Direct DME Synthesis and Potential of Bifunctional Catalysts. *Chemie Ingenieur Technik* **2022**.
97. Ateka, A.; Pérez-Uriarte, P.; Gamero, M.; Ereña, J.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., A comparative thermodynamic study on the CO₂ conversion in the synthesis of methanol and of DME. *Energy* **2017**, *120*, 796-804.
98. Ahmad, K.; Upadhyayula, S., Greenhouse gas CO₂ hydrogenation to fuels: A thermodynamic analysis. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2019**, *38* (1), 98-111.
99. Struis, R.; Stucki, S., Verification of the membrane reactor concept for the methanol synthesis. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *216* (1-2), 117-129.

100. Poto, S.; Gallucci, F.; Fernanda Neira d'Angelo, M., Direct conversion of CO₂ to dimethyl ether in a fixed bed membrane reactor: Influence of membrane properties and process conditions. *Fuel* **2021**, *302*.
101. Diban, N.; Urtiaga, A. M.; Ortiz, I.; Ereña, J.; Bilbao, J.; Aguayo, A. T., Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether with in situ water removal for the successful capture of CO₂. *Chem. Eng. J.* **2013**, *234*, 140-148.
102. Gallucci, F.; Basile, A., A theoretical analysis of methanol synthesis from CO₂ and H₂ in a ceramic membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (18), 5050-5058.
103. Bonura, G.; Migliori, M.; Frusteri, L.; Cannilla, C.; Catizzone, E.; Giordano, G.; Frusteri, F., Acidity control of zeolite functionality on activity and stability of hybrid catalysts during DME production via CO₂ hydrogenation. *J. CO₂ Util.* **2018**, *24*, 398-406.
104. Catizzone, E.; Bonura, G.; Migliori, M.; Braccio, G.; Frusteri, F.; Giordano, G., Direct CO₂-to-dimethyl Ether Hydrogenation over CuZnZr/zeolite Hybrid Catalyst: New Evidences on the Interaction Between Acid and Metal Sites. *Annales de Chimie - Science des Matériaux* **2019**, *43* (3), 141-149.
105. Frusteri, F.; Migliori, M.; Cannilla, C.; Frusteri, L.; Catizzone, E.; Aloise, A.; Giordano, G.; Bonura, G., Direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield. *J. CO₂ Util.* **2017**, *18*, 353-361.
106. Sierra, I.; Ereña, J.; Aguayo, A. T.; Ateka, A.; Bilbao, J., Kinetic Modelling for the Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over γ -Al₂O₃. *Chemical Engineering Transactions* **2013**, *32*, 613-618.
107. Mollavali, M.; Yaripour, F.; Atashi, H.; Sahebdehfar, S., Intrinsic Kinetics Study of Dimethyl Ether Synthesis from Methanol on γ -Al₂O₃ Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (9), 3265-3273.
108. Osman, A. I.; Abu-Dahrieh, J. K.; Rooney, D. W.; Halawy, S. A.; Mohamed, M. A.; Abdelkader, A., Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Appl. Catal. B* **2012**, *127*, 307-315.
109. Kim, S. D.; Baek, S. C.; Lee, Y.-J.; Jun, K.-W.; Kim, M. J.; Yoo, I. S., Effect of γ -alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *309* (1), 139-143.
110. Xu, M.; Lunsford, J. H.; Goodman, D. W.; Bhattacharyya, A., Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *149* (2), 289-301.
111. Jun, K.-W.; Lee, H.-S.; Rho, H.-S.; Park, S.-E., Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2002**, *23* (6), 803-807.
112. Pounsombate, A.; Imyen, T.; Dittanet, P.; Embley, B.; Kongkachuichay, P., Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol by supported bimetallic Cu-Ni/ZIF-8 MOF catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *80*, 16-24.
113. Li, F.; Ao, M.; Pham, G. H.; Sunarso, J.; Chen, Y.; Liu, J.; Wang, K.; Liu, S., Cu/ZnO Catalysts Derived from Bimetallic Metal-Organic Framework for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas with Enhanced Selectivity and Stability. *Small* **2020**, *16* (14), e1906276.
114. Zhang, Z.; Huang, Y.; Ma, H.; Qian, W.; Zhang, H.; Ying, W., Syngas-to-olefins over MOF-derived ZnZrOx and SAPO-34 bifunctional catalysts. *Catalysis Communications* **2021**, *152*.
115. Alharbi, W.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V., Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Heteropoly Acid Catalysts: The Relationship between Reaction Rate and Catalyst Acid Strength. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (12), 7186-7193.
116. Ladera, R. M.; Fierro, J. L. G.; Ojeda, M.; Rojas, S., TiO₂-supported heteropoly acids for low-temperature synthesis of dimethyl ether from methanol. *J. Catal.* **2014**, *312*, 195-203.
117. Lei, Z.; Zou, Z.; Dai, C.; Li, Q.; Chen, B., Synthesis of dimethyl ether (DME) by catalytic distillation. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66* (14), 3195-3203.
118. An, W.; Chuang, K. T.; Sanger, A. R., Dehydration of methanol to dimethyl ether by catalytic distillation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2004**, *82* (5), 948-955.
119. Hosseinijad, S.; Afacan, A.; Hayes, R. E., Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether. *Chemical Engineering Research and Design* **2012**, *90* (6), 825-833.

120. Ateka, A.; Ereña, J.; Pérez-Urriarte, P.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Effect of the content of CO₂ and H₂ in the feed on the conversion of CO₂ in the direct synthesis of dimethyl ether over a CuO ZnO Al₂O₃/SAPO-18 catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42* (44), 27130-27138.
121. Ateka, A.; Pérez-Urriarte, P.; Sánchez-Contador, M.; Ereña, J.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Direct synthesis of dimethyl ether from syngas on CuOZnOMnO/SAPO-18 bifunctional catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (40), 18015-18026.
122. Yoo, K. S.; Kim, J.-H.; Park, M.-J.; Kim, S.-J.; Joo, O.-S.; Jung, K.-D., Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *330*, 57-62.
123. Bateni, H.; Able, C., Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: A review. *Catalysis in Industry* **2019**, *11* (1), 7-33.
124. Smart, L. E.; Moore, E. A., *Solid state chemistry: an introduction*. CRC press: 2012.
125. Aboul-Fotouh, S. M. K.; Ali, L. I.; Naghmash, M. A.; Aboul-Gheit, N. A. K., Effect of the Si/Al ratio of HZSM-5 zeolite on the production of dimethyl ether before and after ultrasonication. *J. Fuel Chem. Technol.* **2017**, *45* (5), 581-588.
126. Shah, R.; Gale, J.; Payne, M., In situ study of reactive intermediates of methanol in zeolites from first principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (24), 4787-4797.
127. Carr, R. T.; Neurock, M.; Iglesia, E., Catalytic consequences of acid strength in the conversion of methanol to dimethyl ether. *Journal of Catalysis* **2011**, *278* (1), 78-93.
128. Moses, P. G.; Nørskov, J. K., Methanol to Dimethyl Ether over ZSM-22: A Periodic Density Functional Theory Study. *ACS Catal.* **2013**, *3* (4), 735-745.
129. Arvidsson, A. A.; Plessow, P. N.; Studt, F.; Hellman, A., Influence of Acidity on the Methanol-to-DME Reaction in Zeotypes: A First Principles-Based Microkinetic Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (27), 14658-14663.
130. García-Trenco, A.; Martínez, A., Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *411-412*, 170-179.
131. Migliori, M.; Aloise, A.; Giordano, G., Methanol to dimethylether on H-MFI catalyst: The influence of the Si/Al ratio on kinetic parameters. *Catal. Today* **2014**, *227*, 138-143.
132. Catizzone, E.; Aloise, A.; Migliori, M.; Giordano, G., The effect of FER zeolite acid sites in methanol-to-dimethyl-ether catalytic dehydration. *J. Energy Chem.* **2017**, *26* (3), 406-415.
133. Sayed, M. B.; Kydd, R. A.; Cooney, R. P., A Fourier-transform infrared spectral study of H-ZSM-5 surface sites and reactivity sequences in methanol conversion. *Journal of Catalysis* **1984**, *88* (1), 137-149.
134. Kubelková, L.; Nováková, J.; Nedomová, K., Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion. *Journal of Catalysis* **1990**, *124* (2), 441-450.
135. Spivey, J. J., Review: Dehydration Catalysts for the Methanol/Dimethyl Ether Reaction. *Chemical Engineering Communications* **1991**, *110* (1), 123-142.
136. Chang, C. D.; Silvestri, A. J., The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of catalysis* **1977**, *47* (2), 249-259.
137. Schulz, H., "Coking" of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes. *Catalysis Today* **2010**, *154* (3-4), 183-194.
138. An, H.; Zhang, F.; Guan, Z.; Liu, X.; Fan, F.; Li, C., Investigating the Coke Formation Mechanism of H-ZSM-5 during Methanol Dehydration Using Operando UV-Raman Spectroscopy. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (10), 9207-9215.
139. Mirodatos, C.; Barthomeuf, D., Superacid sites in zeolites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, (2), 39-40.
140. Jiang, S.; Hwang, J.-S.; Jin, T.-H.; Cai, T.; Cho, W.; Baek, Y.-S.; Park, S.-E., Dehydration of methanol to dimethyl ether over ZSM-5 zeolite. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2004**, *25* (2), 185-189.
141. Kang, M.; DeWilde, J. F.; Bhan, A., Kinetics and mechanism of alcohol dehydration on γ -Al₂O₃: effects of carbon chain length and substitution. *Acs Catalysis* **2015**, *5* (2), 602-612.

142. Mandal, A.; Prakash, M.; Kumar, R. M.; Parthasarathi, R.; Subramanian, V., Ab Initio and DFT studies on methanol– water clusters. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (6), 2250-2258.
143. Larmier, K.; Nicolle, A.; Chizallet, C.; Cadran, N.; Maury, S.; Lamic-Humblot, A.-F.; Marceau, E.; Lauron-Pernot, H., Influence of Coadsorbed Water and Alcohol Molecules on Isopropyl Alcohol Dehydration on γ -Alumina: Multiscale Modeling of Experimental Kinetic Profiles. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (3), 1905-1920.
144. Jones, A. J.; Zones, S. I.; Iglesia, E., Implications of Transition State Confinement within Small Voids for Acid Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (31), 17787-17800.
145. Joo, O.-S.; Jung, K.-D.; Han, S.-H., Modification of H-ZSM-5 and γ -alumina with formaldehyde and its application to the synthesis of dimethyl ether from syn-gas. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2002**, *23* (8), 1103-1105.
146. Catizzone, E.; Aloise, A.; Migliori, M.; Giordano, G., Dimethyl ether synthesis via methanol dehydration: Effect of zeolite structure. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *502*, 215-220.
147. Hassanpour, S.; Taghizadeh, M.; Yaripour, F., Preparation, characterization, and activity evaluation of H-ZSM-5 catalysts in vapor-phase methanol dehydration to dimethyl ether. *Industrial & engineering chemistry research* **2010**, *49* (9), 4063-4069.
148. Schmidt, J. E.; Poplawsky, J. D.; Mazumder, B.; Attila, Ö.; Fu, D.; de Winter, D. M.; Meirer, F.; Bare, S. R.; Weckhuysen, B. M., Coke formation in a zeolite crystal during the methanol-to-hydrocarbons reaction as studied with atom probe tomography. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (37), 11173-11177.
149. Gao, Y.; Zheng, B.; Wu, G.; Ma, F.; Liu, C., Effect of the Si/Al ratio on the performance of hierarchical ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *RSC advances* **2016**, *6* (87), 83581-83588.
150. García-Trenco, A.; Valencia, S.; Martínez, A., The impact of zeolite pore structure on the catalytic behavior of CuZnAl/zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *468*, 102-111.
151. Catizzone, E.; Aloise, A.; Migliori, M.; Giordano, G., From 1-D to 3-D zeolite structures: performance assessment in catalysis of vapour-phase methanol dehydration to DME. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *243*, 102-111.
152. Guisnet, M.; Magnoux, P., Coking and deactivation of zeolites: influence of the pore structure. *Applied Catalysis* **1989**, *54* (1), 1-27.
153. Olsbye, U.; Svelle, S.; Bjorgen, M.; Beato, P.; Janssens, T. V.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, *51* (24), 5810-31.
154. Catizzone, E.; Migliori, M.; Purita, A.; Giordano, G., Ferrierite vs. γ -Al₂O₃: The superiority of zeolites in terms of water-resistance in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *J. Energy Chem.* **2019**, *30*, 162-169.
155. Kim, S.; Kim, Y. T.; Zhang, C.; Kwak, G.; Jun, K.-W., Effect of Reaction Conditions on the Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether Over a K-modified HZSM-5 Catalyst. *Catalysis Letters* **2017**, *147* (3), 792-801.
156. Peláez, R.; Marín, P.; Ordóñez, S., Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al₂O₃ and γ -Al₂O₃: Process optimization and kinetic modelling. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *168*, 40-49.
157. Jia, G.; Tan, Y.; Han, Y., A Comparative Study on the Thermodynamics of Dimethyl Ether Synthesis from CO Hydrogenation and CO₂ Hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (3), 1152-1159.
158. Jeong, J. W.; Ahn, C.-I.; Lee, D. H.; Um, S. H.; Bae, J. W., Effects of Cu–ZnO Content on Reaction Rate for Direct Synthesis of DME from Syngas with Bifunctional Cu–ZnO/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *Catalysis Letters* **2013**, *143* (7), 666-672.
159. Peinado, C.; Liuzzi, D.; Retuerto, M.; Boon, J.; Peña, M. A.; Rojas, S., Study of catalyst bed composition for the direct synthesis of dimethyl ether from CO₂-rich syngas. *Chemical Engineering Journal Advances* **2020**, *4*.

160. Bae, J.-W.; Potdar, H. S.; Kang, S.-H.; Jun, K.-W., Coproduction of Methanol and Dimethyl Ether from Biomass-Derived Syngas on a Cu–ZnO–Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Hybrid Catalyst. *Energy & Fuels* **2007**, *22* (1), 223-230.
161. Delgado Otalvaro, N.; Sogne, G.; Herrera Delgado, K.; Wild, S.; Pitter, S.; Sauer, J., Kinetics of the direct DME synthesis from CO₂ rich syngas under variation of the CZA-to-γ-Al₂O₃ ratio of a mixed catalyst bed. *RSC Advances* **2021**, *11* (40), 24556-24569.
162. Abu-Dahrieh, J.; Rooney, D.; Goguet, A.; Saih, Y., Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO–ZnO–Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5 or γ-Al₂O₃. *Chem. Eng. J.* **2012**, *203*, 201-211.
163. García-Trenco, A.; Vidal-Moya, A.; Martínez, A., Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction. *Catalysis Today* **2012**, *179* (1), 43-51.
164. Ren, S.; Li, S.; Klinghoffer, N.; Yu, M.; Liang, X., Effects of mixing methods of bifunctional catalysts on catalyst stability of DME synthesis via CO₂ hydrogenation. *Carbon Resources Conversion* **2019**, *2* (1), 85-94.
165. Guse, D.; Polierer, S.; Wild, S.; Pitter, S.; Kind, M., Improved Preparation of Cu/Zn-Based Catalysts by Well-Defined Conditions of Co-Precipitation and Aging *Chemie Ingenieur Technik* **2022**, *94* (3), 314-327.
166. Rodríguez-González, L.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Simon, U., Correlation of TPD and impedance measurements on the desorption of NH₃ from zeolite H-ZSM-5. *Solid State Ionics* **2008**, *179* (35-36), 1968-1973.
167. Giordanino, F.; Borfecchia, E.; Lomachenko, K. A.; Lazzarini, A.; Agostini, G.; Gallo, E.; Soldatov, A. V.; Beato, P.; Bordiga, S.; Lamberti, C., Interaction of NH₃ with Cu-SSZ-13 catalyst: a complementary FTIR, XANES, and XES study. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5* (9), 1552-1559.
168. Dietrich, M.; Rauch, D.; Simon, U.; Porch, A.; Moos, R., Ammonia storage studies on H-ZSM-5 zeolites by microwave cavity perturbation: correlation of dielectric properties with ammonia storage. *Journal of Sensors and Sensor Systems* **2015**, *4* (2), 263-269.
169. Niwa, M.; Katada, N., New Method for the Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review. *The Chemical Record* **2013**, *13* (5), 432-455.
170. Kim, Y. T.; Jung, K.-D.; Park, E. D., A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *393* (1-2), 275-287.
171. Yu, X.; Liu, B.; Zhang, Y., Effect of Si/Al ratio of high-silica HZSM-5 catalysts on the prins condensation of isobutylene and formaldehyde to isoprene. *Heliyon* **2019**, *5* (5), e01640.
172. Reddy, K. R. S. K.; Sreedhar, I.; Raghavan, K. V., Interrelationship of process parameters in vapor phase pyridine synthesis. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *339* (1), 15-20.
173. Judge, G. G., Introduction to the Theory and Practice of Econometrics. **1982**.
174. Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hofmann, H.; Onken, U.; Renken, A., *Technische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
175. Satterfield, C. N., *Heterogeneous catalysis in practice*. McGraw-Hill: New York, 1980.
176. Lacerda de Oliveira Campos, B.; Herrera Delgado, K.; Wild, S.; Studt, F.; Pitter, S.; Sauer, J., Surface reaction kinetics of the methanol synthesis and the water gas shift reaction on Cu/ZnO/Al₂O₃. *Reaction Chemistry & Engineering* **2021**, *6* (5), 868-887.
177. Surek, D.; Stempin, S., *Angewandte Strömungsmechanik für Praxis und Studium*. B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden, 2007.
178. Bohl, W.; Elmendorf, W., *Technische Strömungslehre: Stoffeigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen*. Vogel Buchverlag: Würzburg, 2008; Vol. 14.
179. Lacerda de Oliveira Campos, B.; Herrera Delgado, K.; Pitter, S.; Sauer, J. r., Development of Consistent Kinetic Models Derived from a Microkinetic Model of the Methanol Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, *60* (42), 15074-15086.
180. Wild, S.; Lacerda de Oliveira Campos, B.; Zevaco, T. A.; Guse, D.; Kind, M.; Pitter, S.; Herrera Delgado, K.; Sauer, J., Experimental investigations and model-based optimization of CZZ/H-FER 20 bed

compositions for the direct synthesis of DME from CO₂-rich syngas. *Reaction Chemistry & Engineering* **2022**.

181. Ovesen, C.; Clausen, B.; Schiøtz, J.; Stoltze, P.; Topsøe, H.; Nørskov, J. K., Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis* **1997**, *168* (2), 133-142.

182. Meng, L.; Duan, Y.-Y., Prediction of the second cross virial coefficients of nonpolar binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **2005**, *238* (2), 229-238.

183. Meng, L.; Duan, Y.-Y.; Wang, X.-D., Binary interaction parameter kij for calculating the second cross-virial coefficients of mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *260* (2), 354-358.

184. Gareth, J.; Daniela, W.; Trevor, H.; Robert, T., *An introduction to statistical learning: with applications in R*. Springer: 2013.

185. Slotboom, Y.; Bos, M. J.; Pieper, J.; Vrieswijk, V.; Likozar, B.; Kersten, S. R. A.; Brilman, D. W. F., Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *389*.

186. Sánchez-Contador, M.; Ateka, A.; Rodriguez-Vega, P.; Bilbao, J.; Aguayo, A. T., Optimization of the Zr Content in the CuO-ZnO-ZrO₂/SAPO-11 Catalyst for the Selective Hydrogenation of CO+CO₂ Mixtures in the Direct Synthesis of Dimethyl Ether. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (4), 1169-1178.

187. Ren, S.; Fan, X.; Shang, Z.; Shoemaker, W. R.; Ma, L.; Wu, T.; Li, S.; Klinghoffer, N. B.; Yu, M.; Liang, X., Enhanced catalytic performance of Zr modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol and DME synthesis via CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *36*, 82-95.

188. Flores, J. H.; Peixoto, D. P. B.; Appel, L. G.; de Aveliz, R. R.; Silva, M. I. P. d., The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas. *Catal. Today* **2011**, *172* (1), 218-225.

189. Tada, S.; Larmier, K.; Büchel, R.; Copéret, C., Methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO-ZrO₂ prepared by two-nozzle flame spray pyrolysis. *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8* (8), 2056-2060.

190. Jiang, X.; Qin, X.; Ling, C.; Wang, Z.; Lu, J., The effect of mixing on Co-precipitation and evolution of microstructure of Cu-ZnO catalyst. *AIChE Journal* **2018**, *64* (7), 2647-2654.

191. Zhang, Q.-C.; Cheng, K.-P.; Wen, L.-X.; Guo, K.; Chen, J.-F., A study on the precipitating and aging processes of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts synthesized in micro-impinging stream reactors. *RSC Advances* **2016**, *6* (40), 33611-33621.

192. Ruland, H.; Song, H.; Laudenschleger, D.; Stürmer, S.; Schmidt, S.; He, J.; Kähler, K.; Muhler, M.; Schlögl, R., CO₂ Hydrogenation with Cu/ZnO/Al₂O₃: A Benchmark Study. *ChemCatChem* **2020**, *12* (12), 3216-3222.

193. Pandit, L.; Boubnov, A.; Behrendt, G.; Mockenhaupt, B.; Chowdhury, C.; Jelic, J.; Hansen, A. L.; Saraçi, E.; Ras, E. J.; Behrens, M.; Studt, F.; Grunwaldt, J. D., Unravelling the Zn-Cu Interaction during Activation of a Zn-promoted Cu/MgO Model Methanol Catalyst. *ChemCatChem* **2021**, *13* (19), 4120-4132.

194. Bae, J. W.; Kang, S.-H.; Lee, Y.-J.; Jun, K.-W., Synthesis of DME from syngas on the bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified ferrierite: Effect of Zr content. *Appl. Catal. B* **2009**, *90* (3-4), 426-435.

195. Robinson, W.; Mol, J., Support effects in methanol synthesis over copper-containing catalysts. *Applied catalysis* **1991**, *76* (1), 117-129.

196. Guo, X.; Mao, D.; Lu, G.; Wang, S.; Wu, G., The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, *345* (1-2), 60-68.

197. Venugopal, A.; Palgunadi, J.; Deog, J. K.; Joo, O.-S.; Shin, C.-H., Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M= Ga, La, Y, Zr) and γ -Al₂O₃: the role of modifier. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *302* (1-2), 20-27.

198. Qin, Z.-z.; Zhou, X.-h.; Su, T.-m.; Jiang, Y.-x.; Ji, H.-b., Hydrogenation of CO₂ to dimethyl ether on La-, Ce-modified Cu-Fe/HZSM-5 catalysts. *Catalysis Communications* **2016**, *75*, 78-82.

199. Bonura, G.; Cordaro, M.; Spadaro, L.; Cannilla, C.; Arena, F.; Frusteri, F., Hybrid Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *140-141*, 16-24.
200. Cordero-Lanzac, T.; Ramirez, A.; Navajas, A.; Gevers, L.; Brunialti, S.; Gandía, L. M.; Aguayo, A. T.; Mani Sarathy, S.; Gascon, J., A techno-economic and life cycle assessment for the production of green methanol from CO₂: catalyst and process bottlenecks. *Journal of Energy Chemistry* **2022**, *68*, 255-266.
201. Fei, J.-H.; Tang, X.-J.; Huo, Z.-Y.; Lou, H.; Zheng, X.-M., Effect of copper content on Cu–Mn–Zn/zeolite-Y catalysts for the synthesis of dimethyl ether from syngas. *Catalysis Communications* **2006**, *7* (11), 827-831.
202. Ramos, F. S.; Farias, A. M. D. d.; Borges, L. E. P.; Monteiro, J. L.; Fraga, M. A.; Sousa-Aguiar, E. F.; Appel, L. G., Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catal. Today* **2005**, *101* (1), 39-44.
203. Lee, K.-Y.; Kang, M.-Y.; Ihm, S.-K., Deactivation by coke deposition on the HZSM-5 catalysts in the methanol-to-hydrocarbon conversion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2012**, *73* (12), 1542-1545.
204. Nordvang, E. C.; Borodina, E.; Ruiz-Martinez, J.; Fehrmann, R.; Weckhuysen, B. M., Effects of Coke Deposits on the Catalytic Performance of Large Zeolite H-ZSM-5 Crystals during Alcohol-to-Hydrocarbon Reactions as Investigated by a Combination of Optical Spectroscopy and Microscopy. *Chemistry* **2015**, *21* (48), 17324-35.
205. Bleken, F. L.; Barbera, K.; Bonino, F.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P.; Bordiga, S.; Beato, P.; Janssens, T. V. W.; Svelle, S., Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons. *Journal of Catalysis* **2013**, *307*, 62-73.
206. Naik, S. P.; Ryu, T.; Bui, V.; Miller, J. D.; Drinnan, N. B.; Zmierzak, W., Synthesis of DME from CO₂/H₂ gas mixture. *Chem. Eng. J.* **2011**, *167* (1), 362-368.
207. Ereña, J.; Garoña, R.; Arandes, J. M.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst. *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 467-473.
208. Zhang, Y.; Zhang, Y.; Ding, F.; Wang, K.; Xiaolei, W.; Ren, B.; Wu, J., Synthesis of DME by CO₂ hydrogenation over La₂O₃-modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* **2017**, *23* (1), 49-56.
209. Matteucci, S.; Yampolskii, Y.; Freeman, B. D.; Pinnau, I., Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. *Materials science of membranes for gas and vapor separation* **2006**, *1*, 1-2.
210. Borjigin, T.; Sun, F.; Zhang, J.; Cai, K.; Ren, H.; Zhu, G., A microporous metal-organic framework with high stability for GC separation of alcohols from water. *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48* (61), 7613-5.
211. Lad, J. B.; Makkawi, Y. T., Adsorption of dimethyl ether (DME) on zeolite molecular sieves. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *256*, 335-346.
212. AspenTech *Aspen Plus*, 2006.
213. Martinez-Espin, J. S.; Mortén, M.; Janssens, T. V. W.; Svelle, S.; Beato, P.; Olsbye, U., New insights into catalyst deactivation and product distribution of zeolites in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction with methanol and dimethyl ether feeds. *Catalysis Science & Technology* **2017**, *7* (13), 2700-2716.
214. Valecillos, J.; Elordi, G.; Aguayo, A. T.; Castaño, P., The intrinsic effect of co-feeding water on the formation of active/deactivating species in the methanol-to-hydrocarbons reaction on ZSM-5 zeolite. *Catalysis Science & Technology* **2021**, *11* (4), 1269-1281.
215. Dadgar, F.; Myrstad, R.; Pfeifer, P.; Holmen, A.; Venvik, H. J., Catalyst Deactivation During One-Step Dimethyl Ether Synthesis from Synthesis Gas. *Catalysis Letters* **2017**, *147* (4), 865-879.
216. Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Moran, A. L.; Olazar, M.; Bilbao, J., Role of water in the kinetic modeling of catalyst deactivation in the MTG process. *AIChE Journal* **2002**, *48* (7), 1561-1571.

217. Nielsen, M.; Hafreager, A.; Brogaard, R. Y.; De Wispelaere, K.; Falsig, H.; Beato, P.; Van Speybroeck, V.; Svelle, S., Collective action of water molecules in zeolite dealumination. *Catalysis Science & Technology* **2019**, *9* (14), 3721-3725.
218. Wang, Q.; Giannetto, G.; Torrealba, M.; Perot, G.; Kappenstein, C.; Guisnet, M., Dealumination of zeolites II. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH₄NaY zeolite. *Journal of Catalysis* **1991**, *130* (2), 459-470.
219. Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Atutxa, A.; Prieto, R.; Bilbao, J., Role of reaction-medium water on the acidity deterioration of a HZSM-5 zeolite. *Industrial & engineering chemistry research* **2004**, *43* (17), 5042-5048.
220. Sierra, I.; Ereña, J.; Aguayo, A. T.; Arandes, J. M.; Bilbao, J., Regeneration of CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *94* (1-2), 108-116.
221. Sierra, I.; Ereña, J.; Aguayo, A. T.; Arandes, J. M.; Olazar, M.; Bilbao, J., Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO-ZnO-Al₂O₃) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether. *Appl. Catal. B* **2011**.
222. Dasireddy, V. D.; Likozar, B., The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. *Renewable Energy* **2019**, *140*, 452-460.
223. Laudenschleger, D.; Ruland, H.; Muhler, M., Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3898.
224. Goos, E.; Burcat, A.; Ruscic, B., New NASA thermodynamic polynomials database with active thermochemical tables updates. *Report ANL* **2010**, *5*, 20.
225. Chemieingenieurwesen, V. D. I. V.-G. V. u., *Vdi-Wärmeatlas*. Springer: 2006.
226. Fuller, E. N.; Schettler, P. D.; Giddings, J. C., New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry* **1966**, *58* (5), 18-27.

7 Anhang

Untersuchung von Stofftransportlimitierung im Referenz-System: CZA_{Kom}

Die Überprüfung von Stofftransportlimitierungen in der MeOH-Synthese wurde mit der Anlage MURSS-2 durchgeführt, um festzustellen, ob mit dem kommerziellen Referenz-MeOH-Katalysator CZA (siehe Tab. 3) unter erhöhten Reaktortemperaturen bis 250 °C bei 30 bar Reaktordruck Anzeichen von Stofftransporthemmungen experimentell gemessen werden können. Dafür wurde der CZA-Katalysator in unterschiedlich große Siebfraktionen gesiebt (siehe Tab. 16).

Tab. 16: Siebfraktionen für die Untersuchung der Stofftransporthemmung mit CZA_{Kom}.

Siebfraktion [μm]	Mittlere Korngröße [μm]	1/Mittlere Korngröße [μm^{-1}]
200 - 300	250	0,0040
250 - 500	375	0,0027
500 – 800	650	0,0015
630 – 1000	815	0,0012
800 - 1250	1025	0,0010

Es wurden pro Siebfraktion jeweils 2,0 g CZA-Katalysator mit einer SiC-Verdünnung (im selben Siebfraktionsbereich) im Massenverhältnis von 10:1 physikalisch gemischt. Innerhalb der Messreihe wurden zwei verschiedene Verweilzeiten von 30 und 18 l_N/(g·h) getestet. Die Siebfraktion 250 – 500 μm wurde innerhalb der vorgestellten Arbeit als „Standard-Siebfraktion“ für alle MeOH- und Dehydratisierungskomponenten verwendet. Um eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu ermöglichen, wurde eine CO-reiche Synthesegas-Zusammensetzung ($\text{CO}_2/\text{CO}_x \leq 0,2$) gewählt. Aufgrund der unteren Dosier-Grenze des CO_2/N_2 -Mix-MFC (Tab. 8) musste der minimale CO_2 -Anteil entsprechend der GHSV angepasst werden. Die Synthesegas-Zusammensetzung für 30 l_N/(g·h) bestimmte sich damit zu $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 12/3/40/45$ und die Synthesegas-Zusammensetzung für 18 l_N/(g·h) zu $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 11,25/3,75/40/45$. Die Stofftransporthemmungs-Experimente wurden im Einzelreaktorbetrieb durchgeführt. Der ermittelte Fehler-Bereich im MURSS-2 Einzelreaktorbetrieb von $\pm 2,65\%$ (siehe Kapitel 3.6.6) ist in Abb. 67 jeweils als blauer Balken dargestellt. Vor Versuchsstart wurden alle Siebfraktionen im Reaktor einer Einlaufzeit von jeweils 10 h ToS unterzogen. Die erzielten MeOH-Konzentrationen für die jeweiligen Siebfraktionen in Abb. 67 zeigen für größere Korngrößen keine verringerte MeOH-Bildung, wie es bei Stofftransporthemmungs-Einfluss der Fall wäre. Sowohl

für 30 l_N/(g·h) (Abb. 67 oben) als auch 18 l_N/(g·h) (Abb. 67 unten) liegen die Schwankungen der ermittelten MeOH-Konzentrationen im bzw. nahe des Fehlerbereichs des Einzelreaktorbetriebs.

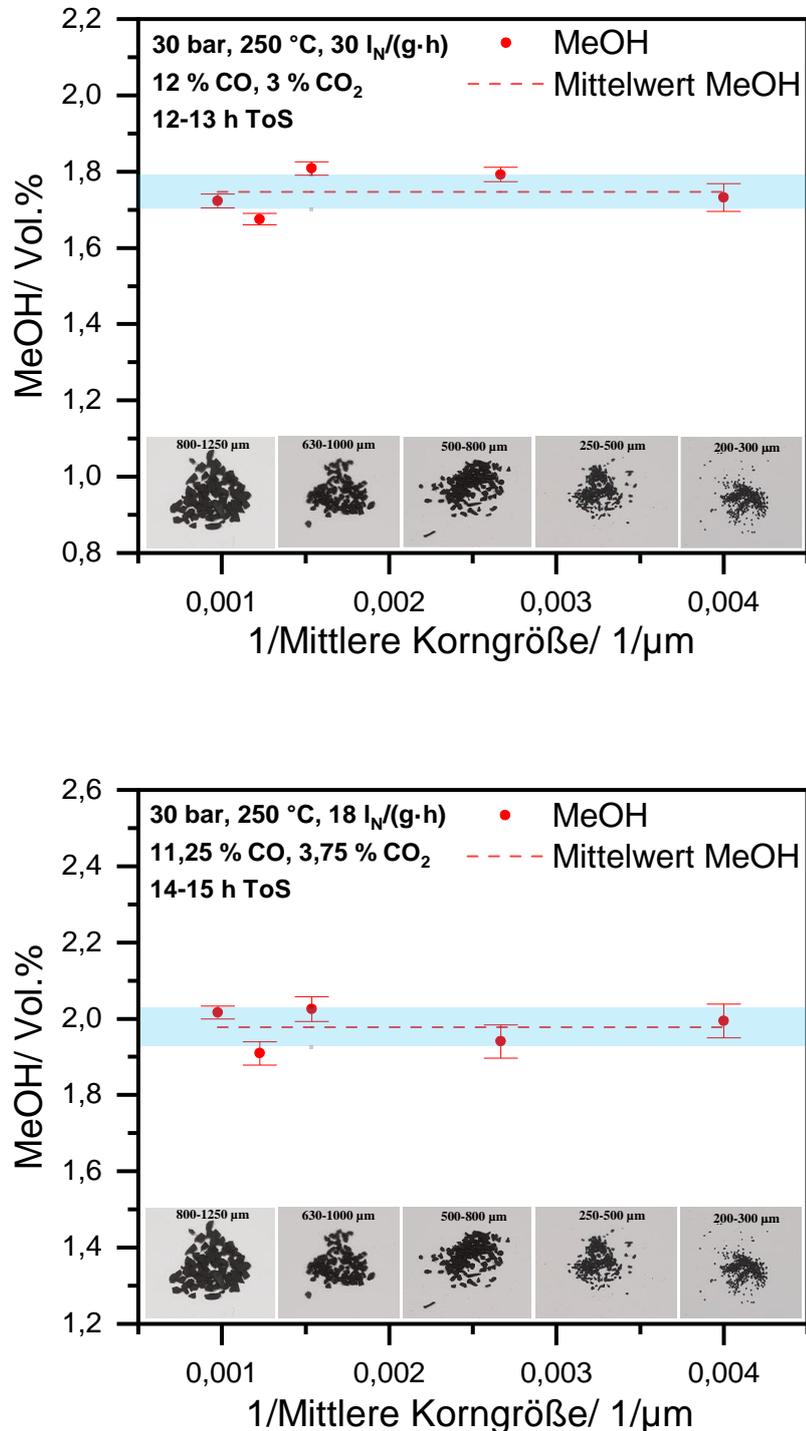


Abb. 67: MeOH-Bildung für unterschiedliche Siebfractionen des CZA_{Kom} MeOH-Katalysators zur Bestimmung von Stofftransporthemmungen bei 250 °C, 30 bar und einer GHSV von 30 l_N/(g·h) bei CO/CO₂/H₂/N₂ = 12/3/40/45 Vol. % (oben) bzw. einer GHSV von 18 l_N/(g·h) bei CO/CO₂/H₂/N₂ = 11,25/3,75/40/45 Vol. % (unten). Blauer Balken stellt Fehlerbereich im Einzelreaktorbetrieb dar.

Demnach ist im untersuchten Siebfraktionsbereich keine Tendenz zur verringerten MeOH-Bildung erkennbar, daher kann davon ausgegangen werden, dass bei den Untersuchungen des CZA-Katalysator-Systems die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wird.

Axiale T-Profile:

Labor PFR – Temperaturerhöhung im Katalysatorbett mittels $\text{CZA}_{\text{Kom}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

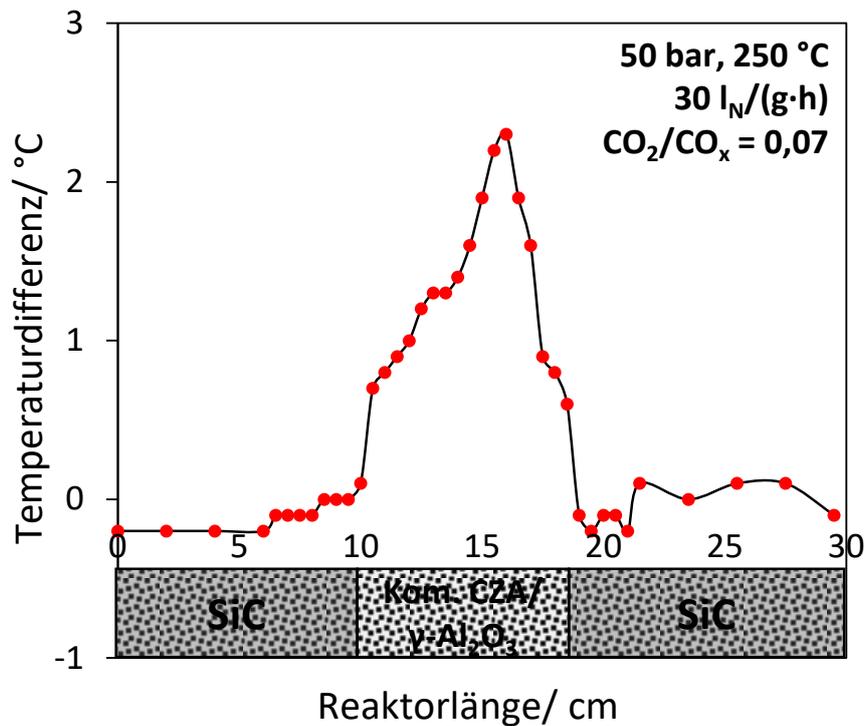


Abb. 68: Axiales Temperaturprofil in Labor-PFR-Reaktor mit $\text{CZA}_{\text{Kom}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50:50 Gew.%) bei 50 bar, 250 °C, 30 $l_N/(g_{\text{CZA}} \cdot h)$, $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,07$ und 15 Vol.% CO_x mit einer Katalysatorbett-Länge von 85 mm (10 - 18,5 cm) bei $\text{SiC}/\text{CZA}_{\text{Kom}}$ -Verdünnung von 10:1 Gew./Gew..

MURSS-2 – Temperaturerhöhung im Katalysator-Bett mittels TVT-CZZ-16112020/H-FER 20.

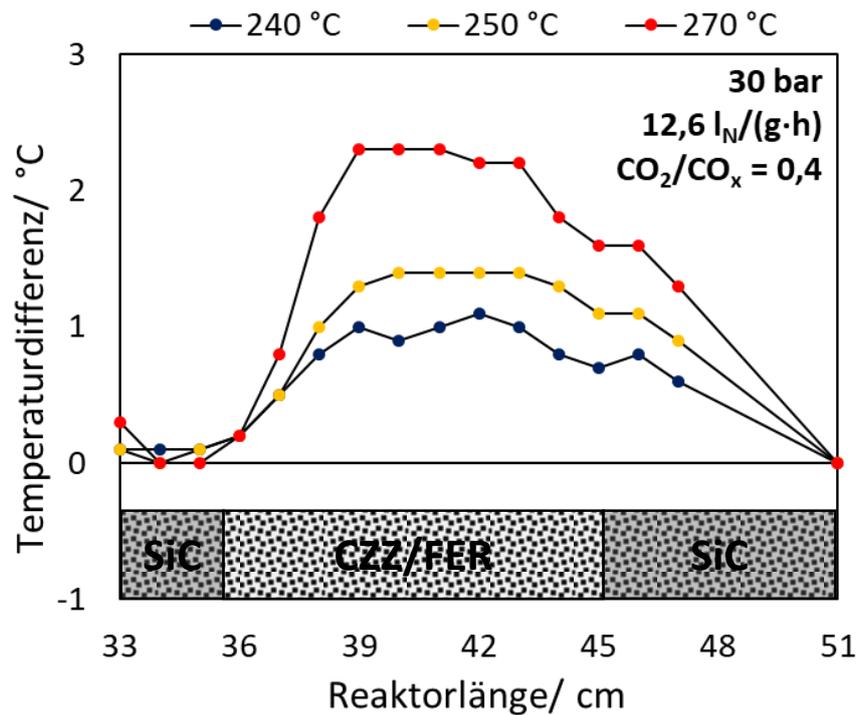


Abb. 69: Axiale Temperaturprofile in MURSS-2-Reaktor mit TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 (CZZ/FER: 95:5 Gew.%) bei 30 bar, 240 - 270 °C, GHSV = 12,6 l_N/(g_{CZZ}·h), CO₂/CO_x = 0,4 und 20 Vol.% CO_x mit einer Katalysatorbett-Länge von 100 mm (35-45 cm) bei SiC/CZZ-Verdünnung von 11:1 Gew./Gew..

Untersuchungen zu Dotierungen kontinuierlich Co-gefällter CZZ-Katalysatoren

In Abb. 70 sind die normalisierten Gesamt-MeOH-Produktivitäten für vier dotierte CZZ-X Katalysatoren - X: Sm (2 Gew.%) La (3 Gew.%), Y (3 Gew.%) und Ce (4 Gew.%) - und des undotierten CZZ-Katalysators aufgetragen. Die Gesamt-MeOH-Produktivität im ToS-Verlauf wurde auf den Mittelwert der MeOH-Gesamt-Produktivität referenziert, welcher in den ersten 2 h ToS gemessen wurde. Die Katalysatoren wurden mit H-FER 20 (50:50 Gew.%) physikalisch gemischt und im Labor-PFR u.a. auf Temperatur- und Langzeitstabilität untersucht. Die Experimente wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Mücahit Terzi durchgeführt, welche innerhalb der vorliegenden Promotionsarbeit, gemeinsam mit Sabrina Polierer, fachlich betreut wurde. Die Punkte in Abb. 70 entsprechen Referenzpunkt-Messungen vor und nach einer Temperatur- bzw. CO₂/CO_x-Variation.

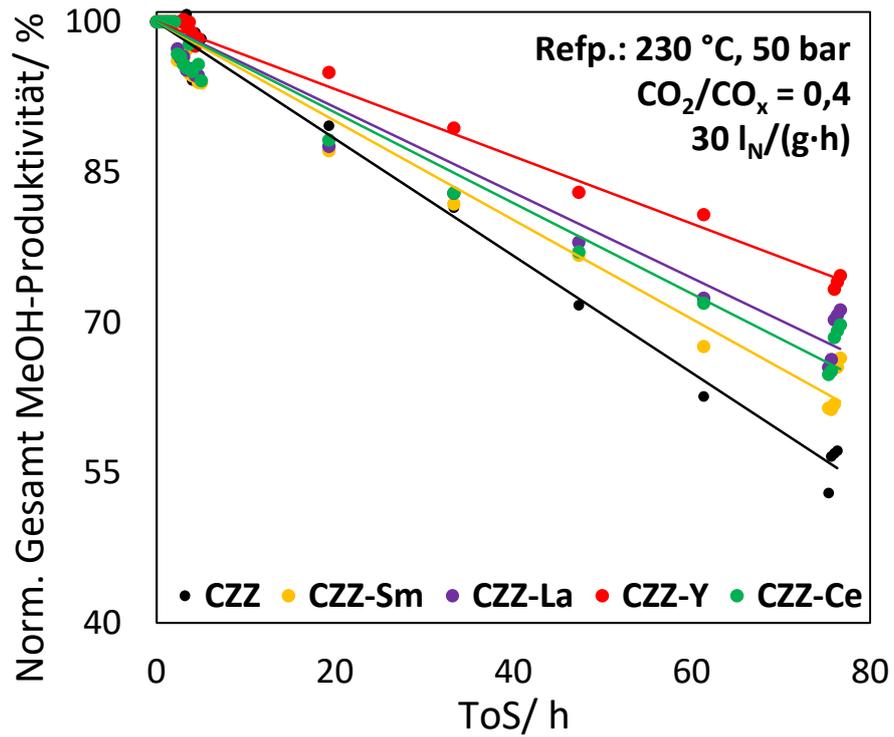


Abb. 70: Normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität von CZZ, CZZ-Sm, CZZ-La, CZZ-Y und CZZ-Ce aus der kontinuierlichen Co-Fällung über ToS am Referenzpunkt: 230 °C, 50 bar, $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,4$ bei $30 \text{ I}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$, mit Temperatur und CO_2/CO_x -Variation zwischen den Referenzpunkten.

Ergänzende Diagramme zur CZZ/FER-Bett-Optimierung

MeOH- und DME-Produktivität

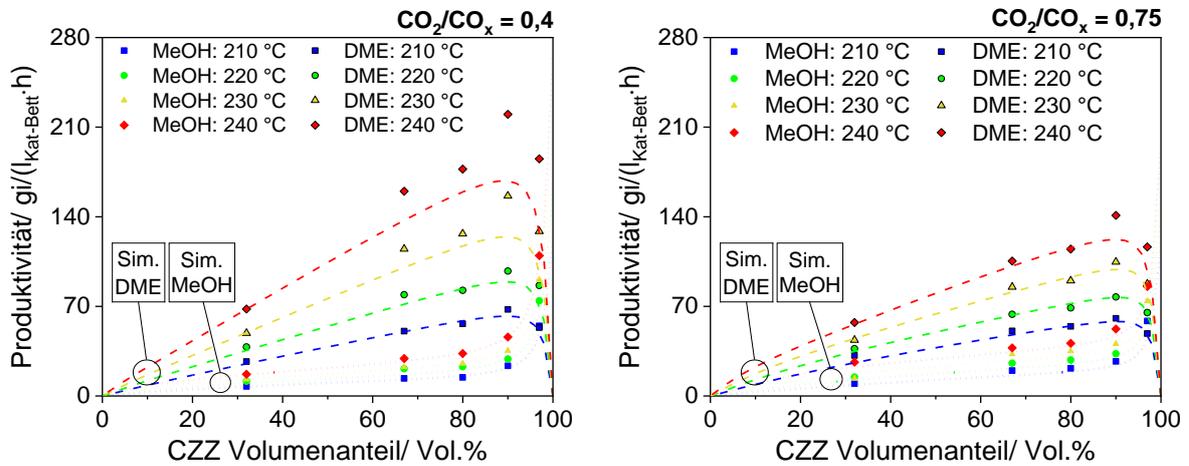


Abb. 71: Vergleich der experimentellen DME- (gerahmte Punkte) und MeOH-Produktivität (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien/Punkte) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, $2,78 \text{ s}^{-1}$, 210 – 240 °C und CO_2/CO_x -Verhältnissen von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) mit 20 Vol.% Gesamt- CO_x im Synthesegas.

