

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Chemie

Lehrstuhl I für Technische Chemie

# Modellierung von Reaktion und Stofftransport in geformten Katalysatoren am Beispiel der Methanolsynthese

Tobias A. Henkel

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. Moniek Tromp

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen  
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Die Dissertation wurde am 08.07.2011 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 28.07.2011 angenommen.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen danke ich für die wissenschaftliche Betreuung, seine stete Unterstützung und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Klaus Köhler danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein großes Dankeschön gilt der Süd-Chemie AG und insbesondere dem Testlabor unter Leitung von Dr. Johannes Klose, welches die Reaktorsysteme für die Durchführung der experimentellen Arbeiten zur Verfügung gestellt hat.

Mein besonderer Dank richtet sich an Dr. Nora Schiefenhövel, die mich in die "Geheimnisse" der Hochdurchsatz-Testung eingeweiht und die diese Arbeit über alle Entwicklungsphasen hinweg begleitet hat. Dr. Wolfgang Seuffert danke ich für seine stete Unterstützung in Fragen der Reaktormodellierung und die Durchsicht des Manuskripts. Manuel Bruns und Sven Hirschinger danke ich dafür, dass sie mich unterstützt und durch alle Höhen und Tiefen dieser Arbeit begleitet haben. Bei Dr. Patrick Kurr bedanke ich mich für seine Diskussionsbereitschaft zum Thema Katalysatorformgebung.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhl I für Technische Chemie, die mir die Integration in den Arbeitskreis leicht gemacht haben.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei meiner Familie, vor allem meiner Mutter, die mein Studium ermöglicht und mich fortwährend unterstützt hat.

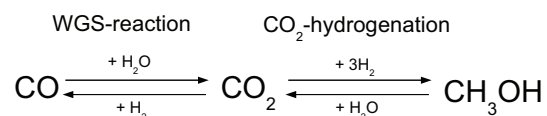
Rosenheim, den 28.12.2010 Tobias Henkel



# Abstract

The performance testing of newly developed catalytic materials is often carried out using small amounts of crushed or powdered catalyst samples. The laboratory reactors used for this task are designed to provide idealized reaction conditions, thus the catalysts can directly be accessed in terms of intrinsic activity and selectivity, i.e. its microkinetics. For industrial application, however, the catalysts are formed into various shapes. Within those formed catalysts additional limitations to the kinetics can be imposed by heat and mass transfer processes. The apparent kinetics resulting from the aforementioned phenomena is the key issue for a process integrated catalyst development. In this work a methodology is outlined and validated how to scale up the information from microkinetics to the industrial process using a mathematical model describing the transport phenomena within the shaped catalyst.

Methanol synthesis is used as a model reaction. Industrial methanol synthesis is carried out via the syngas route using copper based catalysts in fixed bed reactors. From the kinetic point of view this reaction system can be described via the CO<sub>2</sub>-hydrogenation and the reverse water-gas shift reaction.

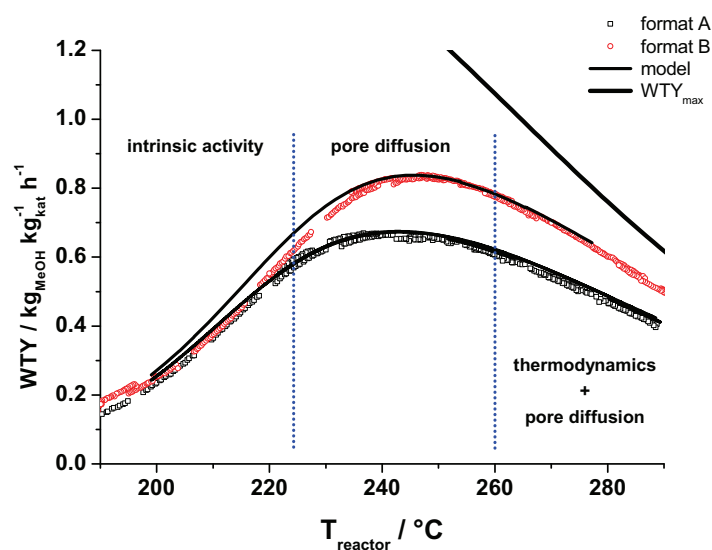


A parallelized microreactor system was employed to perform kinetic measurements using powdered samples of a methanol synthesis catalyst. The reaction conditions were varied over a wide range (pressure, temperature, residence time and feed composition). It was proved experimentally that the system can be regarded as isothermal and that transport limitations are absent. The kinetic data from those experiments were used to develop a Langmuir-Hinshelwood model describing the intrinsic activity of the catalyst.

Additional experiments were conducted in a differential Berty recycle reactor using shaped particles of the same catalyst. For those experiments catalyst particles of different sizes were used to deliberately create reaction conditions that were limited by pore diffusion. The gradientless operation mode of the recycle reactor allows the experiments to be described completely using the balance equations of the single catalyst particle instead of the whole catalyst bed, if the total number of particles in the bed is known. A continuum approach using effective heat and mass transport properties is applied for the balance equations. The parameters needed in these models are either determined based on catalyst characterization (porosimetry, laser-flash etc.) or can be approximated using non-linear parameter

estimation routines. The mass transport phenomena within the catalyst particle are described via the *Dusty Gas Model*.

The experiments in the microreactor system were evaluated in an integral manner and the parameters of the Langmuir-Hinshelwood kinetics were determined using non-linear regression analysis. In the course of the kinetic studies the real gas behaviour, the effect of the gas composition on the kinetics as well as the thermodynamic equilibrium were investigated. A further improvement of the microkinetic description could be obtained by the incorporation of additional experiments at higher space velocities. These reaction conditions would allow to continue the investigation of the inhibiting effect of the reaction product water.



**Figure 1:** Effect of the catalyst forming on the performance  
format A: 6.0 x 4.0 mm, format B: quartered

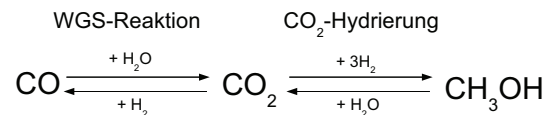
The experiments in the recycle reactor were done to elucidate the influence of the catalyst forming on the apparent kinetics. An example of this effect is given in figure 1, which compares the mass based performance (WTY) of two differently shaped catalysts at identical feed conditions. It can be seen that the catalyst of format B outperforms the catalyst of format A at higher temperatures. This clearly indicates the presence of mass transfer limitations within the catalyst particle. The model of the shaped catalyst particle, which was developed in the course of this thesis, allows the determination of these transfer limitations.

The methodology presented in this work can be used to scale up the information of the intrinsic activity of a catalyst to the reaction conditions employed within shaped catalyst particles under industrial conditions. This model herewith serves as a mathematical tool to supplement a process integrated catalyst development, especially in regard to aspects of the catalyst forming.

# Kurzzusammenfassung

Bei der Entwicklung neuer Katalysatoren findet die Testung der katalytischen Aktivität häufig an geringen Mengen zerkleinerter oder pulverförmiger Proben unter Reaktionsbedingungen in standardisierten Kinetik-Testapparaturen statt. Unter diesen Bedingungen können die Katalysatoren gezielt auf Grund ihrer intrinsischen Aktivität und Selektivität (Mikrokinetik) bewertet werden. Im technischen Prozess hingegen kommen Katalysatorformkörper zum Einsatz, bei denen eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wärme- und Stofftransportprozesse im Formkörper hervorgerufen werden kann. Die hieraus resultierende Effektivkinetik ist die entscheidende Größe für eine prozessintegrierte Katalysatorentwicklung. Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung und Validierung einer Methodik, welche eine Übertragung der Mikrokinetik auf die im industriellen Prozess eingesetzten Formkörper (Makrokinetik) ermöglicht.

Als Beispielreaktion wird die Methanolsynthese untersucht. Technisch wird Methanol durch die Umsetzung von Synthesegas ( $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2$ ) an Kupferkatalysatoren in Festbettreaktoren gewonnen. Aus kinetischer Sicht lässt sich dabei das Reaktionssystem über die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung und die Umkehrung der Wassergas-Shift (RWGS) Reaktion beschreiben.

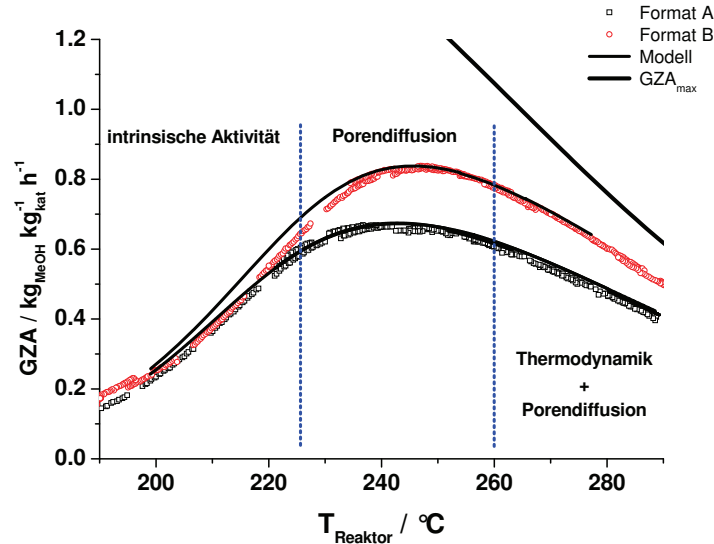


In einem parallelisierten Mikrorohrreaktorsystem wurden in einem weiten Parameterbereich (Druck, Temperatur, Verweilzeit und Gaszusammensetzung) kinetische Messungen an pulverförmigen Proben eines Methanolsynthesekatalysators durchgeführt. Für das verwendete Reaktorsystem wurden isotherme Betriebsbedingungen experimentell nachgewiesen sowie das Vorliegen von Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen. Aus den erhaltenen kinetischen Daten wurde auf der Basis von Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen ein Modell zur Beschreibung der intrinsischen Aktivität des Katalysators entwickelt.

Ergänzend wurden in einem Differentialkreislaufreaktor kinetische Experimente an Formkörpern des gleichen Katalysators durchgeführt. Für diese Versuche wurden Formkörper unterschiedlicher Abmessungen eingesetzt, um gezielt porediffusionslimitierte Betriebsbedingungen zu erzeugen. Die gradientenfreie Betriebsweise des Kreislaufreaktors ermöglicht es, bei bekannter Anzahl von Formkörpern im Reaktor, stellvertretend für die gesamte Katalysatorschüttung die Bilanzgleichungen für einen einzelnen Formkörper zur Beschreibung der durchgeführten Experimente zu verwenden. Für die Bilanzierung des Formkörpers kommt hierbei ein Kontinuumsmodell unter Verwendung effektiver

Stoff- und Wärmetransportparameter zum Einsatz. Die notwendigen Parameter werden entweder auf Basis von Ergebnissen einer Katalysatorcharakterisierung (Porosimetrie, Laser-Flash etc.) bestimmt oder können im Rahmen einer Parameteranpassung abgeschätzt werden. Die Beschreibung der Stofftransportvorgänge im Bilanzraum erfolgt über das *Dusty-Gas-Modell*.

Die Experimente aus dem Mikroreaktorsystem wurden integral ausgewertet und die kinetischen Parameter des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes über eine nicht-lineare Regressionsanalyse bestimmt. Im Verlauf der kinetischen Untersuchungen wurden das Realgasverhalten, der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Kinetik sowie die Bedeutung des thermodynamischen Gleichgewichts eingehend analysiert. Eine weitere Verbesserung der mikrokinetischen Beschreibung der Methanolsynthese ließe sich durch die Berücksichtigung zusätzlicher Experimente bei deutlich erhöhter Katalysatorbelastung erreichen. Diese Betriebsbedingungen würden eine Fortsetzung der Untersuchung des inhibierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkenden Einflusses des Reaktionsproduktes Wasser gestatten.



**Abbildung 1:** Einfluss der Formgebung auf die GZA  
Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt

Im Mittelpunkt der Untersuchungen im Kreislaufreaktor stand es den Einfluss der Formgebung auf die Effektivkinetik des Katalysators zu analysieren. Exemplarisch ist dazu in Abbildung 1 der Vergleich der massenbezogenen Zeitausbeute (GZA) für zwei verschiedene Formate des verwendeten Katalysators dargestellt. Die Tatsache, dass bei erhöhten Temperaturen die GZA des Katalysatorformates B oberhalb der GZA des Formates A liegt, ist ein experimenteller Nachweis für das Vorliegen von Stofftransportlimitierungen innerhalb des Katalysators. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Formkörpermodell erlaubt eine Beurteilung des Einflusses dieser Transportlimitierungen auf die Betriebseigenschaften des Katalysators und wurde durch Experimente mit verschiedenen Formkörperformaten validiert.



Die in dieser Arbeit angewendete Methodik kann eingesetzt werden, um die Informationen zur intrinsischen Aktivität eines Katalysators auf einen Formkörper zu übertragen. Damit steht ein mathematisches Werkzeug zur Unterstützung eines prozessintegrierten Katalysatordesigns, insbesondere bei Fragen zum Einfluss der Formgebung des Katalysators, zur Verfügung.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Methanolsynthese . . . . .	1
1.2	Zielsetzung und Struktur der Arbeit . . . . .	7
2	Methodische Grundlagen	9
2.1	Einteilung kinetischer Modellierungsansätze . . . . .	9
2.2	Festbettreaktoren für kinetische Untersuchungen heterogen-katalytischer Reaktionen	13
2.2.1	Konzeptionelle Details . . . . .	13
2.2.2	Bilanzierung der Idealreaktoren . . . . .	19
2.2.3	Wahl der Betriebsbedingungen . . . . .	21
2.3	Modellierung von Katalysatorformkörpern . . . . .	24
2.3.1	Bilanzraum . . . . .	25
2.3.2	Stofftransportmechanismen . . . . .	28
2.3.3	Beschreibung des porösen Mediums . . . . .	33
2.3.4	Aktivitätsverteilungen . . . . .	34
2.4	Thermodynamik . . . . .	35
2.4.1	Realgasverhalten und Gas/Flüssiggleichgewichte . . . . .	35
2.4.2	Chemische Reaktionen . . . . .	36
2.5	Parameterschätzung . . . . .	38
2.5.1	Zielfunktion . . . . .	38
2.5.2	Beurteilung des Regressionsergebnisses . . . . .	39
2.5.3	Reparameterisierung der Temperaturabhängigkeit . . . . .	40
3	Experimentelles	43
3.1	Katalysator . . . . .	43
3.1.1	Probenformate und -vorbereitung . . . . .	43
3.1.2	Physikalische Charakterisierung . . . . .	45
3.1.3	Thermische Charakterisierung . . . . .	46
3.2	Parallelisiertes Mikroreaktorsystem . . . . .	48
3.2.1	Versuchsaufbau . . . . .	48
3.2.2	Wahl der Betriebsbedingungen . . . . .	51
3.2.3	Kinetische Messungen . . . . .	54
3.2.4	Desaktivierung . . . . .	59

3.3	Kreislaufreaktor . . . . .	61
3.3.1	Versuchsaufbau . . . . .	61
3.3.2	Wahl der Betriebsbedingungen . . . . .	63
3.3.3	Vorversuche und quasistationäre Versuchsführung . . . . .	65
3.3.4	Kinetische Messungen . . . . .	68
4	Modellierung . . . . .	75
4.1	Mathematisch-numerische Hilfsmittel . . . . .	76
4.2	Stöchiometrie, Thermodynamik und Mikrokinetik . . . . .	79
4.2.1	Stöchiometrie und Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese . . . . .	79
4.2.2	Thermodynamik . . . . .	83
4.2.3	Mikrokinetik . . . . .	93
4.3	Intrapartikuläre Transportvorgänge und Formkörpermodellierung . . . . .	118
4.3.1	Stofftransport . . . . .	118
4.3.2	Wärmetransport . . . . .	123
4.3.3	Makrokinetik . . . . .	127
4.4	Anwendung in der Reaktormodellierung . . . . .	141
4.4.1	Verfahrenstechnische Beschreibung eines adiabaten Quenchgasreaktors . . . . .	141
4.4.2	Reaktormodellierung . . . . .	143
4.4.3	Simulation eines Betriebspunktes . . . . .	145
5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	147
6	Literaturverzeichnis . . . . .	151
A	Anhang . . . . .	iii
A.1	Thermodynamische Daten . . . . .	iii
A.2	Katalysatorformat . . . . .	v
A.3	Laser-Flash Methode . . . . .	v
A.4	Analytik . . . . .	ix
A.5	Kriteriengleichungen . . . . .	xii
A.5.1	Fluiddynamik . . . . .	xii
A.5.2	Wandwärmeübergang . . . . .	xiii
A.5.3	Stoff- und Wärmeübergang zwischen Katalysator und Gasphase . . . . .	xiv
A.6	Phasengleichgewicht . . . . .	xv
A.7	Desaktivierung . . . . .	xvii

# 1 Einleitung

## 1.1 Methanolsynthese

Industriell wird Methanol durch die katalytische Umsetzung von Synthesegas an kupferbasierten Katalysatoren in Festbettreaktoren gewonnen. Es handelt sich dabei um eine exotherme Gleichgewichtsreaktion. Der Einsatz von kupferbasierten Katalysatoren wurde wesentlich durch die in den 1960iger Jahren erzielten Fortschritte bei der Entschwefelung des benötigten Synthesegases ermöglicht [47, 132]. Die Einführung der im Vergleich zu den zuvor eingesetzten chrombasierten Katalysatoren deutlich aktiveren Kupferkatalysatoren, ging mit der Entwicklung des sogenannten *Niederdruck-Verfahrens* für die Methanolsynthese einher. Typische Synthesebedingungen dieses Verfahrens liegen im Temperaturbereich von 200-300°C und Druckbereich von 50-100 bar [77, 132].

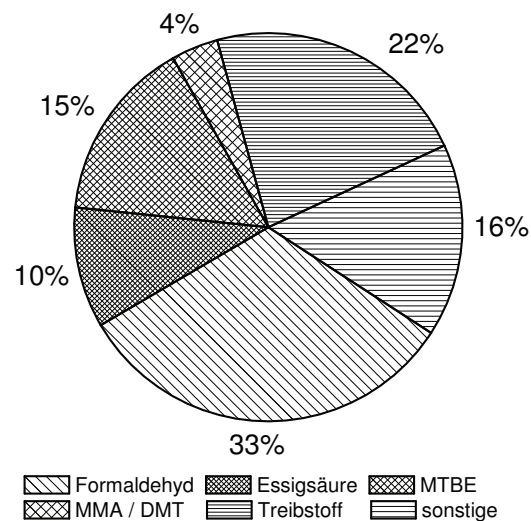


Abbildung 1.1: Verbrauch an Methanol [1]

Aktuell wird Methanol überwiegend als Rohstoff in der chemischen Industrie verwendet, gewinnt jedoch auch zunehmend an Bedeutung als Energieträger [1]. Methanol stellt mit einer jährlichen Produktionsmenge von 45 Millionen Tonnen eine wichtige Basischemikalie dar, die zu einer Reihe von Zwischenprodukten weiterverarbeitet wird. Die wichtigsten Anwendungen für Methanol sind in Abbildung 1.1 aufgeführt. Weltweit werden circa 33% des hergestellten Methanols zu Formaldehyd, 10% zu Essigsäure und 15% zu Methyl-tert.-Butylether (MTBE) umgesetzt. Daneben wird

Methanol als Rohstoff für die Herstellung von Mehtylmethacrylate (MMA), Dimethylterephthalate (DMT), Chlormethan und Methylaminen sowie als Lösungsmittel eingesetzt. Die größten Steigerungsraten, bezogen auf den Methanolverbrauch, wurden von 2005 bis 2010 beim Einsatz von Methanol als Treibstoff oder als Treibstoffzuatz verzeichnet. Dies unterstreicht die steigende Bedeutung von Methanol als Energieträger. Im betrachteten Zeitraum stieg der Anteil von Methanol als Treibstoff/Treibstoffzusatz am Gesamtverbrauch von etwa 3% auf 22% an.

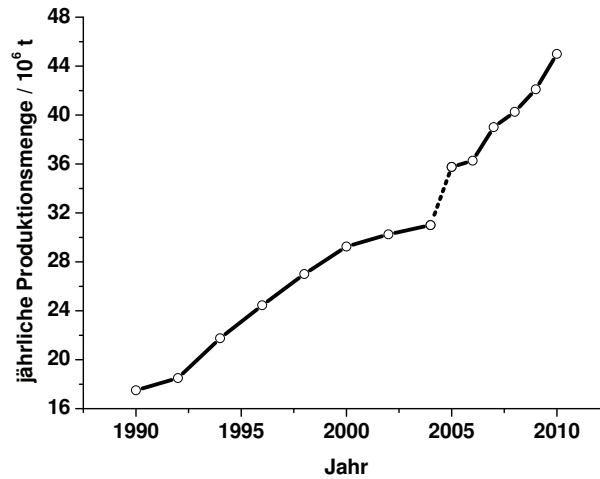


Abbildung 1.2: Produktionsmenge bis 2004 entnommen aus [95] ab 2005 entnommen aus [1]

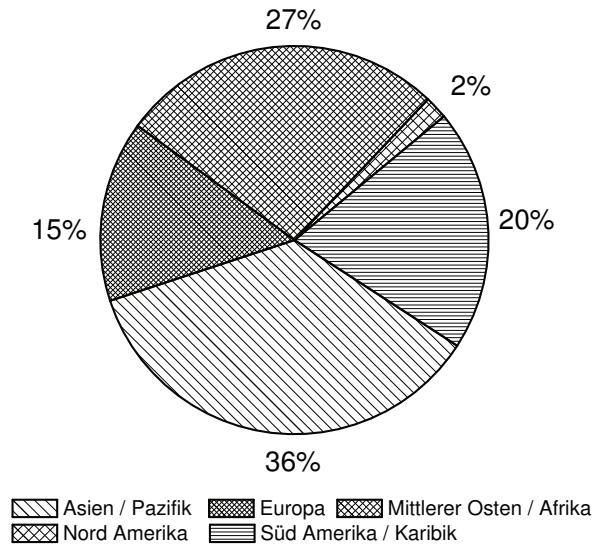


Abbildung 1.3: Geographische Verteilung der Produktionskapazitäten (Stand 2010) entnommen aus [1]

Die Entwicklung der Methanolproduktion von 1990 bis 2010 ist in der Abbildung 1.2 dargestellt. Die durchschnittliche, jährliche Steigerung der Produktionsmenge im betrachteten Zeitraum betrug etwa 5%. Langfristig wird von einer Fortsetzung der Steigerung der weltweiten Produktionskapazitäten ausgegangen. Neben den bereits diskutierten Anwendungen trägt zu diesem prognostizierten Trend

bei, dass die Methanolsynthese als wichtiger Teilprozess für eine Reihe von „*gas-to-liquid*“- und „*coal-to-chemicals*“-Verfahren eingesetzt werden kann [95]. Diese Verfahren eröffnen im Vergleich zu den klassischen Raffinerieprozessen einen alternativen Syntheseweg zur Herstellung von Olefinen, synthetischen Kohlenwasserstoffen und daraus abgeleiteten Produkten.

Vor dem Hintergrund einer fortschreitenden Verknappung der Erdölreserven wird von einem weiteren Ausbau dieser Technologien ausgegangen. Die nach Regionen gegliederte Verteilung der Produktionskapazitäten, die in Abbildung 1.3 dargestellt ist sowie die Wahl neuer Produktionsstandorte in der Nähe zu Erdgas- oder Kohlevorkommen zeigt, dass die Methanolsynthese ein rohstoff- und energiegetriebener Prozess ist und die Nähe zu Absatzmärkten eine untergeordnete Bedeutung hat.

Im Folgenden wird auf ausgewählte Aspekte der Methanolsynthese eingegangen. Neben der Zusammensetzung des Synthesegases und dessen Auswirkung auf die Reaktionsführung und den aktiven Zustand des Katalysators, wird die Bedeutung der Gleichgewichtslimitierung für die Gestaltung des Gesamtprozesses diskutiert sowie auf aktuelle Trends bei der Prozessentwicklung hingewiesen.

Als Ausgangsstoff für die Methanolsynthese werden Gasmischungen eingesetzt, die aus  $H_2$ , CO und  $CO_2$  bestehen und je nach Herstellungsverfahren des Synthesegases noch weitere Komponenten enthalten können. Eine Abtrennung von als Katalysatorgift wirkenden Komponenten in vorgelagerten Prozessschritten ist erforderlich [136]. Die Gaszusammensetzung ist abhängig von der eingesetzten Kohlenstoffquelle und dem verwendeten Herstellungsverfahren. Neben der Dampfreformierung und der partiellen Oxidation von Erdgas, gewinnt die Kohlevergasung insbesondere im asiatischen Raum zunehmend an Bedeutung [111].

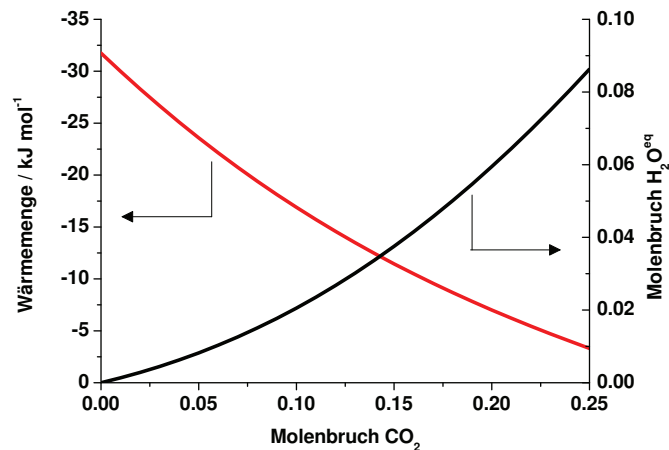
Die Zusammensetzung des erzeugten Synthesegases lässt sich mit Hilfe der Stöchiometriezahl (SZ), die in der Gleichung 1.1 definiert wird, klassifizieren. Eine für die Methanolsynthese stöchiometrisch ausbilanzierte Synthesegaszusammensetzung ist durch eine SZ von zwei gekennzeichnet. Werte kleiner zwei weisen auf ein Wasserstoffdefizit und Werte größer zwei auf einen Wasserstoffüberschuss hin [79].

$$SZ = \frac{y_{H_2} - y_{CO_2}}{y_{CO} + y_{CO_2}} \quad (1.1)$$

Neben der SZ ist das molare Verhältnis von  $CO_2$  zu CO entscheidend für die Methanolsynthese. Dieses Verhältnis beeinflusst direkt den Wasseranteil im Rohmethanol und die Wärmetönung der Reaktion. Der Wasseranteil ist dabei in der Regel umso höher und die frei werdende Wärmemenge umso geringer, je höher der  $CO_2$ -Anteil im Synthesegas ist. Exemplarisch wird dieses Verhalten in der Abbildung 1.4, in welcher die pro Formelumsatz freiwerdende Wärmemenge und der Molenbruch von Wasser beim Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts als Funktion des  $CO_2$ -Anteils dargestellt sind, gezeigt.

Außer dieses thermodynamisch bedingten Effektes ist der Einfluss des  $CO_2$  zu CO-Verhältnisses auf die Reaktionskinetik zu berücksichtigen. In der Literatur wird für die Methanolbildungsgeschwindigkeit als Funktion des  $CO_2$ -Molenbruchs im Synthesegas das Vorliegen eines Maximums bei Werten kleiner 0.04 beschrieben [66, 73, 115].

Im Zusammenhang mit dem  $CO_2$  zu CO-Verhältnis wird auch eine dynamische Änderung des Katalysators durch den Einfluss der Gasphase diskutiert. An Modellkatalysatorsystemen mit geringer



**Abbildung 1.4:** Wärmemenge und Wasseranteil als Funktion des CO<sub>2</sub>-Anteils  
(250°C, 60 barg, Gaszusammensetzung: (CO + CO<sub>2</sub>) = 0.25, H<sub>2</sub> = 0.75)

Kupferbeladung wurde dabei ein ausgeprägter, reversibler Einfluss des Redoxpotentials der Gasphase auf die Morphologie der Kupferpartikel auf einem Zinkoxidträger beobachtet [43]. Dieses Verhalten wurde als notwendiger Bestandteil einer mikrokinetischen Beschreibung der Methanolsynthese implementiert [97, 142]. Von anderen Forschergruppen wird die Übertragbarkeit eines solchen, stark ausgeprägten Morphologieeffektes auf Realkatalysatoren in Folge der Unterschiede im strukturellen Aufbau zwischen Modellsystemen und Realkatalysatoren in Frage gestellt [93, 62, 8]. Dynamische Effekte als Reaktion des Katalysators auf eine geänderte Gaszusammensetzung werden jedoch auch für technisch relevante Katalysatoren in der Literatur beschrieben [152, 145].

Da bei der Methanolsynthese der Umsatz, der bei einem einfachen Durchgang des Gases durch den Reaktor erreicht werden kann, durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts limitiert wird, ist bei der Methanolsynthese die Rückführung des nicht umgesetzten Synthesegases erforderlich. Die Aufwendungen für den Kreislaufkompressor und die Kosten für den Verlust von Synthesegas im Purgestrom tragen dabei maßgeblich zu den Betriebskosten bei. Um bei der Reaktionsführung auf den Einsatz von Recycle-Reaktoren, also die Rückführung nicht umgesetzten Synthesegases nach der Kondensation des Rohmethanols verzichten zu können, wurden verschiedene Konzepte zur Verschiebung der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts durch selektive Entfernung des Produktes aus der Reaktionszone verfolgt. Untersucht wurden insbesondere Verfahren zur abschnittswisen oder kontinuierlichen Adsorption und Absorption des Rohmethanols [149]. Die Vorteile und das Entwicklungspotential solcher alternativer Prozessoptionen gelten als begrenzt, da in der Regel der Energiebedarf vom Recycle-Kompressor auf eine thermische Trennoperation verlagert wird [77].

Da die Methanolsynthese insgesamt exotherm verläuft, kommt der Temperaturführung und damit der Abfuhr der Reaktionswärme eine große Bedeutung zu. Neben kinetischen und thermodynamischen Erwägungen ist hierbei auch der Einfluss einer thermisch induzierten Katalysatordeaktivierung durch Sintervorgänge auf die Standzeit des Katalysators zu berücksichtigen [136, 75].

Das Design konkreter Reaktoren wird hauptsächlich durch drei Aspekte geleitet: Zum einen durch



die Realisierung einer hohen Wärmeabfuhrleistung zur Begrenzung des Temperaturanstieges, zum anderen durch die Minimierung des Druckverlustes über der Katalysatorschüttung und schließlich durch die ökonomischen Vorteile beim Erreichen einer möglichst hohen Produktionskapazität einer einsträngigen Produktionsanlage (*economy of scale*) [77, 132, 95].



## 1.2 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein technischer Methanolsynthesekatalysator der Süd-Chemie AG eingesetzt. Technische Methanolsynthesekatalysatoren werden im Allgemeinen durch die Tablettierung des katalytisch aktiven Materials hergestellt. Die zentralen Aspekte bei der Formgebung der Katalysatoren sind neben den Anforderungen an die mechanische Stabilität insbesondere die Druckverlustcharakteristik und die Betriebseigenschaften der hergestellten Katalysatorformkörper. Unter den Betriebseigenschaften wird dabei das makrokinetische Verhalten, also die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit intrapartikulärer Transportlimitierungen verstanden. Unter industriell üblichen Methanolsynthesebedingungen können intrapartikuläre Stofftransportlimitierungen zu einer signifikanten Minderung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit führen. Unter diesen Voraussetzungen gelingt es somit nicht, die intrinsische Aktivität des katalytisch aktiven Materials optimal im technischen Prozess einzusetzen [122, 41, 73].

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher ein Beitrag zur Entwicklung einer modellgestützten Beschreibung des Einflusses der Formgebung auf die Betriebseigenschaften von Methanolsynthesekatalysatoren geleistet werden. Ein solches Formkörpermodell erlaubt die Berechnung des Katalysatorwirkungsgrades und somit eine Beurteilung des Ausmaßes von Stofftransportlimitierungen. Die detaillierte Kenntnis dieser Wechselwirkung zwischen Reaktion und Stofftransport soll die Entwicklung von Strategien für ein prozessintegriertes, rationales Katalysatordesign unterstützen.

Im Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Methoden vorgestellt. Dabei wird auf unterschiedliche Modellierungsansätze für die Beschreibung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen (Abschnitt 2.1) eingegangen. Der Stand von Technik und Wissenschaft für die Durchführung reaktionstechnischer und kinetischer Untersuchungen solcher Reaktionen in Laborreaktoren (Abschnitt 2.2) wird dargestellt. In diesem Zusammenhang wird auch auf die Modellierung von Stofftransport und Reaktion in geformten Katalysatoren eingegangen (Abschnitt 2.3). Abschließend werden die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten thermodynamischen Methoden (Abschnitt 2.4) sowie das Vorgehen bei der Bestimmung kinetischer Parameter (Abschnitt 2.5) auf Basis experimenteller Daten erläutert.

Im Kapitel 3 werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen vorgestellt. Das Kapitel ist in drei Abschnitte untergliedert. Im Abschnitt 3.1 werden die Ergebnisse einer geometrischen, physikalischen, thermischen und das Porengefüge betreffenden Charakterisierung der eingesetzten Katalysatorformkörper wiedergegeben. Im Abschnitt 3.2 wird auf die in einem parallelisierten Rohrreaktorsystem durchgeführten Versuche zur Mikrokinetik des eingesetzten Methanolsynthesekatalysators eingegangen. Daran schließt sich in Abschnitt 3.3 die Darstellung der in einem Differential-Kreislaufreaktor durchgeführten Experimente an. Die Zielsetzung der Experimente im Kreislaufreaktor ist die Untersuchung der Makrokinetik unter Berücksichtigung des Katalysatorformates.

Im Kapitel 4 werden das Vorgehen und die Ergebnisse der modellgestützten Auswertung der durchgeführten Experimente diskutiert sowie auf die Anwendung des entwickelten Formkörpermodells in der Reaktorsimulation eingegangen.

Im Abschnitt 4.2 werden die thermodynamischen Aspekte sowie die Mikrokinetik der Methanolsynthese untersucht. Verschiedene in der Literatur veröffentlichte Modelle zur Beschreibung der Methanolsynthese werden diskutiert (Abschnitt 4.2.1) und die Konsistenz der verwendeten thermodynamischen Modelle durch den Vergleich mit experimentellen Daten überprüft (Abschnitt 4.2.2). Schließlich wird, ausgehend von einem *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson*-Ansatz, ein Modell zur Beschreibung der Mikrokinetik entwickelt (Abschnitt 4.2.3).

Im Abschnitt 4.3 werden die Grundlagen der verwendeten Stoff- (Abschnitt 4.3.1) und Wärmetransportmodelle (Abschnitt 4.3.2) erläutert. Das entwickelte Formkörpermodell wird an Hand der Untersuchungen zur Makrokinetik, die im Kreislaufreaktor durchgeführt wurden, validiert (Abschnitt 4.3.3). Es erlaubt eine Beurteilung des Ausmaßes von Stoff- und Wärmetransportlimitierungen auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der eingesetzten Katalysatorformkörper.

Im Abschnitt 4.4 wird die Anwendung des entwickelten Formkörpermodells für die modellgestützte Beschreibung technischer Reaktoren am Beispiel eines adiabaten Quenchgasreaktorsystems vorgestellt.

Im Kapitel 5 werden die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst, Entwicklungsansätze zur Reduzierung bestehender Modelllimitierungen aufgezeigt sowie auf die Anwendungs- und Entwicklungsmöglichkeiten des Formkörpermodells hingewiesen.

## 2 Methodische Grundlagen

Im vorliegenden Kapitel werden die methodischen Grundlagen dieser Arbeit kurz erläutert. Im Abschnitt 2.1 werden verschiedene Modellierungsansätze zur Beschreibung kinetischer Reaktionen voneinander abgegrenzt, es wird dabei insbesondere auf unterschiedliche Modellierungsansätze zur Beschreibung der Makrokinetik eingegangen. Die Einteilung der kinetischen Modelle orientiert sich an den berücksichtigten Prozessschritten.

Im Abschnitt 2.2 wird näher auf die bei der Durchführung kinetischer Experimente zu berücksichtigenden Aspekte eingegangen. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in einem Differential-Kreislaufreaktor und einem parallelisierten Mikrorohrreaktorsystem durchgeführt. Der Stand der Technik für diese Reaktorsysteme wird vorgestellt. Darüber hinaus wird eine Übersicht zu aktuellen Trends im Bereich der parallelisierten Hochdurchsatztestung von Katalysatoren gegeben. Die Vor- und Nachteile verschiedener konzeptioneller Aspekte bei der Ausführung von parallelisierten Mikrorohrreaktoren werden einander gegenübergestellt.

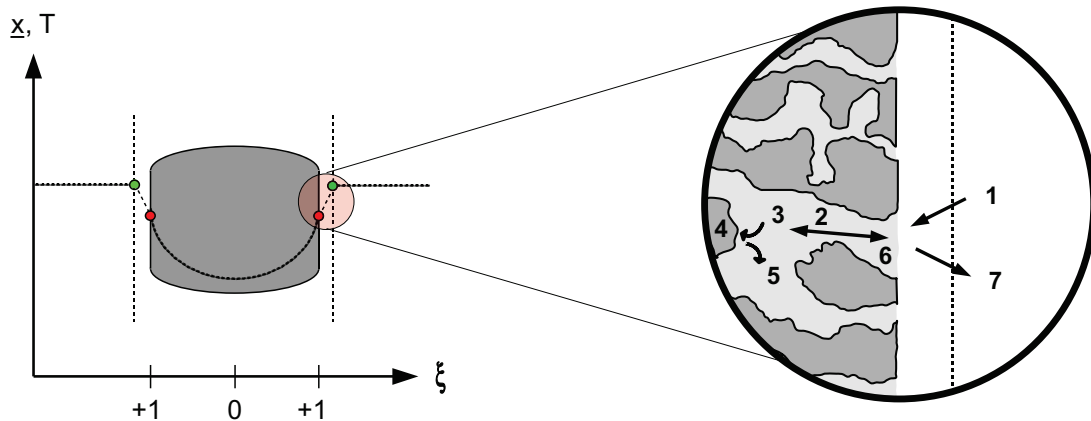
Im Abschnitt 2.3 wird detailliert auf den Stand der Wissenschaft bei der Beschreibung von Stofftransport und Reaktion in porösen Materialien eingegangen. Dabei wird neben dem Thielemodul-konzept insbesondere die Anwendung von Kontinuums- und Porennetzwerkmodellen erläutert. Die Grundlagen des *Dusty-Gas-Model*, welches die Basis für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Stofftransportkonzept bildet, werden vorgestellt.

Nach einem kurzen Exkurs zu den wichtigsten thermodynamischen Grundlagen in Abschnitt 2.4 wird abschließend in Abschnitt 2.5 auf die Bestimmung kinetischer Parameter, ausgehend von experimentellen Daten, eingegangen.

### 2.1 Einteilung kinetischer Modellierungsansätze

Um bei chemischen Umsetzungen in katalytischen Festbettreaktoren hohe Stoff- und Wärmeaustauschgeschwindigkeiten zu erreichen, werden Förder- oder Umwälzaggregate eingesetzt, die zu einer Zwangsdurchströmung des Katalysatorbettes führen. Unter diesen Bedingungen ist der Stofftransport in der Gasphase dominiert durch Konvektionsvorgänge. Für die sich anschließenden Betrachtungen wird zunächst vereinfachend von einer konstanten Gasphasenzusammensetzung ausgegangen. Diese einschränkende Bedingung kann später wieder aufgegeben werden.

An heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen sind eine Reihe von Teilschritten beteiligt, die schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Diese Prozessschritte lassen sich wie folgt gliedern [61]:



**Abbildung 2.1:** Teilschritte der heterogenen Katalyse: (1)(7) Filmdiffusion, (2)(6) Porendiffusion, (3) Adsorption, (4) Oberflächenreaktion, (5) Desorption

1. **Filmdiffusion:** Diffusion der Edukte aus der Gasphase zur äußeren Katalysatoroberfläche
2. **Porendiffusion:** Diffusion der Edukte im Porengefüge des Katalysators
3. **Adsorption:** Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche
4. **Oberflächenreaktion:** Reaktionen adsorbierter Oberflächenspezies am *aktiven Zentrum*
5. **Desorption:** Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. **Porendiffusion:** Diffusion der Produkte im Porengefüge des Katalysators
7. **Filmdiffusion:** Diffusion der Produkte von der äußeren Katalysatoroberfläche in die Gasphase

Bei der kinetischen Beschreibung dieser Vorgänge lassen sich verschiedene Modellierungskonzepte voneinander abgrenzen. Diese Konzepte unterscheiden sich bezüglich ihres Detaillierungsgrades, der Anzahl der betrachteten Teilschritte, der Versuchsmethodik und ihrer Zielsetzung.

Ist der Einfluss der Filmdiffusion (1)(7) nicht vernachlässigbar, wie im linken Teil der Abbildung 2.1 durch den Konzentrationsabfall über der Phasengrenzschicht angedeutet, so muss dies im Modell erfasst werden. Meist werden die Gas- und Katalysatorphase separat bilanziert und über eine Randbedingung gekoppelt. Diese Randbedingung ergibt sich aus der Beschreibung des Stoffübergangs gemäß der Filmtheorie. Modelle werden als *heterogene Modelle* [32] bezeichnet, wenn sie die Beschreibung solcher Filmdiffusionsvorgänge beinhalten, dem gegenüber wird bei *pseudohomogenen Modellen* [32] nicht zwischen Gas- und Katalysatorphase unterschieden. Somit ist für die Modellierung in diesem Fall nur ein pseudohomogener Bilanzraum erforderlich, und intrapartikuläre Stofftransportlimitierungen können entweder über ein effektivkinetisches Modell oder die Anwendung des Katalysatorwirkungsgradkonzeptes berücksichtigt werden.

Die *Elementarschritt-Kinetik* zielt auf die Beschreibung der tatsächlich ablaufenden Vorgänge an einem aktiven Zentrum ab. Mit Hilfe solcher Modelle kann eine detaillierte Aufklärung des Reaktionsmechanismus angestrebt werden. Man bedient sich zur Modellentwicklung der Methoden der Quantenmechanik, der statistischen Thermodynamik, und der Oberflächenwissenschaften [19]. Die Beschreibung der kinetischen Vorgänge geht häufig von Modellkatalysatorsystemen aus, an denen die Oberflächenreaktionen (4) untersucht werden. Neben theoretischen Ansätzen mittels DFT-Rechnungen (*density-functional-theory*), werden transiente kinetische Untersuchungen in Kombination mit spektroskopischen Methoden verwendet, um die auf der Katalysatoroberfläche vorliegenden Intermediate und die ablaufenden Oberflächenreaktionen zu untersuchen [56]. Durch die Kombination mit Informationen zum Adsorptions- (3) und Desorptionsverhalten (5) der beteiligten Spezies kann die Beschreibung der Reaktionsvorgänge am aktiven Zentrum vervollständigt werden. Die Adsorptionsgleichgewichte sind hierbei zum Beispiel durch TPD-Experimente (*temperature-programmed-desorption*) zugänglich. Die Übertragbarkeit der an Modellkatalysatoren erzielten Ergebnisse auf reale Katalysatorsysteme unter technischen Betriebsbedingungen ist durch das zu überbrückende *material gap* und das *pressure gap* erschwert [36]. Die Wechselwirkung zwischen mikrostrukturierten Katalysatoren und dem Reaktionsmedium kann unter realen Reaktionsbedingungen zu einer Restrukturierung des Katalysators führen, die an Modellkatalysatoren unter Vakuumbedingungen nicht beobachtet werden kann.

Die *Mikrokinetik* [21] erfasst die Adsorption (3), Oberflächenreaktion (4) und Desorption (5). Typische Vertreter einer mikrokinetischen Modellierung sind *Langmuir-Hinshelwood*-, *Mars-Van-Krevelen*- und *Eley-Rideal*-Ansätze. Diese Gleichungen können auf Basis vereinfachender Annahmen von einem hypothetischen Reaktionsmechanismus abgeleitet werden, wobei Annahmen zum Adsorptionsgleichgewicht, den dominieren Oberflächenpezies und dem reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt üblich sind [19].

Bei der Parametrisierung mikrokinetischer Ausdrücke lässt sich teilweise der Parameterraum, ausgehend von thermodynamischen Überlegungen zu den Aktivierungsenergien, Adsorptionenthalpien und Stoßfaktoren eingrenzen. Die Mikrokinetik ist im Allgemeinen zugänglich durch reaktionstechnische Untersuchungen an Katalysatorpulvern, bei deren Durchführung sichergestellt werden muss, dass die Poren- (2)(6) und Filmdiffusion(1)(7) vernachlässigt werden können. Die Mikrokinetik ermöglicht eine Beurteilung der intrinsischen Aktivität eines Katalysators und dient zur umfassenden Charakterisierung des Einflusses der Reaktionsbedingungen. Durch diese Methodik ist keine eindeutige Aufklärung des Reaktionsmechanismus möglich.

Im Gegensatz zur Mikrokinetik werden bei der *Makrokinetik* [21] zusätzlich zur Reaktion auch der Stoff- und Wärmetransport betrachtet. Neben Adsorption (3), Oberflächenreaktion (4) und Desorption (5) muss somit auch die Porendiffusion (2)(6) erfasst werden. Werden in einem Katalysatorformkörper intrapartikuläre Konzentrationsgradienten beobachtet, ist die Porendiffusion (2)(6) geschwindigkeitsbestimmend. Temperaturgradienten werden hervorgerufen, wenn die in der Reaktion umgesetzte Wärmemenge nicht schnell genug an- beziehungsweise abtransportiert werden kann. Zur Bestimmung der Makrokinetik werden üblicherweise reaktionstechnische Untersuchungen am Katalysatorformkörper durchgeführt. Sie ermöglichen eine Beurteilung der Aktivität des geformten Katalysators und dienen zur umfassenden Charakterisierung des Einflusses der Reaktionsbedingungen. Bei der

Auswahl des Modells zur Auswertung solcher Experimente ist zu unterscheiden, ob im verwendeten Modell die effektive Reaktionsgeschwindigkeit des Formkörpers, oder die Reaktionsgeschwindigkeit des katalytisch aktiven Materials, unter Berücksichtigung des Einflusses von Transportlimitierungen, beschrieben wird.

Wird durch ein makrokinetisches Modell die effektive Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysatorformkörpers beschrieben, so handelt es sich um eine *Effektivkinetik* [53]. Eine effektivkinetische Beschreibung ist, sofern eine Limitierung durch Diffusionseffekte vorliegt, immer an ein vorgegebenes Porengefüge und eine gegebene Formkörpergeometrie gebunden. Effektivkinetische Modelle finden wegen ihrer einfachen Struktur breite Anwendung in der Reaktorsimulation. Diese Modelle können die Form einfacher Potenzgesetze haben, sind dann jedoch häufig nur in einem sehr engen Betriebsbereich in der Lage, das Verhalten des Katalysators zu beschreiben. Eine größere Flexibilität bieten Modelle, die in ihrer mathematischen Struktur den mikrokinetischen Modellen nachempfunden sind. Die Parameter in effektivkinetischen Modellen beschreiben zusammenfassend den Stofftransport und die Reaktion, so dass eine separate Beurteilung vorliegender Transportlimitierungen nicht möglich ist.

Wird in einem makrokinetischen Modell die Reaktionsgeschwindigkeit des katalytisch aktiven Materials unter Berücksichtigung des Einflusses von Stofftransportlimitierung beschrieben, so handelt es sich um ein *Katalysatorformkörpermodell*. Bei der Modellierung des Formkörpers wird die Mikrokinetik mit einer expliziten Beschreibung der Stofftransportvorgänge im Porengefüge des Katalysators gekoppelt [63]. Hierdurch ist eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Porengefüge und Formkörpergeometrien sowie eine Quantifizierung vorliegender Transportlimitierungen möglich.

Die Konzentrationsgradienten, die sich bei heterogen katalysierten Reaktion auf verschiedenen Ebenen beobachten lassen, können den unterschiedlichen, zuvor vorgestellten Modellierungsansätzen zuordnen werden. Bei der Erweiterung der Beschreibung von Stofftransport und Reaktion vom Katalysatorformkörper auf den gesamten Reaktor, kann jetzt auch die am Anfang eingeführte Bedingung einer konstanten Gasphasenzusammensetzung aufgehoben werden:

- **Intrapartikuläre Gradienten** treten innerhalb des Formkörpers auf, wenn die Porendiffusion (2)(6) limitierend wirkt und können durch ein Katalysatorformkörpermodell beschrieben werden.
- **Gradienten zwischen der Gas- und Katalysatorphase** treten auf, wenn die Filmdiffusion (1)(7) limitierend wirkt und können durch heterogene Modelle beschrieben werden.
- **Gasphasengradienten** treten innerhalb des Gasraumes eines betrachteten Bilanzelementes auf und werden durch die Betriebscharakteristik des verwendeten Reaktors vorgegeben. Gradienten in der Gasphase können im Rahmen der Reaktormodellierung abgebildet werden.



## 2.2 Festbettreaktoren für kinetische Untersuchungen heterogen-katalytischer Reaktionen

Die Reaktortypen, die für kinetische und reaktionstechnische Untersuchungen von heterogenen Gasphasenreaktionen in Festbetten im Labormaßstab eingesetzt werden, lassen sich entweder als Rohrreaktoren oder als Kreislaufreaktoren klassifizieren.

Die Zielsetzung bei Untersuchungen in solchen Reaktoren ist die Beschreibung und Bewertung der Selektivität, Aktivität und Stabilität von Katalysatoren unter wohldefinierten Betriebsbedingungen. Die Annäherung an diese wohldefinierten Betriebsbedingungen kann konstruktiv durch verschiedene Reaktorkonzepte realisiert werden. In dieser Arbeit wurde neben einem Kreislaufreaktor ein System parallelisierter Mikrorohrreaktoren eingesetzt. Die konzeptionellen Details dieser Reaktortypen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Für die Auswertung der Experimente in solchen System wird häufig auf die Fluidodynamik und das Gradientverhalten (Gasphasengradienten) von Idealreaktoren zurückgegriffen. Im Fall von Kreislaufreaktoren bezieht man sich auf ideal vermischte Reaktoren und im Fall von Rohrreaktoren bezieht man sich auf rückvermischungsfreie Reaktoren.

Die Gültigkeit der Modellannahmen der verwendeten Idealreaktoren unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ist hierbei stets kritisch zu prüfen.

### 2.2.1 Konzeptionelle Details

#### Kreislaufreaktoren

Kreislaufreaktoren werden häufig für reaktionstechnische Untersuchungen eingesetzt, da sie so betrieben werden können, dass zwischen Reaktoreingang und -ausgang messtechnisch gut detektierbare integrale Umsätze erzielt werden, während die Umsätze pro Durchgang des Gases durch die Katalysatorschüttung bei ausreichend hohem Kreislaufverhältnis differentiell sind. Diese differentiellen Umsätze führen zu einer gradientfreien Betriebsweise von Kreislaufreaktoren und erlauben ihre Bilanzierung als kontinuierliche, ideal vermischte Reaktoren.

Bei Kreislaufreaktoren ist die Unterscheidung nach der Art der Kreislaufführung gebräuchlich [54]. Bei Reaktoren mit äußerer Kreislaufführung ist das Kreislaufverhältnis direkt messtechnisch zugänglich. Nachteilig ist das große Leerraumvolumen und die Anordnung des Umwälzaggregates im kälteren Bereich des Kreislaufes, was zu einer störenden Manipulation der Reaktionsführung durch Abkühlung und Aufheizung des Kreisgasstromes führen kann [54, 55].

Aufgrund dieser Nachteile konzentrieren sich die technischen Entwicklungen auf Reaktoren mit innerem Kreislauf, bei denen die Beschreibung der Strömungsverhältnisse komplizierter und die direkte

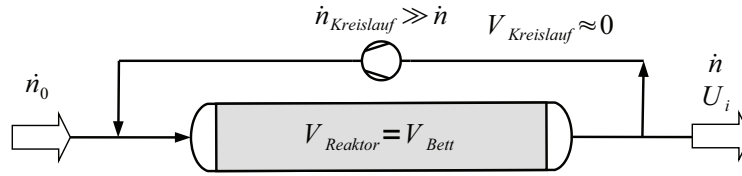


Abbildung 2.2: Prinzipskizze der Ersatzschaltung eines Differentialkreislaufreaktors

Messung des Kreislaufverhältnisses in der Regel nicht möglich ist. Das Kreislaufverhältnis  $\varphi$  wird als Verhältnis aus zurückgeführtem Kreislaufstrom  $\dot{n}_{\text{Kreislauf}}$  zum Ablaufstrom  $\dot{n}$  definiert:

$$\varphi = \frac{\dot{n}_{\text{Kreislauf}}}{\dot{n}} \quad (2.1)$$

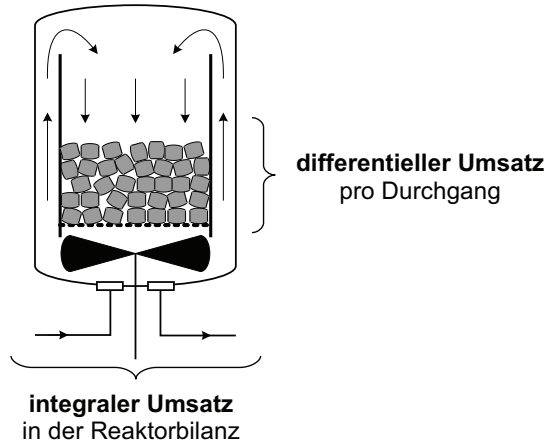
Das in Abbildung 2.2 dargestellte Ersatzschaltungsmodell eines Kreislaufreaktors als idealer Rohrreaktor mit Rückführung bildet die Grundlage für die in der Literatur beschriebene Bilanzierung [7]. Dabei wird das Reaktorvolumen als identisch mit dem Volumen der Katalysatorschüttung  $V_{\text{Bett}}$  und das Volumen der Rückführung  $V_{\text{Kreislauf}}$  als vernachlässigbar betrachtet. Die resultierende Bilanzgleichung Gl. 2.2 zeigt, dass die Betriebscharakteristik eines Kreislaufreaktors bei einem Kreislaufverhältnis von null der eines Rohrreaktors entspricht und bei unendlich großem Kreislaufverhältnis der eines kontinuierlichen Rührkessels. Der Umsatz im Ablaufstrom wird dabei mit  $U_i$  und der Stoffmengenstrom im Zulauf mit  $\dot{n}_0$  bezeichnet.

$$\frac{V_{\text{Bett}}}{\dot{n}_0} = (1 + \varphi) \int_{\frac{U_i}{1+\varphi}}^{U_i} \frac{dU}{-\sum_j v_j r_j \rho_{\text{Bett}}} \quad (2.2)$$

In der Praxis wird bei Kreislaufverhältnissen  $\varphi > 10$  bereits von annähernd idealem Rührkesselverhalten ausgegangen. In der Literatur werden andere Ersatzschaltungsmodelle zur realistischeren Beschreibung des Verweilzeitverhaltens von realen Kreislaufreaktoren vorgestellt [53]. Es wird darauf hingewiesen, dass es sich beim Kreislaufverhältnis, welches auf der Ersatzschaltung in Abbildung 2.2 basiert, um ein *scheinbares* Kreislaufverhältnis handelt. Ein *wahres* Kreislaufverhältnis kann nur bestimmt werden, wenn die Größe des Leer- und Katalysatorraumes sowie die Art und Weise ihrer Durchströmung für den realen Versuchsreaktor in der Ersatzschaltung korrekt wiedergegeben werden kann.

Beim *Berty*-Reaktor handelt es sich um eine spezielle Bauform eines Reaktors mit innerer Kreislaufführung [11]. Eine schematische Darstellung des Funktionsprinzips des *Berty*-Reaktors wird in Abbildung 2.3 gezeigt. Im Reaktor befindet sich der Katalysator in einem fest installierten Korb, der oberhalb einer Turbine montiert ist. In die stationäre Katalysatorschüttung lässt sich eine Temperaturmessung integrieren und die Schüttung wird in axialer Richtung von oben nach unten mit dem Reaktionsgas durchströmt. Die Zu- und Ableitungen für die Gasversorgung befinden sich am Boden des Reaktors. Die Nachteile dieser Bauform sind in der fehlenden Anbindung des Katalysatorkorbes an die temperierte Reaktorwand und der unzureichenden Durchströmung der Schüttung bei großem Druckverlust und geringen Gasdichten zu sehen [54].

In der Literatur [11] wird eine Methodik zur Abschätzung des scheinbaren Kreislaufverhältnisses für diesen Reaktortyp vorgestellt. Danach besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Druckverlust bei



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des *Berty*-Reaktors

der Durchströmung der Katalysatorschüttung und der Druckerhöhungen durch die Turbine, die als Funktion der Drehzahl  $n$ , der Gasdichte  $\rho$  und einer Proportionalitätskonstante  $C$  beschrieben werden kann:

$$\Delta p = C n^2 \rho \quad (2.3)$$

Durch diese Methodik lässt sich das *scheinbare* Kreislaufverhältnis abschätzen.

### Parallelisierte Mikroreaktoren

Rohrreaktoren sind meist konzeptionell einfache Apparate und können daher mit relativ geringem Aufwand gefertigt und betrieben werden. Im Bereich der Katalysatorrestung ist dabei ein anhaltender Trend zur Automatisierung, Miniaturisierung und Parallelisierung von Reaktoren zu beobachten [92], der unter anderem auf den Einsatz von Methoden der Kombinatorischen Chemie im Bereich der Katalysatorpräparation [120] und dem damit verbundenen großen Probenaufkommen für den Test zurückzuführen ist. Eine detailliertere Beschreibung dieser Entwicklungen ist in Übersichtsbeiträgen in der Literatur zusammengefasst [112, 117, 30].

Bezüglich der Miniaturisierung ist mit dem Einsatz von mikrostrukturierten Reaktoren ein weiterer Trend zu beobachten. Hier ist die Zielsetzung jedoch nicht primär die Testung von Katalysatoren, sondern die Entwicklung neuer Reaktorkonzepte zur Prozessintensivierung [44]. Mikrostrukturierte Reaktoren stellen dabei spezielle Anforderungen an die Katalysatorpräparation [26, 24], auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird.

Im Bereich der Hochdurchsatz-Testung ist die Einteilung des Reaktorsystems nach der Entwicklungsphase des Katalysators (*Discovery vs. Optimization Stage*), beziehungsweise der Güte der erhaltenen Prozess- und Analysendaten (*Primary vs. Secondary Screening*) gebräuchlich. Beim *Primary Screening* oder auch *Discovery Stage* werden hohe Probendurchsätze erreicht, die Probenmengen liegen

im Mikrogramm- bis Milligrammbereich und die Probenauswahl wird häufig durch die Katalysatorpräparation bestimmt. Zur katalytischen Aktivität und Selektivität der eingesetzten Proben können teilweise nur qualitative Informationen gewonnen werden. Beispiele für solche Systeme sind der *single-bead* Reaktor [154] oder Apparate, in denen die zu testende Probe zeitweise mit Reaktionsgas durch- [81] oder überströmt [138] wird. Solche Reaktorsysteme lassen eine Identifizierung von vielversprechenden Mustern in umfangreichen Katalysatorbibliotheken zu, eignen sich jedoch nicht für reaktionstechnische oder kinetische Untersuchungen.

Prinzipiell werden die Voraussetzungen für die kinetische Auswertung von Daten bei Messungen in Reaktorsystemen unter Bedingungen des *Secondary Screening* oder auch *Optimization Stage* erfüllt [118]. Diese Systeme zeichnen sich durch einen mittleren bis hohen Probendurchsatz aus, und die Proben werden im Milligramm- bis Grammbereich eingesetzt. Die Anlagen verfügen meist über eine umfassende Produktanalytik. In Abgrenzung zum *Primary Screening* kann in diesen Systemen ein Durchflussbetrieb mit definierter Verweilzeit realisiert werden. Außerdem ist der Katalysator dauerhaft den Reaktionsbedingungen ausgesetzt und alle parallelisierten Reaktoren werden bei gleicher Raumgeschwindigkeit betrieben, so dass in diesen Systemen definierte Versuchsbedingungen eingestellt werden können.

Es gibt zahlreiche Detailausführungen von parallelisierten Mikrorohrreaktorsystemen für den Einsatz im Bereich des *Secondary Screening*, die an verschiedenen Forschungsinstituten und in der Industrie entwickelt und patentiert [13, 20, 45] wurden. Dabei führen die geringen Innendurchmesser der verwendeten Mikroreaktoren zu einem günstigen Verhältnis von Reaktorvolumen zur Wärmeaustauschfläche, weshalb in der Regel auch Reaktionen mit einer starken Wärmetönung unter näherungsweise isothermen Bedingungen betrieben werden können [15].

Aus konzeptioneller Sicht lassen sich zwei Aspekte zur Klassifizierung solcher Mikroreaktorsysteme heranziehen, die sich direkt auf den Grad der erreichbaren Parallelisierung auswirken. Zum einen ist dies die Art der Flussaufteilung und zum anderen die bauliche Ausführung der Reaktoren selbst.

Bei der Flussaufteilung ist prinzipiell zu unterscheiden, ob jeder Reaktor mit einer separaten Gasdosierung und -regelung ausgestattet ist oder ob eine Aufteilung des Gesamtstromes durch parallel angeordnete Strömungswiderstände erfolgt. Die separate Regelung der Gasflüsse ermöglicht eine zeitliche Kontrolle der Durchflüsse in den einzelnen Reaktoren, und außerdem besteht die Möglichkeit, die Durchflüsse in den Reaktoren unabhängig voneinander zu variieren. Allerdings stehen der erhöhte Platz- und Investitionskostenbedarf dieser Lösung dem Erreichen eines hohen Parallelisierungsgrades entgegen. Ein solches System mit sechs parallelen Reaktoren wurde zuerst von *Kapteijn* und *Moulijn* in der Literatur [102] beschrieben. Ein vereinfachtes Fließbild dieses Reaktorsystems ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

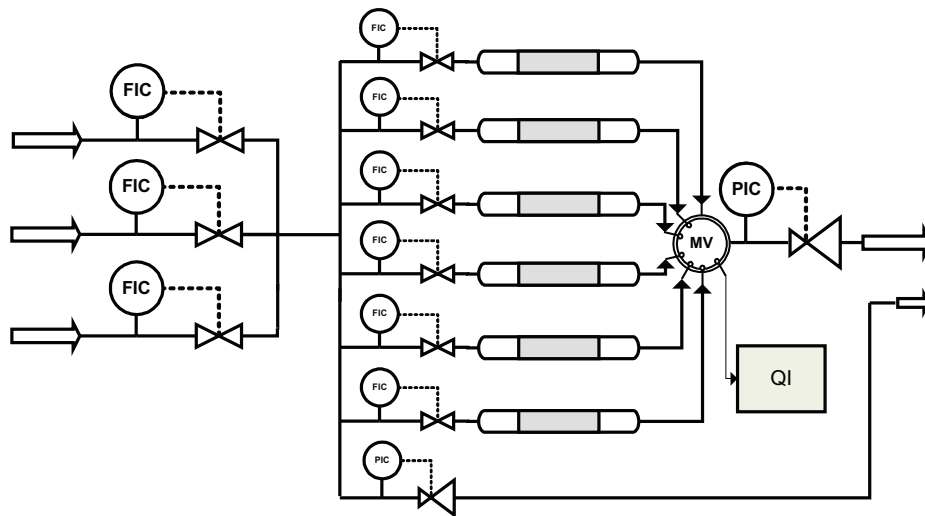
Die Aufteilung des Gesamtflusses über ein System von parallel angeordneten Strömungswiderständen lässt sich platzsparend mit technisch einfachen Mitteln umsetzen. Gebräuchlich sind hierfür Vorreaktoren mit feinkörnigen Inertschüttungen [46] oder eine Flussrestriktion durch geeignete Mikrokanal- [58, 52] oder Kapillarsysteme [45]. Ausschlaggebend für eine gleichmäßige Flussaufteilung auf die Reaktoren ist dabei, dass der Hauptanteil des Druckverlustes in den Flussrestriktoren liegt, damit ein gegebenenfalls unterschiedlicher Druckabfall über den Katalysatorbetten vernachlässigbar ist. Dieses Konzept erlaubt somit keine aktive Durchflussregelung und ermöglicht es nicht, die Flüsse in den

Reaktoren unabhängig voneinander zu variieren. Die Auslegung der Flussrestriktoren ist stark von den Betriebsbedingungen abhängig und erschwert die Übertragung dieses Konzeptes auf niedrige Betriebsdrücke [154].

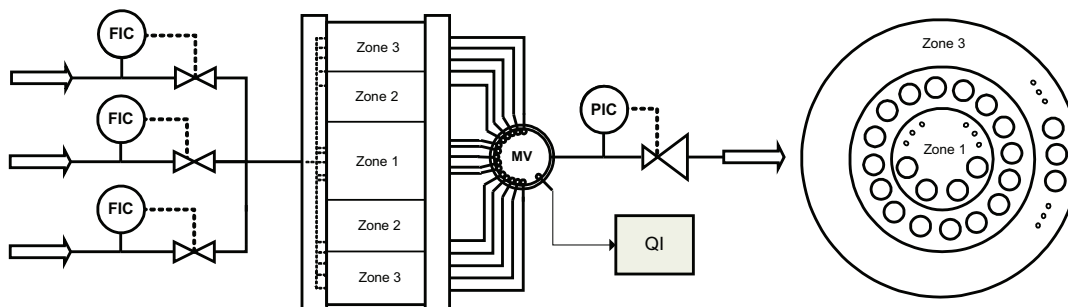
Von *Schüth et al.* wurde das in der Abbildung 2.5 vereinfacht dargestellte System mit 49 parallelisierten Reaktionskanälen entwickelt. Die Aufteilung des Gesamtflusses erfolgt über ein System paralleler Strömungswiderstände. In Abgrenzung zu dem von *Kapteijn* und *Moulijn* vorgestellten System entspricht die bauliche Ausführung der eingesetzten Reaktoren nicht einem typischen Rohrreaktor. Vielmehr handelt es sich bei den Reaktoren um am Boden mit einer gasdurchlässigen Sintermetallfritte verschlossenen Patronen. Diese Patronen werden in drei konzentrischen Ringen in einen zonenweise beheizbaren Reaktorblock eingesetzt, wobei die elektrischen Heizungen zwischen den Zonen des Reaktorblockes angebracht sind. Der gesamte Reaktorblock wird mit einem Deckel verschlossen, der die Flussrestriktoren für die einzelnen Reaktorpatronen enthält. Durch die hier beschriebene bauliche Ausführung der Reaktoren lässt sich eine sehr kompakte Bauform der Anlage und somit auch ein hoher Parallelisierungsgrad realisieren.

Das Zusammenfassen der Reaktorpatronen zu abschnittsweise beheizten Zonen, führt darüber hinaus zu einem geringeren Aufwand bei der Instrumentierung der Anlage. Allerdings erschwert diese Bauform die exakte Temperierung der einzelnen Reaktorpatronen, und bei Reaktionen, die mit einer ausgeprägten Wärmetönung verbunden sind, wurden thermische Beeinflussungen benachbarter Reaktoren beobachtet [58]. Auch ist es schwierig, die einzelnen Zonen des Reaktorblockes bei unterschiedlichen Temperaturen zu betreiben, da größere Temperaturgradienten wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit des metallischen Reaktorblocks nicht aufrecht erhalten werden können.

Eine thermische Entkoppelung der Reaktoren voneinander lässt sich durch den Einsatz örtlich getrennter Reaktorrohre erreichen, die bei Bedarf voneinander isoliert und mit einer separaten Temperaturregelung pro Reaktor ausgestattet werden können [52].



**Abbildung 2.4:** Vereinfachtes Fließbild eines parallelisierten Reaktorsystems mit separater Durchflussregelung für die einzelnen Reaktoren [102]. Es werden klassische Rohrreaktoren eingesetzt. Für das Analysensystem kann eine Gasprobe über ein spezielles Multipositionsventil (MV) genommen werden.



**Abbildung 2.5:** Vereinfachtes Fließbild eines parallelisierten Reaktorsystems mit Aufteilung des Gesamtstromes über ein System parallelisierter Strömungswiderstände [57]. Bei diesem Konzept werden anstelle klassischer Rohrreaktoren Patronen verwendet, die in einen zonenweise beheizbaren Reaktorblock eingesetzt werden. Für das Analysensystem kann eine Gasprobe über ein spezielles Multipositionsventil (MV) abgezweigt werden.