CO und CO_2 -Umsatz

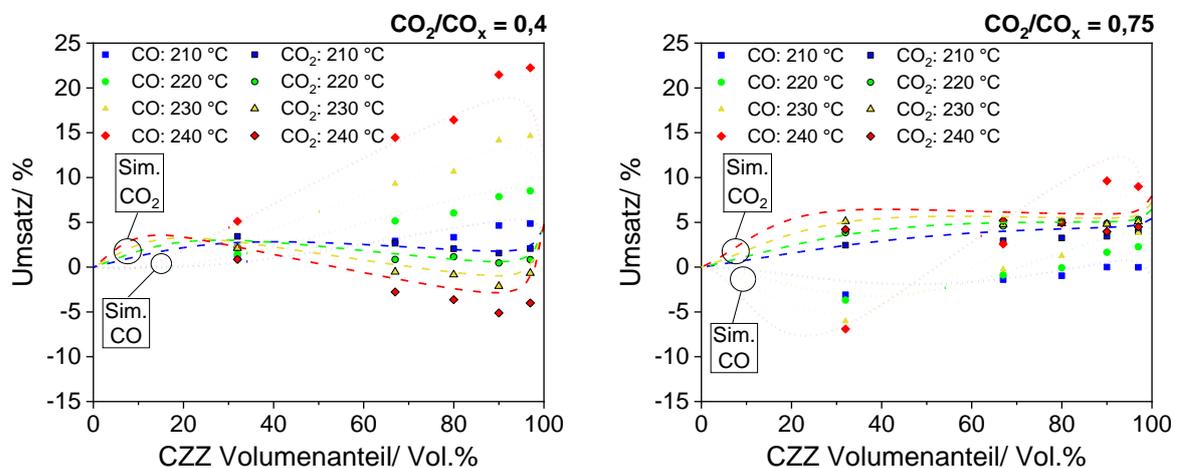


Abb. 72: Vergleich des experimentellen CO_2 - (gerahmte Punkte) und CO-Umsatzes (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien/Punkte) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, $2,78 \text{ s}^{-1}$, 210 – 240 °C und CO_2/CO_x -Verhältnissen von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) 20 Vol.% Gesamt- CO_x im Synthesegas.

MeOH- und DME-Selektivität

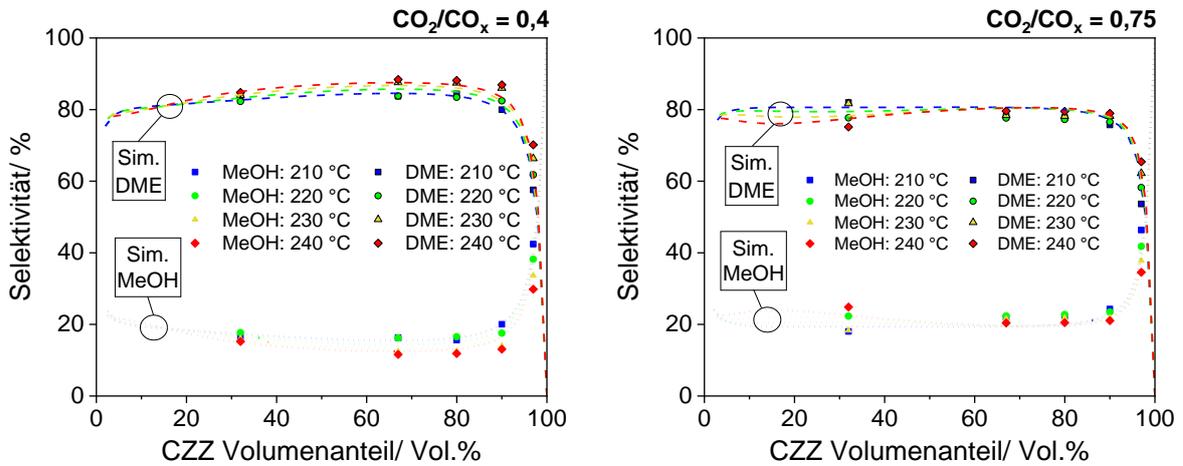


Abb. 73: Vergleich der experimentellen DME- (gerahmte Punkte) und MeOH-Selektivität (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien/Punkte) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, $2,78 \text{ s}^{-1}$, 210 – 240 °C und CO_2/CO_x -Verhältnissen von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) mit 20 Vol.% Gesamt- CO_x im Synthesegas.

Simulierte Wasser-Selektivität

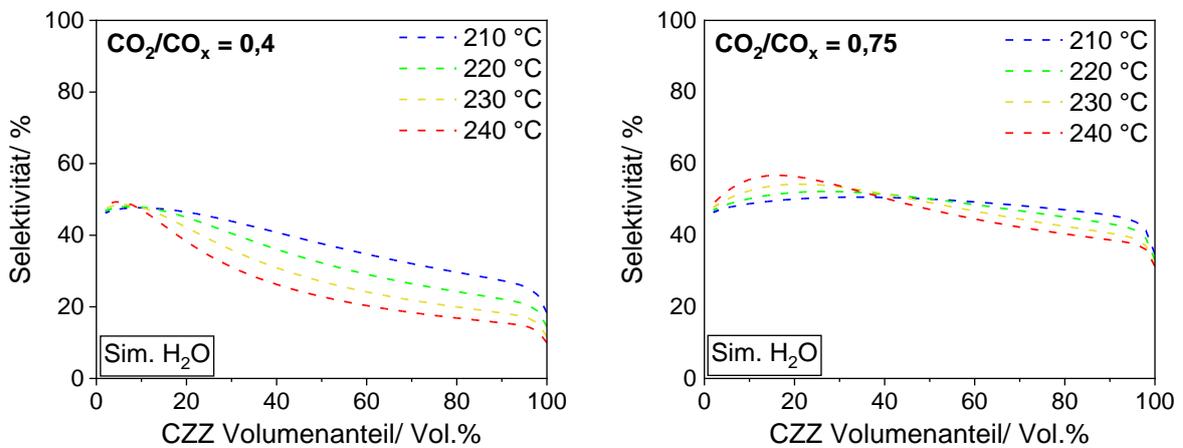


Abb. 74: Simulierte Wasser-Selektivität bei 30 bar, $2,78 \text{ s}^{-1}$, 210 - 240 °C, für CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) mit 20 Vol.% Gesamt- CO_x im Synthesegas.

GHSV-Variation: Optimierter FER-Anteil

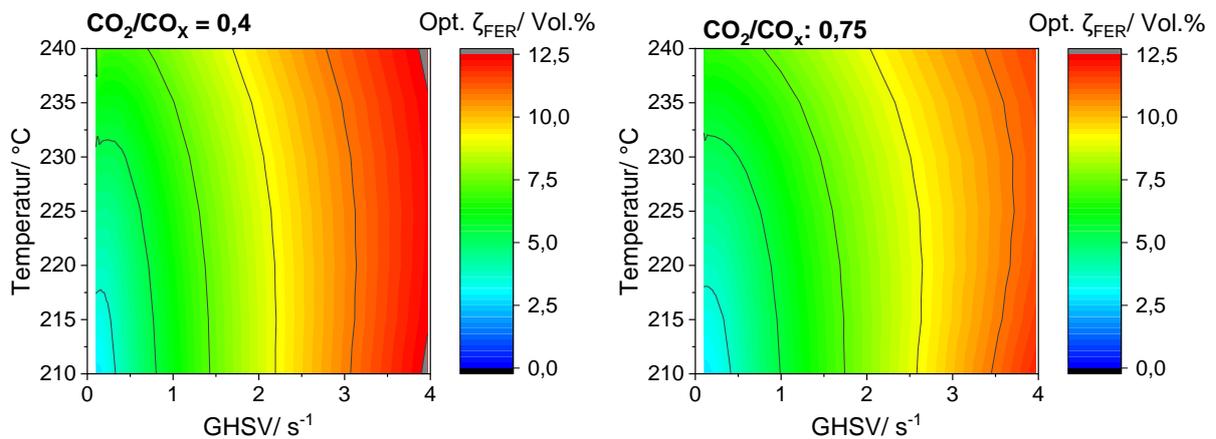


Abb. 75: Kontur-Plots des optimalen FER-Anteils ζ_{FER} im Hinblick auf maximale DME-Produktivität unter Temperatur- und GHSV-Variation bei 30 bar, für CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,4 (links) und 0,75 (rechts).

GHSV-Variation: CO_x -Umsätze bei optimiertem CZZ/FER-Verhältnis

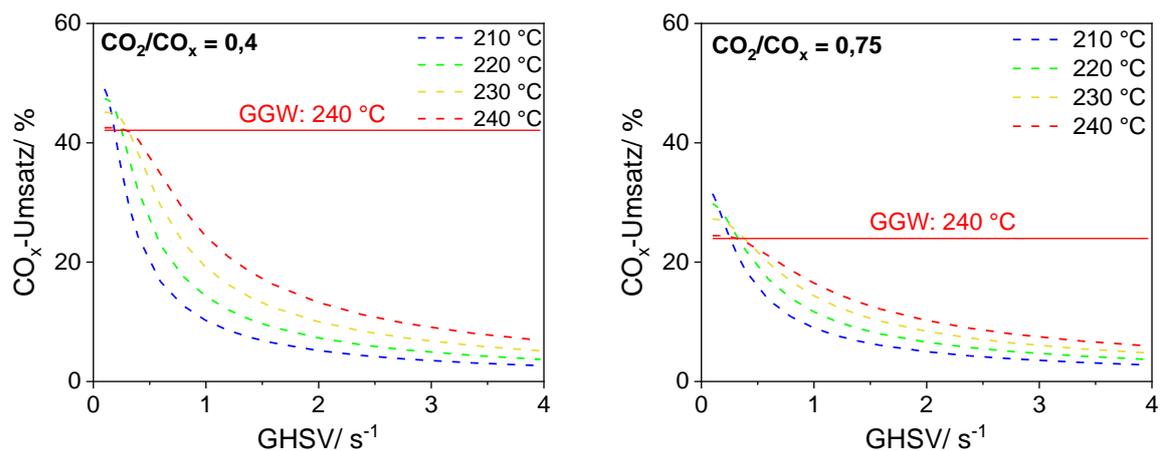


Abb. 76: Simulierte CO_x -Umsätze unter Variation der GHSV mit jeweils optimiertem CZZ/FER-Katalysatorbett bei 30 bar, 210 - 240 °C für CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) mit 20 Vol.% Gesamt- CO_x im Synthesegas und dem entsprechenden thermodynamischen Gleichgewicht bei 240 °C.

Statik-Punkt Messungen: DME-Selektivität unter Variation von Temperatur, CO_2/CO_x -Verhältnis und CZZ/FER-Bett-Zusammensetzungen

Der jeweilige ToS-Bereich für einen Statik-Punkt ist der Temperatur entsprechend farblich im Diagramm angegeben. Innerhalb jedes Diagramms wird die erzielte DME-Selektivität für drei verschiedene Temperaturen abgebildet (210, 230 und 250 °C).

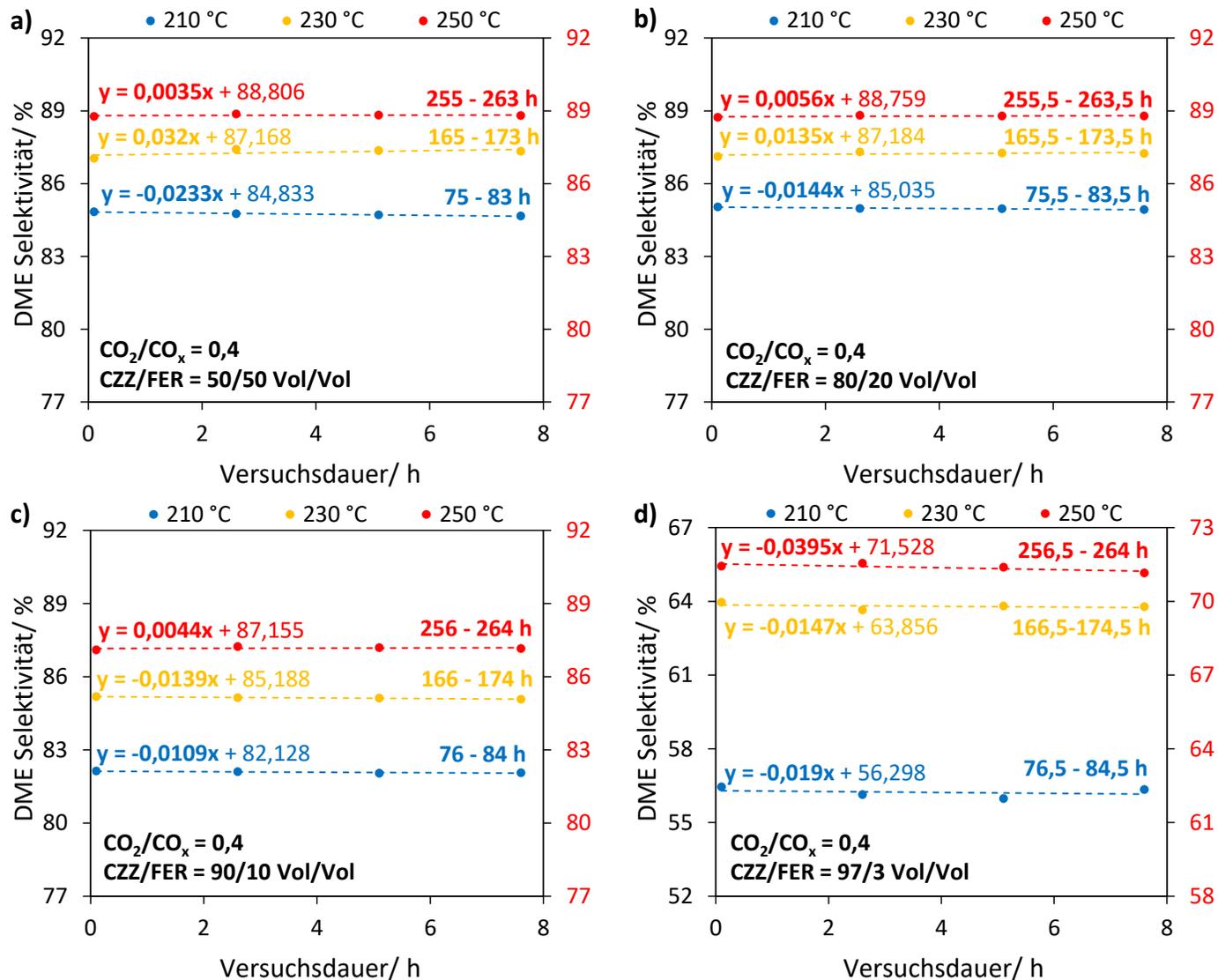


Abb. 77: DME-Selektivitäts-Verlauf an Statik-Punkten innerhalb einer 10 h Versuchsdauer für CZZ/FER-Volumenverhältnisse von 50/50, 80/20, 90/10 und 97/3: Temperatur 210, 230 ,250 °C und $CO_2/CO_x = 0,4$ bei $3,57s^{-1}$, 30 bar und 20 Vol.% CO_x .

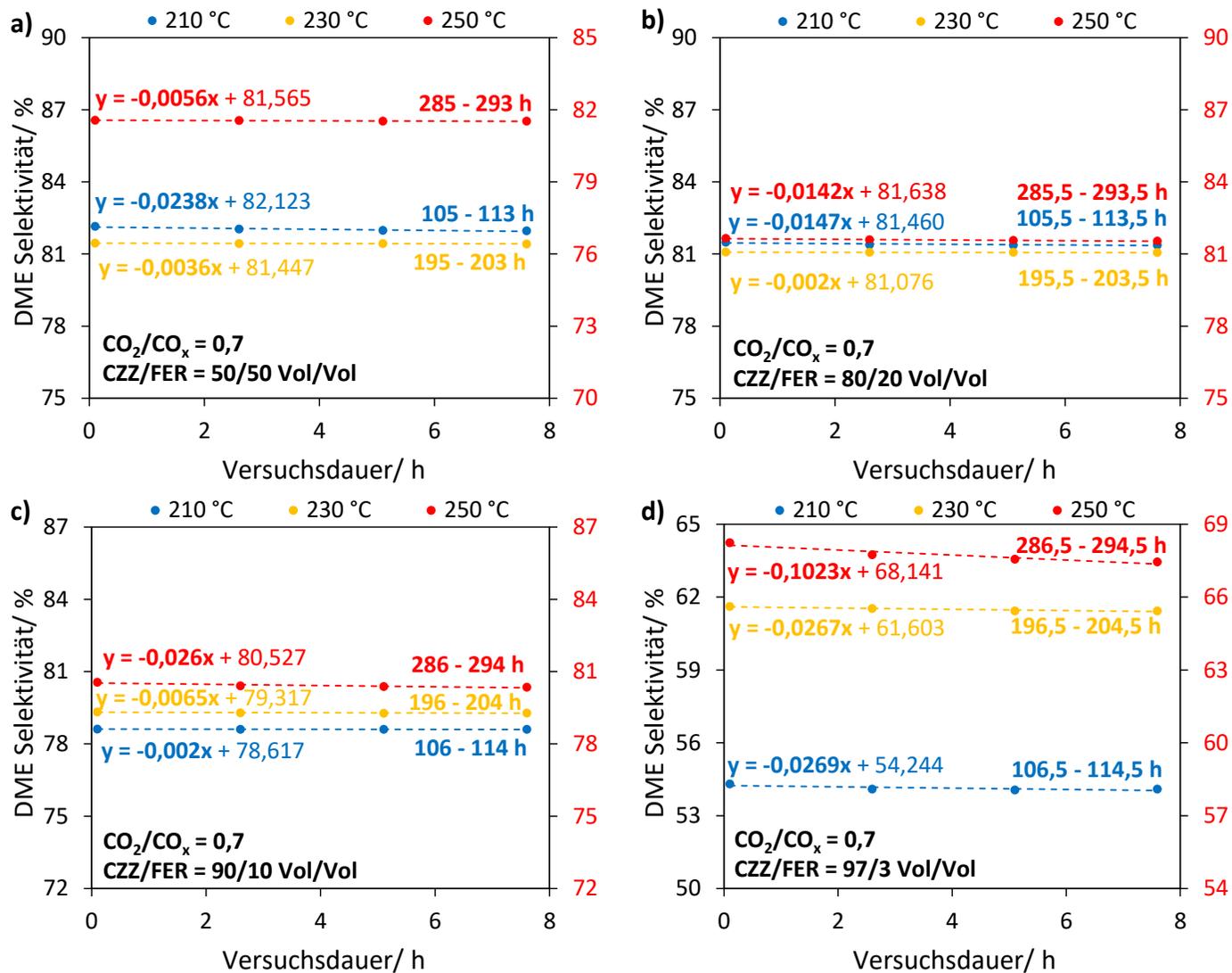


Abb. 78: DME-Selektivitäts-Verlauf an Statik-Punkten innerhalb einer 10 h Versuchsdauer für CZZ/FER-Volumenverhältnisse von 50/50, 80/20, 90/10 und 97/3: Temperatur 210, 230, 250 °C und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,7$ bei $3,57\text{s}^{-1}$, 30 bar und 20 Vol.% CO_x .

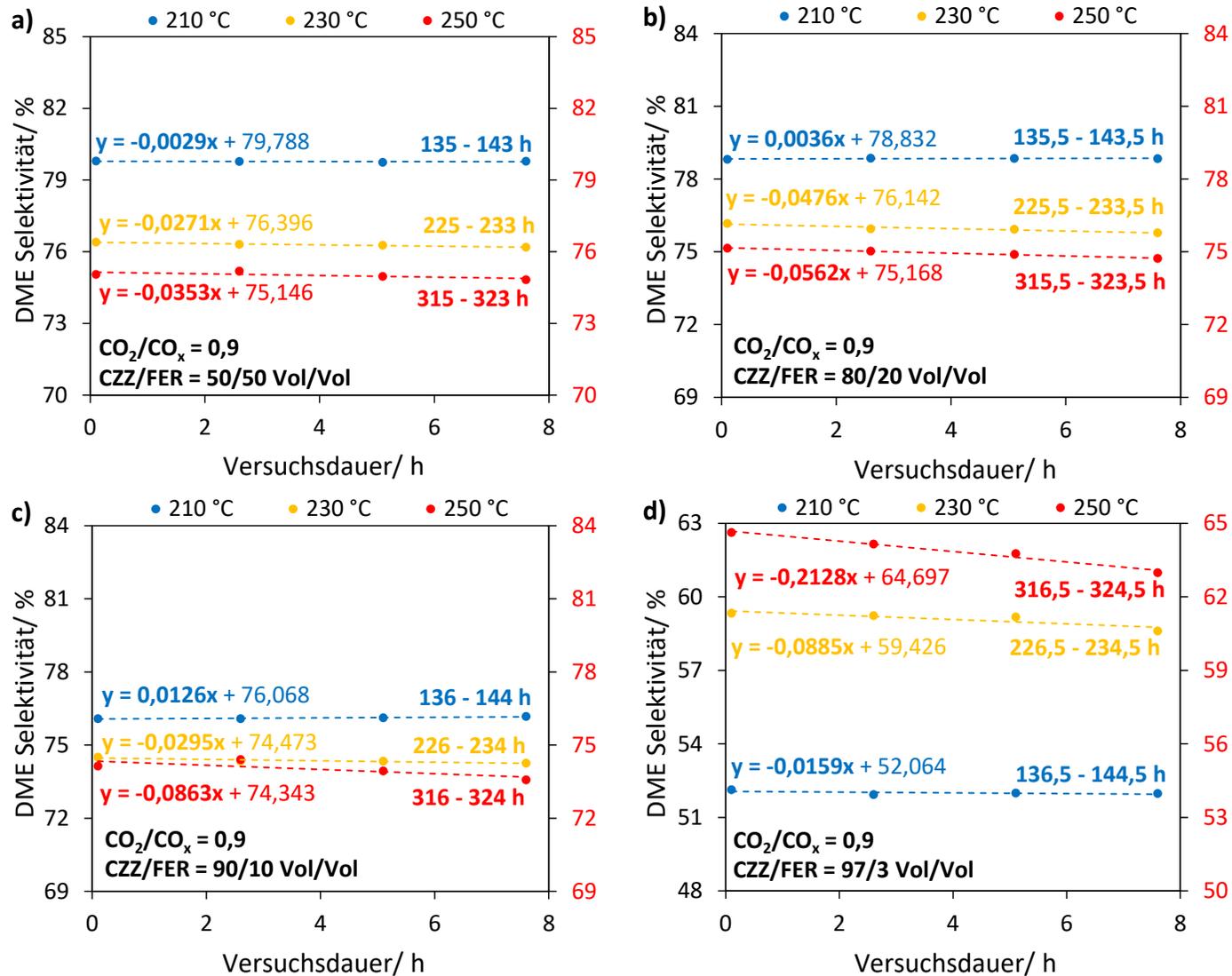


Abb. 79: DME-Selektivitäts-Verlauf an Statik-Punkten innerhalb einer 10 h Versuchsdauer für CZZ/FER-Volumenverhältnisse von 50/50, 80/20, 90/10 und 97/3; Temperatur 210, 230, 250 °C und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$ bei $3,57\text{s}^{-1}$, 30 bar und 20 Vol.% CO_x .

GGW-Lage unter CO₂/CO_x-Variation innerhalb des Katalysator-Screenings (50 bar)

Zur Einordnung der Lage des thermodynamischen GGW innerhalb der MeOH- und direkten DME-Synthese unter 50 bar Reaktordruck sind in Abb. 80 jeweils die GGW-Lagen (ASPEN PLUS²¹²) sowie die experimentellen Daten des Katalysator-Systems CZZ-TVT-2.1/H-FER 20 eingetragen, welches das aktivste System im Hinblick auf die DME-Produktivität innerhalb der Messreihen mit 50 bar darstellt (Tab. 3).

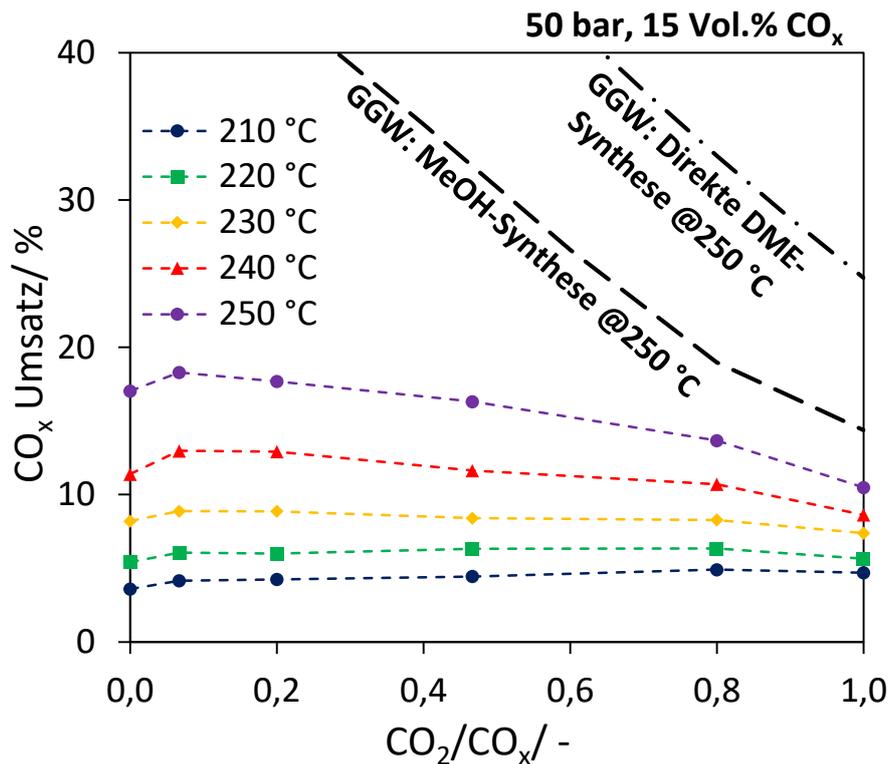


Abb. 80: Experimentell ermittelte CO_x-Umsätze mit CZZ-TVT-2.1/H-FER 20, 1:1 physikalisch gemischt, unter Temperatur- und CO₂/CO_x-Variation bei 50 bar, 18 l_N/(g·h) und 15 Vol.% CO_x sowie die entsprechenden thermodynamischen GGW-CO_x-Umsätze (ASPEN PLUS) für die MeOH- und direkte DME-Synthese.

Durch die MeOH-Abreaktion innerhalb der direkten DME-Synthese verschiebt sich das thermodynamische GGW des CO_x-Umsatzes deutlich, womit die experimentellen CO_x-Umsätze im Falle der direkten DME-Synthese deutlich kinetisch kontrolliert sind. Wird innerhalb der direkten DME-Synthese das MeOH nur in geringen Anteilen zu DME dehydratisiert, tritt faktisch eine Mischung aus den thermodynamischen GGW-Lagen von MeOH- und direkten DME-Synthese auf.

GGW-Lage unter CO_2/CO_x -Variation innerhalb der Kinetik-Messungen (30 bar)

Zur Einordnung der Lage des thermodynamischen GGW innerhalb der direkten DME-Synthese unter 30 bar Reaktordruck ist in Abb. 81 die GGW-Lage, berechnet über *ASPEN PLUS*, sowie die experimentellen Daten des Katalysator-System TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 bei einem Volumenverhältnis von 90/10 eingetragen, welches das aktivste Katalysator-System im Hinblick auf DME-Produktivität innerhalb der Messreihen mit 30 bar darstellt.

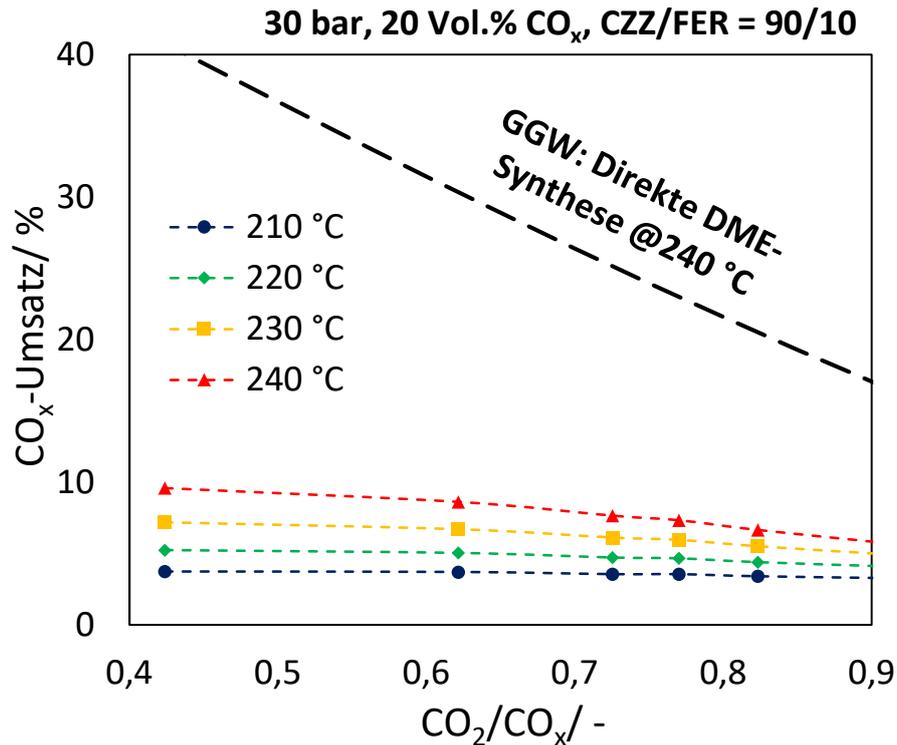


Abb. 81: Experimentell ermittelte CO_x -Umsätze mit TVT-CZZ-16112020/H-FER 20, 1:1 physikalisch gemischt, unter Temperatur- und CO_2/CO_x -Variation bei 50 bar, 18 $\text{l}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ und 15 Vol.% CO_x sowie die entsprechenden thermodynamischen GGW- CO_x -Umsätze (*ASPEN PLUS*) für die MeOH- und direkte DME-Synthese.

GGW-Berechnungs-Grundlagen

Vergleich GGW-CO und CO₂-Umsätze durch die Berechnung mit ASPEN Plus²¹² (Gibbs) in rot bzw. durch NASA-Daten-Tabellen²²⁴ in schwarz.

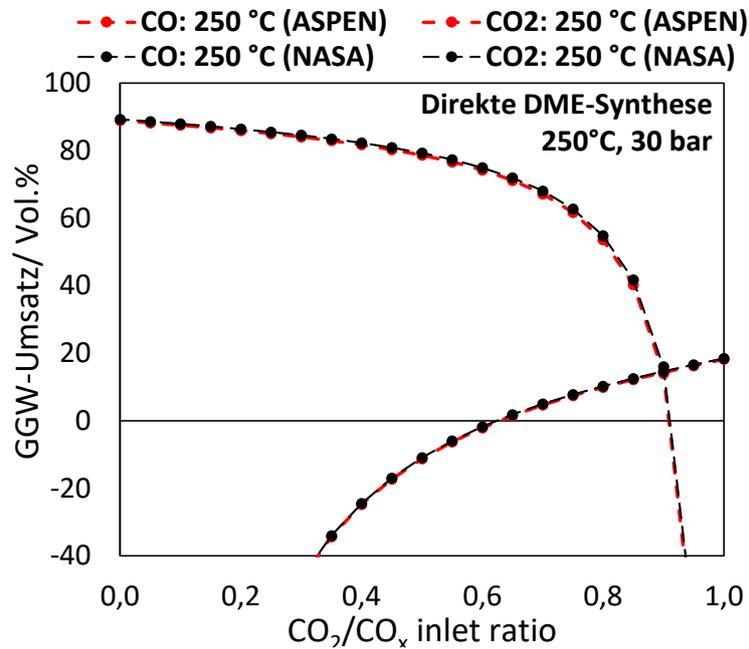


Abb. 82: GGW-Lage von CO und CO₂-Umsatz innerhalb der direkten DME-Synthese unter CO₂/CO_x-Variation, bei 30 bar für 250 °C und 20 Vol.% CO_x, berechnet über ASPEN Plus²¹² (rot) bzw. über die NASA „thermodynamic polynomials database“²²⁴ (schwarz).

MURSS-2 – Anlagenbilder

MURSS-2-Einhausung der Anlage und Prozessleitwarte



Abb. 83: MURSS-2 Einhausung mit Prozessleitwarte (links) und Gasflaschenschrank für CO und H₂ (rechts).

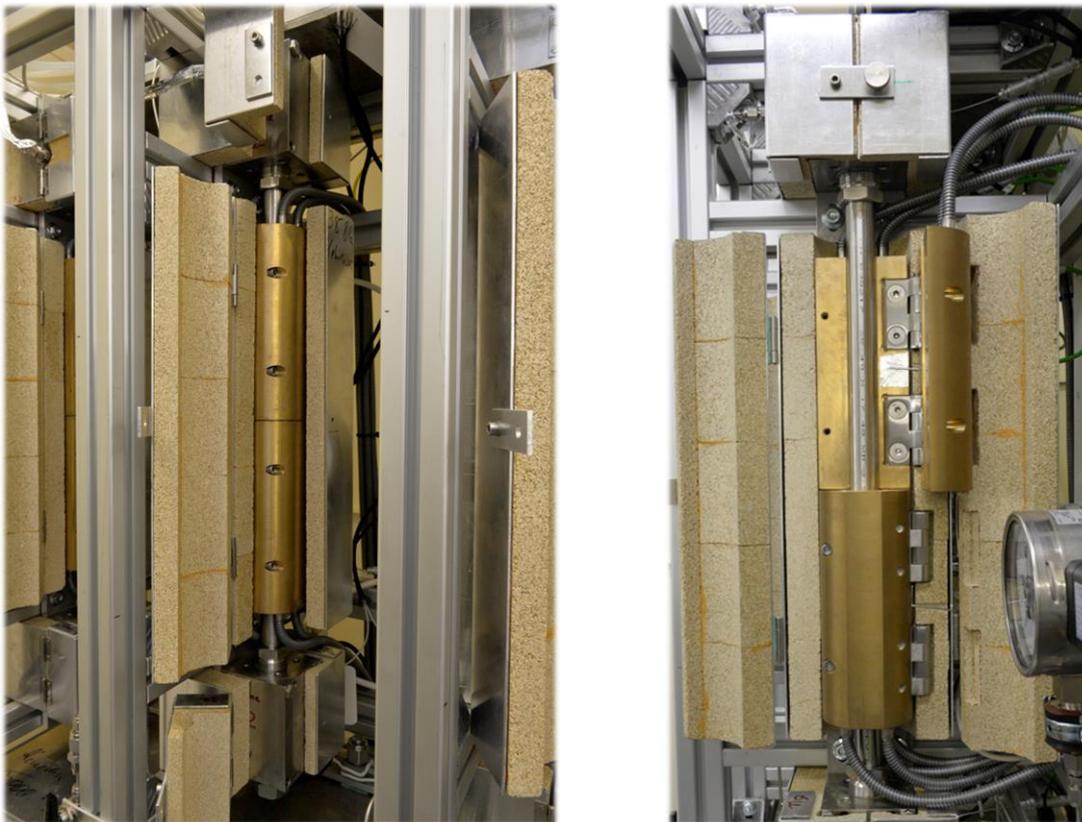


Abb. 84: MURSS-2 – Reaktoren eingebaut mit klappbarer Vermiculite- Ummantelung und Heiz-Messing-Backen.

KW-Bildung auf Cu/ZnO-basierten Katalysatoren mit unterschiedlichem Cu/Zn Verhältnis, 1:1 gemischt mit H-FER 20

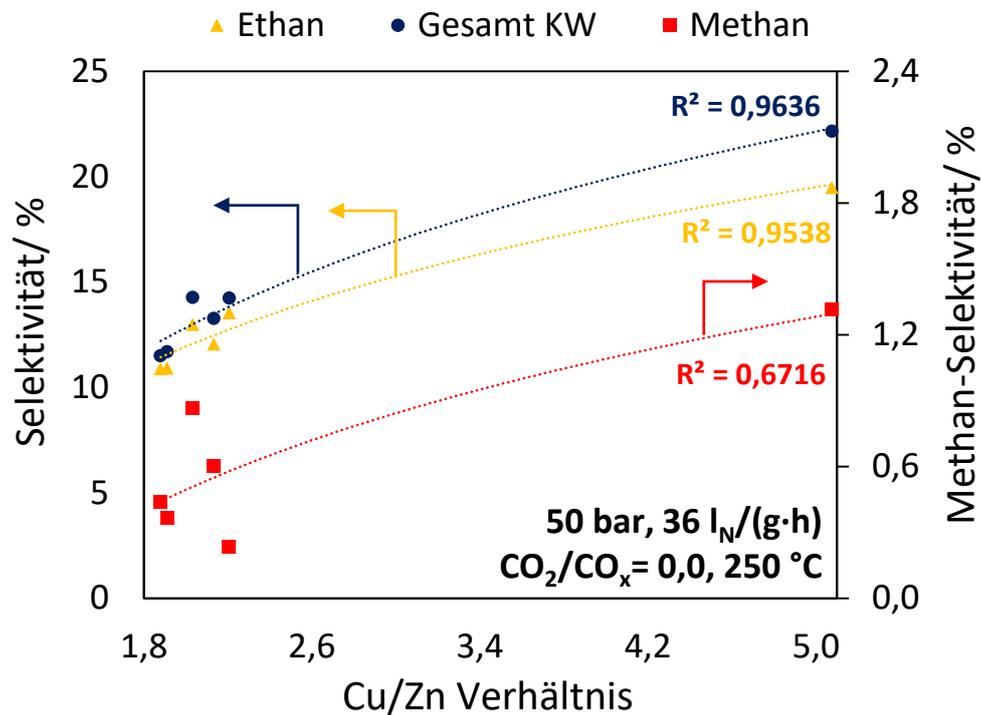


Abb. 86: KW-Bildung auf Cu/ZnO-basierten Katalysatoren mit unterschiedlichem Cu/Zn Verhältnis, 1:1 physikalisch gemischt mit H-FER 20 bei 50 bar, 250 °C, 36 l_N/(g·h) und CO₂/CO_x = 0,0.

Bei hohen CO-Konzentrationen im Synthesegas (CO₂/CO_x) entsteht auf den CZZ/H-FER 20 Katalysator-Systemen zwischen 12 und 22 Vol.% KW neben MeOH und DME. Die gebildete KW-Selektivität scheint dabei mit dem Cu/Zn-Verhältnis des gewählten CZZ-Katalysators zu korrelieren.

Experimentelle Rohdaten-Tabellen

Nachfolgend sind die wichtigsten experimentelle Rohdaten zum Screening der MeOH-Katalysatoren (Tab. 3), der Dehydratisierungs-Katalysatoren (Tab. 5), sowie die Rohdaten zu den Kinetik-Messungen des TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Systems bzgl. Edukt- und Produktzusammensetzung, Betriebsbedingungen und Leistungsindikatoren aufgelistet. Die Stoffanteile sowie die daraus resultierenden Stoffströme, Umsätze und Selektivitäten wurden über GC-Messungen ermittelt.

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ 33/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.	
0,00	210	36,3	15,1	15,8	0,0	32,8	0,1	0,00	0,01	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	15,3	0,00	15,6	k.A.	32,5	2,7	k.A.	2,3	68,6	0,0	26,0	0,0	61,7	0,0	85,8		
0,07	210	37,4	15,1	14,8	0,9	31,8	0,9	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	15,2	0,00	14,6	k.A.	31,7	1,6	2,4	1,7	92,7	0,0	0,0	0,0	75,5	0,0	105,0			
0,20	210	39,7	15,0	12,6	2,9	29,8	2,7	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	15,1	0,00	12,6	k.A.	29,8	1,1	6,0	2,0	95,4	0,0	0,0	0,0	82,4	0,0	114,6			
0,47	210	44,0	15,1	8,4	6,9	25,6	6,6	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,02	15,2	0,00	8,4	k.A.	25,8	0,0	3,9	1,8	95,8	6,2	0,0	0,0	101,6	8,5	149,8			
0,80	210	49,4	15,2	3,1	11,9	20,4	11,6	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,03	15,4	0,00	3,2	k.A.	20,8	-1,4	4,1	3,0	82,5	7,3	0,0	9,3	134,7	16,6	203,9			
1,00	210	52,8	15,2	0,0	14,9	17,0	14,5	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,05	15,4	0,00	0,2	k.A.	17,9	k.A.	4,4	3,2	65,7	6,9	0,0	27,2	161,8	23,7	248,7			
0,00	230	36,3	15,1	15,8	0,0	32,8	0,3	0,00	0,02	0,00	0,30	0,00	0,00	15,3	0,00	15,0	k.A.	33,3	6,5	k.A.	4,5	61,9	0,0	32,9	0,0	218,6	0,0	304,1			
0,07	230	37,4	15,1	14,8	0,9	31,8	1,2	0,00	0,01	0,00	0,31	0,00	0,00	15,3	0,00	14,1	k.A.	32,2	6,1	-25,9	4,2	69,3	0,0	26,7	0,0	227,6	0,0	316,6			
0,20	230	39,7	15,0	12,6	2,9	29,8	2,9	0,00	0,01	0,00	0,28	0,00	0,03	15,2	0,00	12,1	k.A.	30,4	5,1	-0,8	4,0	89,4	4,3	3,9	0,0	207,2	14,0	302,2			
0,47	230	44,0	15,1	8,4	6,9	25,6	6,6	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,05	15,3	0,00	8,2	k.A.	26,6	3,2	4,5	3,8	93,1	8,2	0,0	0,0	206,2	25,8	312,6			
0,80	230	49,4	15,2	3,1	11,9	20,4	11,2	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,09	15,5	0,00	3,3	k.A.	21,8	-4,5	7,8	5,3	73,5	10,1	0,0	15,8	233,2	44,5	368,9			
1,00	230	52,8	15,2	0,0	14,9	17,0	13,9	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,12	15,6	0,00	0,5	k.A.	18,7	k.A.	9,2	5,9	53,3	8,9	0,0	37,8	253,3	58,7	411,0			
0,00	250	36,3	15,1	15,8	0,0	32,8	0,5	0,00	0,06	0,00	0,43	0,00	0,03	15,5	0,01	14,5	k.A.	33,3	11,0	k.A.	8,2	58,0	1,8	30,8	0,0	309,5	13,2	443,7			
0,07	250	37,4	15,1	14,8	0,9	31,8	1,3	0,00	0,04	0,00	0,51	0,00	0,04	15,5	0,01	13,5	k.A.	32,3	11,0	-39,6	8,1	67,4	2,6	24,5	0,0	368,3	19,8	532,1			
0,20	250	39,7	15,0	12,6	2,9	29,8	3,1	0,00	0,02	0,00	0,49	0,00	0,06	15,4	0,00	11,6	k.A.	30,4	10,2	-4,1	7,6	80,9	5,2	10,0	0,0	351,9	31,4	521,0			
0,47	250	44,0	15,1	8,4	6,9	25,6	6,7	0,00	0,01	0,00	0,46	0,00	0,11	15,5	0,00	7,8	k.A.	26,7	8,5	4,4	6,7	89,8	10,9	0,0	0,0	332,2	56,4	518,5			
0,80	250	49,4	15,2	3,1	11,9	20,4	11,0	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,17	15,8	0,00	3,4	k.A.	21,6	-7,3	11,2	7,4	68,9	13,0	0,0	17,4	325,9	85,3	538,6			
1,00	250	52,8	15,2	0,0	14,9	17,0	13,4	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,21	15,9	0,00	1,2	k.A.	18,4	k.A.	14,4	6,8	40,0	8,9	0,0	50,9	324,7	101,0	552,6			

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ 50/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	190	36,6	15,3	15,8	0,0	32,3	0,2	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	36,5	15,3	0,00	15,6	k.A.	32,3	1,6	k.A.	0,6	25,6	0,0	72,0	0,0	21,6	0,0	30,1
0,07	190	37,9	15,2	14,8	0,9	31,2	0,8	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	37,5	15,2	0,00	14,6	k.A.	31,8	1,0	4,4	1,1	93,4	0,0	0,0	0,0	23,6	0,0	32,9
0,20	190	40,2	15,2	12,7	2,8	29,0	2,7	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	39,5	15,2	0,00	12,5	k.A.	30,1	1,3	3,3	1,7	99,3	0,0	0,0	0,0	27,9	0,0	38,8
0,47	190	44,5	15,2	8,4	6,9	25,0	6,7	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	43,8	15,2	0,00	8,3	k.A.	26,0	0,3	2,2	1,1	99,2	0,0	0,0	0,0	41,4	0,0	57,6
0,80	190	50,0	15,3	3,1	12,0	19,6	11,6	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	49,0	15,3	0,00	3,1	k.A.	20,8	0,0	2,9	2,3	99,3	0,0	0,0	0,0	66,9	0,0	93,1
1,00	190	53,2	15,3	0,0	15,0	16,5	14,5	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,01	0,00	52,2	15,2	0,00	0,0	k.A.	17,8	k.A.	2,9	2,7	84,1	1,9	0,0	12,4	85,7	2,7	121,9
0,00	210	36,6	15,3	15,8	0,0	32,3	0,0	0,00	0,01	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	36,5	15,4	0,00	15,5	k.A.	32,4	2,3	k.A.	2,0	71,0	0,0	21,5	0,0	59,4	0,0	82,7
0,07	210	37,9	15,2	14,8	0,9	31,2	0,9	0,00	0,01	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	37,2	16,2	0,00	14,5	k.A.	31,1	8,4	5,4	8,2	94,5	0,0	0,0	0,0	58,3	0,0	81,1
0,20	210	40,2	15,2	12,7	2,8	29,0	2,8	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	39,8	15,3	0,00	12,6	k.A.	29,5	1,6	2,8	1,8	96,6	0,0	0,0	0,0	70,2	0,0	97,7
0,47	210	44,5	15,2	8,4	6,9	25,0	7,0	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	41,3	16,0	0,00	8,7	k.A.	26,9	0,9	3,5	2,1	96,3	0,0	0,0	0,0	84,2	0,0	117,1
0,80	210	50,0	15,3	3,1	12,0	19,6	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	100,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
1,00	210	53,2	15,3	0,0	15,0	16,5	15,1	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,03	0,00	40,8	16,1	0,00	0,2	k.A.	27,6	k.A.	5,0	3,8	62,0	5,3	0,0	32,6	119,4	14,1	180,2
0,00	230	36,6	15,3	15,8	0,0	32,3	0,3	0,00	0,03	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	36,2	15,5	0,00	15,0	k.A.	32,7	6,8	k.A.	5,2	66,9	0,0	26,9	0,0	224,0	0,0	311,5
0,07	230	37,9	15,2	14,8	0,9	31,2	1,1	0,00	0,01	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	37,3	15,5	0,00	14,1	k.A.	31,7	6,3	-23,1	4,7	71,5	0,0	24,0	0,0	213,6	0,0	297,1
0,20	230	40,2	15,2	12,7	2,8	29,0	2,9	0,00	0,01	0,00	0,25	0,00	0,02	0,00	39,6	15,4	0,00	12,2	k.A.	29,6	5,3	0,1	4,3	92,7	4,3	0,0	0,0	180,7	11,5	262,8
0,47	230	44,5	15,2	8,4	6,9	25,0	6,6	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,04	0,00	43,6	15,5	0,00	8,3	k.A.	25,8	3,1	5,0	3,9	90,6	8,1	0,0	0,0	180,5	22,4	273,5
0,80	230	50,0	15,3	3,1	12,0	19,6	11,3	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00	0,08	0,00	48,6	15,7	0,00	3,3	k.A.	20,8	-5,6	7,8	5,1	69,7	9,3	0,0	20,7	208,7	38,8	329,1
1,00	230	53,2	15,3	0,0	15,0	16,5	14,0	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,11	0,00	51,6	15,7	0,00	0,5	k.A.	17,7	k.A.	9,2	5,6	49,9	8,3	0,0	41,9	230,4	53,1	373,5
0,00	250	36,6	15,3	15,8	0,0	32,3	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	100,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,0	k.A.	k.A.	k.A.
0,07	250	37,9	15,2	14,8	0,9	31,2	1,3	0,00	0,05	0,00	0,53	0,00	0,04	0,00	36,9	15,7	0,00	13,4	k.A.	32,1	12,1	-52,4	8,6	64,1	2,3	27,8	0,0	374,3	18,7	539,3
0,20	250	40,2	15,2	12,7	2,8	29,0	3,1	0,00	0,03	0,00	0,49	0,00	0,06	0,00	39,0	15,6	0,00	11,5	k.A.	30,1	11,4	-6,8	8,1	75,9	4,6	15,2	1,0	350,1	29,8	516,8
0,47	250	44,5	15,2	8,4	6,9	25,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	100,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,0	k.A.	k.A.	k.A.
0,80	250	50,0	15,3	3,1	12,0	19,6	10,9	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,21	0,00	48,0	15,9	0,00	3,5	k.A.	21,0	-10,3	11,8	7,3	61,8	14,6	0,0	23,0	306,8	100,9	527,7
1,00	250	53,2	15,3	0,0	15,0	16,5	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	100,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

50 bar, 36 l_n/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ 43/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	230	37,8	15,2	15,6	0,0	31,4	0,1	0,00	0,02	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	37,0	15,5	0,00	15,4	k.A.	31,8	3,1	k.A.	2,2	65,7	0,4	27,3	0,0	140,0	1,3	196,1
0,07	230	38,5	15,3	14,8	0,8	30,6	1,0	0,00	0,01	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	38,2	15,4	0,00	14,4	k.A.	30,8	2,8	-11,3	2,1	74,9	0,0	20,4	0,0	148,2	0,0	206,1
0,20	230	40,7	15,3	12,7	2,8	28,5	2,8	0,00	0,01	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	40,3	15,4	0,00	12,5	k.A.	28,8	2,2	2,0	2,2	94,5	0,0	0,0	0,0	135,1	0,0	188,0
0,47	230	45,2	15,3	8,4	6,8	24,4	6,6	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,03	0,00	44,5	15,5	0,00	8,4	k.A.	24,7	0,7	4,2	2,3	91,7	6,7	0,0	0,0	146,4	14,8	218,4
0,80	230	50,5	15,4	3,1	11,9	19,1	11,4	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,05	0,00	49,6	15,6	0,00	3,3	k.A.	19,8	-4,7	5,0	3,0	68,4	7,4	0,0	23,8	174,4	26,3	268,8
1,00	230	53,8	15,3	0,0	14,9	16,0	14,3	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,06	0,00	52,7	15,6	0,00	0,4	k.A.	16,8	k.A.	5,7	3,3	53,6	7,0	0,0	39,3	203,4	37,1	320,0
0,00	210	37,8	15,2	15,6	0,0	31,4	0,1	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	37,2	15,4	0,00	15,6	k.A.	31,6	1,0	k.A.	0,7	71,7	0,1	24,9	0,0	64,0	0,1	89,2
0,07	210	38,5	15,3	14,8	0,8	30,6	0,9	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	38,3	15,3	0,00	14,6	k.A.	30,8	0,8	-1,9	0,7	87,6	0,1	8,8	0,0	67,9	0,1	94,5
0,20	210	40,7	15,3	12,7	2,8	28,5	2,9	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	40,5	15,3	0,00	12,5	k.A.	28,7	1,6	-2,1	0,9	73,0	0,1	25,2	0,0	72,4	0,1	100,8
0,47	210	45,2	15,3	8,4	6,8	24,4	6,7	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	44,6	15,4	0,00	8,4	k.A.	24,8	-0,1	2,4	1,0	96,5	0,0	0,0	2,0	89,9	0,0	125,1
0,80	210	50,5	15,4	3,1	11,9	19,1	11,7	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,01	0,00	50,0	15,5	0,00	3,1	k.A.	19,6	-1,2	2,6	1,8	84,8	2,2	0,0	11,2	118,4	4,2	168,9
1,00	210	53,8	15,3	0,0	14,9	16,0	14,6	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,02	0,00	53,1	15,5	0,00	0,1	k.A.	16,6	k.A.	3,1	2,3	71,3	5,0	0,0	23,5	146,2	14,4	217,7
0,00	250	37,8	15,2	15,6	0,0	31,4	0,3	0,00	0,04	0,00	0,29	0,00	0,01	0,00	36,6	15,5	0,01	14,9	k.A.	32,3	6,4	k.A.	4,5	58,6	0,5	31,0	0,0	239,8	3,1	336,6
0,07	250	38,5	15,3	14,8	0,8	30,6	1,1	0,00	0,03	0,00	0,33	0,00	0,02	0,00	37,7	15,4	0,00	13,9	k.A.	31,5	6,6	-32,3	4,4	64,6	2,3	27,4	0,0	272,7	13,8	393,1
0,20	250	40,7	15,3	12,7	2,8	28,5	2,9	0,00	0,02	0,00	0,28	0,00	0,03	0,00	39,8	15,4	0,00	12,1	k.A.	29,5	5,3	-1,0	4,1	85,6	4,8	4,4	0,0	237,7	18,4	349,0
0,47	250	45,2	15,3	8,4	6,8	24,4	6,5	0,00	0,01	0,00	0,26	0,00	0,05	0,00	44,0	15,5	0,00	8,2	k.A.	25,4	2,6	5,3	3,8	88,3	8,9	0,0	0,0	220,5	31,0	337,6
0,80	250	50,5	15,4	3,1	11,9	19,1	11,1	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,10	0,00	48,9	15,6	0,00	3,5	k.A.	20,5	-11,9	8,4	4,2	53,9	9,5	0,0	36,0	230,8	56,3	377,4
1,00	250	53,8	15,3	0,0	14,9	16,0	13,7	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,12	0,00	51,9	15,7	0,00	0,9	k.A.	17,5	k.A.	10,2	4,3	37,0	7,5	0,0	55,4	248,6	69,8	415,5
0,00	190	37,8	15,2	15,6	0,0	31,4	0,0	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	37,4	15,4	0,00	15,7	k.A.	31,4	0,5	k.A.	0,4	81,2	0,0	17,6	0,0	25,0	0,0	34,8
0,07	190	38,5	15,3	14,8	0,8	30,6	0,8	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	38,5	15,3	0,00	14,8	k.A.	30,6	0,1	2,7	0,3	98,5	0,0	0,0	0,0	34,0	0,0	47,3
0,20	190	40,7	15,3	12,7	2,8	28,5	2,8	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	40,5	15,3	0,00	12,6	k.A.	28,7	0,0	2,8	0,6	98,7	0,1	0,0	0,0	39,3	0,1	54,7
0,47	190	45,2	15,3	8,4	6,8	24,4	6,8	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	44,9	15,4	0,00	8,4	k.A.	24,4	-0,1	0,7	0,2	92,1	0,0	0,0	7,1	52,3	0,0	72,8
0,80	190	50,5	15,4	3,1	11,9	19,1	11,8	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	50,2	15,5	0,00	3,1	k.A.	19,3	-0,1	1,2	0,9	97,9	0,0	1,0	1,0	71,1	0,0	98,9
1,00	190	53,8	15,3	0,0	14,9	16,0	14,8	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	53,4	15,4	0,00	0,0	k.A.	16,3	k.A.	1,3	1,3	98,6	0,0	2,0	0,0	89,5	0,0	124,5

50 bar, 36 l_n/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ 51/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	190	37,0	15,2	15,8	0,0	32,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	37,4	15,4	0,00	15,9	k.A.	31,3	0,9	k.A.	0,9	100,0	0,0	0,0	0,0	17,1	0,0	23,8
0,07	190	38,1	15,1	14,7	0,8	31,2	0,8	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	38,6	15,3	0,00	14,9	k.A.	30,3	0,5	4,6	0,8	99,4	0,0	0,0	0,0	16,0	0,0	22,2
0,20	190	40,4	15,1	12,6	2,8	29,1	2,8	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	40,8	15,3	0,00	12,8	k.A.	28,3	0,4	2,0	0,7	99,6	0,0	0,0	0,0	19,7	0,0	27,4
0,47	190	44,8	15,1	8,4	6,8	24,9	6,8	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	45,1	15,3	0,00	8,5	k.A.	24,3	0,4	1,1	0,7	99,0	0,0	0,0	0,0	26,7	0,0	37,1
0,80	190	50,3	15,2	3,1	11,7	19,7	11,7	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	50,4	15,4	0,00	3,1	k.A.	19,4	-0,3	1,0	0,7	90,6	0,0	0,0	8,8	37,5	0,0	52,1
1,00	190	53,6	15,1	0,0	14,7	16,6	14,7	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	53,7	15,3	0,00	0,0	k.A.	16,2	k.A.	0,9	0,8	90,1	0,0	0,0	9,2	45,9	0,0	63,8
0,00	210	37,0	15,2	15,8	0,0	32,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	37,4	15,3	0,00	15,7	k.A.	31,5	1,2	k.A.	1,0	76,4	0,0	21,0	0,0	38,7	0,0	53,8
0,07	210	38,1	15,1	14,7	0,8	31,2	0,8	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	38,5	15,3	0,00	14,9	k.A.	30,4	0,9	1,7	1,0	94,3	0,2	0,0	0,0	37,2	0,1	51,9
0,20	210	40,4	15,1	12,6	2,8	29,1	2,8	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	40,6	15,3	0,00	12,8	k.A.	28,5	0,6	3,1	1,1	97,1	0,2	0,0	0,0	40,6	0,1	56,6
0,47	210	44,8	15,1	8,4	6,8	24,9	6,7	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	45,1	15,4	0,00	8,5	k.A.	24,2	0,6	2,2	1,3	97,0	0,0	0,0	0,0	52,6	0,0	73,2
0,80	210	50,3	15,2	3,1	11,7	19,7	11,7	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	50,5	15,5	0,00	3,2	k.A.	18,9	-0,8	2,2	1,6	87,0	0,0	0,0	10,9	71,5	0,0	99,4
1,00	210	53,6	15,1	0,0	14,7	16,6	14,7	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,01	0,00	53,8	15,5	0,00	0,1	k.A.	15,9	k.A.	2,3	1,9	77,1	3,9	0,0	18,7	86,1	6,1	125,8
0,00	230	37,0	15,2	15,8	0,0	32,0	0,1	0,00	0,01	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	36,8	15,2	0,00	15,5	k.A.	32,2	2,0	k.A.	1,5	67,9	0,2	23,6	0,0	78,6	0,3	109,6
0,07	230	38,1	15,1	14,7	0,8	31,2	0,9	0,00	0,01	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	37,9	15,2	0,00	14,6	k.A.	31,3	1,9	-4,0	1,6	81,8	0,0	12,6	0,0	82,0	0,1	114,1
0,20	230	40,4	15,1	12,6	2,8	29,1	2,7	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	40,1	15,1	0,00	12,6	k.A.	29,5	0,6	5,6	1,5	95,9	0,0	0,0	0,0	81,8	0,0	113,7
0,47	230	44,8	15,1	8,4	6,8	24,9	6,4	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,02	0,00	44,3	15,1	0,00	8,5	k.A.	25,6	-1,3	5,1	1,5	67,0	3,9	0,0	27,9	96,2	7,7	141,5
0,80	230	50,3	15,2	3,1	11,7	19,7	11,1	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,03	0,00	49,8	15,1	0,00	3,3	k.A.	20,5	-6,1	4,5	2,3	59,7	5,4	0,0	34,5	119,7	15,0	181,6
1,00	230	53,6	15,1	0,0	14,7	16,6	14,0	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,04	0,00	53,0	15,1	0,00	0,3	k.A.	17,4	k.A.	4,3	2,3	53,4	5,5	0,0	40,9	137,9	19,9	211,6
0,00	250	37,0	15,2	15,8	0,0	32,0	0,3	0,00	0,04	0,00	0,31	0,00	0,01	0,00	36,9	15,5	0,00	15,1	k.A.	31,8	6,2	k.A.	4,4	62,0	0,6	29,3	0,0	223,9	2,8	314,2
0,07	250	38,1	15,1	14,7	0,8	31,2	1,1	0,00	0,02	0,00	0,32	0,00	0,01	0,00	38,0	15,5	0,00	14,2	k.A.	30,9	6,0	-27,7	4,2	68,1	1,4	25,6	0,0	230,1	6,4	326,5
0,20	250	40,4	15,1	12,6	2,8	29,1	2,9	0,00	0,01	0,00	0,28	0,00	0,03	0,00	40,2	15,4	0,00	12,3	k.A.	28,9	4,3	0,2	3,6	91,6	4,6	0,0	0,0	201,1	14,0	293,7
0,47	250	44,8	15,1	8,4	6,8	24,9	6,4	0,00	0,01	0,00	0,25	0,00	0,05	0,00	44,3	15,3	0,00	8,4	k.A.	25,2	0,8	6,2	3,2	89,1	9,1	0,0	0,0	182,9	26,0	280,5
0,80	250	50,3	15,2	3,1	11,7	19,7	10,9	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,08	0,00	49,5	15,4	0,00	3,6	k.A.	20,4	-14,1	8,2	3,6	49,4	7,9	0,0	42,3	186,0	41,2	299,9
1,00	250	53,6	15,1	0,0	14,7	16,6	13,5	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,10	0,00	52,7	15,4	0,00	0,8	k.A.	17,2	k.A.	9,6	4,0	36,2	6,8	0,0	56,9	194,2	51,0	321,1

50 bar, 36 l_n/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZA_{Kom}/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	190	37,6	15,4	16,2	0,0	30,8	0,0	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	37,5	15,4	0,00	16,0	k.A.	31,0	1,3	k.A.	1,2	89,0	0,0	10,4	0,0	45,6	0,0	63,4
0,07	190	38,9	15,3	15,2	0,8	29,7	0,8	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	38,5	15,3	0,00	15,0	k.A.	30,2	1,0	-0,2	0,9	97,4	0,0	1,1	0,0	51,5	0,0	71,6
0,20	190	41,2	15,3	13,0	2,8	27,8	2,7	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	40,9	15,3	0,00	13,0	k.A.	28,1	0,5	3,1	1,0	98,6	0,0	0,0	0,0	55,2	0,0	76,7
0,47	190	45,7	15,2	8,6	6,7	23,7	6,6	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	45,4	15,3	0,00	8,7	k.A.	23,9	0,1	2,8	1,2	98,8	0,0	0,0	0,0	69,7	0,0	96,9
0,80	190	51,4	15,2	3,2	11,7	18,5	11,5	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	51,0	15,4	0,00	3,3	k.A.	18,7	-0,5	2,7	2,0	92,1	0,0	0,0	5,6	94,9	0,0	132,0
1,00	190	54,9	15,1	0,0	14,7	15,3	14,5	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,02	0,00	54,3	15,3	0,00	0,1	k.A.	15,7	k.A.	2,6	2,2	80,4	4,5	0,0	15,1	119,1	9,2	174,9
0,00	210	37,6	15,4	16,2	0,0	30,8	0,1	0,00	0,01	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	37,7	15,5	0,00	16,1	k.A.	30,6	1,3	k.A.	0,8	68,4	0,0	26,5	0,0	70,3	0,0	97,8
0,07	210	38,9	15,3	15,2	0,8	29,7	0,9	0,00	0,01	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	38,6	15,4	0,00	15,0	k.A.	29,9	1,9	-8,8	1,3	75,8	0,0	21,3	0,0	96,1	0,0	133,7
0,20	210	41,2	15,3	13,0	2,8	27,8	2,8	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	40,7	15,4	0,00	12,9	k.A.	28,2	1,8	0,8	1,6	97,1	0,0	0,0	0,0	102,0	0,0	141,9
0,47	210	45,7	15,2	8,6	6,7	23,7	6,5	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,01	0,00	45,0	15,4	0,00	8,7	k.A.	24,2	0,6	3,7	2,0	95,2	4,0	0,0	0,0	120,6	7,0	174,8
0,80	210	51,4	15,2	3,2	11,7	18,5	11,6	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,04	0,00	50,5	15,9	0,00	3,3	k.A.	18,4	0,6	5,3	4,3	91,9	7,8	0,0	0,0	149,3	17,6	225,3
1,00	210	54,9	15,1	0,0	14,7	15,3	14,1	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,06	0,00	53,5	15,3	0,00	0,2	k.A.	16,6	k.A.	5,0	3,5	64,5	7,2	0,0	28,2	185,4	28,8	286,7
0,00	230	37,6	15,4	16,2	0,0	30,8	0,2	0,00	0,03	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	36,9	15,5	0,00	15,7	k.A.	31,4	3,5	k.A.	2,2	59,4	0,5	31,5	0,0	138,9	1,6	194,8
0,07	230	38,9	15,3	15,2	0,8	29,7	1,1	0,00	0,01	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	37,9	15,5	0,00	14,7	k.A.	30,6	4,3	-30,6	2,4	67,3	0,0	29,3	1,0	215,0	0,0	299,0
0,20	230	41,2	15,3	13,0	2,8	27,8	2,9	0,00	0,01	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	39,9	15,4	0,00	12,5	k.A.	29,0	4,8	-4,8	3,1	80,2	0,0	17,2	2,0	226,3	0,0	314,8
0,47	230	45,7	15,2	8,6	6,7	23,7	6,5	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	44,3	15,4	0,00	8,5	k.A.	25,0	3,2	3,7	3,4	96,7	0,0	0,0	0,0	238,1	0,0	331,2
0,80	230	51,4	15,2	3,2	11,7	18,5	11,0	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,05	0,00	49,5	15,4	0,00	3,5	k.A.	20,3	-6,1	7,0	4,2	74,5	4,9	0,0	20,4	261,2	23,7	387,0
1,00	230	54,9	15,1	0,0	14,7	15,3	13,5	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,09	0,00	52,6	15,3	0,00	0,6	k.A.	17,5	k.A.	9,2	4,9	51,8	5,8	1,0	42,3	285,2	44,6	441,3
0,00	250	37,6	15,4	16,2	0,0	30,8	0,5	0,00	0,07	0,00	0,39	0,00	0,01	0,00	36,1	15,5	0,00	14,9	k.A.	32,6	8,9	k.A.	6,0	54,6	0,7	33,1	0,0	280,7	4,9	395,3
0,07	250	38,9	15,3	15,2	0,8	29,7	1,5	0,00	0,05	0,00	0,61	0,00	0,02	0,00	37,0	15,6	0,00	13,6	k.A.	31,6	12,1	-71,9	7,6	61,9	0,8	31,5	0,0	432,4	8,2	609,6
0,20	250	41,2	15,3	13,0	2,8	27,8	3,2	0,00	0,03	0,00	0,67	0,00	0,04	0,00	39,1	15,5	0,00	11,5	k.A.	29,9	13,4	-15,3	8,4	71,4	2,3	23,1	1,0	475,0	21,1	681,8
0,47	250	45,7	15,2	8,6	6,7	23,7	6,7	0,00	0,01	0,00	0,64	0,00	0,09	0,00	43,4	15,5	0,00	7,7	k.A.	25,9	12,8	1,7	7,9	91,8	6,6	0,0	0,0	455,6	45,2	678,9
0,80	250	51,4	15,2	3,2	11,7	18,5	10,6	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00	0,16	0,00	48,6	15,6	0,00	3,5	k.A.	21,0	-4,9	11,2	7,7	77,5	11,1	0,0	10,9	408,1	81,5	649,0
1,00	250	54,9	15,1	0,0	14,7	15,3	12,5	0,00	0,00	0,00	0,54	0,00	0,19	0,00	51,3	15,5	0,00	1,5	k.A.	18,4	k.A.	16,8	6,9	39,2	6,9	0,0	53,9	386,1	94,2	631,2

50 bar, 36 l_n/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ-TVT-2.1/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O (IR)	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	190	37,8	15,8	15,9	0,0	30,5	0,0	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	37,2	15,7	0,00	15,5	0,1	31,5	1,6	k.A.	1,4	74,5	0,0	21,7	0,0	48,2	0,0	67,0	
0,07	190	39,0	15,7	14,9	0,9	29,5	0,9	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	38,5	15,6	0,00	14,7	0,0	30,2	0,5	0,9	0,5	95,1	0,0	0,0	0,0	55,6	0,0	77,3	
0,20	190	41,2	15,6	12,7	2,8	27,6	2,7	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	40,7	15,5	0,00	12,7	0,1	28,3	0,0	3,5	0,6	96,6	0,0	0,0	0,0	60,7	0,0	84,4	
0,47	190	45,8	15,4	8,5	6,7	23,6	6,5	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	45,0	15,4	0,00	8,5	0,2	24,5	-0,9	2,9	0,8	98,9	0,0	0,0	0,0	75,9	0,0	105,6	
0,80	190	51,6	15,3	3,1	11,7	18,2	11,3	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	50,6	15,3	0,00	3,2	0,6	19,6	-2,5	3,4	2,2	78,6	0,0	0,0	21,3	102,8	0,0	143,0	
1,00	190	55,1	15,1	0,0	14,7	15,1	14,3	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	54,1	15,2	0,00	0,0	0,2	16,2	k.A.	3,2	3,0	90,5	0,0	0,0	9,1	129,7	0,0	180,3	
0,00	210	37,8	15,8	15,9	0,0	30,5	0,1	0,00	0,01	0,17	0,00	0,00	0,00	37,3	15,8	0,00	15,6	0,0	31,0	1,6	k.A.	0,9	71,1	0,0	24,7	0,0	120,5	0,0	167,6	
0,07	210	39,0	15,7	14,9	0,9	29,5	1,0	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	38,5	15,7	0,00	14,6	0,0	30,1	1,9	-7,2	1,4	83,5	0,0	14,3	0,0	133,6	0,0	185,9	
0,20	210	41,2	15,6	12,7	2,8	27,6	2,8	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	40,7	15,7	0,00	12,6	0,2	28,0	1,6	2,4	1,8	97,4	0,0	0,0	0,0	131,5	0,0	183,0	
0,47	210	45,8	15,4	8,5	6,7	23,6	6,5	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	45,3	15,7	0,00	8,5	0,4	23,8	0,6	4,3	2,3	98,6	0,0	0,0	0,0	147,5	0,0	205,1	
0,80	210	51,6	15,3	3,1	11,7	18,2	11,3	0,00	0,00	0,26	0,00	0,03	0,00	50,8	15,6	0,00	3,3	0,2	18,6	-3,5	5,8	3,8	78,1	4,6	0,0	17,2	181,0	14,7	266,5	
1,00	210	55,1	15,1	0,0	14,7	15,1	14,1	0,00	0,00	0,30	0,00	0,04	0,00	54,1	15,5	0,00	0,2	1,2	15,7	k.A.	6,1	4,5	67,8	4,7	0,0	27,4	214,0	20,4	318,2	
0,00	230	37,8	15,8	15,9	0,0	30,5	0,3	0,00	0,03	0,39	0,00	0,00	0,00	37,1	16,0	0,00	15,1	0,0	31,1	6,3	k.A.	4,2	65,8	0,0	28,6	0,0	270,3	0,0	376,0	
0,07	230	39,0	15,7	14,9	0,9	29,5	1,2	0,00	0,02	0,44	0,00	0,00	0,00	38,0	15,9	0,00	14,0	0,0	30,4	7,0	-34,2	4,6	71,3	0,0	25,3	0,0	305,8	0,0	425,3	
0,20	230	41,2	15,6	12,7	2,8	27,6	3,0	0,00	0,01	0,41	0,00	0,02	0,00	40,1	15,8	0,00	12,0	0,2	28,7	6,7	-3,8	4,8	84,5	1,8	11,3	0,0	290,6	8,5	412,7	
0,47	230	45,8	15,4	8,5	6,7	23,6	6,6	0,00	0,00	0,40	0,00	0,05	0,00	44,4	15,6	0,00	8,1	0,1	24,9	5,7	4,1	5,0	95,2	6,2	0,0	0,0	283,6	26,6	421,1	
0,80	230	51,6	15,3	3,1	11,7	18,2	10,9	0,00	0,00	0,42	0,00	0,10	0,00	49,5	15,6	0,00	3,3	1,5	20,1	-5,2	9,2	6,2	76,0	8,8	0,0	14,9	299,6	48,4	465,2	
1,00	230	55,1	15,1	0,0	14,7	15,1	13,4	0,00	0,00	0,45	0,00	0,12	0,00	52,6	15,5	0,00	0,7	2,1	17,2	k.A.	11,2	6,5	51,7	7,0	0,0	41,2	319,3	60,4	504,5	
0,00	250	37,8	15,8	15,9	0,0	30,5	0,8	0,00	0,08	0,80	0,00	0,02	0,00	35,5	16,0	0,01	13,6	0,0	33,1	15,3	k.A.	10,3	61,0	0,9	30,7	0,0	551,4	11,8	778,8	
0,07	250	39,0	15,7	14,9	0,9	29,5	1,7	0,00	0,06	0,90	0,00	0,04	0,00	36,7	16,1	0,01	12,6	0,1	32,0	17,2	-84,2	11,4	65,7	1,6	28,3	0,0	620,2	21,3	884,0	
0,20	250	41,2	15,6	12,7	2,8	27,6	3,4	0,00	0,03	0,85	0,00	0,08	0,00	39,0	16,0	0,00	10,8	0,9	29,8	17,4	-17,0	11,1	72,6	3,2	21,2	0,0	592,4	36,5	860,5	
0,47	250	45,8	15,4	8,5	6,7	23,6	6,8	0,00	0,01	0,76	0,00	0,13	0,00	43,5	15,8	0,00	7,2	0,8	25,8	16,9	1,7	10,2	92,1	8,0	0,0	0,0	532,7	65,2	806,2	
0,80	250	51,6	15,3	3,1	11,7	18,2	10,6	0,00	0,00	0,66	0,00	0,18	0,00	48,7	15,9	0,00	3,3	2,2	20,6	-2,6	12,7	9,5	82,5	11,5	0,0	5,3	458,7	89,1	727,2	
1,00	250	55,1	15,1	0,0	14,7	15,1	12,5	0,00	0,00	0,60	0,00	0,22	0,00	51,6	15,8	0,00	1,5	3,5	17,7	k.A.	19,1	9,1	40,6	7,4	0,0	51,9	420,5	107,0	691,9	

50 bar, 36 l_n/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ-TVT-1.2/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.%]												Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g _i /(kg _{MeOH-Kat} ·h)]			
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	39,8	16,6	16,8	0,1	26,7	0,3	0,00	0,01	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	39,3	16,8	0,00	16,2	k.A.	27,4	4,9	k.A.	4,2	59,9	0,1	33,7	0,0	67,8	0,2	94,4
0,07	210	41,1	16,5	15,7	1,1	25,7	1,1	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	40,8	16,7	0,00	15,3	k.A.	26,0	3,7	-0,4	3,4	88,6	0,0	3,1	0,0	41,9	0,0	58,3
0,20	210	43,5	16,4	13,4	3,1	23,6	3,1	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	43,2	16,7	0,00	13,2	k.A.	23,8	3,6	2,4	3,4	93,7	0,0	0,0	0,0	39,3	0,0	54,6
0,47	210	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	7,1	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	48,0	16,7	0,00	8,8	k.A.	19,3	2,3	3,0	2,6	96,4	0,0	0,0	0,0	45,2	0,0	62,9
0,80	210	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	12,1	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	53,9	16,7	0,00	3,3	k.A.	13,8	-0,7	2,9	2,2	85,2	0,0	0,0	12,2	54,8	0,0	76,3
1,00	210	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	15,2	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	57,5	16,6	0,00	0,2	k.A.	10,5	k.A.	2,7	1,4	48,1	0,0	0,0	51,6	62,3	0,0	86,6
0,00	220	39,8	16,6	16,8	0,1	26,7	0,3	0,00	0,02	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	39,4	16,8	0,00	16,1	k.A.	27,1	5,7	k.A.	4,7	56,8	0,5	34,6	0,0	94,8	1,2	133,0
0,07	220	41,1	16,5	15,7	1,1	25,7	1,2	0,00	0,01	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	40,9	16,5	0,00	15,3	k.A.	26,0	2,5	-6,4	2,0	67,3	0,0	25,8	0,0	61,6	0,0	85,7
0,20	220	43,5	16,4	13,4	3,1	23,6	3,1	0,00	0,01	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	43,1	16,5	0,00	13,2	k.A.	24,0	1,9	0,9	1,7	93,1	0,0	0,0	0,0	54,2	0,0	75,3
0,47	220	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	7,0	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	47,7	16,5	0,00	8,9	k.A.	19,7	1,1	2,5	1,7	95,4	0,1	0,0	0,0	58,1	0,1	80,9
0,80	220	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	12,0	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	53,6	16,7	0,00	3,4	k.A.	14,2	-4,3	3,5	1,9	57,5	0,0	0,0	39,8	68,2	0,0	94,9
1,00	220	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	15,0	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	57,1	16,6	0,00	0,3	k.A.	10,8	k.A.	3,9	1,8	40,2	0,7	0,0	57,2	77,4	2,0	109,6
0,00	230	39,8	16,6	16,8	0,1	26,7	0,4	0,00	0,04	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	39,3	16,6	0,00	15,9	k.A.	27,6	5,7	k.A.	4,1	55,2	0,6	34,7	0,0	138,9	2,1	195,3
0,07	230	41,1	16,5	15,7	1,1	25,7	1,2	0,00	0,02	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	40,6	16,5	0,00	15,1	k.A.	26,4	4,0	-10,8	3,0	64,3	0,5	26,7	0,0	95,9	1,1	134,4
0,20	230	43,5	16,4	13,4	3,1	23,6	3,1	0,00	0,01	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	43,0	16,5	0,00	13,0	k.A.	24,3	3,4	-0,1	2,8	90,6	0,0	1,1	0,0	78,8	0,0	109,6
0,47	230	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	7,0	0,00	0,01	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	47,5	16,5	0,00	8,8	k.A.	20,1	1,5	3,2	2,3	92,1	0,0	0,0	0,0	77,3	0,0	107,6
0,80	230	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	11,8	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,02	0,00	53,0	16,6	0,00	3,5	k.A.	14,9	-7,3	4,6	2,1	48,4	4,6	0,0	46,1	84,1	11,2	128,2
1,00	230	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	14,7	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,03	0,00	56,4	16,5	0,00	0,5	k.A.	11,6	k.A.	5,3	1,9	32,5	3,9	0,0	63,5	90,4	14,9	140,7
0,00	240	39,8	16,6	16,8	0,1	26,7	0,5	0,00	0,06	0,00	0,28	0,00	0,01	0,00	38,9	16,6	0,00	15,6	k.A.	28,1	7,4	k.A.	5,0	51,3	1,1	36,4	0,0	186,9	5,7	265,7
0,07	240	41,1	16,5	15,7	1,1	25,7	1,3	0,00	0,03	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	40,3	16,5	0,00	14,8	k.A.	26,8	5,6	-20,0	3,9	58,3	0,0	30,8	0,0	139,8	0,0	194,4
0,20	240	43,5	16,4	13,4	3,1	23,6	3,2	0,00	0,02	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	42,7	16,5	0,00	12,9	k.A.	24,6	4,6	-1,6	3,4	76,7	0,0	11,5	0,0	113,0	0,0	157,1
0,47	240	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	7,0	0,00	0,01	0,00	0,15	0,00	0,03	0,00	47,3	16,5	0,00	8,8	k.A.	20,3	1,7	3,5	2,5	87,4	7,2	0,0	0,0	103,3	11,8	155,4
0,80	240	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	11,7	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,04	0,00	52,8	16,7	0,00	3,7	k.A.	15,0	-13,1	6,4	2,4	39,4	5,4	0,0	54,3	104,2	20,0	165,0
1,00	240	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	14,4	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,06	0,00	56,1	16,7	0,00	0,9	k.A.	11,6	k.A.	8,4	2,6	24,3	4,7	0,0	70,9	104,6	28,1	173,7
0,00	250	39,8	16,6	16,8	0,1	26,7	0,6	0,00	0,08	0,00	0,32	0,01	0,02	0,00	38,7	16,7	0,01	15,2	k.A.	28,4	10,2	k.A.	7,1	46,5	1,4	37,6	0,0	211,6	9,0	303,4
0,07	250	41,1	16,5	15,7	1,1	25,7	1,3	0,00	0,05	0,00	0,24	0,00	0,01	0,00	40,5	16,6	0,01	14,8	k.A.	26,4	5,9	-21,1	4,2	56,7	0,6	28,0	0,0	157,6	2,5	221,7
0,20	250	43,5	16,4	13,4	3,1	23,6	3,2	0,00	0,03	0,00	0,19	0,00	0,02	0,00	43,0	16,5	0,00	12,9	k.A.	24,2	4,7	-0,9	3,7	77,4	4,1	5,8	0,0	128,1	9,5	187,8
0,47	250	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	6,9	0,00	0,01	0,00	0,17	0,00	0,03	0,00	47,6	16,6	0,00	8,9	k.A.	19,8	1,1	4,7	2,7	85,4	8,1	0,0	0,0	117,1	15,5	178,4
0,80	250	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	11,4	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,07	0,00	52,9	16,7	0,00	3,9	k.A.	14,7	-19,6	8,3	2,5	32,2	6,5	0,0	60,4	114,4	32,3	191,3
1,00	250	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	14,1	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,08	0,00	56,4	16,8	0,00	1,3	k.A.	11,2	k.A.	11,0	2,8	19,4	4,6	0,0	75,8	109,2	35,9	187,9

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ-TVT-3.1/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH} -Kat ^h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	40,1	16,5	16,8	0,0	26,6	0,3	0,00	0,01	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	39,7	16,6	0,00	16,4	k.A.	26,8	2,6	k.A.	1,1	54,4	0,0	38,6	0,0	123,2	0,0	171,4
0,07	210	41,3	16,4	15,7	1,1	25,5	1,2	0,00	0,01	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	41,3	16,7	0,00	15,5	k.A.	25,2	2,6	-6,7	2,0	78,2	0,0	16,2	0,0	117,4	0,0	163,3
0,20	210	43,7	16,5	13,5	3,1	23,2	3,1	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	43,5	16,7	0,00	13,4	k.A.	23,2	2,0	2,5	2,1	95,4	0,0	0,0	0,0	112,7	0,1	156,9
0,47	210	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	7,1	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	48,0	16,8	0,00	9,0	k.A.	19,1	1,3	3,5	2,3	95,6	0,0	0,0	0,0	127,8	0,0	177,8
0,80	210	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	12,1	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,04	0,00	53,6	16,9	0,00	3,4	k.A.	13,7	-1,7	4,6	3,3	83,5	6,3	0,0	9,7	161,1	17,0	241,2
1,00	210	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	15,1	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00	0,04	0,00	56,9	16,9	0,00	0,3	k.A.	10,5	k.A.	5,4	3,8	64,9	4,9	0,0	29,1	190,0	20,0	284,2
0,00	220	40,1	16,5	16,8	0,0	26,6	0,4	0,00	0,02	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	39,4	16,6	0,00	16,1	k.A.	27,2	4,2	k.A.	2,0	53,4	0,0	37,8	0,0	173,9	0,0	241,9
0,07	220	41,3	16,4	15,7	1,1	25,5	1,2	0,00	0,01	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	40,9	16,6	0,00	15,2	k.A.	25,9	3,9	-12,6	2,8	73,9	0,0	19,7	0,0	171,5	0,0	238,5
0,20	220	43,7	16,5	13,5	3,1	23,2	3,1	0,00	0,01	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	43,1	16,6	0,00	13,1	k.A.	23,8	3,1	0,5	2,6	93,7	0,0	0,0	0,0	159,9	0,0	222,4
0,47	220	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	7,0	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,03	0,00	47,5	16,7	0,00	8,8	k.A.	19,8	2,5	4,2	3,3	91,7	6,1	0,0	0,0	169,7	15,6	251,7
0,80	220	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	11,8	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,07	0,00	52,9	16,8	0,00	3,4	k.A.	14,6	-3,4	5,8	3,9	76,9	8,5	0,0	14,2	200,7	30,7	309,8
1,00	220	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	14,7	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,10	0,00	56,2	16,9	0,00	0,4	k.A.	11,4	k.A.	7,6	4,8	56,0	7,7	0,0	36,2	227,1	43,7	359,5
0,00	230	34,5	15,0	15,0	0,0	35,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	38,9	16,6	0,00	15,7	k.A.	28,0	6,7	k.A.	3,9	54,6	0,5	33,9	0,0	248,5	3,1	348,8
0,07	230	35,5	15,0	14,0	1,0	34,5	1,3	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	40,1	16,5	0,00	14,7	k.A.	27,1	6,4	-19,4	4,8	71,7	0,0	19,8	0,0	253,9	0,0	353,1
0,20	230	37,5	15,0	12,0	3,0	32,5	3,2	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	42,4	16,5	0,00	12,7	k.A.	24,9	5,8	-1,2	4,5	86,4	3,0	4,9	0,0	230,6	11,3	332,1
0,47	230	41,5	15,0	8,0	7,0	28,5	7,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	46,9	16,6	0,00	8,6	k.A.	20,6	4,6	4,2	4,4	90,1	7,4	0,0	0,0	227,7	26,0	342,8
0,80	230	46,5	15,0	3,0	12,0	23,5	11,6	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1	0,0	52,3	16,8	0,00	3,5	k.A.	15,3	-5,1	7,9	5,2	73,0	9,9	0,0	16,5	247,0	46,4	390,0
1,00	230	49,5	15,0	0,0	15,0	20,5	14,3	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1	0,0	55,6	16,9	0,00	0,7	k.A.	11,8	k.A.	10,2	5,6	48,1	8,2	0,0	43,6	265,8	62,8	432,5
0,00	240	40,1	16,5	16,8	0,0	26,6	0,7	0,00	0,06	0,00	0,53	0,00	0,02	0,00	38,7	16,7	0,00	15,1	k.A.	28,2	10,6	k.A.	6,7	53,4	0,9	32,7	0,0	352,6	8,5	499,0
0,07	240	41,3	16,4	15,7	1,1	25,5	1,5	0,00	0,04	0,00	0,54	0,00	0,02	0,00	39,9	16,6	0,00	14,2	k.A.	27,2	10,7	-37,4	7,6	65,2	1,1	24,3	0,0	363,1	8,9	513,9
0,20	240	43,7	16,5	13,5	3,1	23,2	3,3	0,00	0,02	0,00	0,50	0,00	0,05	0,00	42,3	16,6	0,00	12,3	k.A.	24,9	9,8	-4,9	7,0	77,6	3,6	12,0	0,0	333,8	21,7	486,0
0,47	240	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	7,1	0,00	0,01	0,00	0,47	0,00	0,10	0,00	46,9	16,8	0,00	8,3	k.A.	20,4	8,9	3,2	6,3	87,7	8,9	0,0	0,0	312,5	43,9	478,5
0,80	240	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	11,5	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,16	0,00	52,2	17,0	0,00	3,6	k.A.	15,1	-6,1	9,7	6,4	71,8	11,9	0,0	15,6	306,1	70,7	496,5
1,00	240	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	13,9	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,19	0,00	55,3	17,1	0,00	1,2	k.A.	11,9	k.A.	14,0	6,7	40,8	8,3	0,0	50,8	306,9	86,8	513,6
0,00	250	40,1	16,5	16,8	0,0	26,6	0,9	0,00	0,10	0,00	0,73	0,01	0,07	0,00	38,3	16,9	0,01	14,5	k.A.	28,5	15,5	k.A.	10,0	50,8	2,3	32,4	0,0	482,7	29,8	701,2
0,07	250	41,3	16,4	15,7	1,1	25,5	1,7	0,00	0,07	0,00	0,76	0,00	0,04	0,00	39,6	16,8	0,01	13,6	k.A.	27,3	15,6	-58,5	10,8	61,2	1,7	25,9	0,0	501,3	19,6	716,8
0,20	250	43,7	16,5	13,5	3,1	23,2	3,6	0,00	0,04	0,00	0,71	0,00	0,07	0,00	42,0	16,8	0,00	11,7	k.A.	25,0	14,8	-12,1	9,7	69,7	3,4	19,1	0,0	468,6	31,6	683,4
0,47	250	48,4	16,5	8,9	7,2	18,9	7,2	0,00	0,02	0,00	0,64	0,00	0,13	0,00	46,6	16,9	0,00	7,9	k.A.	20,5	13,9	2,3	8,7	86,7	9,0	0,0	0,0	418,4	60,3	642,3
0,80	250	54,6	16,6	3,3	12,4	13,0	11,4	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00	0,20	0,00	52,1	17,3	0,00	3,6	k.A.	14,7	-6,0	11,7	8,0	73,3	12,7	0,0	13,0	368,5	88,9	601,5
1,00	250	58,2	16,5	0,0	15,5	9,8	13,5	0,00	0,00	0,00	0,54	0,00	0,25	0,00	55,0	17,4	0,00	1,7	k.A.	11,7	k.A.	17,7	7,5	35,9	8,3	0,0	55,8	343,4	110,0	587,6

50 bar, 36 l_n/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator/Dehydratisierungskomponenten-Screening: CZZ-TVT-4.1/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]												Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]			
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	0,4	0,00	0,01	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	34,6	16,4	0,00	14,9	k.A.	33,6	4,6	k.A.	2,3	44,9	0,0	48,9	0,0	110,5	0,0	153,7
0,07	210	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	1,3	0,00	0,01	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	35,7	16,3	0,00	14,1	k.A.	32,4	3,5	1,7	3,4	92,4	0,0	0,0	0,0	91,7	0,0	127,6
0,20	210	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	3,5	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	37,7	16,3	0,00	12,2	k.A.	30,2	2,8	4,1	3,1	95,5	0,0	0,0	0,0	84,4	0,0	117,4
0,47	210	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	7,9	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	41,5	16,3	0,00	8,2	k.A.	26,0	1,2	4,9	3,1	98,2	0,0	0,0	0,0	94,9	0,0	132,0
0,80	210	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,4	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	46,5	16,5	0,00	3,2	k.A.	20,2	-3,1	5,1	3,7	78,5	0,0	0,0	21,0	119,0	0,0	165,5
1,00	210	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	16,8	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	49,3	16,5	0,00	0,3	k.A.	16,9	k.A.	5,2	3,7	60,5	0,0	0,0	39,5	139,4	0,0	194,0
0,00	220	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	0,4	0,00	0,02	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	34,2	16,3	0,00	14,6	k.A.	34,1	6,2	k.A.	3,4	47,6	0,0	44,4	0,0	161,9	0,0	225,1
0,07	220	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	1,4	0,00	0,01	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	35,5	16,3	0,00	13,9	k.A.	32,8	5,2	-6,8	4,2	75,5	0,0	16,9	0,0	138,1	0,0	192,1
0,20	220	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	3,6	0,00	0,01	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	37,6	16,3	0,00	12,0	k.A.	30,4	4,1	2,7	3,8	94,2	0,0	0,0	0,0	123,0	0,0	171,2
0,47	220	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	7,9	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	41,4	16,4	0,00	8,1	k.A.	26,0	2,2	5,5	3,9	97,5	0,0	0,0	0,0	127,5	0,0	177,4
0,80	220	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,3	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	46,1	16,6	0,00	3,3	k.A.	20,5	-5,2	6,3	4,2	73,0	0,0	0,0	26,5	148,3	0,0	206,3
1,00	220	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	16,5	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	49,1	16,6	0,00	0,5	k.A.	17,0	k.A.	7,1	4,5	51,9	0,0	0,0	48,1	165,6	0,0	230,3
0,00	230	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	0,6	0,00	0,03	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	34,4	16,6	0,00	14,5	k.A.	33,6	8,5	k.A.	4,7	47,9	0,1	42,5	0,0	229,5	0,3	319,6
0,07	230	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	1,6	0,00	0,02	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	35,6	16,5	0,00	13,7	k.A.	32,3	7,7	-16,8	5,6	66,8	0,0	24,8	0,0	205,6	0,1	286,1
0,20	230	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	3,7	0,00	0,01	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	37,8	16,6	0,00	11,9	k.A.	29,8	6,3	-0,2	4,8	91,2	0,0	1,4	0,0	178,4	0,0	248,1
0,47	230	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	8,1	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	41,7	16,7	0,00	8,1	k.A.	25,2	4,4	5,2	4,8	96,8	0,0	0,0	0,0	170,6	0,0	237,3
0,80	230	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,3	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,04	0,00	46,5	17,0	0,00	3,4	k.A.	19,5	-6,4	8,4	5,8	68,8	5,2	0,0	25,3	180,8	19,0	270,5
1,00	230	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	16,3	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00	0,06	0,00	49,3	17,0	0,00	0,8	k.A.	16,2	k.A.	10,2	5,9	40,8	4,4	0,0	54,8	190,6	28,5	293,7
0,00	240	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	0,9	0,00	0,06	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	34,1	16,7	0,00	14,0	k.A.	33,7	12,3	k.A.	6,9	46,8	0,2	41,9	0,0	323,3	1,5	451,1
0,07	240	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	1,8	0,00	0,03	0,00	0,45	0,00	0,00	0,00	35,3	16,7	0,00	13,3	k.A.	32,5	11,5	-30,2	8,0	61,8	0,0	28,6	0,0	296,3	0,0	412,1
0,20	240	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	3,9	0,00	0,02	0,00	0,39	0,00	0,00	0,00	37,5	16,7	0,00	11,5	k.A.	30,0	10,1	-3,9	6,9	77,6	0,0	14,5	0,0	258,8	0,0	359,9
0,47	240	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	8,1	0,00	0,01	0,00	0,35	0,00	0,04	0,00	41,3	16,7	0,00	7,8	k.A.	25,7	7,4	4,4	5,9	91,0	5,0	0,0	0,0	232,1	17,6	340,3
0,80	240	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,1	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,08	0,00	45,9	16,9	0,00	3,4	k.A.	20,2	-9,2	9,9	6,5	64,0	7,7	0,0	27,5	221,5	37,2	345,3
1,00	240	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	15,8	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,10	0,00	48,6	17,1	0,00	1,2	k.A.	16,9	k.A.	13,8	7,0	33,4	5,1	0,0	61,4	218,1	46,2	349,6
0,00	250	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	1,2	0,00	0,09	0,00	0,66	0,01	0,03	0,00	33,2	16,7	0,01	13,1	k.A.	35,0	17,6	k.A.	10,1	45,6	0,9	40,8	0,0	441,6	11,8	626,0
0,07	250	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	2,1	0,00	0,06	0,00	0,63	0,00	0,00	0,00	34,8	16,8	0,01	12,6	k.A.	33,1	16,5	-50,9	10,8	57,2	0,0	31,6	0,0	417,8	0,1	581,2
0,20	250	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	4,1	0,00	0,03	0,00	0,56	0,00	0,04	0,00	37,0	16,8	0,00	10,9	k.A.	30,6	14,9	-9,5	9,4	67,5	2,2	21,8	0,0	367,2	16,3	527,1
0,47	250	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	8,2	0,00	0,01	0,00	0,48	0,00	0,08	0,00	40,9	16,8	0,00	7,4	k.A.	26,1	12,7	3,6	8,1	87,7	7,2	0,0	0,0	314,3	35,8	472,9
0,80	250	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,0	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,12	0,00	45,7	17,1	0,00	3,5	k.A.	20,2	-9,8	11,6	7,8	65,1	9,5	0,0	24,4	268,7	54,4	428,1
1,00	250	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	15,2	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,14	0,00	47,9	17,2	0,00	1,7	k.A.	17,5	k.A.	17,4	8,2	29,5	5,5	0,0	65,0	248,0	64,0	408,9