## 2.2.2 Bilanzierung der Idealreaktoren

### Bilanzierung eines kontinuierlichen, ideal vermischten Reaktors

Charakteristisch für einen ideal durchmischten Reaktor (engl. *continuous stirred tank reactor* CSTR) ist seine Gradientfreiheit (Gasphasengradienten), wobei die Zustandsgrößen im Reaktor sich im kontinuierlichen Betrieb sprunghaft von den Eingangsbedingungen auf die Ausgangsbedingungen ändern. Dies bedeutet, dass die Zusammensetzung im gesamten Reaktor der Zusammensetzung im Reaktorausgang entspricht. In einem ideal durchmischten Reaktor ist somit im stationären Fall die direkte Bestimmung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit aus den Stoffmengenströmen im Reaktoreingang und -ausgang entsprechend der Gleichung 2.4 möglich [32].

$$\frac{\dot{n}_{i_0} - \dot{n}_i}{m_{\text{Bett}}} = \sum_j v_{ij} r_j^{\text{eff}} \quad (2.4)$$

Aus dieser allgemeinen Bilanzgleichung lässt sich unter Berücksichtigung von nicht-volumenkonstanten Reaktionen die Gleichung 2.5, für deren Auswertung nur die messtechnisch zugänglichen Molenbrüche  $y_i$ ,  $y_{i_0}$ , die Katalysatoreinwaage  $m_{\text{Bett}}$  und der Stoffmengenstrom im Reaktoreingang  $\dot{n}_0$  erforderlich sind, entwickeln.

$$\frac{y_i - y_{i_0}}{m_{\text{Bett}}} = \frac{1}{\dot{n}_0} \left( \sum_j v_{ij} r_j^{\text{eff}} - y_i \sum_i \sum_j v_{ij} r_j^{\text{eff}} \right) \quad (2.5)$$

Die durch diese Form der Bilanzierung zugänglichen Reaktionsschwindigkeiten  $r_j^{\text{eff}}$  sind Effektivwerte, die nur bei fehlender Limitierung durch Stoff- und Wärmetransportvorgänge eine unverfälschte Bewertung der Reaktionskinetik erlauben. Werden die Gleichungen 2.4 und Gl. 2.5 trotz vorliegender Limitierung durch Stoff- und Wärmetransportvorgänge zur Auswertung herangezogen, so handelt es sich bei der ermittelten Kinetik um eine Effektivkinetik.

Sollen Versuche, für die experimentell das Vorliegen von Wärme- oder Stofftransportlimitierungen nachgewiesen wurde, im Rahmen einer mikrokinetischen Analyse ausgewertet werden, so müssen sowohl die Reaktion als auch die Transportvorgänge bei der Bilanzierung im Rahmen eines Formkörpermodells berücksichtigt werden. Die gradientfreie Betriebsweise (Gasphasengradienten) eines ideal durchmischten Reaktors ermöglicht es, stellvertretend für die gesamte Katalysatorschüttung, die durchgeführten Experimente durch die Bilanzgleichungen für einen einzelnen, repräsentativen Katalysatorformkörper zu beschreiben:

$$\frac{\dot{n}_{i_0} - \dot{n}_i}{Z_{\text{kat}}} = \int_0^{V_{\text{kat}}} \sum_j v_{ij} r_j \rho_{\text{kat}} dV_{\text{kat}} \quad (2.6)$$

Hierbei sind die in den Reaktor zu- und abfließenden Stoffmengenströme  $\dot{n}_{i_0}$ ,  $\dot{n}_i$  mit der Gesamtanzahl  $Z_{\text{kat}}$  der im Experiment eingesetzten Formkörper zu normieren. Die hieraus resultierenden Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten ergeben sich aus den über das Volumen des Formkörpers  $V_{\text{kat}}$  gemittelten Reaktionsgeschwindigkeiten. Als Bilanzraum dient bei dieser Vorgehensweise nicht der gesamte Reaktor, sondern ein einzelner Katalysatorformkörper.

Eine detaillierte Beschreibung der Modellierungsgrundlagen von Reaktion und Stofftransport im Katalysator wird im Rahmen des Abschnitts 2.3 zum Formkörpermodell gegeben. Durch Unterschiede zwischen Reaktions- und Stofftransportgeschwindigkeit können im Katalysator Konzentrationsgradienten hervorgerufen werden. Der Einfluss dieser Gradienten auf die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_j$  wird in Gleichung 2.6 durch die Integration der Reaktionsgeschwindigkeit über das gesamte Formkörpervolumen erfasst. Prinzipiell ist somit trotz vorliegender Stofftransportlimitierungen die Mikrokinetik zugänglich.

### Bilanzierung eines kontinuierlichen, rückvermischungsfreien Reaktors

Charakteristisch für rückvermischungsfreie Reaktoren (engl. *plug flow reactor* PFR) sind ortsabhängige Konzentrationen der reagierenden Komponenten. Daher ist es in diesem Reaktortyp nicht möglich, die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten direkt zu messen, beziehungsweise konstanten Werten für die Zustandsgrößen zuzuordnen. Im Fall von Laborreaktoren ist mit Zustandsgrößen vornehmlich die Gaszusammensetzung gemeint, bei technischen Reaktoren ist zusätzlich von nicht konstanten Temperaturen und gegebenenfalls von einem signifikanten Druckverlust auszugehen. Die allgemeine Bilanzgleichung für den stationären Betrieb eines rückvermischungsfreien Reaktors nach Gleichung 2.7 lässt sich in Analogie zur Bilanzgleichung Gl. 2.4 für den ideal vermischten Reaktor unter Verwendung messtechnisch zugänglicher Größen für nicht-volumenkonstante Reaktionen gemäß Gleichung 2.8 darstellen [32].

$$\frac{d\dot{n}_i}{dm_{\text{Bett}}} = \sum_j v_{ij} r_j^{\text{eff}} \quad (2.7)$$

$$\frac{dy_i}{dm_{\text{Bett}}} = \frac{1}{\dot{n}_0} \left( \sum_j v_{ij} r_j^{\text{eff}} - y_i \sum_i \sum_j v_{ij} r_j^{\text{eff}} \right) \quad (2.8)$$

Diese Differentialgleichung lässt nur bei Fehlen von Stoff- und Wärmetransportlimitierungen eine unverfälschte Bewertung der intrinsischen Aktivität zu.

Bei *integrale* Umsatz ist die Gleichung 2.8 über die Länge des Katalysatorbettes auszuwerten. Durch diese Integration können die axialen Konzentrationsprofile berechnet und die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionskinetik berücksichtigt werden. Um verschiedene Katalysatormuster auf Grundlage experimenteller Ergebnisse direkt miteinander vergleichen zu können, werden häufig Kenngrößen wie die Raumzeitausbeute (RZA), die Gewichtszeitausbeute (GZA) oder der Umsatz herangezogen. Bei den auf das Schüttungsvolumen (RZA) beziehungsweise die Katalysatormasse (GZA) bezogenen Zeitausbeuten handelt es sich jedoch nicht um Reaktionsgeschwindigkeiten, die eindeutig einer Gaszusammensetzung zugeordnet werden können, sondern um entlang des Katalysatorbettes gemittelte Größen. Die GZA nach Gleichung 2.9 und die RZA nach Gleichung 2.10 hängen somit von der eingestellten Katalysatorbelastung ab.

$$GZA_i = \frac{M_i}{m_{\text{Bett}}} \int_0^{m_{\text{Bett}}} \sum_j v_{ij} r_j^{\text{eff}} dm_{\text{Bett}} \quad (2.9)$$

$$RZA = GZA \cdot \rho_{\text{Bett}} \quad (2.10)$$



Für einige Versuchsauswertungen ist es vorteilhaft, den Umsatzgrad, der sich für nicht-volumenkonstante Reaktionen nach Gleichung 2.11 berechnen lässt, zu bestimmen.

$$U_i = \frac{1}{\dot{n}_{i_0}} \int_0^{m_{\text{Bett}}} \sum_j v_{ij} r_j^{\text{eff}} dm_{\text{Bett}} \quad (2.11)$$

Teilweise wird neben der integralen Betriebsweise des rückvermischungsfreien Reaktors die *differenzielle* Betriebsweise angewendet. Hierbei ist der Umsatz im Reaktor soweit zu begrenzen, dass näherungsweise der Einfluss der axialen Konzentrationsänderung auf die Reaktionskinetik vernachlässigt werden kann. Es wird somit von einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen. Wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, vereinfacht sich die Bilanzgleichung Gl. 2.8 zur Gleichung Gl. 2.5 und die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt experimentell bestimmbar. In der Literatur wird eine Begrenzung des Umsatzes auf 10% des Gleichgewichtsumsatzes als Voraussetzung für diese Bilanzierungsform genannt [50].

### 2.2.3 Wahl der Betriebsbedingungen

Für die Auswertung und Interpretation reaktionstechnischer Daten ist die detaillierte Kenntnis der Betriebsbedingungen entscheidend. Bei der Durchführung reaktionstechnischer Untersuchungen wird das Erreichen näherungsweise isothermer Betriebsbedingungen angestrebt. Obwohl Ansätze zur Ermittlung kinetischer Parameter unter polytropen Bedingungen bekannt sind, wird ihre Anwendung weitestgehend vermieden [74]. Problematisch ist bei Auswertung polytroper Betriebsdaten, dass die Unsicherheit bei der Beschreibung des Wärmetransports (axiale und radiale Wärmeleitung in der Schüttung, Wandwärmeübergang) auf die zu bestimmenden kinetischen Parameter projiziert wird. Bei der Wahl eines geeigneten Reaktormodells ist zu entscheiden, ob Dispersions- oder Diffusionseffekte zu berücksichtigen sind. Um diese Beurteilungen zu einem frühen Zeitpunkt der Untersuchungen treffen zu können, werden in der Regel eine Reihe von Abschätzungskriterien und systematischen Vorversuchen angewendet [28].

### Kriteriengleichungen zur Fluidynamik

Zur Überprüfung des Verweilzeitverhaltens von Reaktoren können Verweilzeitmessungen durchgeführt werden. Bei der Interpretation dieser Experimente muss der Dispersionseinfluss in den Zu- und Ableitungen sowie in den Armaturen in einem geeigneten Ersatzschaltungsmodell korrekt wiedergegeben werden [145]. Auf Grund der hieraus resultierenden Schwierigkeiten bei der experimentellen Durchführung von Verweilzeitmessungen für Reaktoren, die in komplexe Gesamtanlagen integriert sind, wird in der vorliegenden Arbeit das fluiddynamische Verhalten der verwendeten Reaktorsysteme auf der Basis von Kriteriengleichungen abgeschätzt. Für den Differential-Kreislaufreaktor wird dabei die in Abschnitt 2.2.1 erläuterte Methodik, ausgehend von der Kennlinie des Turbinenrührers, angewendet.

Bei Rohrreaktoren kann der Einfluss von Randgängigkeiten und Einlaufstörungen vernachlässigt werden, wenn der charakteristische Durchmesser  $d_{\text{kat}}$  des verwendeten Katalysators die angegebene Ungleichung Gl. 2.12 beziehungsweise Gl. 2.13 erfüllt [102]. Hierbei steht  $D$  für den Reaktordurchmesser und  $L$  für die Länge Katalysatorschüttung im Reaktor.

$$\frac{D}{d_{\text{kat}}} > 10 \quad (2.12)$$

$$\frac{L}{d_{\text{kat}}} > 100 \quad (2.13)$$

Axiale Dispersionseinflüsse können vernachlässigt werden, wenn die *Bodensteinzahl*  $Bo$  größer als 100 ist. Die *Bodensteinzahl* für ein gasdurchströmtes Festbett kann unter Verwendung der *Pecletzahl*  $Pe_{ax}$  gemäß der Kriteriengleichung 2.16 abgeschätzt werden [70]. Hierbei steht  $Re$  für die *Reynoldszahl* des Partikels,  $Sc$  für die *Schmidtzahl* und  $\varepsilon_{\text{Bett}}$  für die Porosität der Schüttung.

$$Bo = \frac{u_0 L}{D_{ax}} > 100 \quad (2.14)$$

$$D_{ax} = \frac{u_0 d_{\text{kat}}}{Pe_{ax}} \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \left( \frac{0.73 \varepsilon_{\text{Bett}}}{Re Sc} + \frac{0.45}{1 + \frac{9.7 \varepsilon_{\text{Bett}}}{Re Sc}} \right) \quad (2.16)$$

$$Re = \frac{u_0 d_{\text{kat}} \rho}{\mu} \quad (2.17)$$

### Kriteriengleichungen zum Stoff- und Wärmetransport

Mit Hilfe der *Mears-Kriterien* kann das Vorliegen von Stoff- und Wärmetransportlimitierungen in der den Katalysator umgebenden Grenzschicht bewertet werden [87]. Auf die Berücksichtigung dieser Effekte durch ein heterogenes Reaktormodell kann verzichtet werden, wenn die Ungleichung 2.18 beziehungsweise Gl. 2.19 erfüllt ist.

$$\frac{r_j^{\text{eff}} \rho_{\text{kat}} d_{\text{kat}}}{k_{\text{kat}} c_i} \leq \frac{0.3}{n} \quad (2.18)$$

$$\frac{|\Delta H_R| r_j^{\text{eff}} \rho_{\text{kat}} d_{\text{kat}}}{h_{\text{kat}} T} \leq \frac{0.3 RT}{E} \quad (2.19)$$

Hierbei steht  $r_j^{\text{eff}}$  für die massennormierte effektive Reaktionsgeschwindigkeit,  $\rho_{\text{kat}}$  für die Dichte des Katalysators,  $c_i$  für die Konzentration der Schlüsselkomponente in der Gasphase,  $k_{\text{kat}}$  für den Stoffübergangskoeffizienten,  $n$  für die Reaktionsordnung,  $h_{\text{kat}}$  für den Wärmeübergangskoeffizienten,  $T$  für die Temperatur der Gasphase und  $E$  für die Aktivierungsenergie.

Mit Hilfe des *Weisz-Prater-Kriteriums* und des *Anderson-Kriteriums* kann das Vorliegen von Stoff- und Wärmetransportlimitierungen innerhalb des Katalysatorformkörpers bewertet werden. Auf die Berücksichtigung dieser Effekte im Rahmen einer vollständigen Stoff- und Energiebilanz für den

Katalysatorformkörper kann verzichtet werden, wenn die Ungleichung 2.20 beziehungsweise Gl. 2.21 erfüllt ist.

$$\frac{r^{\text{eff}} \rho_{\text{kat}} d_{\text{kat}}^2}{4 c_{i,s} D_{i,\text{trans}}^{\text{eff}}} \leq \begin{cases} 6 & \text{falls } n = 0 \\ 1 & \text{falls } n = 1 \\ 0.3 & \text{falls } n = 2 \end{cases} \quad (2.20)$$

$$\frac{r^{\text{eff}} |\Delta H_R| \rho_{\text{kat}} d_{\text{kat}}^2}{\lambda^{\text{eff}} T_s} \leq \frac{0.75 RT_s}{E} \quad (2.21)$$

Hierbei steht  $D_{i,\text{trans}}^{\text{eff}}$  für den effektiven Diffusionskoeffizienten,  $c_{i,s}$  für die Konzentration der Schlüsselkomponente an der Katalysatoroberfläche,  $T_s$  für die Temperatur an der Katalysatoroberfläche und  $\lambda^{\text{eff}}$  für die effektive Wärmeleitfähigkeit.

### Vorversuche und diagnostische Tests

Die vorgestellten Kriteriengleichungen zur Beurteilung vorliegender Stoff- und Wärmetransportlimitierungen gehen davon aus, dass die Reaktion durch einen formalkinetischen Ansatz einer Schlüsselkomponente beschrieben werden kann. Darüber hinaus müssen die Parameter für den Stoff- und Wärmetransport bekannt sein. Im Gegensatz dazu erlaubt die systematische Variation der Betriebsbedingungen die Beurteilung vorliegender Transportlimitierungen ausschließlich auf Basis experimenteller Erkenntnisse.

Bevor genauer auf diese diagnostischen Tests eingegangen wird, sollen noch zwei im Rahmen dieser Arbeit häufiger verwendete Betriebsparameter, die modifizierte Verweilzeit und die massenbezogene Katalysatorbelastung, definiert werden. Im Gegensatz zu Reaktionen in homogener Phase ist bei heterogen katalysierten Reaktionen die Verwendung der modifizierten Verweilzeit gebräuchlich. Da bei heterogen katalysierten Reaktionen der Reaktionsort auf den Katalysator beschränkt ist, bezieht sich die Definition der modifizierten Verweilzeit auf die Katalysatormasse. Die modifizierte Verweilzeit ist definiert als Quotient aus der Katalysatoreinwaage  $m_{\text{kat}}$  und dem Volumenstrom im Reaktoreingang  $\dot{V}_0$ . Im Gegensatz zur Verweilzeit hat die modifizierte Verweilzeit daher auch nicht die Dimension Zeit, sondern die Dimension Zeit mal Masse durch Volumen. Der Kehrwert der modifizierten Verweilzeit wird als massenbezogene Katalysatorbelastung bezeichnet.

- **Test zur Untersuchung der Isothermie:** Bei den Versuchen wird eine konstante Menge an Katalysator mit variablen Mengen an Inertmaterial vermischt und unter sonst gleichen Betriebsbedingungen der Umsatz ermittelt. Ist bei konstanter modifizierter Verweilzeit ein Einfluss des Verdünnungsverhältnisses auf den Umsatz zu beobachten, so ist dies ein Indiz für eine nicht-isotherme Betriebsweise des Reaktors. Beim Einsatz von Inertmaterial zur Verdünnung des Katalysators ist zu berücksichtigen, dass auch die Art der Bettverdünnung selbst einen Einfluss auf den Umsatz haben kann [10].

- **Test zur Identifizierung äußerer Transportlimitierungen:** Bei den Versuchen wird bei konstanter modifizierter Verweilzeit der Umsatz bei verschiedenen Leerrohrgeschwindigkeiten bestimmt. Ist unter diesen Bedingungen ein Einfluss der Leerrohrgeschwindigkeit auf den Umsatz zu beobachten, so ist dies ein Indiz für das Vorliegen von Transportlimitierungen in der den Katalysator umgebenden Grenzschicht.
- **Test zur Identifizierung innerer Transportlimitierungen:** In den Versuchen wird der Partikeldurchmesser bei konstanter Katalysatoreinwaage variiert. Ist unter ansonsten gleichen Betriebsbedingungen ein Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Umsatz zu beobachten, so ist dies ein Indiz für das Vorliegen von Porendiffusionslimitierungen.

Insbesondere in parallelisierten Reaktorsystemen ist die Durchführung dieser diagnostischen Tests einfach zu realisieren, so dass geeignete Betriebsbedingungen zur Durchführung kinetischer Messungen experimentell bestätigt werden können. Ein Vorteil parallelisierter Reaktorsysteme für die Durchführung dieser Tests ist, dass, bedingt durch die Parallelisierbarkeit, der zeitliche Aufwand für die Variation der Betriebsbedingungen gering ist. Darüber hinaus lässt sich auch eine hohe Konsistenz der erhaltenen Datensätze erreichen, da durch die Aufteilung des Gesamtflusses die einzelnen Reaktoren exakt der gleichen Gaszusammensetzung ausgesetzt sind. Empfehlungen zur Durchführung solcher Experimente in parallelisierten Mikrorohrreaktoren werden in der Literatur vorgestellt [92].

### 2.3 Modellierung von Katalysatorformkörpern

Durch die Modellierung von Katalysatorformkörpern besteht im Gegensatz zu effektivkinetischen Ansätzen die Möglichkeit, das makrokinetische Reaktionsverhalten auf der Ebene des Formkörpers ortsaufgelöst zu analysieren. Prinzipiell ist somit eine Quantifizierung der Limitierung durch Stoff- und Wärmetransporteffekte sowie eine Bewertung des Einflusses der Porenstruktur und Formkörpergeometrie möglich.

Neben den Modellen, die von einer vollständigen Bilanzierung aller Stoffmengenströme ausgehen, findet die Beschreibung von Formkörpern auf Basis des Thielemodulkonzeptes in der Praxis breite Anwendung [135, 151]. Das Thielemodul ist eine dimensionslose Größe. Das Thielemodul ist proportional zum Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Beeinflussung durch Porendiffusion und dem diffusiven Stofftransport in der Pore, unter der Voraussetzung, dass die Konzentration auf null absinkt. Für eine formalkinetische Reaktion erster Ordnung mit der massenbezogenen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ist das Thielemodul  $\Phi$  für einen sphärischen Formkörper gemäß Gleichung

2.22 definiert. Bei bekanntem Thielemodul kann der Katalysatorwirkungsgrad  $\eta$  nach Gleichung 2.23 berechnet werden:

$$\Phi = r_{\text{kat}} \sqrt{\frac{k \rho_{\text{kat}}}{D_i^{\text{eff}}}} \quad (2.22)$$

$$\eta = \frac{3}{\Phi} \left( \frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right) \quad (2.23)$$

Das Thielemodulkonzept wird angewendet, um auf Basis dimensionsloser Kenngrößen das Verhalten pordiffusionslimitierter Reaktionen in porösen Materialien zu beschreiben. In Abbildung 2.6 ist der Katalysatorwirkungsgrad als Funktion des Thielemoduls dargestellt. Große Werte des Thielemoduls weisen auf eine starke Diffusionslimitierung der Reaktion hin. Vom diffusionskontrollierten Bereich spricht man bei  $\Phi > 3$ , sind die Werte des Thielemoduls kleiner als  $\Phi < 0.3$  spricht man von einer kinetischen Kontrolle. In diffusionskontrollierten Regime ist die effektive, über den Formkörper gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit  $r^{\text{eff}}$  geringer als die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  an der äußeren Katalysatoroberfläche. Durch den Quotienten dieser beiden Reaktionsgeschwindigkeiten ist der Katalysatorwirkungsgrad  $\eta$  definiert:

$$\eta = \frac{r^{\text{eff}}}{r} \quad (2.24)$$

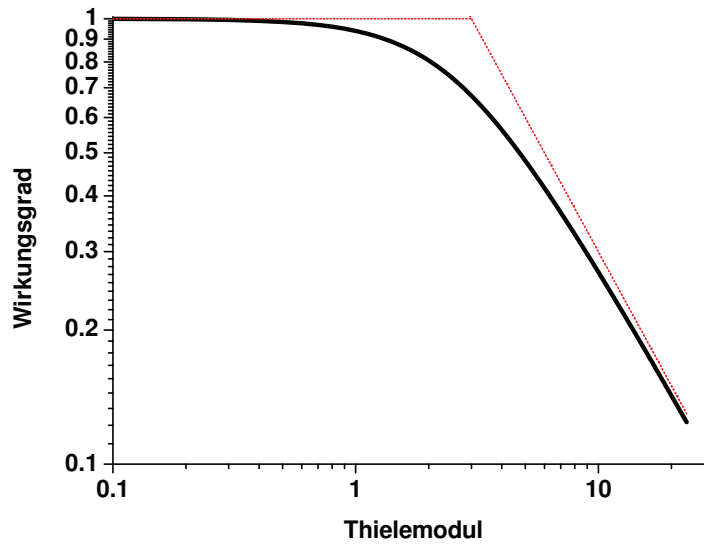
Die dem Thielemodulkonzept zu Grunde liegenden Annahmen erschweren die Übertragung auf Reaktionsnetzwerke und komplexere kinetische Modelle unter Beteiligung mehrerer Reaktionspartner [116]. Häufig wird deshalb auf Vereinfachungen zurückgegriffen, so dass es sich in vielen Fällen eher um eine Abschätzung als eine detaillierte Modellierung handelt.

Die verschiedenen in der Literatur beschriebenen Ansätze zur vollständigen Modellierung des Formkörpers lassen sich bezüglich des betrachteten Bilanzraumes, der Art und Anzahl der berücksichtigten Stofftransportmechanismen und des Detaillierungsgrades bei der Beschreibung der porösen Struktur des Katalysators unterscheiden. Im Folgenden werden diese verschiedenen Aspekte und Betrachtungsweisen näher erläutert.

### 2.3.1 Bilanzraum

Abhängig von der gewählten Beschreibung des Porengefüges wird als Bilanzraum entweder eine einzelne Pore des Katalysators oder der gesamte Formkörper in seinen makroskopischen Abmessungen gewählt. Die Bilanzierung einer katalytisch aktiven Pore gemäß Gleichung Gl. 2.25 mit dem Porenradius  $r_p$  wird im Rahmen von Porennetzwerkmodellen angewendet [64, 65, 110]. In diesen Modellen ist von einer oberflächennormierten Reaktionskinetik  $r_j^s$  auszugehen. Die axiale Richtung der Pore wird mit  $z$ , die molare Stoffmengenstromdichte mit  $N_i$  bezeichnet.

$$\frac{dN_i}{dz} = \frac{2}{r_p} \sum_j v_{ij} r_j^s \quad (2.25)$$



**Abbildung 2.6:** Wirkungsgrad  $\eta$  als Funktion des Thielemodul  $\Phi$  und asymptotische Lösungen für  
 A.) den *kinetisch kontrollierten Bereich*  $\Phi < 0.3$ :  $\eta \approx 1$   
 B.) den *diffusionskontrollierten Bereich*  $\Phi > 3$ :  $\eta \propto \frac{1}{\Phi}$

Die Bilanzierung des gesamten Formkörpers in seinen makroskopischen Abmessungen gemäß Gleichung Gl. 2.26 wird im Rahmen von Kontinuumsmodellen [126, 82] angewendet. In diesen Modellen ist von einer massennormierten Reaktionskinetik  $r_j$  auszugehen. Die Dichte des porösen Formkörpers wird mit  $\rho_{\text{kat}}$  und die Richtung der charakteristischen Abmessung mit  $\zeta$  bezeichnet. Für ideale Formkörpergeometrien nimmt der Exponent  $m$  die ganzzahligen Werte eins oder zwei an. Ein Exponent von eins beschreibt den Grenzzustand eines unendlich ausgedehnten Zylinders, während ein Exponent von zwei für einen kugelförmigen Katalysatorformkörper steht.

$$\frac{1}{\zeta^m} \frac{\partial}{\partial \zeta} (\zeta^m N_i) = \sum_j v_{ij} r_j \rho_{\text{kat}} \quad (2.26)$$

Die Gleichung 2.26 geht aus der allgemeinen Bilanzgleichung Gl. 2.27 hervor. Bei der Anwendung des *Nabla*-Operators ( $\nabla$ ) in Zylinderkoordinaten wird dabei die Stoffmengenstromdichte in z-Richtung nicht berücksichtigt und es wird von einer winkelunabhängigen Stoffmengenstromdichte in r-Richtung ausgegangen. Bei der Anwendung des *Nabla*-Operators in Kugelkoordinaten wird ebenfalls von einer winkelunabhängigen Stoffmengenstromdichte in r-Richtung ausgegangen. Mit Hilfe dieser Annahmen lässt sich im stationären Zustand die bereits beschriebene eindimensionale Bilanzgleichung 2.26 für einen Katalysatorformkörper entwickeln.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i + \sum_j v_{ij} r_j \rho_{\text{kat}} \quad (2.27)$$

Ausgehend von theoretischen Überlegungen zur Übertragung des *Nabla*-Operators von komplexen dreidimensionalen Strukturen auf eindimensionale Bilanzgleichungen lässt sich zeigen, dass Gleichung Gl. 2.26 auf reale Geometrien erweitert werden kann [14]. Hierzu wird der Exponent  $m$  als Formparameter gemäß der folgenden Gleichung definiert:

$$m = \frac{O_{\text{kat}}}{V_{\text{kat}}} R_{\zeta} - 1 \quad (2.28)$$

$O_{\text{kat}}$  ist die Formkörperoberfläche,  $V_{\text{kat}}$  ist das Volumen des Formkörpers und  $R_{\zeta}$  ist die maximale Länge in Richtung der charakteristischen Abmessung. Im Fall eines unendlich ausgedehnten Zylinders beziehungsweise einer Kugel ist  $R_{\zeta}$  der Formkörperradius, und der Exponent  $m$  nimmt wieder die ganzzahligen Werte eins beziehungsweise zwei an. Durch diese Methodik können komplexere Geometrien wie Lochtabletten oder Zylinder, die eine leichte Wölbung an den Grundflächen aufweisen, abgebildet werden. Exemplarisch wurde auch der Einfluss des Verhältnisses der Länge zum Durchmesser endlich ausgedehnter Zylinder untersucht [14].

Eine alternative Herangehensweise für einfache Formkörpergeometrien ist die Approximation des realen Formkörpers durch einen geeigneten idealen Formkörper [27]. Im Fall der Näherung durch eine Kugelgeometrie lässt sich der charakteristische Durchmesser  $d_{\text{kat}}$  gemäß der Gleichung 2.29 berechnen. Bei dieser auch als *Sauterdurchmesser* bekannten Größe wird das Verhältnis von Katalysatorvolumen zur -oberfläche erhalten. Bei der Verwendung dieses Ansatzes im Rahmen der Formkörpermodellierung ist sicherzustellen, dass neben dem Verhältnis von Katalysatorvolumen zur -oberfläche auch das Gesamtvolumen und damit die Katalysatormasse erhalten bleibt.

$$d_{\text{kat}} = 2r_{\text{kat}} = 6 \frac{V_{\text{kat}}}{O_{\text{kat}}} \quad (2.29)$$

Die Anwendung von eindimensionalen Formkörpermodellen unter Ausnutzung von Formkörpersymmetrien wie in Gleichung Gl. 2.26 ist wegen der einfachen Einbindung in die Reaktormodellierung auf Basis von Finite Differenzen Methoden die übliche Vorgehensweise [27, 82].

Prinzipiell werden in der Literatur auch numerisch deutlich aufwendigere, dreidimensionale Formkörpermodelle, in denen die Bilanzgleichungen auf Basis von Finite Elemente Methoden behandelt werden müssen, vorgestellt [90]. Solche Formkörpermodelle lassen sich in Reaktormodelle einbinden, in denen die fluiddynamischen Prozesse mit Methoden der *Computational-Fluid-Dynamics* (CFD) abgebildet werden [130]. Da der numerische Aufwand zur Lösung solcher komplexen und außerordentlich steifen Gleichungssysteme enorme Rechnerkapazitäten bindet, gibt es Bemühungen zur Entwicklung hybrider Reaktormodelle [3]. Bei den hybriden Reaktormodellen handelt es sich um klassische, heterogene Reaktormodelle, in denen der Katalysatorwirkungsgrad über eine geeignete Funktion der Betriebsbedingungen und der Formkörpergeometrie beschrieben wird. Diese Funktion zur Beschreibung des Wirkungsgrades wird aus zuvor durchgeführten CFD-Studien entwickelt. In den CFD-Studien besteht dabei die Möglichkeit, die Geometrie der eingesetzten Formkörper exakt abzubilden.

### 2.3.2 Stofftransportmechanismen

In den folgenden Abschnitten wird kurz auf die einzelnen Stofftransportmechanismen und die Berechnung der zugehörigen Transportkoeffizienten eingegangen. Abschließend wird das Zusammenspiel der verschiedenen Transportmechanismen und seine Beschreibung durch das *Dusty-Gas-Model* (DGM) erläutert.

#### Molekulare Gasdiffusion

Die molekulare Gasdiffusion tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge kleiner ist als der Radius des porösen Mediums. Die Moleküle stoßen häufiger mit anderen Molekülen zusammen als mit der Porenwand. Der Transportkoeffizient  $D_{ij}$  ist daher unabhängig vom Porenradius, jedoch abhängig vom Druck  $p$ , der Temperatur  $T$  und den Moleküleigenschaften [7]. Für technische Anwendungen wird die Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  nach Fuller entsprechend Gleichung 2.30 empfohlen [101]. In diesem halbempirischen Ansatz wurden die molekularen Diffusionsvolumen  $V_d$  im Rahmen einer Regressionsanalyse, ausgehend von experimentellen Daten, bestimmt.  $M_{ij}$  kann nach der Gleichung Gl. 2.31 aus den Molmassen  $M$  der Komponenten  $i$  und  $j$  berechnet werden.

$$D_{ij} = \frac{0.0143 T^{1.75}}{p M_{ij}^{0.5} \left( V_{d,i}^{0.33} + V_{d,j}^{0.33} \right)^2} \quad (2.30)$$

$$M_{ij} = \frac{2}{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}} \quad (2.31)$$

Die Beschreibung von Diffusionsvorgängen in Mehrkomponentengemischen erfordert die Lösung der *Stefan-Maxwell*-Gleichung Gl. 2.32. Da sich in diesen Mischungen die diffundierenden Komponenten gegenseitig beeinflussen, können die molaren Stoffmengenstromdichten  $J_i^D$  nicht entkoppelt voneinander berechnet werden [72]. Dies wird dadurch zum Ausdruck gebracht, dass der Konzentrationsgradient  $\frac{dc_i^M}{d\zeta}$  der Komponente  $i$  außer von der Stoffmengenstromdichte  $J_i^D$  der Komponente  $i$  auch von den Molenbrüchen und den Stoffmengenstromdichten der übrigen Komponenten  $j$  abhängt.

$$\frac{dc_i^M}{d\zeta} = \sum_j \frac{x_j J_j^D - x_j J_i^D}{D_{ij}} \quad (2.32)$$

Für binäre Mischungen geht die *Stefan-Maxwell*-Gleichung in das 1. *Fick*'sche Gesetz, das in Gleichung Gl. 2.33 beschrieben wird, über. In diesem Fall ist der Konzentrationsgradient  $\frac{dc_i^M}{d\zeta}$  der Komponente  $i$  direkt proportional zur Stoffmengenstromdichte  $J_i^D$  der Komponente  $i$ . In technischen Anwendungen wird näherungsweise die Gültigkeit des *Fick*'schen Gesetzes auch für Mehrkomponentendiffusionsvorgänge unterstellt. Bei dieser Vorgehensweise ist die Bestimmung von zusammensetzungsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_{i,\text{mix}}$  gemäß der *Wilke*-Gleichung Gl. 2.34 notwendig. Die *Wilke*-Gleichung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D_{i,\text{mix}}$  wurde für Mehrkomponentenmischungen bei vernachlässigbarer Stoffmengenstromdichte der Komponenten  $j$ , die Komponente



$i$  liegt also verdünnt vor, entwickelt. In der Praxis wird diese Einschränkung oftmals vernachlässigt [32].

$$\frac{dc_i^M}{d\zeta} = -\frac{J_i^D}{D_{i,\text{mix}}} \quad (2.33)$$

$$\frac{1}{D_{i,\text{mix}}} = \frac{1}{1-x_i} \sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}} \quad (2.34)$$

Die Anwendung des *Fick*'schen Gesetzes auf Mehrkomponentenmischungen stellt somit keine exakte Beschreibung der zu Grunde liegenden physikalischen Phänomene dar. In Mehrkomponentenmischungen wurden Diffusionsvorgänge beobachtet, die auf Wechselwirkung der diffundierenden Komponenten untereinander zurückzuführen sind und selbst auf qualitativer Ebene nicht durch das *Fick*'sche Gesetz beschrieben werden können [72]. Diese Diffusionsvorgänge sind im Folgenden aufgeführt:

- **Osmotische Diffusion** liegt vor, wenn ein Diffusionsstrom beobachtet werden kann, ohne dass ein Konzentrationsgradient für diese Komponente existiert.
- **Umgekehrte Diffusion** liegt vor, wenn ein Diffusionsstrom, der dem Konzentrationsgradienten der Komponente entgegengesetzt ist, beobachtet werden kann.
- Eine **Diffusionsbarriere** liegt vor, wenn kein Diffusionsstrom beobachtet werden kann, obwohl ein Konzentrationsgradient für die Komponente vorliegt.

Um den Einfluss des Porengefüges auf die Transportkoeffizienten der molekularen Gasdifffusion widerzuspiegeln, werden effektive Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}^{\text{eff}}$  durch die mit dem Kehrwert der Tortuosität gewichtete Porosität gemäß Gleichung Gl. 2.35 berechnet.

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad (2.35)$$

### Knudsendiffusion

Die Knudsendiffusion tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge größer ist als der Radius des porösen Mediums. Die Moleküle stoßen häufiger mit der Porenwand zusammen als mit anderen Molekülen. Der Transportkoeffizient ist daher abhängig vom Porenradius  $r_p$  und der Temperatur  $T$ , jedoch unabhängig vom Druck  $p$  [7]. Für eine zylindrische Pore lässt sich der Koeffizient der Knudsendiffusion nach Gleichung Gl. 2.36 berechnen. Die Gültigkeit dieser Gleichung setzt voraus, dass der Porenradius im Verhältnis zur Porenlänge gering ist [5].

$$D_{iK} = r_p \sqrt{T} \sqrt{\frac{32R}{9\pi M_i}} \quad (2.36)$$

In Analogie zur Gleichung Gl. 2.35 werden effektive Transportkoeffizienten  $D_{iK}^{\text{eff}}$  für die Knudsendiffusion berechnet, durch welche die Abweichung von der Zylinderform berücksichtigt wird:

$$D_{iK}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{iK} \quad (2.37)$$

Da bei der Knudsendiffusion nur die Stöße zwischen der Wand und jeweils einer Komponente auftreten, wird die Transportgleichung in Analogie zu Gleichung 2.33 formuliert, wobei auch hier die Stoffmengenstromdichte  $J_i^D$  direkt proportional zum Konzentrationsgradienten  $\frac{dc_i^K}{d\zeta}$  ist.

$$\frac{dc_i^K}{d\zeta} = -\frac{J_i^D}{D_{iK}^{\text{eff}}} \quad (2.38)$$

Da die mittlere freie Weglänge  $l$  eines Moleküls eine Funktion des Drucks ist, ist im Gegensatz zum zugehörigen Transportkoeffizienten der Existenzbereich der Knudsendiffusion druckabhängig. Der Beitrag der Knudsendiffusion zum Gesamtstofftransport kann mit Hilfe der Knudsenzahl  $Kn$  abgeschätzt werden. Die in Gleichung Gl. 2.39 definierte Knudsenzahl berechnet sich aus dem Quotienten der mittleren freien Weglänge und dem Porenradius. Mit  $\sigma$  wird in diesem Fall der molekulare Stoßdurchmesser und mit  $k_b$  die Boltzmannkonstante bezeichnet.

$$Kn = \frac{l}{2r_p} = \frac{k_b T}{\sqrt{8\pi\sigma^2 p r_p}} \quad (2.39)$$

Bei Knudsenzahlen deutlich größer eins ist die Knudsendiffusion der dominierende Transportmechanismus, während bei Knudsenzahlen deutlich kleiner eins die molekulare Gasdiffusion dominiert. Das Übergangsgebiet von der Knudsendiffusion zur molekularen Gasdiffusion liegt im Bereich  $2.0 > Kn > 0.1$ , wobei für binäre Mischungen der Diffusionskoeffizient  $D_{i,\text{trans}}^{\text{eff}}$  nach Gleichung Gl. 2.40 abgeschätzt werden kann.

$$\frac{1}{D_{i,\text{trans}}^{\text{eff}}} = \frac{1}{D_{iK}^{\text{eff}}} + \frac{1}{D_{i,\text{mix}}^{\text{eff}}} \quad (2.40)$$

Liegt der Durchmesser des porösen Mediums in der Größenordnung des Moleküldurchmessers, dann wird der Stofftransport durch starke Molekül-Wand-Wechselwirkungen bestimmt. Diese Form der Diffusion wird als konfigurale Diffusion bezeichnet [65].

## Konvektion

Eine konvektive Strömung wird durch einen Gradienten des Gesamtdruckes hervorgerufen, wobei in porösen Medien von laminarem Strömungsverhalten ausgegangen werden kann. Da durch eine laminare Gasströmung keine Auftrennung der einzelnen Komponenten hervorgerufen wird, kann das Fluid durch die dynamische Viskosität  $\mu$  der Gasmischung beschrieben werden. In diesem Zusammenhang ist auch der Begriff der viskosen Strömung gebräuchlich [72].

Für ein laminar durchströmtes, poröses Medium lässt sich die Transportgleichung nach *Darcy* Gl. 2.41 verwenden, wobei die Permeabilität  $B_0$  für eine zylindrische Pore nach Gleichung Gl. 2.42 berechnet

werden kann. Die Berücksichtigung der realen Porenstruktur kann entweder durch die mit der Tortuosität gewichtete Porosität oder in Anlehnung an die Gleichung von *Carman-Cozeny* 2.43 erfolgen [151].

$$j^V = -\frac{p}{RT} \frac{B_0}{\mu} \frac{dp}{d\zeta} \quad (2.41)$$

$$B_0 = \frac{r_p^2}{8} \quad (2.42)$$

$$B_0 = \frac{r_p^2}{45} \frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^2} \quad (2.43)$$

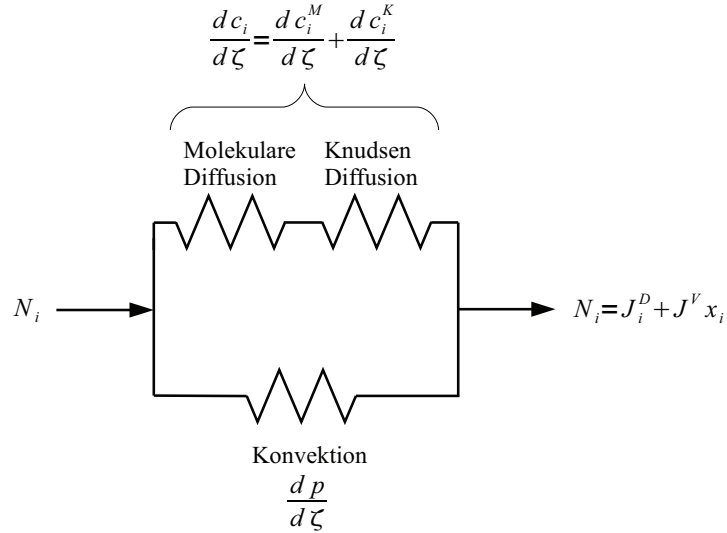
### Oberflächendiffusion

Von Oberflächendiffusion spricht man, wenn auf der Oberfläche adsorbierte Spezies eine laterale Beweglichkeit aufweisen. In der Literatur wurde ausgehend von der *Stefan-Maxwell* Gleichung 2.32 eine analoge Formulierung für Oberflächendifusionvorgänge entwickelt, wobei formal der Bedeckungsgrad an die Stelle des Molenbruchs tritt. Die Kenntnis der Adsorptionsisothermen wird bei dieser Vorgehensweise vorausgesetzt. Bei der Oberflächendifusion handelt es sich um einen aktivierten Transportmechanismus und ausgehend von experimentellen Daten wurde eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten nachgewiesen. Neben diesen empirischen Ansätzen zur Beschreibung der Transportkoeffizienten werden in der Literatur auch theoretische Ansätze, ausgehend von moleküldynamischen Methoden, vorgestellt [153]. Es wird in der Literatur darauf hingewiesen, dass insbesondere in Mikroporen der Beitrag der Oberflächendifusion zum Gesamtstofftransport signifikant sein kann [65].

### Dusty-Gas-Model (DGM)

Bei der Beschreibung von Stofftransportvorgängen in porösen Medien sind verschiedene Transportmechanismen gleichzeitig zu berücksichtigen. Das Zusammenwirken der verschiedenen Stofftransportmechanismen kann durch das *Dusty-Gas-Model* (DGM) beschrieben werden [85]. Das DGM lässt sich ausgehend von grundlegenden Betrachtungen zur kinetischen Gastheorie ableiten. Hierbei werden die Wände des porösen Mediums als im Raum bewegungslos verharrende „Staubpartikel“ betrachtet, die im Rahmen der Herleitung als Pseudomolekülspezies behandelt werden. Das DGM berücksichtigt ausschließlich binäre Stöße und der Bereich von der molekularen Gasdiffusion bis zur Knudsendiffusion kann durch Variation des „Staubpartikel“-Anteils beschrieben werden.

Ausgehend von Überlegungen zum Impulstransport lässt sich zeigen, dass sich der Stofftransport durch Diffusion und der Stofftransport durch Konvektion additiv verhalten. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass im Rahmen der kinetischen Gastheorie keine Viskositätsterme bei der Beschreibung der Diffusionsvorgänge auftreten. Die Annahme der Additivität von Diffusion und viskoser Strömung



**Abbildung 2.7:** Schaltbild von Transportwiderständen als konzeptionelle Darstellung des DGM

ist jedoch nicht unumstritten. Als mögliche Alternative wird in der Literatur das *Binary-Friction-Model* (BFM), das sich durch eine abweichende Berücksichtigung des viskosen Flusses auszeichnet, vorgestellt [65, 17]. Das DGM wurde von verschiedenen Autoren erfolgreich für die Auswertung experimenteller Daten angewendet und hat sich in der Beschreibung technischer Anwendungen bewährt [134, 110].

Konzeptionell kann das DGM darüber hinaus durch Oberflächendifusionsbeiträge additiv ergänzt werden [71], so dass insgesamt das Zusammenwirken von molekularer Gasdiffusion, Knudsendiffusion, Konvektion und Oberflächendifusion im Rahmen des DGM beschrieben werden kann. Im Folgenden wird explizit auf den Stofftransport durch molekulare Diffusion, Knudsendiffusion und Konvektion eingegangen. Bei der Formulierung des DGM werden dabei keine Annahmen über die Struktur des porösen Mediums getroffen, so dass es sich sowohl im Rahmen von Porennetzwerkmodellen als auch von Kontinuumsmodellen anwenden lässt.

Das DGM kann wie in Abbildung 2.7 dargestellt als Schaltbild von Transportwiderständen veranschaulicht werden. Die Knudsen- und die molekulare Diffusion werden wie in Reihe geschaltete Widerstände kombiniert, was einer Addition der Konzentrationsgradienten gemäß Gleichung 2.32 und Gl. 2.38 entspricht [72]. Die resultierende Gleichung, 2.44 beschreibt den Stofftransport im Übergangsbereich zwischen Knudsendiffusion und molekularer Diffusion.

$$\frac{dc_i}{d\zeta} = \left( \frac{dc_i^M}{d\zeta} + \frac{dc_i^K}{d\zeta} \right) = \sum_j \frac{x_j J_j^D - x_j J_i^D}{D_{ij}} - \frac{J_i^D}{D_{iK}} \quad (2.44)$$

Die Diffusion und die Konvektion werden wie parallel geschaltete Widerstände miteinander verknüpft, was einer Addition der Stoffmengenstromdichten gemäß der Gleichung 2.45 entspricht.

$$N_i = J_i^D + J^V x_i \quad (2.45)$$

Durch Einsetzen von  $J_i^D$  und Gleichung 2.41 in Gleichung 2.44 ergibt sich nach Differentiation von  $\frac{dc_i}{d\zeta}$  unter isothermen Bedingungen in Gleichung 2.46 die bekannte Form des DGM [126]. Der Druckgradient lässt sich aus der Summation der Gleichung 2.46 über alle Komponenten berechnen:

$$\frac{dx_i}{d\zeta} \frac{p}{RT} = \sum_j \frac{x_i N_j - x_j N_i}{D_{ij}} - \frac{N_i}{D_{i,K}} - \frac{x_i}{RT} \left( 1 + \frac{B_0 p}{\mu D_{ij}} \right) \frac{dp}{d\zeta} \quad (2.46)$$

$$\frac{dp}{d\zeta} = - \frac{RT \sum_i \frac{N_i}{D_{i,K}}}{1 + \frac{B_0 p}{\mu} \sum_i \frac{x_i}{D_{i,K}}} \quad (2.47)$$

### 2.3.3 Beschreibung des porösen Mediums

Die Modelle, die für die Beschreibung der Struktur poröser Medien entwickelt wurden, lassen sich in zwei Kategorien einteilen. In der ersten Kategorie befinden sich die Kontinuumsmodelle, in denen das poröse Medium als kontinuierliche Phase mit einheitlichen Transporteigenschaften beschrieben wird. Für den gesamten Formkörper ist eine Gleichung vom Typ Gl. 2.26 zu lösen. In die Gruppe der Kontinuumsmodelle fallen unter anderem:

- Das *Parallel Pore Model* von *Wheeler*, das von parallelen Poren mit einem mittleren Porenradius ausgeht [150, 32].
- Das *Cross-linked Pore Model* von *Feng* und *Stewart*, das von willkürlich orientierten, sich kreuzenden Poren ausgeht, wobei Porenradienverteilungen berücksichtigt werden können [31, 32].
- Das *Random Pore Model* von *Wakao* und *Smith*, das für die Beschreibung von bimodalen Porenstrukturen, die häufig aus der Formgebung mikroporöser Materialien resultieren, entwickelt wurde [146, 32].

Die für die Parameterisierung der Kontinuumsmodelle notwendigen Größen  $r_p$ ,  $\varepsilon$ ,  $\tau$  und  $B_0$  lassen sich entweder auf der Basis einer physikalischen Charakterisierung des porösen Mediums oder aus geeigneten Stofftransportmessungen bestimmen. Bei der Übertragung der Ergebnisse von Stofftransportmessungen ohne Reaktion auf Reaktionsbedingungen ist zu berücksichtigen, dass die Stoffmengenströme in kleineren Poren durch eine Reaktion deutlich ansteigen können [100]. Um den Einfluss kleinerer Poren, sowie von Dead-End Poren korrekt zu erfassen, werden daher neben den klassischen *Wicke-Kallenbach* Experimenten [116] instationäre Messmethoden in der Literatur vorgestellt [134, 17]. Für die experimentelle Untersuchung simultan ablaufender Diffusions- und Reaktionsvorgänge wurden Einzelpellet-Diffusionsreaktoren entwickelt und angewendet [51, 5]. Eine Übersicht verschiedener experimenteller Methoden zur Messung von Diffusionsvorgängen, sowie deren apparativen Ausführung und der damit verbundenen Vor- und Nachteile wird von *Keil* gegeben [65].

In der zweiten Kategorie lassen sich die Porennetzwerkmodelle zusammenfassen. Bei diesen Modellen wird das poröse Medium als eigenschaftsverteilte Phase in einem vernetzten Gitter abgebildet. Als

Gitterstrukturen sind zum Beispiel kubische oder zufällig angeordnete Netzwerke, kubische oder hexagonale Kugelpackungen oder eine 3D Rekonstruktion der realen Porenstruktur gebräuchlich [110]. Im Gegensatz zu den Kontinuumsmodellen erlauben die Porenetzwerkmodelle eine Beschreibung von Vorgängen, bei denen der Verzweigungsgrad des Porengefüges und seine zeitliche Änderung von entscheidender Bedeutung sind. Beispiele für solche Prozesse sind Trocknungsvorgänge [89] oder die Blockierung von Poren zum Beispiel durch Produktablagerung bei chemischen Reaktionen [110].

Die Netzwerkmodelle setzen die Lösung einer Gleichung vom Typ Gl. 2.25 für jede einzelne Pore des Mediums voraus, wobei die Bilanzen an den Knotenpunkten zwischen den Poren über eine Gleichung analog dem *Kirchhoff*'schen Gesetz verknüpft sind. Da die resultierenden Gleichungssysteme einen hohen Rechenzeitaufwand erfordern, werden in der Regel nur begrenzte Volumenelemente oder Netzwerkausschnitte eines Formkörpers beschrieben und durch geeignete Skalierungsbedingungen auf das Verhalten des gesamten Formkörper übertragen [64].

Die Größen für die Parameterisierung von Porenetzwerkmodellen, wie zum Beispiel die Porenradialverteilung, der Verzweigungsgrad und die Porenanordnung sind prinzipiell vollständig durch die physikalische Charakterisierung des porösen Mediums zugänglich. Der Detaillierungsgrad bei der Beschreibung des porösen Mediums kann von der dreidimensionalen Rekonstruktion des realen Porengefüges [68, 69] bis zu zweidimensionalen Bethegittern [110, 5] reichen und muss der Aufgabenstellung angepasst sein.

### 2.3.4 Aktivitätsverteilungen

Im Rahmen der detaillierten Modellierung von Stofftransport und chemischer Reaktion in Formkörpern, lassen sich Aktivitätsverteilungen innerhalb eines Katalysators berücksichtigen. Aktivitätsverteilungen treten häufig bei Trägerkatalysatoren auf, wobei die Beladung mit der Aktivkomponente durch die gezielte Wahl des Imprägnierverfahrens im Zentrum (egg-yolk), in der Mitte (middle-peak) oder im Randbereich (egg-shell) des Katalysators erhöht sein kann [19]. In der Literatur werden systematische Untersuchungen zum Einfluss der Aktivitätsverteilung auf Umsatz und Selektivität des Formkörpers unter gegebenen Reaktionsbedingungen auf Basis von Simulationsrechnungen vorgestellt [34, 59].

## 2.4 Thermodynamik

### 2.4.1 Realgasverhalten und Gas/Flüssiggleichgewichte

Für die Beschreibung des Phasengleichgewichtsverhaltens von Gas/Flüssig-Systemen sind die beiden Modellierungsansätze Gl. 2.48 und Gl. 2.49 gebräuchlich [38].

$$x_i \gamma_i p_i^s = y_i \frac{\phi_i^G}{\phi_i^s Poy_i} p \quad (2.48)$$

Der in Gleichung Gl. 2.48 beschriebene  $\phi$ - $\gamma$ -Ansatz erfasst das nichtideale Verhalten der Flüssigphase L (Abweichung vom *Raoult*'schen Gesetz) über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$ , während das nichtideale Verhalten der Gasphase G (Abweichung vom *Dalton*'schen Gesetz) über den Quotienten der Fugazitätskoeffizienten der Komponente  $i$  in der Gasphase und unter den Bedingungen des Sättigungsdampfdrucks  $\frac{\phi_i^G}{\phi_i^s}$  beschrieben wird. Die *Poynting*-Korrektur  $Poy_i$  korrigiert den Fugazitätskoeffizienten vom Sättigungsdampfdruck auf den Systemdruck. Die Stärke dieses Ansatzes liegt in der Beschreibung starker Wechselwirkungen polarer und unpolarer Komponenten in der Flüssigphase [101]. Dieser Ansatz ist jedoch auf unterkritische Mischungen begrenzt. Liegen überkritische Komponenten wie zum Beispiel in der Flüssigphase gelöste Gase vor, so wird von der Anwendung dieses Ansatzes abgeraten, da benötigte Stoffwerte, wie der Sättigungsdampfdruck  $p_i^s$  nicht definiert sind und häufig einfach in den überkritischen Bereich extrapoliert werden [60].

$$x_i \phi_i^L = y_i \phi_i^G \quad (2.49)$$

Für Mischungen mit überkritischen Komponenten wird die Anwendung von Gleichung 2.49 empfohlen. Bei diesem Ansatz wird das Realverhalten der Flüssig- und der Gasphase über den Fugazitätskoeffizienten  $\phi$  der jeweiligen Phase beschrieben. Die Fugazitätskoeffizienten können ausgehend von Zustandsgleichungen berechnet werden. Bei der Zustandsgleichung nach *Soave-Redlich-Kwong* in Gleichung 2.50 wird das Eigenvolumen der Komponenten mit dem Parameter  $b$  und die temperaturabhängige Wechselwirkung zwischen den Komponenten mit dem Parameter  $a$  erfasst. Diese Parameter können aus dem PVT-Verhalten am kritischen Punkt gemäß der Gleichungen Gl. 2.52 und Gl. 2.53 berechnet werden [101]. Der Parameter  $a$  ist darüber hinaus eine Funktion des azentrischen Faktors  $\omega_i$ , wobei die Abhängigkeit nach der Gleichung 2.51 berechnet werden kann.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2.50)$$

$$\kappa_i = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (2.51)$$

$$a_i = 0.42748 \frac{R^2 T_{i,\text{krit}}^2}{p_{i,\text{krit}}} \left( 1 + \kappa_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{i,\text{krit}}}} \right) \right)^2 \quad (2.52)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{i,\text{krit}}}{p_{i,\text{krit}}} \quad (2.53)$$

Das bisher erläuterte Vorgehen für die Zustandsgleichung nach *Soave-Redlich-Kwong* erlaubt die Berechnung des Phasengleichgewichtverhaltens für Reinstoffsysteme. Für die Übertragung dieser Methodik auf Mehrstoffsysteme sind Regeln für die Bestimmung von Gemischparametern für das Eigenvolumen  $b$  und die molekularen Wechselwirkungen  $a$  erforderlich. Hierfür existieren verschiedene Mischungsregeln.

Die *van der Waals*-Mischungsregeln sind einfache empirische Gleichungen (Gl. 2.54-2.55), bei denen binäre Wechselwirkungen der Komponenten  $i$  und  $j$  untereinander berücksichtigt werden. Der Parameter  $k_{ij}$  stellt in diesem Zusammenhang einen Gewichtungsfaktor dar. Darüber hinaus wird ein mittleres Eigenvolumen durch die Gewichtung mit dem Molenbruch bestimmt. Diese Mischungsregeln weisen eine Schwäche bei der Beschreibung des Verhaltens polarer Komponenten auf.

$$a = \sum_i \sum_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) y_i y_j \quad (2.54)$$

$$b = \sum_i b_i y_i \quad (2.55)$$

Eine verbesserte Beschreibung gelingt durch die Verwendung von Mischungsregeln, bei denen die Abhängigkeit der zwischenmolekularen Wechselwirkungen von der Zusammensetzung der Mischung durch die molare Exzessenthalpie  $g^E$  berücksichtigt wird [37]. Die Exzessenthalpie der Mischung ist ihrerseits durch Gruppenbeitragsmethoden wie das *UNIFAC*-Modell zugänglich [101]. Die Kombination aus der Zustandsgleichung nach *Soave-Redlich-Kwong* und der Berechnung des Mischungsparameters  $a$  über Gruppenbeitragsmethoden wird als *Predictive-Soave-Redlich-Kwong* (PSRK) bezeichnet.

$$a = b \left( -\frac{g^E}{0.64663} + \frac{RT}{0.64663} \sum_i y_i \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) + \sum_i y_i \left( \frac{a_i}{b_i} \right) \right) \quad (2.56)$$

$$b = \sum_i b_i y_i \quad (2.57)$$

Die Fugazitätskoeffizienten der Flüssig- und Gasphase werden nach der Definitionsgleichung Gl. 2.58 bestimmt,

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{v,T,n_j} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln \left( \frac{pv}{RT} \right) \quad (2.58)$$

die nach der Integration die folgende Form annimmt [99]:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} \left( \frac{pv}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{p(v-b)}{RT} - \frac{a}{bRT} \ln \frac{v+b}{v} \left( \frac{a_i}{a} - \frac{b_i}{b} + 1 \right) \quad (2.59)$$

## 2.4.2 Chemische Reaktionen

Die Fragen, ob eine chemische Reaktion prinzipiell abläuft und welcher Umsatz maximal erreicht werden kann, lassen sich mit Hilfe der Thermodynamik beantworten. Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts einer Reaktion setzt die Kenntnis der dimensionslosen Gleichgewichtskonstanten  $K$  voraus. Diese Gleichgewichtskonstante lässt sich aus der freien *Gibbs*'schen Enthalpie



berechnen.

Die Änderung der *Gibbs'schen* Enthalpie  $G$  eines einphasigen Systems ist gegeben durch die Entropie  $S$ , das Volumen  $V$  und das chemische Potential der Komponente  $i$ :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i v_i \mu_i d\xi \quad (2.60)$$

Eine Reaktion befindet sich im Gleichgewicht, wenn die reaktionsbedingte Änderung der *Gibbs'schen* Enthalpie gleich null ist.

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i v_i \mu_i \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.61)$$

Das chemische Potential (Gl. 2.62) der Komponente  $i$ , kann aus der *Gibbs'schen* Enthalpie im Standardzustand  $G_i^\circ$  und dem Quotienten aus der Fugazität  $f_i$  und der Standardfugazität  $f_i^\circ$  bestimmt werden.

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (2.62)$$

Durch Einsetzen der Definition des chemischen Potentials in die Gleichgewichtsbedingung Gl. 2.61 ergibt sich die dimensionslose Gleichgewichtskonstante  $K$ .

$$K = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = \prod_i \left( \frac{f_i^{\text{eq}}}{f_i^\circ} \right)^{v_i} \quad (2.63)$$

Dabei bezeichnet  $f_i^{\text{eq}}$  die Fugazität der Komponente  $i$  im Gleichgewicht und  $\Delta G_R^\circ$  die über die stöchiometrischen Koeffizienten summierte *Gibbs'sche* Standardbildungsenthalpie der Komponenten. Die Standardfugazität  $f^\circ$  wird auf den idealen Gaszustand und damit auf  $10^5$  Pa bezogen. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  kann durch die Temperaturabhängigkeit der Standardreaktionsenthalpie und -entropie beschrieben werden [127]:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta G_R^\circ(T)}{RT} = -\frac{1}{R} \left( \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{T} - \Delta S_R^\circ(T) \right) \quad (2.64)$$

Bei der Berechnung der Fugazität wird die Nichtidealität durch die Gewichtung des Partialdrucks  $p_i$  mit dem Fugazitätskoeffizienten  $\phi_i$  erfasst.

$$f_i = \phi_i y_i p \quad (2.65)$$

In Anlogie zur Gleichung 2.63 lassen sich somit dimensionsbehaftete Gleichgewichtskonstanten Gl. 2.67 berechnen.

$$K f^{\circ \sum_i v_i} = K_f = K_\phi K_y p^{\sum_i v_i} \quad (2.66)$$

$$K_f = \prod_i (f_i^{\text{eq}})^{v_i} = \prod_i (\phi_i^{\text{eq}})^{v_i} \prod_i (y_i^{\text{eq}})^{v_i} p^{\sum_i v_i} \quad (2.67)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht kann die Berechnung des Molenbruchs  $y_i^{\text{eq}}$  der Komponente  $i$ , welche an einer oder mehreren simultan ablaufenden chemischen Reaktionen beteiligt ist, mit Hilfe der Reaktionslaufzahl  $\xi_j^{\text{eq}}$  gemäß der Gleichung 2.68 erfolgen. Werden mehrere parallel ablaufende

Gleichgewichtsreaktionen betrachtet, so muss für jede stöchiometrisch unabhängige Reaktion das Massenwirkungsgesetz nach Gleichung 2.67 erfüllt sein.

$$y_i^{\text{eq}} = \frac{y_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j^{\text{eq}} \frac{1}{n_0}}{1 + \sum_i \sum_j v_{ij} \xi_j^{\text{eq}} \frac{1}{n_0}} \quad (2.68)$$

## 2.5 Parameterschätzung

### 2.5.1 Zielfunktion

Die Bestimmung kinetischer Parameter, ausgehend von experimentellen Daten, basiert auf einer nichtlinearen Regressionanalyse.

$$r = \underline{f}(\underline{b}, \underline{x}) \quad (2.69)$$

Zunächst ist ein geeignetes Regressionsmodell, durch welches das zu beschreibende Reaktionsnetzwerk  $r$  abgebildet werden soll, aufzustellen. In diesem Modell werden die unabhängigen Variablen (Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung) mit dem Vektor  $\underline{x}$  und die kinetischen Parameter (Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien, etc.) mit den Vektor  $\underline{b}$  bezeichnet. Mit Hilfe geeigneter numerischer Verfahren (vgl. Abschnitt 4.1) sucht man nach dem Parametervektor  $\underline{b}$  für den das verwendete Regressionsmodell die experimentellen Daten mit der höchsten Wahrscheinlichkeit beschreibt. Diese Bedingung wird bei einem minimalen Wert der *Maximum-Likelihood*-Funktion Gl. 2.70 erfüllt [139].

$$\Theta = \frac{N}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{2} \min_{\underline{b}} \sum_i \sum_j \sum_k \left( \ln \sigma_{ijk}^2 - \frac{(\tilde{z}_{ijk} - z_{ijk}(\underline{r}))^2}{\sigma_{ijk}^2} \right) \quad (2.70)$$

Die *Maximum-Likelihood*-Funktion  $\Theta$  basiert auf der Annahme unabhängiger und normalverteilter experimenteller Fehler mit einer Standardabweichung von  $\sigma_{ijk}$ . Die Gesamtanzahl aller Einzelmessungen wird mit  $N$  abgekürzt. Der Messwert  $k$  der Variablen  $j$  im  $i$ -ten Experiment wird mit  $\tilde{z}_{ijk}$  und die Modellantwort als Funktion des Regressionsmodells mit  $z_{ijk}(\underline{r})$  bezeichnet. Die quadrierten Abweichungen zwischen Messung und Modellantwort werden dabei mit der Standardabweichung gewichtet. Die Standardabweichung kann über ein Varianzmodell bestimmt werden, wobei z.B. von einem konstanten Absolutwert der Varianz oder von einem konstanten Relativwert der Varianz, bezogen auf den Messwert, ausgegangen werden kann. Beim *Maximum-Likelihood*-Ansatz besteht durch die Gewichtung mit dem Varianzmodell im Gegensatz zu einfachen Fehlerquadratsummenminimierungsansätzen, die Möglichkeit, Informationen zur Messunsicherheit verschiedener Größen in die Parameteranpassung einfließen zu lassen [29].

### 2.5.2 Beurteilung des Regressionsergebnisses

Bei der Beurteilung des Regressionsergebnisses sollte neben der Anpassungsgüte auch die Qualität der Modellparameter betrachtet werden.

Das beste Modell zeichnet sich durch die geringste Restwertabweichung zwischen Modellantwort und experimentellen Beobachtungen aus (globales Minimum der Zielfunktion). Besteht die Modellantwort aus mehreren Anteilen (z.B. Molenbrüche verschiedener Spezies), so sollte die Abweichung gleichmäßig auf die verschiedenen Anteile verteilt sein. Für die Identifizierung systematischer Abweichungen der Modellantwort ist die graphische Darstellung in Form von Residuen- oder Paritätsdiagrammen hilfreich.

Aus statistischer Sicht kann der  $\chi^2$ -Test herangezogen werden, um die Anpassungsgüte des Modells zu beurteilen [139]. Dabei handelt es sich um einen Hypothesentest mit der Nullhypothese, dass die gewichteten Restwertabweichungen normalverteilt sind. Die Annahme der Alternativhypothese lässt somit auf eine systematische Abweichung zwischen dem Regressionsmodell und den experimentellen Daten schließen. Die Prüfgröße für den Test ist durch die Gleichung 2.71 definiert und gehorcht bei einem ausreichend großen Stichprobenumfang einer  $\chi^2$ -Verteilung.

$$\chi_{\text{Prüf}}^2 = \sum_j \frac{(O_j - E_j)^2}{E_j} \quad (2.71)$$

Dabei bezeichnet  $E_j$  den Erwartungswert und  $O_j$  die beobachtete Häufigkeit in der Klasse  $j$ . Wenn die Nullhypothese wahr ist, dann sollte der Unterschied zwischen der beobachteten Verteilung und der erwarteten Normalverteilung klein sein. Die Nullhypothese wird somit bei einem Wert von  $\chi_{\text{Prüf}}^2 > \chi_{(1-\alpha, m-1)}^2$  abgelehnt. Dabei steht  $\chi_{(1-\alpha, m-1)}^2$  für das  $(1 - \alpha)$ -Quantil der  $\chi^2$ -Verteilung bei einem Freiheitsgrad von  $m - 1$ . Der Freiheitsgrad hängt von der Anzahl der betrachteten Experimente, der Anzahl der betrachteten Variablen und der Anzahl der angepassten Parameter ab.