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ41/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g _i /(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	35,1	16,0	15,6	0,0	33,3	0,3	0,00	0,01	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	34,3	15,9	0,00	14,8	k.A.	34,6	3,6	k.A.	1,6	41,0	0,1	52,0	0,0	81,5	0,4	113,8
0,07	210	36,2	16,1	14,5	1,3	31,9	1,3	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	35,6	15,9	0,00	14,1	k.A.	33,0	1,7	-1,7	1,4	79,2	0,0	10,8	0,0	54,8	0,0	76,2
0,20	210	38,4	16,1	12,5	3,6	29,5	3,4	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	37,6	15,9	0,00	12,2	k.A.	30,9	1,2	2,7	1,5	91,7	0,0	0,0	0,0	51,7	0,0	71,9
0,47	210	42,5	16,2	8,3	8,2	24,9	7,9	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	41,6	16,0	0,00	8,2	k.A.	26,3	0,2	3,2	1,7	95,9	0,0	0,0	0,0	60,1	0,0	83,6
0,80	210	47,7	16,3	3,1	14,0	18,8	13,4	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	46,3	16,1	0,00	3,2	k.A.	20,8	-4,8	3,4	1,9	59,3	0,0	0,0	39,9	75,2	0,0	104,6
1,00	210	50,9	16,3	0,0	17,5	15,3	16,6	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	49,1	16,1	0,00	0,3	k.A.	17,8	k.A.	4,0	2,1	42,9	0,0	0,0	56,9	85,0	0,0	118,2
0,00	220	35,1	16,0	15,6	0,0	33,3	0,4	0,00	0,02	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	34,2	15,9	0,00	14,7	k.A.	34,5	4,5	k.A.	2,0	42,2	0,4	48,9	0,0	117,0	1,5	164,3
0,07	220	36,2	16,1	14,5	1,3	31,9	1,3	0,00	0,01	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	35,5	15,9	0,00	14,1	k.A.	33,0	2,5	-7,6	1,7	64,4	0,2	25,4	0,0	83,4	0,4	116,3
0,20	220	38,4	16,1	12,5	3,6	29,5	3,5	0,00	0,01	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	37,4	15,9	0,00	12,1	k.A.	31,0	1,6	1,2	1,5	91,0	0,0	0,0	0,0	74,7	0,0	103,9
0,47	220	42,5	16,2	8,3	8,2	24,9	7,8	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	41,2	16,0	0,00	8,1	k.A.	26,8	0,5	3,8	2,1	94,2	0,0	0,0	0,0	79,1	0,0	110,0
0,80	220	47,7	16,3	3,1	14,0	18,8	13,2	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	45,9	16,1	0,00	3,3	k.A.	21,4	-7,5	4,8	2,6	53,2	0,0	0,0	46,1	90,9	0,0	126,4
1,00	220	50,9	16,3	0,0	17,5	15,3	16,3	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	48,9	16,1	0,00	0,5	k.A.	17,9	k.A.	5,8	2,7	34,2	0,0	0,0	65,6	96,3	0,0	133,9
0,00	230	35,1	16,0	15,6	0,0	33,3	0,5	0,00	0,03	0,00	0,25	0,00	0,01	0,00	34,1	16,0	0,00	14,5	k.A.	34,6	6,7	k.A.	3,2	43,0	0,5	46,1	0,0	173,5	2,7	244,0
0,07	230	36,2	16,1	14,5	1,3	31,9	1,4	0,00	0,02	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	35,4	16,0	0,00	13,8	k.A.	33,1	4,3	-15,4	2,7	58,5	0,5	30,5	0,0	127,7	1,4	179,0
0,20	230	38,4	16,1	12,5	3,6	29,5	3,5	0,00	0,01	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	37,3	15,9	0,00	12,0	k.A.	31,0	2,9	-0,3	2,2	87,0	0,0	2,5	0,0	110,6	0,0	153,8
0,47	230	42,5	16,2	8,3	8,2	24,9	7,8	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	41,2	16,0	0,00	8,1	k.A.	26,6	1,0	3,9	2,4	94,6	0,0	0,0	0,0	104,3	0,0	145,1
0,80	230	47,7	16,3	3,1	14,0	18,8	13,1	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	46,1	16,2	0,00	3,5	k.A.	21,0	-12,7	6,3	2,8	43,5	0,6	0,0	55,1	105,2	2,0	148,4
1,00	230	50,9	16,3	0,0	17,5	15,3	16,0	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,03	0,00	48,9	16,3	0,00	0,9	k.A.	17,8	k.A.	8,1	3,3	25,8	2,9	0,0	71,2	105,0	16,1	162,2
0,00	240	35,1	16,0	15,6	0,0	33,3	0,7	0,00	0,05	0,00	0,34	0,00	0,01	0,00	33,9	16,1	0,00	14,2	k.A.	34,7	9,0	k.A.	4,5	42,7	0,6	44,4	0,0	235,6	4,7	332,3
0,07	240	36,2	16,1	14,5	1,3	31,9	1,6	0,00	0,03	0,00	0,27	0,00	0,01	0,00	35,3	16,1	0,00	13,6	k.A.	33,2	6,6	-27,5	3,9	53,4	0,6	33,9	0,0	187,2	2,9	263,3
0,20	240	38,4	16,1	12,5	3,6	29,5	3,7	0,00	0,02	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	37,3	16,0	0,00	11,8	k.A.	30,9	4,9	-3,4	3,1	70,6	0,0	18,9	0,0	155,5	0,0	216,2
0,47	240	42,5	16,2	8,3	8,2	24,9	7,8	0,00	0,01	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	41,2	16,1	0,00	8,1	k.A.	26,7	2,3	3,9	3,1	93,2	0,0	0,0	0,0	130,8	0,0	182,0
0,80	240	47,7	16,3	3,1	14,0	18,8	12,9	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,04	0,00	45,9	16,3	0,00	3,6	k.A.	21,0	-17,9	7,9	3,3	36,5	3,8	0,0	58,9	116,1	16,6	178,1
1,00	240	50,9	16,3	0,0	17,5	15,3	15,7	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,05	0,00	48,7	16,4	0,00	1,2	k.A.	17,8	k.A.	10,9	3,8	19,9	2,9	0,0	77,1	108,5	21,8	172,6
0,00	250	35,1	16,0	15,6	0,0	33,3	1,0	0,00	0,07	0,00	0,45	0,01	0,02	0,00	33,6	16,3	0,01	13,7	k.A.	34,9	13,1	k.A.	6,9	40,6	0,9	44,4	0,0	304,8	9,8	433,7
0,07	250	36,2	16,1	14,5	1,3	31,9	1,8	0,00	0,05	0,00	0,37	0,00	0,02	0,00	34,8	16,1	0,01	13,1	k.A.	33,8	9,9	-42,1	5,8	49,4	1,0	35,7	0,0	252,5	7,3	358,5
0,20	250	38,4	16,1	12,5	3,6	29,5	3,8	0,00	0,03	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	37,0	16,1	0,00	11,5	k.A.	31,3	7,5	-6,9	4,3	61,4	0,0	25,8	0,0	201,5	0,0	280,3
0,47	250	42,5	16,2	8,3	8,2	24,9	7,9	0,00	0,01	0,00	0,23	0,00	0,03	0,00	41,0	16,1	0,00	8,0	k.A.	26,8	3,6	3,6	3,6	85,6	5,6	0,0	0,0	156,8	14,2	232,4
0,80	250	47,7	16,3	3,1	14,0	18,8	12,7	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,05	0,00	45,7	16,4	0,00	3,8	k.A.	21,2	-22,5	9,8	3,9	32,3	4,5	0,0	62,0	123,2	23,8	195,2
1,00	250	50,9	16,3	0,0	17,5	15,3	15,3	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,05	0,00	48,4	16,4	0,00	1,7	k.A.	18,0	k.A.	13,6	4,0	15,4	2,2	0,0	82,2	106,8	21,7	170,2

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

MeOH-Katalysator-Screening: CZZ53/H-FER 20

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g _i /(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	34,6	15,8	15,3	0,0	34,3	0,3	0,00	0,01	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	34,7	16,1	0,00	15,0	k.A.	33,7	3,7	k.A.	1,6	42,5	0,0	50,9	0,0	93,9	0,0	130,7
0,07	210	35,9	15,8	14,4	1,2	32,8	1,3	0,00	0,01	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	35,8	16,1	0,00	14,1	k.A.	32,5	4,0	-9,1	3,0	71,0	0,0	24,5	0,0	109,7	0,0	152,6
0,20	210	37,9	15,8	12,4	3,5	30,4	3,5	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	37,8	16,2	0,00	12,2	k.A.	30,2	3,8	1,3	3,2	96,6	0,0	0,0	0,0	113,7	0,0	158,2
0,47	210	41,9	15,9	8,2	8,1	25,8	7,9	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	41,7	16,3	0,00	8,2	k.A.	25,6	2,4	4,3	3,3	98,7	0,0	0,0	0,0	130,6	0,0	181,7
0,80	210	46,9	16,0	3,1	13,7	20,2	13,4	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,01	0,00	46,4	16,5	0,00	3,2	k.A.	20,2	-0,9	5,3	4,1	92,1	2,3	0,0	5,2	164,1	5,8	234,0
1,00	210	50,0	16,0	0,0	17,2	16,8	16,7	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,04	0,00	49,5	16,6	0,00	0,2	k.A.	16,6	k.A.	6,1	4,8	66,7	4,9	0,0	28,4	189,9	19,3	283,5
0,00	220	34,6	15,8	15,3	0,0	34,3	0,4	0,00	0,02	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	34,7	16,2	0,00	15,0	k.A.	33,6	4,7	k.A.	2,2	44,1	0,0	46,9	0,0	128,9	0,0	179,2
0,07	220	35,9	15,8	14,4	1,2	32,8	1,4	0,00	0,01	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	35,6	16,1	0,00	13,9	k.A.	32,7	5,6	-16,4	3,9	66,6	0,0	28,1	0,0	161,8	0,0	225,0
0,20	220	37,9	15,8	12,4	3,5	30,4	3,6	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	37,7	16,3	0,00	12,0	k.A.	30,1	5,5	-0,7	4,1	91,5	0,0	4,7	0,0	163,1	0,0	226,9
0,47	220	41,9	15,9	8,2	8,1	25,8	7,9	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	41,6	16,4	0,00	8,1	k.A.	25,7	4,4	4,9	4,6	98,4	0,0	0,0	0,0	177,6	0,0	247,1
0,80	220	46,9	16,0	3,1	13,7	20,2	13,3	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00	0,07	0,00	46,2	16,7	0,00	3,2	k.A.	20,2	-1,4	6,9	5,4	83,8	10,0	0,0	5,9	206,3	34,2	321,2
1,00	220	50,0	16,0	0,0	17,2	16,8	16,5	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,07	0,00	49,1	16,7	0,00	0,4	k.A.	16,8	k.A.	8,5	6,0	57,6	6,0	0,0	36,2	229,2	33,3	352,1
0,00	230	34,6	15,8	15,3	0,0	34,3	0,5	0,00	0,03	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	34,4	16,2	0,00	14,7	k.A.	50,4	6,8	k.A.	3,5	45,2	0,0	44,3	0,0	181,7	0,0	252,7
0,07	230	35,9	15,8	14,4	1,2	32,8	1,5	0,00	0,02	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	35,4	16,3	0,00	13,6	k.A.	32,7	7,9	-26,7	5,3	63,5	0,0	30,0	0,0	234,9	0,0	326,8
0,20	230	37,9	15,8	12,4	3,5	30,4	3,7	0,00	0,01	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	37,3	16,3	0,00	11,7	k.A.	30,6	8,2	-3,6	5,6	80,6	0,0	14,8	0,0	240,4	0,0	334,4
0,47	230	41,9	15,9	8,2	8,1	25,8	7,9	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,04	0,00	41,1	16,4	0,00	7,8	k.A.	26,3	7,4	5,0	6,2	92,7	5,2	0,0	0,0	245,3	19,3	360,4
0,80	230	46,9	16,0	3,1	13,7	20,2	13,0	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,09	0,00	45,7	16,8	0,00	3,2	k.A.	20,7	-1,2	9,3	7,4	85,3	10,0	0,0	4,2	260,6	42,4	404,9
1,00	230	50,0	16,0	0,0	17,2	16,8	16,0	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,12	0,00	48,5	16,8	0,00	0,7	k.A.	17,4	k.A.	11,7	7,8	50,0	7,5	0,0	42,5	271,6	56,4	434,2
0,00	240	34,6	15,8	15,3	0,0	34,3	0,7	0,00	0,05	0,00	0,39	0,00	0,01	0,00	34,1	16,4	0,00	14,3	k.A.	34,1	10,3	k.A.	5,9	45,8	0,6	40,9	0,0	265,7	5,2	374,8
0,07	240	35,9	15,8	14,4	1,2	32,8	1,8	0,00	0,03	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	35,0	16,4	0,00	13,1	k.A.	33,1	12,3	-43,8	8,0	60,3	0,0	31,9	0,0	344,4	0,0	479,1
0,20	240	37,9	15,8	12,4	3,5	30,4	3,9	0,00	0,02	0,00	0,51	0,00	0,04	0,00	36,9	16,4	0,00	11,2	k.A.	31,0	12,6	-7,5	8,2	73,0	2,7	19,2	0,0	343,7	17,6	495,7
0,47	240	41,9	15,9	8,2	8,1	25,8	8,1	0,00	0,01	0,00	0,50	0,00	0,09	0,00	40,7	16,6	0,00	7,5	k.A.	26,6	12,3	4,1	8,2	89,6	7,8	0,0	0,0	336,4	40,8	508,6
0,80	240	46,9	16,0	3,1	13,7	20,2	13,0	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00	0,14	0,00	45,4	16,9	0,00	3,3	k.A.	20,9	-1,3	10,6	8,4	83,5	12,3	0,0	3,6	321,7	65,8	513,3
1,00	240	50,0	16,0	0,0	17,2	16,8	15,5	0,00	0,00	0,00	0,48	0,00	0,16	0,00	47,9	17,0	0,00	1,1	k.A.	17,9	k.A.	15,5	9,7	43,7	7,4	0,0	48,8	312,3	73,8	508,1
0,00	250	34,6	15,8	15,3	0,0	34,3	1,0	0,00	0,08	0,00	0,55	0,01	0,02	0,00	33,5	16,4	0,01	13,5	k.A.	34,9	15,2	k.A.	8,9	44,5	1,0	39,9	0,0	374,3	11,7	532,3
0,07	250	35,9	15,8	14,4	1,2	32,8	2,1	0,00	0,06	0,00	0,72	0,00	0,03	0,00	34,2	16,5	0,00	12,3	k.A.	34,1	18,1	-68,1	11,5	56,9	1,1	33,1	0,0	487,3	12,9	690,6
0,20	250	37,9	15,8	12,4	3,5	30,4	4,2	0,00	0,03	0,00	0,74	0,00	0,07	0,00	36,2	16,5	0,00	10,4	k.A.	31,8	19,2	-15,6	11,6	65,8	3,3	24,9	0,0	498,7	34,5	728,2
0,47	250	41,9	15,9	8,2	8,1	25,8	8,2	0,00	0,01	0,00	0,70	0,00	0,14	0,00	40,1	16,6	0,00	6,9	k.A.	27,3	19,5	2,3	10,9	87,9	8,8	0,0	0,0	465,2	64,6	711,7
0,80	250	46,9	16,0	3,1	13,7	20,2	12,7	0,00	0,00	0,00	0,61	0,00	0,20	0,00	44,6	17,0	0,00	3,2	k.A.	21,7	2,7	12,6	10,8	84,9	14,2	0,0	0,0	399,3	92,9	648,2
1,00	250	50,0	16,0	0,0	17,2	16,8	14,9	0,00	0,00	0,00	0,55	0,00	0,22	0,00	47,3	17,2	0,00	1,5	k.A.	18,4	k.A.	19,2	11,0	38,8	7,6	0,0	53,5	356,0	96,7	591,9

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

Dehydratisierungskomponenten-Screening: H-MFI 400/CZZ-TVT-4.1

CO ₂ /CO _x Soll	Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
		H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O (Ber.)	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	0,3	0,00	0,000	0,00	0,11	0,00	0,14	0,00	34,4	16,1	0,000	14,8	0,0	34,2	4,0	k,A	2,2	35,4	21,8	42,7	0,0	78,2	67,0	175,7
0,07	210	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	1,3	0,00	0,000	0,00	0,09	0,00	0,13	0,00	35,6	16,1	0,000	13,9	0,1	32,8	3,7	1,7	3,6	58,2	41,8	0,0	0,0	60,5	60,6	144,7
0,20	210	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	3,5	0,00	0,000	0,00	0,08	0,00	0,07	0,00	37,6	16,2	0,000	12,1	0,3	30,5	3,0	3,2	3,0	69,1	30,6	0,0	0,0	56,4	34,8	113,3
0,47	210	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	7,9	0,00	0,000	0,00	0,10	0,00	0,12	0,00	41,3	16,3	0,000	8,1	0,5	26,2	2,0	4,1	3,1	63,3	36,7	0,0	0,0	67,7	54,7	148,9
0,80	210	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,6	0,00	0,000	0,00	0,13	0,00	0,16	0,00	46,2	16,6	0,000	3,1	1,1	20,2	-0,2	4,7	3,8	61,4	37,3	0,0	1,3	86,5	73,1	193,4
1,00	210	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	16,8	0,00	0,000	0,00	0,15	0,00	0,18	0,00	48,9	16,6	0,000	0,3	1,3	17,0	k,A	5,5	3,8	37,9	23,2	0,0	38,9	101,0	85,8	226,3
0,00	220	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	0,3	0,00	0,000	0,00	0,18	0,00	0,22	0,00	34,1	16,2	0,000	14,6	0,0	34,5	5,6	k,A	3,8	43,2	25,8	31,0	0,0	126,3	105,0	280,7
0,07	220	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	1,4	0,00	0,000	0,00	0,16	0,00	0,21	0,00	35,3	16,2	0,000	13,8	0,3	32,9	5,4	-3,6	4,7	55,3	36,4	8,3	0,0	106,9	97,8	246,4
0,20	220	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	3,6	0,00	0,000	0,00	0,13	0,00	0,14	0,00	37,5	16,3	0,000	11,9	0,4	30,4	4,3	1,3	3,6	65,3	34,7	0,0	0,0	91,0	67,3	193,8
0,47	220	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	8,0	0,00	0,000	0,00	0,15	0,00	0,14	0,00	41,3	16,4	0,000	8,1	0,6	25,9	3,0	4,1	3,5	67,3	32,5	0,0	0,0	99,0	66,6	204,4
0,80	220	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,4	0,00	0,000	0,00	0,18	0,00	0,16	0,00	45,9	16,7	0,000	3,2	1,4	20,4	-3,7	6,1	4,4	56,1	25,9	0,0	18,1	118,6	76,1	241,1
1,00	220	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	16,6	0,00	0,000	0,00	0,20	0,00	0,18	0,00	48,7	16,8	0,000	0,5	1,8	17,0	k,A	7,4	4,6	37,0	16,3	0,0	46,7	133,9	82,2	268,5
0,00	230	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	0,4	0,00	0,000	0,00	0,28	0,00	0,33	0,00	34,1	16,3	0,000	14,5	-0,1	34,1	7,2	k,A	4,4	42,3	24,8	32,9	0,0	192,4	156,5	424,1
0,07	230	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	1,5	0,00	0,000	0,00	0,29	0,00	0,33	0,00	35,1	16,3	0,000	13,5	0,1	32,9	8,2	-13,8	6,4	52,8	30,4	16,8	0,0	195,5	156,6	428,5
0,20	230	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	3,7	0,00	0,000	0,00	0,22	0,00	0,22	0,00	37,3	16,4	0,000	11,7	0,4	30,5	6,6	-0,6	5,0	65,2	31,4	3,4	0,0	151,9	101,7	313,0
0,47	230	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	8,0	0,00	0,000	0,00	0,22	0,00	0,18	0,00	41,1	16,5	0,000	7,9	0,8	26,0	4,9	4,3	4,6	70,6	29,2	0,0	0,0	144,9	83,5	285,1
0,80	230	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,3	0,00	0,000	0,00	0,24	0,00	0,17	0,00	45,7	16,8	0,000	3,3	1,8	20,4	-6,1	8,1	5,5	56,7	20,5	0,0	22,7	158,1	79,7	299,7
1,00	230	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	16,3	0,00	0,000	0,00	0,26	0,00	0,18	0,00	48,6	17,0	0,000	0,9	2,6	16,8	k,A	10,4	5,7	33,1	11,6	0,0	55,2	168,2	82,3	316,3
0,00	240	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	0,7	0,00	0,000	0,00	0,51	0,00	0,47	0,00	33,5	16,5	0,000	13,8	0,0	34,6	12,6	k,A	8,3	47,2	21,8	31,0	0,0	340,1	218,5	691,5
0,07	240	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	1,8	0,00	0,000	0,00	0,51	0,00	0,50	0,00	34,6	16,6	0,000	12,8	0,1	33,2	13,7	-29,6	10,1	53,3	25,8	20,8	0,0	344,2	231,6	710,3
0,20	240	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	3,9	0,00	0,000	0,00	0,37	0,00	0,31	0,00	37,1	16,6	0,000	11,3	0,5	30,5	10,9	-4,5	7,4	61,1	25,1	13,7	0,0	249,7	142,5	489,8
0,47	240	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	8,2	0,00	0,000	0,00	0,32	0,00	0,22	0,00	41,1	16,7	0,000	7,7	1,0	25,8	8,7	3,8	6,2	74,1	25,9	0,0	0,0	208,8	101,5	391,9
0,80	240	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,2	0,00	0,000	0,00	0,31	0,00	0,19	0,00	45,6	17,0	0,000	3,4	2,3	20,3	-8,3	9,6	6,4	57,7	17,8	0,0	24,5	200,3	86,1	364,6
1,00	240	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	15,9	0,00	0,000	0,00	0,31	0,00	0,18	0,00	48,3	17,3	0,000	1,3	3,6	16,7	k,A	14,1	7,1	29,5	8,6	0,0	61,8	196,5	79,5	352,9
0,00	250	34,9	16,1	15,4	0,0	33,6	1,0	0,00	0,001	0,00	0,76	0,00	0,50	0,00	33,2	16,8	0,001	13,2	0,1	34,5	17,9	k,A	12,0	51,2	16,6	32,1	0,0	501,3	226,5	923,8
0,07	250	36,0	16,0	14,4	1,3	32,4	2,1	0,00	0,001	0,00	0,83	0,00	0,59	0,00	34,1	16,9	0,000	12,0	0,1	33,5	20,8	-54,7	14,5	55,2	19,6	25,1	0,0	547,0	270,5	1031,4
0,20	250	38,0	16,1	12,3	3,6	30,0	4,1	0,00	0,000	0,00	0,59	0,00	0,40	0,00	36,6	16,7	0,000	10,7	0,5	30,9	16,7	-9,9	10,7	60,4	20,7	18,9	0,0	392,1	186,6	732,0
0,47	250	42,0	16,1	8,2	8,2	25,5	8,3	0,00	0,000	0,00	0,45	0,00	0,27	0,00	40,7	16,8	0,000	7,3	1,1	26,0	13,6	3,1	8,4	76,7	23,2	0,0	0,0	295,8	124,5	535,9
0,80	250	47,1	16,3	3,0	14,0	19,6	13,1	0,00	0,000	0,00	0,38	0,00	0,22	0,00	45,4	17,2	0,000	3,5	2,8	20,2	-7,5	11,0	7,7	62,5	17,8	0,0	19,7	244,7	96,9	437,3
1,00	250	50,1	16,3	0,0	17,5	16,1	15,4	0,00	0,000	0,00	0,35	0,00	0,20	0,00	47,8	17,4	0,000	1,7	4,1	17,1	k,A	17,0	7,6	26,4	7,5	0,0	66,1	223,2	87,8	398,3

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g Dehydratisierungs-Katalysator physikalisch gemischt mit CZZ-TVT-4.1 (50:50 Gew.%)

Dehydratisierungskomponenten-Screening: H-MFI 240/CZZ-TVT-4.1

CO ₂ /CO _x Soll	Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
		Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O (Ber.)	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
0,00	210	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	0,3	0,00	0,000	0,00	0,13	0,00	0,04	0,00	34,8	16,2	0,000	14,9	0,1	33,6	4,0	k.A.	2,2	46,2	6,5	47,3	0,0	90,1	17,5	142,9
0,07	210	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	1,2	0,00	0,000	0,00	0,10	0,00	0,05	0,00	36,2	16,3	0,000	14,2	0,3	32,0	3,6	-7,0	2,8	60,4	15,5	24,1	0,0	69,2	24,8	121,0
0,20	210	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	3,4	0,00	0,000	0,00	0,10	0,00	0,05	0,00	38,1	16,3	0,000	12,2	0,4	29,9	2,9	2,9	2,9	80,1	19,9	0,0	0,0	65,5	22,6	113,8
0,47	210	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	7,8	0,00	0,000	0,00	0,12	0,00	0,06	0,00	42,0	16,3	0,000	8,2	0,6	25,5	1,7	3,7	2,7	79,9	19,9	0,0	0,0	79,2	27,4	137,6
0,80	210	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	13,4	0,00	0,000	0,00	0,15	0,00	0,09	0,00	46,9	16,5	0,000	3,2	1,0	19,8	-1,7	5,5	4,2	68,3	19,8	0,0	11,9	102,9	41,6	184,8
1,00	210	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	16,6	0,00	0,000	0,00	0,18	0,00	0,15	0,00	49,7	16,4	0,001	0,3	1,2	16,6	k.A.	5,7	4,1	45,7	19,1	0,0	35,2	122,4	71,1	241,4
0,00	220	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	0,4	0,00	0,000	0,00	0,21	0,00	0,07	0,00	34,7	16,3	0,000	14,7	0,1	33,7	5,4	k.A.	3,1	49,0	8,0	43,0	0,0	141,8	32,2	229,5
0,07	220	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	1,3	0,00	0,000	0,00	0,18	0,00	0,09	0,00	35,9	16,3	0,000	13,9	0,3	32,2	5,2	-15,3	3,7	57,0	14,1	28,9	0,0	118,9	40,9	206,2
0,20	220	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	3,5	0,00	0,000	0,00	0,15	0,00	0,07	0,00	37,9	16,3	0,000	12,0	0,4	30,0	4,0	1,4	3,4	81,3	18,7	0,0	0,0	104,4	33,3	178,6
0,47	220	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	7,8	0,00	0,000	0,00	0,17	0,00	0,07	0,00	41,8	16,3	0,000	8,1	0,7	25,8	2,6	4,3	3,5	81,8	18,1	0,0	0,0	114,1	35,1	193,9
0,80	220	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	13,2	0,00	0,000	0,00	0,21	0,00	0,09	0,00	46,7	16,5	0,000	3,2	1,0	20,0	-4,3	6,4	4,5	64,9	14,1	0,0	20,9	138,2	41,8	234,1
1,00	220	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	16,4	0,00	0,000	0,00	0,23	0,00	0,12	0,00	49,6	16,5	0,000	0,5	1,5	16,7	k.A.	7,8	5,0	43,7	10,9	0,0	45,4	157,3	54,8	273,6
0,00	230	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	0,5	0,00	0,000	0,00	0,35	0,00	0,13	0,00	34,3	16,3	0,000	14,4	0,1	34,0	7,9	k.A.	4,7	53,1	9,4	37,5	0,0	240,0	59,2	393,1
0,07	230	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	1,5	0,00	0,000	0,00	0,31	0,00	0,13	0,00	35,5	16,4	0,000	13,6	0,4	32,6	7,9	-27,1	5,3	58,0	12,4	29,6	0,0	209,9	62,4	354,2
0,20	230	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	3,6	0,00	0,000	0,00	0,25	0,00	0,10	0,00	37,8	16,4	0,000	11,8	0,5	29,9	6,4	-0,3	4,9	81,4	16,9	1,7	0,0	167,3	48,4	281,0
0,47	230	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	7,9	0,00	0,000	0,00	0,24	0,00	0,09	0,00	41,9	16,6	0,000	8,1	0,9	25,2	4,4	4,4	4,4	83,3	16,7	0,0	0,0	158,1	44,0	263,9
0,80	230	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	13,2	0,00	0,000	0,00	0,26	0,00	0,11	0,00	46,7	16,7	0,000	3,3	1,3	19,7	-6,4	7,8	5,3	62,3	13,4	0,0	24,1	173,6	52,1	293,6
1,00	230	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	16,2	0,00	0,000	0,00	0,28	0,00	0,12	0,00	49,5	16,8	0,000	0,8	2,2	16,4	k.A.	10,1	5,8	38,4	8,5	0,0	53,1	185,4	57,0	314,9
0,00	240	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	0,6	0,00	0,000	0,00	0,54	0,00	0,14	0,00	34,0	16,6	0,000	13,9	0,2	34,2	12,0	k.A.	8,0	58,6	7,5	33,9	0,0	363,5	64,4	570,1
0,07	240	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	1,7	0,00	0,000	0,00	0,51	0,00	0,18	0,00	35,2	16,5	0,000	13,1	0,3	32,8	11,8	-42,5	7,8	59,7	10,7	29,5	0,0	339,4	84,5	556,6
0,20	240	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	3,8	0,00	0,000	0,00	0,39	0,00	0,14	0,00	37,5	16,5	0,000	11,4	0,4	30,3	9,7	-4,8	6,5	71,1	13,1	15,6	0,0	263,3	67,5	433,8
0,47	240	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	8,0	0,00	0,000	0,00	0,34	0,00	0,12	0,00	41,6	16,6	0,000	7,8	0,9	25,6	7,7	3,7	5,7	84,4	15,5	0,0	0,0	226,4	58,0	372,9
0,80	240	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	12,9	0,00	0,000	0,00	0,33	0,00	0,13	0,00	46,3	16,8	0,000	3,4	1,8	20,1	-8,3	10,0	6,7	62,5	12,4	0,0	25,1	216,9	59,7	361,4
1,00	240	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	15,6	0,00	0,000	0,00	0,33	0,00	0,14	0,00	48,9	16,8	0,000	1,2	2,8	17,0	k.A.	13,8	7,1	32,5	7,0	0,0	60,4	214,5	64,5	362,8
0,00	250	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	1,1	0,00	0,001	0,00	0,82	0,00	0,20	0,00	33,4	16,7	0,000	13,2	0,3	34,6	17,5	k.A.	10,8	56,2	6,8	36,9	0,0	542,4	91,2	845,7
0,07	250	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	2,0	0,00	0,001	0,00	0,80	0,00	0,22	0,00	34,4	16,6	0,000	12,2	0,4	33,7	18,2	-68,9	11,8	60,6	8,4	30,8	0,0	534,5	103,5	846,9
0,20	250	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	4,0	0,00	0,000	0,00	0,60	0,00	0,19	0,00	36,8	16,5	0,000	10,8	0,5	31,1	15,1	-10,3	9,5	68,4	10,6	20,9	0,0	405,0	87,6	650,9
0,47	250	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	8,0	0,00	0,000	0,00	0,47	0,00	0,16	0,00	40,9	16,5	0,000	7,4	1,0	26,5	12,3	2,6	7,5	85,3	14,5	0,0	0,0	315,6	74,8	513,8
0,80	250	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	12,7	0,00	0,000	0,00	0,40	0,00	0,17	0,00	45,6	16,8	0,000	3,5	2,0	20,9	-9,6	11,7	7,8	62,7	13,5	0,0	23,8	264,9	79,3	447,7
1,00	250	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	14,9	0,00	0,000	0,00	0,36	0,00	0,17	0,00	48,2	16,8	0,000	1,6	3,4	17,9	k.A.	17,3	8,2	28,5	6,6	0,0	64,9	238,8	77,5	409,6

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g Dehydratisierungs-Katalysator physikalisch gemischt mit CZZ-TVT-4.1 (50:50 Gew.%)

Dehydratisierungskomponenten-Screening: H-MFI 90/CZZ-TVT-4.1

CO ₂ /CO _x Soll	Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]			
		Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O (Ber.)	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH
0,00	210	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	0,3	0,00	0,000	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	35,0	16,2	0,000	14,8	-0,1	33,5	4,8	k.A.	2,5	50,2	0,0	49,6	0,0	118,9	0,0	165,4
0,07	210	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	1,3	0,00	0,000	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	36,2	16,3	0,000	14,1	0,2	32,0	4,1	-14,8	2,7	62,5	0,0	37,3	0,0	97,8	0,0	136,0
0,20	210	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	3,5	0,00	0,000	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	38,2	16,3	0,000	12,1	0,4	29,7	3,2	0,8	2,7	99,9	0,0	0,0	0,0	89,9	0,0	125,0
0,47	210	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	7,9	0,00	0,000	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	42,2	16,4	0,000	8,1	0,6	25,2	2,2	2,9	2,5	100,0	0,0	0,0	0,0	99,7	0,0	138,7
0,80	210	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	13,5	0,00	0,000	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	47,0	16,6	0,000	3,2	1,0	19,6	-1,2	4,8	3,7	90,6	0,0	0,0	9,4	124,7	0,0	173,4
1,00	210	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	16,8	0,00	0,000	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	50,0	16,6	0,000	0,3	1,5	16,1	k.A.	5,5	3,9	60,0	0,0	0,0	40,0	145,0	0,0	201,6
0,00	220	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	0,4	0,00	0,001	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	34,8	16,3	0,000	14,7	0,0	33,5	6,1	k.A.	3,2	54,1	0,0	45,6	0,0	180,1	0,0	250,6
0,07	220	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	1,4	0,00	0,000	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	36,2	16,4	0,000	13,9	0,3	32,0	6,1	-21,3	4,0	63,9	0,0	35,9	0,0	149,7	0,0	208,2
0,20	220	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	3,6	0,00	0,000	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	38,1	16,3	0,000	12,0	0,4	29,8	4,8	-0,3	3,7	97,3	0,0	2,4	0,0	131,1	0,0	182,4
0,47	220	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	7,9	0,00	0,000	0,00	0,20	0,00	0,01	0,00	0,00	41,9	16,4	0,000	8,0	0,7	25,6	3,4	3,3	3,4	97,4	2,5	0,0	0,0	133,7	4,7	190,7
0,80	220	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	13,3	0,00	0,000	0,00	0,23	0,00	0,03	0,00	0,00	46,7	16,6	0,000	3,2	1,3	19,9	-2,6	6,3	4,7	80,9	5,0	0,0	14,1	154,5	13,2	228,1
1,00	220	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	16,4	0,00	0,000	0,00	0,26	0,00	0,04	0,00	0,00	49,5	16,6	0,000	0,5	1,9	16,7	k.A.	7,6	4,9	49,3	4,0	0,0	46,7	171,9	19,3	258,5
0,00	230	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	0,5	0,00	0,002	0,00	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	34,4	16,3	0,000	14,3	0,1	34,0	8,3	k.A.	5,0	59,9	0,0	39,5	0,0	268,0	0,0	372,7
0,07	230	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	1,6	0,00	0,001	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	35,7	16,3	0,000	13,6	0,3	32,5	7,4	-33,5	4,4	63,3	0,0	36,3	0,0	231,3	0,0	321,7
0,20	230	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	3,7	0,00	0,001	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	37,7	16,3	0,000	11,7	0,4	30,3	6,6	-4,3	4,2	78,5	0,0	21,2	0,0	194,1	0,0	270,0
0,47	230	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	7,9	0,00	0,000	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	41,5	16,3	0,000	7,9	0,8	26,1	4,8	3,3	4,1	99,8	0,0	0,0	0,0	181,6	0,0	252,6
0,80	230	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	13,1	0,00	0,000	0,00	0,28	0,00	0,05	0,00	0,00	46,3	16,6	0,000	3,3	1,6	20,4	-6,0	8,2	5,6	70,5	6,3	0,0	23,2	189,0	23,5	286,4
1,00	230	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	16,0	0,00	0,000	0,00	0,30	0,00	0,07	0,00	0,00	49,1	16,6	0,000	0,8	2,2	17,1	k.A.	10,2	5,6	40,1	4,8	0,0	55,1	198,4	32,9	308,9
0,00	240	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	0,8	0,00	0,004	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	33,8	16,4	0,000	13,8	0,2	34,6	12,2	k.A.	7,1	59,4	0,0	39,8	0,0	402,1	0,0	559,4
0,07	240	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	1,7	0,00	0,002	0,00	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	35,0	16,4	0,000	13,0	0,5	33,4	11,6	-48,9	7,2	64,4	0,0	35,0	0,0	354,9	0,0	493,7
0,20	240	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	3,8	0,00	0,001	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	37,3	16,4	0,000	11,3	0,5	30,8	10,1	-6,9	6,3	77,5	0,0	22,0	0,0	293,1	0,0	407,7
0,47	240	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	7,9	0,00	0,001	0,00	0,37	0,00	0,04	0,00	0,00	41,2	16,4	0,000	7,6	0,9	26,4	8,2	2,9	5,6	94,0	5,6	0,0	0,0	251,2	20,9	370,3
0,80	240	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	12,8	0,00	0,000	0,00	0,35	0,00	0,09	0,00	0,00	45,9	16,7	0,000	3,4	1,8	20,8	-8,6	9,9	6,5	66,1	8,4	0,0	25,4	232,4	41,1	364,4
1,00	240	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	15,4	0,00	0,000	0,00	0,34	0,00	0,11	0,00	0,00	48,6	16,8	0,000	1,3	2,9	17,5	k.A.	14,4	7,3	33,1	5,2	0,0	61,7	225,6	49,5	363,3
0,00	250	35,4	16,2	15,5	0,0	32,9	1,1	0,00	0,007	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	33,3	16,6	0,001	13,1	0,2	35,0	17,5	k.A.	10,6	60,6	0,0	38,3	0,0	573,1	0,0	797,2
0,07	250	36,5	16,1	14,5	1,1	31,7	2,0	0,00	0,005	0,00	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	34,6	16,5	0,001	12,4	0,5	33,6	16,7	-71,9	10,2	64,2	0,0	35,1	0,0	519,5	0,0	722,5
0,20	250	38,6	16,1	12,4	3,5	29,4	4,1	0,00	0,003	0,00	0,64	0,00	0,04	0,00	0,00	36,8	16,5	0,000	10,8	0,5	31,2	15,1	-13,2	8,9	70,7	2,5	26,2	0,0	428,6	21,0	617,2
0,47	250	42,6	16,2	8,2	8,1	25,0	8,1	0,00	0,001	0,00	0,51	0,00	0,08	0,00	0,00	40,9	16,5	0,000	7,3	1,0	26,5	12,8	1,8	7,3	91,9	7,5	0,0	0,0	343,0	39,1	516,2
0,80	250	47,5	16,2	3,0	13,8	19,4	12,7	0,00	0,000	0,00	0,42	0,00	0,13	0,00	0,00	45,6	16,8	0,000	3,5	2,1	20,9	-9,6	11,6	7,8	66,1	10,2	0,0	23,6	280,5	60,2	450,3
1,00	250	50,5	16,0	0,0	17,2	16,2	14,9	0,00	0,000	0,00	0,38	0,00	0,15	0,00	0,00	48,2	16,9	0,000	1,7	3,6	17,6	k.A.	17,6	8,1	28,9	5,7	0,0	65,3	249,7	68,5	415,8

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g Dehydratisierungs-Katalysator physikalisch gemischt mit CZZ-TVT-4.1 (50:50 Gew.%)

Dehydratisierungskomponenten-Screening: γ -Al₂O₃/CZZ-TVT-4.1

CO ₂ /CO _x Soll	Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]			
		Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O (Ber.)	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
0,00	210	34,7	16,0	15,3	0,0	34,0	0,3	0,00	0,000	0,00	0,14	0,00	0,03	0,00	34,3	15,9	0,000	14,9	-0,2	34,4	2,0	k.A.	0,0	45,4	4,5	50,1	0,0	98,5	13,7	150,7
0,07	210	35,8	16,0	14,3	1,2	32,6	1,2	0,00	0,000	0,00	0,08	0,00	0,17	0,00	35,1	15,9	0,000	13,9	-0,2	33,6	1,7	-4,8	1,2	41,0	44,1	15,0	0,0	54,5	81,5	157,3
0,20	210	37,8	16,0	12,2	3,5	30,4	3,4	0,00	0,000	0,00	0,04	0,00	0,24	0,00	37,2	16,0	0,000	12,1	-0,1	31,1	0,6	2,4	1,0	22,9	77,1	0,0	0,0	25,1	117,8	152,8
0,47	210	41,9	16,0	8,1	8,1	25,8	7,7	0,00	0,000	0,00	0,02	0,00	0,36	0,00	41,1	16,2	0,000	8,2	0,3	26,4	0,3	4,7	2,5	10,9	89,1	0,0	0,0	15,0	169,9	190,7
0,80	210	47,1	16,2	3,0	13,8	19,8	13,2	0,00	0,000	0,00	0,01	0,00	0,50	0,00	45,9	16,4	0,000	3,2	0,6	20,8	-5,2	5,2	3,3	3,5	73,2	0,0	23,3	8,1	233,2	244,4
1,00	210	50,3	16,2	0,0	17,3	16,2	16,5	0,00	0,000	0,00	0,01	0,00	0,62	0,00	48,9	16,4	0,000	0,3	0,8	17,4	k.A.	6,0	4,3	2,9	65,0	0,0	32,1	9,3	291,2	304,2
0,00	220	34,7	16,0	15,3	0,0	34,0	0,4	0,00	0,000	0,00	0,22	0,00	0,04	0,00	34,0	16,0	0,000	14,7	-0,1	34,6	3,7	k.A.	1,1	50,0	4,5	45,5	0,0	153,2	19,2	232,3
0,07	220	35,8	16,0	14,3	1,2	32,6	1,3	0,00	0,000	0,00	0,15	0,00	0,21	0,00	35,3	16,1	0,000	13,9	-0,1	33,0	3,5	-9,6	2,5	47,6	34,0	18,4	0,0	102,3	101,5	243,8
0,20	220	37,8	16,0	12,2	3,5	30,4	3,4	0,00	0,000	0,00	0,08	0,00	0,34	0,00	37,2	16,1	0,000	12,0	-0,1	30,7	2,2	1,9	2,1	31,5	68,5	0,0	0,0	54,2	164,1	239,4
0,47	220	41,9	16,0	8,1	8,1	25,8	7,7	0,00	0,000	0,00	0,04	0,00	0,47	0,00	41,0	16,2	0,000	8,1	0,3	26,4	1,6	5,0	3,3	15,0	85,0	0,0	0,0	28,7	225,5	265,4
0,80	220	47,1	16,2	3,0	13,8	19,8	13,1	0,00	0,000	0,00	0,03	0,00	0,59	0,00	45,8	16,4	0,000	3,3	0,7	20,8	-6,9	6,5	4,1	6,3	68,8	0,0	24,6	18,2	275,4	300,8
1,00	220	50,3	16,2	0,0	17,3	16,2	16,2	0,00	0,000	0,00	0,02	0,00	0,67	0,00	48,5	16,4	0,000	0,5	1,1	17,7	k.A.	7,8	4,8	3,4	53,9	0,0	42,6	14,3	314,7	334,6
0,00	230	34,7	16,0	15,3	0,0	34,0	0,6	0,00	0,000	0,00	0,36	0,00	0,08	0,00	33,7	16,1	0,000	14,3	0,0	34,8	7,0	k.A.	3,3	52,5	6,1	41,3	0,0	247,0	40,1	383,7
0,07	230	35,8	16,0	14,3	1,2	32,6	1,5	0,00	0,000	0,00	0,29	0,00	0,27	0,00	34,7	16,1	0,000	13,4	-0,2	33,8	6,6	-22,9	4,3	51,0	24,3	24,5	0,0	197,0	130,7	404,8
0,20	230	37,8	16,0	12,2	3,5	30,4	3,5	0,00	0,000	0,00	0,16	0,00	0,43	0,00	36,8	16,1	0,000	11,7	-0,1	31,3	4,8	-0,9	3,6	41,0	54,8	4,0	0,0	110,8	205,7	359,8
0,47	230	41,9	16,0	8,1	8,1	25,8	7,7	0,00	0,000	0,00	0,08	0,00	0,59	0,00	40,7	16,3	0,000	7,9	0,4	26,7	3,8	5,4	4,6	20,8	79,1	0,0	0,0	53,4	281,7	355,9
0,80	230	47,1	16,2	3,0	13,8	19,8	12,9	0,00	0,000	0,00	0,03	0,00	0,67	0,00	45,6	16,6	0,000	3,4	1,1	20,8	-10,1	8,3	5,0	6,2	64,0	0,0	29,8	21,6	309,7	339,7
1,00	230	50,3	16,2	0,0	17,3	16,2	15,8	0,00	0,000	0,00	0,03	0,00	0,70	0,00	48,5	16,7	0,000	0,9	1,8	17,5	k.A.	11,1	6,2	3,9	42,6	0,0	53,5	21,1	323,0	352,4
0,00	240	34,7	16,0	15,3	0,0	34,0	0,6	0,00	0,000	0,00	0,52	0,00	0,11	0,00	33,7	16,3	0,000	14,0	-0,1	34,8	10,3	k.A.	6,4	59,0	6,5	34,5	0,0	349,8	53,6	540,1
0,07	240	35,8	16,0	14,3	1,2	32,6	1,6	0,00	0,000	0,00	0,46	0,00	0,21	0,00	34,8	16,4	0,000	13,1	-0,1	33,4	10,2	-29,5	7,2	61,9	14,0	24,1	0,0	312,1	98,3	532,4
0,20	240	37,8	16,0	12,2	3,5	30,4	3,6	0,00	0,000	0,00	0,29	0,00	0,41	0,00	36,9	16,3	0,000	11,4	-0,1	31,0	8,3	-1,1	6,2	56,4	40,0	3,7	0,0	198,1	195,3	470,8
0,47	240	41,9	16,0	8,1	8,1	25,8	7,7	0,00	0,000	0,00	0,14	0,00	0,47	0,00	40,8	16,4	0,000	7,8	0,7	26,7	6,5	6,1	6,3	36,3	62,9	0,0	0,0	92,5	223,0	351,7
0,80	240	47,1	16,2	3,0	13,8	19,8	12,7	0,00	0,000	0,00	0,05	0,00	0,70	0,00	45,5	16,6	0,000	3,5	1,3	21,0	-12,9	10,5	6,3	7,9	58,6	0,0	33,5	31,3	323,2	366,8
1,00	240	50,3	16,2	0,0	17,3	16,2	15,4	0,00	0,000	0,00	0,04	0,00	0,67	0,00	48,3	16,7	0,000	1,3	2,2	17,6	k.A.	14,2	7,0	4,1	32,7	0,0	63,1	28,0	307,7	346,6
0,00	250	34,7	16,0	15,3	0,0	34,0	1,0	0,00	0,000	0,00	0,81	0,00	0,07	0,00	33,5	16,7	0,000	13,4	0,2	34,5	16,3	k.A.	10,1	60,4	2,6	37,0	0,0	535,3	31,7	776,3
0,07	250	35,8	16,0	14,3	1,2	32,6	2,0	0,00	0,000	0,00	0,75	0,00	0,19	0,00	34,4	16,6	0,000	12,4	0,0	33,7	16,1	-59,4	10,3	61,8	7,8	30,4	0,0	497,9	87,6	780,1
0,20	250	37,8	16,0	12,2	3,5	30,4	3,9	0,00	0,000	0,00	0,54	0,00	0,40	0,00	36,6	16,6	0,000	10,8	0,0	31,1	14,1	-9,5	8,8	59,1	22,1	18,9	0,0	360,0	186,9	687,7
0,47	250	41,9	16,0	8,1	8,1	25,8	8,0	0,00	0,000	0,00	0,27	0,00	0,69	0,00	40,7	16,7	0,000	7,5	0,6	26,2	11,2	4,9	8,1	43,6	56,4	0,0	0,0	178,1	320,6	568,3
0,80	250	47,1	16,2	3,0	13,8	19,8	12,6	0,00	0,000	0,00	0,10	0,00	0,74	0,00	45,5	16,8	0,000	3,6	1,6	20,7	-14,6	12,0	7,2	14,7	52,5	0,0	32,8	67,7	336,9	431,1
1,00	250	50,3	16,2	0,0	17,3	16,2	14,8	0,00	0,000	0,00	0,06	0,00	0,78	0,00	47,9	16,8	0,000	1,8	2,5	17,9	k.A.	17,2	7,5	4,7	29,3	0,0	65,9	41,7	357,8	415,7

50 bar, 36 l_N/(g·h), 1,00 g Dehydratisierungs-Katalysator physikalisch gemischt mit CZZ-TVT-4.1 (50:50 Gew.%)

Kinetik-Messungen: CZZ-TVT-2.1/H-FER 20 - 18 l_N/(g·h)

CO ₂ /CO _x Soll	Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH} -kat·h)]		
		Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
0,00	210	38,5	16,2	16,4	0,0	28,9	0,4	0,00	0,017	0,00	0,25	0,0	0,00	0,0	37,8	16,4	0,000	15,7	0,0	29,5	6,0	k.A.	3,6	53,3	0,0	43,1	0,0	85,4	0,0	118,8
0,07	210	39,6	16,1	15,4	1,0	27,8	1,3	0,00	0,011	0,00	0,26	0,0	0,00	0,0	38,9	16,5	0,000	14,8	0,2	28,4	5,7	-19,6	4,1	69,3	0,0	27,6	0,0	86,8	0,0	120,8
0,20	210	42,1	16,1	13,2	3,0	25,6	3,1	0,00	0,006	0,00	0,26	0,0	0,00	0,0	41,1	16,4	0,000	12,7	0,4	26,4	5,5	-1,4	4,2	89,6	0,0	7,6	0,0	86,2	0,0	119,9
0,47	210	46,7	16,3	8,8	7,1	21,2	6,9	0,00	0,003	0,00	0,28	0,0	0,03	0,0	45,3	16,6	0,000	8,6	0,7	22,2	4,7	4,1	4,4	93,5	5,6	0,0	0,0	92,0	7,6	135,6
0,80	210	52,5	16,2	3,3	12,0	16,1	11,7	0,00	0,001	0,00	0,33	0,0	0,04	0,0	50,7	16,7	0,000	3,3	1,1	17,1	0,9	6,0	4,9	93,1	6,3	0,0	0,0	108,4	10,2	161,0
1,00	210	56,1	16,0	0,0	15,0	12,9	14,5	0,00	0,000	0,00	0,37	0,0	0,06	0,0	53,7	16,7	0,000	0,4	1,5	14,2	k.A.	7,4	4,7	60,6	5,2	0,0	34,2	123,4	14,7	186,2
0,00	220	38,5	16,2	16,4	0,0	28,9	0,5	0,00	0,032	0,00	0,39	0,0	0,00	0,0	37,3	16,4	0,000	15,3	0,0	30,1	8,3	k.A.	5,4	58,3	0,2	36,7	0,0	131,2	0,7	183,3
0,07	220	39,6	16,1	15,4	1,0	27,8	1,3	0,00	0,019	0,00	0,41	0,0	0,00	0,0	38,5	16,5	0,000	14,4	0,3	28,8	8,3	-27,7	6,1	70,9	0,0	25,4	0,0	136,3	0,0	189,6
0,20	220	42,1	16,1	13,2	3,0	25,6	3,2	0,00	0,011	0,00	0,39	0,0	0,02	0,0	40,9	16,5	0,000	12,4	0,5	26,7	8,2	-3,6	6,0	83,3	2,0	11,8	0,0	131,6	4,5	187,5
0,47	220	46,7	16,3	8,8	7,1	21,2	6,9	0,00	0,004	0,00	0,39	0,0	0,05	0,0	45,1	16,7	0,000	8,4	0,9	22,4	7,9	4,4	6,3	93,5	5,5	0,0	0,0	130,6	10,7	192,3
0,80	220	52,5	16,2	3,3	12,0	16,1	11,5	0,00	0,001	0,00	0,43	0,0	0,11	0,0	50,3	16,8	0,000	3,4	1,4	17,4	1,1	7,7	6,3	88,5	11,2	0,0	0,0	142,8	25,1	223,8
1,00	220	56,1	16,0	0,0	15,0	12,9	14,2	0,00	0,000	0,00	0,47	0,0	0,11	0,0	53,4	16,9	0,000	0,7	1,9	14,2	k.A.	9,9	5,6	54,3	6,4	0,0	39,2	153,1	25,0	238,0
0,00	230	38,5	16,2	16,4	0,0	28,9	0,7	0,00	0,056	0,00	0,58	0,0	0,00	0,0	37,2	16,6	0,001	14,9	0,1	30,0	12,2	k.A.	8,2	59,5	0,0	34,4	0,0	195,0	0,0	271,2
0,07	230	39,6	16,1	15,4	1,0	27,8	1,5	0,00	0,036	0,00	0,63	0,0	0,03	0,0	38,5	16,8	0,001	14,0	0,4	28,6	12,5	-45,2	8,9	68,4	1,4	26,3	0,0	207,3	6,1	294,4
0,20	230	42,1	16,1	13,2	3,0	25,6	3,4	0,00	0,021	0,00	0,60	0,0	0,04	0,0	40,9	16,8	0,000	12,0	0,6	26,3	12,6	-7,7	8,9	78,6	2,9	15,7	0,0	198,4	10,3	286,3
0,47	230	46,7	16,3	8,8	7,1	21,2	7,1	0,00	0,007	0,00	0,57	0,0	0,08	0,0	45,2	16,9	0,000	8,0	1,0	22,2	12,7	3,0	8,4	91,7	6,8	0,0	0,0	187,5	19,3	280,0
0,80	230	52,5	16,2	3,3	12,0	16,1	11,4	0,00	0,003	0,00	0,57	0,0	0,17	0,0	50,1	17,0	0,000	3,4	1,8	17,4	2,3	9,9	8,3	86,8	12,7	0,0	0,0	185,4	37,7	295,7
1,00	230	56,1	16,0	0,0	15,0	12,9	13,9	0,00	0,001	0,00	0,57	0,0	0,19	0,0	53,3	17,2	0,000	1,0	2,6	13,9	k.A.	13,8	7,4	48,3	8,1	0,0	43,5	183,6	42,8	298,2
0,00	240	38,5	16,2	16,4	0,0	28,9	1,0	0,00	0,088	0,00	0,86	0,0	0,04	0,0	36,6	16,7	0,003	14,1	0,0	30,6	17,3	k.A.	11,4	58,4	1,5	34,1	0,0	285,6	9,9	407,2
0,07	240	39,6	16,1	15,4	1,0	27,8	1,8	0,00	0,063	0,00	0,93	0,0	0,05	0,0	37,5	16,8	0,002	13,0	0,5	29,8	18,5	-69,7	13,0	67,0	1,7	26,7	0,0	307,7	11,0	439,0
0,20	240	42,1	16,1	13,2	3,0	25,6	3,6	0,00	0,038	0,00	0,90	0,0	0,08	0,0	40,0	16,9	0,001	11,2	0,7	27,3	19,3	-15,2	12,9	74,0	3,3	19,6	0,0	295,5	18,4	429,4
0,47	240	46,7	16,3	8,8	7,1	21,2	7,3	0,00	0,014	0,00	0,82	0,0	0,13	0,0	44,5	17,0	0,001	7,4	1,1	22,8	20,0	1,1	11,6	91,4	7,1	0,0	0,0	267,4	28,7	400,7
0,80	240	52,5	16,2	3,3	12,0	16,1	11,3	0,00	0,003	0,00	0,73	0,0	0,22	0,0	49,7	17,2	0,001	3,2	2,3	17,8	7,5	11,6	10,7	86,7	13,0	0,0	0,0	237,4	49,4	379,6
1,00	240	56,1	16,0	0,0	15,0	12,9	13,2	0,00	0,001	0,00	0,65	0,0	0,22	0,0	52,6	17,1	0,000	1,4	3,3	14,7	k.A.	17,6	8,6	43,8	7,3	0,0	48,8	209,4	48,8	340,1
0,00	250	38,5	16,2	16,4	0,0	28,9	1,4	0,00	0,149	0,00	1,26	0,0	0,06	0,0	35,7	17,0	0,006	12,9	0,2	31,5	25,2	k.A.	17,0	58,6	1,4	32,9	0,0	411,6	13,6	586,1
0,07	250	39,6	16,1	15,4	1,0	27,8	2,3	0,00	0,107	0,00	1,35	0,0	0,08	0,0	36,8	17,1	0,005	11,9	0,5	30,4	26,9	-10,6	18,3	64,3	1,9	28,6	0,0	437,9	18,0	627,0
0,20	250	42,1	16,1	13,2	3,0	25,6	4,0	0,00	0,064	0,00	1,30	0,0	0,13	0,0	39,5	17,1	0,004	10,1	0,7	27,8	27,9	-27,3	17,7	69,8	3,4	23,3	0,0	422,2	28,5	615,8
0,47	250	46,7	16,3	8,8	7,1	21,2	7,5	0,00	0,025	0,00	1,16	0,0	0,20	0,0	44,0	17,2	0,002	6,5	1,3	23,3	30,0	-0,8	16,3	88,3	7,6	2,3	0,0	375,1	44,7	566,5
0,80	250	52,5	16,2	3,3	12,0	16,1	11,2	0,00	0,005	0,00	0,94	0,0	0,30	0,0	49,5	17,4	0,001	3,0	2,7	17,7	15,4	13,2	13,7	85,8	13,6	0,0	0,0	299,6	66,3	483,0
1,00	250	56,1	16,0	0,0	15,0	12,9	12,9	0,00	0,001	0,00	0,73	0,0	0,29	0,0	52,4	17,4	0,001	1,7	4,1	14,6	k.A.	20,9	10,5	42,3	8,5	0,0	49,1	233,0	64,8	388,9

50 bar, 18 l_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

Kinetik-Messungen: CZZ-TVT-2.1/H-FER 20 - 24 I_N/(g·h)

CO ₂ /CO _x Soll	Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]			
		Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
0,00	210	39,9	16,7	17,0	0,0	26,4	0,3	0,00	0,014	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	38,6	16,4	0,001	16,2	0,0	28,2	2,8	k.A.	1,0	50,4	0,1	45,0	0,0	74,0	0,2	103,1
0,07	210	41,3	16,6	15,9	1,0	25,3	1,2	0,00	0,009	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	40,0	16,5	0,000	15,3	0,0	26,8	2,8	-23,3	1,2	58,5	0,0	38,4	0,0	77,4	0,0	107,7
0,20	210	43,7	16,6	13,6	3,0	23,1	3,2	0,00	0,004	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	42,2	16,6	0,000	13,2	0,0	24,6	2,7	-4,9	1,3	69,4	0,0	28,3	0,0	80,2	0,0	111,6
0,47	210	48,6	16,7	9,0	7,1	27,6	7,1	0,00	0,002	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	46,7	16,8	0,000	8,9	0,1	20,2	2,1	0,7	1,5	96,1	1,0	0,0	0,0	91,9	1,3	129,2
0,80	210	54,9	16,8	3,3	12,4	16,0	12,2	0,00	0,001	0,00	0,26	0,00	0,04	0,00	52,2	17,0	0,000	3,4	0,5	14,9	-1,9	3,4	2,3	83,5	6,2	0,0	10,0	114,9	11,8	171,6
1,00	210	58,5	16,6	0,0	15,6	9,3	15,2	0,00	0,000	0,00	0,32	0,00	0,05	0,00	55,4	17,0	0,000	0,3	1,0	11,8	k.A.	5,1	3,4	65,5	5,3	0,0	29,0	138,4	15,5	208,1
0,00	220	39,9	16,7	17,0	0,0	26,4	0,4	0,00	0,025	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	38,9	16,7	0,000	16,2	0,0	27,6	4,5	k.A.	2,3	54,7	0,1	39,9	0,0	113,6	0,2	158,1
0,07	220	41,3	16,6	15,9	1,0	25,3	1,2	0,00	0,015	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	40,1	16,7	0,000	15,2	0,0	26,5	4,6	-26,0	2,8	65,5	0,0	30,7	0,0	121,3	0,1	168,8
0,20	220	43,7	16,6	13,6	3,0	23,1	3,1	0,00	0,007	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	42,4	16,7	0,000	13,1	0,1	24,4	3,7	-2,4	2,6	85,2	0,4	11,2	0,0	121,5	0,9	169,8
0,47	220	48,6	16,7	9,0	7,1	27,6	6,9	0,00	0,003	0,00	0,30	0,00	0,03	0,00	46,8	16,8	0,000	8,9	0,4	20,3	2,4	3,4	2,8	93,8	5,1	0,0	0,0	130,6	9,8	191,5
0,80	220	54,9	16,8	3,3	12,4	16,0	11,7	0,00	0,001	0,00	0,35	0,00	0,06	0,00	52,4	16,9	0,000	3,5	0,9	15,1	-4,4	6,0	3,8	76,8	6,6	0,0	16,3	153,5	18,3	231,8
1,00	220	58,5	16,6	0,0	15,6	9,3	14,6	0,00	0,000	0,00	0,40	0,00	0,08	0,00	55,7	16,9	0,000	0,5	1,6	11,9	k.A.	8,1	5,0	58,5	6,1	0,0	35,3	175,0	25,5	268,9
0,00	230	39,9	16,7	17,0	0,0	26,4	0,5	0,00	0,045	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	38,5	16,7	0,001	15,8	0,0	28,1	7,1	k.A.	4,2	56,8	0,0	36,3	0,0	167,3	0,0	232,6
0,07	230	41,3	16,6	15,9	1,0	25,3	1,3	0,00	0,025	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	39,7	16,7	0,000	14,8	0,0	27,1	6,9	-36,4	4,4	67,0	0,0	28,5	0,0	186,8	0,0	259,8
0,20	230	43,7	16,6	13,6	3,0	23,1	3,2	0,00	0,014	0,00	0,41	0,00	0,03	0,00	42,0	16,7	0,000	12,7	0,2	24,9	6,7	-5,2	4,5	79,5	2,4	15,3	0,0	182,5	7,7	261,6
0,47	230	48,6	16,7	9,0	7,1	27,6	7,0	0,00	0,006	0,00	0,42	0,00	0,05	0,00	46,5	16,8	0,000	8,6	0,5	20,7	5,6	3,2	4,6	92,4	6,0	0,0	0,0	184,4	16,6	273,2
0,80	230	54,9	16,8	3,3	12,4	16,0	11,6	0,00	0,002	0,00	0,46	0,00	0,10	0,00	51,9	17,0	0,000	3,6	1,3	15,3	-5,5	8,1	5,2	76,0	8,3	0,0	15,5	197,5	30,0	304,7
1,00	230	58,5	16,6	0,0	15,6	9,3	14,2	0,00	0,000	0,00	0,49	0,00	0,14	0,00	55,2	17,1	0,000	0,8	2,2	12,0	k.A.	11,4	6,3	50,2	7,4	0,0	42,3	212,1	43,6	338,6
0,00	240	39,9	16,7	17,0	0,0	26,4	0,6	0,00	0,075	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	38,2	16,9	0,002	15,4	0,0	28,2	10,3	k.A.	6,6	57,9	0,0	33,6	0,0	238,4	0,0	331,6
0,07	240	41,3	16,6	15,9	1,0	25,3	1,5	0,00	0,046	0,00	0,62	0,00	0,03	0,00	39,3	16,9	0,001	14,3	0,1	27,3	11,4	-55,0	7,6	65,1	1,4	28,6	0,0	272,6	8,0	387,3
0,20	240	43,7	16,6	13,6	3,0	23,1	3,4	0,00	0,027	0,00	0,61	0,00	0,05	0,00	41,8	16,9	0,001	12,3	0,2	24,9	10,9	-10,7	7,0	73,8	3,0	19,9	0,0	266,5	15,3	386,0
0,47	240	48,6	16,7	9,0	7,1	27,6	7,1	0,00	0,011	0,00	0,59	0,00	0,07	0,00	46,3	17,0	0,000	8,3	0,6	20,7	10,4	2,0	6,7	92,6	5,5	0,0	0,0	256,8	21,2	378,4
0,80	240	54,9	16,8	3,3	12,4	16,0	11,4	0,00	0,003	0,00	0,59	0,00	0,18	0,00	51,5	17,2	0,000	3,6	1,6	15,6	-4,1	10,0	7,0	78,0	12,3	0,0	9,3	252,4	55,1	406,3
1,00	240	58,5	16,6	0,0	15,6	9,3	13,7	0,00	0,001	0,00	0,59	0,00	0,19	0,00	54,6	17,2	0,000	1,3	3,0	12,4	k.A.	15,5	7,7	44,7	7,1	0,0	48,1	251,7	55,6	405,6
0,00	250	39,9	16,7	17,0	0,0	26,4	1,0	0,00	0,119	0,00	0,82	0,00	0,04	0,00	37,6	17,0	0,004	14,6	0,0	28,8	15,8	k.A.	10,3	56,8	1,5	33,0	0,0	358,0	13,6	511,5
0,07	250	41,3	16,6	15,9	1,0	25,3	1,8	0,00	0,081	0,00	0,91	0,00	0,05	0,00	38,8	17,1	0,003	13,4	0,2	27,8	17,4	-84,0	11,5	63,3	1,7	29,3	0,0	395,7	15,0	565,4
0,20	250	43,7	16,6	13,6	3,0	23,1	3,7	0,00	0,049	0,00	0,90	0,00	0,09	0,00	41,2	17,1	0,002	11,5	0,3	25,5	17,5	-18,3	11,0	70,4	3,4	22,3	0,0	390,0	26,5	568,9
0,47	250	48,6	16,7	9,0	7,1	27,6	7,3	0,00	0,020	0,00	0,84	0,00	0,14	0,00	45,9	17,2	0,001	7,7	0,8	20,9	18,0	0,6	10,3	90,5	7,4	0,0	0,0	361,0	41,0	543,1
0,80	250	54,9	16,8	3,3	12,4	16,0	11,3	0,00	0,005	0,00	0,74	0,00	0,23	0,00	51,2	17,4	0,001	3,5	2,1	15,6	0,0	11,8	9,3	85,7	13,5	0,0	0,0	316,3	69,4	509,3
1,00	250	58,5	16,6	0,0	15,6	9,3	13,3	0,00	0,001	0,00	0,71	0,00	0,26	0,00	54,2	17,7	0,001	1,7	4,0	12,2	k.A.	20,1	9,9	42,0	7,8	0,0	50,1	297,5	76,5	490,3

50 bar, 24 I_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

Kinetik-Messungen: CZZ-TVT-2.1/H-FER 20 - 30 I_N/(g·h)

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	38,4	16,0	16,5	0,0	29,1	0,2	0,00	0,011	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	37,9	16,1	0,000	16,0	0,0	29,6	3,6	k.A.	2,3	52,8	0,0	42,4	0,0	77,8	0,0	108,2
0,07	210	39,6	15,9	15,4	1,0	28,1	1,1	0,00	0,007	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	38,9	16,2	0,000	15,0	0,4	28,7	3,9	-3,1	3,4	86,7	0,0	9,1	0,0	86,8	0,0	120,7
0,20	210	42,0	15,9	13,2	3,0	25,9	2,9	0,00	0,003	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	41,0	16,1	0,000	12,9	0,6	27,0	3,4	4,6	3,6	97,5	0,0	0,0	0,0	90,5	0,0	125,9
0,47	210	46,6	15,9	8,8	7,0	21,8	6,7	0,00	0,001	0,00	0,19	0,00	0,02	0,00	45,5	16,3	0,000	8,7	0,9	22,6	3,0	5,9	4,3	95,0	4,1	0,0	0,0	105,7	6,3	153,4
0,80	210	52,5	15,9	3,3	12,0	16,3	11,5	0,00	0,001	0,00	0,24	0,00	0,04	0,00	51,2	16,3	0,000	3,3	1,3	17,3	0,2	6,3	5,0	92,7	7,1	0,0	0,0	134,4	14,3	201,3
1,00	210	56,0	15,8	0,0	15,0	13,2	14,5	0,00	0,000	0,00	0,28	0,00	0,05	0,00	54,6	16,3	0,000	0,2	1,3	14,1	k.A.	6,2	4,6	66,5	5,7	0,0	27,8	160,6	19,0	242,4
0,00	220	38,4	16,0	16,5	0,0	29,1	0,3	0,00	0,020	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	37,5	16,2	0,000	15,7	0,1	29,9	5,6	k.A.	3,8	55,2	0,0	39,6	0,0	120,3	0,0	167,3
0,07	220	39,6	15,9	15,4	1,0	28,1	1,2	0,00	0,009	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	38,7	16,2	0,000	14,8	0,3	28,9	5,2	-12,7	4,0	75,4	0,0	21,7	0,0	131,1	0,0	182,4
0,20	220	42,0	15,9	13,2	3,0	25,9	3,0	0,00	0,005	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	41,1	16,1	0,000	12,8	0,4	26,7	4,5	0,9	3,8	96,1	0,0	0,0	0,0	130,8	0,0	181,9
0,47	220	46,6	15,9	8,8	7,0	21,8	6,8	0,00	0,003	0,00	0,25	0,00	0,03	0,00	45,5	16,3	0,000	8,7	0,7	22,5	3,7	4,9	4,2	93,2	5,8	0,0	0,0	144,5	12,6	213,6
0,80	220	52,5	15,9	3,3	12,0	16,3	11,5	0,00	0,001	0,00	0,31	0,00	0,06	0,00	51,0	16,4	0,000	3,4	1,3	17,4	-1,5	7,0	5,2	84,6	8,5	0,0	6,7	174,3	24,3	266,7
1,00	220	56,0	15,8	0,0	15,0	13,2	14,2	0,00	0,000	0,00	0,36	0,00	0,09	0,00	54,1	16,3	0,000	0,4	1,6	14,5	k.A.	7,8	5,2	58,5	7,7	0,0	33,8	201,2	36,7	316,6
0,00	230	38,4	16,0	16,5	0,0	29,1	0,4	0,00	0,034	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	37,5	16,3	0,000	15,4	0,1	30,0	7,6	k.A.	4,9	55,5	0,0	38,4	0,0	180,3	0,0	250,8
0,07	230	39,6	15,9	15,4	1,0	28,1	1,3	0,00	0,020	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00	38,6	16,3	0,000	14,5	0,4	28,9	7,8	-22,4	5,9	71,6	0,0	23,5	0,0	202,0	0,0	280,9
0,20	230	42,0	15,9	13,2	3,0	25,9	3,1	0,00	0,011	0,00	0,35	0,00	0,03	0,00	40,7	16,2	0,000	12,4	0,6	27,1	7,6	-0,7	6,0	90,4	3,8	3,0	0,0	197,7	11,6	286,6
0,47	230	46,6	15,9	8,8	7,0	21,8	6,7	0,00	0,005	0,00	0,36	0,00	0,06	0,00	45,1	16,3	0,000	8,5	1,0	23,0	6,3	6,1	6,2	91,6	7,3	0,0	0,0	204,1	22,6	306,5
0,80	230	52,5	15,9	3,3	12,0	16,3	11,2	0,00	0,001	0,00	0,40	0,00	0,09	0,00	50,3	16,4	0,001	3,4	1,8	18,2	-2,3	9,7	7,1	82,2	9,5	0,0	8,0	227,8	36,6	353,4
1,00	230	56,0	15,8	0,0	15,0	13,2	13,8	0,00	0,000	0,00	0,44	0,00	0,13	0,00	53,6	16,5	0,000	0,7	2,4	14,8	k.A.	11,7	7,4	51,8	7,7	0,0	40,4	245,3	50,9	392,0
0,00	240	38,4	16,0	16,5	0,0	29,1	0,6	0,00	0,058	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	37,1	16,2	0,001	15,0	0,0	30,5	9,8	k.A.	6,4	57,3	0,0	35,2	0,0	264,4	0,0	367,8
0,07	240	39,6	15,9	15,4	1,0	28,1	1,5	0,00	0,037	0,00	0,53	0,00	0,02	0,00	38,4	16,4	0,001	14,1	0,3	29,0	10,8	-40,3	7,6	67,0	1,4	26,8	0,0	298,7	8,8	424,3
0,20	240	42,0	15,9	13,2	3,0	25,9	3,3	0,00	0,021	0,00	0,51	0,00	0,04	0,00	40,6	16,3	0,001	12,1	0,5	27,1	10,7	-6,9	7,4	77,5	3,4	16,0	0,0	290,8	17,6	422,1
0,47	240	46,6	15,9	8,8	7,0	21,8	6,9	0,00	0,009	0,00	0,51	0,00	0,13	0,00	44,8	16,4	0,000	8,2	0,9	23,1	10,1	4,2	7,5	87,4	11,1	0,0	0,0	284,4	50,2	445,7
0,80	240	52,5	15,9	3,3	12,0	16,3	11,1	0,00	0,002	0,00	0,51	0,00	0,19	0,00	50,0	16,6	0,000	3,5	1,9	18,1	-3,0	10,9	8,0	77,8	14,1	0,0	7,7	287,3	72,5	472,1
1,00	240	56,0	15,8	0,0	15,0	13,2	13,6	0,00	0,000	0,00	0,53	0,00	0,18	0,00	53,3	16,7	0,000	1,1	2,7	14,6	k.A.	14,3	7,3	44,8	7,8	0,0	47,3	290,1	70,6	474,1
0,00	250	38,4	16,0	16,5	0,0	29,1	0,8	0,00	0,096	0,00	0,68	0,00	0,04	0,00	36,8	16,4	0,004	14,4	0,1	30,7	14,5	k.A.	9,6	55,9	1,5	34,4	0,0	380,4	14,3	543,3
0,07	250	39,6	15,9	15,4	1,0	28,1	1,7	0,00	0,063	0,00	0,77	0,00	0,04	0,00	37,8	16,5	0,003	13,4	0,3	29,8	15,6	-63,4	10,7	64,7	1,6	28,3	0,0	430,2	15,3	613,6
0,20	250	42,0	15,9	13,2	3,0	25,9	3,5	0,00	0,037	0,00	0,75	0,00	0,07	0,00	40,1	16,5	0,002	11,5	0,6	27,6	16,1	-13,4	10,7	72,5	3,5	20,3	0,0	418,8	28,1	610,6
0,47	250	46,6	15,9	8,8	7,0	21,8	7,1	0,00	0,015	0,00	0,70	0,00	0,13	0,00	44,5	16,6	0,001	7,7	1,1	23,4	16,2	2,8	10,3	89,9	8,2	0,0	0,0	392,5	49,7	595,6
0,80	250	52,5	15,9	3,3	12,0	16,3	11,0	0,00	0,004	0,00	0,65	0,00	0,22	0,00	49,7	16,8	0,001	3,5	2,3	18,2	-0,9	12,6	9,7	83,3	14,1	0,0	2,1	357,1	84,1	580,9
1,00	250	56,0	15,8	0,0	15,0	13,2	13,0	0,00	0,001	0,00	0,62	0,00	0,23	0,00	52,6	17,0	0,001	1,6	3,6	14,9	k.A.	18,7	8,8	40,3	7,6	0,0	52,0	335,3	88,4	554,8

50 bar, 30 I_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

Kinetik-Messungen: CZZ-TVT-2.1/H-FER 20 - 36 I_N/(g·h)

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	39,6	16,5	16,8	0,0	27,1	0,2	0,00	0,009	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	39,5	16,8	0,000	16,6	0,0	26,8	2,3	k.A.	1,2	50,3	0,0	44,7	0,0	70,5	0,1	98,1
0,07	210	40,8	16,4	15,7	1,0	26,1	1,1	0,00	0,005	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	40,8	16,7	0,000	15,6	0,2	25,6	2,3	-3,5	2,0	83,6	0,0	12,6	0,0	78,9	0,0	109,8
0,20	210	43,3	16,5	13,5	3,0	23,7	3,0	0,00	0,003	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	43,1	16,8	0,000	13,5	0,3	23,5	1,8	2,4	1,9	97,4	0,0	0,0	0,0	86,2	0,0	120,0
0,47	210	48,1	16,4	9,0	7,1	28,4	7,0	0,00	0,002	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	48,0	16,8	0,000	9,1	0,4	18,9	1,4	3,1	2,1	97,8	0,0	0,0	0,0	104,8	0,0	145,7
0,80	210	54,3	16,4	3,3	12,2	17,2	12,1	0,00	0,001	0,00	0,21	0,00	0,03	0,00	53,8	16,9	0,000	3,5	0,7	13,4	-1,5	3,7	2,6	84,5	5,2	0,0	10,0	137,6	11,8	203,2
1,00	210	58,0	16,2	0,0	15,3	10,5	15,1	0,00	0,000	0,00	0,26	0,00	0,04	0,00	57,2	16,8	0,000	0,2	1,0	10,4	k.A.	4,7	3,5	69,6	5,3	0,0	24,9	170,4	18,1	255,1
0,00	220	39,6	16,5	16,8	0,0	27,1	0,3	0,00	0,018	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	39,6	16,8	0,000	16,5	0,0	26,6	3,2	k.A.	1,6	50,9	0,1	43,2	0,0	102,7	0,3	143,2
0,07	220	40,8	16,4	15,7	1,0	26,1	1,1	0,00	0,009	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	40,9	16,9	0,000	15,6	0,2	25,3	3,3	-9,5	2,5	75,7	0,0	20,4	0,0	119,1	0,0	165,6
0,20	220	43,3	16,5	13,5	3,0	23,7	3,1	0,00	0,005	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	43,3	16,9	0,000	13,5	0,4	23,0	3,1	1,8	2,9	96,7	0,0	0,0	0,0	123,9	0,0	172,3
0,47	220	48,1	16,4	9,0	7,1	28,4	7,0	0,00	0,002	0,00	0,22	0,00	0,02	0,00	47,9	17,0	0,000	9,1	0,5	18,7	1,6	4,3	2,8	93,8	5,2	0,0	0,0	143,9	11,1	211,2
0,80	220	54,3	16,4	3,3	12,2	17,2	12,0	0,00	0,001	0,00	0,28	0,00	0,05	0,00	53,7	17,1	0,000	3,5	0,9	13,4	-2,5	5,3	3,6	80,3	6,9	0,0	12,3	180,0	21,6	272,0
1,00	220	58,0	16,2	0,0	15,3	10,5	15,0	0,00	0,000	0,00	0,33	0,00	0,08	0,00	56,9	17,0	0,000	0,3	1,3	10,3	k.A.	6,3	4,2	60,6	7,9	0,0	31,4	213,1	38,5	334,8
0,00	230	39,6	16,5	16,8	0,0	27,1	0,3	0,00	0,030	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	39,3	16,9	0,000	16,3	0,0	26,9	4,6	k.A.	2,6	54,7	0,0	38,3	0,0	155,3	0,0	216,0
0,07	230	40,8	16,4	15,7	1,0	26,1	1,2	0,00	0,016	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	40,6	16,9	0,000	15,3	0,2	25,7	5,3	-18,3	3,9	71,2	0,0	24,4	0,0	181,2	0,0	252,0
0,20	230	43,3	16,5	13,5	3,0	23,7	3,2	0,00	0,009	0,00	0,28	0,00	0,02	0,00	42,9	16,9	0,000	13,2	0,3	23,5	5,2	-2,3	3,8	83,6	3,0	10,7	0,0	181,9	9,1	262,1
0,47	230	48,1	16,4	9,0	7,1	28,4	7,1	0,00	0,004	0,00	0,30	0,00	0,04	0,00	47,4	17,0	0,000	8,9	0,5	19,3	4,1	3,3	3,8	92,2	6,5	0,0	0,0	196,4	19,4	292,5
0,80	230	54,3	16,4	3,3	12,2	17,2	11,9	0,00	0,001	0,00	0,36	0,00	0,09	0,00	52,8	17,2	0,000	3,6	1,2	14,0	-2,9	6,7	4,6	78,9	9,5	0,0	11,3	228,9	38,2	356,6
1,00	230	58,0	16,2	0,0	15,3	10,5	14,8	0,00	0,000	0,00	0,40	0,00	0,11	0,00	56,1	17,4	0,000	0,6	1,9	10,6	k.A.	9,2	5,7	53,6	7,7	0,0	38,5	255,4	51,1	406,4
0,00	240	39,6	16,5	16,8	0,0	27,1	0,4	0,00	0,052	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	39,0	16,9	0,001	15,9	0,0	27,4	7,3	k.A.	4,7	54,6	0,0	36,8	0,0	216,6	0,0	301,3
0,07	240	40,8	16,4	15,7	1,0	26,1	1,3	0,00	0,031	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	40,3	16,9	0,001	14,9	0,4	26,1	8,2	-26,6	6,1	70,3	0,0	23,5	0,0	270,4	0,0	376,1
0,20	240	43,3	16,5	13,5	3,0	23,7	3,2	0,00	0,017	0,00	0,41	0,00	0,03	0,00	42,6	16,8	0,000	12,8	0,4	24,2	7,6	-3,1	5,6	83,2	3,5	9,8	0,0	271,8	15,9	394,0
0,47	240	48,1	16,4	9,0	7,1	28,4	6,9	0,00	0,008	0,00	0,42	0,00	0,07	0,00	47,1	16,8	0,000	8,6	0,7	20,0	6,4	4,5	5,5	90,5	7,9	0,0	0,0	276,1	33,3	417,4
0,80	240	54,3	16,4	3,3	12,2	17,2	11,4	0,00	0,002	0,00	0,45	0,00	0,14	0,00	52,5	17,0	0,000	3,6	1,6	14,9	-6,5	9,5	6,1	71,2	11,1	0,0	17,4	296,8	64,2	477,0
1,00	240	58,0	16,2	0,0	15,3	10,5	13,9	0,00	0,000	0,00	0,48	0,00	0,17	0,00	55,7	17,0	0,000	1,0	2,5	11,8	k.A.	12,8	6,7	45,9	8,1	0,0	46,0	316,1	77,9	517,6
0,00	250	39,6	16,5	16,8	0,0	27,1	0,7	0,00	0,081	0,00	0,50	0,00	0,01	0,00	38,5	16,9	0,003	15,4	0,0	28,0	10,4	k.A.	6,6	54,3	0,8	35,5	0,0	327,7	6,5	462,4
0,07	250	40,8	16,4	15,7	1,0	26,1	1,5	0,00	0,052	0,00	0,59	0,00	0,03	0,00	39,5	16,8	0,002	14,2	0,3	27,4	11,5	-46,6	8,1	65,7	1,6	26,8	0,0	388,3	13,3	553,4
0,20	250	43,3	16,5	13,5	3,0	23,7	3,4	0,00	0,031	0,00	0,58	0,00	0,06	0,00	41,9	16,8	0,001	12,3	0,4	25,0	11,2	-8,3	7,6	75,5	3,8	16,6	0,0	386,3	27,4	564,7
0,47	250	48,1	16,4	9,0	7,1	28,4	7,0	0,00	0,013	0,00	0,57	0,00	0,11	0,00	46,7	16,9	0,001	8,3	0,9	20,4	10,7	4,0	7,8	89,1	8,7	0,0	0,0	375,5	51,2	573,5
0,80	250	54,3	16,4	3,3	12,2	17,2	11,3	0,00	0,004	0,00	0,57	0,00	0,18	0,00	52,3	17,2	0,000	3,7	1,9	14,8	-6,3	11,4	7,6	73,5	11,8	0,0	14,2	368,1	81,9	594,0
1,00	250	58,0	16,2	0,0	15,3	10,5	13,5	0,00	0,001	0,00	0,57	0,00	0,23	0,00	55,4	17,2	0,000	1,5	3,3	11,6	k.A.	17,0	8,0	40,2	8,0	0,0	51,7	365,7	100,9	609,6

50 bar, 36 I_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%) (ToS: 503-559 h)

Kinetik-Messungen: CZZ-TVT-2.1/H-FER 20 - 42 I_N/(g·h)

CO ₂ /CO _x Soll	Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
		Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
0,00	210	38,7	15,2	16,4	0,0	29,6	0,2	0,00	0,008	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	37,8	15,1	0,000	16,1	0,0	30,8	1,3	k.A.	0,4	48,7	0,0	46,8	0,0	66,4	0,0	92,4
0,07	210	40,0	16,3	15,5	1,1	27,1	1,1	0,00	0,006	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	38,9	16,2	0,000	15,1	0,2	28,7	1,6	4,4	1,8	95,0	0,0	0,0	0,0	84,1	0,0	117,0
0,20	210	42,3	16,3	13,3	3,2	25,0	3,0	0,00	0,002	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	41,3	16,2	0,000	13,1	0,4	26,4	0,8	6,0	1,8	97,6	0,0	0,0	0,0	93,4	0,0	129,9
0,47	210	47,1	16,4	8,9	7,3	20,4	6,8	0,00	0,001	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	45,8	16,1	0,000	8,8	0,5	22,3	-0,8	5,1	1,8	78,6	0,0	0,0	19,1	115,8	0,0	161,1
0,80	210	52,9	16,4	3,3	12,5	14,9	11,7	0,00	0,001	0,00	0,19	0,00	0,03	0,00	51,3	16,3	0,000	3,4	1,0	17,1	-3,2	5,2	3,4	73,9	5,1	0,0	20,6	151,6	14,5	225,3
1,00	210	56,3	16,3	0,0	15,5	11,9	14,5	0,00	0,000	0,00	0,23	0,00	0,04	0,00	54,6	16,2	0,000	0,2	1,3	14,3	k.A.	5,5	4,4	69,4	5,5	0,0	25,0	186,7	20,5	280,3
0,00	220	38,7	15,2	16,4	0,0	29,6	0,2	0,00	0,014	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	37,8	15,1	0,000	16,0	0,0	30,6	1,7	k.A.	0,2	50,2	0,0	44,5	0,0	109,7	0,1	152,7
0,07	220	40,0	16,3	15,5	1,1	27,1	1,1	0,00	0,009	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	38,9	16,2	0,000	15,1	0,2	28,5	2,4	0,4	2,3	94,8	0,0	0,0	0,0	126,6	0,0	176,1
0,20	220	42,3	16,3	13,3	3,2	25,0	3,0	0,00	0,004	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	41,2	16,2	0,000	13,0	0,4	26,4	1,5	5,1	2,2	96,0	0,0	0,0	0,0	133,7	0,0	186,0
0,47	220	47,1	16,4	8,9	7,3	20,4	6,8	0,00	0,002	0,00	0,20	0,00	0,02	0,00	45,5	16,2	0,000	8,8	0,6	22,4	0,3	5,7	2,7	93,7	4,5	0,0	0,0	156,8	10,5	228,6
0,80	220	52,9	16,4	3,3	12,5	14,9	11,6	0,00	0,001	0,00	0,25	0,00	0,06	0,00	51,0	16,3	0,000	3,4	1,1	17,3	-4,1	6,3	4,1	72,2	8,4	0,0	19,1	199,1	32,4	309,4
1,00	220	56,3	16,3	0,0	15,5	11,9	14,5	0,00	0,000	0,00	0,30	0,00	0,07	0,00	54,3	16,4	0,000	0,3	1,4	14,2	k.A.	6,8	4,9	62,0	7,1	0,0	30,8	236,4	37,4	366,2
0,00	230	38,7	15,2	16,4	0,0	29,6	0,3	0,00	0,022	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	37,6	15,2	0,000	15,8	0,0	30,8	3,5	k.A.	1,6	53,9	0,0	40,3	0,0	166,9	0,0	232,2
0,07	230	40,0	16,3	15,5	1,1	27,1	1,2	0,00	0,014	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	38,8	16,3	0,000	14,9	0,3	28,5	4,2	-5,6	3,6	83,7	0,0	10,9	0,0	190,6	0,0	265,2
0,20	230	42,3	16,3	13,3	3,2	25,0	3,1	0,00	0,008	0,00	0,24	0,00	0,02	0,00	40,9	16,2	0,000	12,8	0,4	26,7	3,7	3,5	3,6	93,6	3,4	0,0	0,0	194,7	9,8	280,7
0,47	230	47,1	16,4	8,9	7,3	20,4	6,8	0,00	0,003	0,00	0,27	0,00	0,04	0,00	45,2	16,3	0,000	8,6	0,8	22,8	2,0	6,4	4,0	92,0	6,8	0,0	0,0	213,6	22,0	319,1
0,80	230	52,9	16,4	3,3	12,5	14,9	11,4	0,00	0,001	0,00	0,32	0,00	0,07	0,00	50,4	16,4	0,000	3,5	1,4	17,9	-5,4	8,1	5,3	71,7	7,9	0,0	19,9	254,2	39,1	392,7
1,00	230	56,3	16,3	0,0	15,5	11,9	14,1	0,00	0,000	0,00	0,37	0,00	0,10	0,00	53,6	16,5	0,000	0,5	2,0	14,8	k.A.	9,5	6,3	55,3	7,6	0,0	37,1	288,4	54,9	455,9
0,00	240	38,7	15,2	16,4	0,0	29,6	0,4	0,00	0,044	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	37,3	15,2	0,001	15,5	0,0	31,3	5,2	k.A.	2,8	55,3	0,0	36,4	0,0	236,3	0,3	329,0
0,07	240	40,0	16,3	15,5	1,1	27,1	1,3	0,00	0,024	0,00	0,36	0,00	0,01	0,00	38,6	16,4	0,001	14,6	0,3	28,7	6,7	-17,8	5,0	73,2	1,3	20,4	0,0	283,7	7,3	401,8
0,20	240	42,3	16,3	13,3	3,2	25,0	3,2	0,00	0,014	0,00	0,36	0,00	0,03	0,00	40,7	16,3	0,000	12,5	0,4	26,8	6,0	0,3	4,9	92,3	3,9	0,0	0,0	284,5	16,8	412,4
0,47	240	47,1	16,4	8,9	7,3	20,4	6,9	0,00	0,006	0,00	0,37	0,00	0,07	0,00	45,0	16,4	0,000	8,5	0,8	22,8	4,4	5,9	5,1	90,0	8,5	0,0	0,0	292,7	38,4	445,5
0,80	240	52,9	16,4	3,3	12,5	14,9	11,3	0,00	0,002	0,00	0,41	0,00	0,11	0,00	50,0	16,6	0,000	3,6	1,7	18,1	-7,5	10,0	6,3	69,3	9,4	0,0	21,0	320,8	60,3	506,5
1,00	240	56,3	16,3	0,0	15,5	11,9	13,8	0,00	0,000	0,00	0,44	0,00	0,15	0,00	53,1	16,6	0,000	0,8	2,6	15,1	k.A.	12,7	7,3	46,9	8,2	0,0	44,9	343,8	83,4	561,7
0,00	250	38,7	15,2	16,4	0,0	29,6	0,6	0,00	0,068	0,00	0,43	0,00	0,02	0,00	37,0	15,3	0,002	15,1	0,0	31,5	8,6	k.A.	5,2	54,7	1,2	35,2	0,0	341,0	10,7	485,0
0,07	250	40,0	16,3	15,5	1,1	27,1	1,5	0,00	0,042	0,00	0,52	0,00	0,03	0,00	38,0	16,5	0,002	14,0	0,4	29,4	10,4	-31,7	7,6	68,9	1,7	23,7	0,0	409,3	13,9	583,2
0,20	250	42,3	16,3	13,3	3,2	25,0	3,4	0,00	0,025	0,00	0,52	0,00	0,05	0,00	40,3	16,5	0,001	12,1	0,5	27,1	10,1	-4,5	7,3	80,7	4,0	11,3	0,0	405,4	27,7	591,6
0,47	250	47,1	16,4	8,9	7,3	20,4	7,0	0,00	0,011	0,00	0,51	0,00	0,10	0,00	44,8	16,6	0,001	8,2	1,0	22,8	8,7	5,3	7,2	89,6	8,5	0,0	0,0	396,1	52,2	603,2
0,80	250	52,9	16,4	3,3	12,5	14,9	11,3	0,00	0,003	0,00	0,51	0,00	0,16	0,00	49,9	16,9	0,000	3,6	2,1	17,7	-7,8	12,0	7,9	70,4	11,1	0,0	18,0	394,0	86,3	634,2
1,00	250	56,3	16,3	0,0	15,5	11,9	13,6	0,00	0,000	0,00	0,52	0,00	0,20	0,00	52,9	17,0	0,000	1,3	3,1	14,5	k.A.	15,8	7,7	40,5	7,9	0,0	51,5	394,8	107,5	656,6