Die Parameter des Regressionsmodells sollten statistisch signifikant sein und eine geringe Korrelation untereinander aufweisen. Eine zentrale Größe für die Bestimmung der Parametergüte ist die *Fischer-Informationsmatrix* **FIM** [104]. Sie setzt sich zusammen aus dem Produkt der Matrizen, welche die erste Ableitung der Modellantworten nach dem Parametervektor enthalten und der zur Messung der Systemantworten gehörenden Varianz der Messfehler  $\tilde{\sigma}_{ijk}^2$ . Die *Fischer-Informationsmatrix* ist ein Maß für die in den Experimenten enthaltene Information, welche die beobachtbaren Größen  $\tilde{z}_{ijk}$  über die Parameter  $\underline{b}$  enthalten.

$$\mathbf{FIM} = \sum_i \sum_j \sum_k \frac{\left( \frac{\partial \tilde{z}_{ijk}(\underline{r})}{\partial \underline{b}} \right)^T \left( \frac{\partial \tilde{z}_{ijk}(\underline{r})}{\partial \underline{b}} \right)}{\tilde{\sigma}_{ijk}^2} \quad (2.72)$$

$$\tilde{\sigma}_{ijk}^2 = \frac{1}{DF} \sum_i \sum_j \sum_k (z_{ijk}(\underline{r}) - \tilde{z}_{ijk})^2 \quad (2.73)$$

Eine Abschätzung der unteren Schranke für die Standardabweichung der Parameter eines nicht-linearen Regressionsmodells kann aus der Quadratwurzel der Diagonalelemente der Inversen *Fischer-Informationsmatrix* bestimmt werden.

$$s_g = \sqrt{(\mathbf{FIM})_{gg}^{-1}} \quad (2.74)$$

Die Standardabweichung sollte dabei einen Wert von 30% des Parameterwertes nicht übersteigen. Ebenfalls unter Verwendung der *Fischer-Informationsmatrix* lässt sich die Korrelationsmatrix berechnen [104]. Die Korrelationsmatrix  $\mathbf{K}$  ist eine symmetrische Matrix, deren Dimension der Anzahl der Parameter des Regressionsmodells entspricht. Die Elemente der Matrix beschreiben die Korrelation zwischen zwei Parametern und werden als Korrelationskoeffizienten bezeichnet. Anhand der Korrelationsmatrix kann beurteilt werden, inwiefern eine unabhängige und eindeutige Bestimmung der angepassten Parameter auf Basis der vorliegenden Experimente durchgeführt werden kann. Die Hauptdiagonale der Korrelationsmatrix ist definitionsgemäß gleich eins. Der Koeffizient  $K_{gh}$  ist ein Maß für die statistische Abhängigkeit der Parameter  $g$  und  $h$ .

$$K_{gh} = \frac{(FIM^{-1})_{gh}}{\sqrt{(FIM^{-1})_{gg}(FIM^{-1})_{hh}}} \quad (2.75)$$

Der Koeffizient kann Werte im Bereich zwischen -1 und +1 annehmen. Ein Wert von  $|1|$  deutet dabei auf eine lineare Abhängigkeit hin. Bei Vorliegen einer ausgeprägten Korrelation lassen sich die betroffenen Parameter auf Basis der experimentellen Daten nicht eindeutig bestimmen. In dieser Situation kann entweder die Struktur des Regressionsmodells in Frage gestellt, die Korrelation im Modell fixiert oder die Datenbasis, gegebenenfalls unter Verwendung von Methoden zur statistischen Versuchsplanung [104], vergrößert werden.

Angesichts des Abschätzungscharakters der Korrelationskoeffizienten bei nichtlinearen Regressionsmodellen geht man in der Praxis davon aus, dass bei einem Absolutbetrag kleiner als 0.9 eine schwache, zwischen 0.9 und 0.95 eine erkennbare und bei Werten größer 0.95 eine ausgeprägte Korrelation besteht [23].

### 2.5.3 Reparameterisierung der Temperaturabhängigkeit

Die Parametrisierung der Zielfunktion nimmt entscheidenden Einfluss auf ihren Verlauf und damit auf die numerische Stabilität sowie das Konvergenzverhalten der verwendeten Optimierungsroutinen. Ein kritischer Aspekt bei der Beschreibung kinetischer Modelle ist die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_j$  nach *Arrhenius*

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (2.76)$$

und der Adsorptionskonstanten  $K_i$  nach *van't Hoff*.

$$K_j = K_j^0 \exp\left(-\frac{H_j}{RT}\right) \quad (2.77)$$

Diese Zusammenhänge sind stark nichtlinear und führen bei der simultanen Anpassung von Stoßfaktor  $k_j^0$  (Haftkoeffizient  $K_j^0$ ) und Aktivierungsenergie  $E_j$  (Adsorptionenthalpie  $H_j$ ) zu einer starken Korrelation beider Parameter, welche die Unsicherheit der bestimmten Parameter negativ beeinflusst. Ein weiteres Problem ist darin zu sehen, dass auf Grund der stark unterschiedlichen Größenordnungen

der Zahlenwerte des Stoßfaktors (Haftkoeffizienten) und der Aktivierungsenergie (Adsorptionsenthalpie) eine parameterische Sensitivität vorliegt, welche die Stabilität der verwendeten numerischen Verfahren gefährdet.

Eine Reduzierung dieser Schwierigkeiten kann durch eine geeignete Reparameterisierung erreicht werden [33]. Hierzu werden transformierte Parameter  $k_j(T_R)$  ( $K_j(T_R)$ ) gemäß der folgenden Definitionen eingeführt:

$$k_j(T_R) = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT_R}\right) \quad (2.78)$$

$$k_j = k_j(T_R) \exp\left[-\frac{E_j}{R}\left(\frac{T_R}{T} - 1\right)\right] \quad (2.79)$$

$$K_j(T_R) = K_j^0 \exp\left(-\frac{H_j}{RT_R}\right) \quad (2.80)$$

$$K_j = K_j(T_R) \exp\left[-\frac{H_j}{R}\left(\frac{T_R}{T} - 1\right)\right] \quad (2.81)$$

Diese Parameter stellen die Geschwindigkeitskonstante (Adsorptionskonstante) bei einer gegebenen Referenztemperatur  $T_R$  dar. Als Referenztemperatur wird häufig die mittlere Temperatur des Temperaturintervalls der kinetischen Messungen gewählt. Bei der Parameteranpassung werden die transformierten Parameter bestimmt. Eine Rücktransformation der Parameter ist möglich, jedoch nicht notwendig, wobei es üblich ist, die logarithmierten Werte der Stoßfaktoren (Haftkoeffizienten) anzugeben [109].

In Abbildung 2.8 sind exemplarisch die Konfidenzellipsoide bei einem Vertrauensniveau von 95% für eine Geschwindigkeitskonstante, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurde, dargestellt. In der Abbildung ist der Konfidenzellipsoid unter Verwendung der Parametertransformation (Gl.2.78-2.79) dem Konfidenzellipsoid bei direkter Parameteranpassung der logarithmierten Form der *Arrhenius*-Gleichung (Gl.2.76) gegenübergestellt. Der Konfidenzellipsoid ist ein Maß für die Unsicherheit bei der Bestimmung der Parameter und lässt sich aus der *Fischer-Informationmatrix* berechnen [104]. Je weiter die Ausdehnung des Ellipsoids in Abzissen- beziehungsweise Ordinatenrichtung ist, desto größer ist die Unsicherheit des zugehörigen Parameters. Während die Unsicherheit bei der Bestimmung des Stoßfaktors  $\ln k^0$ , ausgehend von der logarithmierten *Arrhenius*-Gleichung, Parameterwerte von etwa 15.5 bis 20.0 zulässt, kann dieses Intervall auf etwa 0.3 verkleinert werden, wenn der transformierte Parameter  $\ln k(T_R)$  bestimmt wird. Darüber hinaus besteht im nicht transformierten Fall, wie an der Ausrichtung des Ellipsoids zu erkennen ist, eine annähernd lineare Korrelation der Parameter  $\ln k^0$  und  $E$ .

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie bleibt von der Transformation, wie an der unveränderten Höhe der die Konfidenzellipsoide umhüllenden Rechtecke zu erkennen ist, unberührt.

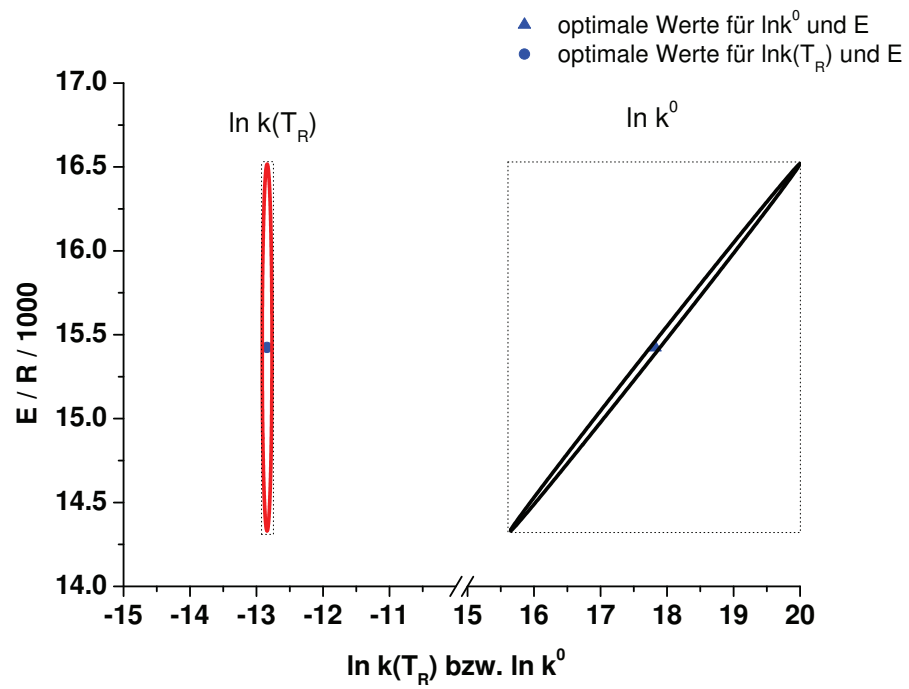


Abbildung 2.8: Konfidenzellipsoid der Parameter  $\ln k$  und  $E$

## 3 Experimentelles

Experimentelle Daten bilden die Grundlage für die Bestimmung von Parametern für reaktionstechnische Modelle. Im vorliegenden Kapitel wird die experimentelle Vorgehensweise detailliert erläutert. Die erhaltenen experimentellen Daten werden für die Modellentwicklung und -validierung verwendet. Die Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse finden im Rahmen der Modellierung der Kinetik und des Stofftransports bei der Methanolsynthese im nächsten Kapitel (4. Modellierung) statt. Im Abschnitt 3.1 sind verschiedene geometrische, thermische und das Porengefüge betreffende Eigenschaften des eingesetzten Katalysators zusammengestellt. Diese Eigenschaften haben entscheidenden Einfluss auf die Stoff- und Wärmetransportvorgänge im Porengefüge des Katalysators und werden als Parameter im Rahmen der Formkörpermodellierung benötigt.

Im Abschnitt 3.2 wird auf den Versuchsaufbau und die durchgeführten Experimente in einem parallelisierten Mikroreaktorsystem eingegangen. In diesem Reaktorsystem wurde eine pulverförmige Probe des Katalysators eingesetzt. Die Experimente wurden in einem Betriebsbereich durchgeführt, für den das Vorliegen innerer und äußerer Transportlimitierungen ausgeschlossen werden konnte. Die erhaltenen Daten erlauben somit eine Untersuchung der Mikrokinetik.

Im Abschnitt 3.3 wird auf den Versuchsaufbau und die durchgeführten Experimente in einem Differential-Kreislaufreaktor eingegangen. In diesem Reaktorsystem wurde der Katalysator in zwei verschiedenen Formkörperformaten eingesetzt. Anhand der experimentellen Daten kann gezeigt werden, dass die Reaktion im Formkörper bei erhöhten Temperaturen durch Stofftransportvorgänge limitiert wird. Die erhaltenen Daten erlauben somit eine Untersuchung der Makrokinetik.

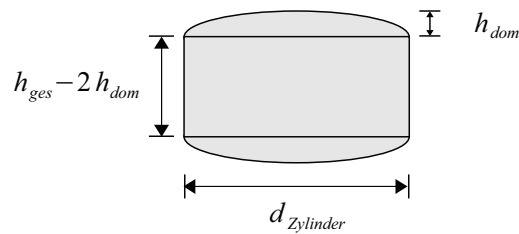
### 3.1 Katalysator

Als Katalysator wurde ein technischer Methanolsynthesekatalysator der Süd-Chemie AG eingesetzt.

#### 3.1.1 Probenformate und -vorbereitung

Die Formgebung des Methanolsynthesekatalysators findet nach der Kalzinierung durch Tablettierung statt. Die Tabletten haben eine zylindrische Form und weisen an den beiden Grundflächen eine leichte Wölbung auf. Eine Schnittzeichnung der eingesetzten Formkörper ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Der Zylinderdurchmesser  $d_{\text{Zylinder}}$  beträgt 6.0 mm und die Gesamthöhe  $h_{\text{ges}}$  4.0 mm, wobei die Höhe der Wölbung  $h_{\text{dom}}$  auf jeder Seite 0.15 mm beträgt.



**Abbildung 3.1:** Geometrie des eingesetzten Katalysatorformkörpers

Im Rahmen der reaktionstechnischen Untersuchungen im Kreislaufreaktor wurde der Katalysator entweder als 6.0 x 4.0 mm Tablette oder in geviertelter Form eingesetzt. Die Katalysatortablette wird als Format A und der geviertelte Formkörper als Format B bezeichnet. Die Oberfläche und das Volumen der verwendeten Formkörper lassen sich aus der Formkörpergeometrie berechnen (vgl. Anhang A.2). Die Berechnung des charakteristischen Katalysatorradius erfolgt nach Gleichung 2.29. Die Masse eines Formkörpers wurde gravimetrisch durch die Mittelung über 100 Formkörper bestimmt. Eine Übersicht über die geometrieabhängigen Formkörpereigenschaften des Katalysators in seiner oxidischen Form wird in Tabelle 3.1 gegeben.

**Tabelle 3.1:** Geometrische Eigenschaften des Katalysatorformkörpers in seiner oxidischen Form

	Format A	Format B
$m_{\text{kat}} / 10^{-4} \text{ kg}$	1.86	0.47
$V_{\text{kat}} / 10^{-7} \text{ m}^3$	1.089	0.272
$O_{\text{kat}} / 10^{-4} \text{ m}^2$	1.264	0.550
$r_{\text{kat}} / 10^{-3} \text{ m}$	2.583	1.484

Um den Katalysator für die Methanolsynthese zu aktivieren, wird dieser in-situ in einem verdünnten Wasserstoffstrom aufgeheizt und das Kupferoxid zu metallischem Kupfer reduziert. Diese Änderung des Katalysatorzustandes ist mit einer Verringerung des Formkörpervolumens und einer Massenabnahme verbunden. Die geometrischen Eigenschaften des Katalysators unter den Bedingungen der Methanolsynthese entsprechen denen des reduzierten Katalysators. Da die Formkörpereigenschaften des Katalysators in seiner reduzierten Form, mit den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Methoden, nicht direkt bestimmt werden konnten, wurde der reduzierte Katalysator vor der Charakterisierung stabilisiert. Die Stabilisierung des Katalysators führt zu einer Reoxidation des Kupfers in den äußersten, der Oberfläche am nächsten gelegenen Schichten. Bei einer schonenden Stabilisierung mit Sauerstoff können Reduktionsgrade zwischen 70-80% erhalten werden. Der Reduktionsgrad lässt sich aus der mittels Dichromatometrie bestimmten Menge metallischen Kupfers und der elektrogravimetrisch bestimmten Gesamtkupfermenge berechnen [133]. Im Folgenden wird der so behandelte Katalysator als reduziert/stabilisiert bezeichnet. Ein Vergleich der geometrischen Eigenschaften des



reduziert/stabilisierten Katalysators zeigt, dass der charakteristische Radius um etwa 4.5% abnimmt. Für die kinetischen Messungen zur Bestimmung der intrinsischen Aktivität wurde eine pulverförmige Probe der Siebfraction von 100-200  $\mu\text{m}$  verwendet.

### 3.1.2 Physikalische Charakterisierung

Bei der physikalischen Charakterisierung des Katalysator wurden die Katalysatordichte, die Katalysatorporosität und der mittlere Porenradius bestimmt, da diese Größen für die spätere Parameterisierung des Formkörpermodells notwendig sind. Die Katalysatordichte wurde aus der Formkörpermasse und dem -volumen ermittelt. Die Porosität und der mittlere Porenradius ergeben sich aus der Quecksilberporosimetrie [131].

Bei der Porosimetrie dringt Quecksilber als nicht benetzende Flüssigkeit unter Anwendung eines äußeren Druckes in das Porengefüge des Katalysators ein. Der Druck, der benötigt wird, um eine zylindrische Pore vom Radius  $r_p$  mit Flüssigkeit zu füllen, lässt sich bei bekannter Oberflächenspannung  $\gamma$  und bekanntem Kontaktwinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit  $\alpha$  berechnen. Bei den durchgeführten Messungen wurden maximale Drücke von 4000 bar angewendet, wodurch sich ein Porenbereich bis etwa 2 nm abdecken lässt. Kleinere Poren sind durch diese Methode nicht zugänglich.

$$r_p = -\frac{2\gamma\cos\alpha}{p} \quad (3.1)$$

Aus der Reduktion und der sich anschließenden Stabilisierung resultiert keine signifikante Änderung der Katalysatordichte, da die Volumenabnahme durch die Massenabnahme kompensiert wird.

In der Abbildung 3.2 zeigen die annähernd konstanten spezifischen Porenvolumina (PV), dass die Katalysatorporosität weitgehend unverändert bleibt. Hingegen wurde für die Radienverteilung eine leichte Verschiebung hin zu größeren Werten beobachtet. Der mittlere Porenradius steigt von 8.9 auf 11.2 nm an.

**Tabelle 3.2:** Physikalische Charakterisierungsdaten

Katalysatordichte	/ $\text{kg m}^{-3}$	1711
Katalysatorporosität	/ –	0.58
mittlerer Porenradius	/ $10^{-9}\text{m}$	8.9

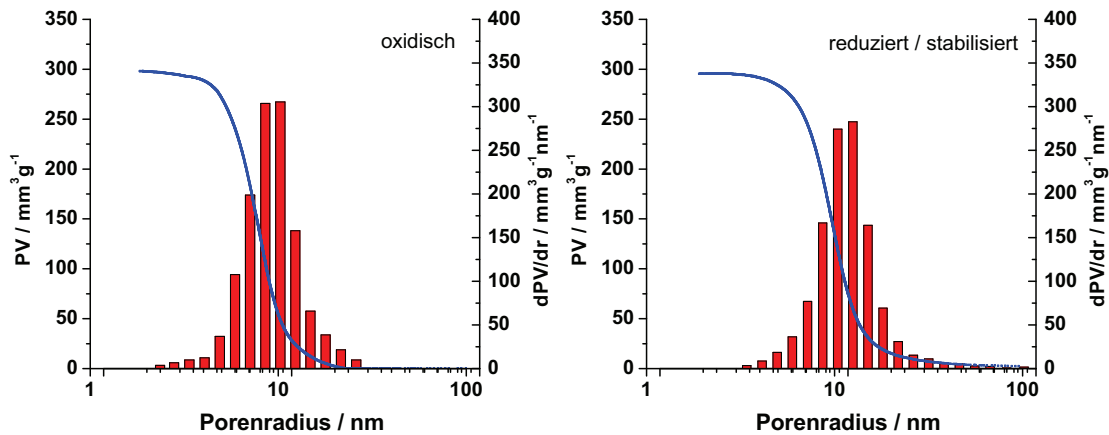


Abbildung 3.2: Vergleich der Porenradienverteilungen des oxidischen und des reduziert/stabilisierten Katalysators mittels Hg-Pososimetrie

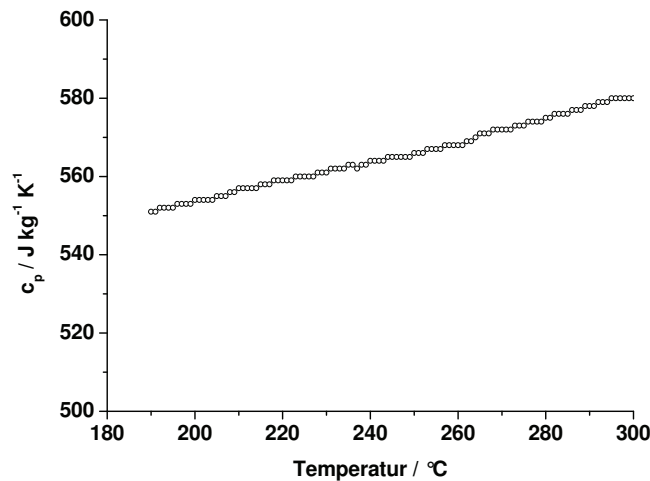
### 3.1.3 Thermische Charakterisierung

Im Rahmen der thermischen Charakterisierung wurden die spezifische Wärmekapazität und die effektive Temperaturleitfähigkeit bestimmt [143]. Die Messungen wurden an einer reduziert/stabilisierten Katalysatorprobe durchgeführt.

Die spezifische Wärmekapazität wurde mittels temperaturmodulierter dynamischer Differenzkalorimetrie (TDDK) [119] ermittelt. Bei der Messung wird der Differenzwärmestrom zwischen der Katalysatorprobe und einem Referenzmaterial als Funktion der Zeit und der Temperatur bestimmt. Die Probe und das Referenzmaterial werden in einer Messzelle gleichzeitig einem Temperaturprogramm unterworfen. Bei der modulierten DDK setzt sich das Temperaturprogramm aus einer linearen Heizrate und einem sinusförmig oszillierenden Anteil zusammen. Die Messungen wurden in Aluminiumtieglern in einer Heliumatmosphäre durchgeführt.

In Abbildung 3.3 ist die aus der Wärmestromdifferenz berechnete Wärmekapazität des Katalysators als Funktion der Temperatur dargestellt. Im Temperaturintervall von 200 bis 300°C steigt die Wärmekapazität von etwa 550 auf 580  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  an. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Wärmekapazität wird mit etwa 5% abgeschätzt.

Bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit nach der Laserflash-Methode handelt es sich um ein transientes Messverfahren, auf das im Anhang A.3 detaillierter eingegangen wird. Die Probenvorderseite wird mit einem kurzen Laserpuls erwärmt. Die so eingebrachte Wärme breitet sich in der Probe aus und führt zu einer Temperaturerhöhung auf der Probenrückseite. Die probenrückseitige Temperaturerhöhung wird als Funktion der Zeit mit einem infrarotempfindlichen Detektor aufgezeichnet. Der Laserpuls wird mit einem Nd-YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) mit einer Wellenlänge von 1.064  $\mu\text{m}$  erzeugt. Zur Einstellung der Messtemperatur auf 200°C und 300°C ist der Probenhalter beheizbar. Die Messzelle befindet sich in einer evakuierbaren Kammer, so dass



**Abbildung 3.3:** Experimentell bestimmte Wärmekapazität der reduziert/stabilisierten Katalysatorprobe

Messungen im Vakuum und unter verschiedenen Gasatmosphären bei einem Druck bis 1 bara durchgeführt werden können. Die Einkopplung des Laserstrahls und die Beobachtung der Probenrückseite erfolgen durch ein infrarot-durchlässiges  $\text{CaF}_2$ -Fenster in der Kammerwand. Die Messungen wurden an einer 0.68 mm dicken reduziert/stabilisierten Katalysatorscheibe durchgeführt. Diese Probe wurde durch mechanischen Abrieb aus einer 6.0 x 4.0 mm Tablette vor der Reduktion/Stabilisierung hergestellt. Die Messungen erfolgten im Vakuum und wurden im Helium belüfteten Zustand wiederholt. Bei der Auswertung wurde eine dem Experiment entsprechende theoretische Lösung an die aufgenommenen Messkurven angepasst. Die theoretische Lösung berücksichtigt auftretende Wärmeverluste an der Probenvorder- und Rückseite [16]. Exemplarisch ist eine solche Messkurve in Abbildung 3.4 dargestellt. Die effektiven Temperaturleitfähigkeiten  $a^{\text{eff}}$ , die aus den Temperaturverläufen, welche unter verschiedenen Gasatmosphären gemessen wurden, berechnet wurden, sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

**Tabelle 3.3:** Effektive Temperaturleitfähigkeiten des reduziert/stabilisierten Katalysators

Temperatur °C	$a_{\text{Vak}}^{\text{eff}}$ $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$a_{\text{He}}^{\text{eff}}$ $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
200±2	0.202	0.240
300±2	0.205	0.233

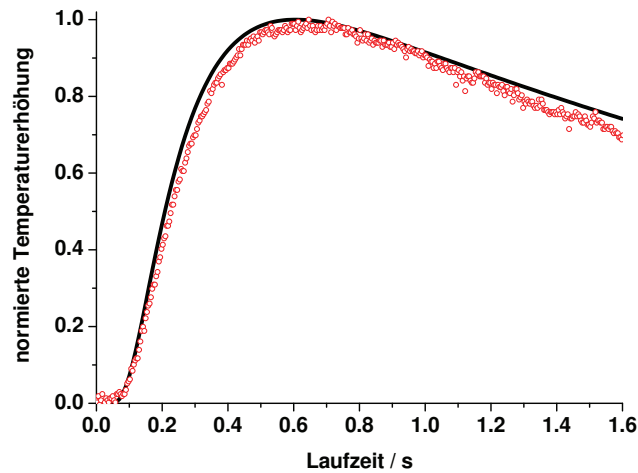


Abbildung 3.4: Normierter Temperaturverlauf auf der Probenrückseite, der mittels Laser-Flashmessung bestimmt wurde.

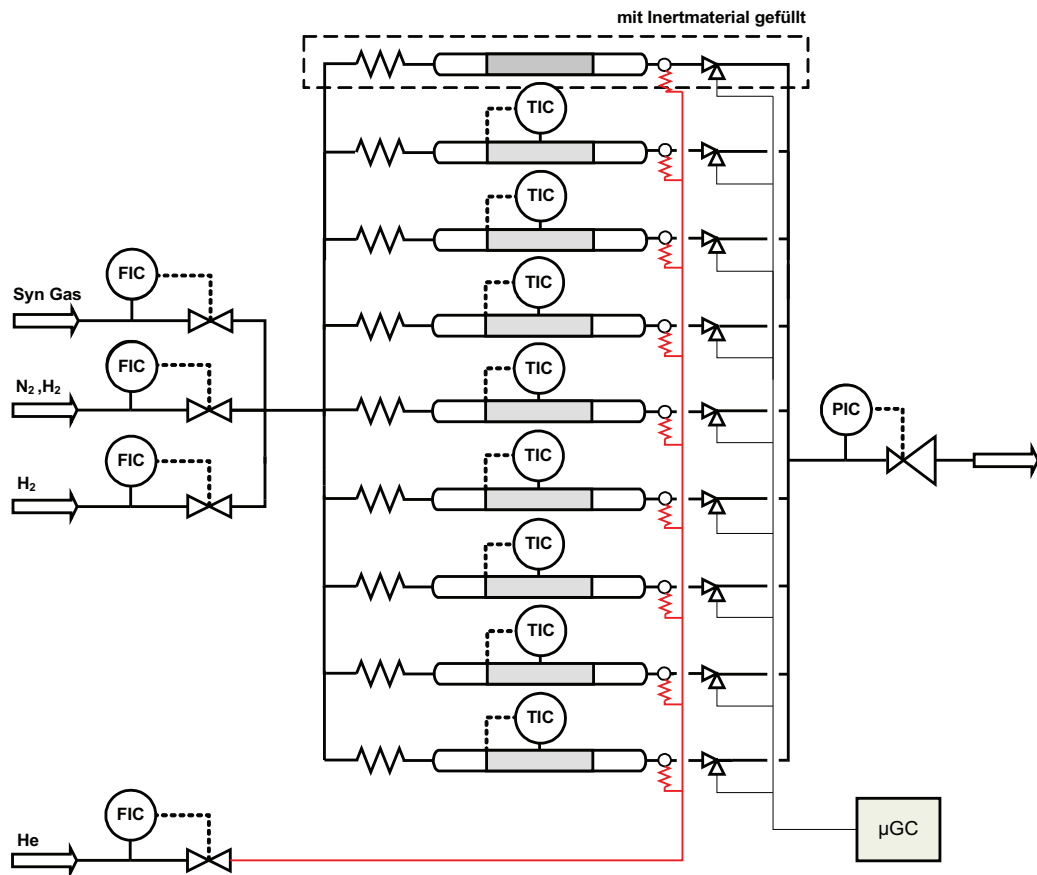
## 3.2 Parallelisiertes Mikroreaktorsystem

### 3.2.1 Versuchsaufbau

Bei der eingesetzten Versuchsanlage handelt es sich um ein System von 16 parallel betriebenen Mikrorohrreaktoren. Die Anlage der Firma *Integrated Lab Solutions* verfügt über eine zentrale Gasdosierung, wobei die Aufteilung des Gesamtstromes auf die einzelnen Reaktoren über ein System kalibrierter Mikrokapillaren realisiert wird. Wie im Abschnitt 2.2.1 erläutert wurde, handelt es sich bei einer solchen Aufteilung des Gesamtstromes auf die einzelnen Reaktoren über ein System parallel angeordneter Strömungswiderstände nicht um eine aktive Durchflussregelung für die einzelnen Reaktoren. Um dennoch die gleichmäßige Aufteilung des Gasstromes auf die einzelnen Reaktoren überprüfen zu können, wird hinter jedem Reaktor dem Gasstrom ein geringer Volumenstrom einer Inertkomponente zugesetzt. Als Inertkomponente dient Helium, das nicht im Reaktionsgemisch enthalten ist. Das molare Verhältnis des zudosierten Heliums zu einer weiteren Inertkomponente (z.B. Methan), die im Reaktionsgemisch enthalten ist, muss unabhängig vom Umsatz für alle Reaktoren gleich sein. Die einzige Voraussetzung, die hierfür erfüllt sein muss, sind identische Stoffmengenströme im Reaktorzufluss. Die Heliumdosierung erfolgt über ein weiteres Kapillarsystem. Eine gegebenenfalls vorliegende Ungleichverteilung des Gesamtstoffstromes auf die einzelnen Reaktoren lässt sich somit mit Hilfe des molaren Verhältnisses von Helium zu Methan sicher identifizieren.

Ein vereinfachtes Fließbild der Anlage ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Gesamtanlage ist in zwei Blöcke mit jeweils acht Reaktoren aufgeteilt, von denen nur ein Block dargestellt ist. Für die Flussregelung der Gesamtströme kommen thermische Massenflussregler der Firma *Bronkhorst HI-TEC* zum Einsatz. Die Druckregelung der Anlage ist als Rückdruckregelung ausgelegt, wobei ein

Regelventil der Baureihe RC 200 der Firma *Badger-Meter-Europa* verwendet wird. Der maximal zulässige Betriebsdruck beträgt 70 barg. Die Temperaturen der einzelnen Reaktoren können unabhängig



**Abbildung 3.5:** Vereinfachtes Fließbild des parallelisierten Mikrorohrreaktorsystems. Die Anlage ist aus zwei Reaktorblöcken mit jeweils acht Reaktoren aufgebaut. In der Abbildung ist nur ein Reaktorblock dargestellt.

voneinander über eine elektrische Beheizung geregelt werden. Die Temperaturmessung erfolgt für jeden Reaktor über ein Widerstandsthermometer vom Typ Pt-100. Gemessen wird die Temperatur an der Reaktorwand. Die maximal zulässige Betriebstemperatur beträgt 550°C. Um eine effiziente Befüllung der Reaktoren mit Katalysator zu gewährleisten, wird ein modulares Reaktorkonzept eingesetzt. Dieses Reaktorkonzept sieht vor, dass jeder Reaktor aus einem fest installierten Druckbehälter und einem austauschbaren metallischen Hohlzylinder besteht. Die Gasleitungen der Anlage sind fest an die Druckbehälter angeschlossen. Die Hohlzylinder haben einen Innendurchmesser von 2 mm und sind am unteren Ende mit einer gasdurchlässigen Sintermetallfritte verschlossen und am oberen Ende ist eine 1/16' *Swagelok*-Verschraubung angebracht. Diese Hohlzylinder können außerhalb der Anlage mit Katalysator befüllt und anschließend in die dafür vorgesehenen Druckbehälter eingebaut werden. Durch dieses Konzept ist die Anzahl der Verschraubungen, die nach einer Reaktorbefüllung auf Dichtigkeit überprüft werden müssen, minimiert.

Für die Analytik steht für jeden der beiden Reaktorblöcke ein *Varian* Mikrogaschromatograph ( $\mu$ GC) der Baureihe CP4900 mit vier verschiedenen Kapillarsäulen und je einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor pro Säule zur Verfügung. Die Analytik ist als Heißgasanalytik ausgelegt, so dass alle Komponenten im Reaktionsgas quantifiziert werden können. Um eine unerwünschte Kondensation von Methanol und Wasser aus dem Reaktionsgas zu verhindern, sind beide Reaktorblöcke inklusive der zugehörigen Ventile und beider Kapillarsysteme in einen Ofen, der bei 150°C betrieben wird, eingebaut. Den Reaktoren kann sequentiell eine Gasprobe entnommen werden, da jeder Reaktor über ein pneumatisch betriebenes Probenahmeventil angesteuert werden kann. Durch die Probenahmeventile LHP Typ 3 der Firma *SITEC* wird bei Betätigung ein definierter Teilstrom des Reaktionsgases des betreffenden Reaktors zum  $\mu$ GC umgeleitet. Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung im Reaktoreingang wird aus anlagenspezifischen Gründen parallel zu jedem Reaktorblock ein mit Inertmaterial befüllter Reaktor betrieben.

Das Analysensystem und insbesondere die Kalibrierung der kondensierbaren Komponenten Methanol und Wasser wird im Anhang A.4 genauer erläutert. Die Kalibrierung von Methanol und Wasser basiert auf Gleichgewichtsexperimenten. Die verwendete Methodik wird in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

### Reaktionstechnische Kenngrößen

Um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Methanolsynthese direkt auf Grundlage experimenteller Ergebnisse beurteilen zu können, werden als Kenngrößen der  $\text{CO}_x$ -Umsatz und die Gewichtszeitausbeute (GZA) berechnet. Beide Kenngrößen können aus den Betriebs- und Analysendaten direkt ohne Kenntnis der Reaktionskinetik bestimmt werden. Die Grundlagen für die Berechnung dieser Kenngrößen bei bekannter Reaktionskinetik werden in Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

$$U_{\text{CO}_x} = 1 - \frac{(y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2})}{(y_{\text{CO}_0} + y_{\text{CO}_{20}})} \frac{y_{\text{CH}_4}}{y_{\text{CH}_4}} \quad (3.2)$$

Bei der Bestimmung des  $\text{CO}_x$ -Umsatzes nach Gleichung 3.2 wird der Umsatz von CO und  $\text{CO}_2$  zu Methanol berechnet, wobei eine Nebenproduktbildung vernachlässigt werden kann. Die reaktionsbedingte Volumenkontraktion wird über die Konzentrationsänderung der Inertkomponente Methan erfasst. Die Molenbrüche mit dem Index null beziehen sich auf die Analysenwerte des mit Helium verdünnten Gasstromes im Ausgang des mit Inertmaterial befüllten Reaktors. Aus diesen Werten lässt sich die Gaszusammensetzung im Reaktoreingang bestimmen. Die übrigen Molenbrüche beziehen sich auf die mit Helium verdünnten Gasströme im Ausgang des jeweiligen Reaktors. Bei der Berechnung der GZA muss der Heliumstrom berücksichtigt werden, da sich auch alle Molenbrüche auf die verdünnten Gasströme beziehen. Die GZA gibt die auf die Katalysatoreinwaage und die Kontaktzeit normierte Masse an Methanol an, die unter den gegebenen Betriebsbedingungen produziert wird.

$$GZA = \frac{\dot{n}_{\text{Syn}_0} + \dot{n}_{\text{He}_0}}{m_{\text{Bett}}} M_{\text{CH}_3\text{OH}} \left( (y_{\text{CO}_0} + y_{\text{CO}_{20}}) - (y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}) \frac{y_{\text{CH}_4}}{y_{\text{CH}_4}} \right) \quad (3.3)$$

### 3.2.2 Wahl der Betriebsbedingungen

#### Aktivierung des Katalysators

Für jedes Experiment wurden die Reaktoren erneut mit Katalysator befüllt und dieser anschließend reduziert. Die Reduktion erfolgte mit  $0.63 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$  pro Reaktor Wasserstoff (2 Molprozent) in Stickstoff. Die Reaktoren wurden mit einer Geschwindigkeit von  $0.3 \text{ K min}^{-1}$  auf  $250^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach Erreichen von  $250^\circ\text{C}$  wurde für zwei Stunden auf reinen Wasserstoff umgestellt. Die Reduktion findet drucklos statt.

Nach der Reduktion wird die Anlage auf einen Betriebsdruck von 60 barg gebracht. Anschließend wird für 75 h bei  $250^\circ\text{C}$  mit einem Volumenstrom von  $6 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$  pro Reaktor Methanolsynthese betrieben. Hierfür wird ein Synthesegas der Zusammensetzung SYN 1 verwendet. Während dieser Zeitdauer erreicht der Katalysator ein konstantes Aktivitätsniveau. Diese Zeitdauer wird als Formierungsphase bezeichnet. Die Formierungsphase wurde für alle Experimente unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, um sicherzustellen, dass der Katalysator zu Beginn der Experimente ein konstantes Aktivitätsniveau aufweist.

#### Abschätzungen zur Fluiddynamik

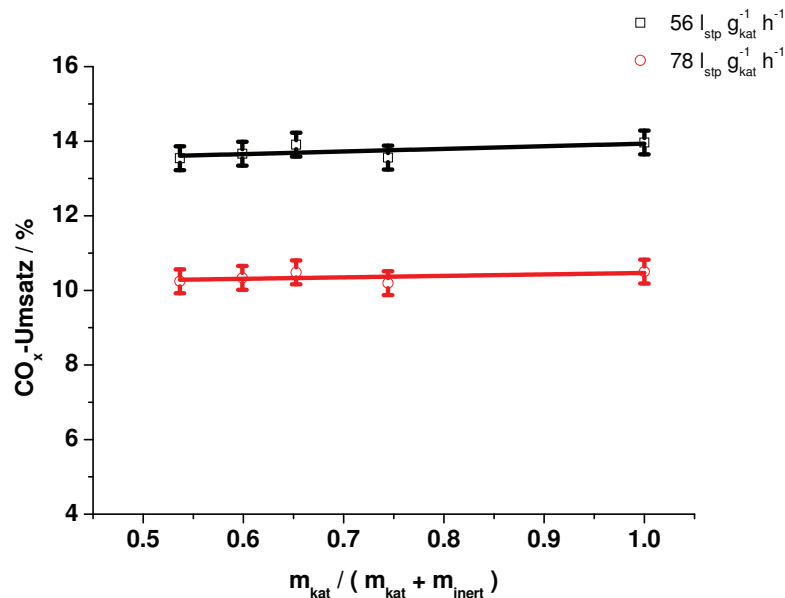
Um geeignete Betriebsbedingungen für die Durchführung kinetischer Experimente zu definieren, wurde eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt. Außerdem wurde das fluiddynamische Verhalten mit Hilfe von Kriteriengleichungen abgeschätzt. Die Vorgehensweise bei diesen Abschätzungen wird im Anhang A.5 erläutert. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Randgängigkeiten, Einlaufströmungen und Dispersionseffekte vernachlässigbar sind, so dass von idealem Pfropfströmungsverhalten in den Reaktoren ausgegangen werden kann.

#### Vorversuche und diagnostische Tests

Die Zielsetzung bei der Wahl der Versuchsbedingungen ist es, dass direkt die mikrokinetische Aktivität des Katalysators ohne Verfälschung durch Stoff- und Wärmetransporteffekte aus den Messungen bestimmt werden kann. Die hierbei zu berücksichtigenden Aspekte werden im Abschnitt 2.2.3 erläutert.

Zunächst wurde ein Versuch zur Überprüfung des isothermen Reaktorbetriebs durchgeführt, dazu wurde der Einfluss der Verdünnung des Katalysatorbettes mit Inertmaterial auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz bei der Methanolsynthese experimentell untersucht. Für die Versuchsdurchführung wurden jeweils 150 mg einer Siebfraction ( $100\text{-}200 \mu\text{m}$ ) des eingesetzten Katalysators mit unterschiedlichen Mengen an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  der gleichen Siebfraction homogen vermischt. Die Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde zwischen 50 und 125 mg variiert. Der  $\text{CO}_x$ -Umsatz wurde bei  $250^\circ\text{C}$  und 60 barg mit Synthesegas

der Zusammensetzung 1 bestimmt. Eine Übersicht der verwendeten Gaszusammensetzungen ist in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Das Synthesegas der Zusammensetzung 1 wurde für die Vorversuche gewählt, da es einer technisch relevanten Gaszusammensetzung entspricht und die Konzentration der Reaktionskomponenten CO und CO<sub>2</sub> im mittleren Konzentrationsbereich, bezogen auf die maximale Auslenkung im Rahmen dieser Arbeit, liegen. Der Versuch wurde mit einer massenbezogenen Katalysatorbelastung von  $56 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  durchgeführt und bei  $78 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  wiederholt. In Abbildung 3.6 ist der CO<sub>x</sub>-Umsatz unter den gegebenen Betriebsbedingungen gegen die Bettverdünnung aufgetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich keine signifikante Abhängigkeit des Umsatzes von der Bettverdünnung feststellen. Ein solcher Trend wäre ein Indiz für das Vorliegen nicht isothermer Betriebsbedingungen. Mögliche Ursachen für Temperaturprofile entlang der Katalysatorschüttung könnten ein unzureichender Wandwärmeübergang oder das Aufprägen eines solchen Profils durch die Reaktorbeheizung sein. Auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse können beide Effekte als vernachlässigbar betrachtet werden. Für die Durchführung der kinetischen Messungen wird auf eine Verdünnung des Katalysatorbettes mit Inertmaterial verzichtet.

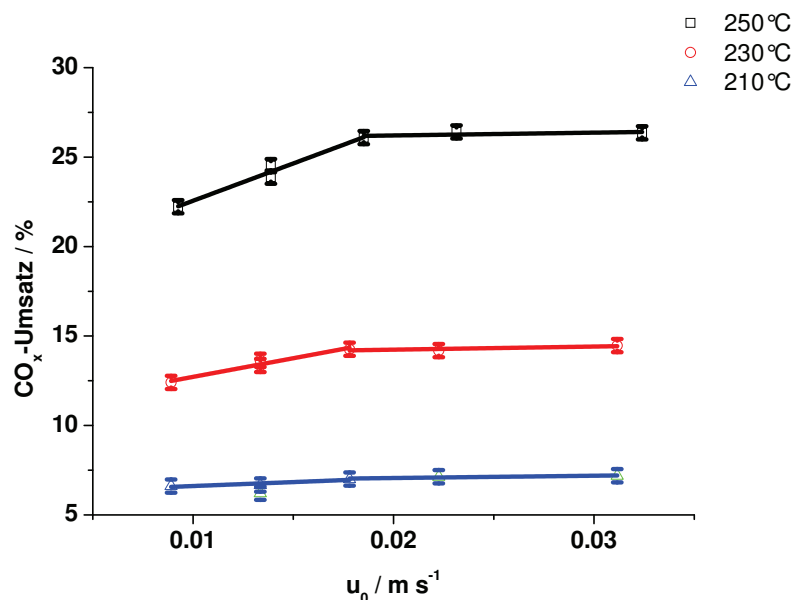


**Abbildung 3.6:** Einfluss der Verdünnung einer konstanten Katalysatormenge mit unterschiedlichen Mengen an Inertmaterial (250°C, 60 barg, SYN 1)

Durch eine gezielte Variation der Strömungsgeschwindigkeit kann das Vorliegen einer Stoff- oder Wärmetransportlimitierung in der den Katalysator umgebenden Grenzschicht überprüft werden. Es wurde dazu der Einfluss der Leerrohrgeschwindigkeit auf den CO<sub>x</sub>-Umsatz bei der Methanolsynthese bei konstanter Katalysatorbelastung experimentell untersucht. Für die Versuchsdurchführung wurden 100-350 mg einer Siebfraktion (100-200 μm) des eingesetzten Katalysators verwendet. Der Synthesegasstrom wurde auf fünf Stufen zwischen  $3,3$  und  $11,6 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$  pro Reaktor variiert. Für die Versuchsauswertung wurden nur Reaktoren herangezogen, die bei einer konstanten modifizierten Verweilzeit betrieben wurden (vgl. Abschnitt 2.2.3). In Abbildung 3.7 sind die CO<sub>x</sub>-Umsätze



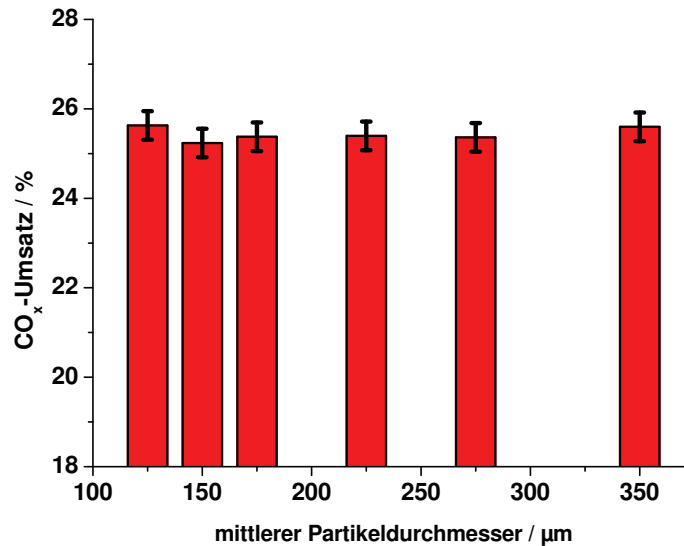
bei einer massenbezogenen Katalysatorbelastung von  $33.3 I_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  für unterschiedliche Leerrohrgeschwindigkeiten dargestellt. Das Experiment wurde bei  $210^\circ\text{C}$  mit Synthesegas 1 durchgeführt und bei  $230^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  wiederholt. Bei  $210^\circ\text{C}$  lässt sich kein signifikanter Trend zwischen der Leerrohrgeschwindigkeit und dem Umsatz feststellen. Bei  $230^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  hingegen nimmt der  $\text{CO}_x$ -Umsatz mit der Leerrohrgeschwindigkeit zu, bis bei einer Leerrohrgeschwindigkeiten größer als  $0.02 \text{ ms}^{-1}$  auf dem jeweiligen Temperaturniveau ein konstanter Wert erreicht wird. Die Zunahme des Umsatzes mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit deutet auf eine Limitierung der Reaktion durch Stoff- oder Wärmetransport in der den Katalysator umgebenden Grenzschicht hin. Die Erhöhung der Leerrohrgeschwindigkeit verstärkt den Wärme- und Stoffaustausch zwischen dem Katalysator und der Gasphase, und der Umsatz nimmt solange zu, bis diese Transportvorgänge nicht mehr limitierend wirken. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse ist davon auszugehen, dass bei Leerrohrgeschwindigkeiten größer  $0.02 \text{ ms}^{-1}$  äußere Transportlimitierungen vernachlässigt werden können.



**Abbildung 3.7:** Einfluss unterschiedlicher Leerrohrgeschwindigkeiten bei einer konstanten Katalysatorbelastung (60 barg, SYN 1,  $33.3 I_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

Es gilt als diagnostisches Kriterium für das Vorliegen einer intrapartikulären Stofftransportlimitierung, wenn ein Einfluss des Katalysatordurchmessers auf die Katalysatorproduktivität nachgewiesen werden kann. Der Einfluss des Partikeldurchmessers auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz bei der Methanolsynthese wurde daher experimentell untersucht. Für die Versuchsdurchführung wurden jeweils 270 mg des verwendeten Katalysators in sechs verschiedenen Siebfraktionen mit mittleren Partikeldurchmessern von  $125 \mu\text{m}$  bis  $350 \mu\text{m}$  eingesetzt. In Abbildung 3.8 ist der  $\text{CO}_x$ -Umsatz für die verschiedenen Siebfraktionen bei einem Betriebsdruck von 60 barg und einer massenbezogenen Katalysatorbelastung von  $33.3 I_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  dargestellt. Das Experiment wurde mit Synthesegas 1 durchgeführt. Auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde dieser Vorversuch bei  $250^\circ\text{C}$ , der höchsten im Rahmen der kinetischen Messungen verwendeten Temperatur, durchgeführt. Wie in der Abbildung 3.8 zu erkennen ist, ist der Umsatz unabhängig vom Partikeldurchmesser

des eingesetzten Katalysators. Eine Stofftransportlimitierung durch Porendiffusionseffekte ist somit zu vernachlässigen.



**Abbildung 3.8:** Einfluss unterschiedlicher Partikeldurchmesser bei konstanter Katalysatorbelastung ( $250^\circ\text{C}$ , 60 barg, SYN 1,  $33.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

### 3.2.3 Kinetische Messungen

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den Vorversuchen wurden isotherme Betriebsbedingungen definiert, unter denen das Vorliegen äußerer und innerer Transportlimitierungen vernachlässigt werden kann. Bei der Durchführung der kinetischen Experimente wurde eine Variation der Kontaktzeit des Reaktionsgases am Katalysator durch unterschiedliche Einwaagemengen bei gleichem Gasstrom pro Reaktor realisiert. Der Katalysator wurde in einer Siebfraktion von 100-200  $\mu\text{m}$  eingesetzt und die eingestellten Leerrohrgeschwindigkeiten liegen oberhalb von  $0.02 \text{ ms}^{-1}$ . Üblicherweise wurde die Katalysatoreinwaage auf den Stufen 75, 150, 225 und 300 mg variiert, was zu massenbezogenen Katalysatorbelastungen von 120, 60, 40, 30  $\text{l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  führt. Da das parallelisierte Mikroreaktorsystem insgesamt über 16 Reaktoren verfügt, wurden jeweils vier Reaktoren mit der gleichen Katalysatoreinwaage beladen. Die kinetischen Experimente wurden bei Drücken von 30, 45 und 60 barg und in der Regel bei Temperaturen von 210, 230 und  $250^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bei den Synthesegasen der SYN 3 und 5 wurden die Versuche bei Temperaturen niedriger als  $230^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Einschränkung des Temperaturbereichs war notwendig, da bei höheren Temperaturen mit diesen Gaszusammensetzungen eine stark ausgeprägte Desaktivierung beobachtet wurde. Für die kinetische Auswertung der Experimente wurden nur Versuchsdaten verwendet, für die eine Desaktivierung des Katalysators während der Versuchsdauer weitestgehend ausgeschlossen werden

kann (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Insgesamt wurden 15 kinetische Experimente mit 6 verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen in dem parallelisierten Mikroreaktorsystem durchgeführt. Üblicherweise wurde bei jeder Gaszusammensetzung eine Wiederholungsmessung durchgeführt. Eine Übersicht des Versuchsplans ist in Tabelle 3.4 dargestellt. Bei den in Klammern gesetzten Temperaturen wurde in den entsprechenden Versuchen eine stark ausgeprägte Desaktivierung beobachtet.

**Tabelle 3.4:** Versuchsplan mit Übersicht über die im Mikroreaktorsystem verwendeten Gaszusammensetzungen, Druck- und Temperaturniveaus

Versuch	Druck / barg	Temperatur / °C	Synthesegas
PMS I	60, 45, 30	250, 230, 210	SYN 1
PMS II	60, 45, 30	250, 230, 210	SYN 2
PMS III	60, 45	250, 230, 210	SYN 2
PMS IV	60, 45	250, 230, 210	SYN 1
PMS V	60, 30, 45	(250), 230, 220, 210	SYN 3
PMS VI	60, 45	230, 220, 210	SYN 3
PMS VII	60, 45, 30	230, 220, 210	SYN 3
PMS VIII	60, 45, 30	250, 230, 210	SYN 4
PMS IX	60, 45, 30	250, 230, 210	SYN 4
PMS X	60, 45, 30	(230), 220, 210	SYN 5
PMS XI	60	220, 215, 210	SYN 5
PMS XII	60, 45	220, 215, 210	SYN 5
PMS XIII	60, 45, 30	250, 230, 210	SYN 6
PMS XIV	60, 45, 30	250, 230, 210	SYN 6
PMS XV	60, 45, 30	250, 230, 210	SYN 6

Eine Übersicht über die verwendeten Gaszusammensetzungen wird in Tabelle 3.5 geben. Die Gase decken einen breiten Bereich bezüglich des CO zu CO<sub>2</sub>-Verhältnisses ab. Wie anhand der Stöchiometriezahl (SZ) zu erkennen ist, liegt bei den meisten Zusammensetzungen ein Wasserstoffüberschuss vor, nur bei der Zusammensetzung SYN 5 besteht ein Wasserstoffdefizit. Für die Methanolsynthese liegt eine stöchiometrisch ausbalancierte Menge an Wasserstoff vor, wenn der Wert der SZ zwei beträgt (vgl. Abschnitt 1.1).

Nach der Aktivierungsprozedur des Katalysators (vgl. Abschnitt 3.2.2) werden die Betriebsbedingungen verändert. Die Versorgung des Mikroreaktorsystems mit Synthesegas wird über ein Gasflaschenbündel realisiert, in dem zuvor das Gas mit einer Zusammensetzung SYN 1-6 bereitgestellt wird. Während der kinetischen Messungen wird der Volumenstrom auf  $9 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$  pro Reaktor erhöht und den

**Tabelle 3.5:** Übersicht über die Synthesegaszusammensetzungen die im Rahmen der kinetischen Messungen im Mikroreaktorsystem eingesetzt wurden. Die Zusammensetzung wird als Molenbruch angegeben.

Synthesegas	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SZ	CO <sub>2</sub> : CO
SYN 1	0.060	0.080	0.595	0.070	0.195	3.7	1.25
SYN 2	0.130	0.035	0.735	–	0.100	4.2	0.27
SYN 3	0.020	0.120	0.760	–	0.100	4.6	5.00
SYN 4	0.040	0.010	0.850	–	0.100	16.8	0.25
SYN 5	0.020	0.245	0.635	–	0.100	1.5	0.1
SYN 6	0.050	0.040	0.810	–	0.100	8.6	0.77

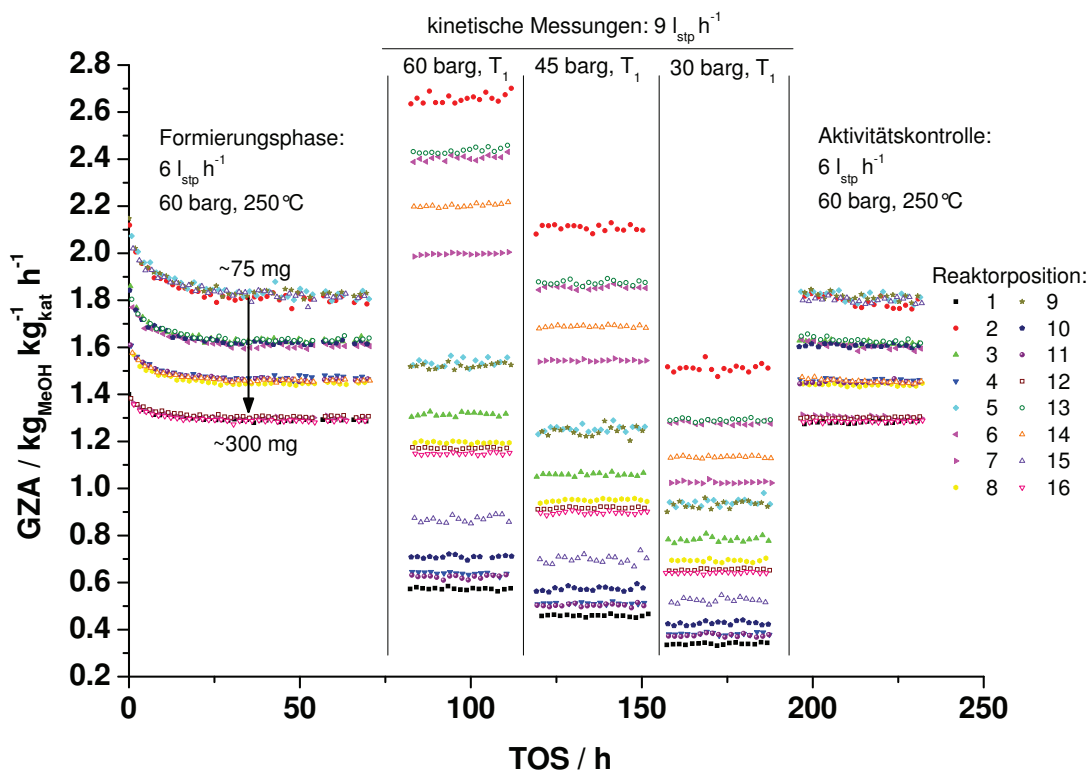
Reaktoren nach dem Zufallsprinzip ein Temperaturniveau zugeordnet. Die Erhöhung des Volumensstromes ist notwendig, um eine ausreichend hohe Leerrohrgeschwindigkeiten ( $> 0.025 \text{ m s}^{-1}$ ) auch bei einem Systemdruck von 60 barg zu gewährleisten. Bei der Zuordnung der Betriebstemperaturen zu den Reaktoren wird darauf geachtet, dass jede Betriebstemperatur (210, 230 und 250°C) mindestens einmal den mit unterschiedlicher Menge an Katalysator (75, 150, 225 und 300 mg) beladenen Reaktoren zugewiesen wird. Exemplarisch ist dies für den Versuch PMS XIV in der Tabelle 3.6 dargestellt. Die übliche Dauer eines stationären Betriebspunktes während der Methanolsynthese beträgt 36 bis 48 h. Eine Änderung der Betriebsbedingungen wird in der Regel durch eine Änderung des Betriebsdruckes erreicht. Meist wurden die kinetischen Messungen nach drei unterschiedlichen Betriebszuständen beendet. Nach Beendigung der Messungen erfolgt die Überprüfung des Aktivitätsniveaus unter den Betriebsbedingungen der Formierungsphase.

In Abbildung 3.9 ist beispielhaft der Verlauf eines Experimentes gezeigt. Dargestellt ist für die 16 Mikroreaktoren die GZA im Verlauf der Versuchsdauer für den Versuch PMS XIV. Während der Formierungsphase sind vier deutlich voneinander zu unterscheidende Niveaus für die GZA zu erkennen. Jedes dieser Niveaus kann den vier Reaktoren mit gleicher Katalysatoreinwaage zugeordnet werden. Es ist dabei zu beobachten, dass die GZA mit zunehmender Katalysatoreinwaage, also abnehmender massenbezogener Katalysatorbelastung, abnimmt. Die Aufgliederung der GZA auf 16 verschiedene Niveaus während der kinetischen Messungen ist darauf zurückzuführen, dass jetzt in der Regel Reaktoren gleicher Einwaage bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. Ein Vergleich zum Beispiel zwischen den Reaktoren 1 und 7 zeigt dies deutlich. In beiden Reaktoren wurde eine Katalysatormasse von 300 mg eingesetzt. Während der ersten Betriebsphase der kinetischen Messungen bei 60 barg wurde der Reaktor 1 bei einer Temperatur von 210°C, der Reaktor 7 bei einer Temperatur von 250°C betrieben. Die für Reaktor 1 ermittelte GZA beträgt  $0.57 \text{ kg}_{\text{MeOH}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , die für Reaktor 7 ermittelte GZA beträgt  $1.99 \text{ kg}_{\text{MeOH}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Die Streuung zwischen den Reaktoren gleicher Einwaage während der Formierungsphase kann als Maß für die Messunsicherheit verwendet werden. Wird diese Messunsicherheit auf den CO<sub>x</sub>-Umsatz bezogen, so ergibt sich eine absolute Messunsicherheit von 0.3% des Umsatzes.

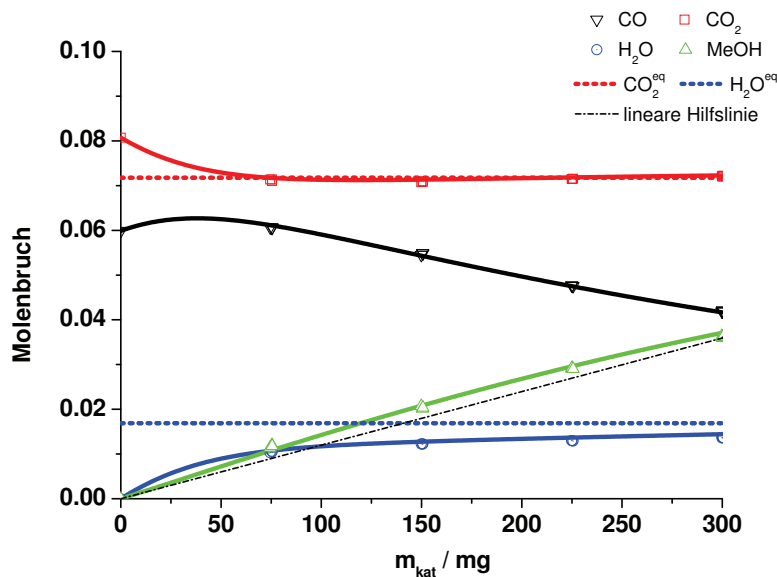
**Tabelle 3.6:** Zuordnung der Katalysatoreinwaage zu den Reaktoren 1-16 für den Versuch PMS XIV. Weiterhin dargestellt ist die Betriebstemperatur der Reaktoren während der kinetischen Messungen.

Reaktorblock I			Reaktorblock II		
Position	Einwaage / mg	$T_1 / ^\circ\text{C}$	Position	Einwaage / mg	$T_1 / ^\circ\text{C}$
Reaktor 1	299.9	210	Reaktor 9	75.1	230
Reaktor 2	74.9	250	Reaktor 10	150.1	210
Reaktor 3	150.3	230	Reaktor 11	225.0	210
Reaktor 4	225.3	210	Reaktor 12	299.8	230
Reaktor 5	75.4	230	Reaktor 13	150.1	250
Reaktor 6	150.1	250	Reaktor 14	225.4	250
Reaktor 7	300.2	250	Reaktor 15	75.4	210
Reaktor 8	225.2	230	Reaktor 16	299.8	230



**Abbildung 3.9:** Zeitlicher Verlauf der GZA für ein typisches kinetisches Experiment (PMS XIV) im parallelisierten Mikrorohrreaktorsystem mit Synthesegas SYN 6.

Die im Rahmen der kinetischen Messungen durchgeführten Experimente entsprechen 25000 h stationärem Reaktorbetrieb bei einer Anzahl von durchschnittlich sechs Analysen pro Stunde. Für die Aufbereitung und Auswertung dieser Betriebsdaten wurde ein *Visual Basic* Programm entwickelt. Durch dieses Programm werden einfache Bilanzierungsrechnungen für das Mikroreaktorsystem durchgeführt. So wird zum Beispiel aus den Analysendaten des  $\mu\text{GC}$  die Gaszusammensetzung im Reaktor Ausgang vor der Verdünnung durch den Heliumstrom berechnet (vgl. Abschnitt 3.2.1). Darüber hinaus findet eine Berechnung der Mittelwerte aller Betriebs- und Analysendaten im zeitlichen Verlauf der stationären Betriebsphasen der kinetischen Messungen statt. Anschließend werden die Reaktoren, die bei gleichem Druck und gleicher Temperatur betrieben werden, zu Gruppen zusammengefasst und nach steigender Katalysatoreinwaage geordnet. Durch dieses Vorgehen werden aus jedem Experiment in der Regel neun Konzentrationsprofile erzeugt, die im Rahmen einer kinetischen Modellierung ausgewertet werden können.



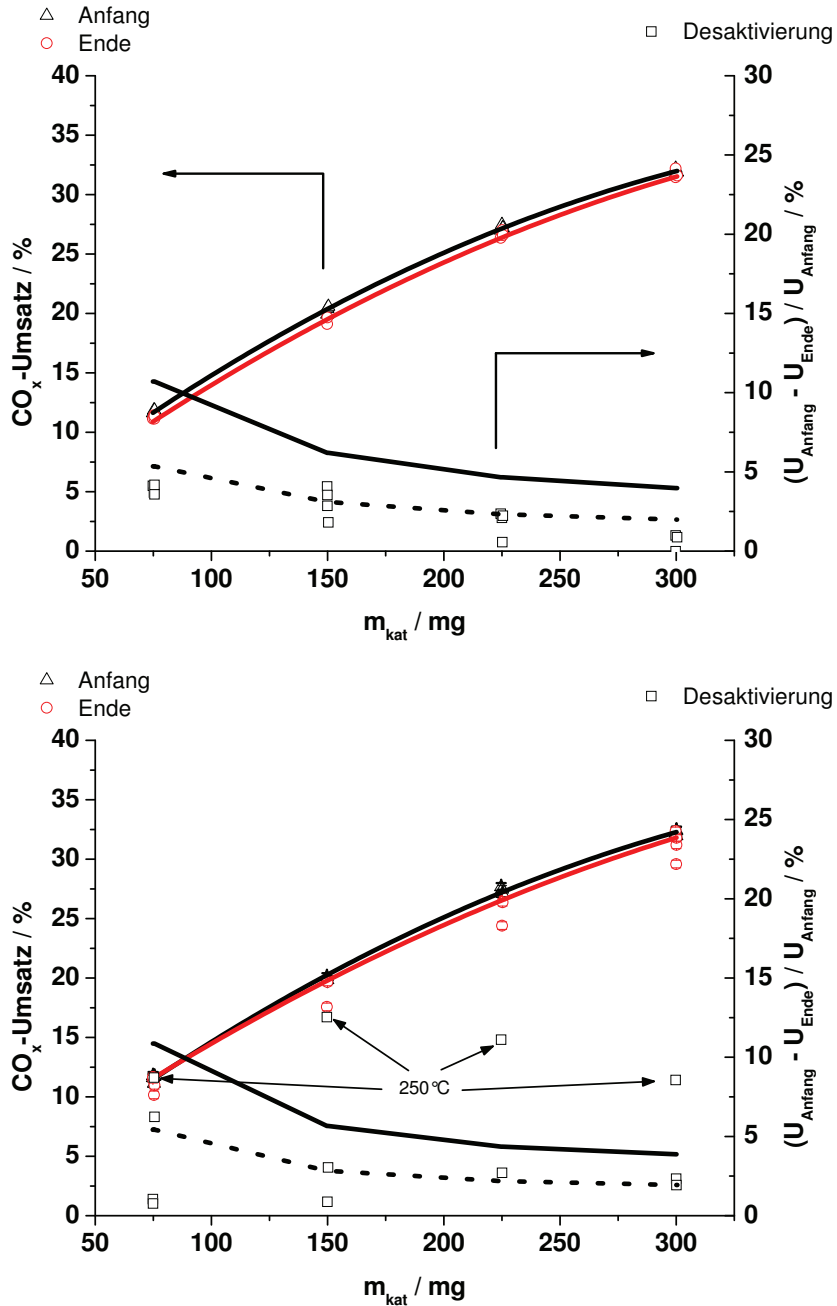
**Abbildung 3.10:** Konzentrationsprofile von CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH im Mikrorohrreaktor (250°C, 60 barg, SYN 1, 9 l<sub>stp</sub>h<sup>-1</sup>)

Exemplarisch sind solche Konzentrationsprofile für die Formierungsphase in Abbildung 3.10 dargestellt. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist nach einer anfangs ausgeprägten Änderung der Molenbrüche von Wasser und Kohlendioxid, der Stoffmengenanteil dieser Komponenten über weite Strecken des Reaktors keiner signifikanten Änderung unterworfen. Zur Orientierung sind die Molenbrüche von Kohlendioxid und Wasser im thermodynamischen Gleichgewicht in der Abbildung 3.10 eingezeichnet. Der Molenbruch von Methanol steigt kontinuierlich entlang der Bettlänge auf etwa 0.038 an. Um zu verdeutlichen, dass es sich dabei nicht um einen linearen Verlauf handelt, wurde eine Hilfslinie eingezeichnet, die den letzten Punkt im Methanolprofil mit dem Ordinatenursprung verbindet. Der Molenbruch von Kohlenmonoxid als Funktion der Katalysatoreinwaage, der

im Bereich kleiner 75 mg ein Maximum durchläuft, deutet an, dass in der Reaktion zunächst Kohlenmonoxid gebildet wird, bevor es bei einem weiterem Reaktionsfortschritt zu einem Verbrauch an Kohlenmonoxid kommt.