50 bar, 42 I_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

Kinetik-Messungen: CZA_{Kom}/H-FER 20 - 18 I_N/(g·h)

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol. %]					Stoffanteile Produkte GC [Vol. %]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	40,0	16,8	16,7	0,0	26,5	0,3	0,00	0,015	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	39,6	17,0	0,001	16,2	0,0	26,7	4,4	k.A.	2,4	49,3	0,0	42,5	0,0	61,5	0,0	85,5
0,07	210	41,5	16,9	15,7	1,0	24,8	1,2	0,00	0,012	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	40,9	17,1	0,000	15,3	0,0	25,2	3,5	-21,3	2,0	61,0	0,0	31,9	0,0	67,5	0,0	93,9
0,20	210	44,0	16,8	13,4	3,1	22,7	3,1	0,00	0,005	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	43,4	17,0	0,000	13,2	0,1	23,1	2,7	-0,6	2,1	91,3	0,0	3,6	0,0	71,2	0,0	99,0
0,47	210	48,8	16,9	8,9	7,3	18,2	7,0	0,00	0,003	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	47,9	17,2	0,000	8,9	0,6	18,7	1,4	4,6	2,9	95,2	0,0	0,0	0,0	81,2	0,0	113,0
0,80	210	54,9	16,9	3,2	12,4	12,6	11,9	0,00	0,001	0,00	0,32	0,00	0,06	0,00	53,5	17,2	0,000	3,4	1,0	13,7	-5,4	6,0	3,7	72,4	7,3	0,0	19,7	102,7	14,4	157,3
1,00	210	58,7	16,8	0,0	15,7	8,8	14,9	0,00	0,001	0,00	0,37	0,00	0,06	0,00	56,8	17,2	0,000	0,4	1,6	10,3	k.A.	7,7	5,1	60,2	5,2	0,0	34,3	120,1	14,4	181,4
0,00	220	40,0	16,8	16,7	0,0	26,5	0,4	0,00	0,034	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	39,7	16,9	0,002	16,0	0,0	26,7	5,4	k.A.	2,7	47,5	0,4	39,8	0,0	86,5	1,1	121,3
0,07	220	41,5	16,9	15,7	1,0	24,8	1,4	0,00	0,021	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	40,8	17,1	0,001	14,9	0,0	25,4	5,9	-35,8	3,3	58,3	0,1	33,7	0,0	102,9	0,2	143,4
0,20	220	44,0	16,8	13,4	3,1	22,7	3,3	0,00	0,011	0,00	0,32	0,00	0,02	0,00	43,4	17,1	0,001	12,8	0,1	23,1	5,5	-5,7	3,4	73,0	2,0	20,0	0,0	105,2	3,9	150,2
0,47	220	48,8	16,9	8,9	7,3	18,2	7,1	0,00	0,006	0,00	0,34	0,00	0,05	0,00	47,9	17,3	0,000	8,6	0,5	18,6	4,3	3,6	4,0	90,8	6,3	0,0	0,0	109,2	10,5	162,4
0,80	220	54,9	16,9	3,2	12,4	12,6	11,9	0,00	0,003	0,00	0,39	0,00	0,09	0,00	53,5	17,4	0,000	3,4	1,1	13,3	-6,0	7,0	4,3	72,1	8,7	0,0	18,2	123,5	20,6	192,4
1,00	220	58,7	16,8	0,0	15,7	8,8	14,6	0,00	0,001	0,00	0,43	0,00	0,12	0,00	56,7	17,3	0,001	0,7	1,9	10,2	k.A.	9,7	5,6	52,7	7,2	0,0	39,8	136,8	23,6	213,9
0,00	230	40,0	16,8	16,7	0,0	26,5	0,5	0,00	0,041	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	39,8	17,1	0,004	15,8	0,0	26,3	7,3	k.A.	4,2	52,2	0,0	36,4	0,0	122,2	0,0	169,9
0,07	230	41,5	16,9	15,7	1,0	24,8	1,5	0,00	0,026	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	41,0	17,3	0,003	14,8	0,0	24,9	8,0	-44,6	4,8	61,3	0,0	31,1	0,0	146,0	0,0	203,2
0,20	230	44,0	16,8	13,4	3,1	22,7	3,4	0,00	0,015	0,00	0,46	0,00	0,03	0,00	43,5	17,3	0,002	12,6	0,2	22,7	8,6	-7,8	5,5	73,0	2,7	19,5	0,0	147,0	7,5	211,9
0,47	230	48,8	16,9	8,9	7,3	18,2	7,3	0,00	0,007	0,00	0,45	0,00	0,07	0,00	48,1	17,5	0,002	8,4	0,7	18,1	7,9	3,2	5,8	90,4	6,6	0,0	0,0	143,7	14,6	214,5
0,80	230	54,9	16,9	3,2	12,4	12,6	11,8	0,00	0,003	0,00	0,47	0,00	0,11	0,00	53,6	17,6	0,001	3,5	1,4	12,8	-6,3	8,6	5,6	73,9	8,7	0,0	16,4	148,1	24,1	230,1
1,00	230	58,7	16,8	0,0	15,7	8,8	14,4	0,00	0,001	0,00	0,50	0,00	0,22	0,00	56,5	17,6	0,001	1,0	2,3	9,7	k.A.	12,3	6,2	45,1	9,9	0,0	44,8	142,1	33,0	230,7
0,00	240	40,0	16,8	16,7	0,0	26,5	0,8	0,00	0,079	0,00	0,56	0,00	0,01	0,00	39,5	17,3	0,009	15,2	0,0	26,5	11,6	k.A.	7,3	51,0	0,3	34,0	0,0	180,8	1,5	252,9
0,07	240	41,5	16,9	15,7	1,0	24,8	1,7	0,00	0,055	0,00	0,69	0,00	0,02	0,00	40,5	17,5	0,008	14,2	0,0	25,3	12,8	-65,1	8,1	59,8	1,0	29,4	0,0	220,2	5,2	311,5
0,20	240	44,0	16,8	13,4	3,1	22,7	3,6	0,00	0,030	0,00	0,69	0,00	0,06	0,00	42,9	17,4	0,006	12,0	0,2	23,3	13,1	-14,1	8,0	68,8	2,8	22,4	0,0	219,0	12,5	317,2
0,47	240	48,8	16,9	8,9	7,3	18,2	7,4	0,00	0,013	0,00	0,65	0,00	0,11	0,00	47,8	17,6	0,004	8,0	0,7	18,4	13,4	1,5	8,0	89,2	7,3	0,0	0,0	203,3	23,0	305,8
0,80	240	54,9	16,9	3,2	12,4	12,6	11,7	0,00	0,004	0,00	0,60	0,00	0,19	0,00	53,0	17,8	0,003	3,5	1,7	13,3	-5,0	10,2	7,1	76,2	12,2	0,0	10,6	186,3	41,4	300,5
1,00	240	58,7	16,8	0,0	15,7	8,8	13,9	0,00	0,001	0,00	0,59	0,00	0,22	0,00	56,0	17,8	0,002	1,5	3,2	10,0	k.A.	16,3	7,6	41,4	7,6	0,0	50,8	140,0	21,1	215,8
0,00	250	40,0	16,8	16,7	0,0	26,5	1,1	0,00	0,133	0,00	0,84	0,00	0,04	0,00	38,6	17,4	0,022	14,3	0,0	27,5	17,9	k.A.	11,4	49,5	1,2	33,4	0,0	268,1	8,8	381,7
0,07	250	41,5	16,9	15,7	1,0	24,8	2,1	0,00	0,092	0,00	1,04	0,00	0,06	0,00	39,6	17,6	0,020	13,0	0,1	26,5	20,5	-101,9	13,1	58,0	1,7	29,9	0,0	328,6	13,7	470,8
0,20	250	44,0	16,8	13,4	3,1	22,7	4,0	0,00	0,056	0,00	1,05	0,00	0,11	0,00	42,3	17,6	0,014	11,0	0,3	23,8	21,3	-24,3	12,8	65,1	3,4	24,3	0,0	329,4	24,0	482,2
0,47	250	48,8	16,9	8,9	7,3	18,2	7,6	0,00	0,024	0,00	0,94	0,00	0,27	0,00	46,9	17,7	0,009	7,2	0,8	19,3	22,3	-0,6	12,0	82,2	11,6	1,9	0,0	295,6	58,0	469,1
0,80	250	54,9	16,9	3,2	12,4	12,6	11,5	0,00	0,007	0,00	0,77	0,00	0,22	0,00	52,3	17,8	0,006	3,3	2,1	14,0	1,5	11,6	9,6	86,0	12,4	0,0	0,0	239,8	48,1	381,6
1,00	250	58,7	16,8	0,0	15,7	8,8	13,4	0,00	0,001	0,00	0,69	0,00	0,28	0,00	55,3	17,9	0,004	1,8	3,9	10,5	k.A.	19,9	9,0	39,7	7,9	0,0	52,2	214,5	59,3	357,7

50 bar, 18 I_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

Kinetik-Messungen: CZA_{Kom}/H-FER 20 - 30 I_N/(g·h)

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	40,1	16,6	16,7	0,0	26,7	0,3	0,00	0,009	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	39,8	16,6	0,000	16,5	0,0	26,7	1,7	k.A.	0,2	37,6	0,0	54,9	0,0	47,8	0,0	66,5
0,07	210	41,3	16,6	15,6	1,0	25,5	1,1	0,00	0,007	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	41,0	16,7	0,000	15,5	0,0	25,5	0,9	-9,0	0,3	59,6	0,0	31,1	0,0	50,4	0,0	70,1
0,20	210	43,8	16,6	13,3	3,1	23,2	3,1	0,00	0,004	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	43,4	16,6	0,000	13,3	0,0	23,5	0,1	1,4	0,4	92,8	0,0	0,0	0,0	57,3	0,0	79,7
0,47	210	48,7	16,7	8,8	7,2	18,6	7,1	0,00	0,002	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	47,9	16,7	0,000	8,9	0,2	19,3	-0,7	2,6	0,8	94,3	0,0	0,0	0,0	75,0	0,0	104,3
0,80	210	54,8	16,6	3,2	12,4	12,9	12,1	0,00	0,001	0,00	0,19	0,00	0,03	0,00	53,6	16,8	0,000	3,4	0,6	13,9	-3,8	3,9	2,3	71,5	5,2	0,0	22,5	107,0	10,7	159,5
1,00	210	58,5	16,5	0,0	15,5	9,5	15,0	0,00	0,001	0,00	0,25	0,00	0,05	0,00	56,8	16,7	0,000	0,2	0,9	10,9	k.A.	4,6	3,3	66,5	6,0	0,0	27,2	137,1	22,9	213,5
0,00	220	40,1	16,6	16,7	0,0	26,7	0,3	0,00	0,017	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	39,6	16,6	0,001	16,3	0,0	27,2	2,3	k.A.	0,5	42,1	0,0	47,3	0,0	75,0	0,0	104,3
0,07	220	41,3	16,6	15,6	1,0	25,5	1,2	0,00	0,011	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	40,8	16,6	0,000	15,3	0,0	26,0	2,1	-14,1	1,1	61,5	0,0	29,7	0,0	85,1	0,0	118,3
0,20	220	43,8	16,6	13,3	3,1	23,2	3,1	0,00	0,006	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	43,0	16,5	0,000	13,1	0,0	24,2	1,2	0,3	1,0	91,7	0,5	0,0	0,0	89,8	0,6	125,6
0,47	220	48,7	16,7	8,8	7,2	18,6	7,0	0,00	0,004	0,00	0,19	0,00	0,02	0,00	47,6	16,7	0,000	8,8	0,3	19,7	0,1	3,5	1,6	90,8	5,7	0,0	0,0	106,6	9,3	157,5
0,80	220	54,8	16,6	3,2	12,4	12,9	11,8	0,00	0,001	0,00	0,25	0,00	0,05	0,00	53,1	16,8	0,000	3,4	1,0	14,6	-5,2	5,7	3,5	69,2	7,1	0,0	23,0	140,0	19,8	214,5
1,00	220	58,5	16,5	0,0	15,5	9,5	14,7	0,00	0,001	0,00	0,31	0,00	0,07	0,00	56,5	16,8	0,000	0,4	1,4	11,1	k.A.	6,9	4,5	58,0	6,8	0,0	34,9	135,6	21,0	209,6
0,00	230	40,1	16,6	16,7	0,0	26,7	0,4	0,00	0,034	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	39,4	16,6	0,002	16,1	0,0	27,4	3,9	k.A.	1,7	42,0	0,1	42,3	0,0	101,7	0,2	141,6
0,07	230	41,3	16,6	15,6	1,0	25,5	1,3	0,00	0,019	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	40,7	16,7	0,001	15,1	0,0	26,0	3,9	-21,7	2,3	60,5	0,0	29,4	0,0	130,5	0,0	181,5
0,20	230	43,8	16,6	13,3	3,1	23,2	3,2	0,00	0,011	0,00	0,24	0,00	0,01	0,00	43,0	16,7	0,001	13,0	0,1	23,9	3,0	-1,5	2,2	82,4	1,6	7,9	0,0	134,1	3,7	190,2
0,47	230	48,7	16,7	8,8	7,2	18,6	7,0	0,00	0,005	0,00	0,27	0,00	0,04	0,00	47,6	16,8	0,001	8,8	0,4	19,5	1,6	3,8	2,6	89,6	6,8	0,0	0,0	145,9	15,3	218,2
0,80	230	54,8	16,6	3,2	12,4	12,9	11,7	0,00	0,002	0,00	0,32	0,00	0,07	0,00	53,1	17,0	0,001	3,5	1,2	14,3	-7,5	7,4	4,4	66,8	7,0	0,0	25,3	175,5	25,7	269,8
1,00	230	58,5	16,5	0,0	15,5	9,5	14,4	0,00	0,000	0,00	0,39	0,00	0,11	0,00	56,2	17,1	0,001	0,7	2,0	11,1	k.A.	10,1	5,7	48,9	7,1	0,0	44,0	134,2	31,9	218,5
0,00	240	40,1	16,6	16,7	0,0	26,7	0,5	0,00	0,056	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	39,3	16,7	0,004	15,8	0,0	27,3	6,1	k.A.	3,2	43,3	0,1	38,6	0,0	149,0	0,4	207,6
0,07	240	41,3	16,6	15,6	1,0	25,5	1,4	0,00	0,034	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00	40,6	16,9	0,003	14,8	0,0	25,9	6,5	-30,5	4,2	60,4	0,0	27,3	0,0	196,8	0,2	273,9
0,20	240	43,8	16,6	13,3	3,1	23,2	3,3	0,00	0,020	0,00	0,36	0,00	0,03	0,00	43,0	16,9	0,002	12,7	0,2	23,7	6,3	-4,3	4,3	74,7	3,4	13,8	0,0	199,7	12,5	290,3
0,47	240	48,7	16,7	8,8	7,2	18,6	7,1	0,00	0,009	0,00	0,37	0,00	0,07	0,00	47,5	17,0	0,002	8,5	0,6	19,5	4,9	4,0	4,5	87,8	8,0	0,0	0,0	200,9	25,3	304,7
0,80	240	54,8	16,6	3,2	12,4	12,9	11,6	0,00	0,003	0,00	0,40	0,00	0,12	0,00	52,8	17,1	0,001	3,6	1,5	14,4	-9,1	9,3	5,5	65,0	10,0	0,0	24,1	217,5	46,6	349,0
1,00	240	58,5	16,5	0,0	15,5	9,5	14,1	0,00	0,001	0,00	0,44	0,00	0,18	0,00	55,8	17,2	0,001	1,0	2,4	11,2	k.A.	12,6	6,2	42,0	8,8	0,0	49,2	131,1	18,8	201,1
0,00	250	40,1	16,6	16,7	0,0	26,7	0,6	0,00	0,087	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	39,1	16,9	0,009	15,4	0,0	27,5	9,1	k.A.	5,4	43,6	0,0	35,8	0,0	210,4	0,0	292,7
0,07	250	41,3	16,6	15,6	1,0	25,5	1,6	0,00	0,055	0,00	0,54	0,00	0,03	0,00	40,0	17,0	0,008	14,2	0,1	26,5	10,5	-47,5	6,9	58,5	1,9	27,6	0,0	293,9	13,0	421,7
0,20	250	43,8	16,6	13,3	3,1	23,2	3,5	0,00	0,034	0,00	0,55	0,00	0,06	0,00	42,4	16,9	0,005	12,1	0,2	24,4	10,5	-9,9	6,6	68,3	3,8	19,3	0,0	301,0	23,2	441,8
0,47	250	48,7	16,7	8,8	7,2	18,6	7,1	0,00	0,015	0,00	0,52	0,00	0,15	0,00	46,9	17,0	0,003	8,2	0,6	20,2	9,2	2,9	6,4	83,1	12,1	0,0	0,0	282,1	57,2	449,6
0,80	250	54,8	16,6	3,2	12,4	12,9	11,3	0,00	0,004	0,00	0,50	0,00	0,17	0,00	52,0	17,1	0,002	3,7	1,9	15,3	-10,8	11,5	6,9	64,8	10,9	0,0	23,2	268,6	62,7	436,2
1,00	250	58,5	16,5	0,0	15,5	9,5	13,5	0,00	0,001	0,00	0,50	0,00	0,21	0,00	55,0	17,2	0,002	1,5	3,2	11,9	k.A.	16,8	7,3	36,4	7,7	0,0	55,8	269,8	78,9	454,2

50 bar, 30 I_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

Kinetik-Messungen: CZA_{Kom}/H-FER 20 - 42 I_N/(g·h)

CO ₂ /CO _x Soll		Temp.	Stoffanteil Edukte GC [Vol.-%]					Stoffanteile Produkte GC [Vol.-%]													Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [g/(kg _{MeOH-Kat} ·h)]		
Vol./Vol.	°C	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CO ₂	Ethen	Ethan	C ₃	DME	i-C ₄ H ₁₀	MeOH	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	Ar	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME	MeOH	MeOH-Ges.
0,00	210	40,1	15,6	16,6	0,0	27,6	0,0	0,00	0,006	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	39,2	15,5	0,000	16,4	0,0	28,9	0,5	k.A.	0,4	69,5	0,0	13,5	0,0	37,7	0,0	52,4
0,07	210	41,3	16,7	15,6	1,1	25,3	1,1	0,00	0,005	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	40,2	16,5	0,000	15,3	0,0	26,9	0,0	-0,2	0,0	83,3	0,0	1,8	0,0	44,5	0,0	61,9
0,20	210	43,8	16,6	13,4	3,1	23,2	3,0	0,00	0,002	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	42,7	16,4	0,001	13,1	0,0	24,7	0,3	0,0	0,2	93,0	0,0	0,8	0,0	56,5	0,0	78,6
0,47	210	48,8	16,6	8,8	7,2	18,5	7,0	0,00	0,002	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	47,5	16,5	0,000	8,8	0,1	20,1	-1,7	2,3	0,1	55,5	0,0	0,0	41,9	77,7	0,0	108,0
0,80	210	54,9	16,6	3,2	12,4	12,9	12,0	0,00	0,001	0,00	0,15	0,00	0,02	0,00	53,3	16,5	0,000	3,3	0,5	14,7	-3,1	3,0	1,7	71,1	4,7	0,0	23,5	117,9	10,9	174,9
1,00	210	58,4	16,4	0,0	15,5	9,6	14,9	0,00	0,001	0,00	0,20	0,00	0,04	0,00	56,7	16,5	0,000	0,1	0,9	11,6	k.A.	4,1	3,3	71,2	6,3	0,0	22,1	128,3	23,8	202,3
0,00	220	40,1	15,6	16,6	0,0	27,6	0,2	0,00	0,014	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	39,2	15,5	0,001	16,2	0,0	28,8	1,3	k.A.	0,0	36,6	0,0	49,8	0,0	60,0	0,0	83,5
0,07	220	41,3	16,7	15,6	1,1	25,3	1,1	0,00	0,008	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	40,5	16,6	0,000	15,3	0,0	26,4	0,9	-4,6	0,6	69,7	0,1	18,0	0,0	74,6	0,1	103,9
0,20	220	52,9	16,6	13,4	3,1	23,2	3,0	0,00	0,005	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	42,8	16,5	0,000	13,1	0,1	24,5	1,0	1,0	1,0	90,7	0,0	0,0	0,0	84,6	0,0	117,7
0,47	220	48,8	16,6	8,8	7,2	18,5	6,9	0,00	0,002	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	47,2	16,5	0,000	8,8	0,2	20,5	-1,0	3,2	0,9	72,8	1,0	0,0	21,9	108,2	2,1	152,6
0,80	220	54,9	16,6	3,2	12,4	12,9	11,8	0,00	0,001	0,00	0,19	0,00	0,03	0,00	52,9	16,6	0,000	3,4	0,7	15,2	-4,8	4,5	2,6	67,2	5,6	0,0	26,6	152,4	17,6	229,5
1,00	220	58,4	16,4	0,0	15,5	9,6	14,6	0,00	0,001	0,00	0,25	0,00	0,06	0,00	56,0	16,4	0,000	0,3	1,2	12,4	k.A.	5,6	3,8	59,9	6,6	0,0	33,1	126,2	18,6	194,1
0,00	230	40,1	15,6	16,6	0,0	27,6	0,3	0,00	0,024	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	38,7	15,3	0,001	16,0	0,0	29,5	1,9	k.A.	0,2	36,6	0,0	47,4	0,0	87,0	0,0	121,1
0,07	230	41,3	16,7	15,6	1,1	25,3	1,2	0,00	0,013	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	40,2	16,6	0,001	15,0	0,0	26,9	2,3	-8,9	1,5	67,0	0,0	21,6	0,0	116,2	0,0	161,6
0,20	230	52,9	16,6	13,4	3,1	23,2	3,1	0,00	0,008	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	42,6	16,5	0,000	13,0	0,1	24,6	2,0	-0,9	1,5	83,0	0,0	7,5	0,0	124,2	0,0	172,8
0,47	230	48,8	16,6	8,8	7,2	18,5	6,9	0,00	0,004	0,00	0,19	0,00	0,02	0,00	47,2	16,5	0,000	8,8	0,3	20,4	-0,9	3,8	1,2	76,2	4,0	0,0	15,3	147,5	10,9	216,0
0,80	230	54,9	16,6	3,2	12,4	12,9	11,7	0,00	0,002	0,00	0,25	0,00	0,10	0,00	52,7	16,6	0,000	3,5	0,8	15,3	-6,7	5,7	3,1	61,1	11,7	0,0	26,4	196,3	52,1	325,1
1,00	230	58,4	16,4	0,0	15,5	9,6	14,4	0,00	0,000	0,00	0,31	0,00	0,07	0,00	55,9	16,6	0,000	0,5	1,5	12,3	k.A.	7,5	4,6	53,5	5,9	0,0	39,3	125,0	15,4	189,3
0,00	240	40,1	15,6	16,6	0,0	27,6	0,4	0,00	0,040	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	38,8	15,5	0,003	15,9	0,0	29,2	3,1	k.A.	1,0	38,3	0,4	42,2	0,0	124,9	1,9	175,6
0,07	240	41,3	16,7	15,6	1,1	25,3	1,3	0,00	0,022	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	40,0	16,6	0,002	14,9	0,0	26,9	3,6	-18,5	2,2	60,2	0,0	27,2	0,0	172,2	0,0	239,6
0,20	240	43,8	16,6	13,4	3,1	23,2	3,2	0,00	0,013	0,00	0,23	0,00	0,02	0,00	42,5	16,6	0,001	12,8	0,1	24,7	4,0	-3,0	2,7	73,7	3,2	14,7	0,0	179,3	10,7	260,1
0,47	240	48,8	16,6	8,8	7,2	18,5	6,9	0,00	0,006	0,00	0,25	0,00	0,05	0,00	47,1	16,6	0,001	8,7	0,4	20,3	0,9	4,1	2,3	87,3	8,4	0,0	0,0	197,2	26,4	300,6
0,80	240	54,9	16,6	3,2	12,4	12,9	11,5	0,00	0,002	0,00	0,31	0,00	0,11	0,00	52,4	16,7	0,001	3,6	1,1	15,4	-9,8	7,6	4,0	58,6	10,5	0,0	30,2	239,3	59,6	392,5
1,00	240	58,4	16,4	0,0	15,5	9,6	14,2	0,00	0,000	0,00	0,36	0,00	0,14	0,00	55,7	16,7	0,001	0,8	2,0	12,1	k.A.	10,3	5,4	44,5	8,5	0,0	47,0	125,6	27,4	202,1
0,00	250	40,1	15,6	16,6	0,0	27,6	0,5	0,00	0,065	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	38,9	15,6	0,006	15,7	0,0	28,9	5,4	k.A.	2,5	38,6	0,3	39,7	0,0	185,0	2,2	259,4
0,07	250	41,3	16,7	15,6	1,1	25,3	1,4	0,00	0,040	0,00	0,34	0,00	0,02	0,00	40,1	16,8	0,005	14,7	0,0	26,6	6,1	-27,6	3,9	58,7	1,8	25,7	0,0	265,5	11,3	380,6
0,20	250	43,8	16,6	13,4	3,1	23,2	3,3	0,00	0,024	0,00	0,35	0,00	0,04	0,00	42,4	16,7	0,003	12,6	0,1	24,5	6,3	-6,0	4,0	68,8	3,8	18,0	0,0	274,7	21,0	403,0
0,47	250	48,8	16,6	8,8	7,2	18,5	6,9	0,00	0,011	0,00	0,35	0,00	0,08	0,00	46,8	16,7	0,002	8,5	0,6	20,6	3,4	5,0	4,2	85,2	9,6	0,0	0,0	271,9	42,4	420,6
0,80	250	54,9	16,6	3,2	12,4	12,9	11,3	0,00	0,003	0,00	0,38	0,00	0,15	0,00	52,3	16,9	0,002	3,7	1,7	15,3	-13,2	10,4	5,6	56,0	11,2	0,0	31,8	293,1	81,6	489,3
1,00	250	58,4	16,4	0,0	15,5	9,6	13,7	0,00	0,001	0,00	0,42	0,00	0,18	0,00	55,4	16,9	0,001	1,2	2,7	12,2	k.A.	14,2	6,6	37,6	8,0	0,0	54,3	320,5	94,7	540,6

50 bar, 42 I_N/(g·h), 1,00 g MeOH-Katalysator physikalisch gemischt mit H-FER 20 (50:50 Gew.%)

Kinetik-Messungen: TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Katalysatorbett-Variation: Synthesegas_{ges} = 700 ml_N/min @210 °C

CZZ	FER	Stoffanteil Edukte [Vol.%]				Stoffanteile Produkte [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [kg/(m ³ _{Kat-Bett} ·h)]		
		Gew.%	Gew.%	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ethen	Ethan	H ₂ O	Propen	Propan	DME	MeOH	i-Butan	cis-Buten	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
50,0	50,0	43,3	34,1	13,3	8,6	42,9	34,3	0,000	13,1	8,4	0,000	0,000	0,54	0,000	0,000	0,12	0,04	0,000	0,000	2,2	3,4	2,7	84,8	15,2	0,0	0,0	25,3	6,3	41,5
50,0	50,0	42,8	33,6	9,0	12,7	42,1	33,7	0,000	8,9	12,3	0,000	0,000	0,86	0,000	0,000	0,13	0,05	0,000	0,000	1,5	3,0	2,4	84,8	15,2	0,0	0,0	27,1	6,8	44,5
50,0	50,0	42,5	33,4	6,7	15,2	41,8	33,5	0,000	6,7	14,7	0,000	0,000	1,06	0,000	0,000	0,13	0,05	0,000	0,000	0,4	3,5	2,5	84,9	15,1	0,0	0,0	28,9	7,1	47,3
50,0	50,0	42,4	33,3	5,6	15,9	41,4	33,2	0,000	5,6	15,5	0,000	0,000	1,21	0,000	0,000	0,13	0,04	0,000	0,000	-1,5	2,4	1,4	68,2	11,2	0,0	20,6	29,1	6,7	47,2
50,0	50,0	42,3	33,1	4,4	17,8	41,4	33,2	0,000	4,6	16,2	0,000	0,000	1,38	0,000	0,000	0,13	0,04	0,000	0,000	-3,2	9,3	6,8	59,3	9,3	0,0	31,4	29,0	6,3	46,6
50,0	50,0	42,0	32,9	2,1	19,2	41,3	33,1	0,000	2,5	18,5	0,000	0,000	1,80	0,000	0,000	0,14	0,04	0,000	0,000	-17,0	4,7	2,5	40,7	5,3	0,0	53,9	29,7	5,4	46,7
81,2	18,8	43,3	34,1	13,3	8,6	42,6	34,4	0,000	12,9	8,5	0,000	0,000	0,56	0,000	0,000	0,23	0,07	0,000	0,000	3,9	2,7	3,4	86,7	13,3	0,0	0,0	47,8	10,2	76,7
81,2	18,8	42,8	33,6	9,0	12,7	41,7	33,8	0,000	8,8	12,4	0,000	0,000	0,94	0,000	0,000	0,22	0,08	0,000	0,000	3,0	3,0	3,0	84,0	16,0	0,0	0,0	47,0	12,5	77,9
81,2	18,8	42,5	33,4	6,7	15,2	41,8	33,9	0,000	6,7	14,8	0,000	0,000	1,18	0,000	0,000	0,22	0,09	0,000	0,000	2,4	4,6	3,9	82,7	17,3	0,0	0,0	46,6	13,6	78,4
81,2	18,8	42,4	33,3	5,6	15,9	41,0	33,4	0,000	5,6	15,5	0,000	0,000	1,34	0,000	0,000	0,22	0,10	0,000	0,000	-0,4	2,9	2,1	78,6	17,2	0,0	4,2	47,0	14,3	79,7
81,2	18,8	42,3	33,1	4,4	17,8	41,2	33,5	0,000	4,6	16,2	0,000	0,000	1,52	0,000	0,000	0,22	0,10	0,000	0,000	-2,1	9,9	7,5	69,1	15,8	0,0	15,1	47,0	14,9	80,3
81,2	18,8	42,0	32,9	2,1	19,2	40,9	33,3	0,000	2,5	18,5	0,000	0,000	1,91	0,000	0,000	0,22	0,11	0,000	0,000	-16,5	5,1	3,0	48,8	12,2	0,0	39,1	47,6	16,5	82,6
89,5	10,5	43,3	34,1	13,3	8,6	42,5	34,3	0,000	12,9	8,5	0,000	0,000	0,57	0,000	0,000	0,25	0,08	0,000	0,000	4,1	2,0	3,3	86,2	13,8	0,0	0,0	52,5	11,7	84,8
89,5	10,5	42,8	33,6	9,0	12,7	41,7	33,9	0,000	8,7	12,4	0,000	0,000	0,96	0,000	0,000	0,24	0,09	0,000	0,000	3,8	3,1	3,4	83,4	16,6	0,0	0,0	50,4	14,0	84,1
89,5	10,5	42,5	33,4	6,7	15,2	41,9	34,1	0,000	6,7	14,7	0,000	0,000	1,20	0,000	0,000	0,23	0,10	0,000	0,000	3,1	5,0	4,4	82,0	18,0	0,0	0,0	49,6	15,1	84,2
89,5	10,5	42,4	33,3	5,6	15,9	40,9	33,3	0,000	5,6	15,5	0,000	0,000	1,40	0,000	0,000	0,23	0,11	0,000	0,000	-0,2	3,2	2,4	79,7	18,3	0,0	2,0	50,3	16,1	86,0
89,5	10,5	42,3	33,1	4,4	17,8	41,2	33,6	0,000	4,6	16,2	0,000	0,000	1,59	0,000	0,000	0,23	0,11	0,000	0,000	-1,7	10,2	7,8	71,1	17,1	0,0	11,8	50,0	16,7	86,1
89,5	10,5	42,0	32,9	2,1	19,2	40,8	33,3	0,000	2,5	18,5	0,000	0,000	2,02	0,000	0,000	0,23	0,12	0,000	0,000	-17,4	5,3	3,0	48,5	12,8	0,0	38,7	50,4	18,4	88,6
95,0	5,0	43,3	34,1	13,3	8,6	42,4	34,3	0,000	12,7	8,6	0,000	0,000	0,59	0,000	0,000	0,30	0,11	0,000	0,000	5,3	1,6	3,8	84,2	15,8	0,0	0,0	62,7	16,4	103,6
95,0	5,0	42,8	33,6	9,0	12,7	41,6	34,0	0,000	8,6	12,4	0,000	0,000	1,00	0,000	0,000	0,27	0,12	0,000	0,000	4,9	3,0	3,8	81,1	18,9	0,0	0,0	56,7	18,3	97,2
95,0	5,0	42,5	33,4	6,7	15,2	41,6	34,0	0,000	6,6	14,7	0,000	0,000	1,33	0,000	0,000	0,26	0,13	0,000	0,000	3,7	4,7	4,4	79,8	20,2	0,0	0,0	55,8	19,6	97,2
95,0	5,0	42,4	33,3	5,6	15,9	40,8	33,4	0,000	5,6	15,4	0,000	0,000	1,51	0,000	0,000	0,26	0,14	0,000	0,000	0,6	3,4	2,7	79,1	20,9	0,0	0,0	56,2	20,6	98,8
95,0	5,0	42,3	33,1	4,4	17,8	41,1	33,6	0,000	4,6	16,2	0,000	0,000	1,73	0,000	0,000	0,26	0,14	0,000	0,000	-1,3	10,5	8,2	72,1	19,8	0,0	8,0	55,4	21,2	98,3
95,0	5,0	42,0	32,9	2,1	19,2	40,0	32,9	0,000	2,6	18,4	0,000	0,000	2,12	0,000	0,000	0,26	0,15	0,000	0,000	-21,2	4,5	2,0	46,1	13,9	0,0	40,0	56,4	23,5	101,9
98,6	1,4	43,3	34,1	13,3	8,6	42,2	34,4	0,000	12,7	8,6	0,000	0,000	0,61	0,000	0,000	0,24	0,31	0,000	0,000	5,6	2,1	4,2	61,1	38,9	0,0	0,0	50,8	45,0	115,6
98,6	1,4	42,8	33,6	9,0	12,7	41,4	33,9	0,000	8,6	12,4	0,000	0,000	1,04	0,000	0,000	0,22	0,31	0,000	0,000	5,0	3,2	4,0	58,8	41,2	0,0	0,0	46,3	45,2	109,6
98,6	1,4	42,5	33,4	6,7	15,2	41,4	34,0	0,000	6,6	14,7	0,000	0,000	1,38	0,000	0,000	0,21	0,31	0,000	0,000	3,8	5,0	4,6	58,0	42,0	0,0	0,0	45,5	45,8	109,0
98,6	1,4	42,4	33,3	5,6	15,9	40,7	33,5	0,000	5,6	15,4	0,000	0,000	1,56	0,000	0,000	0,21	0,31	0,000	0,000	0,6	3,9	3,1	57,7	42,3	0,0	0,0	45,9	46,9	110,6
98,6	1,4	42,3	33,1	4,4	17,8	41,1	33,8	0,000	4,6	16,1	0,000	0,000	1,76	0,000	0,000	0,21	0,32	0,000	0,000	-1,1	11,3	8,8	53,7	40,2	0,0	6,1	44,9	46,8	109,3
98,6	1,4	42,0	32,9	2,1	19,2	40,2	33,2	0,000	2,6	18,3	0,000	0,000	2,11	0,000	0,000	0,21	0,32	0,000	0,000	-22,2	5,6	2,9	34,4	26,6	0,0	39,1	45,0	48,4	111,0

210 °C, 30 bar, 700 ml_N/min, 4,2 ml Katalysatorbett-Volumen, 20 Vol.% CO_x

Kinetik-Messungen: TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Katalysatorbett-Variation: Synthesegas_{ges} = 700 ml_N/min @220 °C

CZZ	FER	Stoffanteil Edukte [Vol.%]				Stoffanteile Produkte [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [kg/(m ³ _{Kat-Bett} ·h)]		
		Gew.%	Gew.%	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ethen	Ethan	H ₂ O	Propen	Propan	DME	MeOH	i-Butan	cis-Buten	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
50,0	50,0	43,3	34,1	13,3	8,6	42,8	34,1	0,000	13,1	8,5	0,000	0,000	0,66	0,000	0,000	0,16	0,06	0,000	0,000	1,9	2,2	2,0	84,7	15,3	0,0	0,0	34,4	8,6	56,5
50,0	50,0	42,8	33,6	9,0	12,7	42,2	33,8	0,000	8,9	12,3	0,000	0,000	1,04	0,000	0,000	0,16	0,07	0,000	0,000	1,5	3,5	2,7	83,4	16,6	0,0	0,0	34,9	9,7	58,2
50,0	50,0	42,5	33,4	6,7	15,2	42,3	33,9	0,000	6,8	14,8	0,000	0,000	1,10	0,000	0,000	0,16	0,07	0,000	0,000	0,2	4,2	3,0	81,9	18,1	0,0	0,0	33,6	10,3	57,0
50,0	50,0	42,4	33,3	5,6	15,9	42,1	33,7	0,000	5,7	15,5	0,000	0,000	1,32	0,000	0,000	0,17	0,07	0,000	0,000	-1,7	3,9	2,4	67,0	13,8	0,0	19,2	35,3	10,1	59,3
50,0	50,0	42,3	33,1	4,4	17,8	42,0	33,6	0,000	4,7	16,3	0,000	0,000	1,33	0,000	0,000	0,16	0,07	0,000	0,000	-3,9	9,7	7,0	57,3	12,1	0,0	30,6	34,8	10,3	58,7
50,0	50,0	42,0	32,9	2,1	19,2	41,0	33,0	0,000	2,5	18,7	0,000	0,000	1,51	0,000	0,000	0,16	0,07	0,000	0,000	-20,1	3,4	1,1	39,7	8,2	0,0	52,1	35,3	10,2	59,3
81,2	18,8	43,3	34,1	13,3	8,6	42,3	34,4	0,000	12,7	8,7	0,000	0,000	0,71	0,000	0,000	0,34	0,09	0,000	0,000	5,5	0,9	3,7	87,8	12,2	0,0	0,0	71,0	13,7	112,5
81,2	18,8	42,8	33,6	9,0	12,7	41,7	34,1	0,000	8,7	12,4	0,000	0,000	1,20	0,000	0,000	0,31	0,11	0,000	0,000	5,1	3,5	4,2	84,5	15,5	0,0	0,0	65,5	16,7	107,8
81,2	18,8	42,5	33,4	6,7	15,2	41,7	34,1	0,000	6,7	14,8	0,000	0,000	1,51	0,000	0,000	0,30	0,13	0,000	0,000	2,6	4,6	4,0	82,6	17,4	0,0	0,0	63,1	18,4	106,1
81,2	18,8	42,4	33,3	5,6	15,9	41,6	34,0	0,000	5,7	15,5	0,000	0,000	1,70	0,000	0,000	0,29	0,13	0,000	0,000	0,4	4,6	3,5	81,6	18,4	0,0	0,0	61,2	19,2	104,3
81,2	18,8	42,3	33,1	4,4	17,8	41,5	34,0	0,000	4,7	16,3	0,000	0,000	1,92	0,000	0,000	0,29	0,14	0,000	0,000	-2,6	11,1	8,4	69,2	16,7	0,0	14,1	60,6	20,3	104,5
81,2	18,8	42,0	32,9	2,1	19,2	40,2	33,3	0,000	2,7	18,5	0,000	0,000	2,23	0,000	0,000	0,27	0,15	0,000	0,000	-28,7	5,0	1,7	41,7	11,4	0,0	46,9	58,7	22,2	103,9
89,5	10,5	43,3	34,1	13,3	8,6	42,6	34,6	0,000	12,6	8,7	0,000	0,000	0,65	0,000	0,000	0,37	0,11	0,000	0,000	7,0	1,2	4,7	87,5	12,5	0,0	0,0	77,5	15,4	123,2
89,5	10,5	42,8	33,6	9,0	12,7	41,8	34,2	0,000	8,6	12,4	0,000	0,000	1,19	0,000	0,000	0,33	0,13	0,000	0,000	6,4	3,7	4,8	84,1	15,9	0,0	0,0	70,2	18,4	116,1
89,5	10,5	42,5	33,4	6,7	15,2	41,5	34,0	0,000	6,6	14,8	0,000	0,000	1,55	0,000	0,000	0,33	0,14	0,000	0,000	3,5	4,3	4,0	82,4	17,6	0,0	0,0	69,0	20,6	116,6
89,5	10,5	42,4	33,3	5,6	15,9	41,6	34,1	0,000	5,6	15,5	0,000	0,000	1,74	0,000	0,000	0,31	0,14	0,000	0,000	1,7	5,2	4,3	81,3	18,7	0,0	0,0	66,1	21,2	113,2
89,5	10,5	42,3	33,1	4,4	17,8	40,9	33,6	0,000	4,6	16,2	0,000	0,000	2,04	0,000	0,000	0,31	0,15	0,000	0,000	-3,1	10,3	7,6	67,7	16,7	0,0	15,5	65,7	22,6	114,0
89,5	10,5	42,0	32,9	2,1	19,2	40,0	33,3	0,000	2,8	18,5	0,000	0,000	2,31	0,000	0,000	0,29	0,17	0,000	0,000	-30,2	5,3	1,8	41,7	12,0	0,0	46,3	62,6	25,0	112,1
95,0	5,0	43,3	34,1	13,3	8,6	42,4	34,7	0,000	12,4	8,8	0,000	0,000	0,68	0,000	0,000	0,44	0,15	0,000	0,000	8,7	0,5	5,5	85,7	14,3	0,0	0,0	91,1	21,2	148,0
95,0	5,0	42,8	33,6	9,0	12,7	41,4	34,0	0,000	8,4	12,5	0,000	0,000	1,29	0,000	0,000	0,39	0,17	0,000	0,000	7,7	2,9	4,9	82,3	17,7	0,0	0,0	82,5	24,7	139,4
95,0	5,0	42,5	33,4	6,7	15,2	41,1	33,9	0,000	6,5	14,8	0,000	0,000	1,62	0,000	0,000	0,37	0,18	0,000	0,000	5,1	4,0	4,4	80,5	19,5	0,0	0,0	78,5	26,5	135,7
95,0	5,0	42,4	33,3	5,6	15,9	41,4	34,1	0,000	5,5	15,6	0,000	0,000	1,86	0,000	0,000	0,35	0,18	0,000	0,000	3,3	4,9	4,5	79,3	20,7	0,0	0,0	74,3	26,9	130,2
95,0	5,0	42,3	33,1	4,4	17,8	41,2	34,1	0,000	4,6	16,2	0,000	0,000	2,15	0,000	0,000	0,34	0,19	0,000	0,000	-0,6	11,4	9,0	75,8	21,0	0,0	3,1	72,3	27,9	128,5
95,0	5,0	42,0	32,9	2,1	19,2	39,7	33,4	0,000	2,8	18,4	0,000	0,000	2,32	0,000	0,000	0,32	0,20	0,000	0,000	-31,6	5,6	1,9	42,2	13,2	0,0	44,6	69,0	29,9	125,8
98,6	1,4	43,3	34,1	13,3	8,6	42,0	34,7	0,000	12,4	8,7	0,000	0,000	0,71	0,000	0,000	0,38	0,40	0,000	0,000	9,0	0,8	5,8	65,5	34,5	0,0	0,0	79,7	58,3	169,2
98,6	1,4	42,8	33,6	9,0	12,7	41,3	34,2	0,000	8,4	12,5	0,000	0,000	1,29	0,000	0,000	0,33	0,38	0,000	0,000	8,4	3,6	5,6	64,0	36,0	0,0	0,0	70,2	54,9	152,5
98,6	1,4	42,5	33,4	6,7	15,2	41,3	34,3	0,000	6,5	14,8	0,000	0,000	1,64	0,000	0,000	0,32	0,37	0,000	0,000	6,2	5,2	5,5	63,2	36,8	0,0	0,0	66,4	53,8	146,2
98,6	1,4	42,4	33,3	5,6	15,9	41,3	34,2	0,000	5,5	15,5	0,000	0,000	1,88	0,000	0,000	0,30	0,36	0,000	0,000	3,5	5,3	4,8	62,3	37,7	0,0	0,0	63,2	53,1	141,0
98,6	1,4	42,3	33,1	4,4	17,8	40,2	33,6	0,000	4,6	16,2	0,000	0,000	2,19	0,000	0,000	0,29	0,36	0,000	0,000	-2,3	10,0	7,6	55,7	34,3	0,0	10,0	62,6	53,6	140,7
98,6	1,4	42,0	32,9	2,1	19,2	39,6	33,5	0,000	2,9	18,4	0,000	0,000	2,23	0,000	0,000	0,27	0,36	0,000	0,000	-33,5	6,2	2,3	33,3	22,3	0,0	44,4	58,2	54,1	135,0

220 °C, 30 bar, 700 ml_N/min, 4,2 ml Katalysatorbett-Volumen, 20 Vol.% CO_x

Kinetik-Messungen: TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Katalysatorbett-Variation: Synthesegas_{ges} = 700 ml_N/min @230 °C

CZZ	FER	Stoffanteil Edukte [Vol.%]				Stoffanteile Produkte [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [kg/(m ³ _{Kat-Bett} ·h)]		
		Gew.%	Gew.%	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ethen	Ethan	H ₂ O	Propen	Propan	DME	MeOH	i-Butan	cis-Buten	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
50,0	50,0	43,3	34,1	13,3	8,6	42,7	34,2	0,000	12,9	8,5	0,000	0,000	0,71	0,000	0,000	0,22	0,07	0,000	0,000	3,3	2,1	2,9	86,1	13,9	0,0	0,0	46,1	10,4	74,5
50,0	50,0	42,8	33,6	9,0	12,7	42,0	33,6	0,000	8,9	12,3	0,000	0,000	1,16	0,000	0,000	0,20	0,08	0,000	0,000	1,2	3,3	2,4	83,3	16,7	0,0	0,0	43,5	12,2	72,7
50,0	50,0	42,5	33,4	6,7	15,2	41,8	33,5	0,000	6,9	14,6	0,000	0,000	1,43	0,000	0,000	0,20	0,09	0,000	0,000	-1,5	4,1	2,4	68,3	14,8	0,0	16,9	43,2	13,0	73,2
50,0	50,0	42,4	33,3	5,6	15,9	41,6	33,7	0,000	5,8	15,3	0,000	0,000	1,61	0,000	0,000	0,20	0,08	0,000	0,000	-3,4	5,1	2,9	60,0	11,6	0,0	28,4	42,9	11,5	71,3
50,0	50,0	42,3	33,1	4,4	17,8	40,9	33,2	0,000	4,8	16,0	0,000	0,000	2,10	0,000	0,000	0,20	0,07	0,000	0,000	-9,1	10,4	6,5	45,8	7,8	0,0	46,4	43,3	10,2	70,4
50,0	50,0	42,0	32,9	2,1	19,2	40,8	33,0	0,000	2,9	18,3	0,000	0,000	2,09	0,000	0,000	0,20	0,08	0,000	0,000	-35,0	5,6	1,6	32,5	6,3	0,0	61,2	43,0	11,6	71,3
81,2	18,8	43,3	34,1	13,3	8,6	42,1	34,7	0,000	12,2	8,8	0,000	0,000	0,74	0,000	0,000	0,52	0,13	0,000	0,000	9,8	-0,5	5,8	85,5	10,6	3,9	0,0	107,6	18,6	168,3
81,2	18,8	42,8	33,6	9,0	12,7	41,4	34,1	0,000	8,4	12,5	0,000	0,000	1,34	0,000	0,000	0,44	0,15	0,000	0,000	8,1	2,8	5,0	85,1	14,9	0,0	0,0	91,9	22,3	150,2
81,2	18,8	42,5	33,4	6,7	15,2	40,8	33,7	0,000	6,5	14,8	0,000	0,000	1,81	0,000	0,000	0,40	0,17	0,000	0,000	4,1	4,0	4,0	82,6	17,4	0,0	0,0	85,3	25,0	143,7
81,2	18,8	42,4	33,3	5,6	15,9	40,6	33,7	0,000	5,6	15,4	0,000	0,000	2,00	0,000	0,000	0,38	0,17	0,000	0,000	0,6	4,8	3,7	81,4	18,6	0,0	0,0	81,6	25,9	139,4
81,2	18,8	42,3	33,1	4,4	17,8	40,4	33,6	0,000	4,7	16,0	0,000	0,000	2,06	0,000	0,000	0,36	0,18	0,000	0,000	-5,3	11,4	8,1	63,4	15,7	0,0	20,9	77,0	26,5	133,7
81,2	18,8	42,0	32,9	2,1	19,2	40,1	33,6	0,000	3,1	18,2	0,000	0,000	2,06	0,000	0,000	0,33	0,19	0,000	0,000	-42,5	7,5	2,6	37,3	10,8	0,0	51,9	70,4	28,3	126,3
89,5	10,5	43,3	34,1	13,3	8,6	42,1	34,8	0,000	12,0	8,9	0,000	0,000	0,73	0,000	0,000	0,58	0,15	0,000	0,000	11,5	-0,8	6,7	84,0	10,6	5,4	0,0	119,4	21,0	187,1
89,5	10,5	42,8	33,6	9,0	12,7	41,3	34,1	0,000	8,3	12,6	0,000	0,000	1,33	0,000	0,000	0,47	0,17	0,000	0,000	9,3	2,4	5,2	84,7	15,3	0,0	0,0	99,6	25,0	163,5
89,5	10,5	42,5	33,4	6,7	15,2	40,9	33,8	0,000	6,4	14,8	0,000	0,000	1,80	0,000	0,000	0,43	0,18	0,000	0,000	5,8	4,0	4,6	82,4	17,6	0,0	0,0	91,3	27,1	154,1
89,5	10,5	42,4	33,3	5,6	15,9	40,6	33,7	0,000	5,5	15,4	0,000	0,000	2,04	0,000	0,000	0,41	0,19	0,000	0,000	2,1	4,9	4,1	81,1	18,9	0,0	0,0	86,5	28,0	148,3
89,5	10,5	42,3	33,1	4,4	17,8	40,3	33,5	0,000	4,7	16,0	0,000	0,000	2,13	0,000	0,000	0,38	0,19	0,000	0,000	-4,3	11,1	8,0	66,5	16,8	0,0	16,7	81,5	28,7	142,0
89,5	10,5	42,0	32,9	2,1	19,2	40,1	33,5	0,000	3,1	18,1	0,000	0,000	2,17	0,000	0,000	0,34	0,20	0,000	0,000	-42,7	7,7	2,7	38,0	11,3	0,0	50,7	73,8	30,5	133,2
95,0	5,0	43,3	34,1	13,3	8,6	41,8	34,9	0,000	11,7	9,0	0,000	0,000	0,76	0,000	0,000	0,71	0,21	0,000	0,000	14,5	-2,1	8,0	78,1	11,5	10,4	0,0	146,5	30,0	233,8
95,0	5,0	42,8	33,6	9,0	12,7	41,1	34,3	0,000	8,0	12,7	0,000	0,000	1,39	0,000	0,000	0,57	0,22	0,000	0,000	12,9	2,4	6,7	83,6	16,4	0,0	0,0	119,8	32,7	199,3
95,0	5,0	42,5	33,4	6,7	15,2	40,6	33,9	0,000	6,2	14,9	0,000	0,000	1,92	0,000	0,000	0,51	0,23	0,000	0,000	9,5	3,7	5,5	81,4	18,6	0,0	0,0	108,8	34,6	185,9
95,0	5,0	42,4	33,3	5,6	15,9	40,4	33,9	0,000	5,4	15,5	0,000	0,000	2,02	0,000	0,000	0,48	0,24	0,000	0,000	5,7	4,8	5,0	80,1	19,9	0,0	0,0	100,9	34,9	175,3
95,0	5,0	42,3	33,1	4,4	17,8	40,3	33,8	0,000	4,5	16,1	0,000	0,000	2,07	0,000	0,000	0,45	0,24	0,000	0,000	-0,6	11,6	9,1	77,0	20,5	0,0	2,5	95,2	35,3	167,7
95,0	5,0	42,0	32,9	2,1	19,2	39,7	33,5	0,000	3,0	17,9	0,000	0,000	2,13	0,000	0,000	0,39	0,26	0,000	0,000	-41,2	8,8	3,8	40,6	13,5	0,0	45,9	84,3	39,0	156,3
98,6	1,4	43,3	34,1	13,3	8,6	41,7	35,2	0,000	11,7	9,0	0,000	0,000	0,76	0,000	0,000	0,62	0,54	0,000	0,000	15,4	-0,7	9,1	67,4	29,4	3,2	0,0	126,7	76,8	253,1
98,6	1,4	42,8	33,6	9,0	12,7	41,1	34,4	0,000	8,0	12,7	0,000	0,000	1,39	0,000	0,000	0,49	0,46	0,000	0,000	13,1	2,8	7,1	67,7	32,3	0,0	0,0	101,8	67,5	209,1
98,6	1,4	42,5	33,4	6,7	15,2	40,7	34,3	0,000	6,3	14,8	0,000	0,000	1,77	0,000	0,000	0,43	0,44	0,000	0,000	9,8	5,4	6,8	66,2	33,8	0,0	0,0	90,1	63,9	189,2
98,6	1,4	42,4	33,3	5,6	15,9	40,2	33,9	0,000	5,4	15,4	0,000	0,000	2,00	0,000	0,000	0,40	0,42	0,000	0,000	5,0	5,1	5,1	65,7	34,3	0,0	0,0	85,4	61,9	180,8
98,6	1,4	42,3	33,1	4,4	17,8	40,0	33,7	0,000	4,6	16,0	0,000	0,000	2,06	0,000	0,000	0,38	0,40	0,000	0,000	-1,8	11,7	9,0	61,0	32,4	0,0	6,5	80,2	59,3	170,8
98,6	1,4	42,0	32,9	2,1	19,2	39,7	33,7	0,000	3,1	18,0	0,000	0,000	2,05	0,000	0,000	0,33	0,37	0,000	0,000	-44,4	8,6	3,3	33,3	18,5	0,0	48,3	70,6	54,5	152,7

230 °C, 30 bar, 700 ml_N/min, 4,2 ml Katalysatorbett-Volumen, 20 Vol.% CO_x

Kinetik-Messungen: TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Katalysatorbett-Variation: Synthesegas_{ges} = 700 ml_N/min @240 °C

CZZ	FER	Stoffanteil Edukte [Vol.%]				Stoffanteile Produkte [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [kg/(m ³ _{Kat-Bett} ·h)]		
		Gew.%	Gew.%	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ethen	Ethan	H ₂ O	Propen	Propan	DME	MeOH	i-Butan	cis-Buten	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
50,0	50,0	43,3	34,1	13,3	8,6	42,3	34,3	0,000	12,8	8,6	0,000	0,000	0,80	0,000	0,000	0,30	0,09	0,000	0,000	4,5	0,9	3,1	86,5	13,5	0,0	0,0	63,3	13,8	101,8
50,0	50,0	42,8	33,6	9,0	12,7	41,7	33,80	0,000	8,91	12,27	0,000	0,000	1,35	0,000	0,000	0,26	0,11	0,000	0,000	1,5	4,0	3,0	82,5	17,5	0,0	0,0	56,2	16,6	94,8
50,0	50,0	42,5	33,4	6,7	15,2	41,2	33,47	0,000	6,98	14,56	0,000	0,000	1,75	0,000	0,000	0,26	0,12	0,000	0,000	-3,1	4,4	2,1	60,4	14,6	0,0	25,0	54,9	18,5	94,8
50,0	50,0	42,4	33,3	5,6	15,9	40,7	33,14	0,000	5,96	15,22	0,000	0,000	2,16	0,000	0,000	0,25	0,13	0,000	0,000	-7,2	4,2	1,3	48,3	12,5	0,0	39,3	53,3	19,1	93,2
50,0	50,0	42,3	33,1	4,4	17,8	40,4	33,02	0,000	4,99	15,89	0,000	0,000	2,24	0,000	0,000	0,24	0,13	0,000	0,000	-12,9	10,5	5,8	40,4	10,9	0,0	48,6	51,8	19,5	91,5
50,0	50,0	42,0	32,9	2,1	19,2	40,2	32,92	0,000	3,12	18,12	0,000	0,000	2,19	0,000	0,000	0,22	0,14	0,000	0,000	-47,8	6,0	0,6	28,1	8,7	0,0	63,2	49,0	21,2	89,4
81,2	18,8	43,3	34,1	13,3	8,6	41,4	34,87	0,000	11,80	9,10	0,000	0,000	0,87	0,000	0,000	0,72	0,17	0,000	0,000	13,6	-2,8	7,2	77,5	9,2	13,3	0,0	147,8	24,5	230,1
81,2	18,8	42,8	33,6	9,0	12,7	41,2	34,53	0,000	8,11	12,63	0,000	0,000	1,48	0,000	0,000	0,58	0,20	0,000	0,000	12,2	3,2	6,9	85,4	14,6	0,0	0,0	121,9	29,0	198,7
81,2	18,8	42,5	33,4	6,7	15,2	40,4	33,96	0,000	6,40	14,80	0,000	0,000	2,07	0,000	0,000	0,51	0,21	0,000	0,000	6,8	4,2	5,0	82,8	17,2	0,0	0,0	108,8	31,5	182,8
81,2	18,8	42,4	33,3	5,6	15,9	40,3	33,90	0,000	5,55	15,40	0,000	0,000	2,10	0,000	0,000	0,48	0,22	0,000	0,000	2,5	5,2	4,5	81,5	18,5	0,0	0,0	101,1	32,0	172,6
81,2	18,8	42,3	33,1	4,4	17,8	39,8	33,56	0,000	4,73	15,93	0,000	0,000	2,17	0,000	0,000	0,44	0,23	0,000	0,000	-5,4	11,8	8,3	64,8	17,2	0,0	17,9	94,2	34,8	165,9
81,2	18,8	42,0	32,9	2,1	19,2	39,4	33,48	0,000	3,31	17,98	0,000	0,000	2,16	0,000	0,000	0,38	0,23	0,000	0,000	-54,0	8,3	2,1	35,6	10,7	0,0	53,8	82,5	34,4	149,2
89,5	10,5	43,3	34,1	13,3	8,6	41,3	34,91	0,000	11,56	9,19	0,000	0,000	0,86	0,000	0,000	0,79	0,19	0,000	0,000	15,4	-3,6	7,9	75,5	9,2	15,3	0,0	163,2	27,7	254,6
89,5	10,5	42,8	33,6	9,0	12,7	40,7	34,16	0,000	7,93	12,68	0,000	0,000	1,58	0,000	0,000	0,63	0,22	0,000	0,000	13,2	1,8	6,5	85,3	14,7	0,0	0,0	133,6	32,1	217,9
89,5	10,5	42,5	33,4	6,7	15,2	40,2	33,90	0,000	6,24	14,83	0,000	0,000	2,13	0,000	0,000	0,55	0,23	0,000	0,000	9,0	3,9	5,4	82,7	17,3	0,0	0,0	117,5	34,3	197,7
89,5	10,5	42,4	33,3	5,6	15,9	40,2	33,86	0,000	5,42	15,42	0,000	0,000	2,15	0,000	0,000	0,51	0,23	0,000	0,000	4,7	5,0	4,9	81,4	18,6	0,0	0,0	108,6	34,6	185,7
89,5	10,5	42,3	33,1	4,4	17,8	39,8	33,61	0,000	4,65	16,04	0,000	0,000	2,18	0,000	0,000	0,47	0,24	0,000	0,000	-3,5	11,3	8,3	70,6	17,7	0,0	11,7	101,3	35,3	176,2
89,5	10,5	42,0	32,9	2,1	19,2	39,4	33,49	0,000	3,26	17,94	0,000	0,000	2,20	0,000	0,000	0,40	0,24	0,000	0,000	-51,8	8,5	2,5	37,3	11,3	0,0	51,5	86,6	36,4	156,9
95,0	5,0	43,3	34,1	13,3	8,6	40,9	35,21	0,000	10,99	9,40	0,000	0,000	0,93	0,000	0,000	1,00	0,27	0,000	0,000	20,3	-5,1	10,3	73,3	10,0	16,7	0,0	205,3	39,0	324,5
95,0	5,0	42,8	33,6	9,0	12,7	40,4	34,38	0,000	7,56	12,81	0,000	0,000	1,68	0,000	0,000	0,77	0,29	0,000	0,000	17,8	1,4	8,2	84,3	15,7	0,0	0,0	160,6	41,6	264,9
95,0	5,0	42,5	33,4	6,7	15,2	40,1	34,18	0,000	5,94	14,93	0,000	0,000	2,07	0,000	0,000	0,66	0,29	0,000	0,000	14,1	4,1	7,2	81,9	18,1	0,0	0,0	139,1	42,6	236,1
95,0	5,0	42,4	33,3	5,6	15,9	39,5	33,71	0,000	5,17	15,51	0,000	0,000	2,18	0,000	0,000	0,61	0,29	0,000	0,000	8,7	4,0	5,2	80,8	19,2	0,0	0,0	129,7	43,0	223,4
95,0	5,0	42,3	33,1	4,4	17,8	39,5	33,74	0,000	4,46	16,06	0,000	0,000	2,13	0,000	0,000	0,56	0,29	0,000	0,000	1,3	11,5	9,4	79,4	20,6	0,0	0,0	118,6	42,7	207,8
95,0	5,0	42,0	32,9	2,1	19,2	39,4	33,86	0,000	3,19	17,95	0,000	0,000	2,11	0,000	0,000	0,46	0,28	0,000	0,000	-46,9	9,4	3,8	41,5	12,8	0,0	45,8	98,1	42,1	178,5
98,6	1,4	43,3	34,1	13,3	8,6	40,7	35,45	0,000	10,94	9,36	0,000	0,000	0,90	0,000	0,000	0,90	0,69	0,000	0,000	21,2	-4,0	11,3	63,3	24,1	12,7	0,0	181,7	96,1	348,9
98,6	1,4	42,8	33,6	9,0	12,7	40,3	34,52	0,000	7,62	12,76	0,000	0,000	1,63	0,000	0,000	0,66	0,55	0,000	0,000	17,5	2,2	8,6	70,6	29,4	0,0	0,0	137,3	79,7	270,6
98,6	1,4	42,5	33,4	6,7	15,2	40,1	34,30	0,000	6,01	14,88	0,000	0,000	2,02	0,000	0,000	0,56	0,50	0,000	0,000	13,3	4,7	7,4	69,2	30,8	0,0	0,0	117,5	72,7	236,1
98,6	1,4	42,4	33,3	5,6	15,9	39,5	33,78	0,000	5,24	15,46	0,000	0,000	2,18	0,000	0,000	0,51	0,47	0,000	0,000	7,6	4,5	5,3	68,6	31,4	0,0	0,0	109,5	69,7	222,0
98,6	1,4	42,3	33,1	4,4	17,8	39,4	33,75	0,000	4,53	16,03	0,000	0,000	2,12	0,000	0,000	0,47	0,44	0,000	0,000	-0,2	11,7	9,3	67,7	31,6	0,0	0,7	100,1	65,0	204,2
98,6	1,4	42,0	32,9	2,1	19,2	39,2	33,73	0,000	3,26	17,95	0,000	0,000	2,10	0,000	0,000	0,39	0,38	0,000	0,000	-50,8	9,1	3,2	34,3	16,9	0,0	48,8	82,5	56,4	171,1

240 °C, 30 bar, 700 ml_N/min, 4,2 ml Katalysatorbett-Volumen, 20 Vol.% CO_x

Kinetik-Messungen: TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Katalysatorbett-Variation: Synthesegas_{ges} = 900 ml_N/min @210 °C

CZZ	FER	Stoffanteil Edukte [Vol.%]				Stoffanteile Produkte [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [kg/(m ³ _{Kat-Bett} ·h)]		
		Gew.%	Gew.%	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ethen	Ethan	H ₂ O	Propen	Propan	DME	MeOH	i-Butan	cis-Buten	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
50,0	50,0	43,4	33,9	13,7	8,8	43,3	33,7	0,000	13,6	8,5	0,000	0,000	0,41	0,000	0,000	0,09	0,04	0,000	0,000	0,3	2,8	1,3	83,1	16,9	0,0	0,0	24,4	6,9	40,9
50,0	50,0	42,6	33,2	9,3	12,9	42,8	33,3	0,000	9,3	12,5	0,000	0,000	0,56	0,000	0,000	0,10	0,04	0,000	0,000	0,2	3,6	2,2	81,5	18,5	0,0	0,0	26,8	8,4	45,7
50,0	50,0	42,5	32,9	7,0	15,4	42,4	33,0	0,000	7,1	14,9	0,000	0,000	0,67	0,000	0,000	0,10	0,05	0,000	0,000	-0,8	3,6	2,2	65,9	15,6	0,0	18,5	28,2	9,3	48,5
50,0	50,0	42,3	32,8	5,8	16,1	42,3	33,0	0,000	5,9	15,7	0,000	0,000	0,71	0,000	0,000	0,10	0,05	0,000	0,000	-0,5	3,4	2,4	71,9	17,2	0,0	10,9	28,7	9,6	49,5
50,0	50,0	42,1	32,7	4,6	17,8	42,3	33,0	0,000	4,7	17,3	0,000	0,000	0,76	0,000	0,000	0,10	0,05	0,000	0,000	-1,3	3,9	2,8	65,0	15,8	0,0	19,2	29,3	9,9	50,7
50,0	50,0	41,9	32,5	2,2	20,0	41,8	32,6	0,000	2,4	19,4	0,000	0,000	0,90	0,000	0,000	0,11	0,05	0,000	0,000	-8,3	3,6	2,4	48,0	12,0	0,0	40,0	31,2	10,8	54,2
81,2	18,8	43,4	33,9	13,7	8,8	42,9	33,9	0,000	13,6	8,6	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,17	0,06	0,000	0,000	1,4	2,8	1,9	84,5	15,5	0,0	0,0	45,9	11,7	75,5
81,2	18,8	42,6	33,2	9,3	12,9	42,3	33,5	0,000	9,3	12,5	0,000	0,000	0,83	0,000	0,000	0,17	0,07	0,000	0,000	1,0	3,9	2,7	82,9	17,1	0,0	0,0	46,8	13,5	78,5
81,2	18,8	42,5	32,9	7,0	15,4	41,8	33,1	0,000	7,1	14,9	0,000	0,000	1,02	0,000	0,000	0,17	0,08	0,000	0,000	-0,7	4,0	2,5	72,9	16,2	0,0	10,9	47,9	14,8	81,4
81,2	18,8	42,3	32,8	5,8	16,1	41,9	33,3	0,000	5,9	15,7	0,000	0,000	1,07	0,000	0,000	0,17	0,08	0,000	0,000	-0,4	4,5	3,2	76,9	17,6	0,0	5,5	47,8	15,2	81,7
81,2	18,8	42,1	32,7	4,6	17,8	41,6	33,2	0,000	4,8	17,3	0,000	0,000	1,18	0,000	0,000	0,17	0,08	0,000	0,000	-2,5	4,5	3,1	63,4	15,0	0,0	21,6	48,4	15,9	83,2
81,2	18,8	41,9	32,5	2,2	20,0	41,2	32,9	0,000	2,5	19,2	0,000	0,000	1,45	0,000	0,000	0,18	0,09	0,000	0,000	-13,8	5,5	3,6	47,2	11,9	0,0	40,9	49,9	17,5	86,9
89,5	10,5	43,4	33,9	13,7	8,8	42,8	33,8	0,000	13,5	8,6	0,000	0,000	0,55	0,000	0,000	0,19	0,07	0,000	0,000	1,9	2,4	2,1	84,8	15,2	0,0	0,0	53,2	13,2	87,3
89,5	10,5	42,6	33,2	9,3	12,9	42,3	33,5	0,000	9,2	12,5	0,000	0,000	0,88	0,000	0,000	0,19	0,08	0,000	0,000	1,7	4,1	3,1	82,3	17,7	0,0	0,0	53,3	15,9	90,1
89,5	10,5	42,5	32,9	7,0	15,4	41,7	33,2	0,000	7,1	14,9	0,000	0,000	1,11	0,000	0,000	0,19	0,09	0,000	0,000	0,0	4,5	3,1	80,9	18,8	0,0	0,4	54,1	17,4	92,7
89,5	10,5	42,3	32,8	5,8	16,1	41,7	33,3	0,000	5,9	15,6	0,000	0,000	1,18	0,000	0,000	0,19	0,09	0,000	0,000	-0,3	4,6	3,3	77,7	18,7	0,0	3,7	54,0	18,0	93,1
89,5	10,5	42,1	32,7	4,6	17,8	41,3	33,0	0,000	4,8	17,2	0,000	0,000	1,34	0,000	0,000	0,19	0,10	0,000	0,000	-2,9	4,5	2,9	62,5	15,6	0,0	21,9	54,6	19,0	94,9
89,5	10,5	41,9	32,5	2,2	20,0	41,1	33,0	0,000	2,6	18,7	0,000	0,000	1,62	0,000	0,000	0,20	0,11	0,000	0,000	-15,5	8,1	5,7	46,6	12,6	0,0	40,9	55,5	20,8	98,0
95,0	5,0	43,4	33,9	13,7	8,8	42,8	33,9	0,000	13,4	8,6	0,000	0,000	0,56	0,000	0,000	0,21	0,09	0,000	0,000	2,4	2,5	2,4	81,7	18,3	0,0	0,0	57,4	17,9	97,7
95,0	5,0	42,6	33,2	9,3	12,9	42,1	33,5	0,000	9,2	12,5	0,000	0,000	0,92	0,000	0,000	0,21	0,11	0,000	0,000	1,8	3,9	3,0	79,4	20,6	0,0	0,0	57,1	20,6	100,1
95,0	5,0	42,5	32,9	7,0	15,4	41,6	33,2	0,000	7,0	14,9	0,000	0,000	1,16	0,000	0,000	0,21	0,12	0,000	0,000	0,2	4,6	3,2	78,2	21,8	0,0	0,0	57,6	22,3	102,4
95,0	5,0	42,3	32,8	5,8	16,1	41,8	33,4	0,000	5,9	15,6	0,000	0,000	1,23	0,000	0,000	0,21	0,12	0,000	0,000	0,2	5,2	3,9	77,7	22,3	0,0	0,0	57,2	22,9	102,5
95,0	5,0	42,1	32,7	4,6	17,8	41,1	32,9	0,000	4,8	17,2	0,000	0,000	1,46	0,000	0,000	0,21	0,12	0,000	0,000	-3,3	4,3	2,8	60,1	17,8	0,0	22,1	58,1	24,0	104,8
95,0	5,0	41,9	32,5	2,2	20,0	41,0	32,9	0,000	2,6	18,7	0,000	0,000	1,75	0,000	0,000	0,21	0,13	0,000	0,000	-17,1	8,0	5,5	44,9	14,3	0,0	40,8	58,8	26,0	107,9
98,6	1,4	43,4	33,9	13,7	8,8	42,7	34,0	0,000	13,5	8,6	0,000	0,000	0,55	0,000	0,000	0,16	0,27	0,000	0,000	2,4	2,9	2,6	55,4	44,6	0,0	0,0	44,9	50,4	112,8
98,6	1,4	42,6	33,2	9,3	12,9	42,0	33,6	0,000	9,2	12,5	0,000	0,000	0,94	0,000	0,000	0,16	0,28	0,000	0,000	2,2	4,5	3,5	53,9	46,1	0,0	0,0	44,5	53,0	114,8
98,6	1,4	42,5	32,9	7,0	15,4	41,5	33,4	0,000	7,0	14,8	0,000	0,000	1,19	0,000	0,000	0,16	0,29	0,000	0,000	0,5	5,3	3,8	53,1	46,9	0,0	0,0	44,8	55,0	117,3
98,6	1,4	42,3	32,8	5,8	16,1	41,6	33,5	0,000	5,9	15,6	0,000	0,000	1,28	0,000	0,000	0,16	0,29	0,000	0,000	0,0	5,4	4,0	52,7	47,3	0,0	0,0	44,7	55,7	117,9
98,6	1,4	42,1	32,7	4,6	17,8	40,9	33,0	0,000	4,8	17,1	0,000	0,000	1,52	0,000	0,000	0,16	0,30	0,000	0,000	-3,9	4,7	3,0	40,6	37,0	0,0	22,4	45,5	57,7	121,0
98,6	1,4	41,9	32,5	2,2	20,0	40,6	32,8	0,000	2,7	18,6	0,000	0,000	1,92	0,000	0,000	0,16	0,31	0,000	0,000	-20,0	8,1	5,3	30,1	28,5	0,0	41,4	45,7	60,3	123,9

210 °C, 30 bar, 900 ml_N/min, 4,2 ml Katalysatorbett-Volumen, 20 Vol.% CO_x

Kinetik-Messungen: TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Katalysatorbett-Variation: Synthesegas_{ges} = 900 ml_N/min @220 °C

CZZ	FER	Stoffanteil Edukte [Vol.%]				Stoffanteile Produkte [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [kg/(m ³ _{Kat-Bett} ·h)]		
		Gew.%	Gew.%	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ethen	Ethan	H ₂ O	Propen	Propan	DME	MeOH	i-Butan	cis-Buten	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
50,0	50,0	43,4	33,9	13,7	8,8	43,3	33,7	0,000	13,8	8,5	0,000	0,000	0,50	0,000	0,000	0,13	0,05	0,000	0,000	-1,2	2,4	0,2	54,2	10,8	0,0	35,0	35,1	9,8	58,6
50,0	50,0	42,6	33,2	9,3	12,9	42,7	33,3	0,000	9,5	12,5	0,000	0,000	0,74	0,000	0,000	0,13	0,06	0,000	0,000	-1,8	3,1	1,0	52,7	12,5	0,0	34,7	35,5	11,8	61,2
50,0	50,0	42,5	32,9	7,0	15,4	42,1	33,2	0,000	7,2	14,9	0,000	0,000	0,85	0,000	0,000	0,12	0,06	0,000	0,000	-1,7	4,2	2,4	57,5	14,4	0,0	28,1	33,4	11,6	58,1
50,0	50,0	42,3	32,8	5,8	16,1	42,0	33,0	0,000	5,9	15,7	0,000	0,000	0,96	0,000	0,000	0,12	0,06	0,000	0,000	-0,1	3,5	2,5	78,1	20,1	0,0	1,8	34,8	12,5	60,9
50,0	50,0	42,1	32,7	4,6	17,8	42,0	33,1	0,000	4,8	17,3	0,000	0,000	1,00	0,000	0,000	0,13	0,07	0,000	0,000	-2,5	4,1	2,8	58,0	15,4	0,0	26,6	35,3	13,0	62,2
50,0	50,0	41,9	32,5	2,2	20,0	41,4	32,6	0,000	2,5	19,3	0,000	0,000	1,22	0,000	0,000	0,13	0,07	0,000	0,000	-13,3	4,0	2,3	41,8	11,0	0,0	47,2	37,0	13,5	65,1
81,2	18,8	43,4	33,9	13,7	8,8	42,7	33,8	0,000	13,6	8,7	0,000	0,000	0,61	0,000	0,000	0,25	0,08	0,000	0,000	0,6	1,3	0,9	86,2	13,8	0,0	0,0	67,1	15,0	108,4
81,2	18,8	42,6	33,2	9,3	12,9	41,9	33,5	0,000	9,4	12,6	0,000	0,000	1,04	0,000	0,000	0,23	0,10	0,000	0,000	-0,2	3,2	1,8	79,8	16,4	0,0	3,8	64,2	18,4	107,7
81,2	18,8	42,5	32,9	7,0	15,4	41,2	33,4	0,000	7,2	14,9	0,000	0,000	1,30	0,000	0,000	0,23	0,10	0,000	0,000	-1,1	4,6	2,8	71,6	16,2	0,0	12,2	62,4	19,7	106,5
81,2	18,8	42,3	32,8	5,8	16,1	41,0	33,1	0,000	5,9	15,6	0,000	0,000	1,49	0,000	0,000	0,22	0,11	0,000	0,000	-1,2	4,1	2,7	71,9	17,1	0,0	11,0	62,4	20,7	107,4
81,2	18,8	42,1	32,7	4,6	17,8	41,2	33,2	0,000	4,9	17,2	0,000	0,000	1,60	0,000	0,000	0,22	0,11	0,000	0,000	-3,9	5,1	3,2	60,0	15,1	0,0	25,0	61,9	21,6	107,7
81,2	18,8	41,9	32,5	2,2	20,0	40,6	32,9	0,000	2,8	18,6	0,000	0,000	2,05	0,000	0,000	0,22	0,12	0,000	0,000	-23,8	8,4	5,2	40,2	11,1	0,0	48,7	61,4	23,7	109,1
89,5	10,5	43,4	33,9	13,7	8,8	42,7	33,8	0,000	13,5	8,7	0,000	0,000	0,61	0,000	0,000	0,29	0,09	0,000	0,000	1,7	0,9	1,4	86,1	13,9	0,0	0,0	79,3	17,8	128,1
89,5	10,5	42,6	33,2	9,3	12,9	41,8	33,5	0,000	9,3	12,6	0,000	0,000	1,08	0,000	0,000	0,27	0,11	0,000	0,000	0,9	3,1	2,2	82,8	17,2	0,0	0,0	73,7	21,3	123,9
89,5	10,5	42,5	32,9	7,0	15,4	41,2	33,4	0,000	7,1	14,9	0,000	0,000	1,35	0,000	0,000	0,25	0,12	0,000	0,000	0,0	4,7	3,2	80,6	18,9	0,0	0,5	69,8	22,8	119,9
89,5	10,5	42,3	32,8	5,8	16,1	41,1	33,3	0,000	5,9	15,6	0,000	0,000	1,53	0,000	0,000	0,25	0,12	0,000	0,000	-0,1	4,8	3,5	79,0	19,7	0,0	1,3	68,5	23,7	118,9
89,5	10,5	42,1	32,7	4,6	17,8	40,9	33,1	0,000	4,9	17,1	0,000	0,000	1,75	0,000	0,000	0,24	0,13	0,000	0,000	-4,3	5,0	3,0	59,5	15,6	0,0	24,8	68,1	24,9	119,6
89,5	10,5	41,9	32,5	2,2	20,0	40,4	32,9	0,000	2,8	18,5	0,000	0,000	2,26	0,000	0,000	0,24	0,14	0,000	0,000	-26,0	8,6	5,2	39,7	11,7	0,0	48,6	66,6	27,2	119,8
95,0	5,0	43,4	33,9	13,7	8,8	42,5	33,8	0,000	13,4	8,7	0,000	0,000	0,63	0,000	0,000	0,32	0,13	0,000	0,000	2,2	0,4	1,5	83,4	16,6	0,0	0,0	86,7	24,0	144,5
95,0	5,0	42,6	33,2	9,3	12,9	42,0	33,7	0,000	9,2	12,6	0,000	0,000	1,07	0,000	0,000	0,29	0,14	0,000	0,000	2,3	3,7	3,1	80,4	19,6	0,0	0,0	78,8	26,7	136,4
95,0	5,0	42,5	32,9	7,0	15,4	41,0	33,4	0,000	7,0	14,9	0,000	0,000	1,45	0,000	0,000	0,28	0,15	0,000	0,000	0,8	4,8	3,6	78,7	21,3	0,0	0,0	76,5	28,7	135,2
95,0	5,0	42,3	32,8	5,8	16,1	41,1	33,4	0,000	5,9	15,6	0,000	0,000	1,63	0,000	0,000	0,27	0,16	0,000	0,000	0,6	5,1	3,9	77,6	22,4	0,0	0,0	75,8	30,5	136,0
95,0	5,0	42,1	32,7	4,6	17,8	40,6	33,0	0,000	4,9	17,1	0,000	0,000	1,93	0,000	0,000	0,27	0,16	0,000	0,000	-4,4	4,9	3,0	59,4	18,1	0,0	22,5	75,4	31,9	136,8
95,0	5,0	41,9	32,5	2,2	20,0	40,1	32,9	0,000	2,9	18,4	0,000	0,000	2,32	0,000	0,000	0,26	0,17	0,000	0,000	-28,6	9,0	5,3	38,9	13,1	0,0	48,0	72,7	34,1	135,2
98,6	1,4	43,4	33,9	13,7	8,8	42,0	33,7	0,000	13,4	8,7	0,000	0,000	1,29	0,000	0,000	0,27	0,36	0,000	0,000	2,4	0,7	1,8	59,5	40,5	0,0	0,0	73,4	69,5	171,6
98,6	1,4	42,6	33,2	9,3	12,9	41,4	33,5	0,000	9,2	12,6	0,000	0,000	1,23	0,000	0,000	0,24	0,34	0,000	0,000	2,0	3,2	2,7	58,4	41,6	0,0	0,0	66,5	65,9	158,5
98,6	1,4	42,5	32,9	7,0	15,4	41,0	33,6	0,000	7,0	14,9	0,000	0,000	1,46	0,000	0,000	0,23	0,35	0,000	0,000	1,8	5,5	4,4	57,6	42,4	0,0	0,0	62,4	63,9	150,7
98,6	1,4	42,3	32,8	5,8	16,1	41,0	33,5	0,000	5,9	15,5	0,000	0,000	1,68	0,000	0,000	0,23	0,35	0,000	0,000	1,1	5,8	4,5	57,3	42,7	0,0	0,0	63,9	66,3	155,2
98,6	1,4	42,1	32,7	4,6	17,8	40,4	33,1	0,000	4,9	16,8	0,000	0,000	2,01	0,000	0,000	0,22	0,35	0,000	0,000	-4,4	6,8	4,5	44,9	34,4	0,0	20,7	62,9	67,1	154,7
98,6	1,4	41,9	32,5	2,2	20,0	40,0	33,0	0,000	2,9	18,4	0,000	0,000	2,33	0,000	0,000	0,21	0,34	0,000	0,000	-31,2	9,8	5,7	29,2	23,3	0,0	47,6	60,0	66,5	150,0

220 °C, 30 bar, 900 ml_N/min, 4,2 ml Katalysatorbett-Volumen, 20 Vol.% CO_x

Kinetik-Messungen: TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Katalysatorbett-Variation: Synthesegas_{ges} = 900 ml_N/min @230 °C

CZZ	FER	Stoffanteil Edukte [Vol.%]				Stoffanteile Produkte [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [kg/(m ³ _{Kat-Bett} ·h)]		
		Gew.%	Gew.%	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ethen	Ethan	H ₂ O	Propen	Propan	DME	MeOH	i-Butan	cis-Buten	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
50,0	50,0	43,4	33,9	13,7	8,8	43,1	33,9	0,000	13,4	8,5	0,000	0,000	0,62	0,000	0,000	0,17	0,07	0,000	0,000	2,8	3,7	3,2	83,5	16,5	0,0	0,0	45,6	12,5	76,0
50,0	50,0	42,6	33,2	9,3	12,9	42,2	33,3	0,000	9,2	12,4	0,000	0,000	0,99	0,000	0,000	0,16	0,08	0,000	0,000	1,1	4,3	3,0	81,0	19,0	0,0	0,0	44,4	14,5	76,3
50,0	50,0	42,5	32,9	7,0	15,4	41,9	33,1	0,000	7,1	14,7	0,000	0,000	1,19	0,000	0,000	0,16	0,08	0,000	0,000	-0,7	5,1	3,3	71,0	18,1	0,0	11,0	44,6	15,8	77,9
50,0	50,0	42,3	32,8	5,8	16,1	41,7	33,0	0,000	6,0	15,5	0,000	0,000	1,31	0,000	0,000	0,16	0,08	0,000	0,000	-1,8	4,7	3,0	62,8	16,6	0,0	20,7	44,5	16,3	78,3
50,0	50,0	42,1	32,7	4,6	17,8	41,6	33,0	0,000	4,9	16,3	0,000	0,000	1,42	0,000	0,000	0,16	0,09	0,000	0,000	-4,5	9,3	6,4	52,0	14,2	0,0	33,9	44,7	17,0	79,1
50,0	50,0	41,9	32,5	2,2	20,0	41,0	32,6	0,000	2,7	18,6	0,000	0,000	1,75	0,000	0,000	0,16	0,09	0,000	0,000	-22,2	7,7	4,7	35,3	10,3	0,0	54,4	45,2	18,3	81,1
81,2	18,8	43,4	33,9	13,7	8,8	42,4	34,1	0,000	13,0	8,7	0,000	0,000	0,70	0,000	0,000	0,36	0,10	0,000	0,000	6,1	2,0	4,5	87,2	12,8	0,0	0,0	96,9	19,7	154,6
81,2	18,8	42,6	33,2	9,3	12,9	41,6	33,7	0,000	8,9	12,5	0,000	0,000	1,27	0,000	0,000	0,32	0,13	0,000	0,000	4,9	4,4	4,6	83,5	16,5	0,0	0,0	88,6	24,3	147,6
81,2	18,8	42,5	32,9	7,0	15,4	41,1	33,4	0,000	7,0	14,8	0,000	0,000	1,67	0,000	0,000	0,30	0,14	0,000	0,000	1,8	5,8	4,6	81,5	18,5	0,0	0,0	83,7	26,5	142,9
81,2	18,8	42,3	32,8	5,8	16,1	41,0	33,4	0,000	5,9	15,5	0,000	0,000	1,87	0,000	0,000	0,29	0,14	0,000	0,000	-0,2	5,8	4,2	78,9	19,3	0,0	1,9	80,9	27,5	139,9
81,2	18,8	42,1	32,7	4,6	17,8	40,6	33,2	0,000	4,9	16,1	0,000	0,000	2,15	0,000	0,000	0,28	0,15	0,000	0,000	-5,3	10,9	7,5	58,6	15,4	0,0	26,0	78,6	28,7	138,0
81,2	18,8	41,9	32,5	2,2	20,0	40,1	33,0	0,000	3,1	18,3	0,000	0,000	2,36	0,000	0,000	0,27	0,16	0,000	0,000	-36,2	10,0	5,4	35,5	10,8	0,0	53,8	74,9	31,6	135,7
89,5	10,5	43,4	33,9	13,7	8,8	42,3	34,2	0,000	12,8	8,8	0,000	0,000	0,70	0,000	0,000	0,42	0,12	0,000	0,000	7,8	1,5	5,3	87,2	12,8	0,0	0,0	114,2	23,4	182,2
89,5	10,5	42,6	33,2	9,3	12,9	41,4	33,6	0,000	8,8	12,5	0,000	0,000	1,31	0,000	0,000	0,36	0,15	0,000	0,000	6,2	4,1	5,0	83,4	16,6	0,0	0,0	100,3	27,8	167,2
89,5	10,5	42,5	32,9	7,0	15,4	41,1	33,5	0,000	6,9	14,8	0,000	0,000	1,70	0,000	0,000	0,34	0,16	0,000	0,000	3,6	6,0	5,2	80,9	19,1	0,0	0,0	93,4	30,6	160,5
89,5	10,5	42,3	32,8	5,8	16,1	40,8	33,4	0,000	5,9	15,4	0,000	0,000	1,96	0,000	0,000	0,32	0,17	0,000	0,000	0,9	5,9	4,6	79,7	20,3	0,0	0,0	89,9	31,9	156,8
89,5	10,5	42,1	32,7	4,6	17,8	40,6	33,3	0,000	4,9	16,1	0,000	0,000	2,23	0,000	0,000	0,31	0,17	0,000	0,000	-4,2	11,3	8,1	62,8	17,3	0,0	19,9	86,5	33,1	153,4
89,5	10,5	41,9	32,5	2,2	20,0	39,9	33,0	0,000	3,1	18,3	0,000	0,000	2,71	0,000	0,000	0,29	0,18	0,000	0,000	-38,2	10,2	5,4	35,8	11,3	0,0	52,8	81,1	35,7	148,5
95,0	5,0	43,4	33,9	13,7	8,8	42,0	34,3	0,000	12,6	8,8	0,000	0,000	0,74	0,000	0,000	0,49	0,18	0,000	0,000	9,3	0,6	5,9	84,6	15,4	0,0	0,0	132,0	33,3	217,0
95,0	5,0	42,6	33,2	9,3	12,9	40,9	33,4	0,000	8,7	12,6	0,000	0,000	1,41	0,000	0,000	0,41	0,19	0,000	0,000	7,1	3,2	4,8	81,1	18,9	0,0	0,0	113,9	36,8	195,2
95,0	5,0	42,5	32,9	7,0	15,4	40,9	33,5	0,000	6,8	14,8	0,000	0,000	1,78	0,000	0,000	0,38	0,20	0,000	0,000	5,0	5,8	5,5	79,0	21,0	0,0	0,0	104,0	38,4	183,1
95,0	5,0	42,3	32,8	5,8	16,1	40,6	33,4	0,000	5,8	15,4	0,000	0,000	2,08	0,000	0,000	0,36	0,20	0,000	0,000	2,1	5,8	4,8	77,9	22,1	0,0	0,0	99,8	39,5	178,3
95,0	5,0	42,1	32,7	4,6	17,8	40,3	33,2	0,000	4,9	16,1	0,000	0,000	2,32	0,000	0,000	0,34	0,21	0,000	0,000	-3,7	11,1	8,0	64,1	19,5	0,0	16,4	95,6	40,5	173,4
95,0	5,0	41,9	32,5	2,2	20,0	39,7	33,1	0,000	3,1	18,3	0,000	0,000	2,42	0,000	0,000	0,31	0,22	0,000	0,000	-39,9	10,5	5,5	36,1	12,4	0,0	51,5	87,5	42,0	163,7
98,6	1,4	43,4	33,9	13,7	8,8	41,7	34,4	0,000	12,5	8,8	0,000	0,000	0,74	0,000	0,000	0,44	0,50	0,000	0,000	10,4	1,0	6,7	63,9	36,1	0,0	0,0	118,6	93,0	258,0
98,6	1,4	42,6	33,2	9,3	12,9	40,9	33,7	0,000	8,6	12,6	0,000	0,000	1,38	0,000	0,000	0,36	0,43	0,000	0,000	8,8	4,1	6,0	62,5	37,5	0,0	0,0	99,3	82,9	221,0
98,6	1,4	42,5	32,9	7,0	15,4	40,7	33,6	0,000	6,7	14,8	0,000	0,000	1,80	0,000	0,000	0,33	0,41	0,000	0,000	5,9	6,1	6,0	61,4	38,6	0,0	0,0	90,3	78,8	204,5
98,6	1,4	42,3	32,8	5,8	16,1	40,4	33,4	0,000	5,8	15,5	0,000	0,000	2,10	0,000	0,000	0,31	0,40	0,000	0,000	2,7	6,0	5,1	60,8	39,2	0,0	0,0	86,0	77,2	196,8
98,6	1,4	42,1	32,7	4,6	17,8	40,0	33,2	0,000	4,9	16,1	0,000	0,000	2,30	0,000	0,000	0,30	0,39	0,000	0,000	-3,4	11,3	8,2	51,9	34,1	0,0	14,0	82,4	75,3	189,9
98,6	1,4	41,9	32,5	2,2	20,0	39,6	33,2	0,000	3,2	18,3	0,000	0,000	2,45	0,000	0,000	0,27	0,37	0,000	0,000	-42,9	10,6	5,3	28,5	19,7	0,0	51,8	74,0	71,1	174,0