### 3.2.4 Desaktivierung

Für jedes der 15 kinetischen Experimente wurde der  $\text{CO}_x$ -Umsatz am Ende der Formierungsphase und nach Abschluss der kinetischen Messungen bestimmt, wie exemplarisch in Abbildung 3.9 gezeigt. Der Umsatz am Ende der Formierungsphase wird als  $U_{\text{Anfang}}$  und der Umsatz nach den kinetischen Messungen als  $U_{\text{Ende}}$  bezeichnet. Die Berechnung erfolgt entsprechend der Gleichung 3.2. Ein Vergleich des Umsatzes vor und nach den kinetischen Messungen lässt eine Beurteilung einer gegebenenfalls vorliegenden Desaktivierung zu. Als Maß für die Desaktivierung wird die prozentuale Abnahme des Anfangsumsatzes definiert. In Abbildung 3.11 ist der Umsatz als Funktion der Katalysatoreinwaage am Anfang und am Ende der kinetischen Messungen auf der linken Achse aufgetragen. Auf der rechten Achse ist die Abnahme des Anfangsumsatzes aufgetragen. Eine Desaktivierung wird als nicht signifikant betrachtet, wenn die Umsatzabnahme unterhalb der gestrichelten Linie liegt. Die gestrichelte Linie wird mittels Fehlerfortpflanzung, ausgehend von einer Messunsicherheit von 0.3%, bei der Bestimmung des Umsatzes berechnet. Die durchgezogene Linie wurde als Grenze definiert, bei deren Überschreitung nicht mehr von einer konstanten Katalysatoraktivität während der kinetischen Messungen ausgegangen werden kann. Die durchgezogene Linie berechnet sich aus der zweifachen Messunsicherheit bei der Bestimmung des Umsatzes. Die detaillierte Vorgehensweise bei der Berechnung wird im Anhang A.7 erläutert. Im oberen Teil der Abbildung 3.11 erfüllen alle Reaktoren das vorgegebene Desaktivierungskriterium, im unteren Teil der Abbildung 3.11 erfüllen hingegen drei Reaktoren bei Katalysatoreinwaagen größer als 150 mg nicht mehr das vorgegebene Kriterium. Die Daten dieser Reaktoren können nicht für die kinetische Modellierung verwendet werden. Die zum Teil ausgeprägte Streuung bei der Umsatzabnahme zwischen den Reaktoren ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktoren während der kinetischen Messungen in der Regel bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. Im vorliegenden Fall wurden die Reaktoren, die das Desaktivierungskriterium verletzen, während der kinetischen Messungen alle bei  $250^\circ\text{C}$  betrieben. In der Literatur werden Sintervorgänge, bei denen thermisch induziert die Kupferkristallite zusammenwachsen, als der dominierende Desaktivierungsmechanismus diskutiert, sofern keine Katalysatorgifte wie zum Beispiel Schwefelwasserstoff im Reaktionsgas enthalten sind [75]. Die kinetischen Messungen im Fall der oberen Abbildung wurden mit dem Synthesegas SYN 1 durchgeführt, im Fall der unteren Abbildung wurden die Messungen mit dem Synthesegas SYN 3 durchgeführt. Die Beobachtung, dass bei einem Synthesegas der Zusammensetzung SYN 1 bei  $250^\circ\text{C}$  das Desaktivierungskriterium eingehalten wird, während es bei gleichen Reaktionsbedingungen mit einem Synthesegas der Zusammensetzung SYN 3 verletzt wird, ist ein Hinweis darauf, dass neben der Temperatur auch die Gaszusammensetzung einen Einfluss auf die Desaktivierung hat. Für die Messungen mit dem Synthesegas SYN 5 wurde ebenfalls eine stärker ausgeprägte Desaktivierung beobachtet. Die Synthesegase SYN 3 und 5 zeichnen sich durch einen erhöhten  $\text{CO}_2$ -Anteil aus.



**Abbildung 3.11:** Beurteilung der Desaktivierung während der kinetischen Messungen. Die obere Abbildung bezieht sich auf kinetische Messungen mit Synthesegas SYN 1, die untere Abbildung bezieht sich auf Messungen mit Synthesegas SYN 3 (vgl. Tabelle 3.5). Die Umsatzprofile wurden unter folgenden Bedingungen bestimmt: (250°C, 60 barg, SYN 1,  $61_{\text{stp}}\text{h}^{-1}$ )

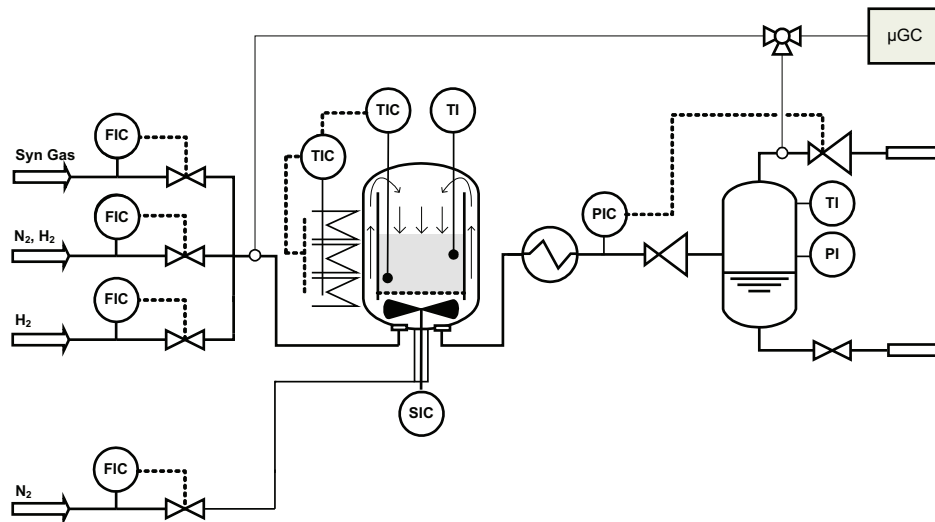


## 3.3 Kreislaufreaktor

### 3.3.1 Versuchsaufbau

Bei der eingesetzten Versuchsanlage handelt es sich um einen technisch modifizierten Kreislaufreaktor der Firma *Autoclave Engineers* vom Typ *Berty*. Die Modifikationen beziehen sich auf das Antriebsaggregat und die Rührwelle. Eingesetzt wird ein Turbinenrührer, der mittels eines Zahnriemens über einen Elektromotor angetrieben wird. Die maximale Drehzahl des Rührers beträgt  $3000 \text{ min}^{-1}$ . Die Rührwelle wird über eine Magnetkupplung betrieben und ist komplett in den unter Reaktionsdruck stehenden Bereich des Reaktors integriert, wobei die Rührwelle kontinuierlich mit einem geringen Stickstoffstrom gespült wird.

Ein vereinfachtes Fließbild der Anlage ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Gasdosierung wird über thermische Massenflussregler der Firma *Brooks* realisiert.



**Abbildung 3.12:** Vereinfachtes Fließbild des Kreislaufreaktorsystems inklusive des Kondensators zur Abtrennung des Rohmethanols.

Im Reaktor befindet sich oberhalb des Turbinenrührers ein Korb, der den Katalysator enthält. Am Korboden sind ein grobmaschiges Metallnetz und zwei Thermoelementführungen befestigt. Der Katalysatorkorb hat einen Innendurchmesser von 50 mm und ein maximales Korbvolumen von  $90 \text{ mm}^3$ . In die Katalysatorschüttung werden zwei Thermoelemente vom Typ K eingebaut. Das obere Thermoelement hat eine Kontrollfunktion und dient zur Beurteilung gegebenenfalls auftretender Temperaturdifferenzen. Über das untere Thermoelement wird im Rahmen einer Kaskadenregelung die Reaktortemperatur geregelt. Der Reaktor verfügt über eine in drei Zonen aufgeteilte elektrische Beheizung, und die maximal zulässige Betriebstemperatur ist auf  $300^\circ\text{C}$  begrenzt.

Das Reaktionsgemisch wird nach dem Reaktor in einem Wärmetauscher abgekühlt und Methanol

und Wasser aus dem Gasstrom auskondensiert. Danach wird der Druck in einem ersten Schritt vom jeweiligen Reaktionsdruck auf 3 barg reduziert und das gebildete Kondensat in einem thermostatisierten Kondensatabscheider gesammelt. Der Kondensatabscheider muss diskontinuierlich entleert werden. In die vom Kondensatabscheider wegführende Gasleitung ist das Ventil für die Regelung des Anlagendrucks eingebaut. Der Drucksensor zur Messung des Anlagendrucks befindet sich direkt hinter dem Wärmetauscher. Eingesetzt wird ein digitaler Drucksensor der Firma *Bronkhorst HI-TEC*. Der maximal zulässige Betriebsdruck beträgt 80 barg.

Für die Analytik der Gasphase steht ein *Chrompack* Mikrogaschromatograph ( $\mu$ GC) der Baureihe CP2002 mit zwei verschiedenen Kapillarsäulen und je einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor pro Säule zur Verfügung. Die Analytik ist als Trockengasanalytik nach der Kondensation von Methanol und Wasser ausgelegt. Über ein pneumatisch betätigtes Drei-Wege-Ventil können Gasproben wahlweise am Reaktorausgang oder im Bypass am Reaktoreingang genommen werden.

### Reaktionstechnische Kenngrößen

Um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Methanolsynthese direkt auf Grundlage experimenteller Ergebnisse beurteilen zu können, werden als Kenngrößen der  $\text{CO}_x$ -Umsatz und die Gewichtszeitausbeute (GZA) berechnet. Beide Kenngrößen können aus den Betriebs- und Analysendaten ohne Kenntnis der Reaktionskinetik bestimmt werden. Die Grundlagen für die Berechnung dieser Kenngrößen bei bekannter Reaktionskinetik werden in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Im Fall eines Kreislaufreaktors entspricht die GZA dem Produkt aus der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Methanol mit der molaren Masse von Methanol (vgl. Abschnitt 2.2.2).

$$U_{\text{CO}_x} = 1 - \frac{(y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2})}{(y_{\text{CO}_0} + y_{\text{CO}_{20}})} \frac{y_{\text{CH}_4_0}}{y_{\text{CH}_4}} \quad (3.4)$$

Bei der Bestimmung des  $\text{CO}_x$ -Umsatzes nach Gleichung 3.4 wird der Umsatz von CO und  $\text{CO}_2$  zu Methanol berechnet, wobei die Bildung von Nebenprodukten vernachlässigt werden kann. Die reaktionsbedingte Volumenkontraktion wird über die Konzentrationsänderung der Inertkomponente Methan erfasst. Die Molenbrüche mit dem Index null beziehen sich auf die Analysenwerte des Synthesegasstromes vor dem Reaktor. Die übrigen Molenbrüche beziehen sich auf die mit Stickstoff verdünnten Gasströme nach der Kondensation des Rohmethanols.

$$GZA = \frac{\dot{n}_{\text{Syn}_0}}{m_{\text{Bett}}} M_{\text{CH}_3\text{OH}} \left( (y_{\text{CO}_0} + y_{\text{CO}_{20}}) - (y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}) \frac{y_{\text{CH}_4_0}}{y_{\text{CH}_4}} \right) \quad (3.5)$$

Bei der Berechnung der GZA kürzt sich der Stickstoffstrom heraus, da sich die Analysenwerte vor dem Reaktor auf den unverdünnten Synthesegasstrom beziehen. Bei dieser Berechnung wird eine ideale Phasenauftrennung im Abscheider unterstellt, das heißt es wird von einer vollständigen Kondensation von Methanol und Wasser ausgegangen und die Löslichkeit der Gaskomponenten im Kondensat nicht berücksichtigt. Bezogen auf die Gewichtszeitausbeute wird unter den typischen Betriebsbedingungen des Abscheiders ein Fehler deutlich kleiner 1% zugelassen. Eine Übersicht zum Phasengleichgewicht bei der Kondensation von Methanol und Wasser aus dem Produktgas wird in

Anhang A.6 gegeben.

Für die sich im Verlauf der Arbeit anschließenden kinetischen Untersuchungen (vgl. 4. Kapitel), wird die Phasenauftrennung bei der Kondensation im Anlagenmodell abgebildet. Somit wird im Rahmen der kinetischen Modellierung der systematische, wenn auch in Folge geeigneter Kondensationsbedingungen geringe Fehler, der aus der experimentellen Bestimmung der GZA nach Gleichung 3.5 resultiert, korrigiert.

### 3.3.2 Wahl der Betriebsbedingungen

#### Aktivierung des Katalysators: Reduktion

Nach jeder Neubeladung des Reaktors wurde der Katalysator bei 5 barg und mit einer Gasmischung aus Wasserstoff (2 Molprozent) in Stickstoff reduziert. Dazu wurde der Reaktor in einem Gasstrom von  $130 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$  mit einer linearen Heizrate von  $30 \text{ K h}^{-1}$  auf  $110^\circ\text{C}$  und anschließend mit einer Heizrate von  $8 \text{ K h}^{-1}$  auf  $250^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach Erreichen von  $250^\circ\text{C}$  wurde für zwei Stunden reiner Wasserstoff durch den Reaktor geleitet und die Rührerdrehzahl von  $1000 \text{ min}^{-1}$  auf  $1300 \text{ min}^{-1}$  erhöht. Die Reduktion findet bei leicht erhöhtem Druck statt, um dem bei zu niedrigen Gasdichten unzureichenden Kreislaufverhältnis entgegenzuwirken.

#### Aktivierung des Katalysators: Formierung

Nach der Reduktion wurde die Anlage auf einen Betriebsdruck von 60 barg gebracht und für 50 h bei  $235^\circ\text{C}$  der Katalysator bei einer massenbezogenen Belastung von  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  mit dem Synthesegas, welches für die sich anschließenden kinetischen Messungen verwendet wurde, formiert. Während dieser Zeitdauer erreicht der Katalysator ein konstantes Aktivitätsniveau. Die Temperatur für die Formierungsphase wurde so gewählt, dass für einen Druck von 60 barg und eine Katalysatorbelastung von  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  die GZA im Bereich der größten experimentell bestimmten Werte liegt, so dass eine Aktivitätsabnahme einfach identifiziert werden kann.

### Abschätzungen zur Fluidodynamik

Das Kreislaufverhältnis und die Lineargeschwindigkeit für gegebene Versuchsbedingungen lassen sich ausgehend von der in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Methodik abschätzen. Die Turbinenkonstante  $C$  aus Gleichung 2.3 wurde durch eine Differenzdruckmessung bei Variation der Turbinendrehzahl bestimmt. Der Wert der Turbinenkonstante beträgt  $2.809 \cdot 10^{-6} \frac{\text{min}^2 \text{m}^3 \text{Pa}}{\text{kg}}$  [121].

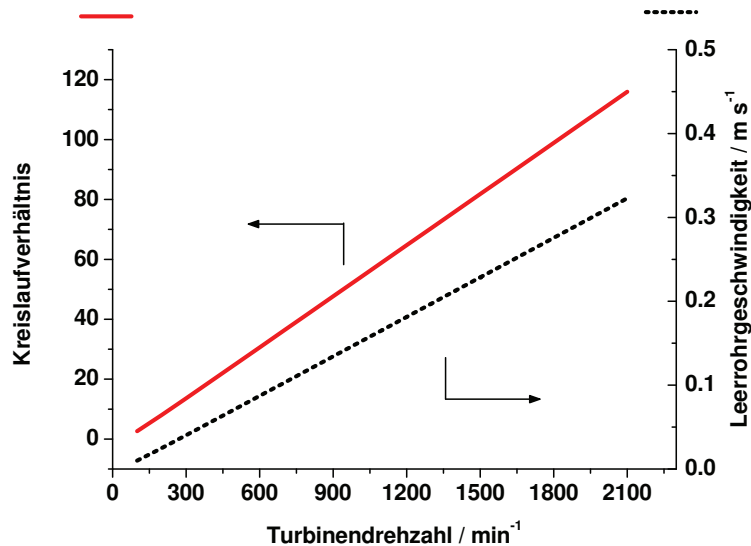
$$\Delta p = \zeta \frac{\rho u_0^2}{d_{\text{kat}}} L \quad (3.6)$$

$$\zeta = \frac{(1 - \varepsilon_{\text{Bett}})}{\varepsilon_{\text{Bett}}^3} \left( 1.75 + 150 \frac{(1 - \varepsilon_{\text{Bett}})}{Re} \right) \quad (3.7)$$

$$Re = \frac{u_0 d_{\text{kat}} \rho}{\mu} \quad (3.8)$$

$$u_0 = (\varphi + 1) \dot{n}_0 \frac{ZRT}{p} \frac{4}{D^2 \pi} \quad (3.9)$$

Für die Berechnung des Druckverlustes über der Katalysatorschüttung wird die *Ergun* Gleichung 3.6-3.8 angewendet. Die *Ergun* Gleichung ergibt sich aus der allgemeinen Druckverlustgleichung 3.6 durch Einsetzen der Funktion 3.7 für den Widerstandsbeiwert  $\zeta$ . Dabei ist  $u_0$  die Leerrohrgeschwindigkeit, die sich für gegebene Betriebsbedingungen aus dem Zulaufstrom  $\dot{n}_0$  unter Vernachlässigung einer reaktionsbedingten Volumenkontraktion mit Hilfe des Kreislaufverhältnisses  $\varphi$  nach Gleichung 3.9 berechnen lässt. Die Bettporosität wird mit  $\varepsilon_{\text{Bett}}$  bezeichnet,  $d_{\text{kat}}$  steht für den charakteristischen Partikeldurchmesser nach Gleichung 2.29,  $\mu$  für die dynamische Gasviskosität,  $Re$  für die Reynoldszahl des Partikels,  $D$  für den Durchmesser des Katalysatorkorbes und  $Z$  für den Realgasfaktor.



**Abbildung 3.13:** Das Kreislaufverhältnis und die Leerrohrgeschwindigkeit wurden für typische Reaktionsbedingungen im Kreislaufreaktor als Funktion der Rührerdrehzahl abgeschätzt.

In Abbildung 3.13 sind exemplarisch die nach der hier beschriebenen Vorgehensweise abgeschätzte

Leerrohrgeschwindigkeit und das Kreislaufverhältnis als Funktion der Rührerdrehzahl dargestellt. Die dargestellten Berechnungen beziehen sich auf das Synthesegas SYN 1, eine Reaktortemperatur von 250°C, einen Betriebsdruck von 60 barg und einen Volumenstrom von  $600 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$  bei einer Bettlänge von etwa 20 mm. Die Bettporosität wurde mit 0.36 abgeschätzt.

Die Wahl einer geeigneten Rührerdrehzahl für die Durchführung kinetischer Messungen orientiert sich an zwei Größen, zum einen am Kreislaufverhältnis und zum anderen an der Leerrohrgeschwindigkeit. Das Kreislaufverhältnis hat direkten Einfluss auf die Betriebscharakteristik des Reaktors und nur bei ausreichend hohem Kreislaufverhältnis kann der Reaktor als idealer Rührkessel bilanziert werden (vgl. Abschnitt 2.2.2). Eine geringe Leerrohrgeschwindigkeit führt zu einer langsamen Durchströmung der Katalysatorschüttung und es besteht die Gefahr, dass bei zu geringen Linear- geschwindigkeiten der Stoff- oder Wärmetransport in der den Katalysator umgebenden Grenzschicht limitierend wirkt (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Für die Durchführung der kinetischen Messungen an den 6.0 x 4.0 mm Tabletten wurde eine Rührerdrehzahl von  $1000 \text{ min}^{-1}$  festgelegt. Für die Durchführung der kinetischen Experimente mit den geviertelten Formkörpern wurde eine Rührerdrehzahl von  $1500 \text{ min}^{-1}$  festgelegt. In beiden Szenarien ist für alle Betriebsbedingungen sichergestellt, dass die Werte für das Kreislaufverhältnis größer als 40 sind, so dass von idealem Rührkesselverhalten ausgegangen werden kann. Die erzielten Linear- geschwindigkeiten liegen mit 0.40 bis  $0.45 \text{ ms}^{-1}$  in der gleichen Größenordnung wie im technischen Prozess.

### 3.3.3 Vorversuche und quasistationäre Versuchsführung

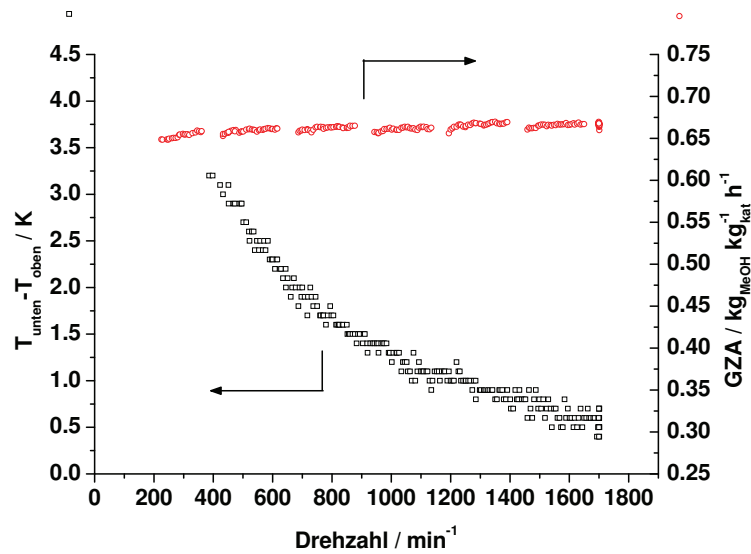
#### Isothermie und äußere Transportlimitierungen

Das Kreislaufverhältnis hat neben dem Einfluss auf die Fluidodynamik auch eine entscheidende Bedeutung für das Auftreten von Temperaturgradienten in der Katalysatorschüttung. Bei unverändertem Gesamtumsatz sinkt mit steigendem Kreislaufverhältnis der Umsatz pro Durchgang des Gases durch die Schüttung, so dass die Wärmebildung gleichmäßiger auf das gesamte Katalysatorbett verteilt wird. Ein erhöhtes Kreislaufverhältnis führt also nicht nur zu einer höheren Lineargeschwindigkeit, sondern auch zu geringeren Temperaturgradienten in der Schüttung. Zur Beurteilung von Temperaturgradienten können die beiden Thermolemente am oberen und unteren Ende der Katalysatorschüttung verwendet werden. Die Temperatur  $T_{\text{unten}}$ , die am unteren Thermolement gemessen wird, ist die Regelgröße im Regelkreis für die Reaktortemperierung. Im statischen Zustand entspricht diese Regelgröße dem vorgegebenen Sollwert für die Reaktortemperatur. Je nach Betriebszustand weicht die am oberen Thermolement gemessene Temperatur  $T_{\text{oben}}$  von der geregelten Reaktortemperatur ab. Experimentell wurde der Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Temperaturdifferenz zwischen oberem und unterem Thermolement sowie der Einfluss auf die Gewichtszeitausbeute untersucht. Im Rahmen dieses Experimentes wurde die Rührerdrehzahl kontinuierlich von  $300 \text{ min}^{-1}$  auf  $1700 \text{ min}^{-1}$  gesteigert. Die Methanolsynthese wurde bei 235°C ausgehend von von Synthesegas SYN 1 bei 60 barg und

einer Katalysatorbelastung von  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  an  $6.0 \times 4.0 \text{ mm}$  Tabletten (Format A) durchgeführt. Die Temperatur von  $235^\circ\text{C}$  wurde gewählt, da unter den gegebenen Betriebsbedingungen die maximale GZA gemessen wurde. Es ist somit bei diesem Betriebspunkt von der höchsten reaktionsbedingten Wärmetönung und damit der maximalen Temperaturdifferenz auszugehen.

In Abbildung 3.14 ist der Verlauf der GZA und der Temperaturdifferenz im Reaktor als Funktion der Rührerdrehzahl dargestellt. Wie man anhand der Gleichung 3.6 und der Rührerkennlinie 2.3 erkennen kann, steigt die Leerrohrgeschwindigkeit mit steigender Drehzahl an. Die Rührerdrehzahl ist somit ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit. In der Abbildung 3.14 wird deutlich, dass sich die GZA im betrachteten Drehzahlintervall nicht signifikant ändert. Dies ist ein Indiz dafür, dass Stoff- und Wärmetransportlimitierungen in der den Katalysator umgebenden Grenzschicht vernachlässigt werden können.

Bei der später für die kinetischen Experimente gewählten Rührerdrehzahl von  $1000 \text{ min}^{-1}$  (ausgehend von  $6.0 \times 4.0 \text{ mm}$  Tabletten (Format A)) liegt die gemessene Temperaturdifferenz im Bereich von  $1 \text{ K}$ , so dass in guter Näherung von isothermen Verhalten der Katalysatorschüttung ausgegangen werden kann. Im Vergleich dazu steigt bei ausgeschaltetem Rührer die Temperaturdifferenz über dem Katalysatorbett auf  $30 \text{ K}$  an.



**Abbildung 3.14:** Temperaturdifferenz über dem Katalysatorbett und GZA als Funktion der Rührerdrehzahl ( $235^\circ\text{C}$ ,  $60 \text{ barg}$ , SYN 1, Format A,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

### Quasistationäre Versuchsdurchführung

Eine quasistationäre Versuchsdurchführung bietet die Möglichkeit, durch eine kontinuierliche Variation der Betriebsbedingungen in kurzer Zeit eine hohe Informations- und Datendichte zu erzeugen

[54, 12]. Für die Versuchsdurchführung im Kreislaufreaktor wurde die Reaktortemperatur kontinuierlich mit einer Heizrate von  $4.5 \text{ K h}^{-1}$  variiert. Exemplarisch ist ein solcher temperaturprogrammierter Versuchsablauf in den Abbildungen 3.15 und 3.16 gezeigt. In der Abbildung 3.15 werden die Reaktortemperatur und die GZA als Funktion der Testdauer dargestellt. Die Temperatur steigt linear innerhalb von 22.5 h von  $190^\circ\text{C}$  auf  $290^\circ\text{C}$  an und fällt anschließend wieder linear auf  $190^\circ\text{C}$  ab. Die Gewichtszeitausbeute steigt zunächst stark an, durchläuft zwischen 13-17 h ein Maximum und fällt anschließend bis zum Ende der Aufheizphase bei 22.5 h wieder ab. Der Verlauf der GZA während des Abkühlvorgangs ist spiegelsymmetrisch zum Aufheizvorgang. Wird die Gewichtszeitausbeute, wie in Abbildung 3.16, als Funktion der Reaktortemperatur dargestellt, so fallen bei sonst gleichen Betriebsbedingungen die Aufheiz- und Abkühlkurve zusammen. Dieses Zusammenfallen von Aufheiz- und Abkühlkurve ist ein deutliches Indiz für das Vorliegen quasistationärer Betriebsbedingungen. Durch die hier vorgestellte temperaturprogrammierte Versuchsdurchführung wird zu jedem diskreten Zeitpunkt der Messung ein stationärer Reaktorbetrieb erreicht. Mögliche Ursachen instationären Verhaltens könnten thermische Effekte bei zu schnellen Heizraten, eine unzureichende Formierung des Katalysators nach einem raschem Wechsel der Gaszusammensetzung [152, 12] oder eine Desaktivierung des Katalysators sein.

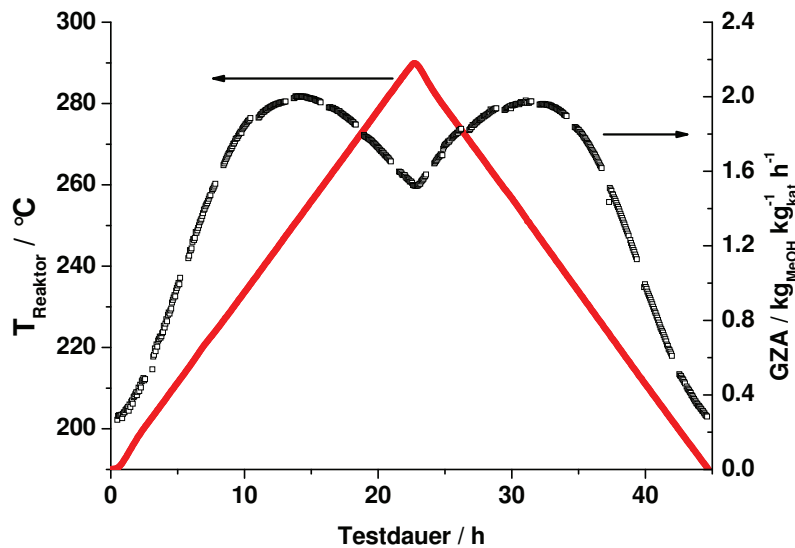


Abbildung 3.15: GZA im zeitlichen Verlauf (75 barg, SYN 2', Format A,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )

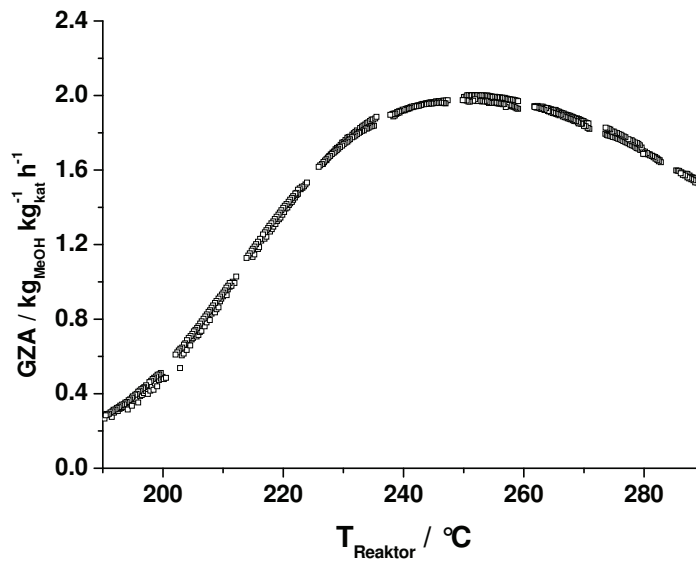


Abbildung 3.16: GZA als Funktion der Temperatur (75 barg, SYN 2', Format A,  $13.3 l_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ )

### 3.3.4 Kinetische Messungen

Die Zielsetzung bei der Durchführung der kinetischen Messungen ist die Untersuchung des Einflusses der Betriebsbedingungen auf den Stofftransport und die Reaktion bei der Methanolsynthese. Dabei wird explizit die Abhängigkeit vom Format des eingesetzten Katalysators untersucht.

Der Katalysator wurde entweder als  $6.0 \times 4.0$  mm Tablette oder als gevierteilter Formkörper eingesetzt. Durch die Kreislaufführung des Gases im Reaktor konnten Lineargeschwindigkeiten in der Schüttung von über  $0.4 \text{ ms}^{-1}$  erreicht werden. Unter diesen Betriebsbedingungen können äußere Stoff- oder Wärmetransportlimitierungen vernachlässigt werden.

Mit den ganzen Tabletten wurde der Reaktor in der Regel bei einer massenbezogenen Katalysatorbelastung von 6.7 und  $13.3 l_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$  betrieben. Bei den gevierteilten Formkörpern wurden die Messungen nur bei der höheren Katalysatorbelastung durchgeführt.

Für die kinetischen Messungen wurden zwei verschiedene Synthesegaszusammensetzungen, die in Tabelle 3.7 zusammengestellt sind, eingesetzt.

Das Synthesegas SYN 1 entspricht der gleichnamigen Zusammensetzung die für die kinetischen Untersuchungen im parallelisierten Mikroreaktorsystem eingesetzt wurde. Das Synthesegas SYN 2' unterscheidet sich von SYN 2 bezogen auf die Inertkomponenten, da für den Kreislaufreaktor aus analysenspezifischen Gründen neben Methan auch Stickstoff als Inertkomponente eingesetzt wurde. Die Experimente wurden bei Drücken von 40, 60 und 75 barg durchgeführt. Die Desaktivierung des Katalysators im Verlauf der Experimente wurde überwacht und die Versuche wurden beendet, wenn die Gewichtszeitausbeute unter den Bedingungen der Formierungsphase um mehr als 5% unter den Wert zu Beginn der Messungen abfiel. Insgesamt wurden 19 temperaturprogrammierte Versuche durchgeführt, jeweils 3 Versuche mit  $6.0 \times 4.0$  mm Tabletten bei einer Belastung von 6.7



und  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  mit Synthesegas der Zusammensetzung 1 und 2'. Mit den geviertelten Tabletten wurden jeweils drei Versuche bei einer Belastung von  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  mit Synthesegas SYN 1 und SYN 2' durchgeführt. Ergänzend wurde ein Experiment mit ganzen Tabletten mit Synthesegas SYN 1 und einer Katalysatorbelastung von  $26.7 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Eine Übersicht über den Versuchsplan für die Experimente im Kreislaufreaktor wird in Tabelle 3.8 gegeben.

Im Folgenden werden einige Aspekte der Methanolsynthese anhand experimenteller Daten für die temperaturprogrammierten Versuche im Kreislaufreaktor erläutert. Im Detail wird eingegangen auf die Beeinflussung des  $\text{CO}_x$ -Umsatzes und der Gewichtszeitausbeute durch die Katalysatorbelastung, auf den Einfluss des Druckes auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz und abschließend auf den Einfluss des Katalysatorformats auf die Gewichtszeitausbeute:

**Tabelle 3.7:** Übersicht der Synthesegaszusammensetzungen, die im Rahmen der kinetischen Messungen im Kreislaufreaktor eingesetzt wurden.

Synthesegas	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SZ	CO <sub>2</sub> : CO
SYN 1	0.060	0.080	0.595	0.070	0.195	3.7	1.25
SYN 2'	0.130	0.035	0.735	0.030	0.070	4.2	0.27

### Katalysatorbelastung

Der Einfluss der Katalysatorbelastung auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz bei der Methanolsynthese ist exemplarisch in Abbildung 3.17 dargestellt. Im Temperaturbereich von  $190^\circ\text{C}$  bis  $290^\circ\text{C}$  wird der  $\text{CO}_x$ -Umsatz für die Katalysatorbelastungen von 6.7, 13.3 und  $26.7 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  vergleichend gegenübergestellt. Die Versuche wurden ausgehend vom Synthesegas SYN 1 bei einem Druck von 60 barg durchgeführt. Bei allen Katalysatorbelastungen lässt sich die für eine exotherme Gleichgewichtsreaktion zu erwartende Temperaturabhängigkeit des Umsatzes beobachten. Ausgehend von niedrigen Temperaturen steigt der Umsatz zunächst mit steigender Temperatur an, durchläuft ein Maximum und fällt danach mit weiter ansteigender Temperatur wieder ab. Die durchgezogene Linie in der Abbildung stellt den Gleichgewichtsumsatz dar. Der Gleichgewichtsumsatz fällt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Das Ansteigen des gemessenen  $\text{CO}_x$ -Umsatzes bis  $220^\circ\text{C}$  ist auf die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im kinetisch kontrollierten Bereich der Methanolsynthese zurückzuführen. Das Abfallen des  $\text{CO}_x$ -Umsatzes mit weiter steigender Temperatur kann durch die limitierende Wirkung der Gleichgewichtslage erklärt werden. Mit zunehmender Katalysatorbelastung ist eine Verschiebung des Umsatzmaximums von  $230^\circ\text{C}$  auf  $250^\circ\text{C}$  zu beobachten. Diese Verschiebung wird dadurch hervorgerufen, dass mit einer Erhöhung der Katalysatorbelastung die maximal erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt.

Die Ursache hierfür liegt darin, dass sich abhängig von der Katalysatorbelastung bei einer gegebenen Temperatur unterschiedliche Gaszusammensetzungen im Kreislaufreaktor einstellen, die kinetisch wirksam werden. Verdeutlicht wird dieser Effekt in der Abbildung 3.18, in der die experimentell

**Tabelle 3.8:** Versuchsplan mit Übersicht über die im Kreislaufreaktor verwendeten Gaszusammensetzungen, Katalysatorformate, Katalysatorbelastung und den Betriebsdruck.

Versuch	Druck / barg	Belastung / $l_{\text{stp}} \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	Format	Synthesegas
BERTY I	40	13.3	A	SYN 1
BERTY II	60	13.3	A	SYN 1
BERTY III	75	13.3	A	SYN 1
BERTY IV	40	6.7	A	SYN 1
BERTY V	60	6.7	A	SYN 1
BERTY VI	75	6.7	A	SYN 1
BERTY VII	60	13.3	B	SYN 1
BERTY VIII	40	13.3	B	SYN 1
BERTY IX	75	13.3	B	SYN 1
BERTY X	40	6.7	A	SYN 2'
BERTY XI	75	13.3	A	SYN 2'
BERTY XII	60	13.3	A	SYN 2'
BERTY XIII	60	6.7	A	SYN 2'
BERTY XIV	75	6.7	A	SYN 2'
BERTY XV	40	13.3	A	SYN 2'
BERTY XVI	60	13.3	B	SYN 2'
BERTY XVII	40	13.3	B	SYN 2'
BERTY XVIII	75	13.3	B	SYN 2'
BERTY XIX	60	26.7	A	SYN 1

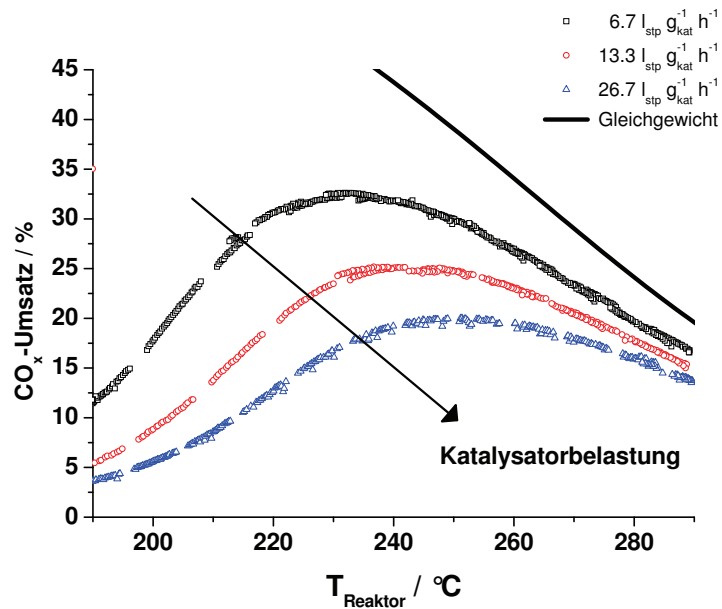


Abbildung 3.17: Einfluss der Katalysatorbelastung auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz  
(60 barg, SYN 1, Format A)

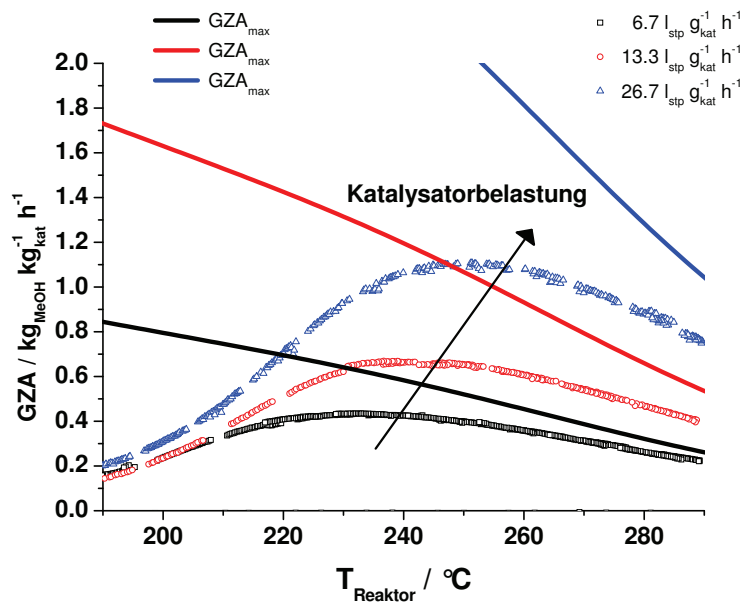


Abbildung 3.18: Einfluss der Katalysatorbelastung auf die GZA  
(60 barg, SYN 1, Format A)

bestimmte Gewichtszeitausbeute und die zugehörige maximale Gewichtszeitausbeute dargestellt sind. Die maximale Gewichtszeitausbeute errechnet sich aus der Katalysatorbelastung unter der Annahme, dass der Gleichgewichtsumsatz erreicht wird. Im Fall eines Kreislaufreaktors entspricht die Gewichtszeitausbeute dem Produkt aus der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Methanol mit der molaren Masse von Methanol.

## Druck

Der Einfluss des Druckes auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz bei der Methanolsynthese ist exemplarisch in der Abbildung 3.19 dargestellt. Im Temperaturbereich von  $190^\circ\text{C}$  bis  $290^\circ\text{C}$  wird der  $\text{CO}_x$ -Umsatz für die Drücke von 40, 60 und 75 barg vergleichend gegenübergestellt. Die Versuche wurden ausgehend von Synthesegas SYN 1 bei einer Katalysatorbelastung von  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Die durchgezogenen Linien stellen die Gleichgewichtsumsätze dar. Da die Methanolsynthese mit einer Verringerung der Gesamtstoffmenge einhergeht, steigt der Gleichgewichtsumsatz mit zunehmendem Druck an. Der gleiche Trend ist auch bei den experimentell ermittelten Umsätzen zu beobachten. Im Temperaturbereich oberhalb von  $260^\circ\text{C}$  nähern sich die tatsächlichen Umsätze den Gleichgewichtsätzen an. Im Temperaturbereich bis  $220^\circ\text{C}$  ist ein Ansteigen der Umsätze zu beobachten, wobei für alle Drücke unter den gegebenen Betriebsbedingungen das Umsatzmaximum bei etwa  $240^\circ\text{C}$  erreicht wird.

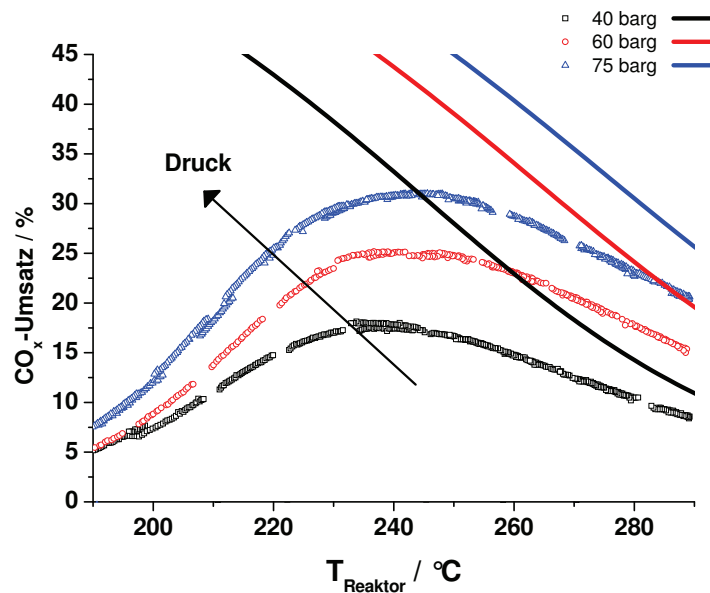
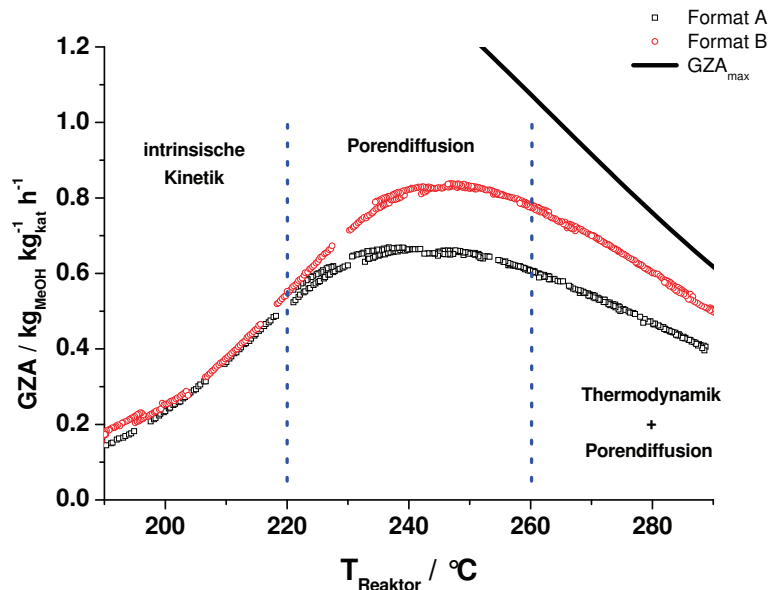


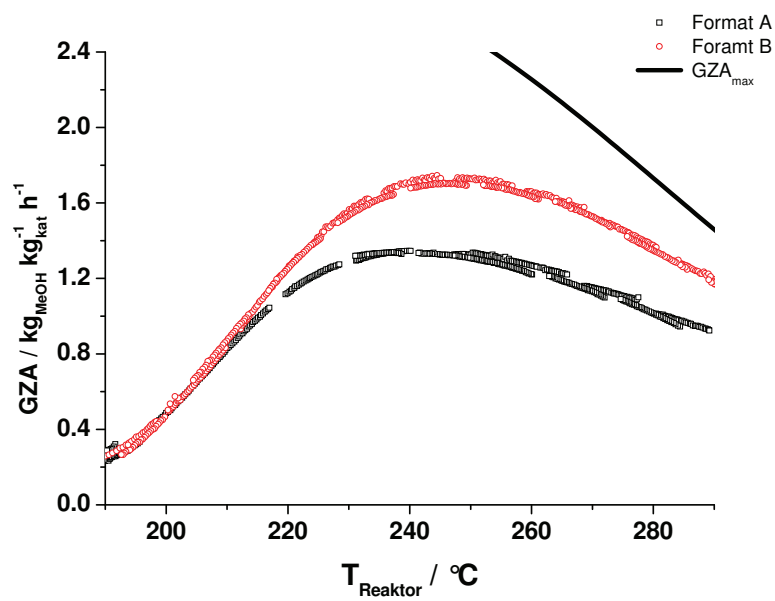
Abbildung 3.19: Einfluss des Drucks auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz  
(SYN 1, Format A,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

### Katalysatorformat

Zur Untersuchung des Einflusses des Katalysatorformates auf die Methanolsynthese wurde der Katalysator in zwei verschiedenen Formkörperformaten eingesetzt, zum einen als 6.0 x 4.0 mm Tablette (Format A) zum anderen als geviertelte Tablette (Format B). In der Abbildung 3.20 ist die Gewichtszeitausbeute für beide Formate bei einer massenbezogenen Katalysatorbelastung von  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei 60 barg ausgehend von Synthesegas SYN 1 dargestellt. In der Abbildung 3.21 ist bei sonst gleichen Bedingungen die Gewichtszeitausbeute ausgehend von Synthesegas SYN 2' dargestellt. Bei beiden Gaszusammensetzungen lassen sich drei Bereiche voneinander abgrenzen. Im unteren Temperaturbereich bis  $220^\circ\text{C}$  steigt die Gewichtszeitausbeute mit zunehmender Temperatur stark an, wobei sich die Gewichtszeitausbeuten der beiden Formkörperformate nicht voneinander unterscheiden. In diesem Bereich ist von einer kinetischen Kontrolle des Reaktionsverhaltens auszugehen. Im Temperaturbereich von  $220\text{-}260^\circ\text{C}$  steigt die Gewichtszeitausbeute der geviertelten Formkörper stärker an als die Gewichtszeitausbeute der 6.0 x 4.0 mm Tabletten. Die Gewichtszeitausbeute durchläuft in diesem Bereich ein Maximum. Im Bereich des Maximums liegt die Gewichtszeitausbeute des geviertelten Formkörpers bis zu 30% oberhalb der Gewichtszeitausbeute des unzerkleinerten Formkörpers. Der Unterschied zwischen den Katalysatorformaten ist auf eine Limitierung durch Porendiffusionseffekte zurückzuführen. Mit weiter steigender Temperatur fallen die Gewichtszeitausbeuten beider Formate wieder und es kommt zu einer Annäherung an die mit der Temperatur fallende maximale Gewichtszeitausbeute. In diesem Bereich ist neben einer Limitierung durch Porendiffusionseffekte auch von einer limitierenden Wirkung des thermodynamischen Gleichgewichts auszugehen.



**Abbildung 3.20:** Einfluss des Formkörperformates auf die GZA (60 barg, SYN 1,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )  
Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt



**Abbildung 3.21:** Einfluss des Formkörperperformates auf die GZA (60 barg, SYN 2', 13.3 l<sub>stp</sub> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)  
Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt

## 4 Modellierung

In diesem Kapitel wird die verwendete Methodik für die Modellierung der Reaktion und des Stofftransports in der Methanolsynthese beschrieben. Für die Entwicklung und Validierung der Modelle werden die Informationen aus drei experimentellen Quellen genutzt. Die Zielsetzung besteht in der Entwicklung und Parametrisierung eines Katalysatorformkörpermodells. Die Vorgehensweise ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Charakterisierung des Katalysators liefert Informationen zu den geometrischen, physikalischen und thermischen Eigenschaften der Katalysatorformkörper. Die Mikrokinetik wurde in einem parallelisierten Mikroreaktorsystem, die Makrokinetik in einem Differentialkreislaufreaktor untersucht. In beiden Reaktorsystemen sind die Umsätze und Gaszusammensetzungen bei Erreichen der thermodynamischen Gleichgewichtslage eindeutig definiert.

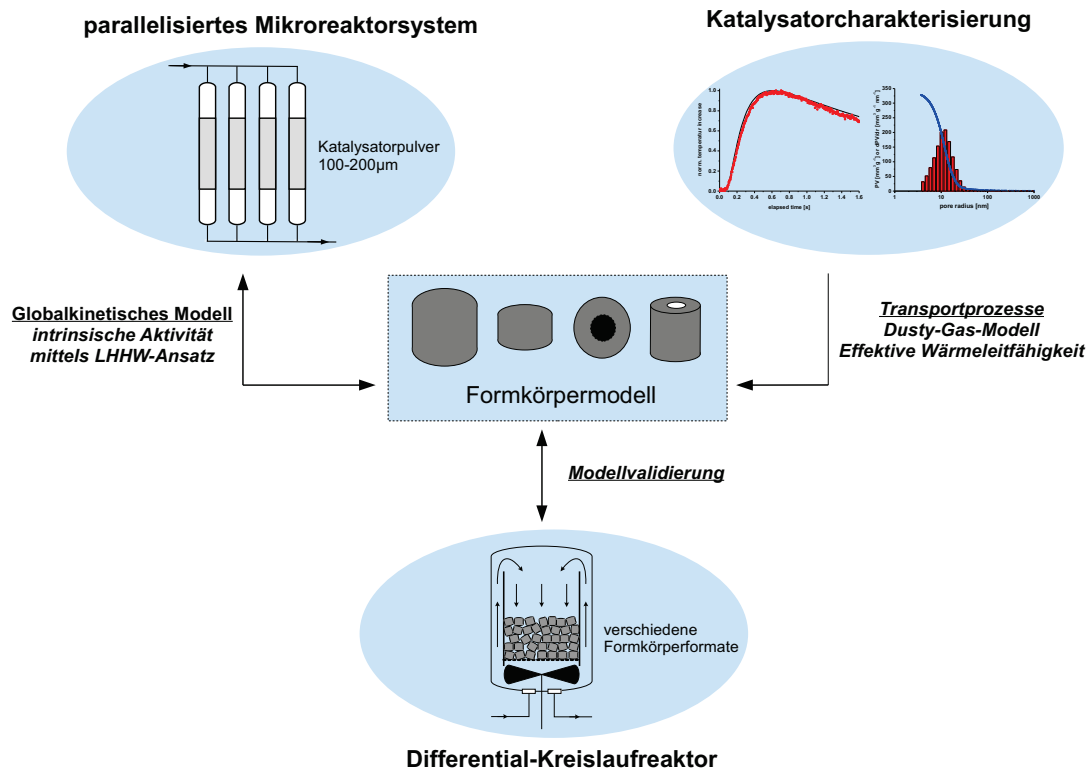


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Konzeptes zur Modellentwicklung und -validierung

In Abschnitt 4.2.1 wird an Hand einer kurzen Übersicht zu den verschiedenen in der Literatur

diskutierten Reaktionspfaden in die kinetische Beschreibung der Methanolsynthese eingeführt. Anschließend wird in Abschnitt 4.2.2 auf die Thermodynamik der Methanolsynthese eingegangen. Für die Gleichgewichtskonstanten der CO<sub>2</sub>-Hydrierung und der *Reverse-Watergas-Shift-Reaktion* wurden Temperaturkorrelationen, ausgehend von Daten für die freie *Gibbs*'sche Reaktionsenthalpie, entwickelt und mit den in der Literatur veröffentlichten Korrelationen verglichen. Die thermodynamische Konsistenz der verwendeten Zustandsgleichung *PSRK* in Kombination mit der entwickelten Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten werden an Hand von experimentellen Daten überprüft. Abschließend wird auf die generelle Druck- und Temperaturabhängigkeit des für die Methanolsynthese wichtigen thermodynamischen Gleichgewichts eingegangen.

Im Abschnitt 4.2.3 wird ausgehend von einer Übersicht der in der Literatur veröffentlichten mikrokinetischen Modelle eine statistisch gestützte Methodik zur Modellentwicklung und -diskriminierung vorgestellt. Die Anpassung der Parameter des mikrokinetischen Modells basiert auf den im Mikroreaktorsystem gemessenen Konzentrationsprofilen, die integral ausgewertet werden.

Im Abschnitt 4.3 wird das makrokinetische Reaktionsverhalten des eingesetzten Katalysators mit Hilfe eines Formkörpermodells beschrieben. Zunächst wird die allgemeine Wärmebilanz für einen Formkörper vorgestellt und anschließend auf die Vereinfachungen, die der Anwendung des Konzepts der effektiven Wärmeleitfähigkeit zu Grunde liegen, eingegangen. Zur Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird auf die Daten der thermischen Charakterisierung des Katalysators zurückgegriffen. Daran schließt sich die Beschreibung der Stoffmengenbilanz unter Verwendung des *Dusty-Gas-Modell* an. Es wird dabei insbesondere auf die Einbindung der Bilanzgleichungen des Formkörpermodells in das Reaktormodell des Kreislaufreaktors eingegangen. Diese Modelle bilden die Grundlage für die Validierung des makrokinetischen Reaktionsverhaltens des Katalysators auf Basis der kinetischen Experimente im Kreislaufreaktor. Abschließend wird der Einfluss von Stoff- und Wärmetransportlimitierungen auf die Effektivkinetik diskutiert.

Im Abschnitt 4.4 wird das entwickelte Formkörpermodell in der Reaktormodellierung für die Beschreibung eines adiabaten Quechgasreaktorsystems angewendet.

### 4.1 Mathematisch-numerische Hilfsmittel

Für die Modellierung wurde das Softwarepaket *gPROMS* (Version 3.1.5 von *Process Systems Enterprise Ltd.*) benutzt. Es bietet die Möglichkeit, komplexe Systeme zu simulieren, indem die Gleichungen entsprechender mathematischer Modelle numerisch gelöst werden. *gPROMS* ist eine universell einsetzbare, gleichungsbasierte Modellierungsumgebung, die sich durch folgende Merkmale auszeichnet [94]: 1.) In der Programmiersprache ist die Modellentwicklung von der Numerik getrennt. Die Prozessmodelle können selbstständig entwickelt werden. Für die numerische Lösung der entwickelten Prozessmodelle werden mehrere gebräuchlich Algorithmen zur Verfügung gestellt. 2.) Partielle Differentialgleichungen werden in symbolischer Form definiert und automatisch in ein Differenzenschema übersetzt. 3.) Alle Gleichungen werden simultan gelöst. 4.) Außerdem können



Parameter der Prozessmodelle durch Optimierungsroutinen an vorhandene Daten angepasst werden.

### Prozesssimulation: numerische Lösung der Bilanzgleichungen

Das Gleichungssystem, welches die Reaktion und die Transportprozesse beschreibt, lässt sich als System algebraischer Gleichungen, partieller und gewöhnlicher Differentialgleichungen charakterisieren. Je nach betrachtetem Reaktortyp sind dabei bis zu drei unterschiedliche räumliche Dimensionen, die axiale und radiale Richtung des Reaktors sowie die Koordinate des Formkörpermodells, zu berücksichtigen. Zur Lösung dieses Gleichungssystems wird die *method of lines* angewendet, dies bedeutet, die partiellen Differentialgleichungen werden durch finite Differenzen approximiert [78]. Das Reaktormodell wird mittels einer Rückwärts- (BFDM) das Formkörpermodell mittels einer zentralen Differenzenmethode (CFDM) beschrieben. Die Wahl des Differenzenschemas richtet sich nach der Art der Randbedingungen [103]. Die Anzahl und Position der Stützstellen des Rechengitters für das Differenzenschema muss vom Anwender vorgegeben werden. Neben einer äquidistanten Verteilung der Stützstellen besteht die Möglichkeit, exponentielle oder logarithmische Verteilungen zu wählen. Das angewendete Verfahren sieht jedoch keine automatische Adaption des Rechengitters vor. Durch die finite Differenzen-Approximation wird erreicht, dass die partiellen Differentialgleichungen in ein System algebraischer Gleichungen überführt werden. Das gesamte Gleichungssystem vereinfacht sich also zu einem System algebraischer Gleichungen und gewöhnlicher Differentialgleichungen. Die Differentialgleichungen beschreiben dabei die zeitliche Veränderung der Zustandsgrößen. Die Integration des Differentialgleichungssystems erfolgt über ein implizites *Runge-Kutta*-Verfahren mit variabler Schrittweitenanpassung [103]. Werden ausschließlich stationäre Prozessmodelle betrachtet, so entfällt der Integrationschritt.

### Verwendete Optimierungsroutinen

Die Optimierungsprobleme werden mittels sequentieller quadratischer Programmierung (SQP) gelöst. Die Idee der sequentiellen quadratischen Programmierung besteht darin, dass solange eine Reihe quadratischer Näherungen der Zielfunktion gelöst wird, bis ein Abbruchkriterium erfüllt wird. Für die Zielfunktion  $\Theta$  wird über eine *Taylorreihe* eine quadratische Näherung an der Stelle  $\underline{b}^{(m)}$  entwickelt [25]. Zur Lösung des quadratischen Minimalwertproblems wird ein gedämpftes *Newton*-Verfahren eingesetzt. Der neue Parametervektor  $\underline{b}^{(m+1)}$  nach einem Iterationsschritt des gedämpften *Newton*-Verfahrens lässt sich aus der *Hesse*-Matrix  $\mathbf{H}$  (Matrix der zweiten gemischten Ableitung der Zielfunktion nach den Parametern  $b_k$ ) und der *Jakobi*-Matrix  $\mathbf{J}$  (Matrix der ersten Ableitung der Zielfunktion nach den Parametern  $b_k$ ) berechnen. Die Iterationsvorschrift des gedämpften *Newton*-Verfahrens lautet:

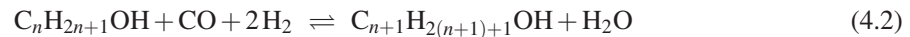
$$\underline{b}^{(m+1)} = \underline{b}^{(m)} - (\mathbf{H}^{-1} + \lambda \mathbf{E}) \mathbf{J} \quad (4.1)$$

In der Gleichung 4.1 steht  $\mathbf{E}$  für die Einheitsmatrix und  $\lambda$  für einen Parameter, über den sich das Konvergenzverhalten des Verfahrens steuern lässt [25]. Für  $\lambda \rightarrow 0$  geht das gedämpfte *Newton*-Verfahren in ein *Newton*-Verfahren, für  $\lambda \rightarrow \infty$  in ein Gradienten-Verfahren über. Das gedämpfte *Newton*-Verfahren besitzt gegenüber dem *Newton*-Verfahren ein verbessertes Konvergenzverhalten insbesondere für Startwerte  $\underline{b}^{(m)}$ , die weit vom optimalen Parametervektor  $\underline{b}^{\text{optimal}}$  entfernt sind. Ein generelles Problem bei der Lösung der Optimalwertaufgabe liegt darin, dass nicht zweifelsfrei überprüft werden kann, ob es sich bei dem gefundenen Minimalwert der Zielfunktion um das globale Minimum handelt. Die sich hieraus ableitenden Schwierigkeiten bei der Bestimmung kinetischer Parameter unter Berücksichtigung experimenteller Messunsicherheiten wurden am Beispiel der Methanolsynthese von *Vollbrecht* diskutiert [145].

## 4.2 Stöchiometrie, Thermodynamik und Mikrokinetik

### 4.2.1 Stöchiometrie und Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese

Kupferbasierte Methanolsynthesekatalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Selektivität aus. Diese hohen Selektivitäten werden erreicht, obwohl die meisten gebildeten Nebenprodukte thermodynamisch begünstigt sind [135]. Als Nebenprodukte können unter anderem höhere Alkohole (insbesondere: Ethanol/Propanol/Butanol) durch Homologisierung von Methanol vor allem in Anwesenheit von Alkalimetallen [22],



Ester (insbesondere: Methylformiat) durch die Dehydrierung von Methanol [113],



Ether (insbesondere: Dimethylether) durch Dehydratisierung von Methanol vor allem in Anwesenheit saurerer Oberflächenzentren [113],



und Kohlenwasserstoffe vor allem nach Vergiftung des Katalysators durch Eisen- oder Nickelcarbonyl auftreten [47].



Die tatsächlich gebildete Menge an Nebenprodukten hängt stark von den Betriebsbedingungen ab, wobei die Nebenproduktbildung in der Regel durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, der Verweilzeit und des CO-Anteils im Synthesegas forciert werden kann [47]. Eine von dieser Tendenz abweichende Beobachtung wurde für die Bildung von Methylformiat gemacht, dessen Konzentration mit steigender Temperatur nicht zunimmt. Dieses Verhalten wurde auf die konsekutive und bei erhöhten Temperaturen beschleunigt ablaufende Zersetzung von Methylformiat zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff zurückgeführt [113].



An binären Kupferkatalysatoren wurde bei erhöhten CO<sub>2</sub>-Anteilen im Synthesegas die Methanisierung von CO<sub>2</sub> als eine weitere mögliche Nebenreaktion beobachtet [66].

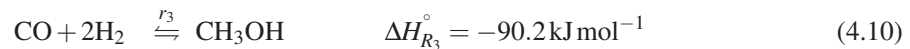
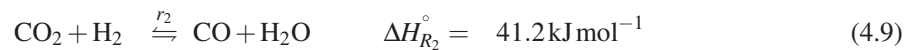
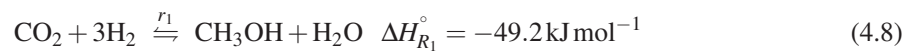


In Anbetracht der insgesamt jedoch sehr hohen Selektivität kupferbasierter Methanolkatalysatoren, die mit bis zu 99.9% angegeben wird [47], erscheint eine Beschränkung der kinetischen Beschreibung auf die Hauptreaktionsprodukte Methanol und Wasser gerechtfertigt.

Ausgehend von Überlegungen zur Stöchiometrie [127] kann gezeigt werden, dass für die bilanztreue

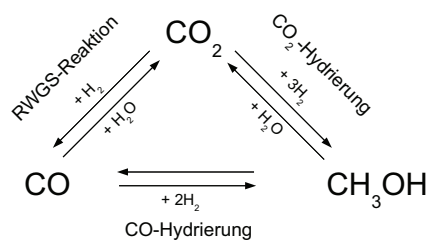
Beschreibung eines Systems von fünf reagierenden Komponenten (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Wasser und Methanol) unter Beteiligung von 3 Elementen (Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff) zwei Schlüsselreaktionen erforderlich sind. Jede weitere denkbare Reaktion lässt sich aus stöchiometrischer Sicht als Linearkombination dieser beiden Schlüsselreaktionen darstellen. Somit wird das System für jeden Bilanzpunkt eindeutig durch die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von zwei Schlüsselkomponenten beschrieben. Als Schlüsselkomponenten werden im Folgenden CO und CO<sub>2</sub> betrachtet.

Für die Beschreibung des tatsächlichen Reaktionspfades werden je nach Modellansatz zwei oder alle drei Reaktionen Gl. 4.8-4.10 als kinetisch relevant betrachtet. Bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung Gl. 4.8 und der CO-Hydrierung Gl. 4.10 handelt es sich um exotherme, bei der Reverse-Watargas-Shift Reaktion (RWGS) Gl. 4.9 um eine endotherme Gleichgewichtsreaktion.



Sowohl der Reaktionspfad als auch der Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese an kupferbasierten Katalysatoren werden in der Literatur kontrovers diskutiert. So lassen sich die Modellbeschreibungen in vier verschiedene Gruppen, eine Gruppe für jeden denkbaren Reaktionspfad, einteilen.

In die erste Gruppe gehören das Modell von *Graaf et al.* [40], das Modell von *Takagawa et al.* [129] und das Modell von *Vollbrecht* [145]. In diesen Modellen wird neben der Umwandlung von CO<sub>2</sub> in CO über die RWGS die Bildung von Methanol sowohl durch die CO- also auch die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zugelassen. In der Abbildung 4.2 werden diese Reaktionspfade anschaulich in Form eines Dreieckschemas gezeigt. Nur jeweils zwei der Reaktionen sind linear unabhängig. Das System ist bei der Betrachtung von nur zwei Schlüsselkomponenten unterbestimmt. Die eindeutige Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit jeder Teilreaktion für einen einzelnen Bilanzpunkt ist daher nicht möglich.



**Abbildung 4.2:** Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese im Dreieckschema [40, 129, 145]

Die Vorstellung, dass Methanol auf zwei voneinander unabhängigen Pfaden ausgehend sowohl von CO als auch von CO<sub>2</sub> gebildet werden kann, wird durch die Ergebnisse der Isotopenexperimente von *Chinchen et al.* gestützt [18]. Diese Untersuchungen legen nahe, dass Methanol zwar hauptsächlich aus CO<sub>2</sub> gebildet wird, dass aber ein weiterer, deutlich langsamerer Reaktionsweg ausgehend von CO besteht.

In Abbildung 4.3 ist der Anteil an Methanol als Funktion des molaren Verhältnisses von CO<sub>2</sub> zu

CO dargestellt, der aus isotopenmarkiertem  $\text{CO}_2$  gebildet wird. Dabei stellt  $\text{CO}_2$  selbst bei einem molaren Verhältnis von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  kleiner als 0.2 die dominierende Kohlenstoffquelle dar. Die in der Literatur angegebenen Messunsicherheiten sind am größten bei kleinen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen und großen Umsätzen.

Zwar lässt sich das im vorgestellten Reaktionsnetzwerk in Abbildung 4.2 postulierte Vorliegen von zwei parallelen Reaktionspfaden zur Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  ausgehend von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  durch die Isotopenexperimente stützen, allerdings widersprechen die aufgestellten kinetischen Modelle zum Teil den experimentellen Ergebnissen bezüglich der Bedeutung der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung. So wird zum Beispiel im Modell von *Graaf et al.* im Widerspruch zu den Isotopenexperimenten bei erhöhtem  $\text{CO}$ -Anteil im Synthesegas die  $\text{CO}$ -Hydrierung als gleichberechtigter oder sogar dominierender Reaktionspfad für die Methanolbildung beschrieben.

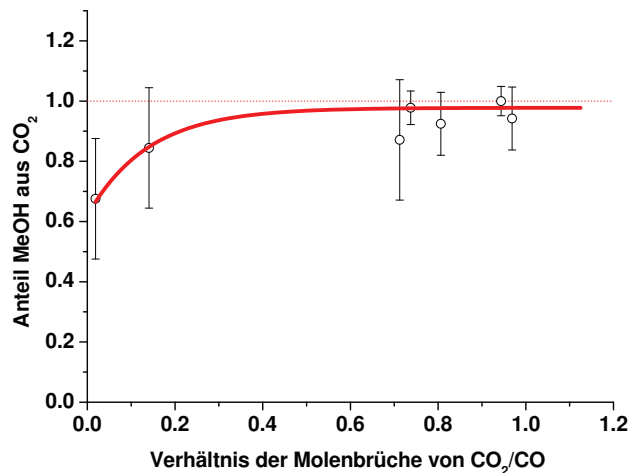


Abbildung 4.3: Anteil von Methanol gebildet aus  $\text{CO}_2$ . Abbildung entlehnt aus [18]

In die zweite Gruppe gehören die Modelle von *Klier et al.* [66], *Rinker et al.* [86] und *Ma et al.* [83], bei denen die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung und die  $\text{CO}$ -Hydrierung als kinetisch relevant betrachtet werden. Das zugrunde liegende Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Das Modell

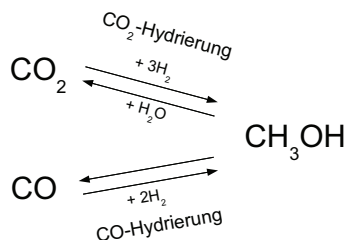
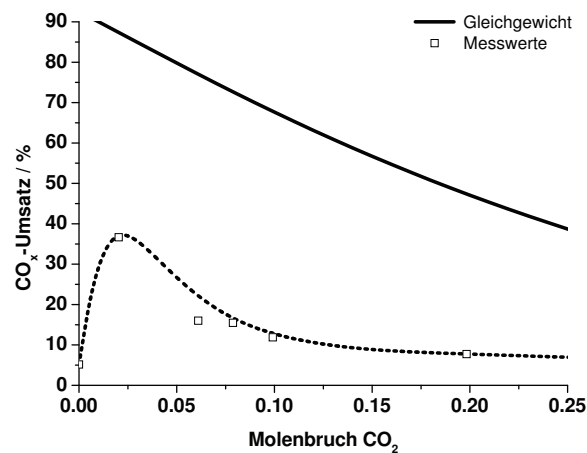


Abbildung 4.4: Methanolsynthese als Parallelreaktionen ausgehend von der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung und der  $\text{CO}$ -Hydrierung [66, 86, 83]

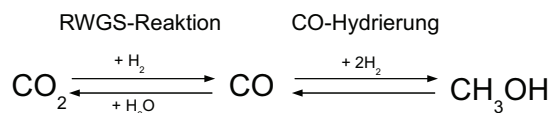
von *Klier et al.* beschreibt im Widerspruch zu den Isotopenexperimenten [18] die  $\text{CO}$ -Hydrierung als Hauptreaktionspfad für die Methanolbildung [66]. Durch dieses Modell kann das experimentell

gefundenen Maximum des  $\text{CO}_x$ -Umsatzes, welches auf das Vorhandensein einer maximalen Methanolbildungsgeschwindigkeit bei Variation des  $\text{CO}_2$ -Anteils im Synthesegas zurückgeführt werden kann, wiedergegeben werden. In der Modellbeschreibung wird dies durch einen Aktivitätsfaktor erreicht, der das Verhältnis aktiver Zentren zu inaktiven Zentren beschreibt. Der Aktivitätsfaktor wird über einen Redoxmechanismus definiert und ist eine Funktion des Verhältnis von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$ , wobei der oxidierte Zustand als aktiv und der reduzierte Zustand als inaktiv aufgefasst wird. Die Autoren führen die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Anteil auf eine starke  $\text{CO}_2$ -Adsorption zurück. Der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr geringen  $\text{CO}_2$ -Anteilen wird durch eine übermäßige Reduktion des Katalysators erklärt. In Abbildung 4.5 sind die zugehörigen experimentellen Daten dargestellt. Während dieser Umsatzverlauf qualitativ von mehreren anderen Autoren bestätigt wird [145, 73, 124], ist die Lage des gefundenen Maximums abhängig von den Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, Verweilzeit) und dem Grad der Rückvermischung, der durch das verwendete Reaktorsystems vorgegeben wird [115].



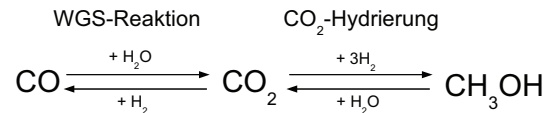
**Abbildung 4.5:**  $\text{CO}_x$ -Umsatz als Funktion des  $\text{CO}_2$ -Anteils. (76 barg,  $6.1 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  230°C)  
Abbildung entlehnt aus [66]

In die dritte Gruppe gehört das Modell von *Villa et al.*, welches die Methanolbildung durch eine  $\text{CO}$ -Hydrierung beschreibt und die Umwandlung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  über die RWGS-Reaktion zulässt [144]. Dieses Reaktionsnetzwerk wird in Abbildung 4.6 gezeigt. In der chronologischen Abfolge bei der Entwicklung kinetischer Modelle zur Beschreibung der Methanolsynthese stellt der Ansatz von *Villa et al.* das erste Modell dar, in welchem die simultan mit der Methanolbildung ablaufende RWGS-Reaktion berücksichtigt wurde.



**Abbildung 4.6:** Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese als Konsekutivreaktion ausgehend von der  $\text{CO}$ -Hydrierung [144]

In die vierte Gruppe gehören die Modelle von *Rozovskii et al.* [84, 114], *Skrzypek et al.* [124], *Vanden Bussche und Froment* [140] und der Gruppe um *Nørskov* [96, 108, 6, 97]. Bei diesen Modellen wird davon ausgegangen, dass Methanol ausschließlich durch die CO<sub>2</sub>-Hydrierung gebildet wird und verbrauchtes CO<sub>2</sub> durch die WGS-Reaktion nachgebildet werden kann:



**Abbildung 4.7:** Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese als Konsekutivreaktion ausgehend von der CO<sub>2</sub>-Hydrierung [84, 114, 124, 140, 96, 108, 6, 97]

Es wurde von *Rozovskii et al.* an einem kommerziellen kupferbasierten Katalysator gezeigt, dass in Experimenten mit einem vollständig CO<sub>2</sub>-freiem Eduktgas kein Methanol gebildet wird [114]. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den zuvor beschriebenen Isotopenexperimenten [18]. Es wird dabei darauf hingewiesen, dass bei Anwesenheit bereits von Spuren an Wasser auch aus einem CO<sub>2</sub>-freiem Eduktgas Methanol gebildet werden kann. Das Argument ist dabei, dass in Anwesenheit von Wasser CO zu CO<sub>2</sub> durch eine schnell verlaufende WGS-Reaktion umgesetzt wird, welches anschließend zu Methanol hydriert werden kann. Bei der Bildung von Methanol wird wiederum Wasser frei. Der in Abbildung 4.5 gezeigte Verlauf des CO<sub>x</sub>-Umsatzes als Funktion des CO<sub>2</sub>-Anteils deutet auf eine hohe Sensitivität der Methanolbildungsgeschwindigkeit bei geringen CO<sub>2</sub>-Anteilen im Synthesegas hin. Wenn der hier beschriebene Wassereinfluss nicht berücksichtigt wird, dann legt das in-situ durch die WGS-Reaktion gebildete CO<sub>2</sub> den Schluss nahe, dass auch aus einem „vermeintlich“ CO<sub>2</sub>-freiem Synthesegas Methanol gebildet werden könnte.

## 4.2.2 Thermodynamik

### Realgasverhalten

Das reale Gasverhalten der Synthesegaskomponenten unter den Bedingungen der Methanolsynthese wird in Übereinstimmung mit den Empfehlungen aus der Literatur über die Zustandsgleichung nach *Soave-Redlich-Kwong* beschrieben [42, 125, 47]. Es wird dabei auf die in Abschnitt 2.4.1 beschriebene  $g^E$ -basierte Mischungsregel (PSRK) zurückgegriffen. Für die Berechnungen aller thermodynamischer Größen wird das Programmpaket *Multiflash* verwendet, wobei die benötigten Stoffdaten den Datenbanken *Infodata* und *DIPPR* entnommen werden und im Anhang A.1 angegeben sind. Die Abweichung vom Verhalten idealer Gase kann über die Fugazitätskoeffizienten der Komponenten ausgedrückt werden. Der Fugazitätskoeffizient eines idealen Gases beträgt eins. Ein Fugazitätskoeffizient größer eins deutet auf abstoßende, ein Fugazitätskoeffizient kleiner eins auf anziehende Wechselwirkungen hin.

Exemplarisch sind die Fugazitätskoeffizienten der reagierenden Komponenten CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH und die Inertkomponente CH<sub>4</sub> als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Drücken in

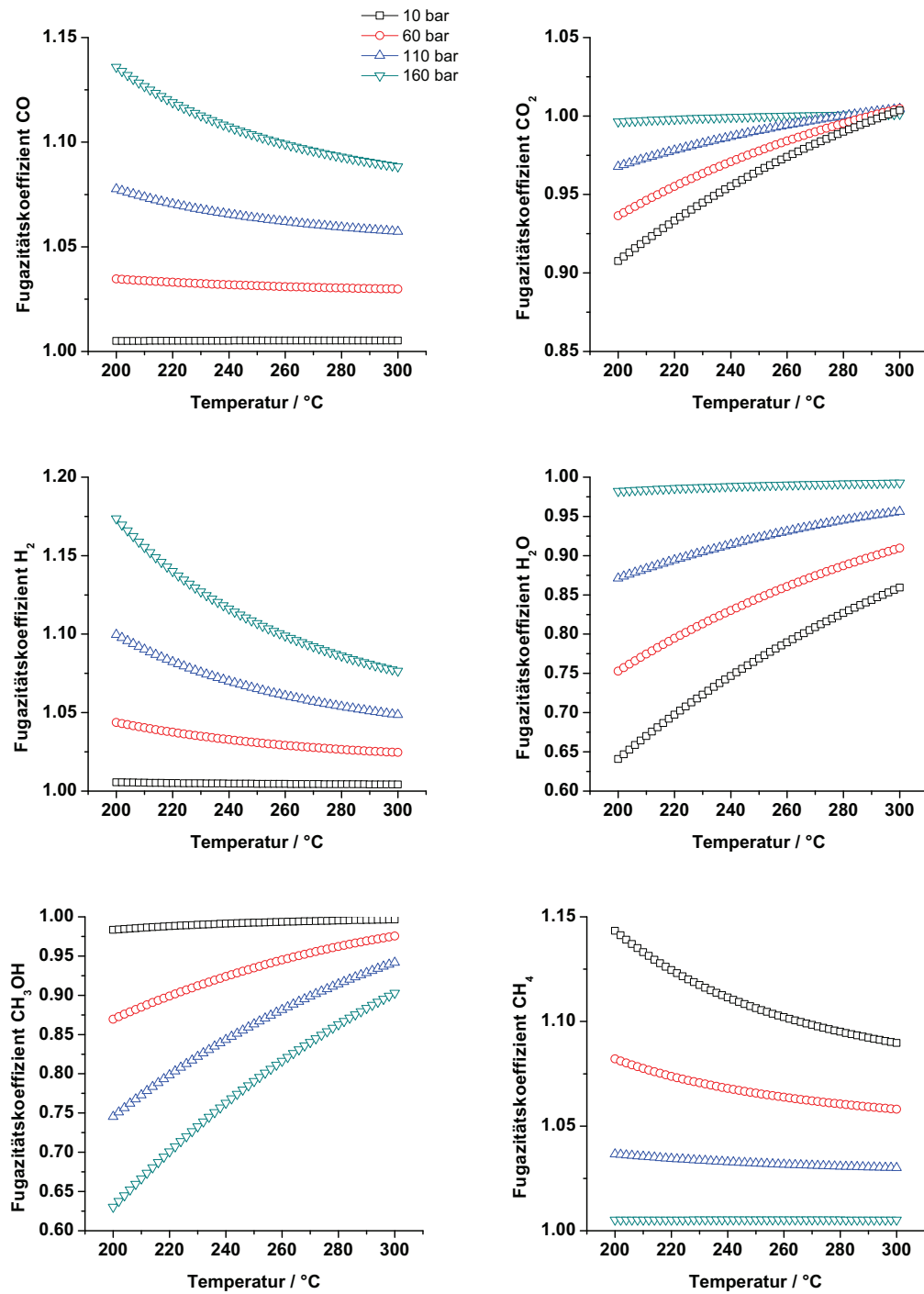


Abbildung 4.8: Fugazitätskoeffizienten der Synthesegaskomponenten im thermodynamischen Gleichgewicht (SYN 1)



Abbildung 4.8 dargestellt. In der Abbildung werden die Fugazitätskoeffizienten der Komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht, ausgehend von Synthesegas SYN 1, dargestellt. Die Fugazitätskoeffizienten von CO, H<sub>2</sub> sowie CH<sub>4</sub> deuten auf abstoßende, die Fugazitätskoeffizienten von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O sowie CH<sub>3</sub>OH auf anziehende Wechselwirkungen hin. Bei einem Druck von 10 bar weichen die Komponenten nur unwesentlich vom idealen Gasverhalten ab. Die Abweichung nimmt mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur zu. Dem Druck- und Temperatureinfluss ist in der Abbildung 4.8 der Einfluss der sich mit der Gleichgewichtslage ändernden Gaszusammensetzung überlagert. Die Gleichgewichtszusammensetzung wurde für die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten zu Grunde gelegt, da somit die maximalen Konzentrationen an Methanol und Wasser berücksichtigt werden.

Insbesondere an Hand der Fugazitätskoeffizienten der polaren Komponenten Methanol und Wasser, die je nach Betriebsbedingungen bis zu 0.6 betragen, wird deutlich, dass ideales Gasverhalten die Synthesegaskomponenten unter typischen industriellen Prozessbedingungen nur unzulänglich beschreibt. Für die sich anschließenden thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen wurden daher die Fugazitäten anstelle der Partialdrücke der einzelnen Komponenten verwendet.

### Gleichgewichtskonstante

Die Grundlagen zur Berechnung der dimensionslosen Gleichgewichtskonstanten  $K$  aus der *Gibbs*'schen Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R^\circ$  wurden in Abschnitt 2.4.2 erläutert. Für Gleichgewichtsberechnungen oder die Bestimmung des Triebkraftterms in kinetischen Modellen (vgl. Abschnitt 4.2.3) ist die Verwendung der dimensionsbehafteten Gleichgewichtskonstanten  $K_f$  vorteilhaft, die sich aus der dimensionslosen Gleichgewichtskonstanten  $K$  gemäß Gleichung 2.66 berechnet. Die Gleichgewichtskonstante  $K_f$  ist somit neben der Temperatur auch vom Druck abhängig. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{f,j}$  für die Reaktionen der Methanolsynthese sind über das Produkt der Fugazitäten der Komponenten im Gleichgewicht unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten definiert.

$$K_{f,1} = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{eq}} f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{f_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} f_{\text{H}_2}^{\text{eq}3}} \quad (4.11)$$

$$K_{f,2} = \frac{f_{\text{CO}}^{\text{eq}} f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{f_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} f_{\text{H}_2}^{\text{eq}}} \quad (4.12)$$

$$K_{f,3} = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{eq}}}{f_{\text{CO}}^{\text{eq}} f_{\text{H}_2}^{\text{eq}2}} \quad (4.13)$$

Es ist üblich, die Gleichgewichtskonstante  $K$  im betrachteten Intervall als Funktion der Temperatur darzustellen. In zahlreichen Arbeiten [40, 124, 140] wird dabei Bezug auf die von *Graaf et al.* veröffentlichten Temperaturkorrelationen genommen [42]. In Analogie zur Gleichung Gl. 2.64 wird die Gleichgewichtskonstante durch eine Funktion vom Typ der Gleichung 4.14 beschrieben.

$$K = 10^{(A - B)} \quad (4.14)$$

Die veröffentlichten Parameter A und B werden in Tabelle 4.1 angegeben. Es ist dabei ausreichend, die Temperaturabhängigkeit für zwei Gleichgewichtskonstanten explizit anzugeben, da sich die dritte Gleichgewichtskonstante auf Grund der linearen Abhängigkeit der Reaktionen berechnen lässt.

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} \quad (4.15)$$

**Tabelle 4.1:** Temperaturkorrelation: *Graaf et al.* [42]

	A	B
$K_1$	3066	10.592
$K_2$	-2073	-2.029

**Tabelle 4.2:** Temperaturkorrelation: *Multiflash*

	A	B
$K_1$	2919	10.190
$K_2$	-2097	-2.061

Bei Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass die Beschreibung der Gleichgewichtslage durch die Temperaturkorrelationen nach *Graaf et al.* [42] zu inkonsistenten Ergebnissen führt. Die Korrelationen zur Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten wurden daher erneut an thermodynamische Daten für die *Gibbs*'sche Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R^\circ$  angepasst. Die benötigten thermodynamischen Größen wurden den Datenbanken *Infodata* und *DIPPR* des Programmpakets *Multiflash* entnommen und sind im Anhang A.1 angegeben. Die Gleichgewichtskonstante wurde gemäß Gl. 4.16 berechnet [101] und anschließend im Temperaturintervall von 170-320°C an eine Funktion vom Typ Gl. 4.14 angepasst. Die neu angepassten Parameter A und B sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta G_R^\circ(T_0)}{RT_0} - \frac{\Delta H_R^\circ(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i c_{p_i} dT - \int_{T_0}^T \frac{\sum_i \nu_i c_{p_i}}{RT} dT \quad (4.16)$$

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  sind als Funktion der Temperatur in Abbildung 4.9 dargestellt. Der mit steigender Temperatur abnehmende Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  ist auf den exothermen Reaktionsverlauf der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung, der Wert der mit steigender Temperatur zunehmenden Gleichgewichtskonstanten  $K_2$  auf den endothermen Reaktionsverlauf der RWGS-Reaktion zurückzuführen.

Der Vergleich der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  nach *Graaf et al.* mit der neu angepassten Gleichgewichtskonstanten zeigt, dass im betrachteten Temperaturintervall durch die Korrelation nach *Graaf et al.* etwa 20-30% niedrigere Werte vorhergesagt werden. Die Reaktion liegt nach diesem Modell also etwas mehr auf die Seite der Edukte. Die Unterschiede zwischen der neu angepassten Temperaturkorrelation und dem Modell von *Graaf et al.* sind für die Gleichgewichtskonstante  $K_2$  mit etwa 5% deutlich geringer. Für alle Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit werden die neu angepassten Temperaturkorrelationen für die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  verwendet, wobei die Anwendbarkeit auf den Temperaturbereich von 170-320°C begrenzt ist.

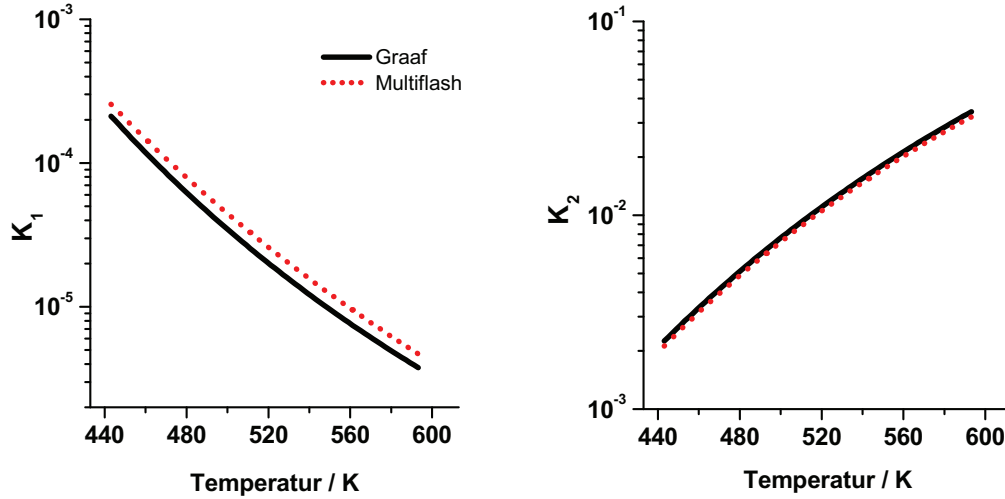


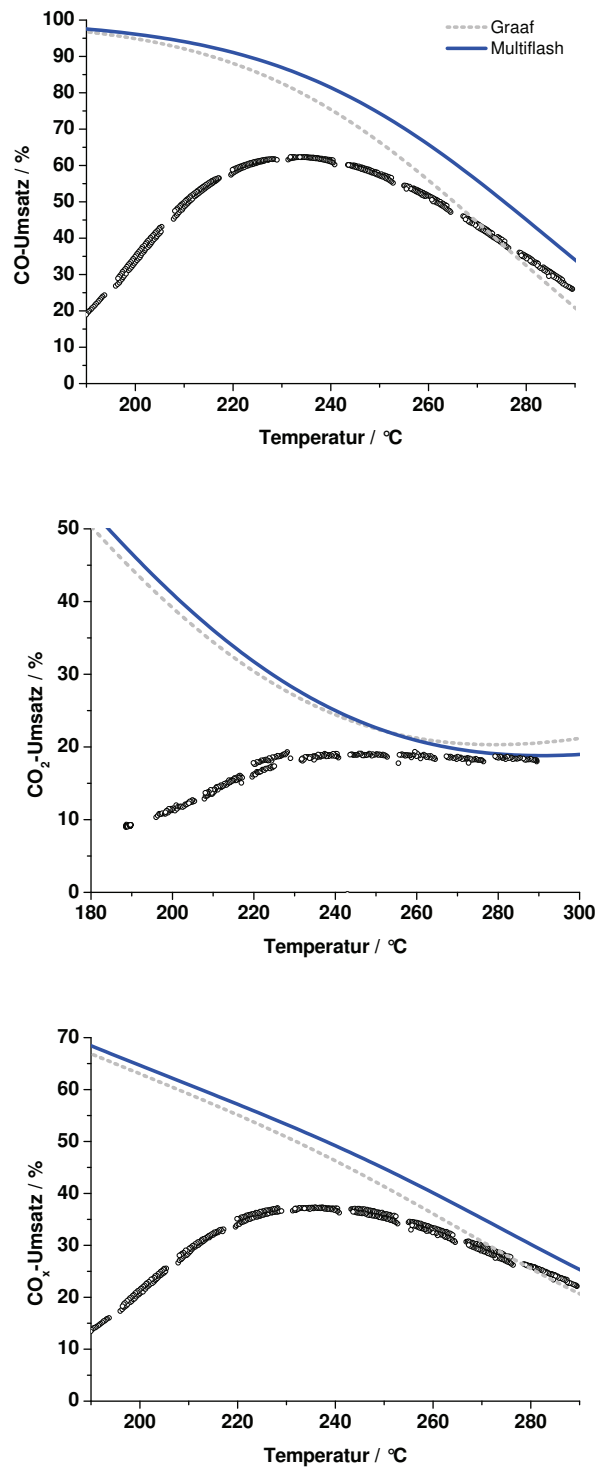
Abbildung 4.9: Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  nach *Graaf et al.* [42] und *Multiflash*

### Gleichgewichtslage mit experimentellem Vergleich

Die für die Mehtanolsynthese relevanten Reaktionsgleichungen Gl.4.8-4.10 wurden bereits im Abschnitt 4.2.1 diskutiert. Wegen der linearen Abhängigkeit sind nur zwei Reaktion für die Bilanzierung notwendig. Als Schlüsselreaktionen werden die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung und die RWGS-Reaktion gewählt. Die Gleichgewichtszusammensetzung  $y_i^{\text{eq}}$ , die sich bei einer gegebenen Temperatur  $T$  und einem Druck  $p$ , ausgehend von einer Anfangszusammensetzung  $y_{i0}$  einstellt, lässt sich mit Hilfe der Reaktionslaufzahl  $\xi_j^{\text{eq}}$  bis zum Gleichgewicht berechnen (vgl. Abschnitt 2.4.2). Die beiden Reaktionslaufzahlen, die zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung notwendig sind, lassen sich durch die simultane Lösung des Gleichungssystems Gl.4.17-4.18 berechnen. Das Gleichungssystem geht aus den Gleichungen Gl.2.66-2.68 hervor, wobei eine modifizierte Reaktionslaufzahl  $\xi_j^{\text{eq}'}$  eingeführt wird, die als Quotient aus der Reaktionslaufzahl  $\xi_j^{\text{eq}}$  und dem Stoffmengenstrom  $\dot{n}_0$  definiert ist.

$$K_{f,1} = K_{\phi,1}^{\text{eq}} \frac{\left(y_{\text{CH}_3\text{OH}_0} + \xi_1^{\text{eq}'}\right) \left(y_{\text{H}_2\text{O}_0} + \xi_1^{\text{eq}'} + \xi_2^{\text{eq}'}\right) \left(1 - \xi_2^{\text{eq}'}\right)^2}{\left(y_{\text{CO}_2_0} - \xi_1^{\text{eq}'} - \xi_2^{\text{eq}'}\right) \left(y_{\text{H}_2_0} - 3\xi_1^{\text{eq}'} - \xi_2^{\text{eq}'}\right)^3} p^{-2} \quad (4.17)$$

$$K_{f,2} = K_{\phi,2}^{\text{eq}} \frac{\left(y_{\text{CO}_0} + \xi_2^{\text{eq}'}\right) \left(y_{\text{H}_2\text{O}_0} + \xi_1^{\text{eq}'} + \xi_2^{\text{eq}'}\right)}{\left(y_{\text{CO}_2_0} - \xi_1^{\text{eq}'} - \xi_2^{\text{eq}'}\right) \left(y_{\text{H}_2_0} - 3\xi_1^{\text{eq}'} - \xi_2^{\text{eq}'}\right)} \quad (4.18)$$



**Abbildung 4.10:** Vergleich der experimentell ermittelten Umsätze mit den Gleichgewichtsumsätzen.  
(SYN 1, 75 barg,  $6.67 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

Die Gleichgewichtsumsätze von CO und CO<sub>2</sub> sowie der CO<sub>x</sub>-Umsatz lassen sich direkt aus den modifizierten Reaktionslaufzahlen in Analogie zu Gleichung Gl. 2.11 berechnen.

$$U_{\text{CO}}^{\text{eq}} = \frac{-\xi_2^{\text{eq}'}}{y_{\text{CO}_0}} \quad (4.19)$$

$$U_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = \frac{\xi_1^{\text{eq}'} + \xi_2^{\text{eq}'}}{y_{\text{CO}_2_0}} \quad (4.20)$$

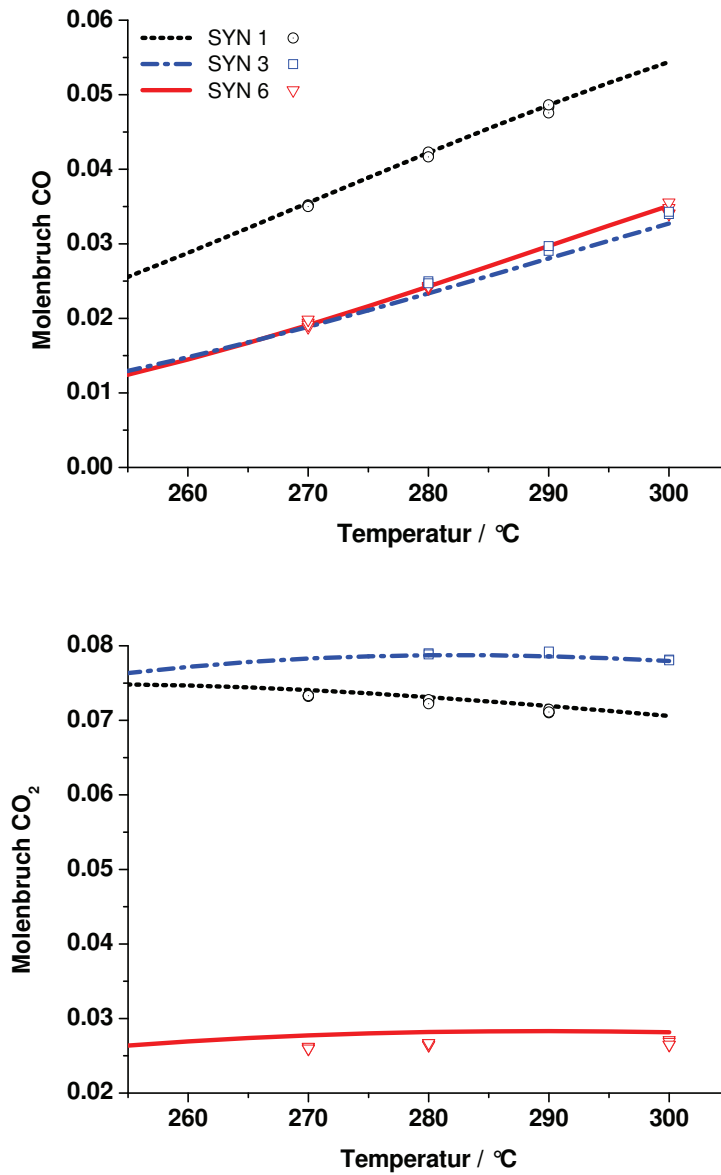
$$U_{\text{CO}_x}^{\text{eq}} = \frac{\xi_1^{\text{eq}'}}{y_{\text{CO}_0} + y_{\text{CO}_2_0}} \quad (4.21)$$

In Abbildung 4.10 sind die im Kreislaufreaktor experimentell bestimmten Umsätze für CO und CO<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur für Synthesegas SYN 1 (vgl. Tabelle 3.5) bei 75 barg und einer Katalysatorbelastung von  $6.67 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  dargestellt. Bei dieser geringen Katalysatorbelastung ist bei hohen Temperaturen eine starke Gleichgewichtsannäherung zu erwarten. Neben den experimentellen Daten sind die Gleichgewichtsumsätze in der Abbildung dargestellt. Der Gleichgewichtsumsatz wurde zum einen mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten nach *Graaf et al.* [42] und zum anderem nach Neuanpassung der Temperaturkorrelationen berechnet.

Es lässt sich deutlich erkennen, dass der unter Verwendung der Temperaturkorrelation von *Graaf et al.* vorhergesagte Gleichgewichtsumsatz von CO den Umsatzverlauf der experimentellen Daten bei etwa 270°C unterschreitet. Da für einen stationären Betriebszustand der Gleichgewichtsumsatz nicht übertroffen werden kann, ist die nach dieser Variante berechnete Gleichgewichtslage in Frage zu stellen. Die neu angepassten Temperaturkorrelationen beschreiben die Lage des Gleichgewichtsumsatzes von CO, an den sich die experimentellen Umsätze bei hohen Temperaturen annähern, ohne dass das Gleichgewicht unter den gegebenen Betriebsbedingungen erreicht wird. Die Unterschiede zwischen beiden Berechnungsvarianten für den Gleichgewichtsumsatz sind bei hohen Temperaturen signifikant und bei niedrigen Temperaturen weniger stark ausgeprägt.

Die Abweichungen zwischen den vorhergesagten CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtsumsätzen sind für beide Berechnungsvarianten im gesamten Temperaturintervall gering, wobei das Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes bei Temperaturen größer 280°C vorhergesagt wird. Insgesamt ergeben die neu angepassten Gleichgewichtskonstanten somit eine mit den experimentellen Daten konsistente Beschreibung der Gleichgewichtsumsätze.

Um die Plausibilität des thermodynamischen Modells (PSRK) und der Gleichgewichtskonstanten ( $K_1, K_2$ ) eingehender zu überprüfen, wurden Messungen in dem parallelisierten Mikroreaktorsystem durchgeführt. Die Betriebsbedingungen wurden so gewählt, dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Die nach den Gleichungen Gl.4.17-4.18 berechnete Gleichgewichtszusammensetzung wird den experimentellen Daten vergleichend gegenübergestellt. Die Versuche wurden bei 60 barg und einer Katalysatorbelastung von  $3.33 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  mit verschiedenen Gaszusammensetzungen im Temperaturintervall von 270-300°C durchgeführt. Der Vergleich zwischen den experimentellen Daten und der Theorie, der in Abbildung 4.11 dargestellt ist, zeigt, dass die Konzentrationen der beiden Schlüsselkomponenten CO und CO<sub>2</sub> durch die verwendeten Modelle gut beschrieben werden. Insgesamt ist somit von einer zutreffenden Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens durch die verwendeten Modelle (PSRK,  $K_1, K_2$ ) auszugehen.



**Abbildung 4.11:** Vergleich zwischen der Gleichgewichtslage und den experimentell ermittelten Molenbrüchen für die Schlüsselkomponenten CO und CO<sub>2</sub>. (SYN 1,3,6 vgl. Tabelle 3.5)

Die hier beschriebenen Gleichgewichtsexperimente bieten darüber hinaus eine Möglichkeit zur Kalibrierung der  $\mu\text{GC}$ 's für die Heißgasanalytik der beiden Produktkomponenten Methanol und Wasser. Die Details hierzu werden im Anhang A.4 erläutert.

Nachdem die experimentelle Überprüfung der verwendeten Modelle erläutert wurde, wird abschließend auf die generelle Druck- und Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Methanolsynthese eingegangen. Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts ist für die Reaktionsführung der Methanolsynthese von entscheidender Bedeutung. Eine Übersicht über die berechneten Gleichgewichtskonzentration der Synthesegaskomponenten als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 4.12 für verschiedene Drücke ausgehend von Synthesegas SYN 1 (vgl. Tabelle 3.5) dargestellt. Es ist dabei zu erkennen, dass die erreichbaren Molenbrüche an Methanol mit zunehmender Temperatur abnehmen, wie dies für eine exotherme Gleichgewichtsreaktion zu erwarten ist. Thermodynamisch ist die Methanolsynthese also bei niedrigen Temperaturen begünstigt. Die ausgeprägte Abhängigkeit der erreichbaren Molenbrüche an Methanol vom Reaktionsdruck ist gemäß dem Prinzip von *Le Chatelier* darauf zurückzuführen, dass die Methanolsynthese mit einer Abnahme der Gesamtstoffmenge einhergeht. Es ist dabei zu beobachten, dass die Zunahme des Molenbruchs an Methanol mit steigendem Druck abnimmt. So wird bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  der Molenbruch von Methanol um etwa 0.067 beim Übergang von 10 bar auf 60 bar gesteigert, während die Steigerung nur 0.022 beim Übergang von 110 bar auf 160 bar beträgt.

Abschließend wird der Verlauf des Molenbruchs einer Inertkomponente betrachtet. Die Veränderung des Molenbruchs der Inertkomponente gibt direkt Aufschluss über den Reaktionsfortschritt der Methanolsynthese. Der Molenbruch von  $\text{CH}_4$  beschreibt die reaktionsbedingte Abnahme der Gesamtstoffmenge, die sich über den Nenner der Gleichung Gl. 2.68 für die Methanolsynthese zu  $1 - 2\xi_1^{\text{eq}'}$  berechnen lässt. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt steigt also der Molenbruch der Inertkomponente an.

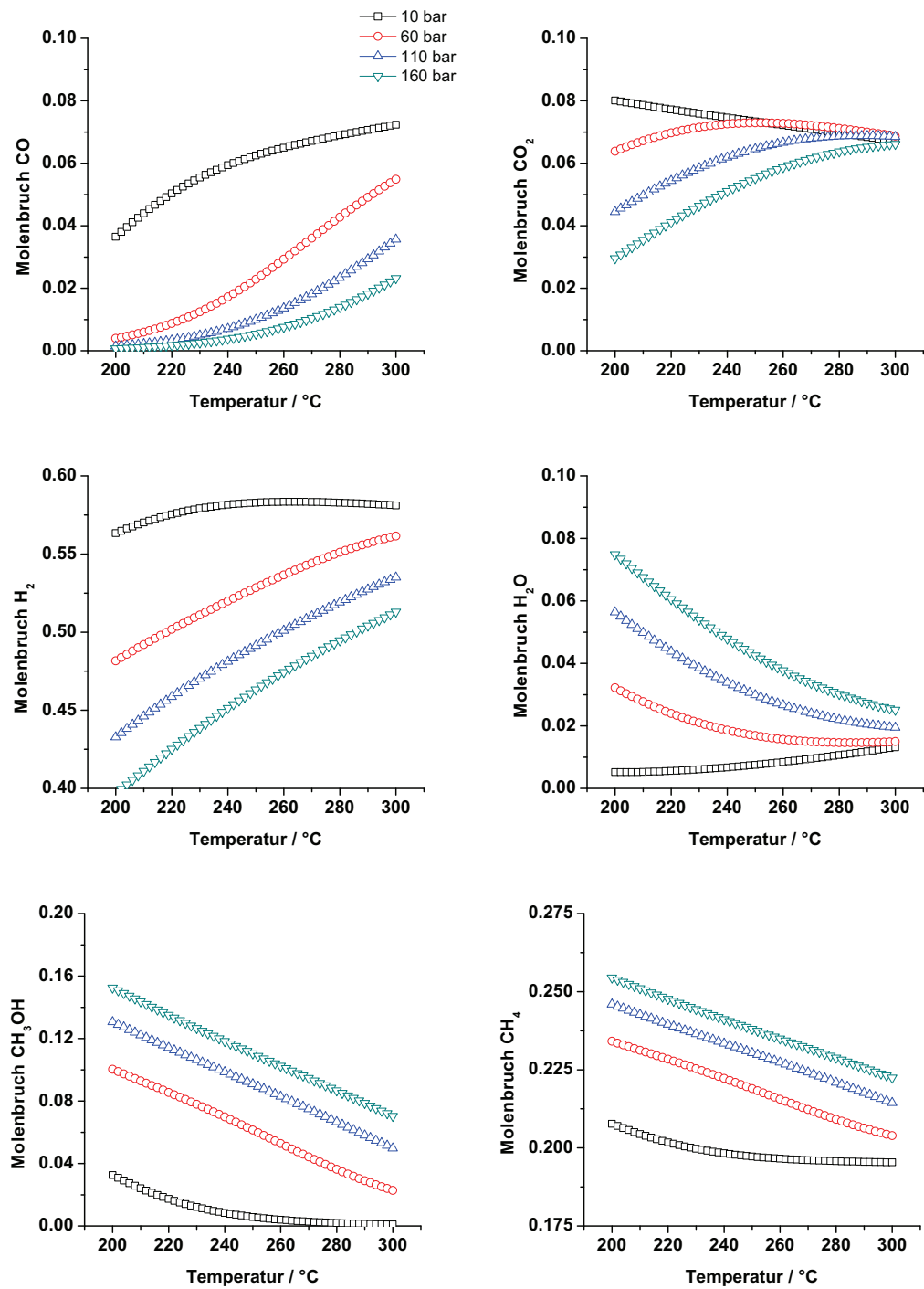


Abbildung 4.12: Molenbrüche der Synthesegaskomponenten im Gleichgewicht (SYN 1)



### 4.2.3 Mikrokinetik

#### Verwendetes Reaktormodell

Die im Mikroreaktorsystem durchgeführten kinetischen Experimente können auf der Basis eines pseudohomogenen, eindimensionalen Rohrreaktormodells ausgewertet werden. Die Anwendbarkeit dieses einfachen Reaktormodells wird durch die Abschätzungen zur Fluidodynamik und die experimentellen Befunde zu inneren und äußeren Stofftransportlimitierungen gestützt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Das Reaktormodell wurde in *gPROMS* implementiert. Die Stoffmengenbilanz unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion hat dabei die folgende Form:

$$\frac{1}{m_{\text{Bett}}} \frac{dy_i}{dz} = \frac{1}{\dot{n}_0} \left( \sum_j \nu_{ij} r_j - y_i \sum_i \sum_j \nu_{ij} r_j \right) \quad (4.22)$$

$$\forall z \in (0, 1] \wedge i = 1 \dots \text{Anzahl der Komponenten}$$

$$z = 0 : y_i = y_{i0}$$

Die Gaszusammensetzung im Reaktoreingang wird mit  $y_{i0}$  bezeichnet,  $z$  steht für die dimensionslose Reaktorkoordinate und  $m_{\text{Bett}}$  für die Gesamtmenge an Katalysator im jeweiligen Mikroreaktor. Das mikrokinetische Modell wird auf die Katalysatormasse im oxidischen Zustand bezogen und die Reaktionsgeschwindigkeit hat die Einheit  $\text{mol kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Da für die durchgeführten Experimente von näherungsweise isothermen Reaktionsverhalten ausgegangen werden kann, lässt sich die allgemeine Wärmebilanz Gl. 4.23, in der  $U_w$  den Wandwärmübergangskoeffizienten beschreibt,

$$\frac{1}{m_{\text{Bett}}} \frac{dT}{dz} = \frac{\sum_j r_j (-\Delta H_{R_j})}{\sum_i \dot{n}_i c_{p_i}} - \frac{4U_w (T - T_w)}{D(1 - \epsilon_{\text{Bett}}) \rho_{\text{kat}} \sum_i \dot{n}_i c_{p_i}} \quad (4.23)$$

wie folgt vereinfachen:

$$\frac{1}{m_{\text{Bett}}} \frac{dT}{dz} = 0 \quad (4.24)$$

$$\forall z \in (0, 1]$$

$$z = 0 : T = T_w$$

Für die kinetische Auswertung der Experimente wird von einer konstanten, der geregelten Wandtemperatur  $T_w$  des jeweiligen Mikroreaktors entsprechenden, Reaktortemperatur ausgegangen. Auf die Gültigkeit und Limitierungen dieser Modellierungshypothese wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

#### Sensitivitätsabschätzung zum Wärmetransport

Die Lösung der allgemeinen Wärmebilanzgleichung erlaubt eine rechnerische Abschätzung des Einflusses des Wandwärmübergangskoeffizienten  $U_w$  auf das thermische Verhalten des Reaktors und

somit die Güte der Annahme  $T = T_w$ . Messtechnisch ist die Temperatur der Katalysatorschüttung nicht direkt zugänglich. Durch die experimentellen Untersuchungen in Abschnitt 3.2.2 wurde bereits nachgewiesen, dass bei Synthesegas SYN 1 der Einfluss der Wärmetönung auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz vernachlässigbar ist. Streng genommen lässt sich hieraus nur der Schluss ableiten, dass entlang der Katalysatorschüttung eine näherungsweise konstante Temperaturdifferenz zwischen dem Katalysatorbett und der geregelten Temperatur  $T_w$  der Reaktorwand besteht. Über die Größe einer gegebenenfalls vorhandenen Temperaturdifferenz  $T - T_w$  lässt sich jedoch keine Aussage treffen.

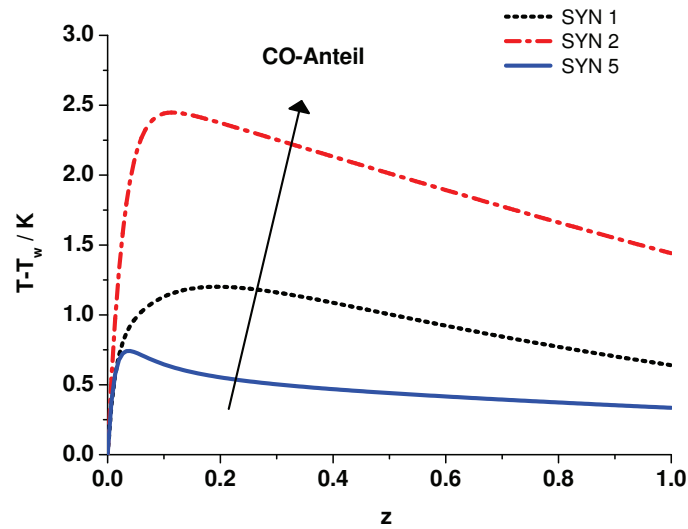
Das Vorliegen einer solchen Temperaturdifferenz wird im Rahmen von Simulationsrechnungen abgeschätzt. Die benötigten thermodynamischen Daten ( $c_{p_i}$ ,  $\Delta H_{R_j}$ ) sind im Anhang in Abschnitt A.1 tabelliert. Der Wärmeübergang vom Katalysatorbett auf die Reaktorwand wird über den Wandwärmübergangskoeffizienten  $U_w$  beschrieben. Dieser Koeffizient lässt sich im Fall eines eindimensionalen Reaktormodells gemäß der von *Froment* entwickelten Gleichung 4.25 aus dem Wandwärmübergangskoeffizienten  $\alpha_w$  und der radialen Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung  $\lambda_{\text{rad}}^{\text{eff}}$  gemäß des (zweidimensionalen)  $\alpha_w$ -Modells berechnen [32].

$$\frac{1}{U_w} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{D}{8\lambda_{\text{rad}}^{\text{eff}}} \quad (4.25)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der im Abschnitt Dee des VDI-Wärmeatlas beschriebene Ansatz zur Berechnung von  $\alpha_w$  und  $\lambda_{\text{rad}}^{\text{eff}}$  angewendet [35]. Die verwendeten Modellgleichungen und Parameter werden im Anhang A.5 wiedergegeben. Ein unterer Grenzwert für den Wandwärmübergangskoeffizient  $U_w$  wurde zu etwa  $600 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$  abgeschätzt.

Für die Simulation wurde eine Wandtemperatur von  $250^\circ\text{C}$  gewählt. Der Volumenstrom an Synthesegas beträgt  $9 \text{ l}_{\text{stp}}\text{h}^{-1}$  bei einer Beladung der Reaktoren mit  $300 \text{ mg}$  Katalysator. Der Reaktionsdruck beträgt  $60 \text{ barg}$ . Der Druck und die Temperatur wurden so gewählt, dass für die jeweilige Gaszusammensetzung die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten sind. Die Simulationsrechnungen unter Verwendung des unteren Grenzwertes für den Wandwärmübergang  $U_w$  ermöglichen die Abschätzung des maximalen Einflusses eines nicht-isothermen Reaktorbetriebes.

In der Abbildung 4.13 ist die Temperaturdifferenz zwischen der Reaktorwand  $T_w$  und der Katalysatorschüttung  $T$  als Funktion der Bettlänge dargestellt. Eine Übersicht der verwendeten Gaszusammensetzungen wird in der Tabelle 3.5 angegeben. Für die Simulationsrechnungen wurden Synthesegase der Zusammensetzung SYN 2 und SYN 5 zu Grunde gelegt, da es sich hierbei um die Zusammensetzung mit dem höchsten CO- beziehungsweise dem höchsten  $\text{CO}_2$ -Anteil handelt, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Zum Vergleich ist ebenfalls das Profil der Temperaturdifferenz für das Synthesegas SYN 1 dargestellt, welches für die Vorversuche verwendet wurde (vgl. Abschnitt 3.2.2). Es lässt sich dabei beobachten, dass die Temperaturdifferenz  $T - T_w$  mit zunehmendem CO-Anteil im Synthesegas ansteigt, was durch die höhere Reaktionsenthalpie der CO-Hydrierung Gl. 4.10 im Vergleich zur  $\text{CO}_2$ -Hydrierung Gl. 4.8 erklärt werden kann. Demzufolge ist die maximale Temperaturdifferenz für das Synthesegas SYN 2 zu beobachten. Die rechnerisch abgeschätzte, maximale Temperaturdifferenz beträgt etwa  $2.5 \text{ K}$  und die über die Bettlänge gemittelte Temperaturdifferenz etwa  $1.9 \text{ K}$ . Für alle weiteren kinetischen Experimente, die im parallelisierten Mikroreaktorsystem durchgeführt wurden, ist eine gemittelte Temperaturdifferenz von  $1.9 \text{ K}$  als oberer Grenzwert zu betrachten. In Tabelle 4.3 wird der  $\text{CO}_x$ -Umsatz bei polytropem Reaktorbetrieb, der nach Gleichung 4.23 berechnet



**Abbildung 4.13:** Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Temperaturdifferenz zwischen Reaktorwand und Katalysatorschüttung  
(250°C, 60 barg, 30 l<sub>stp</sub>h<sup>-1</sup>, SYN 1,2,5 vgl. Tabelle 3.5)

wurde, dem Umsatz im isothermen Fall, der nach Gleichung 4.24 berechnet wurde, gegenübergestellt. Es ist dabei zu erkennen, dass die Differenz zwischen beiden Berechnungsvarianten im Fall von Synthesegas SYN 1 und SYN 5 in der gleichen Größenordnung liegt, wie die experimentell bestimmte Messunsicherheit. Messtechnisch wäre ein Unterschied zwischen beiden Betriebszuständen also nicht eindeutig zu identifizieren (vgl. Abschnitt 3.2.3). Im Fall des Synthesegases SYN 2 ergibt sich durch die Annahme  $T = T_w$  eine Abweichung zwischen beiden Berechnungsvarianten, welche die experimentelle Messunsicherheit übersteigt. Die Betriebsdaten des Synthesegases SYN 2 bei 250°C werden daher bei der kinetischen Auswertung nicht berücksichtigt.

Für alle übrigen Experimente kann in guter Näherung von isothermen Bedingungen und einer der Wandtemperatur entsprechenden Reaktortemperatur ausgegangen werden.

**Tabelle 4.3:** Rechnerisch ermittelter CO<sub>x</sub>-Umsatz bei polytropem und isothermem Reaktorbetrieb  
(Messunsicherheit: ±0.3%)

	CO <sub>x</sub> -Umsatz / %		Abweichung / %
	isotherm $T_w$	polytrop	$\Delta\text{CO}_x$
SYN 1	24.7	25.1	0.4
SYN 2	36.2	37.9	1.7
SYN 5	25.2	25.4	0.2

### Modellierungsansatz

Die meisten in der Literatur beschriebenen mikrokinetischen Modelle zur Methanolsynthese lassen sich als Modelle vom *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson* Typ (LHHW) klassifizieren und wurden ausgehend von reaktionstechnischen Untersuchungen an Cu/ZnO beziehungsweise Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren entwickelt (vgl. Modelle aus Abschnitt 4.2.1).

Ausgenommen hiervon ist das in der Forschergruppe um *Nørskov* entwickelte kinetische Modell. Die Methanolsynthese wird dabei als eine Abfolge von Elementarschritten behandelt, die ausgehend von Untersuchungen an Kupfereinkristallen entwickelt wurde [96, 108, 6]. Durch die Art der Modellformulierung kann auf einige der Vereinfachungen, die typischerweise für die Ableitung von LHHW-Ansätzen erforderlich sind, verzichtet werden. Für die Übertragung dieses kinetischen Modells auf Methanolsynthesekatalysatoren (disperse Kupfernanopartikel in einer geeigneten Matrix) wird die Berücksichtigung des Einflusses der Gasphase auf die Morphologie und damit die Aktivität des Katalysators gefordert und ein entsprechendes Modell vorgestellt [97].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Mikrokinetik auf dem Niveau von *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson* Ansätzen beschrieben. Der LHHW-Ansatz basiert auf einer Beschreibung der Katalysatoroberfläche, die von energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen ausgeht, wobei Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden. Darüber hinaus wird für die Ableitung der Geschwindigkeitsgleichungen angenommen, dass alle Reaktanden und Produkte mit den Oberflächenspezies im Gleichgewicht stehen und dass ein eindeutig identifizierbarer reaktionsgeschwindigkeitsbestimmender Schritt (RDS) existiert [19]. Eine Übersicht wichtiger Reaktionsintermediate, die in der Methanolsynthese beobachtet wurden, ist in der Tabelle 4.4 zusammengestellt [96, 108, 140].

**Tabelle 4.4:** Wichtige Oberflächenspezies bei der Methanolsynthese

Bezeichnung der Spezies	Formel Ausdruck
Oxy	O*
Hydroxyl	OH*
Carbonyl	CO*
Carbonat	CO <sub>3</sub> * oder CO <sub>3</sub> **
Hydrogencarbonat	HCO <sub>3</sub> *
Formiat	HCOO* oder HCOO**
Dioxomethylen	H <sub>2</sub> COO* oder H <sub>2</sub> COO**
Formaldehyd	HCHO*
Methoxy	H <sub>3</sub> CO*
Formyl	HCO*

Die Oberflächenbedeckung des Katalysators wird mit den Konzentrationen in der fluiden Phase über

*Langmuir*-Isothermen korreliert. Obgleich die Annahmen des *Langmuir*-Ansatzes physiko-chemisch unrealistisch sind und ein einzelner reaktionsgeschwindigkeitsbestimmender Schritt nicht immer existiert, finden kinetische Modelle vom LHHW-Typ weit verbreitete Anwendung für die Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen im Rahmen der Reaktormodellierung und des Prozessdesigns [67]. Die kinetischen Parameter, die durch eine Anpassung der Geschwindigkeitsgleichungen an experimentelle Daten gewonnen werden, besitzen dabei nicht immer eine direkte physikalische Bedeutung. Für Geschwindigkeitsgleichungen vom LHHW-Typ lässt sich die folgende allgemeine Form angeben [7]:

$$r = \frac{\text{kinetischer Term} \cdot (\text{Potentialterm})}{\text{Adsorptionsterm}} \quad (4.26)$$

Der *kinetische Term* enthält üblicherweise die Geschwindigkeitskonstante des RDS sowie meist noch Adsorptionskonstanten. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein *modifizierter kinetischer Term* verwendet, der zusätzlich die Fugazitäten der für die Hinreaktion relevanten Komponenten enthält. Der Vorteil des *modifizierten kinetischen Terms* besteht darin, dass sich bei dieser Vorgehensweise ein modifizierter *Potentialterm* einführen lässt, der direkt den Gleichgewichtsabstand der Reaktion in Form einer dimensionslosen Kennzahl *EQ* beschreibt. Für die Methanolsynthese lassen sich gemäß der Reaktionsgleichungen 4.8-4.10 drei dimensionslose Kennzahlen *EQ* definieren:

$$EQ_1 = 1 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{CO_2} f_{H_2}^3} \frac{1}{K_{f,1}} \quad (4.27)$$

$$EQ_2 = 1 - \frac{f_{CO} f_{H_2O}}{f_{CO_2} f_{H_2}} \frac{1}{K_{f,2}} \quad (4.28)$$

$$EQ_3 = 1 - \frac{f_{CH_3OH}}{f_{CO} f_{H_2}^2} \frac{1}{K_{f,3}} \quad (4.29)$$

Somit kann eine neue allgemeine Formulierung für die Geschwindigkeitsgleichungen vom LHHW-Typ angegeben werden:

$$r = \frac{\text{mod. kinetischer Term} \cdot (EQ)}{\text{Adsorptionsterm}} \quad (4.30)$$

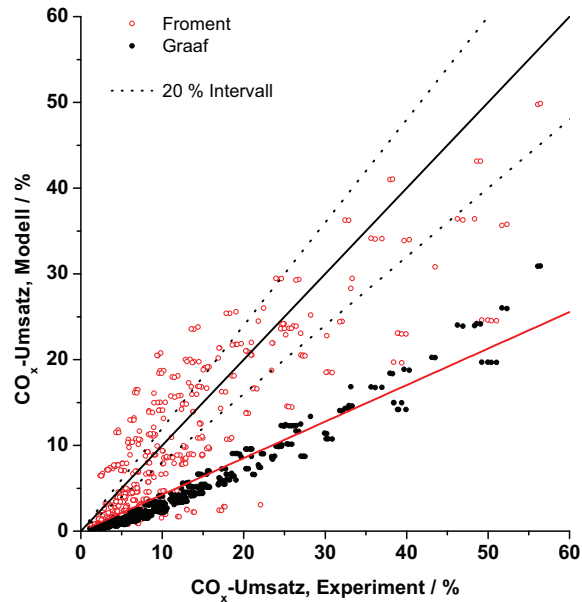
Ein Wert der Kennzahl *EQ* von eins bedeutet, dass nur die Hinreaktion abläuft. Ein Wert von Null bedeutet, dass die Reaktion das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hat, während negative Werte darauf hinweisen, dass die Rückreaktion abläuft.

Der *Adsorptionsterm* gibt an, welche auf der Oberfläche adsorbierten Spezies inhibierend wirken.

### Vergleich ausgewählter Literaturmodelle mit den experimentellen Daten

Zu Beginn der Modellentwicklung wurden alle kinetischen Experimente, die im parallelisierten Mikroreaktorsystem durchgeführt wurden, mit dem kinetischen Modell von *Graaf et al.* [41] und dem kinetischen Modell von *Vanden Bussche und Froment* [140] simuliert und die berechneten  $CO_x$ -Umsätze den experimentell bestimmten Umsätzen gegenübergestellt. Das Ergebnis dieses Vergleiches ist in Abbildung 4.14 in Form eines Paritätsdiagrammes dargestellt. Diese beiden kinetischen Modelle

wurden gewählt, da sie am häufigsten bei Untersuchungen zur modellgestützten Prozessführung in der Methanolsynthese zum Einsatz kommen [48, 80, 141, 123, 106, 105, 107].



**Abbildung 4.14:** Die in dem parallelisierten Mikroreaktorsystem experimentell bestimmten  $\text{CO}_x$ -Umsätze werden mit den Simulationsergebnissen unter Verwendung des kinetischen Modells von *Vanden Bussche und Froment* [140] und des kinetischen Modells von *Graaf et al.* [41] verglichen.

Es ist dabei zu erkennen, dass das Modell von *Vanden Bussche und Froment* eine große Streuung der Umsätze um die Winkelhalbierende des Paritätsdiagrammes aufweist. Die Winkelhalbierende stellt die Idealbeschreibung der experimentellen Daten dar. Es lässt sich kein eindeutiger Trend bezüglich der Abweichung zwischen Modell und Experiment erkennen. Die durch das Modell vorhergesagten Umsätze liegen teilweise oberhalb, teilweise jedoch auch deutlich unterhalb der Winkelhalbierenden. Eine genauere Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Reaktorlänge zeigte, dass die Geschwindigkeitsgleichungen dieses Modells eine große Empfindlichkeit gegenüber Gaszusammensetzungen mit einer nur geringen Wasserkonzentration aufweisen. So kann beobachtet werden, dass nach diesem Modell ein sehr starker, nahezu sprunghafter Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit im Einlaufbereich des Katalysatorbettes durch Simulationsrechnungen vorhergesagt wird. Dieses Verhalten ist auch in den Untersuchungen von *Lovik* dokumentiert [80] und lässt sich im Wesentlichen auf den Adsorptionsterm des LHHW-Geschwindigkeitsansatzes zurückzuführen, der durch die Beiträge der die Wasseradsorption beschreibenden Terme  $K_1 \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}}$  und  $K_3 f_{\text{H}_2\text{O}}$  dominiert wird. Die hohe Empfindlichkeit ergibt sich insbesondere daraus, dass der Adsorptionsterm mit dritter Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung eingeht. Die Geschwindigkeitsgleichungen der

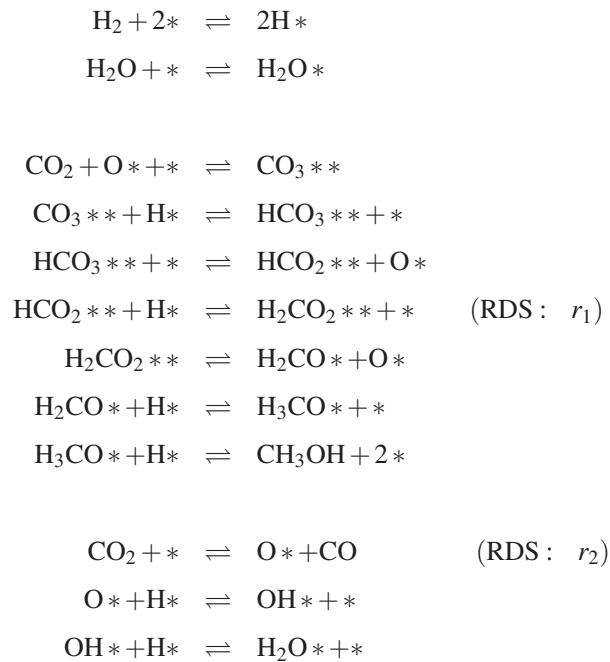
CO<sub>2</sub>-Hydrierung ( $r_1$ ) und der RWGS-Reaktion ( $r_2$ ) des Modells von *Vanden Bussche und Froment* werden in den Gleichungen 4.31-4.32 wiedergegeben:

$$r_1 = \frac{k_1 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} \cdot EQ_1}{\left(1 + K_1 \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}} + K_2 f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}}\right)^3} \quad (4.31)$$

$$r_2 = \frac{k_2 f_{\text{CO}_2} \cdot EQ_2}{\left(1 + K_1 \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}} + K_2 f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}}\right)} \quad (4.32)$$

Das dem Modell zu Grunde liegende Reaktionsschema ist in der Tabelle 4.5 dargestellt. Bei der Modellentwicklung wird von einer Sorte aktiver Zentren ausgegangen, welche der Kupferphase des Katalysators zugeschrieben wird. Die Adsorption von Wasserstoff und Kohlendioxid wird über einen dissoziativen Mechanismus formuliert. Gemäß der zu Grunde liegenden Modellvorstellung wird Methanol durch die sukzessive Hydrierung einer Carbonatspezies gebildet, wobei der Hydrierschritt ausgehend vom Formiat als reaktionsgeschwindigkeitsbetimmend postuliert wird. Die RWGS-Reaktion wird über einen Redox-Mechanismus beschrieben, welcher die dissoziative CO<sub>2</sub>-Adsorption als RDS unterstellt.

**Tabelle 4.5:** Oberflächenreaktionen nach dem von *Vanden Bussche und Froment* postulierten Mechanismus [140] (Bezeichnung des aktiven Zentrums: \*)



Wie im Paritätsdiagramm in Abbildung 4.14 dargestellt, kann im Gegensatz zum Modell von *Vanden Bussche und Froment* beim Modell von *Graaf et al.* ein systematischer Trend für Abweichung

zwischen den Simulationsergebnissen und den experimentellen Daten konstatiert werden. Es ist ersichtlich, dass alle berechneten Umsätze unterhalb der Winkelhalbierenden liegen. Die Streuung der Simulationsergebnisse um die in der Abbildung eingezeichnete Regressionsgerade mit einer Steigung von 0.426 ist dabei allerdings gering. Es wird unterstellt, dass diese Gerade das Umsatzverhalten des Katalysators, an welchem das kinetische Modell von *Graaf et al.* entwickelt wurde, korrekt beschreibt. Ausgehend von dieser Hypothese lässt sich der Schluss ableiten, dass mit dem im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Katalysator unter identischen Betriebsbedingungen durchschnittlich ein 2.35-fach höherer  $\text{CO}_x$ -Umsatz erzielt wird.

Die Geschwindigkeitsgleichungen für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung ( $r_1$ ), die RWGS-Reaktion ( $r_2$ ) und die  $\text{CO}$ -Hydrierung ( $r_3$ ) nach dem Modell von *Graaf et al.* werden im Folgenden erläutert. Bei der Modellentwicklung wurde die Existenz von zwei verschiedenen Sorten aktiver Zentren postuliert. Es wird angenommen, dass an einem Zentrum (\*) eine dissoziative  $\text{H}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption stattfindet, während das andere Zentrum (•) als Adsorptionsplatz für  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  dient. Für die Methanolbildung wurde die Existenz von zwei parallelen Wegen zum einen über die schrittweise Hydrierung von  $\text{CO}$  und zum anderen über die schrittweise Hydrierung von  $\text{CO}_2$  unterstellt. Für die RWGS-Reaktion wird ein Formiat-Mechanismus postuliert. Das dem Modell zu Grunde liegende Reaktionsschema wird in der Tabelle 4.6 wiedergegeben:

Es ergibt sich somit ein Reaktionsnetzwerk mit drei unabhängigen Elementarschrittkombinationen. Unter Annahme jeweils eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes für die Teilreaktionen konnten 48 mögliche Sätze reaktionskinetischer LHHW-Modelle abgeleitet werden. Die Modelldiskriminierung erfolgte durch die statistische Bewertung der durchgeführten Parameteranpassungen. Bei dem gefundenen Satz optimaler Geschwindigkeitsgleichungen wird für die Bildung von Methanol aus  $\text{CO}_2$  die Hydrierung einer gebildeten Dioxomethylenspezies als geschwindigkeitsbestimmend postuliert. Für die Methanolbildung aus  $\text{CO}$  ist dies gemäß der Modellvorstellung die Hydrierung einer Formaldehydspezies und für die RWGS-Reaktion die Hydrierung einer Formiat-species.

$$r_1 = \frac{k_1 K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{1.5} \cdot EQ_1}{(1 + K_1 f_{\text{CO}} + K_2 f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.33)$$

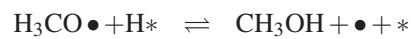
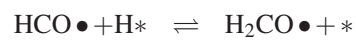
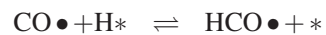
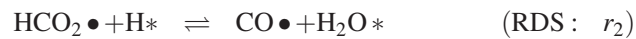
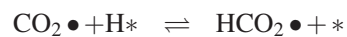
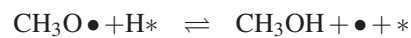
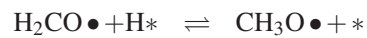
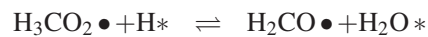
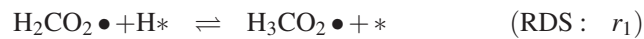
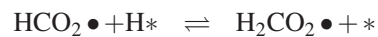
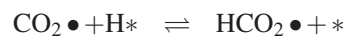
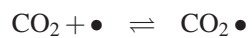
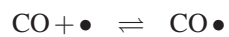
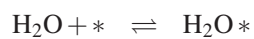
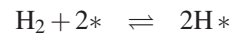
$$r_2 = \frac{k_2 K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} \cdot EQ_2}{(1 + K_1 f_{\text{CO}} + K_2 f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.34)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_1 f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{1.5} \cdot EQ_3}{(1 + K_1 f_{\text{CO}} + K_2 f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.35)$$

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die mikrokinetischen Modelle von *Vanden Bussche und Froment* und *Graaf et al.* nicht in der Lage sind, das beobachtete Reaktionsverhalten des eingesetzten Katalysators zu beschreiben. Das Modell von *Vanden Bussche und Froment* führt zu starken, nicht direkt klassifizierbaren Abweichungen zwischen Simulation und Experiment. Auffällig ist die durch die Geschwindigkeitsgleichungen vorhergesagte, stark ausgeprägte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasseranteil im Synthesegas, die sich insbesondere bei geringen Wasserkonzentrationen zeigt. Eine statistisch basierte Modellentwicklung und Parameteranpassung war ausgehend von diesem Modellansatz infolge der starken Korrelation der kinetischen Parameter untereinander nicht möglich. Die Struktur dieses kinetischen Ansatzes ist somit in Frage zu stellen.



**Tabelle 4.6:** Oberflächenreaktionen nach dem von *Graaf et al.* postulierten Zweizentrenmechanismus [41] (Bezeichnung der aktiven Zentren: \* und ●)



Die Abweichung zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsergebnissen, ausgehend von den Geschwindigkeitsgleichungen Gl. 4.33-4.35 nach *Graaf et al.*, ist ebenfalls stark ausgeprägt, allerdings lässt sich ein systematischer Trend für diese Abweichungen identifizieren. Darüber hinaus ist die Streuung der Simulationsergebnisse um eine ermittelte Ausgleichsgerade gering. Die systematische Abweichung kann darauf zurückgeführt werden, dass das 1988 veröffentlichte kinetische Modell von *Graaf et al.* erwartungsgemäß einen Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator geringerer Aktivität beschreibt [40, 41].

Ausgehend von dem Modell von *Graaf et al.* wird im nächsten Abschnitt das Vorgehen bei der Entwicklung und Parametrisierung eines LHHW-Ansatzes zur Beschreibung der intrinsischen Aktivität des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Katalysators erläutert.

### Modellentwicklung und Parameteranpassung

Die methodischen Grundlagen einer statistisch basierten Modellentwicklung und Bestimmung von kinetischen Parametern wurden in Abschnitt 2.5 vorgestellt. Als Regressionsmodell  $\underline{r}$  zur Beschreibung des Reaktionsnetzwerkes in der Methanolsynthese wird das kinetische Modell von *Graaf et al.* zu Grunde gelegt [40, 41].

Die Molenbrüche der Reaktivkomponenten CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH sowie der Inertkomponente CH<sub>4</sub> stellen die Messwerte  $\tilde{z}_{ijk}$  dar. Experimentell werden die Molenbrüche über Messungen der Gaszusammensetzung mittels eines  $\mu$ GC bestimmt. Die Wahl des zugehörigen Varianzmodells  $\sigma_j^2$  orientiert sich an der Analysengenauigkeit der GC-Messung für die einzelnen Komponenten. Durch das Varianzmodell werden die Beiträge der Abweichung zwischen den Messwerten  $\tilde{z}_{ijk}$  und den Modellantworten  $z_{ijk}(\underline{r})$  zum Wert der Zielfunktion gewichtet (vgl. *Maximum-Likelihood*-Funktion Gl. 2.70). Eine Übersicht zu den Varianzmodellparametern der einzelnen Komponenten wird in Tabelle 4.7 gegeben. Als Basismodell zur Beschreibung der Varianz der einzelnen Komponenten wird ein heteroskedastisches Modell gewählt:

$$\sigma_j^2 = \omega^2 (\tilde{z}_{ijk}^2)^\gamma \quad (4.36)$$

Bei einem Parameterwert von  $\gamma$  gleich null entspricht das heteroskedastische Modell einem konstanten Absolutwert, bei einem Parameterwert von eins entspricht das heteroskedastische Modell einem konstanten Relativwert bezogen auf den Messwert.

Bei der Messung der Komponenten H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH ist auf Grund der indirekten Kalibriermethode (vgl. Anhang A.4) von einer größeren Messunsicherheit auszugehen als bei den Permanentgasen. Durch den konstanten Absolutwert wird im Varianzmodell dieser Komponenten verhindert, dass die Zielfunktion durch die Anpassung sehr kleiner Molenbrüche, bei denen geringe Abweichungen des Absolutwertes zu großen relativen Fehlern führen, dominiert wird. Für die GC-Messung der übrigen Komponenten wird von einer dem Messwert proportionalen Unsicherheit ausgegangen.

Für die Anpassung der kinetischen Parameter des Modells nach *Graaf et al.* wurden die im parallelisierten Mikrorohrreaktorsystem durchgeführten Experimente integral ausgewertet. Die Stoff- und Wärmebilanzgleichungen Gl. 4.22 und Gl. 4.23 werden hierzu für einen gegebenen Parametersatz

**Tabelle 4.7:** Parameter des Varianzmodells für die Experimente im parallelisierten Mikroreaktorsystem

	$\omega$	$\gamma$
CO	0.07	1
CO <sub>2</sub>	0.07	1
H <sub>2</sub> O	0.002	0
CH <sub>3</sub> OH	0.001	0
CH <sub>4</sub>	0.03	1

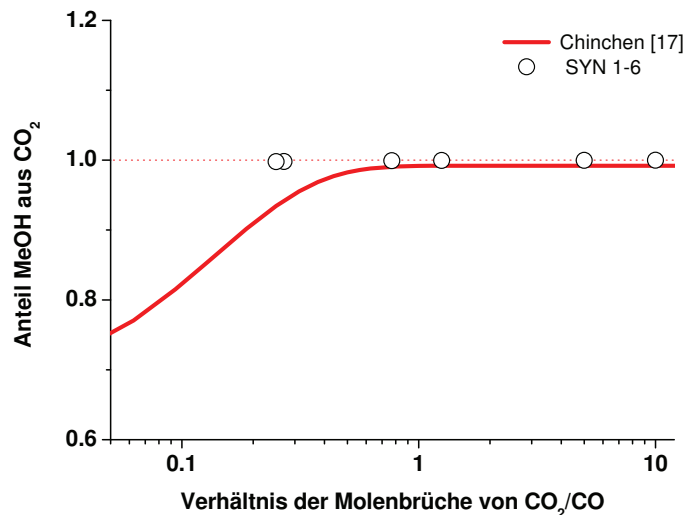
$\underline{b}^{(m)}$  numerisch gelöst. Die Suche nach dem Parametervektor  $\underline{b}^{\text{optimal}}$ , der die Lage des (globalen) Minimums der Zielfunktion  $\Theta$  beschreibt, erfolgt mittels sequentieller quadratischer Programmierung (SQP) (vgl. Abschnitt 4.1). Nach jedem  $(m+1)$ -Iterationsschritt des SQP-Algorithmus werden die Bilanzgleichungen mit dem aktualisierten Parametervektor  $\underline{b}^{(m+1)}$  erneut gelöst [104].

In der Tabelle 4.8 werden die kinetischen Parameter des Modells von *Graaf et al.* [41] den Ergebnissen nach Anpassung der Parameter an die experimentellen Daten gegenübergestellt. Das Ergebnis der Parameteranpassung wird als Modell A bezeichnet. Die Frequenzfaktoren und Haftkoeffizienten werden in der reparameterisierten Form nach Gleichungen Gl. 2.78 beziehungsweise Gl. 2.80 angegeben. Die Referenztemperatur  $T_R$  beträgt 503 K. Die Parameter  $E_1$  bis  $E_3$  und  $H_1$  bis  $H_3$  beschreiben die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Adsorptionskonstanten.

**Tabelle 4.8:** Vergleich der Parameter des kinetischen Modells nach *Graaf et al.* [41] und des Ergebnisses der Parameteranpassung (Modell A) mit  $T_R = 503 \text{ K}$ 

Parameter	Einheit	<i>Graaf</i>	<i>Modell A</i>
$k_{1,T_R}$	/ $\text{mols}^{-1}\text{kg}^{-1}\text{Pa}^{-1}$	$e^{-20.84}$	$e^{-19.63}$
$k_{2,T_R}$	/ $\text{mols}^{-1}\text{kg}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$	$e^{-14.72}$	$e^{-12.60}$
$k_{3,T_R}$	/ $\text{mols}^{-1}\text{kg}^{-1}\text{Pa}^{-1}$	$e^{-20.83}$	$e^{-24.91}$
$E_1$	/ $R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	10.52	8.16
$E_2$	/ $R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	18.39	18.62
$E_3$	/ $R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	13.59	20.09
$K_{1,T_R}$	/ $\text{Pa}^{-1}$	$e^{-11.07}$	$e^{-11.95}$
$K_{2,T_R}$	/ $\text{Pa}^{-1}$	$e^{-10.92}$	$e^{-8.80}$
$K_{3,T_R}$	/ $\text{Pa}^{-0.5}$	$e^{-4.54}$	$e^{-5.23}$
$H_1$	/ $R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	-5.63	-7.77
$H_2$	/ $R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	-7.42	-4.62
$H_3$	/ $R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	-10.1	-7.08

Für die Interpretation und den Vergleich der kinetischen Parameter des Modells A mit dem Modell von *Graaf et al.* ist zu berücksichtigen, dass Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Parametern, wie zum Beispiel im Fall der Produktterme  $k_1K_2$ ,  $k_2K_2$ ,  $k_3K_1$  oder des Adsorptionsterms (nach Multiplikation der beiden Klammerausdrücke), auftreten. Aus diesem Grund gibt der veränderte Wert eines einzelnen Parameters nur einen ersten Hinweis auf die geänderte Bedeutung dieses Parameters für die Geschwindigkeitsgleichung. Ausgehend von den veränderten Werten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,T_R}$ ,  $k_{2,T_R}$  und  $k_{3,T_R}$  ist zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung ( $r_1$ ) und der RWGS-Reaktion ( $r_2$ ) zunimmt, während die Geschwindigkeit der  $\text{CO}$ -Hydrierung im Vergleich zum Modell von *Graaf et al.* abnimmt. Um den Beitrag der  $\text{CO}$ -Hydrierung ( $r_3$ ) zur Methanolbildung eingehender beurteilen zu können, werden ausgesuchte Experimente mit dem Modell A simuliert. In Analogie zur Auswertung der von *Chinchen et al.* [18] durchgeführten Isotopenexperimente (vgl. Abbildung 4.3) wird der Anteil von  $\text{CH}_3\text{OH}$ , der aus  $\text{CO}_2$  gebildet wird, als Funktion des molaren Verhältnisses von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  dargestellt. Für die Simulationsrechnungen wurden nacheinander alle Gaszusammensetzungen SYN 1 bis SYN 6 als Konzentration im Zulaufstrom des Reaktors eingesetzt. Es wurde eine Temperatur von  $250^\circ\text{C}$ , ein Druck von 60 barg sowie eine Katalysatorbelastung von  $30 \text{ l}_{\text{stp}}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$  zu Grunde gelegt. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Es ist dabei deutlich zu erkennen, dass auf der Grundlage des Modells A für alle Synthesegaszusammensetzungen SYN 1 bis SYN 6 der Anteil des aus  $\text{CO}_2$  gebildeten Methanols über 0.99 berechnet wird. Der Reaktionspfad der Methanolbildung durch die  $\text{CO}$ -Hydrierung ( $r_3$ ) bleibt somit im Modell A weitgehend ungenutzt. Dies trifft im Widerspruch zu den Ergebnissen von *Chinchen et al.* auch dann zu, wenn das molare Verhältnis von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  kleiner eins ist und somit Kohlenmonoxid im Überschuss vorliegt (vgl. SYN 2, SYN 4 und SYN 6).



**Abbildung 4.15:** Anteil von Methanol gebildet aus  $\text{CO}_2$  gemäß dem Modell A ( $250^\circ\text{C}$ , 60 barg,  $30 \text{ l}_{\text{stp}}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ , SYN 1-6 vgl. Tabelle 3.5)

Es erscheint daher naheliegend, diesen Reaktionspfad ( $r_3$ ), wie in der Abbildung 4.16 angedeutet,

bereits bei der Formulierung des kinetischen Modells zu eliminieren. Dadurch wird das Modell A in das Modell B überführt, welches durch die Gleichungen Gl. 4.37-4.38 beschrieben wird.

$$r_1 = \frac{k_1 K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{1.5} \cdot EQ_1}{(1 + K_1 f_{\text{CO}} + K_2 f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.37)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} \cdot EQ_2}{(1 + K_1 f_{\text{CO}} + K_2 f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.38)$$

Formal lässt sich das Modell B als Konsekutivreaktion beschreiben, bei welcher das durch die CO<sub>2</sub>-Hydrierung verbrauchte CO<sub>2</sub> durch die WGS-Reaktion nachgebildet wird. Das Modell B fügt sich somit in die vierte Gruppe der in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Modellierungsansätze ein.

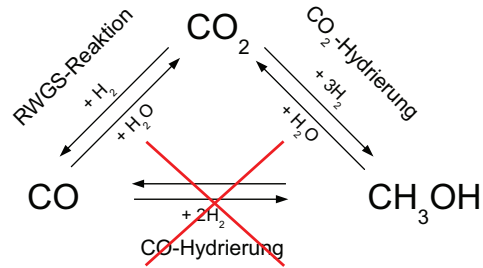
Das Ergebnis der Parameteranpassung dieses Modells ist in Tabelle 4.9 dargestellt. Zusätzlich zu den Parameterwerten wird die nach Gleichung Gl. 2.74 berechnete prozentuale Standardabweichung  $s_g$  der kinetischen Parameter angegeben. Es ist dabei zu erkennen, dass die Standardabweichung, bezogen auf den Parameterwert, kleiner als fünfzehn Prozent ist. Da der Wert des Parameters  $H_2$ , der die Temperaturabhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Adsorption beschreibt, bei der Parameteranpassung gegen kleine Werte strebte und gleichzeitig große Standardabweichung berechnet wurden, war die Bestimmung eines Wertes für diesen Parameter, der statistisch signifikant von Null abweicht, nicht möglich. Für die Parameteranpassungen wurde daher die Temperaturabhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Adsorption vernachlässigt und somit ein Wert des Parameters  $H_2$  von Null vorgegeben.

Die Korrelationsmatrix (vgl. Tabelle 4.10) deutet auf eine nur moderate Abhängigkeit der kinetischen Parameter untereinander hin, so dass insgesamt die Parameter des mikrokinetischen Modells auf der Basis der vorliegenden experimentellen Daten statistisch signifikant bestimmt werden können.

**Tabelle 4.9:** Parameter des kinetischen Modells B mit  $T_R = 503 \text{ K}$

Parameter	Einheit	Modell B	$s_g$ /Parameter / %
$k_{1,T_R}$	/ mol s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	$e^{-19.03}$	0.2
$k_{2,T_R}$	/ mol s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> Pa <sup>-0.5</sup>	$e^{-12.34}$	0.3
$E_1$	/ R · 1000 · K	5.52	6.2
$E_2$	/ R · 1000 · K	13.51	3.6
$K_{1,T_R}$	/ Pa <sup>-1</sup>	$e^{-11.75}$	1.1
$K_{2,T_R}$	/ Pa <sup>-1</sup>	$e^{-9.21}$	1.1
$K_{3,T_R}$	/ Pa <sup>-0.5</sup>	$e^{-3.59}$	2.0
$H_1$	/ R · 1000 · K	-9.86	7.1
$H_2$	/ R · 1000 · K	0	-
$H_3$	/ R · 1000 · K	-7.44	10.9

Der durchgeführte  $\chi^2$ -Test zeigt, dass die gewichtete Restwertabweichung mit 773 kleiner ist als der Wert der  $\chi^2$ -Funktion mit 3090. Es liegt somit keine systematische Abweichung zwischen den Simulationsergebnissen des mikrokinetischen Modells B und den Messwerten vor.



**Abbildung 4.16:** Vereinfachung des Reaktionsnetzwerks durch Streichung der CO-Hydrierung ( $r_3$ ) (Modell B)

**Tabelle 4.10:** Korrelationsmatrix des kinetischen Modells B

	$E_1$	$E_2$	$H_1$	$H_3$	$\ln K_{1,T_R}$	$\ln K_{2,T_R}$	$\ln K_{3,T_R}$	$\ln k_{1,T_R}$	$\ln k_{1,T_R}$
$E_1$	1								
$E_2$	0.52	1							
$H_1$	0.25	0.11	1						
$H_3$	0.93	0.57	0.167	1					
$\ln K_{1,T_R}$	-0.44	-0.42	0.42	-0.47	1				
$\ln K_{2,T_R}$	-0.38	-0.33	-0.09	-0.46	0.84	1			
$\ln K_{3,T_R}$	0.025	0	0.31	0.20	-0.07	-0.52	1		
$\ln k_{1,T_R}$	-0.05	-0.11	0.34	0.10	0.01	-0.49	<b>0.97</b>	1	
$\ln k_{1,T_R}$	-0.09	0.03	0.30	0.10	0	-0.46	0.80	0.79	1

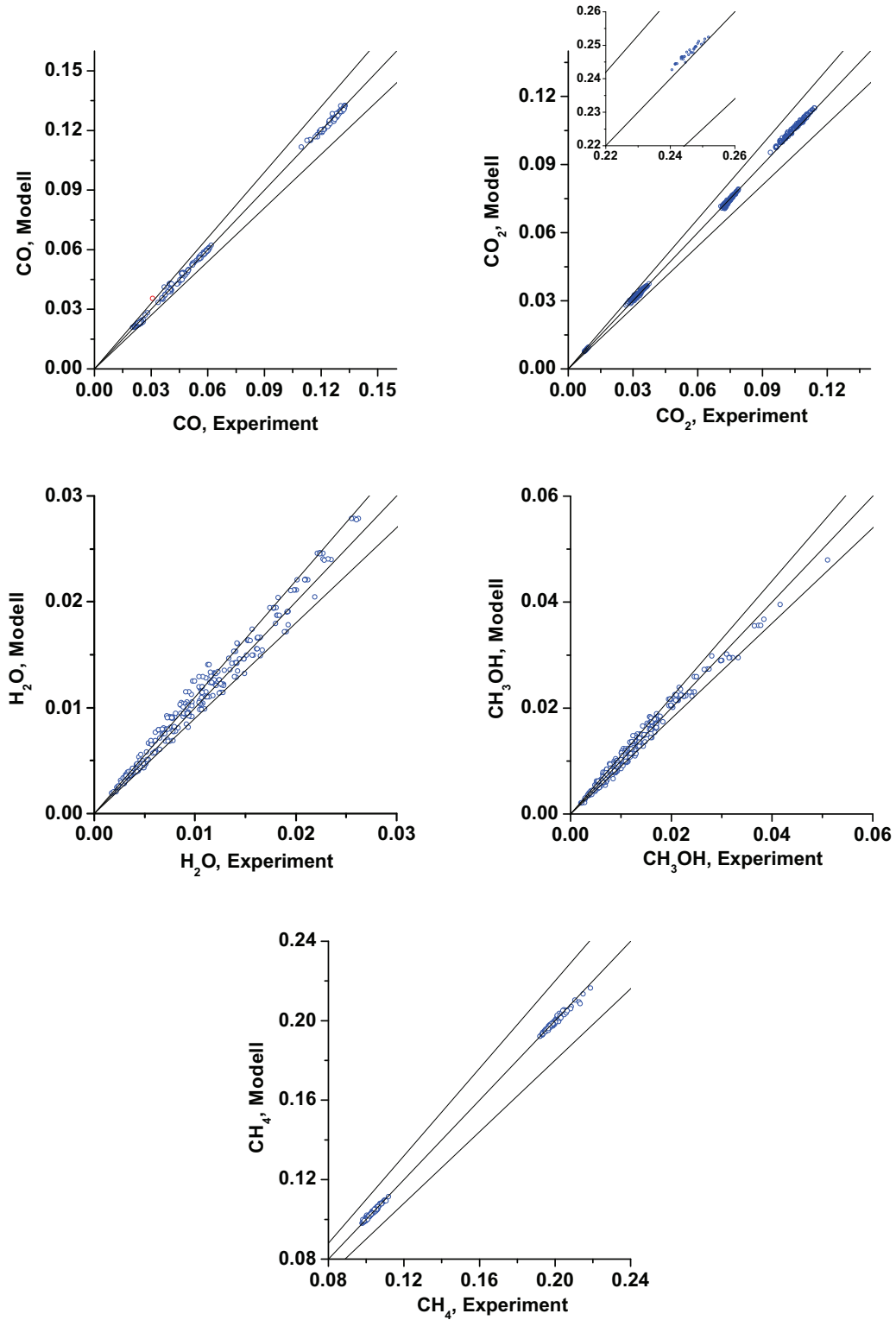


Abbildung 4.17: Paritätsdiagramm mit 10%-Intervall für die Experimente im parallelisierten Mikroreaktorsystem (Modell B)

Zur Visualisierung der Beschreibung der Messdaten durch das kinetische Modell werden Paritätsdiagramme verwendet. Dabei werden die in den Experimenten gemessenen Molenbrüche den Simulationsergebnissen gegenübergestellt. In der Abbildung 4.17 sind die Molenbrüche der reagierenden Komponenten CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O sowie der Molenbruch der Inertkomponente CH<sub>4</sub> dargestellt. Wie bereits auf Grund der statistischen Beurteilung des kinetischen Modells zu erwarten ist, werden insgesamt die Messergebnisse durch das Modell zufriedenstellend beschrieben. Die ausgeprägtere Streuung bei den Produktkomponenten H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH ist auf die größere Unsicherheit bei der GC-Messung dieser Komponenten, die sich auch in der Wahl des entsprechenden Varianzmodells widerspiegelt, zurückzuführen.

Bei der Einbindung des mikrokinetischen Modells in das Formkörpermodell (vgl. Abschnitt 4.3.3) zeigte sich, dass die durch das Modell B vorhergesagte GZA im kinetisch kontrollierten Gebiet für das Synthesegas SYN 2' (vgl. Abbildung 3.21 Temperaturbereich kleiner 220°C) unterhalb der experimentell beobachteten Werte lag. Prinzipiell lässt sich allein durch die Anpassung der Stofftransportparameter auf der Ebene des Formkörpermodells keine Steigerung der durch das Modell vorhergesagten GZA erreichen. Um die im Rahmen dieser Arbeit im Kreislaufreaktor durchgeführten Experimente mit dem Synthesegas der Zusammensetzung SYN 2' beschreiben zu können, wurden daher auf der Ebene des Formkörpermodells die Parameter des mikrokinetischen Modells erneut zur Anpassung freigegeben. Die genaue Methodik bei der Auswertung der Experimente im Kreislaufreaktor wird in Abschnitt 4.3.3 diskutiert. Die bei der Auswertung der Experimente im Kreislaufreaktor bestimmten Parameter des mikrokinetischen Modells sind in den Tabellen 4.11 und 4.12 zusammengestellt und werden als Modell B' bezeichnet. Die Anwendung dieses Parametersatzes auf die im parallelisierten Mikroreaktorsystem durchgeführten Experimente führt dazu, dass insgesamt etwas zu hohe Umsätze vorhergesagt werden.

Der hier beschriebene Effekt einer nur eingeschränkten Übertragbarkeit des mikrokinetischen Modells von den Untersuchungen im Mikroreaktorsystem auf das Formkörpermodell und umgekehrt, ist als Hinweis auf eine verbleibende Modellschwäche der Mikrokinetik zu werten. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Untersuchung von Formgebungseinflüssen auf das makrokinetische Reaktionsverhalten des Katalysators besteht, wird für alle weiteren Untersuchungen das mikrokinetische Modell B' verwendet.

Im Folgenden soll, ausgehend von den Konzentrationsprofilen, die in Abbildung 4.18 dargestellt sind, der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Hydrierung ( $r_1$ ) und der RWGS-Reaktion ( $r_2$ ) als Funktion der Bettlänge erläutert werden. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration von CH<sub>3</sub>OH entlang des Katalysatorbettes kontinuierlich ansteigt. Für den Verlauf der CO-Konzentration wird das Vorliegen eines Maximums bei kurzen Bettlängen (<75 mg) vorhergesagt. Eine verbesserte Validierung der Lage und Höhe des Maximums könnte durch zusätzliche Messungen bei geringeren Katalysatoreinwaagen erreicht werden. Die Konzentration von CO<sub>2</sub> fällt unter den gegebenen Betriebsbedingungen noch vor der ersten Stützstelle des Konzentrationsprofils (Katalysatoreinwaage von 75 mg) auf den Wert der Gleichgewichtskonzentration ab und bleibt danach weitgehend unverändert. Die H<sub>2</sub>O-Konzentration nähert sich nach einem starken Anstieg bei kurzen Bettlängen ebenfalls der Gleichgewichtskonzentration an.

Die anfängliche Zunahme der CO-Konzentration kann dadurch erklärt werden, dass zu Beginn des



**Tabelle 4.11:** Parameter des kinetischen Modells B' mit  $T_R = 503\text{ K}$ 

Parameter	Einheit	Modell B'	$s_g/\text{Parameter} / \%$
$k_{1,T_R}$	$/ \text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	$e^{-19.03}$	0.2
$k_{2,T_R}$	$/ \text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$	$e^{-11.93}$	0.3
$E_1$	$/ R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	5.71	2.6
$E_2$	$/ R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	7.29	2.1
$K_{1,T_R}$	$/ \text{Pa}^{-1}$	$e^{-12.29}$	3.4
$K_{2,T_R}$	$/ \text{Pa}^{-1}$	$e^{-8.55}$	4.9
$K_{3,T_R}$	$/ \text{Pa}^{-0.5}$	$e^{-3.62}$	1.1
$H_1$	$/ R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	-13.00	6.7
$H_2$	$/ R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	0	-
$H_3$	$/ R \cdot 1000 \cdot \text{K}$	-13.51	1.0

**Tabelle 4.12:** Korrelationsmatrix des kinetischen Modells B'

	$E_1$	$E_2$	$H_1$	$H_3$	$\ln K_{1,T_R}$	$\ln K_{2,T_R}$	$\ln K_{3,T_R}$	$\ln k_{1,T_R}$	$\ln k_{1,T_R}$
$E_1$	1								
$E_2$	-0.01	1							
$H_1$	-0.46	-0.24	1						
$H_3$	-0.02	0.16	-0.31	1					
$\ln K_{1,T_R}$	0.14	0.23	0.36	-0.43	1				
$\ln K_{2,T_R}$	0.35	0.32	0.08	-0.39	<b>0.95</b>	1			
$\ln K_{3,T_R}$	-0.73	-0.47	0.40	0.27	-0.55	-0.75	1		
$\ln k_{1,T_R}$	-0.64	-0.41	0.45	0.25	-0.59	-0.80	0.93	1	
$\ln k_{1,T_R}$	-0.69	-0.44	0.33	0.16	-0.55	-0.73	0.94	0.82	1

Katalysatorbettes zunächst CO über die RWGS-Reaktion ( $r_2$ ) gebildet wird. Die Verläufe der CO<sub>2</sub>-Hydrierung ( $r_1$ ) und der RWGS-Reaktion ( $r_2$ ) als Funktion der Bettlänge sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Die schnell verlaufende RWGS-Reaktion führt zu einer raschen Annäherung der CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen an die Gleichgewichtslage. Da jedoch das Erreichen der Gleichgewichtslage über die simultan ablaufende CO<sub>2</sub>-Hydrierung ( $r_1$ ) durch den Verbrauch von CO<sub>2</sub> (und H<sub>2</sub>) sowie die Bildung von H<sub>2</sub>O (und CH<sub>3</sub>OH) gestört wird, kommt es zu einem Richtungswechsel der RWGS-Reaktion ( $r_2$ ), so dass bei höheren Bettlängen die WGS-Reaktion ( $r_2 < 0$ ) abläuft.

Nach einer gewissen Einlaufphase sind die Beträge beider Reaktionsgeschwindigkeiten in etwa gleich groß ( $|r_1| \approx |r_2|$ ), so dass die Menge des durch die CO<sub>2</sub>-Hydrierung verbrauchten CO<sub>2</sub> durch die WGS-Reaktion nachgebildet wird. Die hier diskutierten Zusammenhänge unterstreichen die Bedeutung der Gleichgewichtslage für die Beschreibung der Reaktionskinetik der Methanolsynthese, die sich aus der Verknüpfung der CO<sub>2</sub>-Hydrierung mit der simultan ablaufenden RWGS-Reaktion ergibt.

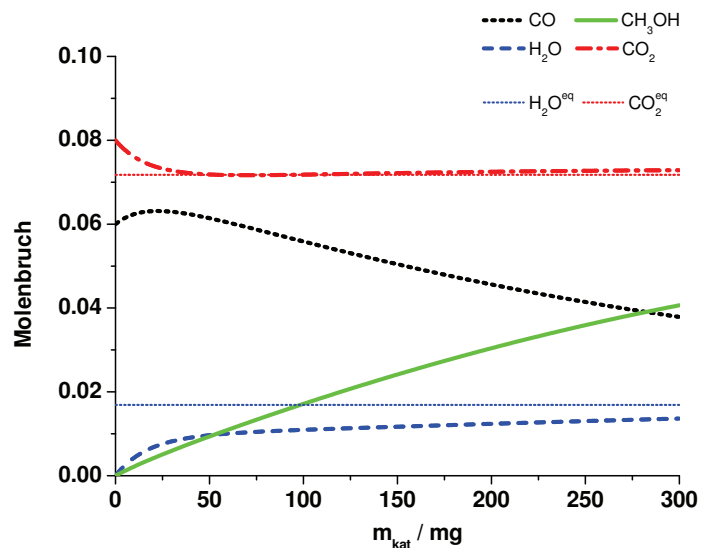


Abbildung 4.18: Konzentrationsprofile entlang der Reaktorachse (250°C, 60 barg, SYN 1,  $9 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$ )

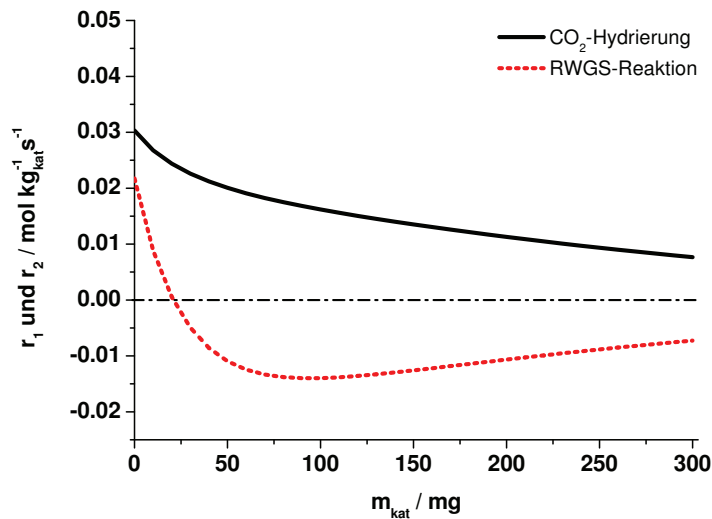


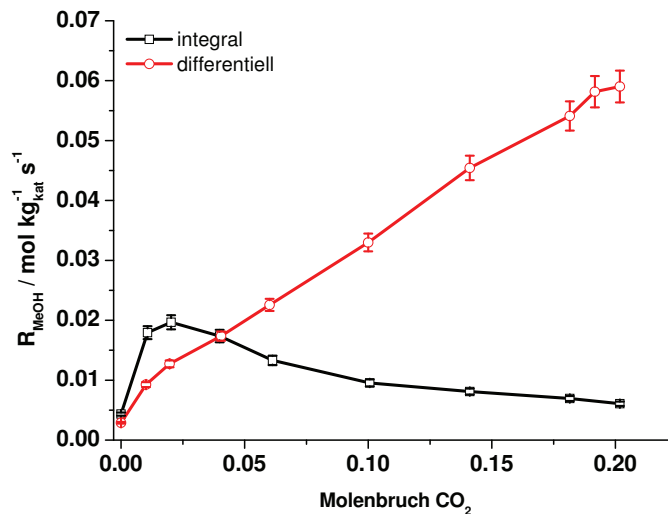
Abbildung 4.19: Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit entlang der Reaktorachse (250°C, 60 barg, SYN 1, 9 l<sub>stp</sub>h<sup>-1</sup>)

### Einfluss der Gaszusammensetzung / Wasseranteil

Der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Reaktionskinetik soll in Anlehnung an die von *Sahibzada et al.* durchgeführten Untersuchungen diskutiert werden [115]. Zu diesem Zweck werden die experimentellen Daten aus der Untersuchung von *Sahibzada et al.* mit Simulationsrechnungen ausgehend vom kinetischen Modell von *Vanden Bussche und Froment* [140] sowie dem kinetischen Modell von *Graaf et al.* [41] und dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell B' verglichen. Die Zielsetzung ist auf der einen Seite das Aufzeigen der Unterschiede zwischen den verschiedenen Literaturkinetiken und auf der anderen Seite die Diskussion des grundsätzlichen Zusammenhangs zwischen Reaktionskinetik und Gaszusammensetzung. Eine genaue Beschreibung der in Literatur veröffentlichten experimentellen Daten durch das entwickelte mikrokinetische Modell B' ist in Folge der Unterschiede zwischen den verwendeten Katalysatoren nicht zu erwarten [115].

In den Untersuchungen von *Sahibzada et al.* wird die Methanolbildungsgeschwindigkeit ( $R_{\text{MeOH}}$ ), die bei integralem Umsatz erzielt wird, mit der Bildungsgeschwindigkeit bei differentiellem Umsatz verglichen. Die Experimente wurden bei einer Temperatur von 250°C durchgeführt. Die Versuche bei integralem Umsatz wurden in einem Kreislaufreaktor bei 50 barg (davon 5 barg Helium) und die Versuche bei differentiellen Umsatz in einem Mikrorohrreaktor bei 45 barg durchgeführt. Das Verhältnis von CO<sub>2</sub> zu CO für das Gas im Zulauf zum Reaktor wurde während der Versuchsdurchführung variiert. Der Molenbruch von H<sub>2</sub> wurde konstant auf 0.8 und die Summe der Molenbrüche von CO und CO<sub>2</sub> konstant auf 0.2 gehalten. Mit den kinetischen Messungen wurde direkt nach der Aktivierung des Katalysators begonnen, so dass es sich bei den angegebenen experimentellen Daten um Anfangsaktivitäten handelt.

Die in der Literatur veröffentlichten experimentellen Daten werden in der Abbildung 4.20 wiedergegeben. Es sind deutlich ausgeprägte Unterschiede zwischen der Methanolbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Gaszusammensetzung bei integralem und differentiell Umsatz zu erkennen. Während bei integralem Umsatz für die Methanolbildungsgeschwindigkeit ein Maximum bei  $\text{CO}_2$ -Anteilen im Synthesegas kleiner 0.04 gefunden wird, steigt die differentielle Bildungsgeschwindigkeit mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Anteil kontinuierlich an.



**Abbildung 4.20:** Vergleich zwischen integraler und differentieller Methanolbildungsgeschwindigkeit ( $250^\circ\text{C}$ , 45 barg, 0.8  $\text{H}_2$ , 0.2 ( $\text{CO}_2 + \text{CO}$ )),  $37.5 \text{ l}_{\text{stp}} \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ,  
Abbildung entlehnt aus [115]

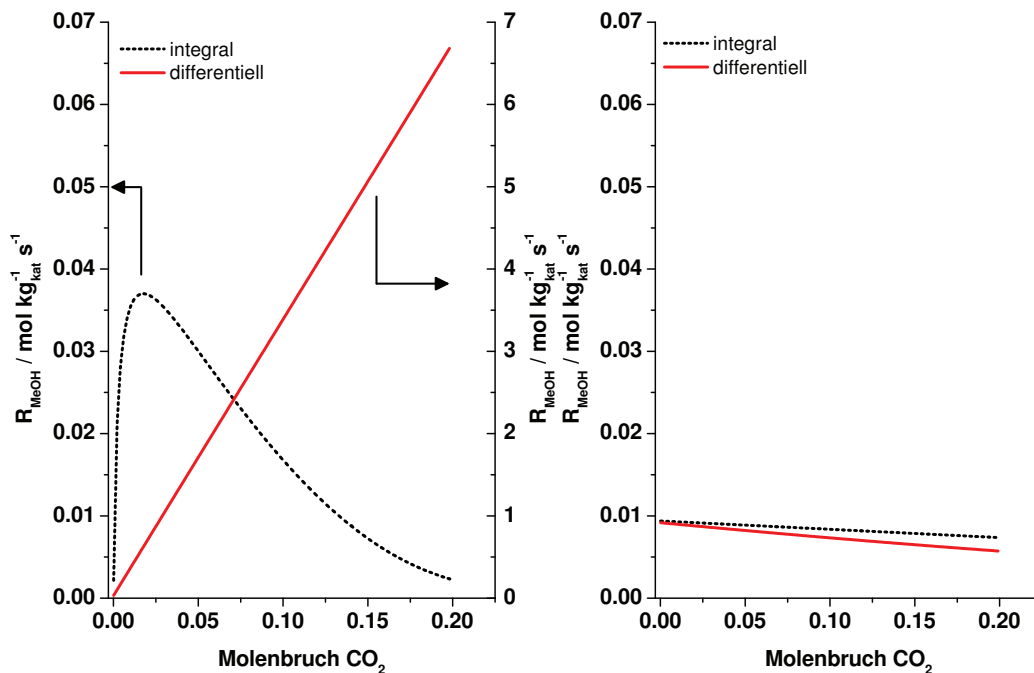
Bevor im Folgenden die Simulationsergebnisse des kinetischen Modells B' mit den experimentellen Daten von *Sahibzada et al.* ausführlicher verglichen werden, soll zunächst kurz auf die Simulationsergebnisse, ausgehend von dem kinetischen Modell von *Vanden Bussche und Froment* sowie dem Modell von *Graaf et al.*, die in der Abbildung 4.21 dargestellt sind, eingegangen werden.

Durch das Modell von *Vanden Bussche und Froment* wird bei integralem Umsatz ein Maximum der Methanolbildungsgeschwindigkeit im gleichen Konzentrationsbereich vorhergesagt, wie dies auch bei den experimentellen Untersuchungen gefunden wurde. Der Unterschied zwischen den Bildungsgeschwindigkeiten bei integralem und differentiellen Umsatz ist so stark ausgeprägt, dass die differentiellen Bildungsgeschwindigkeiten auf einer zweiten, mit dem Faktor 100 skalierten Ordinate aufgetragen wurden. Die differentiellen Methanolbildungsgeschwindigkeiten steigen mit zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Anteil im Synthesegas stark an.

Durch das Modell von *Graaf et al.* wird bei integralem Umsatz kein Maximum der Methanolbildungsgeschwindigkeit vorhergesagt. Sowohl bei integralem als auch differentiellem Umsatz fällt die Bildungsgeschwindigkeit mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Anteil im Synthesegas kontinuierlich ab. Die Unterschiede zwischen differentiellem und integralem Umsatz sind nicht stark ausgeprägt und die Bildungsgeschwindigkeit liegt im gesamten Konzentrationsbereich unterhalb der experimentellen Daten. Der Vergleich beider Literaturmodelle untereinander zeigt, dass zum Teil gegensätzliche Verläufe

der Methanolbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Gaszusammensetzung beschrieben werden. Durch das Modell von *Vanden Bussche und Froment* werden bei differentiellen und integralem Umsatz prinzipiell die gleichen Kurvenverläufe beschrieben, wie sie in den Experimenten von *Sahibzada et al.* gefunden wurden. Die bei differentiellem Umsatz bis zu 100-fach höheren Methanolbildungsgeschwindigkeiten sind auf die hohe Empfindlichkeit dieses Modells bei geringen H<sub>2</sub>O-Anteilen im Synthesegas zurückzuführen (vgl. Abschnitt 4.2.3).

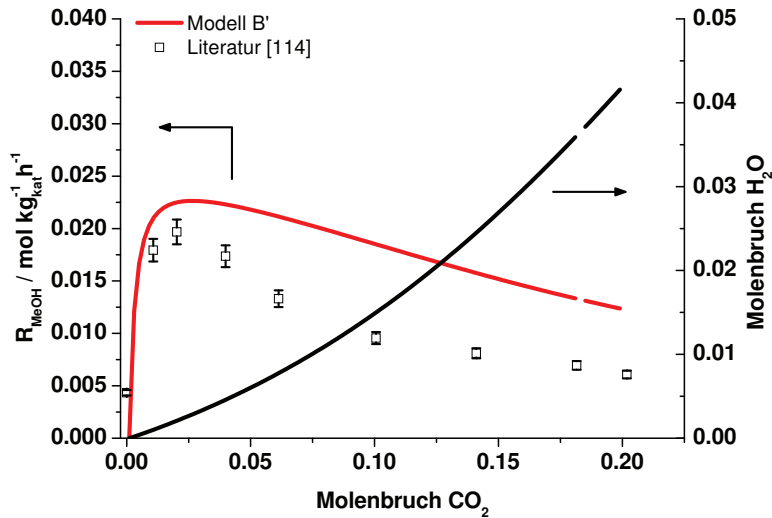
Das dem kinetischen Modell von *Graaf et al.* zu Grunde liegende 3-Reaktionen-Schema (CO<sub>2</sub>-, CO-Hydrierung und RWGS-Reaktion) ist nicht in der Lage, das bei integralem Umsatz gefundene Maximum der CH<sub>3</sub>OH-Bildungsgeschwindigkeit wiederzugeben. Bei hohen CO-Anteilen im Synthesegas wird CH<sub>3</sub>OH gemäß der Modellformulierung hauptsächlich aus CO gebildet und die in der Simulation berechnete Bildungsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmendem CO-Anteil (zunehmendem CO<sub>2</sub>-Anteil) sowohl bei differentiellem als auch bei integralem Umsatz kontinuierlich ab.



**Abbildung 4.21:** Vergleich zwischen integraler und differentieller Methanolbildungsgeschwindigkeit (45 barg, 250°C,  $37.5 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 0,8 H<sub>2</sub>, 0,2 (CO<sub>2</sub> + CO))  
links: Simulation mit dem Modell nach *Vanden Bussche und Froment*  
rechts: Simulation mit dem Modell nach *Graaf et al.*

Im Folgenden wird auf den Vergleich zwischen dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell B' und den von *Sahibzada et al.* durchgeführten Experimenten eingegangen. In der Abbildung 4.22 wird das Ergebnis einer Simulationsrechnung mit dem Modell B' den experimentellen Daten

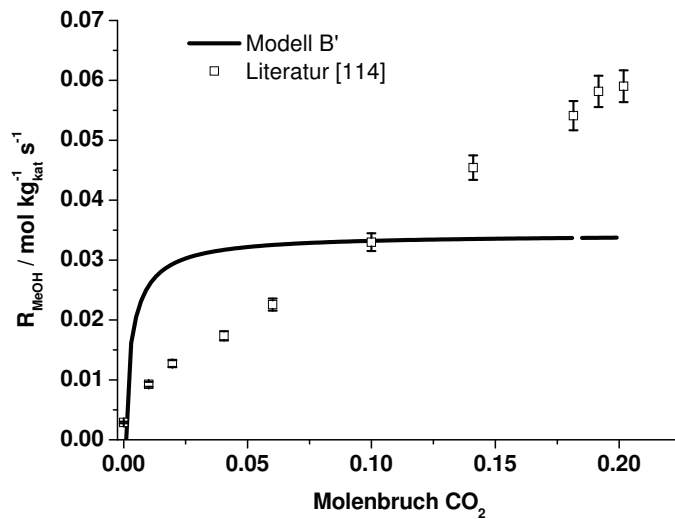
bei integralem Umsatz gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass das Modell B' qualitativ den gemessenen Trend für die Methanolbildungsgeschwindigkeit als Funktion des  $\text{CO}_2$ -Anteils in Übereinstimmung mit den Experimenten beschreibt. Abweichend von den experimentellen Befunden findet entsprechend der Modellhypothese keine Methanolbildung bei einem  $\text{CO}_2$ -freien Synthesegas statt. Das Vorliegen eines Maximums der Methanolbildungsgeschwindigkeit bei geringen ( $<0.04$ )  $\text{CO}_2$ -Gehalten wird durch das Modell übereinstimmend mit den experimentellen Daten wiedergegeben.



**Abbildung 4.22:** Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Methanolbildungsgeschwindigkeit bei integralem Umsatz (45 barg,  $250^\circ\text{C}$ ,  $37.5 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $0.8 \text{ H}_2$ ,  $0.2 (\text{CO}_2 + \text{CO})$ ) (Modell B')

In der Abbildung 4.23 wird das Ergebnis einer Simulationsrechnung mit dem Modell B' den experimentellen Daten bei differentiellem Umsatz gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl die experimentellen Daten als auch die Simulation einen Anstieg der Methanolbildungsgeschwindigkeit mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Synthesegas beschreiben. Die experimentellen Daten zeigen einen nahezu linearen Verlauf der Bildungsgeschwindigkeit mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt. Im Gegensatz dazu wird durch das mikrokinetische Modell, wie auch im Fall des integralen Umsatzes, zunächst ein starker Anstieg der Bildungsgeschwindigkeit für geringe  $\text{CO}_2$ -Gehalte vorhergesagt, wobei mit weiter steigendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt die Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit abflacht und gegen einen konstanten Wert strebt.

Durch den Vergleich der Methanolbildungsgeschwindigkeit bei differentiellem und integralem Umsatz lassen sich Hinweise auf den Einfluss verschiedener Synthesegaskomponenten auf die Reaktionskinetik ableiten. Die Tatsache, dass bei differentiellem Umsatz eine monoton steigende Methanolbildungsgeschwindigkeit vorhergesagt wird, legt den Schluss nahe, dass in Abwesenheit von Reaktionsprodukten keine inhibierende Wirkung von  $\text{CO}_2$  ausgeht. Das Abflachen der Steigung für  $R_{\text{MeOH}}$  bei hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalten könnte als Hinweis auf ein Sättigungsphänomen interpretiert werden. Da jedoch die für die Entwicklung des mikrokinetischen Modells B' verwendeten Daten bei integralen Umsätzen, also in Anwesenheit von Reaktionsprodukten, gemessen wurden, ist das Modell nicht



**Abbildung 4.23:** Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Methanolbildungsgeschwindigkeit bei differentiellem Umsatz (45 barg, 250°C, 0.8 H<sub>2</sub>, 0.2 (CO<sub>2</sub> + CO)) (Modell B')

explizit für diese Bedingungen validiert.

Das Maximum der Methanolbildungsgeschwindigkeit bei integralem Umsatz kann durch die Unterschiede in der Betriebscharakteristik der beiden verwendeten Reaktorsysteme begründet werden. Durch die Rückvermischung des Gases im Kreislaufreaktor kommt es zu einer Anreicherung von Reaktionsprodukten im Reaktor. Wasser wird dabei eine inhibierende Wirkung zugeschrieben [115]. Da mit steigendem CO<sub>2</sub>-Anteil im Zulaufstrom reaktionsbedingt auch der Wasseranteil im Reaktor ansteigt, kann die bei hohen CO<sub>2</sub>-Gehalten abnehmende Methanolbildungsgeschwindigkeit auf diese inhibierende Wirkung zurückgeführt werden. Zur Orientierung ist neben der Bildungsgeschwindigkeit auch der Wasseranteil im Kreislaufreaktor in Abbildung 4.22 dargestellt. Bei der Formulierung des mikrokinetischen Modells B' wird diese inhibierende Wirkung im Adsorptionsterm  $K_3 f_{\text{H}_2\text{O}}$  erfasst.

Zur experimentellen Verifizierung der Hypothese einer inhibierenden Wirkung von H<sub>2</sub>O wurde in den Untersuchungen von *Sahibzada et al.* dem Zulaufstrom zum Mikroreaktor gezielt eine definierte Menge an H<sub>2</sub>O zudosiert. Es wurde dabei gefunden, dass die Bildungsgeschwindigkeit in diesem Experiment der Bildungsgeschwindigkeit im Kreislaufreaktor unter den Bedingungen entspricht, bei denen sich reaktionsbedingt der gleiche Wasseranteil im Kreislaufreaktor einstellt.

Nachdem der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Reaktionskinetik diskutiert wurde, soll kurz auf den Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Katalysatordesaktivierung eingegangen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird zwar das kinetische Verhalten eines Katalysators mit konstanter Aktivität beschrieben, allerdings wurden während der Versuchsdurchführung einige phänomenologische Beobachtungen zur Katalysatordesaktivierung gemacht. Im Gegensatz zu zahlreichen in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen [115, 73, 66] wurde bei der Durchführung der Experimente im Rahmen

dieser Arbeit festgestellt, dass ein erhöhter  $\text{CO}_2$ -Anteil im Synthesegas mit einer stärker ausgeprägten Desaktivierung des Katalysators einhergeht (vgl. Abschnitt 3.2.4).

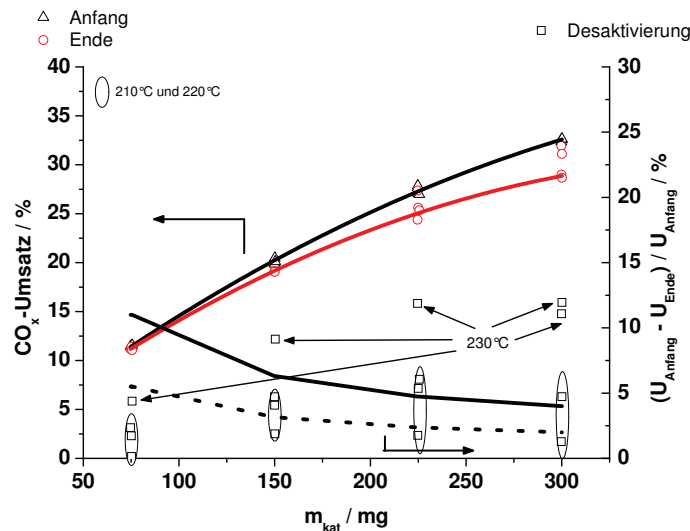


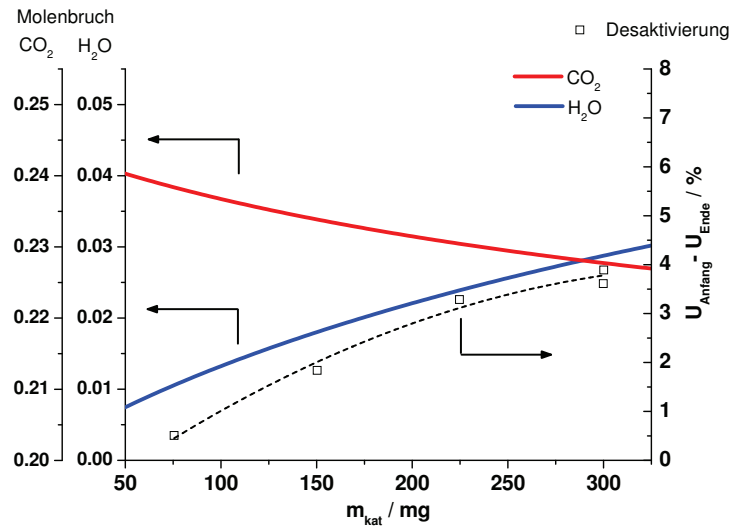
Abbildung 4.24: Verlauf des  $\text{CO}_x$ -Umsatzes entlang der Katalysatorschüttung

In Abbildung 4.24 sind zur Beurteilung der Katalysator-desaktivierung für das Experiment PMS X (SYN 5) die  $\text{CO}_x$ -Umsatzprofile nach der Formierungsphase (Anfang) und nach Abschluss der kinetischen Messungen (Ende) dargestellt. Beide Umsatzprofile wurden mit einem Synthesegas der Zusammensetzung SYN 1, bei einer für alle Reaktoren einheitlichen Temperatur von  $250^\circ\text{C}$ , einem Druck von 60 barg und einem Volumenstrom von  $6 \text{ l}_{\text{stp}}\text{h}^{-1}$  ermittelt. Die prozentuale Umsatzabnahme wird als Maß für die Katalysator-desaktivierung betrachtet. Die gestrichelte Linie stellt die mittels Fehlerfortpflanzung berechnete Unsicherheit bei Bestimmung der Katalysator-desaktivierung dar. Eine Abnahme des Umsatzes kann nur dann sicher nachgewiesen werden, wenn die prozentuale Umsatzabnahme oberhalb der gestrichelten Linie liegt. Liegt die prozentuale Umsatzabnahme oberhalb der durchgezogenen Linie (Desaktivierungskriterium) kann während der kinetischen Messungen nicht von einem konstanten Aktivitätsniveau des Katalysators ausgegangen werden (vgl. Abschnitt 3.2.4). Die unterschiedlich stark ausgeprägte Abnahme des Umsatzes für Reaktoren gleicher Katalysator-einwaage ist auf die unterschiedlichen Betriebstemperaturen der Reaktoren während der kinetischen Messungen zurückzuführen.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass alle Reaktoren, die mit mehr als 75 mg Katalysator beladen waren und bei  $230^\circ\text{C}$  betrieben wurden, das Desaktivierungskriterium nicht erfüllen. Hingegen ist die Umsatzabnahme der Reaktoren, die während der kinetischen Messungen bei  $210^\circ\text{C}$  und  $220^\circ\text{C}$  betrieben wurden, unter den gleichen Bedingungen deutlich moderater. Diese ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Umsatzabnahme steht im Einklang mit einem auf Sintervorgängen basierenden Desaktivierungsmechanismus [75, 80]. Darüber hinaus deutet die mit steigender Bettlänge zunehmende Umsatzabnahme darauf hin, dass ein in der Reaktion gebildetes Produkt desaktivierend wirkt. In der Abbildung 4.25 sind zur Orientierung die simulierten Konzentrationsprofile entlang des Katalysatorbettes, die sich ausgehend von Synthesegas SYN 5 bei  $230^\circ\text{C}$ , 60 barg und einem Volumenstrom



von  $9 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$  einstellen, dargestellt. Im Bereich der betrachteten Bettlängen steigt der Molenbruch von  $\text{H}_2\text{O}$  von etwa 0.01 auf etwa 0.03 an. Unter den gleichen Bedingungen fällt der Molenbruch von  $\text{CO}_2$  von etwa 0.24 auf etwa 0.228 ab. In der Literatur wird eine desaktivierende Wirkung von Wasser diskutiert. Es wird angenommen, dass das  $\text{H}_2\text{O}$  die Matrix des Katalysators zerstört und somit eine beschleunigte Sinterung der Kupferoberfläche hervorruft [76]. Diese Argumentation wird durch die experimentellen Befunde dieser Arbeit gestützt. Bei einer direkt desaktivierenden Wirkung des  $\text{CO}_2$  wäre von einer über die gesamte Bettlänge gleichmäßig verteilten Umsatzabnahme auszugehen.



**Abbildung 4.25:** Verlauf von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und der Umsatzabnahme entlang der Katalysatorschüttung (SYN 5,  $230^\circ\text{C}$ , 60 barg,  $9 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ h}^{-1}$ )

### 4.3 Intrapartikuläre Transportvorgänge und Formkörpermodellierung

Im Abschnitt 4.3.1 wird, ausgehend von einem Kontinuumsansatz bei der Beschreibung des porösen Mediums, auf die Stoffmengenbilanz des Katalysators eingegangen. Die Stofftransportvorgänge im Porengefüge werden durch das *Dusty-Gas-Modell* (DGM) beschrieben. Die Modellauswahl wird begründet und die Besonderheiten bei der Implementierung der Modellgleichungen werden erläutert. Abschließend wird der Wert, der mittels einer Parameteranpassung bestimmten Tortuosität, angegeben.

Im Abschnitt 4.3.2 wird auf die Wärmebilanz des Katalysatorformkörpers und die ihr zugrunde liegenden Annahmen eingegangen sowie der Wert der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Katalysators abgeschätzt.

Im Abschnitt 4.3.3 werden die Stoff- und Wärmebilanz im Modell eines sphärischen Katalysatorformkörpers zusammengeführt. Das entwickelte Formkörpermodell wird in die Bilanzgleichungen eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors eingebunden, so dass die im Kreislaufreaktor durchgeführten Experimente (vgl. Abschnitt 3.3) mit diesem Reaktormodell ausgewertet werden können. Der Einfluss der Stoff- und Wärmetransportvorgänge im Katalysator wird in diesem Zusammenhang diskutiert.

#### 4.3.1 Stofftransport

##### Beschreibung des porösen Mediums

Für die Beschreibung des Katalysatorformkörpers wird ein Kontinuumsansatz verwendet. Die Grundlagen der modellhaften Beschreibung von porösen Materialien mittels einer Kontinuumsvorstellung sowie die Abgrenzung gegenüber Porennetzwerkmodellen wird im Abschnitt 2.3.3 erläutert. Nur im Rahmen von Porennetzwerkmodellen kann ein Einfluss des Verzweigungsgrades [110, 64] sowie der Anordnung von Mikro- und Makroporen zueinander [89] erfasst werden. Die explizite Berücksichtigung des Verzweigungsgrades ist dann erforderlich, wenn sich dieser Verzweigungsgrad im Verlauf der Reaktion verändert. Eine der häufigsten Ursachen einer Veränderung des Verzweigungsgrades ist die Blockade von Poren durch Produktablagerung (z.B. Verkokung) [110]. Ein Einfluss solcher Vorgänge kann für die Methanolsynthese ausgeschlossen werden [47]. Die Anwendung eines Kontinuumsansatzes ist daher gerechtfertigt. Als Bilanzraum wird dabei der Katalysatorformkörper in seinen geometrischen Abmessungen verwendet. Die Bilanzierung erfolgt mit Hilfe des Konzeptes der molaren Stoffmengenstromdichte  $N_i$  gemäß der Gleichung Gl. 2.27, die für den stationären Fall die folgende Form annimmt:

$$\nabla N_i = \sum_j v_{ij} r_j \rho_{\text{kat}} \quad (4.39)$$

**Bilanzraum: sphärisches Formkörpermodell**

Die geometrischen Abmessungen der eingesetzten Katalysatorformkörper werden in Abschnitt 3.1 beschrieben. Für die Bilanzierung des Formkörpers wird auf eine Approximation des realen Formkörpers durch einen geeigneten idealen Formkörper zurückgegriffen. Weitere Möglichkeiten für die Beschreibung des Bilanzraumes werden in Abschnitt 2.3.1 erläutert. Auf Grund des geringen Verhältnisses der Höhe zum Durchmesser der eingesetzten Formkörper ist ein Zylinder als idealer Formkörper ungeeignet, obgleich dies der realen Geometrie des Formkörpers am ehesten entspricht. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei der Bilanzierung eines Katalysatorformkörpers in Zylinderkoordinaten der Stoffmengenstrom in axialer Richtung vernachlässigt wird. Diese für eine eindimensionale Bilanzgleichung notwendige Vereinfachung ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Höhe des Formkörpers deutlich größer ist als sein Durchmesser. Für die Bilanzierung des Formkörpers wird daher auf die Näherung durch eine Kugelgeometrie (sphärisches Modell) zurückgegriffen. Der charakteristische Durchmesser  $d_{\text{kat}}$ , der den kürzesten Diffusionsweg im Katalysator beschreibt, berechnet sich dabei gemäß Gleichung Gl. 2.29 [27, 109]:

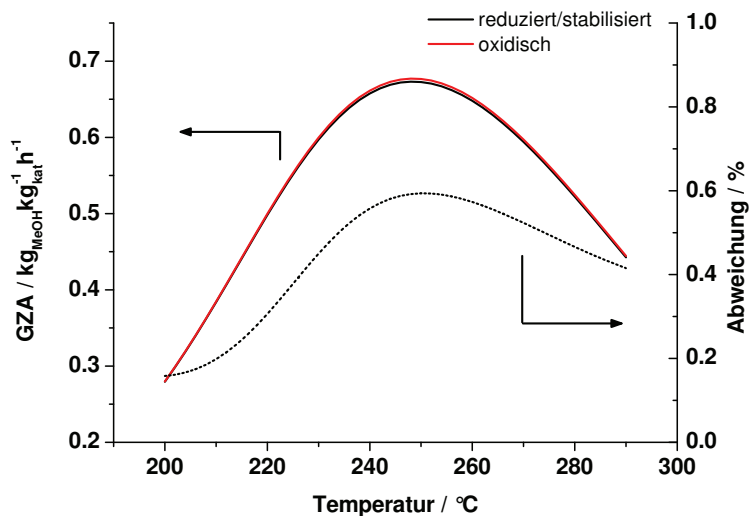
$$d_{\text{kat}} = 2r_{\text{kat}} = 6 \frac{V_{\text{kat}}}{O_{\text{kat}}}$$

Da bei der verwendeten Definition des charakteristischen Durchmessers das Volumen, die Masse und die äußere Oberfläche bei der Übertragung des realen Formkörpers auf das idealisierte, sphärische Modell nicht konstant bleiben, muss die Erhaltung dieser Größen auf der Ebene des Reaktormodells sichergestellt werden. Auf die Details bei der Implementierung der Erhaltung dieser Größen wird im Abschnitt 4.3.3 eingegangen.

**Bilanzraum: Format des oxidischen oder reduziert/stabilisierten Formkörpers**

Die Reduktion des oxidischen Katalysators ist mit einer Veränderung des Formkörperformates, dessen experimentelle Untersuchung im Abschnitt 3.1 beschrieben wird, verbunden. Ausgehend von den 6.0 x 4.0 mm Tabletten wurde eine Abnahme des charakteristischen Durchmessers von etwa 4.5% festgestellt. Die Katalysatordichte  $\rho_{\text{kat}}$  im reduziert/stabilisierten Zustand stimmt weitestgehend mit der Dichte im oxidischen Zustand überein, da die Volumenabnahme durch die Massenabnahme kompensiert wird. Bei der Formulierung der Bilanzgleichungen auf Basis der Abmessungen des reduziert/stabilisierten Formkörpers ist auch das kinetische Modell auf die Masse des reduziert/stabilisierten Katalysators zu beziehen. Zu diesem Zweck wird die Mikrokinetik mit dem Quotienten aus der Katalysatormasse im oxidischen und im reduziert/stabilisierten Zustand multipliziert. Dies ist notwendig, da sich die Mikrokinetik in ihrer ursprünglichen Form auf die Katalysatoreinwaage im oxidischen Zustand bezieht. Um zu beurteilen, ob eine Abnahme des charakteristischen Durchmessers von 4.5% einen signifikanten Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysatorformkörpers hat, wurden exemplarisch zwei Szenarien rechnerisch gegenübergestellt. Im ersten Szenario wurden bei der Simulation die Eigenschaften des Formkörpers im oxidischen Zustand

verwendet (vgl. Tabelle 3.1-3.2), im zweiten Szenario wurden die Eigenschaften des Formkörpers im reduziert/stabilisierten Zustand benutzt. Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen sind in der Abbildung 4.26 dargestellt. Es ist dabei zu erkennen, dass sich die Ergebnisse beider Simulationen nicht stark voneinander unterscheiden. Die prozentuale Abweichung der GZA zwischen beiden Simulationen liegt zwischen 0.15 und 0.55%. Die Abweichung durchläuft ein Maximum im Bereich um 245°C und fällt somit mit dem Maximum der GZA zusammen. Bei der Simulation, ausgehend von den Eigenschaften des oxidischen Katalysators, wird eine GZA berechnet, die minimal größer ist als jene ausgehend von den Eigenschaften des reduziert/stabilisierten Katalysators. Da unabhängig von den Betriebsbedingungen die maximale Abweichung der GZA deutlich kleiner als ein Prozent ist, wird im Folgenden der Einfluss der reduktionsbedingten Abnahme des charakteristischen Durchmessers auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit als vernachlässigbar betrachtet. Das Formkörpermodell wird auf den Katalysator in seiner oxidischen Form bezogen.

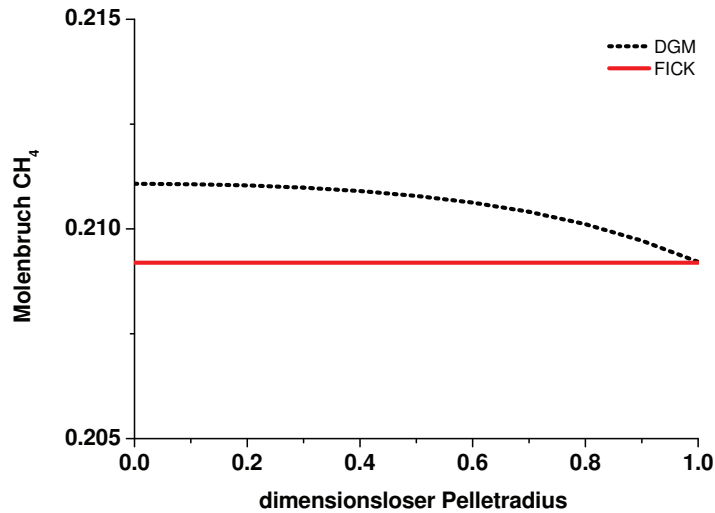


**Abbildung 4.26:** Vergleich der Simulationsergebnisse für die GZA im Kreislaufreaktor (SYN 1, Format A, 60 barg,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

### Verwendetes Stofftransportkonzept

Für die Beschreibung des Stofftransports im Porengefüge des Katalysators wird das *Dusty-Gas-Modell* angewendet. Auf die Entwicklung und die physiko-chemischen Grundlagen des Modells sowie die Abgrenzung zum weit verbreiteten *Fick'schen* Modellansatz wird im Abschnitt 2.3.2 eingegangen. Ein konkretes Beispiel für die Unterschiede zwischen dem *Fick'schen* Modellansatz und dem *Dusty-Gas-Modell* bei der Modellierung von Katalysatorformkörpern stellt das Verhalten von Inertkomponenten, die im Reaktionsgemisch enthalten sind, dar. Der durch das *Fick'sche* Modell

vorhergesagte Konzentrationsverlauf der Inertkomponenten entlang der Achse des Katalysatorformkörpers unterscheidet sich qualitativ von dem durch das *Dusty-Gas-Modell* vorhergesagten Konzentrationsverlauf. Da für die Inertkomponenten der Quellen- und Senkenterm in Gleichung Gl. 4.39 gleich null ist ( $\nabla N_i = 0$ ), wird unter Anwendung des *Fick'schen* Gesetzes nach Gleichung Gl. 2.33 eine konstante Konzentration der Inertkomponenten entlang der Achse des Formkörpers berechnet.



**Abbildung 4.27:** Vergleich der Konzentrationsprofile der Inertkomponente CH<sub>4</sub> (SYN 1, Format A, 245°C, 60 barg,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Exemplarisch wird dieses Verhalten in der Abbildung 4.27, in der die Konzentrationsprofile der Inertkomponente CH<sub>4</sub>, ausgehend von Simulationsrechnungen für die Methanolsynthese dargestellt sind, wiedergegeben.

In der Literatur beschriebene experimentelle Untersuchungen nicht-volumenkonstanter Reaktionen in einem Einzelpellet-Diffusionsreaktor belegen, dass die Konzentration von Inertkomponenten im Katalysatorzentrum unter diesen Bedingungen erhöht ist [5]. Nur durch die Beeinflussung der Diffusionsströme der verschiedenen Komponenten untereinander sowie die Berücksichtigung des konvektiven Stofftransportes im Rahmen des DGM kann dieses experimentell beobachtete Verhalten beschrieben werden.

Die im Abschnitt 2.3.2 in den Gleichungen 2.46-2.47 vorgestellte und in der Literatur weit verbreitete Form des DGM geht von der Betrachtung der Gesamtstoffmengenstromdichte  $N_i$  aus. Im Gegensatz dazu wird bei der Implementierung des DGM im Rahmen dieser Arbeit eine Modellformulierung gewählt, bei der zwischen diffusiven Stoffmengenstromdichte  $J_i^D$  und konvektiven Stoffmengenstromdichten  $J^V$  unterschieden wird [72, 137]. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Formkörpermodell später in bereits bestehende Reaktormodelle aus der *gPROMS FBCR-Library* integriert werden soll,

in denen ebenfalls zwischen diffusiven Stofftransport ( $J_i^D$ ) und konvektiven Stofftransport ( $J^V$ ) unterschieden wird (vgl. Abschnitt 4.4). Daher wurde auch für die Formulierung des DGM die diffusive Stoffmengenstromdichte zu Grunde gelegt:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \zeta} = \underbrace{\sum_j \frac{y_i J_i^D - y_j J_j^D}{D_{ij}^{\text{eff}} c}}_{(1)} - \underbrace{\frac{J_i^D}{D_{iK}^{\text{eff}} c}}_{(B)} - \underbrace{\frac{y_i}{p} \frac{\partial p}{\partial \zeta}}_{(2)} \quad (4.40)$$

Der Term (1) beschreibt den Stofftransport durch Diffusion und der Term (2) den Stofftransport durch Konvektion. Die *Stefan-Maxwell*-Gleichung wird mit (A) bezeichnet und der Term für die *Knudsen*-Diffusion mit (B). Die Impulsbilanz zur Beschreibung des Druckverlusts im Formkörper nimmt die folgende Form an:

$$-\frac{\partial p}{\partial \zeta} = \frac{\mu}{B_o} \frac{J^V}{c} \quad (4.41)$$

Ist wie im Fall der Methanolsynthese der Druckverlust  $\Delta p$  entlang der Formkörperkoordinate  $\zeta$  klein im Verhältnis zum Reaktionsdruck  $p$  ( $\frac{\Delta p}{p} \ll 1\%$ ), dann kann der Einfluss der Druckänderung auf die thermodynamischen Eigenschaften (Gasviskosität, Diffusionskoeffizienten, Fugazitätskoeffizienten usw.) und die Reaktionskinetik vernachlässigt werden. Dies bedeutet, dass im Differentialquotienten  $\frac{\partial p}{\partial \zeta}$  der Druck  $p$  durch die Druckdifferenz  $\Delta p$  ersetzt wird. Hierdurch wird erreicht, dass der Druckgradient als Triebkraft für den Stofftransport erhalten bleibt, jedoch wird für die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften sowie die Reaktionskinetik näherungsweise von einem konstanten Druck im gesamten Formkörper ausgegangen. Die Komplexität des simultan zu lösenden Gleichungssystems wird dadurch deutlich reduziert.

### Abschätzung der Stofftransportparameter

Um die Stoffmengenbilanz Gl. 4.39 unter Anwendung des *Dusty-Gas-Modells* (Gl. 4.40-4.41) lösen zu können, müssen außer der Reaktionskinetik die Stofftransportparameter bekannt sein. Einige dieser Parameter können direkt aus den Daten der physikalischen Charakterisierung des Katalysators abgeleitet werden. Die Tortuosität, als Verhältnis des minimalen zum effektiven Diffusionsweg, kann nicht direkt durch eine physikalische Charakterisierung des Katalysators bestimmt werden.

Die in der Literatur beschriebenen Ansätze zur Bestimmung der Tortuosität können in die drei Gruppen A, B und C eingeteilt werden. In der Gruppe A lassen sich die Ansätze, in denen die Tortuosität durch die Auswertung von Stofftransportmessungen bestimmt wird (z.B. stationäre und instationäre *Wicke-Kallenbach*-Experimente), zusammenfassen [134, 17]. In dieser Gruppe wird die Tortuosität als Anpassungsgröße zur Beschreibung des Stofftransportes betrachtet.

Hiervon grenzt sich die Gruppe B, in der die Tortuosität aus der geometrischen Anordnung der Poren zueinander berechnet wird, ab [31]. Diese Methode ist nur für einfache, geometrisch eindeutig definierte Strukturen anwendbar. Nach dieser Methode wurde für zufällig angeordnete, zylindrische

Poren mit einem konstanten Querschnitt entlang der Porenachse eine Tortuosität von drei bestimmt [9].

Bei den Methoden der Gruppe C wird die Tortuosität ausgehend von moleküldynamischen Methoden berechnet [2]. Voraussetzung für die Anwendung solcher Methoden ist eine detaillierte Rekonstruktion des porösen Mediums. Die Berechnung effektiver Diffusionskoeffizienten erfolgt mittels *Monte-Carlo-Simulationen*. Durch den Vergleich der effektiven Diffusionskoeffizienten des porösen Mediums mit den effektiven Diffusionskoeffizienten einer dem porösen Medium äquivalenten zylindrischen Pore lässt sich die Tortuosität bestimmen [153].

In der vorliegenden Arbeit wird die Tortuosität aus reaktionstechnischen Messungen an Katalysatorformkörpern im Kreislaufreaktor abgeschätzt. Auf die experimentelle Durchführung dieser Versuche wird im Abschnitt 3.3 eingegangen. Die Versuche wurden zum Teil in einem Reaktionsregime, für das eine Limitierung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit durch intrapartikuläre Stofftransportvorgänge experimentell nachgewiesen wurde, durchgeführt. Für die Auswertung wird die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Methode angewendet. Die zugrunde liegende Idee besteht darin, die im Kreislaufreaktor durchgeführten Experimente mit Hilfe der Bilanzgleichungen eines einzelnen Formkörpers zu beschreiben. Es ist somit möglich, simultan die Parameter des mikrokinetischen Modells und die den Stofftransport charakterisierende Tortuosität zu bestimmen. Eine ausführliche Beschreibung der Modellgleichungen, die für die Auswertung der Experimente entwickelt wurde, erfolgt in Abschnitt 4.3.3. Der Wert der Tortuosität wurde mittels einer Parameteranpassung zu  $2.99 \pm 0.05$  bestimmt. Bei bekannter Tortuosität erfolgt die Berechnung der Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}^{\text{eff}}$  und  $D_{iK}^{\text{eff}}$  nach Gleichung 2.35 beziehungsweise Gl. 2.37 und die Berechnung der Permeabilität  $B_o$  nach Gleichung 2.43. Auf das Ausmaß der Stofftransportlimitierung und die sich im Katalysatorformkörper einstellenden Konzentrationsgradienten wird in Abschnitt 4.3.3 eingegangen.

### 4.3.2 Wärmetransport

#### Verwendetes Wärmetransportkonzept

Ausgehend von einem Kontinuumsansatz bei der Beschreibung des Katalysatorformkörpers lässt sich in Analogie zur Stoffmengenbilanz Gl. 2.27 unter Verwendung des Konzeptes der molaren Stoffmengenstromdichte  $N_i$  eine allgemeine Wärmebilanz entwickeln [109]:

$$\underbrace{\frac{\partial e}{\partial t}}_{(1)} = \underbrace{\nabla \lambda \nabla T}_{(2)} - \underbrace{\sum_i \left[ \overbrace{(\nabla N_i) \bar{H}_i}^{(A)} + \overbrace{N_i (\nabla \bar{H}_i)}^{(B)} \right]}_{(3)} \quad (4.42)$$

In Gleichung 4.42 steht  $\bar{H}_i$  für die partielle molare Enthalpie der Komponente  $i$  und  $e$  für den volumenbezogenen Energieinhalt. Der Term (1) beschreibt die Wärmeakkumulation im betrachteten Volumenelement. Der Term (2) beschreibt den Wärmetransport durch Konduktionsvorgänge. Es ist dabei zum einen die Wärmeleitung in der Feststoffphase und zum anderen die Wärmeleitung in

den mit Gas gefüllten Poren des Katalysators zu berücksichtigen. Der Term (3) beschreibt den mit dem Stofftransport  $N_i$  verknüpften Wärmetransport im Porengefüge des Katalysators. Im Folgenden werden die Annahmen erläutert, die für die Terme (1)-(3) getroffen werden, um Gleichung 4.42 in eine vereinfachte Wärmebilanz zu überführen:

1. Es ist üblich, für die Beschreibung des Terms (1) den Beitrag der Gasphase in den Poren des Katalysators zu vernachlässigen, so dass  $e$  durch  $\rho_{\text{kat}} c_{p_{\text{kat}}} T$  ersetzt werden kann. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, da gilt:  $\rho_{\text{kat}} c_{p_{\text{kat}}} \gg \rho c_p$ . Im Fall einer stationären Bilanz entfällt der gesamte Akkumulationsterm  $\frac{\partial e}{\partial t} = 0$ .
2. Für die Modellierung der Konduktionsvorgänge im Katalysatorformkörper wird davon ausgegangen, dass sich der Term (2) mit Hilfe des Konzeptes der effektiven Wärmeleitfähigkeit beschreiben lässt [151]. Für eine detaillierte Modellierung der Wärmeleitung in einem mit Gas gefüllten porösen Medium wäre eine separate Beschreibung der Konduktionsvorgänge in der Feststoff- und der Gasphase erforderlich. Ein Wärmeaustausch zwischen beiden Phasen ist dabei zu berücksichtigen [4]. Beim Konzept der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die Wärmeleitung des gasgefüllten, porösen Mediums durch eine einheitliche Wärmeleitfähigkeit beschrieben werden kann. Der Wert dieser effektiven Leitfähigkeit ist von der Gasphasenzusammensetzung, der Porosität und dem geometrischen Aufbau der Porenstruktur des Katalysators abhängig [147, 148]. Wird näherungsweise davon ausgegangen, dass die effektive Leitfähigkeit von der Änderung der Temperatur und der Gasphasenzusammensetzung im Formkörper unberührt bleibt, so vereinfacht sich der Term  $\nabla \lambda \nabla T$  zu  $\lambda^{\text{eff}} \nabla^2 T$ .
3. Für die Modellierung des stoffgebundenen Wärmetransportes wird von idealem Verhalten der Gasphase ausgegangen. Dies bedeutet, dass das Realgasverhalten bei der Berechnung der Enthalpie der Gasphase vernachlässigt wird. Daher können im Term (3) die partiellen molaren Enthalpien  $\bar{H}_i$  der Komponenten  $i$  durch die molaren Enthalpien  $H_i$  der Reinstoffe  $i$  ersetzt werden [127]. Wird darüber hinaus von einer nur geringen Änderung der Temperatur innerhalb des Katalysatorformkörpers ausgegangen und der Einfluss dieser Änderung auf die molare Enthalpie der Reinstoffe vernachlässigt, so ergibt sich der Term (3B) zu null ( $\nabla H_i = 0$ ). Wird im Term (3A)  $\nabla N_i$  durch  $\sum v_{ij} r_j \rho_{\text{kat}}$  ersetzt (vgl. Gl. 2.27), so ergibt sich unter Berücksichtigung der Definition der molaren Reaktionsenthalpie ( $\Delta H_{R_j} = \sum_i v_{ij} H_i$ ) der Term (3A) zu  $\sum_j \Delta H_{R_j} r_j \rho_{\text{kat}}$ .

Ausgehend von den hier erläuterten Annahmen lässt sich für den stationären Zustand die Wärmebilanz eines Katalysatorformkörpers mit Hilfe des Konzeptes der effektiven Wärmeleitfähigkeit formulieren:

$$\lambda^{\text{eff}} \nabla^2 T = \sum_j \Delta H_{R_j} r_j \rho_{\text{kat}} \quad (4.43)$$



### Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Um die Wärmebilanz (Gl. 4.43) lösen zu können, muss der Wert der effektiven Wärmeleitfähigkeit bekannt sein. Dieser Wert lässt sich auf der Basis der Ergebnisse der thermischen Charakterisierung des Katalysators (vgl. Abschnitt 3.1.3) abschätzen. Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Katalysators kann aus der mittels Laser-Flash-Messung bestimmten effektiven Temperaturleitfähigkeit  $a^{\text{eff}}$ , der mittels TDDK-Messung bestimmten spezifischen Wärmekapazität  $c_{p_{\text{kat}}}$  und der Katalysatordichte  $\rho_{\text{kat}}$  berechnet werden.

$$\lambda^{\text{eff}} = a^{\text{eff}} \cdot c_{p_{\text{kat}}} \cdot \rho_{\text{kat}} \quad (4.44)$$

Die Dichte der reduziert/stabilisierten Katalysatorproben, an denen diese Messungen durchgeführt wurden, betrug  $1914 \text{ kg m}^{-3}$ . Die Dichte wurde aus der Probengeometrie und der -masse bestimmt. Die Katalysatorporosität wurde mittels Quecksilberporosimetrie zu 0.60 bestimmt [143]. Die Messung der Temperaturleitfähigkeit des Katalysators wurde im Vakuum durchgeführt und unter einer Heliumatmosphäre bei einem Druck von 1 bara wiederholt. Im Vakuum wird der Beitrag der Feststoffphase des Katalysators zur effektiven Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Hieraus lässt sich eine untere Grenze für den Wert der Wärmeleitfähigkeit unter Reaktionsbedingungen abschätzen. Aus der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Katalysators unter einer Heliumatmosphäre lässt sich der Einfluss der Gasphase ableiten. Helium wurde für die Messungen gewählt, da es sich durch eine dem Wasserstoff vergleichbar hohe Wärmeleitfähigkeit auszeichnet. Wasserstoff liegt unter den typischen Reaktionsbedingungen als Überschuskomponente ( $y_{\text{H}_2} > 0.6$ ) vor. Die nach Gleichung 4.44 aus den experimentellen Ergebnissen berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeiten sind in Tabelle 4.13 aufgeführt.

**Tabelle 4.13:** Effektive Wärmeleitfähigkeit des reduziert/stabilisierten Katalysators im Vakuum und unter Heliumatmosphäre

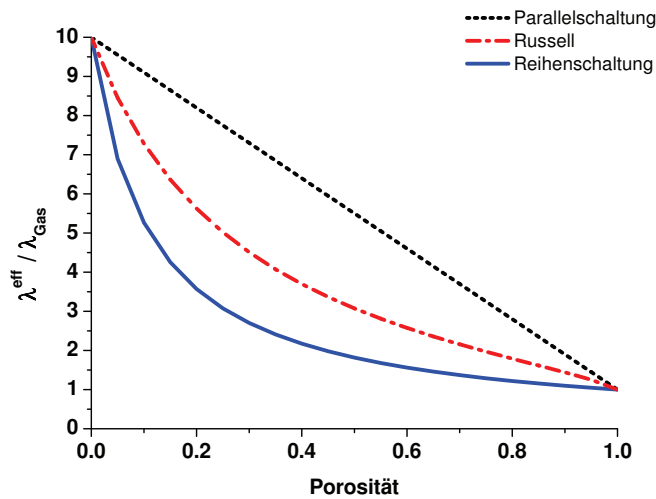
Temperatur	$\lambda_{\text{Vak}}^{\text{eff}}$	$\lambda_{\text{He}}^{\text{eff}}$
°C	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
200	0.214	0.254
300	0.227	0.259

Die direkte Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei erhöhtem Druck oder in Anwesenheit reaktionsfähiger Gase war in der verwendeten Laser-Flash-Apparatur nicht möglich. Soll der Einfluss dieser Größen abgeschätzt werden, muss auf Modellgleichungen zurückgegriffen werden. Die in der Literatur beschriebenen Modelle lassen sich in die zwei Kategorien A und B einteilen.

In der Kategorie A können die Modelle, in denen beide Phasen des porösen Mediums durch eine Kombination von Reihen- und Parallelwiderständen beschrieben werden [151, 39, 147], zusammengefasst werden. Für die Parametrisierung dieser Modelle wird ausschließlich die Kenntnis der Porosität sowie der Wärmeleitfähigkeit der Feststoff- und Gasphase vorausgesetzt. Exemplarisch ist der Verlauf der effektiven Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Porosität, für ausgewählte Modellgleichungen in der

Abbildung 4.28 dargestellt. Neben den beiden Grenzfällen einer parallelen beziehungsweise in Reihe geschalteten Anordnung beider Phasen ist in der Abbildung auch der nach der Gleichung von *Russell* (Gl. 4.45) berechnete Quotient aus der effektiven Wärmeleitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit der Gasphase dargestellt. Die Anwendung dieser Gleichung wird in der Literatur empfohlen [151]. Für die in der Abbildung dargestellten Berechnungen wurde davon ausgegangen, dass die Feststoffphase im Vergleich zur Gasphase eine zehnfach höhere Leitfähigkeit aufweist. Je dichter die Werte der Wärmeleitfähigkeit der Feststoff- und der Gasphase zusammen liegen, desto weniger unterschieden sich die durch die unterschiedlichen Modelle vorhergesagten effektiven Wärmeleitfähigkeiten.

$$\frac{\lambda^{\text{eff}}}{\lambda_{\text{Gas}}} = \frac{\frac{\lambda_{\text{Festst.}}}{\lambda_{\text{Gas}}} (1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} + 1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}}}{\frac{\lambda_{\text{Festst.}}}{\lambda_{\text{Gas}}} ((1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} - (1 - \varepsilon)) - (1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} + (1 - \varepsilon) + 1} \quad (4.45)$$



**Abbildung 4.28:** Quotient aus effektiver Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^{\text{eff}}$  und Wärmeleitfähigkeit der Gasphase  $\lambda_{\text{Gas}}$  als Funktion der Katalysatorporosität  $\varepsilon$  [151]

Ausgehend von den experimentell unter einer Heliumatmosphäre ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten wurde mit der Gleichung 4.45 die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes im Temperaturbereich von 200 bis 300°C zu  $0.33 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  abgeschätzt. Durch erneute Anwendung der Gleichung 4.45 wurde aus der mittleren Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes und der Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff die effektive Wärmeleitfähigkeit unter einer 100 bara Wasserstoffatmosphäre zu etwa  $0.29 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zu berechnet. Die für die Berechnungen verwendeten Wärmeleitfähigkeiten von Helium und Wasserstoff sind im Anhang A.1 tabelliert. Die effektive Wärmeleitfähigkeit unter einer Wasserstoffatmosphäre wird als oberer Grenzwert für die effektive Wärmeleitfähigkeit des Katalysators unter Reaktionsbedingungen betrachtet. In der Literatur lassen sich nur wenige Vergleichswerte finden. Von *Graaf et al.* wurde für die effektive Wärmeleitfähigkeit eines kupferbasierten Methanolsynthesekatalysators ein Wert von  $0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  angegeben [41].

In der Kategorie B lassen sich die Modelle, in denen explizit auf die Struktur des Festkörpers und die daraus resultierende Wechselwirkung zwischen Feststoff- und Gasphase eingegangen wird,

zusammenfassen. Diese Modelle wurden für die Beschreibung von porösen Materialien, die aus sphärischen Primärpartikeln aufgebaut sind, entwickelt [4, 128]. Solche Materialien können zum Beispiel durch Sol-Gel-Techniken hergestellt werden. Die Kontaktfläche zwischen zwei benachbarten Primärpartikeln, die im Grenzfall punktförmig ist, hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit. Im Bereich der Kontaktstelle zwischen den Primärpartikeln kann es zu einem erhöhten Wärmestrom in der Gasphase kommen. Ein Modell zur Beschreibung dieses Effektes wird von *Swimm et al.* vorgestellt [128]. Zur Parametrisierung dieser Modelle ist neben der Porosität und der Wärmeleitfähigkeit der Feststoffphase auch die Kenntnis der Porenradialverteilung erforderlich. Die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase im Porengefüge des Katalysators wird über eine von der *Knudsenzahl* abhängige Funktion der Wärmeleitfähigkeit der Gasphase beschrieben. Modelle aus der Kategorie B sind in der Lage, die Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit vom Gesamtdruck in der Gasphase zu beschreiben. Dieser, insbesondere bei niedrigen Gesamtdrücken dominierende Effekt, wird mit den Modellbeschreibungen aus der Kategorie A nicht erfasst. Wird das von *Swimm et al.* vorstellte Modell zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der experimentell untersuchten reduziert/stabilisierten Proben verwendet, so wird die effektive Wärmeleitfähigkeit in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100 bara zu etwa  $3.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  abgeschätzt [143]. Da die dem Modell zugrunde liegenden Annahmen zum geometrischen Aufbau des Katalysators voraussichtlich nicht erfüllt sind, wird die Druckabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit nach diesem Modell überschätzt. Dies führt zu einem sehr hohen Wert der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei der Übertragung der Ergebnisse von einer 1 bara Helium- auf eine 100 bara Wasserstoffatmosphäre.

Der Vergleich der nach dem Modell von *Russell* beziehungsweise dem Modell von *Swimm et al.* berechneten Werte für die effektive Wärmeleitfähigkeit des Katalysators unter Reaktionsbedingungen zeigt die generelle Unsicherheit bei der Anwendung solcher Modellgleichungen. Die Abschätzung mit Hilfe des Modells von *Russell* führt zu Ergebnissen, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die in der Literatur angegebenen Werte [41]. Der Wert der effektiven Wärmeleitfähigkeit des eingesetzten Methanolsynthesekatalysators im Temperaturintervall von 200 bis  $300^\circ\text{C}$  wird somit zu  $0.29 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  abgeschätzt. Die Temperaturgradienten, die sich in Folge der Wärmeleitung im Katalysatorformkörper einstellen, werden im Abschnitt 4.3.3 diskutiert.

### 4.3.3 Makrokinetik

#### Verwendetes Reaktormodell

Für die Auswertung der kinetischen Messungen im Kreislaufreaktor wurde ein heterogenes Reaktormodell entwickelt. Die Bilanzierung der Gasphase erfolgt unter der Annahme einer idealen Durchmischung. Alle in den Reaktor zu- und abfließenden Stoffmengenströme  $\dot{n}_i^*$  werden mit der Anzahl der Formkörper in der Katalysatorschüttung  $Z_{\text{kat}}$  normiert, so dass die im Kreislaufreaktor durchgeführten

Experimente mit den Bilanzgleichungen eines einzelnen Katalysatorformkörpers beschrieben werden können.

$$\dot{n}_i^* = \dot{n}_i \cdot Z_{\text{kat}} \quad (4.46)$$

Die Einbindung des reaktionsbedingten Quellen- und Senkenterms in der Gasphasenbilanz kann entweder über das Konzept der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit gemäß der Gleichung 4.47 oder mit Hilfe der über die äußere Oberfläche ausgetauschten Stoffmengenströme gemäß der Gleichung 4.48 realisiert werden. In diesen Gleichungen ist die äußere Oberfläche  $O_{\text{kat}}$  beziehungsweise die Masse  $m_{\text{kat}}$  des realen Katalysators und nicht jene des sphärischen Formkörpermodells einzusetzen. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass bei der Verwendung des charakteristischen Durchmessers  $d_{\text{kat}}$  für das Formkörpermodell (vgl. Gleichung Gl. 2.29) die Masse, das Volumen und die äußere Oberfläche des realen Formkörpers erhalten bleiben.

$$\dot{n}_i - \dot{n}_{i_0} = \eta_i \sum_j \nu_{ij} r_j \Big|_{\zeta=1} \cdot m_{\text{kat}} \quad (4.47)$$

$$\dot{n}_i - \dot{n}_{i_0} = (J_i^D + J^V y_i) \Big|_{\zeta=1} \cdot O_{\text{kat}} \quad (4.48)$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit berechnet sich aus dem komponentenbezogenen Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_i$  und der Reaktionsgeschwindigkeit unter den Bedingungen an der äußeren Katalysatoroberfläche. Der komponentenbezogene Katalysatorwirkungsgrad (vgl. Gl. 4.58) sowie die Stoffmengenstromdichten an der äußeren Katalysatoroberfläche werden auf der Ebene des Formkörpermodells berechnet. Der dimensionslosen Koordinate des Formkörpermodells wird im Zentrum des Formkörpers der Wert null und an der äußeren Oberfläche der Wert eins zugeordnet. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktormodell wird die Gasphasenbilanz nach Gleichung 4.48 implementiert.

Die Volumenkontraktion in der Gasphase G wird über die Gesamtbilanz erfasst:

$$\sum_i y_i^G = 1 \quad (4.49)$$

Für die Koppelung der Gas- und Katalysatorphase werden zunächst allgemeine Randbedingungen für die Gas/Katalysator-Phasengrenzfläche formuliert. Aus diesen Randbedingungen lassen sich die Sonderfälle für vernachlässigbare äußere Stoff- und Wärmetransportlimitierungen, von denen im Fall des Kreislaufreaktors ausgegangen werden kann, ableiten. Formal entspricht dies unendlich großen Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten. Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{\text{kat}}$  und der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_{\text{kat}}$  lassen sich durch geeignete Kriteriengleichungen (vgl. Abschnitt A.5 im Anhang) berechnen. Im vorliegenden Sonderfall ist davon auszugehen, dass die Zusammensetzung  $y_i \Big|_{\zeta=1}$  und die Temperatur  $T \Big|_{\zeta=1}$  an der äußeren Oberfläche des Katalysators der im Kreislaufreaktor gemessenen Zusammensetzung  $y_i^G$  und Temperatur  $T^G$  entsprechen (vgl. Abschnitt 3.3.3). Der diffusive Stofftransport  $J_i^D$  über die Phasengrenzfläche ist durch den Stoffübergangsterm definiert, der sich unter den gegebenen Bedingungen wie folgt vereinfachen lässt:

$$J_i^D \Big|_{\zeta=1} = c \beta_{\text{kat}} (y_i \Big|_{\zeta=1} - y_i^G) \quad (4.50)$$

mit  $\beta_{\text{kat}} \rightarrow \infty : y_i \Big|_{\zeta=1} = y_i^G$

Der Wärmestrom über die Phasengrenzfläche, der proportional zum Temperaturgradienten an der äußeren Katalysatoroberfläche  $\left. \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=1}$  ist, lässt sich durch den Wärmeübergangsterm definieren, der sich unter den gegebenen Bedingungen wie folgt vereinfachen lässt:

$$-\frac{\lambda^{\text{eff}}}{r_{\text{kat}}} \left. \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=1} = \alpha_{\text{kat}} \left( T|_{\zeta=1} - T^{\text{G}} \right) \quad (4.51)$$

mit  $\alpha_{\text{kat}} \rightarrow \infty : T|_{\zeta=1} = T^{\text{G}}$

Der Druck an der äußeren Katalysatoroberfläche  $p|_{\zeta=1}$  entspricht dem Druck in der Gasphase  $p^{\text{G}}$ :

$$p|_{\zeta=1} = p^{\text{G}} \quad (4.52)$$

### Verwendetes Formkörpermodell

Die Bilanzgleichungen für die Katalysatorphase werden im Formkörpermodell abgebildet. Hierfür werden die in den beiden vorangegangenen Abschnitten (vgl. Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2) beschriebenen Aspekte zum Stoff- und Wärmetransport umgesetzt. Bei der Implementierung der Komponentenbilanz im sphärischen Formkörpermodell werden die diffusiven Stoffmengenstromdichten  $J_i^D$  und die konvektive Stoffmengenstromdichte  $J^V$  einzeln betrachtet. Die Reaktion wird über das mikrokinetische Modell, das in Abschnitt 4.2.3 entwickelt wurde, beschrieben. Die Randbedingungen der partiellen Differentialgleichungen werden der Übersichtlichkeit halber ebenfalls vollständig angegeben, obgleich sich die Randbedingungen an der äußeren Katalysatoroberfläche bereits aus dem Reaktormodell ergeben.

Um von der dimensionslosen Formkörperkoordinate  $\zeta$  zur dimensionsbehafteten Formkörperkoordinate zu kommen, ist diese mit dem charakteristischen Radius  $r_{\text{kat}}$  zu multiplizieren:

$$\frac{1}{r_{\text{kat}}} \left( \frac{2}{\zeta} J_i^D + \frac{\partial J_i^D}{\partial \zeta} + \frac{2}{\zeta} J^V y_i + \frac{\partial J^V}{\partial \zeta} y_i + \frac{\partial y_i}{\partial \zeta} J^V \right) = \sum_j v_{ij} r_j \rho_{\text{kat}} \quad (4.53)$$

$$\forall \zeta \in (0, 1) \wedge i = 1 \dots \text{Anzahl der Komponenten}$$

$$\zeta = 1 : y_i = y_i^{\text{G}}$$

$$\zeta = 0 : J_i^D = 0 \wedge J^V = 0$$

Die Volumenkontraktion wird über die Gesamtbilanz erfasst:

$$\sum_i y_i = 1 \quad (4.54)$$

$$\forall \zeta \in (0, 1)$$

Die Stofftransportvorgänge im Porengefüge des Katalysators werden durch das *Dusty-Gas-Modell* beschrieben.

$$\frac{1}{r_{\text{kat}}} \left( \frac{\partial y_i}{\partial \zeta} + \frac{y_i}{p} \frac{\partial \Delta p}{\partial \zeta} \right) = \sum_i \frac{y_i J_i^D - y_j J_j^D}{D_{ij}^{\text{eff}} c} - \frac{J_i^D}{D_{iK}^{\text{eff}} c} \quad (4.55)$$

$$\forall \zeta \in [0, 1] \wedge i = 1 \dots \text{Anzahl der Komponenten}$$

Der Druckverlust  $\Delta p$  entlang der Formkörperkoordinate kann aus der Impulsbilanz berechnet werden. Die dynamische Viskosität  $\mu$  der Gasmischung wird über das Modell von *Pedersen* mit Hilfe des thermodynamischen Programmpakets *Multiflash* berechnet [60].

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{\text{kat}}} \frac{\partial \Delta p}{\partial \zeta} &= -\frac{\mu}{B_o} \frac{J^V}{c} \\ \forall \zeta \in (0, 1] \\ \zeta = 0 : \frac{\partial \Delta p}{\partial \zeta} &= 0 \end{aligned} \quad (4.56)$$

Bei der Energiebilanz wird der Wärmetransport im Porengefüge des Katalysators mit Hilfe des Konzeptes der effektiven Wärmeleitfähigkeit beschrieben. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{R_j}$  als Funktion der Temperatur kann aus den Wärmekapazitäten und Standardbildungsenthalpien der Komponenten berechnet werden (vgl. Anhang A.1).

$$\begin{aligned} \frac{\lambda^{\text{eff}}}{r_{\text{kat}}^2} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial \zeta^2} + \frac{2}{\zeta} \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) &= \sum_j \Delta H_{R_j} r_j \rho_{\text{kat}} \\ \forall \zeta \in (0, 1) \\ \zeta = 1 : T &= T^G \\ \zeta = 0 : \frac{\partial T}{\partial \zeta} &= 0 \end{aligned} \quad (4.57)$$

Abweichend von der klassischen Definition des Katalysatorwirkungsgrades  $\eta_j$  nach Gleichung 2.24, bei welcher sich der Wirkungsgrad auf die Reaktionsgeschwindigkeit jeder einzelnen Reaktion  $r_j$  bezieht, wird ein komponentenbezogener Wirkungsgrad  $\eta_i$  eingeführt. Der komponentenbezogene Wirkungsgrad  $\eta_i$  ist über die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente  $i$  definiert. Die Motivation für die Einführung eines komponentenbezogenen Wirkungsgrades wird im Folgenden kurz erläutert. Da es sich bei den im Rahmen der Methanolsynthese untersuchten Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, können prinzipiell sowohl die Hin- als auch die Rückreaktionen ablaufen. Insbesondere bei der RWGS-Reaktion kann unter typischen Synthesebedingungen entweder die RWGS-Reaktion ( $r_2 > 0$ ) oder die WGS-Reaktion ( $r_2 < 0$ ) ablaufen. Im Abschnitt 4.2.3 wurde gezeigt, dass es zu einem Richtungswechsel der Reaktion  $r_2$  im axialen Verlauf eines Katalysatorbettes kommen kann (vgl. Abbildung 4.19). Das gleiche Verhalten lässt sich auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Formkörperkoordinate innerhalb des Katalysatorformkörpers übertragen. Dies kann dazu führen, dass die effektive, über das Formkörpervolumen gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit ein anderes Vorzeichen hat als die Reaktionsgeschwindigkeit an der äußeren Katalysatoroberfläche. Wird unter diesen Voraussetzungen der Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_j$  nach Gleichung 2.24 berechnet, so ergibt sich ein negativer Wert, der jedoch mit dem zugrunde liegenden Konzept eines Wirkungsgrades unvereinbar ist. Ein ähnliches Verhalten wird in der Literatur für weitere Gleichgewichtsreaktionen wie zum Beispiel für die Dampfreformierung von Methan beschrieben [27]. Durch die Einführung eines komponentenbezogenen Wirkungsgrades kann erreicht werden, dass der Wirkungsgrad nur positive Werte annimmt [41]. Für eine eindeutige Systembeschreibung sind bei der Methanolsynthese, entsprechend der Anzahl der Schlüsselkomponenten, zwei komponentenbezogene Wirkungsgrade ausreichend. Zweckmäßigerweise werden die

beiden Produktkomponenten Methanol und Wasser hierfür ausgewählt. Der komponentenbezogene Wirkungsgrad berechnet sich im Fall des sphärischen Formkörpermodells gemäß der folgenden Gleichung:

$$\eta_i = \frac{3}{r_{\text{kat}}} \frac{(J_i^D + J^V y_i)}{\sum_j V_{ij} r_j \rho_{\text{kat}}} \Bigg|_{\zeta=1} \quad (4.58)$$

### Vergleich mit experimentellen Daten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Versuchsauswertung der im Kreislaufreaktor durchgeführten Experimente (vgl. Abschnitt 3.3) diskutiert. Für die Auswertung der Versuche wurden die in den beiden vorangegangenen Abschnitten entwickelten Modellgleichungen 4.46-4.57 numerisch gelöst und die Tortuosität sowie die Parameter des mikrokinetischen Modells durch die Anpassung der Simulationsergebnisse an die experimentellen Daten bestimmt.

Bedingt durch das Anlagenkonzept des Kreislaufreaktors, welches die Kondensation des Rohmethanols vor der Analyse der Gaszusammensetzung vorsieht (vgl. Abschnitt 3.3), ist für den Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten die Bilanzierung des Kondensators erforderlich. Die hierfür getroffenen Annahmen sowie die verwendeten Modellgleichungen werden im Anhang in Abschnitt A.6 erläutert.

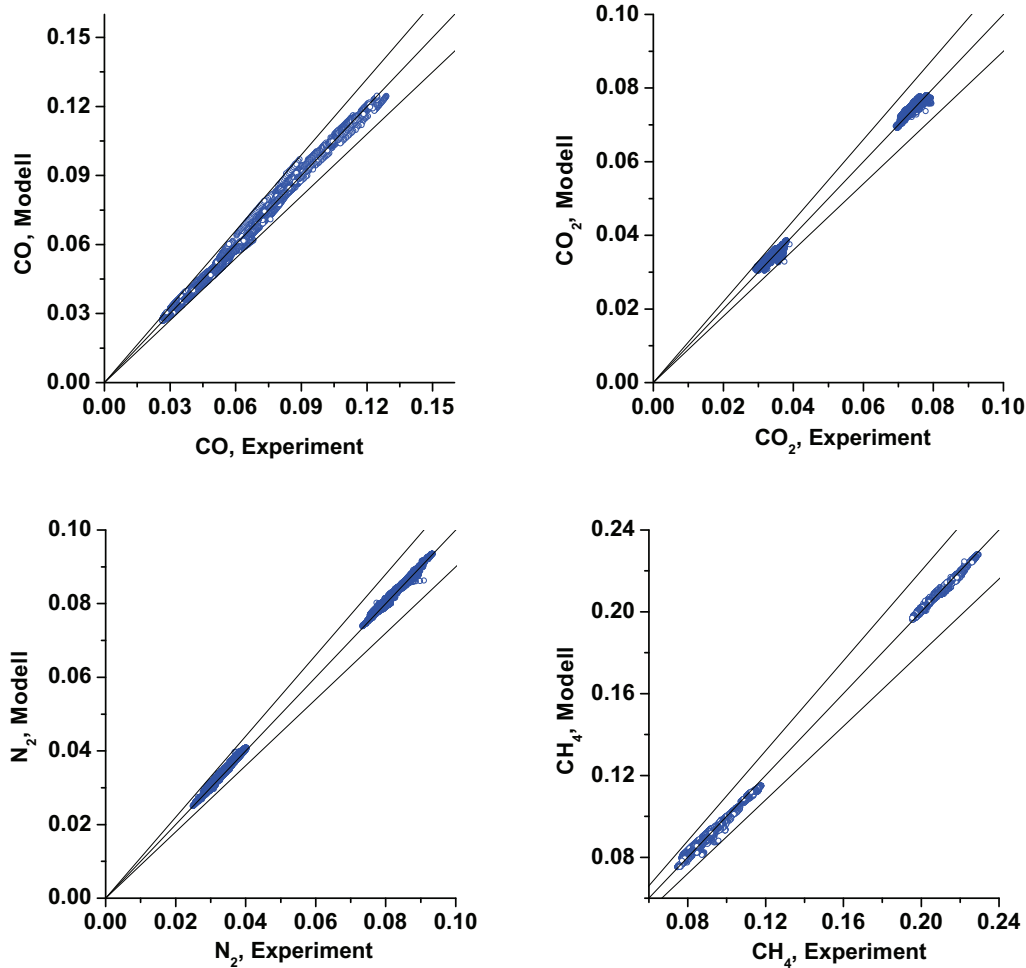
Für die Parameteranpassung wurde die bereits in Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Methodik angewendet. Der Beitrag der Abweichung zwischen den Analysenwerten  $\tilde{z}_{ijk}$  und den Modellantworten  $z_{ijk}(r)$  zum Wert der Zielfunktion  $\Theta$  wird über das Varianzmodell  $\sigma_j^2$  gewichtet. Bei den Experimenten im Kreislaufreaktor können die beiden Schlüsselkomponenten CO und CO<sub>2</sub> sowie die beiden Inertkomponenten N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> gemessen werden. Das Varianzmodell wird in Abschnitt 4.2.3 in Gleichung 4.36 definiert und die verwendeten Varianzmodellparameter sind in der Tabelle 4.14 zusammengestellt. Für alle gemessenen Komponenten wird von einer dem Messwert proportionalen Messunsicherheit ausgegangen.

**Tabelle 4.14:** Parameter des Varianzmodells für die Experimente im Kreislaufreaktor

	$\omega$	$\gamma$
CO	0.03	1
CO <sub>2</sub>	0.07	1
N <sub>2</sub>	0.03	1
CH <sub>4</sub>	0.05	1

Das Ergebnis der Anpassung der Parameter des mikrokinetischen Modells (Modell B') wird im Abschnitt 4.2.3 in den Tabellen 4.11-4.12 und der Wert der Tortuosität in Abschnitt 4.3.1 angegeben. Der durchgeführte  $\chi^2$ -Test zeigt bei einem Wert der gewichteten Restwertabweichung von 8444 zu einem Wert der  $\chi^2$ -Funktion von 37987, dass keine systematische Abweichung zwischen den durch das

Formkörpermodell vorhergesagten und den experimentellen Daten besteht. Dies kommt auch in den Paritätsdiagrammen in der Abbildung 4.29 zum Ausdruck.



**Abbildung 4.29:** Paritätsdiagramm für die Experimente im Kreislaufreaktor (Modell B')

Als Ergänzung zu den Paritätsdiagrammen werden für die in Abschnitt 3.3 diskutierten Experimente die Simulationsergebnisse für den CO<sub>x</sub>-Umsatz beziehungsweise die GZA den experimentellen Daten gegenübergestellt. Bei dem Vergleich zwischen den Simulationsergebnissen und den experimentellen Daten wird deutlich, dass das makrokinetische Reaktionsverhalten in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beschrieben wird. Insbesondere wird an Hand der Verläufe des CO<sub>x</sub>-Umsatzes und der GZA deutlich, dass die Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit vom Reaktionsdruck (vgl. Abbildung 4.30), der Katalysatorbelastung (vgl. Abbildung 4.31) und dem Katalysatorformat (vgl. Abbildung 4.32-4.33) durch das Formkörpermodell gut wiedergegeben werden kann.



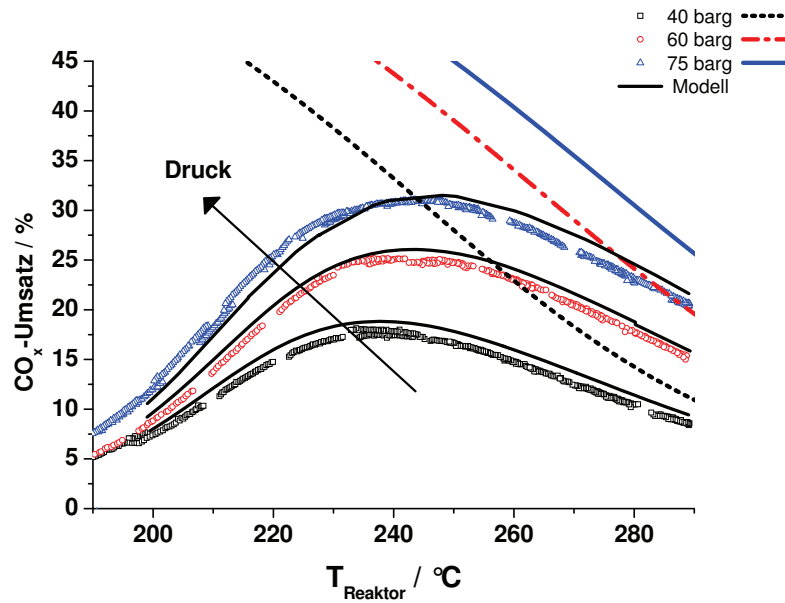


Abbildung 4.30: Einfluss des Drucks auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz  
(SYN 1, Format A,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

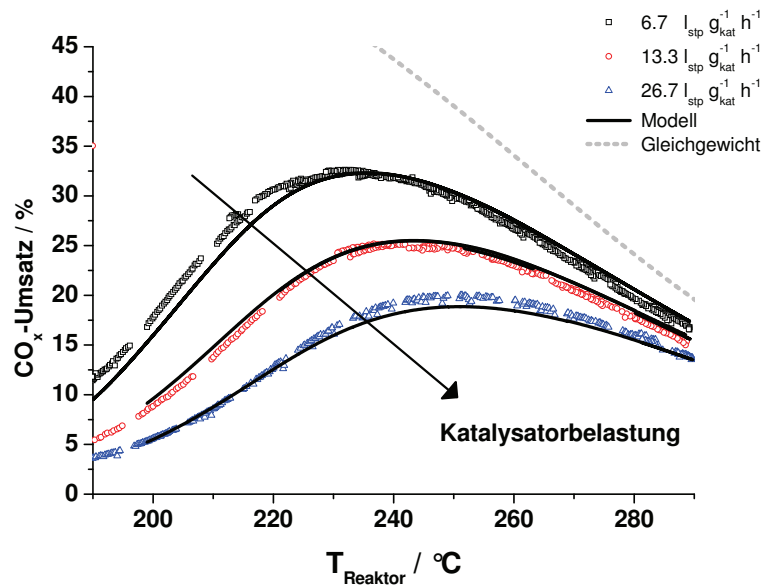


Abbildung 4.31: Einfluss der Katalysatorbelastung auf den  $\text{CO}_x$ -Umsatz  
(SYN 1, Format A, 60 barg)

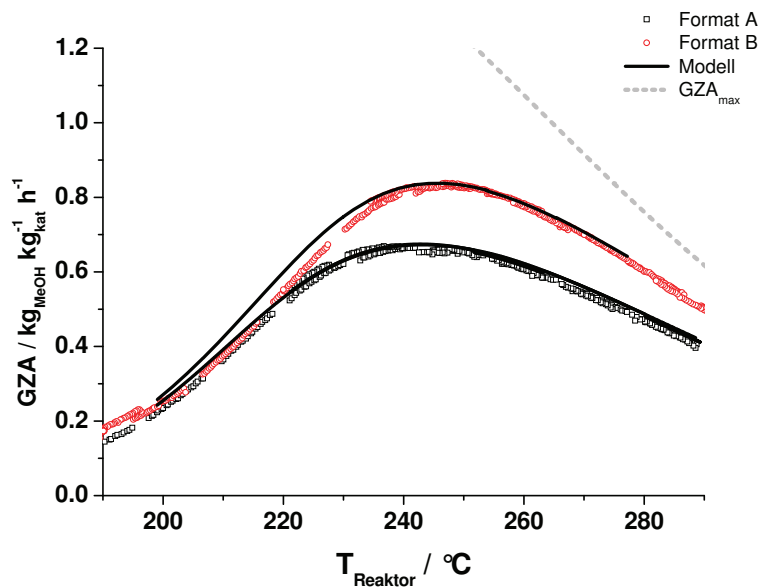


Abbildung 4.32: Einfluss des Katalysatorformats auf die GZA (SYN 1, 60 barg  $13.3 l_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ )  
Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt

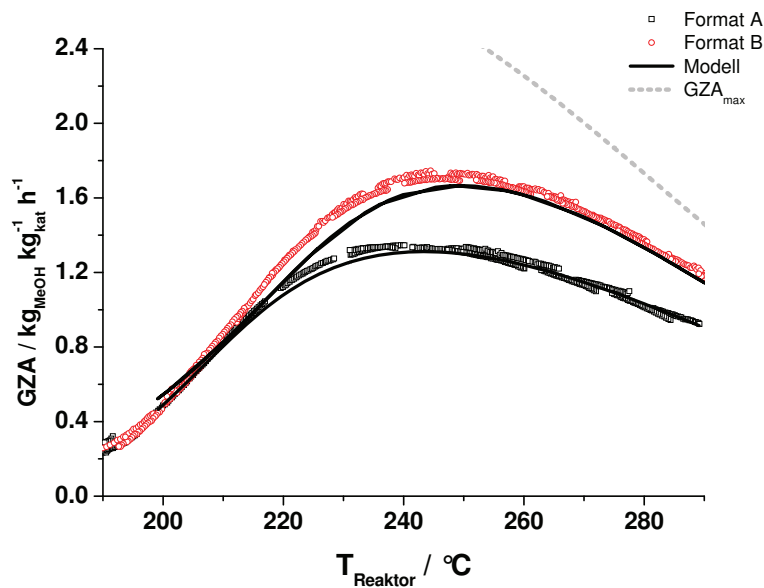


Abbildung 4.33: Einfluss des Katalysatorformats auf die GZA (SYN 2', 60 barg  $13.3 l_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ )  
Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt

In den nächsten beiden Abschnitten wird untersucht, mit welchen Stoff- und Wärmetransporteinflüssen innerhalb des Katalysators das beobachtete makrokinetische Verhalten einhergeht.

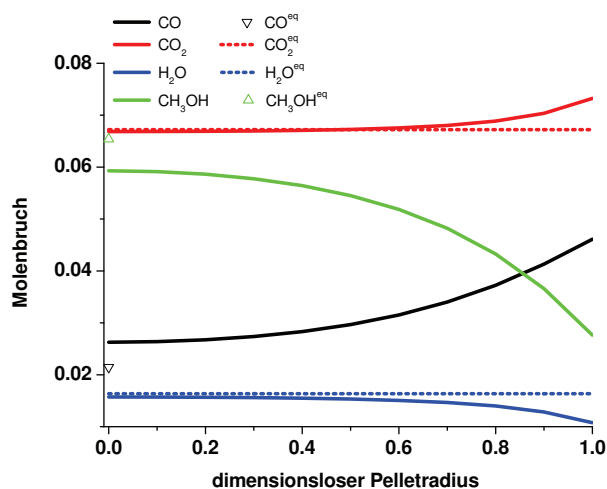
### Berechnung von Konzentrationsgradienten

Die Komponentenbilanz Gl. 4.53, die simultan mit den übrigen Bilanzgleichungen des Formkörpermodells zu lösen ist, gestattet die Berechnung von Konzentrationsgradienten innerhalb des Katalysators. Die Stofftransportvorgänge im Formkörper werden über das DGM (Gl. 4.55) beschrieben.

Die Konzentrationsgradienten, die sich ausgehend vom Synthesegas SYN 1 im Katalysator bei einer Reaktortemperatur von 245°C einstellen, wurden auf Basis von Simulationsrechnungen für die Experimente im Kreislaufreaktor berechnet und sind in der Abbildung 4.34 dargestellt. Die Reaktionstemperatur von 245°C wurde gewählt, da diese unter den gegebenen Betriebsbedingungen zu einer maximalen GZA führt.

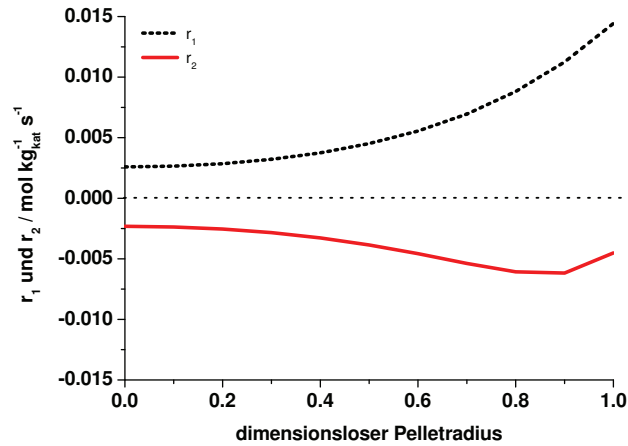
Im Kreislaufreaktor ergibt sich reaktionsbedingt eine von der Zusammensetzung im Zulauf (SYN 1) abweichende Gaszusammensetzung. Die Konzentrationen der beiden Produktkomponenten CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O steigen von der äußeren Katalysatoroberfläche ( $\zeta = 1$ ) zum Katalysatorzentrum ( $\zeta = 0$ ) an, während die Konzentrationen der beiden Schlüsselkomponenten abnehmen. Zur Orientierung sind neben den berechneten Konzentrationsprofilen in der Abbildung 4.34 ebenfalls die Gleichgewichtskonzentrationen dargestellt.

Der Vergleich der berechneten Konzentrationsprofile im Katalysatorformkörper mit den Konzentrationsprofilen im Mikroreaktorsystem (vgl. Abbildung 4.18) zeigt, dass sich auch im Katalysator die Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O rasch der Gleichgewichtslage annähern und danach weitgehend unverändert bleiben. Im Unterschied zum Mikroreaktorsystem flachen die Konzentrationsprofile von CH<sub>3</sub>OH und CO deutlich ab. Bis zum Pelletzentrum kommt es zu einer ausgeprägten Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht.



**Abbildung 4.34:** Konzentrationsprofile im Katalysator  
(245°C, 60 barg, SYN 1, Format A,  $26.7 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ )

Die Reaktionsgeschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Hydrierung ( $r_1$ ) und der WGS-Reaktion ( $r_2 < 0$ ) als Funktion des dimensionslosen Pelletradius ist in der Abbildung 4.35 dargestellt. Die Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Hydrierung fällt zum Zentrum kontinuierlich ab, während die Geschwindigkeit der WGS-Reaktion für Werte des dimensionslosen Pelletradius von 0.9 ein Minimum durchläuft. Ab einem dimensionslosen Pelletradius von 0.6 sind die Beträge der CO<sub>2</sub>-Hydrierung und RWGS-Reaktion in etwa gleich groß ( $|r_1| \approx |r_2|$ ), so dass die über die CO<sub>2</sub>-Hydrierung verbrauchte Menge an CO<sub>2</sub> durch die WGS-Reaktion ( $r_2 < 0$ ) nachgebildet wird.



**Abbildung 4.35:** Reaktionsgeschwindigkeit im Katalysator  
(245°C, 60 barg, SYN 1, Format A, 26.7 l<sub>stp</sub>g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)

Zur Beurteilung des Ausmaßes einer Limitierung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportvorgänge lässt sich der komponentenbezogene Katalysatorwirkungsgrad Gl.4.58 heranziehen. Anschaulich handelt es sich dabei um das Verhältnis aus der über das Volumen des Formkörpers  $V_{\text{kat}}$  gemittelten Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit zur Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit an der äußeren Katalysatoroberfläche:

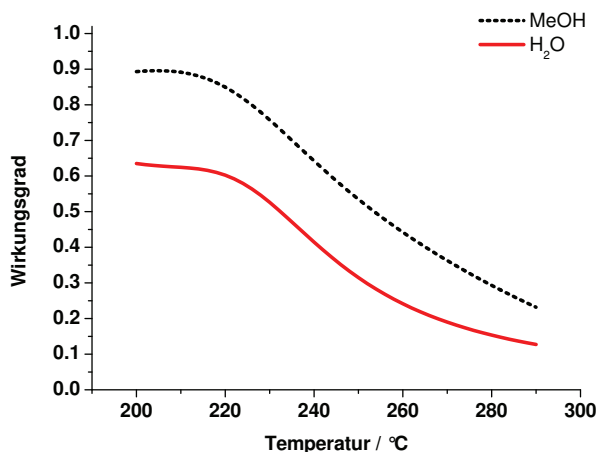
$$\eta_i = \frac{\frac{1}{V_{\text{kat}}} \int_0^{V_{\text{kat}}} \sum_j v_{ij} r_j dV_{\text{kat}}}{\sum_j v_{ij} r_j \Big|_{\zeta=1}} \quad (4.59)$$

Ein Wert des komponentenbezogenen Katalysatorwirkungsgrades von eins bedeutet, dass die über das Katalysatorvolumen gemittelte Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit an der äußeren Katalysatoroberfläche entspricht. Ein Katalysatorwirkungsgrad, der in Folge einer Transportlimitierung kleiner eins ist, geht mit einer Abnahme der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von der äußeren Oberfläche zum Zentrum des Katalysators einher (vgl. Abbildung 4.35). Prinzipiell kann der komponentenbezogene Katalysatorwirkungsgrad auch Werte größer eins annehmen, wenn zum Beispiel in Folge einer Wärmetransportlimitierung die Temperatur und damit die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit im Katalysator höher ist als jene an der äußeren Oberfläche.

In den Abbildungen 4.36-4.37 sind die komponentenbezogenen Katalysatorwirkungsgrade von CH<sub>3</sub>OH

und  $\text{H}_2\text{O}$ , ausgehend von Simulationsrechnungen, für die Experimente im Kreislaufreaktor mit Synthesegas der Zusammensetzung SYN 1 beziehungsweise SYN 2 dargestellt.

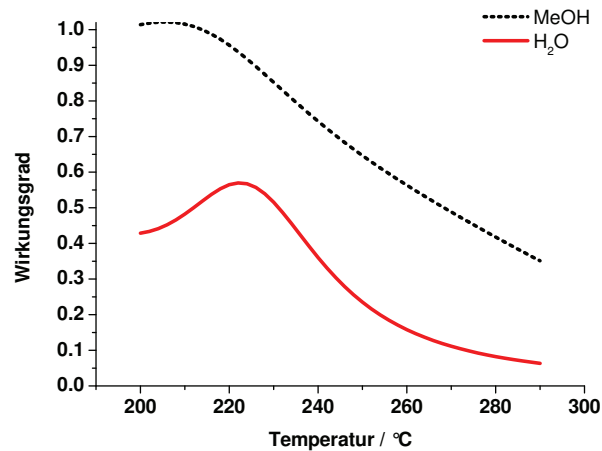
Im Temperaturbereich von  $200\text{--}220^\circ\text{C}$  verändern sich für das Synthesegas SYN 1 (vgl. Abbildung 4.36) beide komponentenbezogenen Wirkungsgrade nur unwesentlich, weichen jedoch von eins ab. Dies deutet darauf hin, dass bereits unter diesen Betriebsbedingungen Konzentrationsgradienten im Katalysator ausgebildet werden, die zu einer Abnahme der effektiven Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit führen. Insbesondere für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von  $\text{H}_2\text{O}$  ist dies stark ausgeprägt. Bei höheren Betriebstemperaturen nehmen beide Wirkungsgrade signifikant ab. Diese Abnahme wird dadurch hervorgerufen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich schneller mit der Temperatur zunimmt als die Stofftransportgeschwindigkeit. Somit wirkt der Stofftransport im zunehmenden Maße limitierend. Bei der Interpretation der in den Abbildungen 4.36 und 4.37 dargestellten Kurvenverläufe ist zu berücksichtigen, dass sich bei der Veränderung der Temperatur auch die Gaszusammensetzung im Kreislaufreaktor ändert. Der Wirkungsgrad ist somit nicht eine direkte Funktion der Betriebstemperatur, so wie es durch die Abbildungen nahegelegt wird, sondern darüber hinaus abhängig von der Gaszusammensetzung und dem Betriebsdruck.



**Abbildung 4.36:** Wirkungsgrad als Funktion der Reaktortemperatur für SYN 1 (60 barg, Format A,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

Für das Synthesegas SYN 2' (vgl. Abbildung 4.37) lassen sich ähnliche Verläufe für die komponentenbezogenen Katalysatorwirkungsgrade feststellen wie für das Synthesegas SYN 1. Es ist dabei zu beobachten, dass der komponentenbezogene Wirkungsgrad für die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bildung beim Synthesegas SYN 2' im Durchschnitt etwa 0.1 höher ist. Im Vergleich zum Synthesegas SYN 1 ist somit beim Synthesegas SYN 2' die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung etwas weniger stark durch Stofftransportvorgänge limitiert. Das Gesamtbild wird jedoch ebenfalls durch den mit steigender Temperatur abfallenden Wirkungsgrad dominiert. Für den komponentenbezogenen Wirkungsgrad von  $\text{H}_2\text{O}$  wird bei Temperaturen um  $225^\circ\text{C}$  ein Maximum vorhergesagt. Dieses Verhalten ist auf die Ausbildung von Temperaturprofilen im Katalysator zurückzuführen. Das Auftreten von

Temperaturgradienten im Katalysator und ihre Auswirkungen auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit werden im nächsten Abschnitt diskutiert.



**Abbildung 4.37:** Wirkungsgrad als Funktion der Reaktortemperatur für SYN 2' (60 barg, Format A,  $13.3 I_{\text{stp}} \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhten Temperaturen signifikant durch Stofftransportvorgänge limitiert wird. Das Ausmaß dieser Limitierung kann im Rahmen der Formkörpermodellierung abgebildet werden. Experimentell lässt sich eine verbesserte Auflösung dieses Effektes durch Versuche bei erhöhter Katalysatorbelastung erreichen. Eine Erhöhung der Katalysatorbelastung führt zu geringen Umsätzen, wodurch die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen weniger stark durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts limitiert wird.

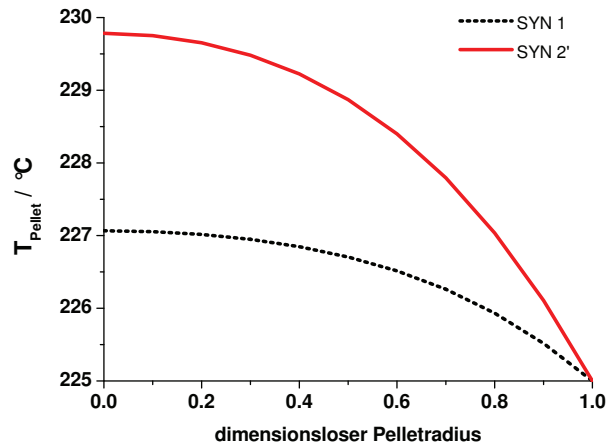
Am Beispiel der in Abbildung 4.34 dargestellten Gleichgewichtskonzentration von Methanol ( $y_{\text{MeOH}}^{\text{eq}} = 0.065$ ) wird deutlich, dass es unter Bedingungen, bei denen in der Gasphase noch ein deutlich ausgeprägter Gleichgewichtsabstand ( $y_{\text{MeOH}}|_{\zeta=1} = 0.027$ ) vorliegt, zu einer signifikanten Annäherung an das Gleichgewicht innerhalb des Katalysators kommen kann ( $y_{\text{MeOH}}|_{\zeta=0} = 0.059$ ). Diese Gleichgewichtsannäherung im Katalysatorformkörper ist ursächlich auf Stofftransportlimitierungen im zurückzuführen. Auf Basis der Gasphasenzusammensetzung wäre unter diesen Betriebsbedingungen eine Limitierung durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts nicht von vornherein zu erwarten gewesen.

### Berechnung von Temperaturgradienten

Die Wärmebilanz Gl. 4.57, die simultan mit den übrigen Bilanzgleichungen des Formkörpermodells zu lösen ist, ermöglicht die Berechnung von Temperaturgradienten innerhalb des Katalysators. Der hierfür benötigte Wert der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Katalysators wurde in Abschnitt 4.3.2

abgeschätzt. Im Folgenden werden ausgehend von Simulationsrechnungen für Experimente im Kreislaufreaktor die sich im Katalysator einstellenden Temperaturprofile berechnet. Es werden vergleichend die Simulationsergebnisse für die beiden Synthesegaszusammensetzungen SYN 1 und SYN 2' einander gegenübergestellt. Für die Berechnungen wurden Formkörper des Formates A bei einem Druck von 60 barg und einer Katalysatorbelastung von  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  zugrunde gelegt.

In der Abbildung 4.38 sind die sich im Katalysator bei einer Reaktortemperatur von  $225^\circ\text{C}$  einstellenden Temperaturprofile dargestellt. Wie für eine exotherme Reaktion zu erwarten, ist die Temperatur im Katalysatorzentrum erhöht. Im Fall des Synthesegases SYN 1 beträgt die Temperaturdifferenz über dem Katalysator etwa 2 K, während der Wert für das Synthesegas SYN 2' auf fast 5 K ansteigt. Die Ursache hierfür ist in der mit zunehmenden CO-Anteil im Synthesegas steigenden Reaktionswärme zu sehen (vgl. Abbildung 1.4).

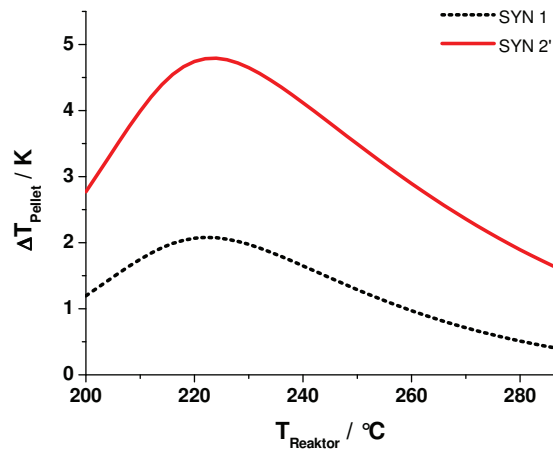


**Abbildung 4.38:** Temperaturprofil im Katalysator (Format A, 60 barg,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

In der Abbildung 4.39 ist die maximale Temperaturdifferenz über dem Katalysator  $\Delta T_{\text{Pellet}} = T|_{\xi=0} - T|_{\xi=1}$  als Funktion der Reaktortemperatur dargestellt. Die Temperaturdifferenz im Katalysatorformkörper ist umso größer, je höher die Reaktionsgeschwindigkeit im Zentrum des Katalysators ist. Die Temperaturdifferenz im Katalysator durchläuft bei Reaktortemperaturen zwischen  $225^\circ\text{C}$  bis  $230^\circ\text{C}$  ein Maximum. Die maximale Temperaturdifferenz (vgl. Abbildung 4.39) über dem Katalysator wird somit bei niedrigeren Reaktortemperaturen erreicht als die maximale GZA (vgl. Abbildung 4.32-4.33). Da mit steigender Reaktortemperatur der Wirkungsgrad des Katalysators abnimmt, fällt die Temperaturdifferenz über dem Katalysator bereits im porediffusionslimitierten Bereich ab. In diesem Bereich beginnt sich die Reaktionszone innerhalb des Formkörpers auf die Randbereiche des Katalysators zu verlagern, wodurch sich die Wege für den Abtransport der Wärme verkürzen.

Die Abweichung der GZA zwischen einem Katalysatorformkörper unter Berücksichtigung der effektiven Wärmeleitfähigkeit und einem isothermen Formkörper wurde mit Hilfe von Simulationsrechnungen abgeschätzt. Die maximale Abweichung zwischen beiden Szenarien ist kleiner als 8% bei einer maximalen Temperaturdifferenz über dem Katalysator von 5 K.

Die Wärmetransportlimitierung im Katalysator führt bei der Methanolsynthese zu einer Überhitzung



**Abbildung 4.39:** Temperaturdifferenz im Katalysator als Funktion der Reaktortemperatur  
(Format A, 60 barg,  $13.3 \text{ l}_{\text{stp}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

des Katalysators, wodurch sich eine leicht erhöhte effektive Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. Der Einfluss der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Katalysators auf das makrokinetische Reaktionsverhalten sollte daher nicht vernachlässigt werden, ist im Vergleich zur Stofftransportlimitierung jedoch von untergeordneter Bedeutung.



## 4.4 Anwendung in der Reaktormodellierung

In diesem Kapitel wird am Beispiel einer technischen Anlage die Anwendung des Formkörpermodells in der Reaktorsimulation vorgestellt. Als Modellierungsbeispiel dient ein abschnittsweise betriebener adiabater Festbettreaktor mit Quenchgaskühlung. Für die Simulation wurden bestehende Modelle aus der *gPROMS FBCR-Library (Fixed-Bed-Catalytic-Reactor)*, in die das entwickelte Formkörpermodell eingebunden wurde, verwendet.

### 4.4.1 Verfahrenstechnische Beschreibung eines adiabaten Quenchgasreaktors

Adiabate Reaktoren mit Quenchgaskühlung sind ein verbreitetes Konzept für die Durchführung exothermer Reaktionen. Ein vereinfachtes Fließbild einer solchen Anlage ist in der Abbildung 4.40 dargestellt. Der gesamte Reaktor ist in fünf adiabate Abschnitte eingeteilt. Die Menge an Katalysator in den einzelnen Abschnitten steigt vom ersten zum fünften Bett entsprechend dem steigenden Gasdurchsatz an. Der Umsatz in jedem Abschnitt ist durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts begrenzt. Nach jedem Katalysatorbett wird die Temperatur des teilumgesetzten Synthesegases durch Quenchen, also die Vermischung mit kaltem Synthesegas, herabgesetzt. Das Quenchen führt neben einer Herabsetzung der Temperatur auch zu einer Verdünnung der Produktkonzentrationen im Synthesegas.

Hinter dem fünften Katalysatorbett findet keine Quenchgaskühlung statt, vielmehr wird in einer thermischen Trennstufe Methanol und Wasser durch Kondensation vom Synthesegas abgetrennt (vgl. Abbildung 4.40). Das erhaltene Rohmethanol kann in nachgelagerten Prozessschritten weiterverarbeitet werden. Der überwiegende Teil des nicht umgesetzten Synthesegases wird über eine Rückführung dem Gas im Zulauf zum Reaktor mit Hilfe eines Kreislaufkompressors zugemischt. Ein kleinerer Teil des Synthesegases wird nach der Kondensation als Spülstrom ausgeschleust, um einer Anreicherung von Inertkomponenten in der Syntheseschleife entgegenzuwirken.

Die Quenchtemperatur sowie die Temperatur im Zulauf zum ersten Bett können durch die beiden in der Abbildung 4.40 dargestellten Vorerhitzer eingestellt werden. Für die Beschreibung des gesamten Prozesses ist die Syntheseschleife, neben dem Reaktor also auch die Trennstufe und die Rückführung, in einem Modell abzubilden. Die Gaszusammensetzung in der Syntheseschleife ist dabei abhängig von der Zusammensetzung des zurückgeführten und des frischen Synthesegases. Durch diese Rückkoppelung der Betriebscharakteristik des Reaktors und des Kondensators auf die Gaszusammensetzung in der Syntheseschleife können geringe Unsicherheiten bei den Betriebsparametern zu großen Unsicherheiten bei der Bilanzierung der Anlage und dem Vergleich mit realen Betriebsdaten führen. In den Tabellen 4.15-4.17 sind die Betriebsbedingungen für einen technischen Quenchgasreaktor, der für die sich anschließenden Simulationsrechnungen zugrunde gelegt wird, zusammengestellt.

Die Gaszusammensetzungen und die Massenströme in den einzelnen Teilabschnitten der Syntheseschleife werden in Tabelle 4.15 angegeben. Die Angaben basieren auf Messdaten einer bereinigten

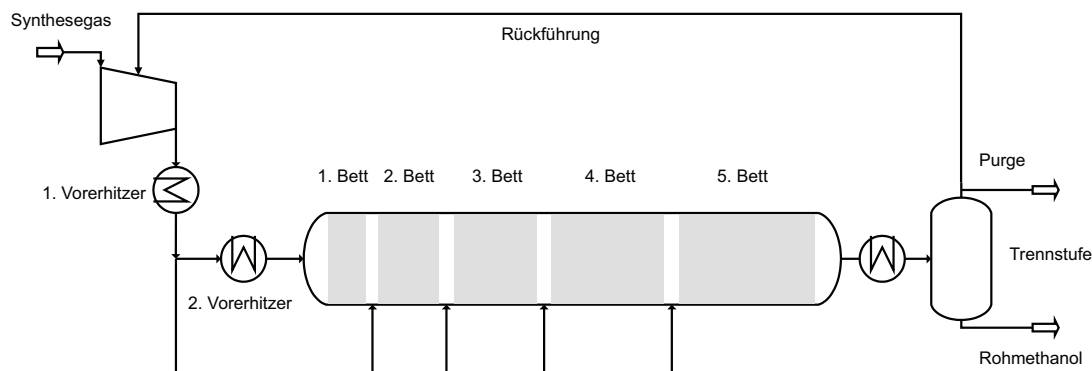


Abbildung 4.40: Fließbild des adiabaten Quenchgasreaktors

Anlagenbilanz. Die tabellierte Gaszusammensetzung bezieht sich jeweils auf das vor der Analyse durch Kondensation von Methanol und Wasser getrocknete Synthesegas für einen über einen längeren Zeitraum gemittelten Messpunkt.

Die Katalysatorbetten haben einen Durchmesser von 6 m und die mittlere Bettporosität beträgt 0.39. Die Beladung der einzelnen Betten mit Katalysator sowie das Splitverhältnis sind der Tabelle 4.16 zu entnehmen. Das Splitverhältnis gibt an, wie der Gesamtmassenstrom auf das erste Katalysatorbett und die vier Quenchgasströme aufgeteilt wird. Der Reaktor wird bei einem Eingangsdruck von 81 barg betrieben. Die Quenchgastemperatur beträgt  $126^{\circ}\text{C}$  und die Zulaufemperatur im ersten Bett  $200^{\circ}\text{C}$ . Der Kondensator zur Abtrennung von Methanol und Wasser aus dem Synthesegas wird bei einer Temperatur von  $29^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 71 barg betrieben. Der wesentliche Grund für die Druckdifferenz von 10 bar zwischen dem Druck im Kondensator und dem Betriebsdruck des Reaktors ist auf den Druckverlust im Wärmetauscher zurückzuführen (vgl. Abbildung 4.40).

Die Temperaturen jeweils im Eintritt und im Austritt der adiabaten Teilabschnitte des Reaktors sind in der Tabelle 4.17 zusammengestellt. Auf Grund der adiabaten Reaktionsführung ist die Temperatur am Ausgang jedes Reaktorbettes über die adiabate Temperaturerhöhung direkt mit dem Umsatz verknüpft.

Tabelle 4.15: Massenströme und Gaszusammensetzung

	Gasbereitstellung	Rückführung	Reaktoreintritt	Reaktorausritt
$\dot{m} / \text{kg s}^{-1}$	47.1	106.8	154.1	154.1
CO	0.141	0.013	0.040	0.013
CO <sub>2</sub>	0.089	0.026	0.039	0.026
H <sub>2</sub>	0.732	0.815	0.798	0.816
N <sub>2</sub>	0.010	0.0415	0.034	0.041
CH <sub>4</sub>	0.027	0.105	0.089	0.105

**Tabelle 4.16:** Reaktorbeladung und Flussverteilung **Tabelle 4.17:** Temperatur in den adiabaten Abschnitten

<b>Tabelle 4.16: Reaktorbeladung und Flussverteilung</b>			<b>Tabelle 4.17: Temperatur in den adiabaten Abschnitten</b>		
	<b>Katalysator / kg</b>	<b>Splitterhältnis</b>		$T_{\text{Eingang}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ausgang}} / ^\circ\text{C}$
Bett 1	18000	0.131	Bett 1	200	278
Bett 2	33120	0.154	Bett 2	210	275
Bett 3	44040	0.199	Bett 3	221	269
Bett 4	69600	0.252	Bett 4	225	265
Bett 5	76000	0.264	Bett 5	232	263

#### 4.4.2 Reaktormodellierung

Im Folgenden werden zunächst die Bilanzgleichungen erläutert, die im eindimensionalen, adiabaten Reaktormodell der *gPROMS FBCR* implementiert sind. Anschließend wird kurz auf die Bilanzierung der Trennstufe und die Einbindung aller Teilmodelle in das übergeordnete Prozessmodell eingegangen.

Für die Beschreibung des Reaktors wird ein heterogenes Modell eingesetzt. Dementsprechend sind auf der Ebene des Reaktormodells die Bilanzgleichungen für die Gasphase im Reaktor sowie Gleichungen für die Beschreibung des Stoff- und Wärmeaustausches zwischen der Gas- und der Katalysatorphase zu formulieren. Die Vorgänge innerhalb der Katalysatorphase werden im Rahmen des Formkörpermodells, welches als Untermodell in das Reaktormodell eingebunden wird, beschrieben. Die Bilanzgleichungen Gl.4.53-Gl.4.58 des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Formkörpermodells werden in Abschnitt 4.3.3 erläutert.

Der Wärmestrom über die Phasengrenzfläche wird gemäß der Gleichung 4.60 berechnet, wobei der Übergangsterm um einen Akkumulationsterm für die Katalysatorphase ergänzt wird. Dieser Akkumulationsterm erlaubt bei dynamischen Simulationen die Berechnung der zeitlichen Veränderung der Reaktortemperatur als Antwort auf eine Änderung der Betriebsbedingungen. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass der Großteil der thermischen Energie in der Katalysatorphase gespeichert ist und der Beitrag der Gasphase vernachlässigt werden kann. Der Wärmeübergangsterm  $\alpha_{\text{kat}}$  wird über die angegebene Kriteriengleichung (Gl. 4.61) bestimmt [7].

$$-\frac{dT(\zeta)}{dt} \rho_{\text{kat}} c_p (1 - \varepsilon_{\text{Bett}}) - \frac{\lambda^{\text{eff}}}{r_{\text{kat}}} \frac{\partial T}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} a_v = \alpha_{\text{kat}} (T|_{\zeta=1} - T^{\text{G}}) a_v \quad (4.60)$$

$$\alpha_{\text{kat}} = 1.66 \cdot u_0 \rho c_p Re^{-0.51} Pr^{-0.66} \quad (4.61)$$

Der Stoffmengenstrom  $J_i^D$ , der auf Grund von Diffusionsvorgängen zwischen Gasphase und Katalysator ausgetauscht wird, berechnet sich gemäß der Gleichung 4.62. Der Stoffübergangsterm  $\beta_{\text{kat}}$

wird über die Kriteriengleichung 4.63 gemäß der Analogie zwischen Stoff- und Wärmeübergang berechnet.

$$J_i^D|_{\zeta=1} = c \beta_{\text{kat}} \left( y_i|_{\zeta=1} - y_i^G \right) \quad (4.62)$$

$$\beta_{\text{kat}} = 1.66 \cdot u_0 Re^{-0.51} Sc^{-0.66} \quad (4.63)$$

Die Bilanzen für die Gasphase werden massenbasiert formuliert. Der Massenbezug bietet den Vorteil, dass sich die Gesamtbilanz auch bei nicht-stoffmengenkonstanten Reaktionen über die Massenerhaltung (Gl. 4.64) beschreiben lässt.  $M_{z,i}$  bezeichnet die Querschnittsbelastung, die durch den Quotienten aus dem Massenstrom (der Komponente  $i$ ) und dem Reaktorquerschnitt definiert ist.

$$\frac{1}{L} \frac{\partial \sum_i M_{z,i}}{\partial z} = 0 \quad (4.64)$$

$$\forall z \in (0, 1]$$

Die Änderungen der Querschnittsbelastung  $M_{z,i}$  und der Enthalpiestromdichte  $H_z$  in der Gasphase werden über den Stoff- und Wärmeaustausch zwischen der Gas- und der Katalysatorphase beschrieben. Der Massenaustausch mit der Katalysatorphase kann über die mit der molaren Masse  $MW_i$  multiplizierte Stoffmengenstromdichte an der äußeren Katalysatoroberfläche berechnet werden. Die benötigte spezifische Austauschfläche pro Reaktorvolumen  $a_v$  (Gl. 4.66) wird mit Hilfe der Formkörpergeometrie bei bekannter Bettporosität  $\varepsilon_{\text{Bett}}$  bestimmt.

$$\frac{1}{L} \frac{\partial M_{z,i}}{\partial z} - MW_i \left( J_i^D + J^V y_i \right) |_{\zeta=1} a_v = 0 \quad (4.65)$$

$$\forall z \in (0, 1] \wedge i = 1 \dots \text{Anzahl der Komponenten}$$

$$z = 0 : M_{0,i}$$

$$a_v = (1 - \varepsilon_{\text{Bett}}) \frac{O_{\text{kat}}}{V_{\text{kat}}} \quad (4.66)$$

Beim Wärmeaustausch zwischen Gas- und Katalysatorphase ist neben dem Wärmeübergangsterm noch ein weiterer Term zu berücksichtigen, der den massengebundenen Wärmetransport erfasst. Die hierfür benötigten molaren Enthalpien der Komponenten  $H_i$  werden mit Hilfe des thermodynamischen Programmpaketes *Multiflash* berechnet.

$$\frac{1}{L} \frac{\partial H_z}{\partial z} - \alpha_{\text{kat}} \left( T|_{\zeta=1} - T \right) a_v - \left( \sum_i \left( J_i^D H_i + J^V y_i H_i \right) \right) a_v = 0 \quad (4.67)$$

$$\forall z \in (0, 1]$$

$$z = 0 : H_0$$

Die Impulsbilanz Gl. 4.68 wird über die differentielle Form der *Ergun*-Gleichung beschrieben.

$$\frac{1}{L} \frac{\partial p}{\partial z} = - \frac{\rho u_0^2}{d_{\text{kat}}} \left[ \frac{1 - \varepsilon_{\text{Bett}}}{\varepsilon_{\text{Bett}}^3} \left( 1.75 + 150 \frac{1 - \varepsilon_{\text{Bett}}}{Re} \right) \right] \quad (4.68)$$

$$\forall z \in (0, 1]$$

$$z = 0 : p = p_0$$

Für die Lösung des Gleichungssystems Gl. 4.62-Gl. 4.68 müssen der Druck  $p_0$ , die Querschnittsbelastungen  $M_{0,i}$  und die spezifische Enthalpiestromdichte  $H_0$  bekannt sein. Diese Größen lassen sich aus der Gaszusammensetzung, dem Massenstrom und dem Druck sowie der Temperatur am Reaktoreingang berechnen.

Für die Beschreibung der Mischstellen zwischen verschiedenen Gasströmen auf der Ebene des dem Reaktormodell übergeordneten Prozessmodells wird von einer vollständigen Vermischung (Gl. 4.69) bei idealem Mischungsverhalten (Gl. 4.70) ausgegangen. Die Massenbrüche werden mit  $\omega_i$  und das Splitverhältnis mit  $SPV_m$  bezeichnet.

$$\sum_k \omega_{ik}^{in} \dot{m}_k^{in} = \sum_m SPV_m \omega_i^{aus} \dot{m}^{aus} \quad (4.69)$$

$$\sum_k \sum_i \omega_{ik}^{in} \dot{m}_k^{in} H_{ik}^{in} = \sum_m SPV_m \sum_i \omega_i^{aus} \dot{m}^{aus} H_i \quad (4.70)$$

Der Abscheider wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur als ideale Trennstufe bilanziert, wobei für die Aufteilung der Komponenten auf die Gas- und Flüssigphase das reale Verhalten beider Phasen über den *PSRK*-Ansatz berücksichtigt wird. Die Bilanzgleichungen des Abscheiders werden im Anhang A.6 erläutert.

#### 4.4.3 Simulation eines Betriebspunktes

Bei der Simulation des Reaktors unter Verwendung des Formkörpermodells wird die Anfangsaktivität des Katalysators, die im industriellen Prozess nach längerer Betriebsdauer jedoch nicht erreicht wird, zugrunde gelegt. Um das von der Anfangsaktivität abweichende Aktivitätsniveau des Katalysators zu beschreiben, wurde ein relativer Aktivitätsfaktor für jedes Katalysatorbett eingeführt. Die Annahme einer von der Position (und damit der Temperatur) im Reaktor unabhängigen Aktivität des Katalysators steht zwar nicht im Einklang mit den Erkenntnissen zu den Desaktivierungsvorgängen von kupferbasierten Katalysatoren, erlaubt jedoch in erster Näherung die Abschätzung einer mittleren Katalysatoraktivität des jeweiligen Bettes, welche auch als relative Bettaktivität bezeichnet wird. Die Aktivitätsfaktoren wurden durch Anpassung des Simulationsergebnisses an die Daten der Anlagenbilanz (vgl. Tabelle 4.15 + 4.17) bestimmt. Bei dieser Anpassung wurde ebenfalls ein korrigiertes Splitverhältnis ermittelt.

**Tabelle 4.18:** relative Bettaktivität und korrigiertes Splitverhältnis

	relative Aktivität	Splitverhältnis
Bett 1	0.44	0.185
Bett 2	0.46	0.148
Bett 3	0.45	0.192
Bett 4	0.34	0.235
Bett 5	0.37	0.240

In Abbildung 4.41 ist das Simulationsergebnis für den Umsatz/Temperatur-Verlauf in den fünf Betten des adiabaten Quenchgasreaktors dargestellt. Zur Orientierung ist ebenfalls der Gleichgewichtsumsatz, ausgehend von der Gaszusammensetzung in der Syntheseschleife, abgebildet.

Die Temperatur am Anfang des ersten Katalysatorbettes, welche durch die Heizleistung des Vorerhitzers eingestellt werden kann (vgl. Abbildung 4.40), liegt bei 200°C. Die adiabate Reaktionsführung lässt sich im Umsatz/Temperatur-Diagramm (vgl. Abbildung 4.41) (näherungsweise) als Gerade, deren Steigung durch die Proportionalität zwischen Umsatz und adiabater Temperaturerhöhung definiert ist, darstellen. Auf dieser Geraden nähert sich der Umsatz dem Gleichgewichtsumsatz an. Das Reaktionsgas, welches das erste Katalysatorbett verlässt, wird durch direkte Vermischung mit Frischgas abgekühlt. Mit dieser Quenchgaskühlung geht ebenfalls eine Herabsetzung des Umsatzes und damit verbunden der Methanolkonzentration einher. Der Startpunkt im Umsatz/Temperatur-Diagramm für den zweiten adiabaten Teilabschnitt kann durch einfache Mischungsrechnungen (vgl. Gl. 4.69-4.70) bestimmt werden. Der dargestellte Zick-Zack-Verlauf im Umsatz/Temperatur-Diagramm für die Reihe geschalteten adiabaten Teilabschnitte des Reaktors kann durch die Wiederholung der oben ausgeführten Betrachtungen konstruiert werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass am Beispiel

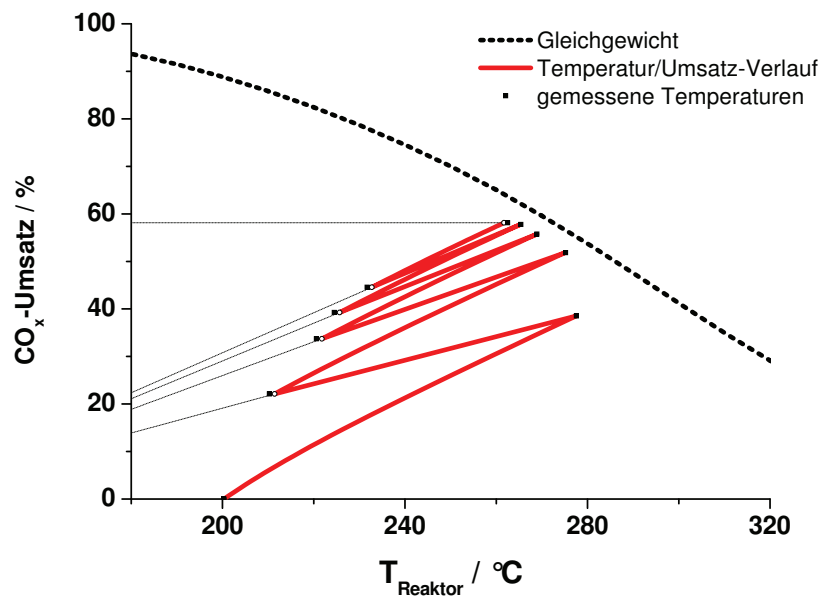


Abbildung 4.41: Umsatz/Temperaturverlauf in den fünf Betten des adiabaten Reaktors

eines adiabaten Quenchgasreaktors gezeigt werden konnte, wie das Formkörpermodell in bestehende Reaktormodelle eingebunden werden kann. Die Verknüpfung von Formkörpermodellierung und Reaktormodellierung kann dabei zu einem Werkzeug für eine prozessintegrierte Katalysatorentwicklung ausgebaut werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Methanolsynthese ist vor dem Hintergrund einer zunehmenden Bedeutung von “*gas-to-liquid*”- und “*coal-to-chemicals*”-Verfahren eine strategisch wichtige Schlüsseltechnologie. Über die Zwischenstufe des Synthesegases kann, ausgehend von fossilen aber auch nachwachsenden Rohstoffquellen, Methanol erzeugt werden. Die prinzipielle Möglichkeit zur Diversifizierung der Rohstoffbasis dieses Verfahrens ist in Zeiten eines sich verknappenden Rohstoffangebotes, insbesondere des Erdöls, ein wichtiger Aspekt. Das gewonnene Methanol kann als verflüssigter Energieträger verwendet oder als Zwischenprodukt in der chemischen Industrie weiterverarbeitet werden. Die hier beschriebenen Entwicklungen lassen einen weiteren Anstieg der Produktionskapazitäten erwarten, was die Anforderungen an die Katalysatorentwicklung und den Optimierungsdruck auf den technischen Prozess weiter erhöht.

Das für die Methanolsynthese eingesetzte kupferbasierte Katalysatorsystem wurde hinsichtlich seiner katalytischen und stofflichen Eigenschaften in den letzten fünfzig Jahren kontinuierlich weiterentwickelt. Die hohe Aktivität moderner Katalysatoren für die Methanolsynthese führt dazu, dass unter industriell relevanten Prozessbedingungen die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der eingesetzten Katalysatoren zum Teil erheblich durch den Einfluss von intrapartikulären Stofftransportlimitierungen begrenzt wird. Neben der fortgesetzten stofflichen Optimierung des Katalysatorsystems gewinnt daher die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Stofftransport und Reaktion und damit ihre Beeinflussung durch die Formgebung der Katalysatoren zunehmend an Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Beitrag für die Entwicklung eines Modellierungsansatzes zur Beschreibung von Stofftransport und Reaktion in geformten Katalysatoren geleistet. Dieser Modellierungsansatz wurde am Beispiel der Methanolsynthese entwickelt, lässt sich aber auf beliebige heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen, die durch die gleichen Stofftransportprozesse gekennzeichnet sind, anwenden. Nicht berücksichtigt werden in der aktuellen Modellformulierung die konfigurale Diffusion und Oberflächendiffusionseffekte. Das entwickelte Formkörpermodell gestattet eine Beurteilung des Einflusses von Stofftransportlimitierungen auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysators unter industriellen Prozessbedingungen.

Die Grundlage dieser Arbeit bilden die kinetischen Experimente zur Methanolsynthese, die in zwei verschiedenen Laborreaktorsystemen durchgeführt wurden. Neben einem parallelisierten Mikrorohrreaktorsystem kam ein Differential-Kreislaufreaktor zum Einsatz.

Für das Mikrorohrreaktorsystem wurde nach einer umfangreichen Inbetriebnahme- und Optimierungsphase ein Testprotokoll für die Durchführung kinetischer Experimente implementiert. Dazu wurde eine Methodik entwickelt, die es erlaubt, aus den Mess- und Betriebsdaten dieses Reaktorsystems

die Konzentrationsprofile innerhalb einzelner Mikroreaktoren zu rekonstruieren. Die Bearbeitung der großen, mit einem parallelisierten Testkonzept einhergehenden Datenmenge wurde über ein *VBA*-Programm, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, realisiert.

Für den Differential-Kreislaufreaktor wurde ein Testprotokoll unter Nutzung einer quasistationären Reaktionsführung entwickelt. Diese Art der Reaktionsführung erlaubt es, im Gegensatz zum stationären Anlagenbetrieb, durch eine kontinuierliche Variation der Reaktortemperatur, einen weiten Bereich an Betriebsbedingungen in einem einzelnen Experiment zu untersuchen. Bei den Experimenten, die im Kreislaufreaktor durchgeführt wurden, kamen verschiedene Formate des Katalysators zum Einsatz.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für beide Reaktorsysteme innovative Testprotokolle und leistungsfähige Auswertemethoden zur Durchführung kinetischer Versuchsreihen entwickelt wurden. Damit wurden die Voraussetzungen für die Durchführung umfangreicher kinetischer Experimente geschaffen. Die Daten der in beiden Reaktorsystemen durchgeführten kinetischen Experimente bilden die Grundlage für die Entwicklung und Validierung der im Rahmen dieser aufgestellten reaktionstechnischen Modelle. Die Modellentwicklung wurde durch Informationen zu den physikalischen und thermischen Eigenschaften des Katalysators ergänzt.

Bei der modellgestützten Auswertung der Experimente im parallelisierten Mikroreaktorsystem wurde neben thermodynamischen Aspekten der Methanolsynthese insbesondere die Mikrokinetik untersucht. Für die Methanolsynthese wird das Realgasverhalten durch die Zustandsgleichung nach *Soave-Redlich-Kwong* unter Berücksichtigung von  $g^E$ -basierten Mischungsregeln beschrieben.

Die Gleichgewichtskonstanten für die Methanolsynthese wurden auf Basis von Daten der *Gibbs*'schen Reaktionsenthalpie der betreffenden Komponenten neu angepasst und die Plausibilität der thermodynamischen Modelle an Hand von Gleichgewichtsexperimenten überprüft.

Die in den Mikroreaktoren gemessenen Konzentrationsprofile wurden integral ausgewertet und die Parameter eines aufgestellten *Langmuir-Hinshelwood*-Ansatzes durch eine nicht-lineare Regressionsanalyse ermittelt.

Bei der Beschreibung des Reaktionsnetzwerkes der Methanolsynthese werden die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung und die (*Reverse*-) *Watergas-Shift*-Reaktion als kinetisch relevant betrachtet.

Das entwickelte kinetische Modell ist in der Lage, das in der Literatur beschriebene Maximum der Methanolbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Gaszusammensetzung bei integralem Umsatz zu beschreiben. Der in der Literatur beschriebene inhibierende Effekt des Reaktionsproduktes Wasser kann durch das aufgestellte mikrokinetische Modell ebenfalls abgebildet werden.

Es ist davon auszugehen, dass sich die verbleibende Modellschwäche der Mikrokinetik durch zusätzliche Experimente bei erhöhter Katalysatorbelastung weiter reduzieren lässt. Diese Versuchsbedingungen würden es erlauben, bei niedrigeren (differentiellen) Umsätzen und somit in der Regel geringeren Produktkonzentrationen, den Einfluss der Reaktionsprodukte (insbesondere Wasser) auf die Mikrokinetik weiter zu untersuchen.

Ergänzend zu den Erkenntnissen zur Reaktionskinetik konnte bei den experimentellen Untersuchungen im parallelisierten Mikroreaktorsystem gezeigt werden, dass neben der Temperatur der Wasserkonzentration im Synthesegas eine entscheidende Rolle bei der Katalysatordesaktivierung zukommt. Bei der modellgestützten Auswertung der Experimente im Differential-Kreislaufreaktor stand die



---

Untersuchung des Einflusses der Formgebung auf die Effektivkinetik des eingesetzten Katalysators im Mittelpunkt. Für die Versuche wurden Formkörper unterschiedlicher Abmessungen eingesetzt, um gezielt porediffusionslimitierte Betriebsbedingungen zu erzeugen. Die gradientfreie Betriebsweise des Kreislaufreaktors ermöglicht es, bei bekannter Anzahl von Formkörpern im Reaktor, stellvertretend für die gesamte Katalysatorschüttung die Bilanzgleichungen eines einzelnen Formkörper zur Beschreibung der durchgeführten Experimente zu verwenden. Für die Bilanzierung des Formkörpers kommt ein Kontinuumsmodell unter Verwendung effektiver Stoff- und Wärmetransportparameter zum Einsatz. Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Katalysators wurde ausgehend von *Laser-Flash*-Messungen abgeschätzt. Die für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten benötigte Tortuosität wurde gemeinsam mit den Parametern des kinetischen Modells mittels einer Parameteranpassung der im Kreislaufreaktor durchgeführten Experimente bestimmt. Für die Beschreibung der im geformten Katalysator ablaufenden Stofftransportvorgänge wird das *Dusty-Gas-Modell* verwendet.

Durch die Experimente im Kreislaufreaktor konnte eindeutig eine Stofftransportlimitierung der Methanolsynthese unter industriell relevanten Betriebsbedingungen nachgewiesen werden. Die Formgebung des Katalysators ist somit neben der intrinsischen Aktivität ein entscheidender Designparameter für die Katalysatorentwicklung.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Formkörpermodell kann zu einem modellgestützten Werkzeug für eine prozessintegrierte Katalysatorentwicklung ausgebaut werden. Eine prozessintegrierte Katalysatorentwicklung setzt dabei die Simulation des gesamten Reaktors voraus und erlaubt es, abhängig von den jeweiligen Betriebsbedingungen, die Formgebung des Katalysators zu optimieren. Die Formgebung könnte somit einen aussichtsreichen Weg für die Entwicklung "maßgeschneiderter Katalysatoren" eröffnen.



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] *MMSA Global Methanol Supply and Demand*, 2009. downloaded at 28.09.2010.
- [2] *Ullmann's Modeling and Simulation*. Wiley-VCH, 2007.
- [3] ALBERTON, A., SCHWAAB, M., FONTES, C.E. BITTENCOURT, R.C. PINTO, J.C.: *Hybrid Modeling of Methane Reformers. 1. A Metamodel for the Effectiveness Factor of a Catalyst Pellet with Complex Geometry*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(21):9369–9375, November 2009.
- [4] ARGENTO, C., BOUVARD, D.: *Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(7):1343 – 1350, 1996.
- [5] ARGÖNÜL, A.: *Measurement and Calculation of Multicomponent-Diffusion and Reaction in Catalyst Particles, Effect of the Catalyst Pore Structure*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2009.
- [6] ASKGAARD, T. S., NORSKOV, J. K., OVESEN, C. V., STOLTZE, P.: *A Kinetic Model of Methanol Synthesis*. *Journal of Catalysis*, 156(2):229 – 242, 1995.
- [7] BAERNS, M., FALBE, J., FETTING, F., HOFMANN, H., KEIM, W., ONKEN, U., RENKEN, A.: *Chemische Reaktionstechnik*, Band 1. WILEY-VCH, 3., durchgesehene Auflage Auflage, 2004.
- [8] BEHRENS, M.: *Meso- and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. *Journal of Catalysis*, 267(1):24 – 29, 2009.
- [9] BELIFORE, L.A.: *Transport Phenomena for Chemical Reactor Design*. WILEY-VCH, 2003.
- [10] BERGER, R. J., PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A.: *Catalyst performance testing: the influence of catalyst bed dilution on the conversion observed*. *Chemical Engineering Journal*, 90(1-2):173 – 183, 2002.

- [11] BERTY, J.M.: *Reactor for vapour-phase catalytic studies*. Chemical Engineering Progress, 70:78–84, 1974.
- [12] BIELAWA, H., KURTZ, M., GENGER, T., HINRICHSSEN, O.: *Rapid Kinetic Measurements in Ammonia and Methanol Synthesis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40(13):2793–2800, Juni 2001.
- [13] BRENNER, A., SCHÜTH, F., SCHUNK, A., STICHERT, W.: *Anordnung zum Testen der katalytischen Aktivität von einem Reaktionsgas ausgesetzten Feststoffen*, 2002.
- [14] BURGHARDT, A., KUBACZKA, A.: *Generalization of the effectiveness factor for any shape of a catalyst pellet*. Chemical Engineering and Processing, 35(1):65 – 74, 1996.
- [15] CAO, CH., PALO, D.R., TONKOVICH, A.L.Y., WANG, Y.: *Catalyst screening and kinetic studies using microchannel reactors*. Catalysis Today, 125:29–33, 2006.
- [16] CAPE, J.A., LEHMAN, G.W.: *Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity*. Journal of Applied Physics, 34(7):1909–1913, 1963.
- [17] CAPEK, P., SEIDEL-MORGENSTERN, A.: *Multicomponent mass transport in porous solids and estimation of transport parameters*. Applied Catalysis A: General, 211(2):227 – 237, 2001.
- [18] CHINCHEN, G.C., DENNY, P.J., PARKER, D.G., SPENCER, M.S., WHAN, D.A.: *Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants*. Applied Catalysis, 30(2):333 – 338, 1987.
- [19] CHORKENDOFF, I., NIEMANTSVERDRIET, J.W.: *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. WILEY-VCH, 2003.
- [20] CORMA, A., HERNANDEZ, F.J., SERRA, A., JOSE, M.: *Catalytic Test device and method for the use thereof in material tests*, 2001.
- [21] CORNILS, B., HERMANN, W.A., SCHLÖGL, R., WONG, C.H.: *Catalysis from A to Z*. WILEY-VCH, 2003.
- [22] DENISE, B., SNEEDEN, R.P.A., HAMON, C.: *Hydrocondensation of carbon dioxide: IV*. Journal of Molecular Catalysis, 17(2-3):359 – 366, 1982.
- [23] DITTMAYER, R.: *Kinetik und Verfahrensaspekte der Oxidativen Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen*. Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1994.

- [24] DÖRING, H.: *Bewertung des Einsatzes von Mikrostrukturreaktoren mit Katalysatorbeschichtung für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen*. Doktorarbeit, TU Chemnitz, 2009.
- [25] EDGAR, T.F., HIMMELBLAU, D.M., LASDON, L.S.: *Optimization of chemical processes*. McGRAW-HILL, zweite Auflage, 2001.
- [26] EHRFELD, W., HESSEL, V., HAVERKAMP, V.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. WILEY-VCH, 2008.
- [27] ELNASHAIE, S.S.E.H., ELSHISHINI, S.S.: *Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors*. Gordon and Breach Science Publishers, 1993.
- [28] EMIG, G., KLEMM, E.: *Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. Springer-Verlag, 5, aktualisierte und ergänzte Auflage, 2005.
- [29] ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N.: *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*. Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [30] FARRUSSENG, D.: *High-throughput heterogeneous catalysis*. Surface Science Reports, 63(11):487 – 513, 2008.
- [31] FENG, C., STEWART, W.E.: *Practical Models for Isothermal Diffusion and Flow of Gases in Porous Solids*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 12(2):143–147, Mai 1973.
- [32] FROMENT, G.F., BISCHOFF, K.B.: *Chemical Reactor Analysis And Design*. WILEY-VCH, 1990.
- [33] FROMENT, G.F., HOSTEN, L.H.: *Catalysis Science and Technology*, Kapitel Catalytic Kinetics: Modelling, Seiten 98–168. Springer-Verlag, 1981.
- [34] GAVRIILIDIS, A., VARMA, A., MORBIDELLI, M.: *Optimal Distribution of Catalyst in Pellets*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 35(3):399–456, 1993.
- [35] GESELLSCHAFT, VDI (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag, 10. Auflage, 2006.
- [36] GIRGSDIES, F., RESSLER, T., WILD, U., BALK, T. J., DEHM, G., ZHOU, L., GUENTHER, S., ARZT, E., IMBIHL, R., SCHLÖGL, R.: *Strained thin copper films as model catalysts in the materials gap*. Catalysis Letters, 102(1):91–97, Juli 2005.
- [37] GMEHLING, J.: *From UNIFAC to modified UNIFAC to PSRK with the help of DDB*. Fluid Phase Equilibria, 107(1):1 – 29, 1995.

- [38] GMEHLING, J.: *Present status and potential of group contribution methods for process development*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 41(6):731 – 747, 2009.
- [39] GONZO, E.E.: *Estimating correlations for the effective thermal conductivity of granular materials*. Chemical Engineering Journal, 90(3):299 – 302, 2002.
- [40] GRAAF, G.H., STAMHUIS, E.J., BEENACKERS, A.A.C.M.: *Kinetics of low-pressure methanol synthesis*. Chemical Engineering Science, 43(12):3185 – 3195, 1988.
- [41] GRAAF, G.H., SCHOLTENS, H., STAMHUIS, E.J., BEENACKERS, A.A.C.M.: *Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis*. Chemical Engineering Science, 45(4):773 – 783, 1990.
- [42] GRAAF, G.H., SIJTSEMA, P.J.J.M., STAMHUIS, E.J., JOOSTEN, G.E.H.: *Chemical equilibria in methanol synthesis*. Chemical Engineering Science, 41(11):2883 – 2890, 1986.
- [43] GRUNWALDT, J.D., MOLENBROEK, A.M., TOPSØE, N.Y., TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S.: *In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts*. Journal of Catalysis, 194(2):452 – 460, 2000.
- [44] GÜTTEL, R., TUREK, T.: *Mikrostrukturierte Festbettreaktoren für stark exotherme Gasphasenreaktionen: Eine Machbarkeitsstudie*. Chemie Ingenieur Technik, 81(4):495–500, 2009.
- [45] GUAN, SH., VANERDEN, L., HAUSHALTER, R., ZIIOU, X.P., WANG, X.J., SRINIVASEN, R.: *Parallel fixed bed reactor and fluid contacting apparatus and method*, 2002.
- [46] HAHNDORF, I., BUYEVSKAYA, O., LANGPAPE, M., GRUBERT, G., KOLF, S., GUILLON, E., BAERNS, M.: *Experimental equipment for high-throughput synthesis and testing of catalytic materials*. Chemical Engineering Journal, 89(1-3):119 – 125, 2002.
- [47] HANSEN, J.B.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 4, Kapitel Methanol Synthesis, Seiten 1856–1876. VCH Verlagsgesellschaft, 1997.
- [48] HARTIG, F., KEIL, F. J.: *Large-scale spherical fixed bed reactors: modeling and optimization*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(3):424–437, März 1993.
- [49] HARTMANN, J., NILSSON, O., FRICKE, J.: *Thermal diffusivity measurements on two-layered and three-layered systems with the laser-flash method*. In: *High Temperatures - High Pressures*, 1993.
- [50] HAUMANN, M., JAKUTTIS, M., WERNER, S., WASSERSCHIED, P.: *Supported ionic liquid phase (SILP) catalyzed hydroformylation of 1-butene in a gradient-free loop reactor*. Journal of Catalysis, 263(2):321 – 327, 2009.

- [51] HEGEDUS, L.L., PETERSEN, E.E.: *An Improved Single-Pellet Reactor to Study the Interaction of Kinetics with Mass Transfer Effects in Heterogeneous Catalysis*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 11(4):579–584, November 1972.
- [52] HENDERSHOT, R. J., LASKO, S. S., FELLMANN, M. F. OSKARSDOTTIR, G. DELGASS, W. N. SNIVELY, C. M. LAUTERBACH, J.: *A novel reactor system for high throughput catalyst testing under realistic conditions*. Applied Catalysis A: General, 254(1):107 – 120, 2003. Combinatorial Chemistry.
- [53] HESSELBARTH, B.: *Studien zum realen Verhalten von Differenzialkreislaufreaktoren für reaktionstechnische Untersuchungen heterogen-gaskatalytischer Reaktionen an körnigen Partikeln*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005.
- [54] HESSELBARTH, B., ADLER, R.: *Differenzialkreislaufreaktoren zur Gewinnung reaktionskinetischer Daten für festbettkatalytische Reaktionen - Teil 1: Ausführung und Einsatz*. Chemie Ingenieur Technik, 76(7):914–924, 2004.
- [55] HESSELBARTH, B., ADLER, R.: *Differenzialkreislaufreaktoren zur Gewinnung reaktionskinetischer Daten für festbettkatalytische Reaktionen - Teil 2: Theorie und Realverhalten*. Chemie Ingenieur Technik, 76(8):1096–1105, 2004.
- [56] HINRICHSSEN, O.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Kapitel Transient Catalytic Studies, Seiten 898–952. Wiley-VCH, 2007.
- [57] HOFFMANN, C.: *Entwicklung von Methoden für die parallelisierte Herstellung und Ausprüfung von Festbettkatalysatoren*. Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2002.
- [58] HOFFMANN, C., SCHMIDT, H. W., SCHÜTH, F.: *A Multipurpose Parallelized 49-Channel Reactor for the Screening of Catalysts: Methane Oxidation as the Example Reaction*. Journal of Catalysis, 198(2):348 – 354, 2001.
- [59] HWANG, S., LINKE, P., SMITH, R.: *Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile II: application of non-uniform catalyst*. Chemical Engineering Science, 59(20):4245 – 4260, 2004.
- [60] INFOCHEM COMPUTER SERVICES: *Multiflash User Guide for Models and Physical Properties*, 3.8 Auflage, 2008.
- [61] JAKUBITH, M.: *Chemische Verfahrenstechnik*. VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
- [62] KASATKIN, I., KURR, P., KNIEP, B., TRUNSCHKE, A., SCHLÖGL, R.: *Role of Lattice Strain and Defects in Copper Particles on the Activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Methanol Synthesis*. Angewandte Chemie, 119(38):7465–7468, 2007.

- [63] KEIL, J.F.: *Modelling of phenomena within catalyst particles*. Chemical Engineering Science, 51(10):1543 – 1567, 1996. Chemical Reaction Engineering: From Fundamentals to Commercial Plants and Products.
- [64] KEIL, J.F.: *Diffusion and reaction in porous networks*. Catalysis Today, 53(2):245 – 258, 1999.
- [65] KEIL, J.F.: *Diffusion und Chemische Reaktion in der Gas/Feststoffkatalyse*. Springer-Verlag, 1999.
- [66] KLIER, K., CHATIKAVANIJ, V., HERMAN, R. G. SIMMONS, G. W.: *Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub>: IV. The effects of carbon dioxide*. Journal of Catalysis, 74(2):343 – 360, 1982.
- [67] KNÖZINGER, H., KOCHLOEFL, K.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, Seiten 1–106. WILEY-VCH, 2008.
- [68] KOCÍ, P., F. STEPÁNEK, M. KUBÍČEK M. MAREK: *Modelling of micro/nano-scale concentration and temperature gradients in porous supported catalysts*. Chemical Engineering Science, 62(18-20):5380 – 5385, 2007. 19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering - ISCRE-19.
- [69] KOCÍ, P., NOVÁK, V., STEPÁNEK, F. MAREK, M. KUBÍČEK, M.: *Multi-scale modelling of reaction and transport in porous catalysts*. Chemical Engineering Science, In Press, Corrected Proof:–, 2009.
- [70] KRAUME, M.: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik - Grundlagen und apparative Umsetzungen*, Kapitel Einphasig durchströmte Feststoffschüttungen, Seiten 201–227. Springer-Verlag, 2004.
- [71] KRISHNA, R.: *A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes*. Gas Separation & Purification, 7(2):91 – 104, 1993.
- [72] KRISHNA, R., WESSELINGH, J. A.: *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. Chemical Engineering Science, 52(6):861 – 911, 1997.
- [73] 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, 48(22):3767 – 3776, 1993.
- [74] KUNST, J. A. F., CYBULSKI, A., XIAODING, X., MOULIJN J. A.: *Estimation of kinetic parameters from non-isothermally operated monolithic reactors: Oxidation of carbon monoxide*. Chemical Engineering Science, 50(18):2845 – 2852, 1995.



- [75] KURTZ, M., WILMER, H., GENGER, T. HINRICHSEN, O. MUHLER, M.: *Deactivation of Supported Copper Catalysts for Methanol Synthesis*. Catalysis Letters, 86(1):77–80, März 2003.
- [76] LADEBECK, J., WAGNER, J.P., MATSUHIS, T.: *Custom made catalysts for low pressure methanol synthesis*. In: PONTES, M., ESPINOZA, R.L., NICOLAIDES, C.P., SCHOLTZ, J.H., SCURRELL, M.S. (Herausgeber): *Natural Gas Conversion IV*, Band 107 der Reihe *Studies in Surface Science and Catalysis*, Seiten 73 – 78. Elsevier, 1997.
- [77] LANGE, J.P.: *Methanol synthesis: a short review of technology improvements*. Catalysis Today, 64(1-2):3 – 8, 2001.
- [78] LEVEQUE, R.J.: *Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations*. SIAM, 2007.
- [79] LIU, K., CUI, Z., FLETCHER, H.: *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies: Hydrocarbon Processing H<sub>2</sub> Production*. WILEY-VCH, 2010.
- [80] LOVIK, INGILD: *Modelling, Estimation and Optimization of the Methanol Synthesis with Catalyst Deactivation*. Doktorarbeit, Norwegian University of Science and Technology, 2001.
- [81] LUCAS, M., CLAUS, P.: *High throughput screening in monolith reactors for total oxidation reactions*. Applied Catalysis A: General, 254(1):35 – 43, 2003. Combinatorial Chemistry.
- [82] LÖWE, A.: *Chemische Reaktionstechnik*. Wiley-VCH, 2001.
- [83] MA, H., YING, W., FANG, D.: *Study on methanol synthesis from coal-based syngas*. Journal of Coal Science and Engineering (China), 15(1):98–103, März 2009.
- [84] MALINOVSKAYA, O.A., ROZOVSKII, A.Y., ZOLOTARSKII, I.A., LENDER, Y.V., MATROS, Y.S., LIN, G.I., DUBOVICH, G. V., POPOVA, N. A., SAVOSTINA, N. V.: *Synthesis of methanol on Cu-based catalyst: Kinetic model*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 34(1):87–92, März 1987.
- [85] MANSON, E.A., MALINAUSKAS, A.P.: *Gas Transport in Porous Media*. Elsevier, 1983.
- [86] MCNEIL, M.A., SCHACK, C.J., RINKER, R.G.: *Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide over a copper based catalyst: II. Development of a phenomenological rate expression*. Applied Catalysis, 50(1):265 – 285, 1989.
- [87] MEARS, D.E.: *Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors*. Journal of Catalysis, 20(2):127 – 131, 1971.

- [88] MERSMANN, A., KIND, M., SICHLMAIR, J.: *Thermische Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, 2005.
- [89] METZGER, T., TSOTSAS, E.: *Network models for capillary porous media: application to drying technology*. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(6):869–879, 2010.
- [90] MILLS, P., ANURDHA, N.: *Analysis of Heat, Mass and Momentum Transport - Effects in Complex Catalyst Shapes for Gas-Phase Heterogeneous Reactions Using COMSOL Multiphysics*. In: *Proceedings of the COMSOL Conference 2008 Boston*, 2008.
- [91] MIN, S., BLUMM, J., LINDEMANN, A.: *A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties*. *Thermochimica Acta*, 455(1-2):46 – 49, 2007. 6th KSTP Symposium, 6th Symposium of the Korean Society of Thermophysical Properties.
- [92] MOULIJN, J. A., PÉREZ-RAMÍREZ, J., BERGER, R. J., HAMMINGA, G., MUL, G., KAPTEIJN, F.: *High-throughput experimentation in catalyst testing and in kinetic studies for heterogeneous catalysis*. *Catalysis Today*, 81(3):457 – 471, 2003. European Workshop on Combinatorial Catalysis.
- [93] 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*, 22(3):277–285, April 2003.
- [94] OH, M., PANTELIDES, C. C.: *A modelling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems*. *Computers & Chemical Engineering*, 20(6-7):611 – 633, 1996. Fifth International Symposium on Process Systems Engineering.
- [95] OLAH, G.A., GOEPPERT, A., PRAKASH, S.: *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. WILEY-VCH, 2006.
- [96] OVESEN, C. V., STOLTZE, P., NØRSKOV, J.K., CAMPBELL, C. T.: *A kinetic model of the water gas shift reaction*. *Journal of Catalysis*, 134(2):445 – 468, 1992.
- [97] OVESEN, C. V., CLAUSEN, B. S., 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*, 168(2):133 – 142, 1997.
- [98] PARKER, W.J., JENKINS, R.J., BUTLER, C.P., ABBOTT, G.L.: *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*. *Journal of Applied Physics*, 32(9):1679–1684, 1961.
- [99] PETRE, D.L.: *Kinetic investigation on direct hydration of n-butene in a multiphase reactor*. Doktorarbeit, Technische Universität Clausthal, 2006.

- [100] PLACKE, H.F., HESSE, D.: *Computersimulation der Porendiffusion unter Reaktionsbedingungen*. Chemie Ingenieur Technik, 73(3):222–226, 2001.
- [101] POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P.: *The Properties of Gases and Liquids*. McGRAW-HILL, fifth edition Auflage, 2001.
- [102] PÉREZ-RAMÍREZ, J., BERGER, R. J., MUL, G., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A.: *The six-flow reactor technology: A review on fast catalyst screening and kinetic studies*. Catalysis Today, 60(1-2):93 – 109, 2000.
- [103] PSE: *An introduction to gPROMS - Training Course*, 2007.
- [104] PSE: *gPROMS Training Course III - Optimisation and Model Validation in gPROMS*, 2009.
- [105] RAHIMPOUR, M. R., ALIZADEHHESARI, K.: *A Novel Fluidized-Bed Membrane Dual-Type Reactor Concept for Methanol Synthesis*. Chemical Engineering & Technology, 31(12):1775–1789, 2008.
- [106] RAHIMPOUR, M. R., ABBASLOO, A., AMIN, J. SAYYAD: *A Novel Radial-Flow, Spherical-Bed Reactor Concept for Methanol Synthesis in the Presence of Catalyst Deactivation*. Chemical Engineering & Technology, 31(11):1615–1629, 2008.
- [107] RAHIMPOUR, M.R., LOTFINEJAD, M.: *A comparison of co-current and counter-current modes of operation for a dual-type industrial methanol reactor*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47(9-10):1819 – 1830, 2008.
- [108] RASMUSSEN, P.B., HOLMBLAD, P.M., ASKGAARD, T., OVESEN, C. V., STOLTZE, P., NORSKOV, J. K., CHORKENDORFF, I.: *Methanol synthesis on Cu(100) from a binary gas mixture of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>*. Catalysis Letters, 26(3):373–381, September 1994.
- [109] RAWLINGS, J.B., EKERDT, J.G.: *Chemical Reactor Analysis and Fundamentals*. Nob Hill Publishing, 2002.
- [110] RIECKMANN, C.: *Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1997.
- [111] RINGER, N., KESORE, K.: *Coal Reloaded*. In: *AIChE Conference*, 2009.
- [112] RODEMERCK, U., BAERNS, M.: *Basic Principles of Applied Catalysis*, Kapitel High-Throughput Experimentation in the development of heterogeneous Catalysts - tools for the synthesis and testing of catalytic materials and data analysis, Seiten 259–280. Springer-Verlag, 2004.

- [113] ROZOVSKII, A. YA.: *Mechanism and Kinetics of Reactions of C<sub>1</sub> Molecules on Cu-Based Catalysts*. Kinetics and Catalysis, 44(3):360–378, Mai 2003.
- [114] ROZOVSKII, A.Y., LIN, G. I.: *Fundamentals of Methanol Synthesis and Decomposition*. Topics in Catalysis, 22(3):137–150, April 2003.
- [115] SAHIBZADA, M., METCALFE, I.S., CHADWICK, D.: *Methanol Synthesis from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at Differential and Finite Conversions*. Journal of Catalysis, 174(2):111 – 118, 1998.
- [116] SATTERFIELD, C.N.: *Mass Transfer in Heterogenous Catalysis*. MIT-Press, 1970.
- [117] SCHÜTH, F., DEMUTH, D.: *High-Throughput-Experimentation in der heterogenen Katalyse*. Chemie Ingenieur Technik, 78(7):851–861, 2006.
- [118] SCHÜTH, F., BUSCH, O., HOFFMANN, C., JOHANN, T., KIENER, C., DEMUTH, D., KLEIN, J., SCHUNK, S., STREHLAU, W., ZECH, T.: *High-Throughput Experimentation in Oxidation Catalysis*. Topics in Catalysis, 21(1):55–66, Oktober 2002.
- [119] SCHWEDT, G.: *Taschenatlas der Analytik*. Thieme, 1996.
- [120] SENKAN, S.: *Combinatorial Heterogeneous Catalysis - A New Path in an Old Field*. Angewandte Chemie International Edition, 40(2):312–329, 2001.
- [121] SEUFFERT, W.: *Bestimmung der Kennlinie eines Turbinenrührers für einen Differential-Kreislaufreaktor*. Technischer Bericht, Interne Kommunikation.
- [122] SEYFERT, W., LUFT, G.: *Untersuchungen zur Methanol-Synthese im Mitteldruckbereich*. Chemie Ingenieur Technik, 57(5):482–483, 1985.
- [123] SHAHROKHI, M., BAGHMISHEH, G.R.: *Modeling, simulation and control of a methanol synthesis fixed-bed reactor*. Chemical Engineering Science, 60(15):4275 – 4286, 2005.
- [124] SKRZYPEK, J., LACHOWSKA, M., MOROZ, H.: *Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts*. Chemical Engineering Science, 46(11):2809 – 2813, 1991.
- [125] SKRZYPEK, J., LACHOWSKA, M., SERAFIN, H.: *Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>: dependence of equilibrium conversions and exit equilibrium concentrations of components on the main process variables*. Chemical Engineering Science, 45(1):89 – 96, 1990.

- [126] SKRZYPEK, J., GRZESIK, M., SZOPA, R.: *Theoretical analysis of two parallel and consecutive reactions in isothermal symmetrical catalyst pellets using the dusty-gas model*. Chemical Engineering Science, 39(3):515 – 521, 1984.
- [127] SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M.: *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGRAW-HILL, seventh Edition Auflage, 2005.
- [128] SWIMM, K., REICHENAUER, G., VIDI, S. EBERT, H.-P.: *Gas Pressure Dependence of the Heat Transport in Porous Solids with Pores Smaller than 10 micrometer*. International Journal of Thermophysics, 30(4):1329–1342, August 2009.
- [129] TAKAGAWA, M., OHSUGI, M: *Study on reaction rates for methanol synthesis from carbon monoxide, carbon dioxide, and hydrogen*. Journal of Catalysis, 107(1):161 – 172, 1987.
- [130] TASKIN, M.E.: *CFD simulation of transport and reaction in cylindrical catalyst particles*. Doktorarbeit, Worcester Polytechnic Institute, 2007.
- [131] THOMAS, J.M., THOMAS, W.J.: *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997.
- [132] TIJM, P.J.A., WALLER, F. J., BROWN, D. M.: *Methanol technology developments for the new millennium*. Applied Catalysis A: General, 221(1-2):275 – 282, 2001.
- [133] TRAUTWEIN, A.: *Analysenvorschriften*. Chemische Analytik, 2008.
- [134] TUCHLENSKI, A., SCHRAMM, O., SEIDEL-MORGENSTERN, A.: *Experimentelle Untersuchung der Diffusion von Gasgemischen in porösen Feststoffen*. Chemie Ingenieur Technik - CIT, 69(8):1117–1123, 1997.
- [135] TWIGG, M.V.: *Catalyst Handbook*. Manson, 1996.
- [136] TWIGG, M.V., SPENCER, M.S.: *Deactivation of Copper Metal Catalysts for Methanol Decomposition, Methanol Steam Reforming and Methanol Synthesis*. Topics in Catalysis, 22(3):191–203, April 2003.
- [137] URBAN, Z.: *Mass Transfer in Porous Layer*. Modelling note, 2010.
- [138] URSCHHEY, J., WEISS, P-A.W., SCHEIDTMANN, J., RICHTER, R., MAIER, W.F.: *A low cost reactor for high-throughput activity screening of heterogeneous catalysts by mass spectrometry*. Solid State Sciences, 5(6):909 – 916, 2003. International Conference on Inorganic Materials 2002.
- [139] VAN DEN BOS, A.: *Parameter Estimation for Scientists and Engineers*. WILEY-VCH, 2007.

- [140] VANDEN BUSSCHE, K.M., FROMENT, G. F.: *A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*. Journal of Catalysis, 161(1):1 – 10, 1996.
- [141] VELARDI, S.A., BARRESI, A.A.: *Methanol synthesis in a forced unsteady-state reactor network*. Chemical Engineering Science, 57(15):2995 – 3004, 2002.
- [142] VESBORG, P., CHORKENDORFF, I., KNUDSEN, I., BALMES, O., NERLOV, J., MOLENBROEK, A.M., CLAUSEN, B., HELVEG, S.: *Transient behavior of Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts*. Journal of Catalysis, 262(1):65 – 72, 2009.
- [143] VIDI, S., KRAUSE-ZYGMUNT, K., SWIMM, K. HEMBERGER, F.: *Thermische Charakterisierung von porösem Katalysatormaterial*. Technischer Bericht, Bayerisches Zentrum für angewandte Energieforschung, 2009.
- [144] VILLA, P., FORZATTI, P., BUZZI-FERRARIS, G. GARONE, G. PASQUON, I.: *Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen. I. Kinetics of the low-pressure methanol synthesis*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 24(1):12–19, Januar 1985.
- [145] VOLLBRECHT, B.: *Zur Kinetik der Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator*. Doktorarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2007.
- [146] WAKAO, N., SMITH, J. M.: *Diffusion in catalyst pellets*. Chemical Engineering Science, 17(11):825 – 834, 1962.
- [147] WANG, J., CARSON, J.K., NORTH, M.F., CLELAND, D.J.: *A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 49(17-18):3075 – 3083, 2006.
- [148] WANG, J., CARSON, J.K., NORTH, M.F., CLELAND, D.J.: *A new structural model of effective thermal conductivity for heterogeneous materials with co-continuous phases*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 51(9-10):2389 – 2397, 2008.
- [149] WESTERTERP, K.R., KUCZYNSKI, M., BODEWES, T.N., VRIJLAND, M.S.A.: *Neue Konvertersysteme für die Methanol-Synthese*. Chemie-Ingenieur-Technik, 61(3):193–199, 1989.
- [150] WHEELER, A.: *Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores*. In: FRANKENBURG, W.G., KOMAREWSKY, V.I., RIDEAL, E.K., EMMETT, P.H., TAYLOR, H.S. (Herausgeber): *Advances in Catalysis*, Band 3 der Reihe *Advances in Catalysis*, Seiten 249 – 327. Academic Press, 1951.

- [151] WIJNGAARDEN, R.J., KRONBERG, A., WESTERTERP, K.R.: *Industrial Catalysis*. WILEY-VCH, 1998.
- [152] WILMER, H., HINRICHSSEN, O.: *Dynamical Changes in Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. *Catalysis Letters*, 82(1):117–122, September 2002.
- [153] ZALC, J.M., REYES, S.C., IGLESIA, E.: *Monte-Carlo simulations of surface and gas phase diffusion in complex porous structures*. *Chemical Engineering Science*, 58(20):4605 – 4617, 2003.
- [154] ZECH, T., KLEIN, J., SCHUNK, S. A., JOHANN, T., SCHÜTH, F., KLEDITZSCH, S., DEUTSCHMANN, O.: *High-Throughput Analysis*, Kapitel Miniaturized Reactor Concepts and Advanced Analytics for Primary Screening in High-Throughput-Experimentation, Seiten 491–523. Kluwer Academic Publishers, 2003.





# A Anhang

## A.1 Thermodynamische Daten

Die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_{R_j}^\circ$  und die freie *Gibbs*'sche Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{R_j}^\circ$  können aus Standardbildungsenthalpien der Komponenten  $\Delta H_{b_i}^\circ$  beziehungsweise  $\Delta G_{b_i}^\circ$  durch die Summation über die stöchiometrischen Koeffizienten berechnet werden.

$$\Delta H_{R_j}^\circ = \sum_i v_{ij} \Delta H_{b_i}^\circ \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta G_{R_j}^\circ = \sum_i v_{ij} \Delta G_{b_i}^\circ \quad (\text{A.2})$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{R_j}$  kann aus der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten  $c_{p_i}$  der einzelnen Komponenten berechnet werden. Die für die Berechnung benötigten Stoffdaten sind der Tabelle A.1 zusammengestellt.

$$\Delta H_{R_j}^\circ(T) = \Delta H_{R_j}^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \sum_i v_{ij} c_{p_i} dT \quad (\text{A.3})$$

$$c_{p_i}(T) = \sum_{m=1}^5 c_{m_i} T^{(m-1)} \quad (\text{A.4})$$

Die dimensionslose Gleichgewichtskonstante  $K_j$  der Reaktion  $j$  lässt sich bei bekannter Wärmekapazität  $c_{p_i}$  ebenfalls als Funktion der Temperatur darstellen [101]:

$$\ln K_j(T) = -\frac{\Delta G_{R_j}^\circ(T_0)}{RT_0} - \frac{\Delta H_{R_j}^\circ(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \sum_i v_{ij} c_{p_i} dT + \int_{T_0}^T \frac{\sum_i v_{ij} c_{p_i}}{RT} dT \quad (\text{A.5})$$

In der Tabelle A.2 sind der kritische Druck  $p_{\text{krit}}$ , das kritische Volumen  $v_{\text{krit}}$ , die kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$  und der azentrische Faktor  $\omega$  der einzelnen Komponenten, die für die Berechnung des  $p_vT$ -Verhaltens nach der Zustandsgleichung von *Soave-Redlich-Kwong* erforderlich sind, zusammengestellt.

Die Wärmekapazitäten von Wasserstoff und Helium, die für die Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit verwendet wurden, sind in Tabelle A.3 zusammengestellt.

**Tabelle A.1:** thermodynamische Daten entnommen aus der *Multiflash* Datenbank [60]

	$\Delta G_b^\circ$	$\Delta H_b^\circ$	$c_{p_i}(T) = \sum_{m=1}^5 c_{m_i} T^{(m-1)}$				
	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$c_1$	$10^{-2} c_2$	$10^{-5} c_3$	$10^{-8} c_4$	$10^{-12} c_5$
CO	-137.2	-110.5	31.50	-1.847	4.385	-3.113	7.440
CO <sub>2</sub>	-394.4	-393.5	11.98	13.11	-19.88	16.07	-50.71
H <sub>2</sub>	0	0	23.11	3.712	-8.105	7.533	-24.30
H <sub>2</sub> O	-228.6	-241.8	34.74	-1.570	5.072	-4.125	12.73
MeOH	-162.3	-200.9	31.57	-0.589	22.75	-2.497	86.02
N <sub>2</sub>	0	0	30.78	-1.198	2.502	-1.210	0.983
CH <sub>4</sub>	-50.49	-74.52	35.11	-5.538	2.579	-2.419	77.06

**Tabelle A.2:** Stoffdaten entnommen aus der *Multiflash* Datenbank [60]

	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$T_{\text{krit}}$ / K	132.8	304.14	32.94	647.30	512.64	126.19	190.56
$p_{\text{krit}}$ / $10^5$ Pa	34.94	73.77	12.84	221.20	80.92	33.96	45.99
$v_{\text{krit}}$ / $10^5$ m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	9.22	9.41	6.43	5.59	11.8	8.94	9.86
$\omega$	0.047	0.223	-0.218	0.344	0.553	0.0372	0.0104

**Tabelle A.3:** Wärmeleitfähigkeiten entnommen aus Abschnitt DC des VDI-Wärmeatlas [35]

<b>T</b>	$\lambda_{\text{H}_2}$	$\lambda_{\text{He}}$
°C	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
100	0.211	0.174
200	0.249	0.205
300	0.285	0.237

## A.2 Katalysatorformat

Die äußere Oberfläche  $O_{\text{kat}}$  und das Volumen  $V_{\text{kat}}$  des Katalysatorformkörpers können aus der Geometrie der verwendeten Formkörper berechnet werden. Der in Abbildung A.1 dargestellte Katalysatorformkörper lässt sich aus einem Zylinder mit dem Durchmesser  $d_{\text{Zylinder}}$  und zwei Kugelabschnitten der Höhe  $h_{\text{dom}}$ , die sich an die Grundflächen des Zylinders anschließen, berechnen:

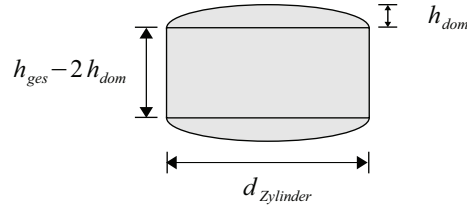


Abbildung A.1: Geometrie des eingesetzten Katalysatorformkörpers

$$V_{\text{kat}} = \pi \left[ \frac{d_z^2}{4} (h_{\text{ges}} - 2h_{\text{dom}}) + h_{\text{dom}} \left( \frac{d_z^2}{4} - \frac{h_{\text{dom}}^2}{3} \right) \right] \quad (\text{A.6})$$

$$O_{\text{kat}} = \pi \left[ \left( 2h_{\text{dom}}^2 + \frac{d_z}{2} \right) + d_z (h_{\text{ges}} - 2h_{\text{dom}}) \right] \quad (\text{A.7})$$

Die geviertelten Formkörper werden aus der zuvor beschriebenen Formkörpergeometrie abgeleitet, indem die kreisförmige Grundfläche des Körpers in vier gleichgroße Sektoren aufgeteilt wird:

$$V_{\frac{\text{kat}}{4}} = \frac{V_{\text{kat}}}{4} \quad (\text{A.8})$$

$$O_{\frac{\text{kat}}{4}} \approx d_z (h_{\text{ges}} - 2h_{\text{dom}}) + \frac{2h_{\text{dom}}}{15} \left( 6d_z + 8\sqrt{\frac{d_z^2}{4} + h_{\text{dom}}^2} \right) + \frac{\pi}{2} \left( \frac{d_z^2}{4} + h_{\text{dom}}^2 \right) + \frac{\pi d_z}{4} (h_{\text{ges}} - 2h_{\text{dom}}) \quad (\text{A.9})$$

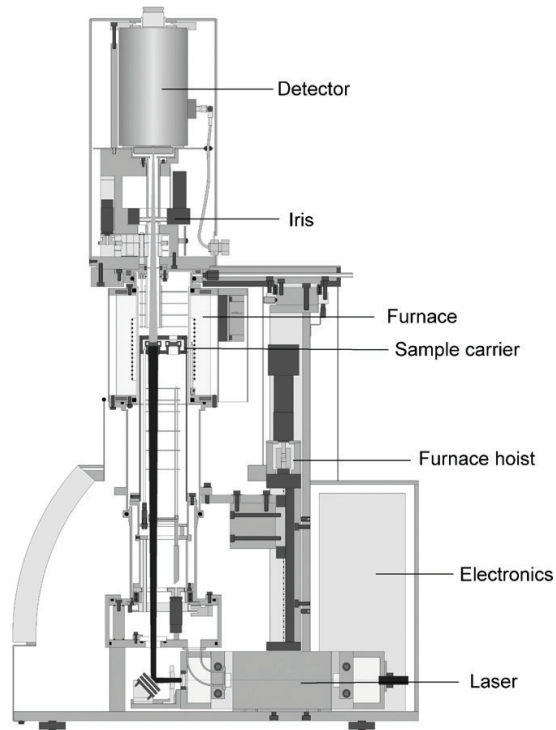
## A.3 Laser-Flash Methode

Bei der *Laser-Flash* Methode handelt es sich um ein Messverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit. Die Temperaturleitfähigkeit  $a$  beschreibt den instationären Wärmetransport in einem Material. Die den stationären Wärmetransport beschreibende Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  kann bei bekannter Wärmekapazität  $c_p$  und bekannter Dichte  $\rho$  aus der Temperaturleitfähigkeit  $a$  berechnet werden:

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho \quad (\text{A.10})$$

Im Gegensatz zu direkten Messungen der Wärmeleitfähigkeit mit stationären Verfahren nach der Hitzdrahtmethode, können bei der instationär arbeitenden *Laser-Flash* Methode kurze Messzeiten

realisiert werden. Darüber hinaus entfällt eine aufwendige Probenvorbereitung, da sowohl die Heizquelle als auch der Temperatursensor berührungsfrei arbeiten. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass das Verfahren auch bei geringen Probenmengen und variabler Probengeometrie angewendet werden kann. Auf Grund dieser Eigenschaften lässt sich die *Laser-Flash* Methode für die thermische Charakterisierung von Katalysatorformkörpern einsetzen. Da es sich bei Katalysatoren um poröse Materialien handelt, ist die nach Gleichung Gl. A.10 berechnete Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  als Effektivwert zu verstehen, der neben dem Katalysatormaterial auch von der Gaszusammensetzung in den Poren des Katalysators abhängt.



**Abbildung A.2:** Prinzipskizze einer *Laser-Flash* Apparatur  
Abbildung entnommen aus [91]

Die konstruktiven Details und ausgesuchte Anwendungsbeispiele einer *Laser-Flash* Apparatur werden in der Literatur beschrieben [91]. Die Prinzipskizze der Apparatur ist in Abbildung A.2 dargestellt. Der Probenhalter (Sample carrier) ist in einem temperierbaren Ofen (Furnace) untergebracht, der bei verschiedenen Gasatmosphären oder im Vakuum betrieben werden kann. Die Strahlung des Lasers dient als Heizquelle, mit der die Vorderseite einer scheibenförmigen Katalysatorprobe erwärmt wird. Die so eingebrachte Wärme verteilt sich in der Probe und führt zu einer Erwärmung der Probenrückseite, wobei der zeitliche Verlauf durch die Temperaturleitfähigkeit bestimmt wird. Der hieraus resultierende Temperaturanstieg an der Probenrückseite wird über ein Blendsystem (Iris) mit einem infrarot-empfindlichen Detektor (Detector) registriert.

Die gemessenen Temperatur-Zeit-Diagramme werden ausgewertet, um die Temperaturleitfähigkeit zu bestimmen. Die Grundlagen hierzu werden in der Literatur beschrieben [49]. Eine analytische

Lösung dieses Problems wird von *Parker et al.* vorgestellt [98]. Die instationäre Wärmeleitung wird durch das 2. *Fourier*'sche Gesetz beschrieben.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{A.11})$$

Im vorliegenden Fall wird mit  $T$  nicht die Temperatur, sondern die Abweichung der Temperatur  $T$  von der Ofentemperatur bezeichnet. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  befinden sich der Ofen und die Probe im thermischen Gleichgewicht.

$$T(x, 0) = 0 \quad (\text{A.12})$$

Die beiden Randbedingungen zur Lösung des 2. *Fourier*'schen Gesetzes nach Gleichung Gl. A.11 sind definiert zum einen durch den Energieeintrag  $f(t)$  mit dem Laser an der Probenvorderseite ( $x = 0$ ),

$$\frac{\partial T(0, t)}{\partial x} = \frac{f(t)}{\rho c_p a} \quad (\text{A.13})$$

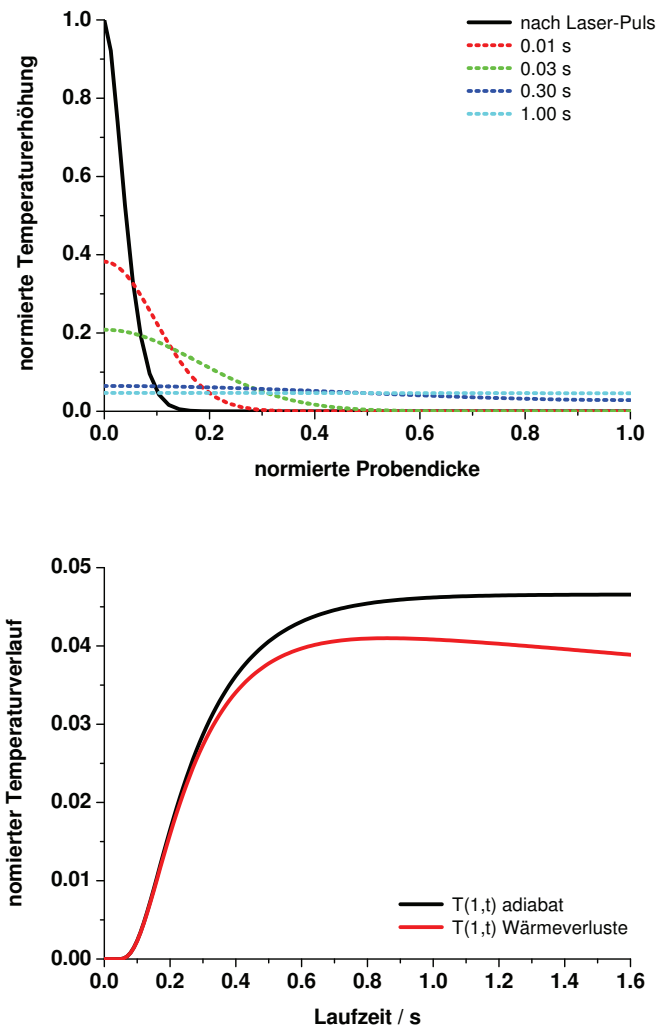
und zum anderen durch das Verhalten der Probenrückseite ( $x = 1$ ), das im adiabaten Fall durch die folgende Gleichung beschrieben wird:

$$\frac{\partial T(1, t)}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.14})$$

Zur Beschreibung von Wärmeverlusten wird die zweite Randbedingung (Probenrückseite) um einen entsprechenden Wärmeübergangsterm ergänzt. Die Berücksichtigung der Dauer des Laserpulses und der Einfluss von Wärmeverlusten werden von *Cape et al.* diskutiert [16].

In der Abbildung A.3 ist im oberen Teil die Temperaturverteilung im Querschnitt der Katalysatorprobe zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Wärmeeintrag durch den Laser dargestellt. Es ist zu erkennen, wie sich die Wärme in der Probe ausbreitet. Direkt nach dem Energieeintrag ist die Temperatur an der Probenvorderseite deutlich erhöht, während die Probenrückseite sich noch auf dem Temperaturniveau des Ofens befindet. Die Wärme wird von der heißen Probenvorderseite zur kühleren Probenrückseite transportiert und das Temperaturprofil in der Probe flacht immer weiter ab, bis nach etwa einer Sekunde eine einheitliche Temperatur in der Probe erreicht wird. Im vorliegenden Fall beträgt die Temperaturerhöhung der Probe (bei adiabater Randbedingung an der Probenrückseite) etwa 4.5% der anfangs an der Probenvorderseite registrierten Temperaturerhöhung. Im unteren Teil der Abbildung A.3 ist der Temperaturverlauf der Probenrückseite dargestellt. In der Abbildung wird die Temperaturentwicklung der Rückseite bei einer adiabaten Messung dem zeitlichen Temperaturverlauf unter Berücksichtigung von Wärmeverlusten gegenübergestellt. Es ist dabei zu erkennen, dass insbesondere der Zeitversatz vor dem Temperaturanstieg sowie der anfängliche Temperaturverlauf in beiden Szenarien identisch sind. Im adiabaten Fall wird erwartungsgemäß eine höhere Endtemperatur erreicht. Die im unteren Teil der Abbildung dargestellten Temperatur-Zeit-Diagramme entsprechen typischen Messkurven für die *Laser-Flash* Methode.

Da bei diesem Messverfahren der Absolutwert der Temperatur nicht notwendigerweise bekannt sein muss, werden die Messsignale des IR-Detektors in der Regel normiert und direkt für die Auswertung verwendet.



**Abbildung A.3:** oben: Temperaturverteilung in der Probe zu verschiedenen Zeiten  
 unten: zeitlicher Verlauf der Temperatur an der Probenrückseite

## A.4 Analytik

Als Analysensystem werden Micro-Gaschromatographen eingesetzt. Im Fall des parallelisierten Mikroreaktorsystems sind die Gaschromatographen mit vier verschiedenen Kapillarsäulen ausgerüstet. Die wesentlichen Konfigurations- und Betriebsparameter der eingesetzten Säulen sind in Tabelle A.4 zusammengestellt. Jede Säule ist mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet.

Für den Kreislaufreaktor wird eine abweichende GC Konfiguration verwendet, die nur über eine Molsieb- (MS 5A 10 m) und CO<sub>x</sub>-Säule (CO<sub>x</sub>) verfügt.

**Tabelle A.4:** GC Konfiguration

Säulentyp	MS 5A	MS 5A	PPQ	CO <sub>x</sub>
Säulenlänge	10 m	20 m	10 m	1 m
Säulentemperatur	50°C	70°C	80°C	80°C
Säulenvordruck	100 kPa	250 kPa	150 kPa	200 kPa
Trägergas	Ar	He	He	He
Analyten	He, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> , CO, Ar, N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>

Beispielchromatogramme für die PPQ-Säule, auf der insbesondere die polaren Komponenten Methanol und Wasser und die CO<sub>x</sub>-Säule, auf der N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> aufgetrennt und analysiert werden, sind in der Abbildungen A.4 beziehungsweise der Abbildung A.5 dargestellt. Die Analysendauer einer Messung beträgt 230 s.

Die Molsiebsäule (MS 5A 10 m) kann für die Quantifizierung von Wasserstoff eingesetzt werden und kommt bei Untersuchungen zum Reduktionsverhalten von Katalysatoren zum Einsatz. Die beiden Molsiebsäulen (MS 5A 10 m und 20 m) sind jeweils mit einer Vorsäule ausgestattet, auf welcher CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH vor der Analyse aus dem Gemisch abgetrennt werden. Darüber hinaus können auf beiden Molsiebsäulen weitere Komponenten wie Helium oder Argon analysiert werden.

Die für die Analytik verwendeten Micro-Gaschromatographen wurden für alle bei Raumtemperatur gasförmigen Komponenten (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He, Ar) direkt mittels eines Prüfgases kalibriert. Auf Grund der geringen Dampfdrücke von Wasser und Methanol sind die Konzentrationen dieser Komponenten im Prüfgas auf Werte kleiner 0.2 Molprozent begrenzt. Die Verwendung einer unter diesen Bedingungen durchgeführten Kalibrierung von Methanol und Wasser würde eine Extrapolation des Kalibrierbereiches bis um den Faktor 25-30 voraussetzen. Die in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Gleichgewichtsexperimente bieten in diesem Zusammenhang eine alternative Möglichkeit zur Kalibrierung von Methanol und Wasser.

Bei der Durchführung der in Abbildung 4.11 dargestellten Experimente wurde das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Da die Gleichgewichtskonzentrationen vorausberechnet werden können, lässt sich den Peakflächen von Methanol und Wasser in den aufgenommenen Chromatogrammen die Gleichgewichtskonzentration der jeweiligen Komponente zuordnen. Es kann, ausgehend von diesen