230 °C, 30 bar, 900 ml_N/min, 4,2 ml Katalysatorbett-Volumen, 20 Vol.% CO_x

Kinetik-Messungen: TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 Katalysatorbett-Variation: Synthesegas_{ges} = 900 ml_N/min @240 °C

CZZ	FER	Stoffanteil Edukte [Vol.%]				Stoffanteile Produkte [Vol.%]														Umsatz [%]			Selektivität [%]				Produktivität [kg/(m ³ _{kat} -Bet ^t -h)]		
		Gew.%	Gew.%	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ethen	Ethan	H ₂ O	Propen	Propan	DME	MeOH	i-Butan	cis-Buten	CO	CO ₂	CO _x	DME	MeOH	CO ₂	CO	DME
50,0	50,0	43,4	33,9	13,7	8,8	42,6	33,8	0,000	13,3	8,5	0,000	0,000	0,75	0,000	0,000	0,22	0,08	0,000	0,000	3,4	2,9	3,2	84,5	15,5	0,0	0,0	59,4	15,1	97,7
50,0	50,0	42,6	33,2	9,3	12,9	41,9	33,3	0,000	9,2	12,3	0,000	0,000	1,21	0,000	0,000	0,19	0,09	0,000	0,000	1,4	4,7	3,3	80,4	19,6	0,0	0,0	52,3	17,8	90,5
50,0	50,0	42,5	32,9	7,0	15,4	41,3	32,9	0,000	7,1	14,6	0,000	0,000	1,55	0,000	0,000	0,19	0,10	0,000	0,000	-1,8	5,5	3,3	62,3	16,9	0,0	20,9	52,0	19,6	91,9
50,0	50,0	42,3	32,8	5,8	16,1	41,4	33,0	0,000	6,1	15,3	0,000	0,000	1,67	0,000	0,000	0,18	0,10	0,000	0,000	-3,4	5,7	3,3	54,7	15,5	0,0	29,8	51,3	20,3	91,7
50,0	50,0	42,1	32,7	4,6	17,8	41,2	33,0	0,000	5,0	16,0	0,000	0,000	1,86	0,000	0,000	0,18	0,11	0,000	0,000	-7,7	10,8	7,0	43,7	13,0	0,0	43,2	50,8	21,1	91,8
50,0	50,0	41,9	32,5	2,2	20,0	40,7	32,7	0,000	3,0	18,3	0,000	0,000	2,36	0,000	0,000	0,18	0,12	0,000	0,000	-34,0	9,3	5,0	28,8	9,6	0,0	61,6	49,9	23,0	92,4
81,2	18,8	43,4	33,9	13,7	8,8	41,8	34,2	0,000	12,6	8,9	0,000	0,000	0,84	0,000	0,000	0,50	0,14	0,000	0,000	9,3	0,2	5,7	88,1	11,9	0,0	0,0	136,4	25,7	215,4
81,2	18,8	42,6	33,2	9,3	12,9	41,0	33,7	0,000	8,6	12,5	0,000	0,000	1,51	0,000	0,000	0,44	0,17	0,000	0,000	8,1	4,2	5,9	83,9	16,1	0,0	0,0	119,6	31,9	198,3
81,2	18,8	42,5	32,9	7,0	15,4	40,4	33,4	0,000	6,8	14,7	0,000	0,000	2,04	0,000	0,000	0,39	0,18	0,000	0,000	4,1	5,9	5,3	81,3	18,7	0,0	0,0	109,5	34,9	187,2
81,2	18,8	42,3	32,8	5,8	16,1	40,3	33,4	0,000	5,9	15,4	0,000	0,000	2,28	0,000	0,000	0,37	0,19	0,000	0,000	0,8	6,3	4,9	80,0	20,0	0,0	0,0	103,6	36,1	180,3
81,2	18,8	42,1	32,7	4,6	17,8	40,0	33,2	0,000	5,0	16,0	0,000	0,000	2,57	0,000	0,000	0,35	0,19	0,000	0,000	-6,1	11,8	8,1	59,7	16,3	0,0	24,0	98,4	37,3	174,2
81,2	18,8	41,9	32,5	2,2	20,0	39,8	33,4	0,000	3,4	18,0	0,000	0,000	2,33	0,000	0,000	0,32	0,20	0,000	0,000	-48,3	12,4	6,4	32,9	10,5	0,0	56,6	87,8	39,0	161,1
89,5	10,5	43,4	33,9	13,7	8,8	41,8	34,3	0,000	12,3	9,0	0,000	0,000	0,83	0,000	0,000	0,60	0,17	0,000	0,000	11,6	-0,6	6,9	84,5	11,7	3,8	0,0	161,6	31,1	255,8
89,5	10,5	42,6	33,2	9,3	12,9	41,0	33,7	0,000	8,5	12,6	0,000	0,000	1,53	0,000	0,000	0,49	0,19	0,000	0,000	10,3	3,8	6,5	83,8	16,2	0,0	0,0	134,2	36,2	222,8
89,5	10,5	42,5	32,9	7,0	15,4	40,7	33,7	0,000	6,6	14,8	0,000	0,000	1,97	0,000	0,000	0,44	0,20	0,000	0,000	7,1	6,5	6,7	81,2	18,8	0,0	0,0	120,2	38,8	206,0
89,5	10,5	42,3	32,8	5,8	16,1	40,4	33,4	0,000	5,7	15,4	0,000	0,000	2,33	0,000	0,000	0,41	0,21	0,000	0,000	3,2	6,5	5,6	79,7	20,3	0,0	0,0	113,7	40,3	198,4
89,5	10,5	42,1	32,7	4,6	17,8	40,1	33,4	0,000	4,9	16,0	0,000	0,000	2,44	0,000	0,000	0,39	0,21	0,000	0,000	-3,6	12,3	9,0	66,8	18,6	0,0	14,6	107,0	41,4	190,3
89,5	10,5	41,9	32,5	2,2	20,0	39,7	33,3	0,000	3,3	18,0	0,000	0,000	2,45	0,000	0,000	0,34	0,22	0,000	0,000	-48,1	12,5	6,5	34,2	11,2	0,0	54,6	94,5	43,2	174,6
95,0	5,0	43,4	33,9	13,7	8,8	41,7	34,6	0,000	12,0	9,1	0,000	0,000	0,84	0,000	0,000	0,71	0,23	0,000	0,000	14,8	-0,9	8,7	81,9	13,4	4,7	0,0	189,9	43,2	307,3
95,0	5,0	42,6	33,2	9,3	12,9	40,8	33,9	0,000	8,3	12,7	0,000	0,000	1,55	0,000	0,000	0,56	0,24	0,000	0,000	12,9	3,8	7,6	82,1	17,9	0,0	0,0	153,1	46,4	259,3
95,0	5,0	42,5	32,9	7,0	15,4	40,4	33,7	0,000	6,5	14,8	0,000	0,000	2,10	0,000	0,000	0,49	0,25	0,000	0,000	9,3	6,1	7,1	79,6	20,4	0,0	0,0	135,6	48,2	236,8
95,0	5,0	42,3	32,8	5,8	16,1	40,2	33,6	0,000	5,6	15,4	0,000	0,000	2,32	0,000	0,000	0,46	0,25	0,000	0,000	5,6	6,6	6,3	78,3	21,7	0,0	0,0	126,4	48,8	224,6
95,0	5,0	42,1	32,7	4,6	17,8	40,0	33,5	0,000	4,8	16,0	0,000	0,000	2,52	0,000	0,000	0,43	0,26	0,000	0,000	-1,8	12,3	9,4	71,6	21,4	0,0	7,0	117,9	49,1	213,2
95,0	5,0	41,9	32,5	2,2	20,0	39,5	33,5	0,000	3,4	18,0	0,000	0,000	2,77	0,000	0,000	0,37	0,26	0,000	0,000	-48,2	12,8	6,8	35,3	12,4	0,0	52,3	101,9	49,7	191,5
98,6	1,4	43,4	33,9	13,7	8,8	41,2	34,7	0,000	11,8	9,1	0,000	0,000	1,02	0,000	0,000	0,66	0,63	0,000	0,000	16,1	-0,7	9,5	65,3	31,5	3,1	0,0	175,2	117,5	361,1
98,6	1,4	42,6	33,2	9,3	12,9	40,6	34,0	0,000	8,2	12,6	0,000	0,000	1,56	0,000	0,000	0,49	0,51	0,000	0,000	13,7	4,3	8,2	65,8	34,2	0,0	0,0	134,1	97,0	283,6
98,6	1,4	42,5	32,9	7,0	15,4	40,1	33,7	0,000	6,5	14,8	0,000	0,000	2,10	0,000	0,000	0,43	0,47	0,000	0,000	9,6	6,4	7,4	64,4	35,6	0,0	0,0	117,3	90,3	253,5
98,6	1,4	42,3	32,8	5,8	16,1	40,0	33,6	0,000	5,6	15,4	0,000	0,000	2,40	0,000	0,000	0,40	0,45	0,000	0,000	5,9	7,0	6,7	63,7	36,3	0,0	0,0	108,9	86,4	237,9
98,6	1,4	42,1	32,7	4,6	17,8	39,7	33,4	0,000	4,8	16,0	0,000	0,000	2,63	0,000	0,000	0,37	0,43	0,000	0,000	-2,7	11,9	8,9	56,9	33,3	0,0	9,8	101,6	82,7	224,1
98,6	1,4	41,9	32,5	2,2	20,0	39,5	33,5	0,000	3,4	18,0	0,000	0,000	2,37	0,000	0,000	0,31	0,39	0,000	0,000	-50,8	12,9	6,5	28,9	17,9	0,0	53,3	86,3	74,4	194,4

240 °C, 30 bar, 900 ml_N/min, 4,2 ml Katalysatorbett-Volumen, 20 Vol.% CO_x

8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Szenario zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien und des Strombedarfs (insgesamt und ohne E-Mobilität) in Deutschland. Adaptiert von Luca de Tena und Pregger ⁵	3
Abb. 2: Gravimetrische und volumetrische Energiedichte verschiedener Kraftstoffe und Li-Ionen-Batterien im Vergleich ¹¹⁻¹³ , adaptiert von Dieterich et al. ¹⁰ mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry (^a bei 10 bar, ^b für -160 °C).	4
Abb. 3: Untersuchungen von Arena et al. ⁵⁸ zum Einfluss des Cu/Zn Verhältnisses auf BET-Oberfläche und massenspezifisches Porenvolumen (a), sowie zur Korrelation von massenspezifischer Cu- und BET-Oberfläche (b). Mit Genehmigung von Elsevier.	11
Abb. 4: Einfluss von oxidierender und reduzierender Synthesegas-Atmosphäre auf die Zn ⁰ /ZnO-Verteilung in einem Cu/ZnO-Katalysator. Adaptiert von Grunwaldt et al. ³⁵ , mit Genehmigung von Elsevier.	11
Abb. 5: Modellierung und Messungen der Zn-Bedeckungen an Cu-Nanopartikeln in einem CZA-Katalysator. Zn-Bedeckung über H ₂ -TPD ermittelte (Punkte) im Vergleich zu den theoretisch vorhergesagten Werten bei 220 °C (gestrichelte Linie) und 280 °C (durchgezogene Linie). Adaptiert von Kuld et al. ³⁸	12
Abb. 6: Untersuchungen zum Deaktivierungsverhalten von Co-gefällten CZA, CZ und CA Katalysatoren bei 1 bar, 200 °C Start-Temperatur und jeweils 50 °C Temperaturerhöhung (Punkte) im Zyklus von 8 h nach 75 h ToS Einlaufzeit. Adaptiert von Kurtz et al. ⁷⁵	13
Abb. 7: Untersuchungen zur initialen Aktivität (a) und Stabilität nach N ₂ -Feed bei 400 °C für 5 h (b) von Co-gefällten CZA-Katalysatoren mit unterschiedlichen Cu/Zn/Al-Zusammensetzungen bei 50 bar, 230 °C, 10.000 h ⁻¹ und H ₂ /CO/CO ₂ /N ₂ = 65/14/4/17). Adaptiert von Xiao et al. ⁷⁶	14
Abb. 8: Untersuchungen von Sun et al. ⁷⁸ zur Entwicklung der Cu-Oberfläche und der entsprechenden normalisierten MeOH-Aktivität über 24,4 h ToS mittels Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysator unter differentiellen Bedingungen und einem CO/H ₂ -Synthesegas von 20/80. Mit Genehmigung von American Chemical Society.	15
Abb. 9: Untersuchungen zur Entwicklung der Cu-Oberfläche (links) und der entsprechenden CO _x -Umsetzung (rechts) über 1600 h ToS mittels Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren unter 220, 250 und 280 °C in CO-reichem Synthesegas CO/CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 13,5/3,5/73,5/9,5 bei 60 bar. Adaptiert von Ficht et al. ⁸¹ mit Genehmigung von Elsevier.	15
Abb. 10: Untersuchungen von Lunkenbein et al. ⁹³ zur ZnO-Mobilität auf Cu-Nanopartikeln: TEM-Bilder eines Cu-Nanopartikels (CZA) nach a) 0 d ToS und b) 148 d ToS bei 60 bar, 230 °C, CO ₂ /CO/H ₂ /Inert = 8/6/59/27. Mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH.	17
Abb. 11: Thermodynamische GGW-Umsätze von CO in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für die MeOH- und direkte DME-Synthese aus CO/H ₂ = 2/1. Adaptiert von Banivaheb et al. ⁹⁶ mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH.	19
Abb. 12: Vergleich des Temperatureinflusses auf den CO ₂ -GGW-Umsatz zwischen der MeOH- und direkten DME-Synthese für unterschiedliche CO ₂ /CO _x -Verhältnisse bei 30 bar, H ₂ /CO _x = 3. Adaptiert von Ateka et al. ⁹⁷ mit Genehmigung von Elsevier.	20
Abb. 13: Thermodynamische Untersuchungen zur Temperatur- und Druck-Abhängigkeit des CO ₂ -Umsatzes innerhalb der direkten DME-Synthese (H ₂ /CO ₂ = 3/1). Adaptiert von Ahmad et al. ⁹⁸ mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH.	21
Abb. 14: Thermodynamische Untersuchungen zur Temperatur- und Druck-Abhängigkeit der DME- und MeOH-Selektivität innerhalb der direkten DME-Synthese (H ₂ /CO ₂ = 3/1). Adaptiert von Ahmad et al. ⁹⁸ mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH.	22
Abb. 15: Untersuchungen zur Si/Al Variation in kom. H-ZSM-5 Zeolithen: Links: Säurestärke der H-ZSM-5 Zeolithe mittels NH ₃ -TPD Messung, Rechts: Entsprechende DME-Ausbeuten durch MeOH-	

Dehydratisierung mittels Si/Al-Variation bei ansteigender Reaktionstemperatur. Adaptiert von Aboul-Fotouh et al. ¹²⁵ mit Genehmigung von Elsevier.	24
Abb. 16: Untersuchungen zur initialen MeOH-Dehydratisierungsrate in Abhängigkeit der Dichte starker Brønsted-Säurestellen bei 260 °C, 1 bar, MeOH:N ₂ = 20:80 mol:mol, V _{ges} = 150 ml/min. Adaptiert von García-Trenco et al. ¹³⁰ mit Genehmigung von Elsevier.	25
Abb. 17: Untersuchung zu ZSM-Katalysatoren in der MeOH-Umsetzung zu KW, Oxygenaten und Wasser unter zunehmender Reaktionstemperatur, bei 1 bar und 0,6 - 0,7 h ⁻¹ . Adaptiert von Chang und Silvestri ¹³⁶ mit Genehmigung von Elsevier.	26
Abb. 18: Untersuchungen zur Nebenprodukt-Bildung bei der MeOH-Dehydratisierung über Si/Al Variation in H-ZSM-5 Zeolithen, bei 300 °C, 16 bar und 26,5 h ⁻¹ . Adaptiert von Hassanpour et al. ¹⁴⁷ mit Genehmigung von American Chemical Society.	27
Abb. 19: a) Untersuchungen von Gao et al. ¹⁴⁹ zum Zusammenhang von Koks-Bildung und Si/Al-Verhältnis in H-ZSM-5-Zeolithen, b): Untersuchungen von García-Trenco et al. ¹⁵⁰ zum Aktivitätsverlust in der MeOH-Dehydratisierung in Abhängigkeit des gemessenen Koks-Anteils für verschiedene Zeolith-Typen (Strukturen) und Zeolith-Modifikationen. Adaptiert von Gao et al. ¹⁴⁹ und García-Trenco et al. ¹⁵⁰ mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry (Gao et al.) und Elsevier (García-Trenco et al.).	28
Abb. 20: Untersuchungen zum Einfluss der Zeolith-Struktur im Hinblick auf Langzeitstabilität innerhalb der indirekten DME-Synthese bei 260 °C, 1 bar, MeOH:N ₂ = 20:80 mol:mol. Und V _{in,ges} = 75 - 150 ml/min. Adaptiert von García-Trenco et al. ¹⁵⁰ mit Genehmigung von Elsevier.	29
Abb. 21: Labor-Versuchsanlage: Single-Pass PFR mit MFC-Gas-Dosier-System, vier axialen unabhängigen Heizzonen, GC und FTIR Analytik (R&I links, Bild des isolierten Reaktors rechts). ⁵⁶	39
Abb. 22: Schematische Messprozedur unter Temperatur, GHSV und CO ₂ /CO _x -Variation mit zyklischer Referenzpunkt-Messung für Katalysator-Screenings und Langzeit-Untersuchungen des CZZ/FER 20 Systems.	43
Abb. 23: MURSS-2 Frontal-Ansicht mit geöffneten Vermiculite-Isolierung der Reaktoren.	45
Abb. 24: Vereinfachtes R&I der Anlage MURSS-2.	46
Abb. 25: Inlet- und Outlet-Anbindung eines MURSS-2-Reaktorrohrs mit Dichtungsringen und axialem konzentrischen Hüllrohr zur Messung von Temperaturprofilen.	48
Abb. 26: MURSS-2: Kapillare im eingebauten Zustand innerhalb der Vorrichtung (Links mit Abdeckung zur Fixierung der Kapillare, rechts ohne Abdeckung).	49
Abb. 27: Axiale Reaktortemperatur der Reaktoren 1 - 6 für die Solltemperatur 220 °C bei 30 bar unter N ₂ -Volumenstrom von 0,7 I _N /(min-Reaktor).	51
Abb. 28: Fluktuation der GHSV für die Reaktoren 1 - 6, innerhalb einer ToS von 190 min, bei 30 bar und einer Soll-GHSV von 14 I _N /(g·h).	56
Abb. 29: Experimentelle Bestimmung der MeOH-Sensitivität durch Variation der GHSV bei 220 °C, CO ₂ /CO _x = 0,2 und 30 bar.	56
Abb. 30: Reduktionsprogramm, CZZ/FER-Bettvariations-Reihe bei konstant 2 bar (relativ).	58
Abb. 31: Schematische Messprozedur bei den CZZ/FER-Bettvariation-Kinetik-Messungen mit zyklischer Statik-Punkt Messung, Druck konstant bei 30 bar.	61
Abb. 32: Gesamt-MeOH-Produktivität für CZZ 33, CZZ 41, CZZ 50, CZZ 51, CZZ 53, CZZ-TVT-1.2, CZZ-TVT-2.1, CZZ-TVT-3.1, CZZ-TVT-4.1, CZZ 43 und kommerziellen (kom.) CZA, physikalisch gemischt im Verhältnis von 50:50 Gew.% mit H-FER 20, in Abhängigkeit der spezifischen Cu-Oberfläche für drei unterschiedliche Synthesemethoden: HKF (Kreise), KF (Dreiecke) und FSP (Viereck) unter Variation des CO ₂ /CO _x Inlet-Verhältnisses bei 50 bar, 250 °C und 36 I _N /(g·h).	67
Abb. 33: Lineare Anpassung (R ²) der Gesamt-MeOH-Produktivität in Abhängigkeit der spezifischen Cu-Oberfläche aus Abb. 32 unter Variation der CO ₂ /CO _x -Verhältnisse bei 50 bar, 250 °C und 36 I _N /(g·h).	69

Abb. 34: CO _x -Umsatz für CZZ-TVT-1.2, CZZ53, CZZ-TVT-2.1, CZA _{kom} , CZZ43, CZZ-TVT-3.1 und CZZ-TVT-4.1 unter Variation des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses bei 230 °C, 50 bar und 36 l _N /(g·h), MeOH-Katalysatoren sind jeweils im Verhältnis von 50:50 Gew.% mit H-FER 20 physikalisch gemischt.	71
Abb. 35: Normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität im ToS-Verlauf am jeweiligen Referenzpunkt (Punkte): CO ₂ /CO _x = 0,8, 230 °C, 50 bar und 18 l _N /(g·h) unter Temperatur und CO ₂ /CO _x -Variation (Pfeile) zwischen den Ref-Punkten für die MeOH-Katalysatoren: CZZ-TVT-2.1, CZZ-TVT-1.2, CZZ-TVT-3.1, CZZ53, CZZ41, CZZ-TVT-4.1 und CZA _{kom} jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20, bei 50 bar.....	73
Abb. 36: Deaktivierungsgradient der normalisierten Gesamt-MeOH-Produktivität vs. ToS (Abb. 35) in Abhängigkeit des jeweiligen Zr- bzw. Al-Anteil in Gew.% - für: CZZ-TVT-2.1, CZZ-TVT-3.1, CZZ53, CZZ41, CZZ-TVT-4.1 und CZA _{kom} jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20, bei CO ₂ /CO _x = 0,8, 230 °C, 50 bar und 18 l _N /(g·h).....	74
Abb. 37: Einfluss des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses auf die direkte DME-Synthese mit CZA _{kom} -Katalysator (blau) und CZZ-Katalysator (schwarz) im Hinblick auf DME-Selektivität (Linien) und CO _x -Umsatz (Balken) bei 250 °C, 50 bar und einer GHSV von 36 l _N /(g·h), physikalisch gemischt mit FER (50:50 Gew.%) und 15 Vol.% CO _x	76
Abb. 38: Einfluss des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses auf die direkte DME-Synthese mit CZA _{kom} -Katalysator (blau) und CZZ-Katalysator (schwarz) im Hinblick auf die DME-Produktivität bei 230 °C und 250 °C, 50 bar und einer GHSV von 36 l _N /(g·h), physikalisch gemischt mit FER (50:50 Gew.%) und 15 Vol.% CO _x	77
Abb. 39: Temperatur- und CO ₂ /CO _x -Einfluss auf die Selektivitäten zu MeOH, DME, CO und CO ₂ bei 18 l _N /(g·h), 50 bar, CZZ/FER 50:50 Gew.% und 15 Vol.% CO _x mit CZZ/FER.	79
Abb. 40: Normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität (blau) und DME-Selektivität (rot) am Referenzpunkt: CO ₂ /CO _x = 0,8, 15 Vol.% CO _x , 230 °C, 50 bar, CZZ/H-FER 20 50:50 Gew.% unter statischen Reaktionsbedingungen in den ersten 200 h ToS (36 l _N /(g·h) 0 - 100 h und 18 l _N /(g·h) 100 - 200 h), gefolgt von dynamischer Parameter-Variation zwischen 200 h – 559 h ToS mit wiederkehrender Referenzpunktmessung.	81
Abb. 41: Ethan- und Methan-Produktivität in der MeOH-Synthese für CZA _{kom} unter Temperatur-Variation bei 50 bar, 36 l _N /(g·h) und CO ₂ /CO _x = 0,0 (links) bzw. CO ₂ /CO _x = 0,07 (rechts) mit 15 Vol.% CO _x	83
Abb. 42: Ethan- und Methan-Produktivität in der MeOH-Synthese über TVT-CZZ-16112020 unter Temperatur-Variation bei 50 bar, 18 l _N /(g·h) und CO ₂ /CO _x = 0,0 (a) bzw. CO ₂ /CO _x = 0,07 (b) mit 15 Vol.% CO _x . Keine Messungen über 230 °C (b) aufgrund von verstärkt auftretenden Kondensationseffekten.	83
Abb. 43: MeOH-Produktivität in der MeOH-Synthese über CZA _{kom} (a) und CZZ (b) unter Temperatur-Variation bei 50 bar, CO ₂ /CO _x = 0,0, 36 l _N /(g·h) (a) bzw. 18 l _N /(g·h) (b) mit 15 Vol.% CO _x	84
Abb. 44: DME- und MeOH-Selektivität unter Variation des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ-Al ₂ O ₃ bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO _x und 36 l _N /(g·h), a) Kohlenstoff-Selektivität b) Oxygenat/KW-Selektivität.	87
Abb. 45: Wasser-Produktivität aus der MeOH-Dehydratisierungs und rWGS-Reaktion (a) und die entsprechende Gesamt-Wasser-Produktivität (b) für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ-Al ₂ O ₃ unter Variation des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO _x und 36 l _N /(g·h).....	90
Abb. 46: CO _x -Umsatz unter Variation des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ-Al ₂ O ₃ bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO _x und 36 l _N /(g·h).....	91

Abb. 47: DME- und MeOH Produktivität unter Variation des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ-Al ₂ O ₃ bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO _x und 36 I _N /(g·h).....	92
Abb. 48: Zeitlicher Verlauf der Gesamt-MeOH-Produktivität für CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit Dehydratisierungskomponente: H-FER 20, H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90 und γ-Al ₂ O ₃ am Referenzpunkt: 230 °C, 50 bar, 18 I _N /(g·h), CO ₂ /CO _x = 0,8 und 15 Vol.% CO _x	93
Abb. 49: KW-Bildung in der direkten DME-Synthese mit CZZ-TVT-4.1 jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit γ-Al ₂ O ₃ , H-MFI 400, H-MFI 240 und H-MFI 90 für CO ₂ /CO _x = 0,0 (a) bzw. 0,2 (b) bei 50 bar, 250 °C, 15 Vol.% CO _x und 36 I _N /(g·h).....	95
Abb. 50: Ethan und Methan-Produktivität in der direkten DME-Synthese in Abhängigkeit des CO ₂ /CO _x -Verhältnisses für CZZ-TVT-3.1, CZZ-TVT-2.1, CZZ53 und CZA _{kom} jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20 bei 50 bar, 250 °C, 36 I _N /(g·h) und 15 Vol.% CO _x	97
Abb. 51: Ethan und Methan-Produktivität in der direkten DME-Synthese in Abhängigkeit von Temperatur und CO ₂ /CO _x -Verhältnis: CO ₂ /CO _x = 0,0 (a), 0,2 (b), 0,47 (c) und 0,8 (d) für CZZ-TVT-3.1, CZZ-TVT-2.1, CZZ53 und CZA _{kom} jeweils 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20 bei 50 bar, 210 - 250 °C, 36 I _N /(g·h) und 15 Vol.% CO _x	98
Abb. 52: Ethan- und Methan-Selektivität in der direkten DME-Synthese (Ethan: a, Methan: b) in Abhängigkeit von GHSV und CO ₂ /CO _x -Verhältnis für CZZ-TVT-2.1, 50:50 Gew.% physikalisch gemischt mit H-FER 20 bei 50 bar, 250 °C, 36 I _N /(g·h) und 15 Vol.% CO _x	99
Abb. 53: Paritätsdiagramme von CO, CO ₂ , H ₂ , MeOH, DME und H ₂ O, in denen die simulierten Produktkonzentrationen der 240 Betriebspunkte mit den experimentell ermittelten Produktkonzentrationen verglichen werden.	103
Abb. 54: Vergleich der experimentellen DME-Produktivität für Reaktor 1 - 5 während der Einlaufzeit (Punkte) mit der DME-Produktivität, erzielt im modell-optimierten CZZ/FER-Volumenverhältnis von 91,5/8,5 (nicht gerahmte Punkte) bei CO ₂ /CO _x = 0,9, 30 bar, 2,78 s ⁻¹ und drei verschiedenen Temperaturen 220 - 240 °C mit 20 Vol.% CO _x	104
Abb. 55: Vergleich der experimentellen DME- (gerahmte Punkte) und MeOH-Produktivität (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, 2,78 s ⁻¹ , 210 – 240 °C und vier CO ₂ /CO _x -Verhältnissen von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% CO _x	105
Abb. 56: Vergleich der experimentellen CO ₂ - (gerahmte Punkte) und CO-Umsätze (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, 2,78 s ⁻¹ , 210 – 240 °C und vier CO ₂ /CO _x -Verhältnissen von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% CO _x	107
Abb. 57: Vergleich der experimentellen DME- (gerahmte Punkte) und MeOH-Selektivität (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, 2,78 s ⁻¹ , 210 - 240 °C und vier CO ₂ /CO _x -Verhältnissen von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% CO _x	109
Abb. 58: Simulierte Wasser-Selektivität bei 30 bar, 2,78 s ⁻¹ , 210 - 240 °C, , für CO ₂ /CO _x -Verhältnisse von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d) mit 20 Vol.% CO _x	111
Abb. 59: Kontur-Plots des optimalen FER-Anteils ζ _{FER} im Hinblick auf maximale DME-Produktivität unter Temperatur- und GHSV-Variation bei 30 bar, für CO ₂ /CO _x -Verhältnisse von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9 (d).	112
Abb. 60: Kontur-Plots des optimalen FER-Anteils ζ _{FER} im Hinblick auf maximale DME-Produktivität unter Temperatur- und GHSV-Variation bei 30 bar, für CO ₂ /CO _x = 0,6 an einem „High-Performance“-Betriebspunkt ohne N ₂ -Verdünnung und 30 Vol.% CO _x -Anteil bei 60 bar.	113
Abb. 61: Simulierte CO _x -Umsätze unter Variation der GHSV mit jeweils optimiertem CZZ/FER-Katalysatorbett bei 30 bar, 210 - 240 °C für CO ₂ /CO _x -Verhältnisse von 0,6 (a), 0,7 (b), 0,8 (c) und 0,9	

(d) mit 20 Vol.% Gesamt-CO _x im Synthesegas und dem entsprechenden thermodynamischen Gleichgewicht bei 240 °C.....	114
Abb. 62: Simulierte CO _x -Umsätze unter Variation der GHSV mit jeweils optimiertem CZZ/FER-Katalysatorbett bei 60 bar, 210 - 240 °C für ein CO ₂ /CO _x -Verhältnis von 0,6 mit 30 Vol.% Gesamt-CO _x im Synthesegas und dem entsprechenden thermodynamischen Gleichgewicht bei 240 °C.....	115
Abb. 63: Zeitlicher Verlauf der DME-Selektivität für 210, 230, 250 °C, CO ₂ /CO _x : 0,9 bei 3,57 s ⁻¹ , 30 bar, 20 Vol.% CO _x und einem CZZ/FER-Volumenverhältnis von 97/3.	118
Abb. 64: Einfluss von Temperatur, CO ₂ /CO _x -Verhältnis und CZZ/FER-Volumenverhältnis auf die zeitliche Änderung der DME-Selektivität für 210, 230, 250, 270 °C, CO ₂ /CO _x : 0,4, 0,7, 0,9 bei 3,57 s ⁻¹ , 30 bar und 20 Vol.% CO _x	119
Abb. 65: Zeitliche Änderung der DME-Selektivität (DME-Selektivitätsgradient) in Abhängigkeit der Wasser-Produktivität an verschiedenen Statik-Punkten. Die gestrichelte Linie stellt die lineare Trendlinie dar (Formel und Bestimmtheitsmaß siehe Abbildung). Statik-Punkte bei Temperaturen: 210, 230, 250 und 270 °C für CO ₂ /CO _x : 0,4, 0,7 und 0,9, GHSV: 3,57 s ⁻¹ , 30 bar, 20 Vol.% CO _x für CZZ/FER = 90/10.	120
Abb. 66: Einfluss von Temperatur und CO ₂ /CO _x -Verhältnis auf die zeitlichen Gradienten von Gesamt-MeOH-Produktivität (a) bzw. DME-Produktivität (b) zwischen 210 – 270 °C, CO ₂ /CO _x = 0,4 - 0,9 bei 3,57s ⁻¹ , 30 bar und 20 Vol.% CO _x und CZZ/FER = 90/10.	122
Abb. 67: MeOH-Bildung für unterschiedliche Siebfraktionen des CZA _{Kom} MeOH-Katalysators zur Bestimmung von Stofftransporthemmungen bei 250 °C, 30 bar und einer GHSV von 30 l _N /(g·h) bei CO/CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 12/3/40/45 Vol.% (oben) bzw. einer GHSV von 18 l _N /(g·h) bei CO/CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 11,25/3,75/40/45 Vol.% (unten). Blauer Balken stellt Fehlerbereich im Einzelreaktorbetrieb dar.	143
Abb. 68: Axiales Temperaturprofil in Labor-PFR-Reaktor mit CZA _{Kom} /γ-Al ₂ O ₃ (50:50 Gew.%) bei 50 bar, 250 °C, 30 l _N /(g _{CZA} ·h), CO ₂ /CO _x = 0,07 und 15 Vol.% CO _x mit einer Katalysatorbett-Länge von 85 mm (10 - 18,5 cm) bei SiC/CZA _{Kom} -Verdünnung von 10:1 Gew./Gew..	144
Abb. 69: Axiale Temperaturprofile in MURSS-2-Reaktor mit TVT-CZZ-16112020/H-FER 20 (CZZ/FER: 95:5 Gew.%) bei 30 bar, 240 - 270 °C, GHSV = 12,6 l _N /(g _{CZZ} ·h), CO ₂ /CO _x = 0,4 und 20 Vol.% CO _x mit einer Katalysatorbett-Länge von 100 mm (35-45 cm) bei SiC/CZZ-Verdünnung von 11:1 Gew./Gew..	145
Abb. 70: Normalisierte Gesamt-MeOH-Produktivität von CZZ, CZZ-Sm, CZZ-La, CZZ-Y und CZZ-Ce aus der kontinuierlichen Co-Fällung über ToS am Referenzpunkt: 230 °C, 50 bar, CO ₂ /CO _x = 0,4 bei 30 l _N /(g·h), mit Temperatur und CO ₂ /CO _x -Variation zwischen den Referenzpunkten.....	146
Abb. 71: Vergleich der experimentellen DME- (gerahmte Punkte) und MeOH-Produktivität (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien/Punkte) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, 2,78 s ⁻¹ , 210 – 240 °C und CO ₂ /CO _x -Verhältnissen von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) mit 20 Vol.% Gesamt-CO _x im Synthesegas.	147
Abb. 72: Vergleich des experimentellen CO ₂ - (gerahmte Punkte) und CO-Umsatzes (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien/Punkte) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, 2,78 s ⁻¹ , 210 – 240 °C und CO ₂ /CO _x -Verhältnissen von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) 20 Vol.% Gesamt-CO _x im Synthesegas.	147
Abb. 73: Vergleich der experimentellen DME- (gerahmte Punkte) und MeOH-Selektivität (Punkte) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linien/Punkte) für eine Variation des CZZ-Volumenanteils bei 30 bar, 2,78 s ⁻¹ , 210 – 240 °C und CO ₂ /CO _x -Verhältnissen von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) mit 20 Vol.% Gesamt-CO _x im Synthesegas.	148
Abb. 74: Simulierte Wasser-Selektivität bei 30 bar, 2,78 s ⁻¹ , 210 - 240 °C, für CO ₂ /CO _x -Verhältnisse von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) mit 20 Vol.% Gesamt-CO _x im Synthesegas.	148

Abb. 75: Kontur-Plots des optimalen FER-Anteils ζ_{FER} im Hinblick auf maximale DME-Produktivität unter Temperatur- und GHSV-Variation bei 30 bar, für CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,4 (links) und 0,75 (rechts).	149
Abb. 76: Simulierte CO_x -Umsätze unter Variation der GHSV mit jeweils optimiertem CZZ/FER-Katalysatorbett bei 30 bar, 210 - 240 °C für CO_2/CO_x -Verhältnisse von 0,4 (links) und 0,75 (rechts) mit 20 Vol.% Gesamt- CO_x im Synthesegas und dem entsprechenden thermodynamischen Gleichgewicht bei 240 °C.....	149
Abb. 77: DME-Selektivitäts-Verlauf an Statik-Punkten innerhalb einer 10 h Versuchsdauer für CZZ/FER-Volumenverhältnisse von 50/50, 80/20, 90/10 und 97/3: Temperatur 210, 230 ,250 °C und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,4$ bei $3,57\text{s}^{-1}$, 30 bar und 20 Vol.% CO_x	150
Abb. 78: DME-Selektivitäts-Verlauf an Statik-Punkten innerhalb einer 10 h Versuchsdauer für CZZ/FER-Volumenverhältnisse von 50/50, 80/20, 90/10 und 97/3: Temperatur 210, 230 ,250 °C und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,7$ bei $3,57\text{s}^{-1}$, 30 bar und 20 Vol.% CO_x	151
Abb. 79: DME-Selektivitäts-Verlauf an Statik-Punkten innerhalb einer 10 h Versuchsdauer für CZZ/FER-Volumenverhältnisse von 50/50, 80/20, 90/10 und 97/3: Temperatur 210, 230 ,250 °C und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,9$ bei $3,57\text{s}^{-1}$, 30 bar und 20 Vol.% CO_x	152
Abb. 80: Experimentell ermittelte CO_x -Umsätze mit CZZ-TVT-2.1/H-FER 20, 1:1 physikalisch gemischt, unter Temperatur- und CO_2/CO_x -Variation bei 50 bar, $18 \text{ l}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ und 15 Vol.% CO_x sowie die entsprechenden thermodynamischen GGW- CO_x -Umsätze (ASPEN PLUS) für die MeOH- und direkte DME-Synthese.	153
Abb. 81: Experimentell ermittelte CO_x -Umsätze mit TVT-CZZ-16112020/H-FER 20, 1:1 physikalisch gemischt, unter Temperatur- und CO_2/CO_x -Variation bei 50 bar, $18 \text{ l}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ und 15 Vol.% CO_x sowie die entsprechenden thermodynamischen GGW- CO_x -Umsätze (ASPEN PLUS) für die MeOH- und direkte DME-Synthese.....	154
Abb. 82: GGW-Lage von CO und CO_2 -Umsatz innerhalb der direkten DME-Synthese unter CO_2/CO_x -Variation, bei 30 bar für 250 °C und 20 Vol.% CO_x ., brechnet über ASPEN Plus ²¹² (rot) bzw. über die NASA „thermodynamic polynomials database“ ²²⁴ (schwarz).	155
Abb. 83: MURSS-2 Einhausung mit Prozessleitwarte (links) und Gasflaschenschrank für CO und H_2 (rechts).	156
Abb. 84: MURSS-2 – Reaktoren eingebaut mit klappbarer Vermiculite- Ummantelung und Heiz-Messing-Backen.....	156
Abb. 85: R&I der MURSS-2 Anlage (Stand 11/2021).	157
Abb. 86: KW-Bildung auf Cu/ZnO-basierten Katalysatoren mit unterschiedlichem Cu/Zn Verhältnis, 1:1 physikalisch gemischt mit H-FER 20 bei 50 bar, 250 °C, $36 \text{ l}_N/(\text{g}\cdot\text{h})$ und $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0,0$	158

9 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Stoffeigenschaften von Diesel, MeOH und DME. ^{14, 16}	5
Tab. 2: Literaturzusammenfassung zur optimalen Katalysatorbett-Zusammensetzung bei der direkten DME-Synthese.	32
Tab. 3: Übersicht von in-house synthetisierten (TVT & IKFT) und untersuchten MeOH-Katalysatoren mit ausgewählter Charakterisierung unter einheitlichen Testbedingungen von 50 bar, 250 °C, CO ₂ /CO _x = 0,8 und 36 I _N /(g*h), physikalisch gemischt (50:50 Gew.%) mit H-FER 20.	34
Tab. 4: In-house synthetisierter (TVT & IKFT) und in der Katalyse untersuchter CZZ-Katalysator mit ausgewählter Charakterisierung bei 30 bar, 240 °C, CO ₂ /CO _x = 0,7 und 35 I _N /(g*h) nach 182 h ToS, physikalisch gemischt (50:50 Gew.%) mit H-FER 20.	34
Tab. 5: Spezifische BET-Oberfläche und Säure-Eigenschaften von H-MFI 400, H-MFI 240, H-MFI 90, H-FER 20 und γ -Al ₂ O ₃ - Daten für H-FER 20 und γ -Al ₂ O ₃ von Kim et al. ¹⁷⁰ H-MFI Daten von Aboul-Fotouh et al (BET). ¹²⁵ , NH ₃ -TPD Daten für H-MFI 400 von Yu et al. ¹⁷¹ , H-MFI 240 und 90 von Reddy et al. ¹⁷²	35
Tab. 6: Verwendete Gase und deren Reinheit für die Katalysator-Untersuchungen mit der PFR-Laboranlage.	40
Tab. 7: Synthesegas-Zusammensetzung für die Untersuchung des CZZ/FER und CZA/FER-Systems. ...	42
Tab. 8: MURSS-2 Basisdaten.	47
Tab. 9: Mittlere axiale Katalysatorbett-Temperatur (350 - 400 mm) der Reaktoren 1 - 6 für eine Solltemperatur von 220 °C bei 30 bar unter N ₂ -Volumenstrom von 0,7 I _N /(min-Reaktor).	52
Tab. 10: Betriebspunkte innerhalb der Einlaufzeit von 75 h ToS.	58
Tab. 11: Bett-Zusammensetzung der Aktivkomponenten CZZ und H-FER 20 unter konstantem Katalysatorbett-Volumen von 4,2 ml für die Untersuchung zum optimalen CZZ/H-FER 20 Bett-Verhältnis.	59
Tab. 12: Variationsbereich für CO ₂ /CO _x , Temperatur und GHSV innerhalb der Kinetik-Messungen zur Parametrisierung des CZZ/FER-Systems.	60
Tab. 13: Betriebspunkte innerhalb der Statik-Punkt-Messreihe.	61
Tab. 14: Parameter-Fitting innerhalb des Trainingssets.	101
Tab. 15: Statistische Evaluierung des besten Parametersets.	102
Tab. 16: Siebfraktionen für die Untersuchung der Stofftransporthemmung mit CZA _{Kom}	142

10 Nomenklatur

Lateinische Symbole

A	m^2	Fläche
C	mol/l	Konzentration
c	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
D_{ax}	m^2/s	Axialer Dispersionskoeffizient
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
f	bar	Fugazität
h	$^{\circ}C$	Temperaturdifferenz in Finite-Differenzen-Methode
i	-	Stoffspezies
i	-	Betriebspunkt
j	-	Ausgangsmolfraktion
k	$mol/(m^3 \cdot s)$	Geschwindigkeitskoeffizient, Stoßfaktor
K	<i>Abh. von Reaktion</i>	Globale Gleichgewichtskonstante
K	<i>Abh. von Reaktion</i>	Adsorptionskonstanten
L	m	Länge
m	kg	Masse
\tilde{M}	kg/mol	Molmasse
n	-	Reaktionsordnung
N_p	-	Anzahl Datenpunkte
\dot{n}	mol/s	Stoffstrom
p	Pa	Druck
P	$g_{Produkt}/(g_{Kat} \cdot h)$	Produktivität
r	m	Radius
r	mol/s	Reaktionsgeschwindigkeit
R	$J/(mol \cdot K)$	Universelle Gaskonstante
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
S	%	Selektivität
T	$^{\circ}C$	Temperatur
u	-	Fehlergröße
V	m^3	Volumen
\dot{V}	ml/min	Volumenstrom
X	%	Umsatz
y	-	Stoffanteil
Y	%	Ausbeute

Griechische Symbole

Δ	-	Differenz
ζ	-	Katalysatorbett-Volumenanteil
η	Pa·s	Dynamische Viskosität
θ_i	-	Freier Anteil von Stelle i
λ	-	Rohrreibungszahl
π	-	Kreiszahl
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	Abh. von Gr.	Standardabweichung
ϕ_{Zn}	-	Zinkbedeckung auf Katalysatoroberfläche
χ^2	-	Chi-Quadrat Regression

Abkürzungen

AK	Arbeitskreis
BEA	Beta Zeolith
BET	Brunauer-Emmett-Teller (spez. Oberfläche)
BTXE	Aromatische Kohlenwasserstoffe
CCS	Carbon-Capture and Storage
CCU	Carbon-Capture and Usage
CSTR	Continuously stirred Tank reactor (Kont. idealer Rührkessel)
CZA	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃
CZZ	Cu/ZnO/ZrO ₂
DAC	Direct Air Capture
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethylether
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FER	Ferritischer Zeolith
FSP	Flammensprühpyrolyse
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatographie
GGW	Gleichgewicht
GHSV	Gas hourly space velocity (Raumgeschwindigkeit)
H.P.	High-Performance
HKF	Halb-kontinuierliche Co-Fällung
HPA	Feste Heteropolysäure
HT	High temperature

IKFT	Institut für Katalysforschung und -technologie
KF	Kontinuierliche Co-Fällung
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KW	Kohlenwasserstoffe
LPG	Liquified Petroleum Gas (Flüssiggas)
LT	Low temperature
ME	Mean error (Mittlerer Fehler)
MeOH	Methanol
MFC	Mass Flow Controller (Massendurchflussregler)
MOF	Metall-organisches Framework
MSE	Mittlerer quadratischer Fehler
MTET	Materials and Technologies for the Energy Transition
MURSS	Multi Reactor Screening System
N ₂ O-RFC	Reaktive N ₂ O-Frontalchromatographie
PFR	Plug-Flow-Reaktor (Pfropfenstrom-Reaktor)
PtG	Power to Gas
PtL	Power to Liquid
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rWGS	umgekehrte Wasser-Gas-Shift Reaktion
SAPO	Silica-Alumina-Phosphate
SMSI	Strong metal support interactions (starke Metallträger-Wechselwirkungen)
STD	Syngas to DME
TAP	Tomographic Atom Probe (tomographische Atomsonde)
TE	Thermoelement
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOF	Turnover Frequency (Wechselzahl)
ToS	Time on Stream
TPD	Temperatur-programmierten Desorption
TPO	Temperatur-Programmierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TVT	Institut für Thermische Verfahrenstechnik
WGS	Wasser-Gas-Shift-Reaktion
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie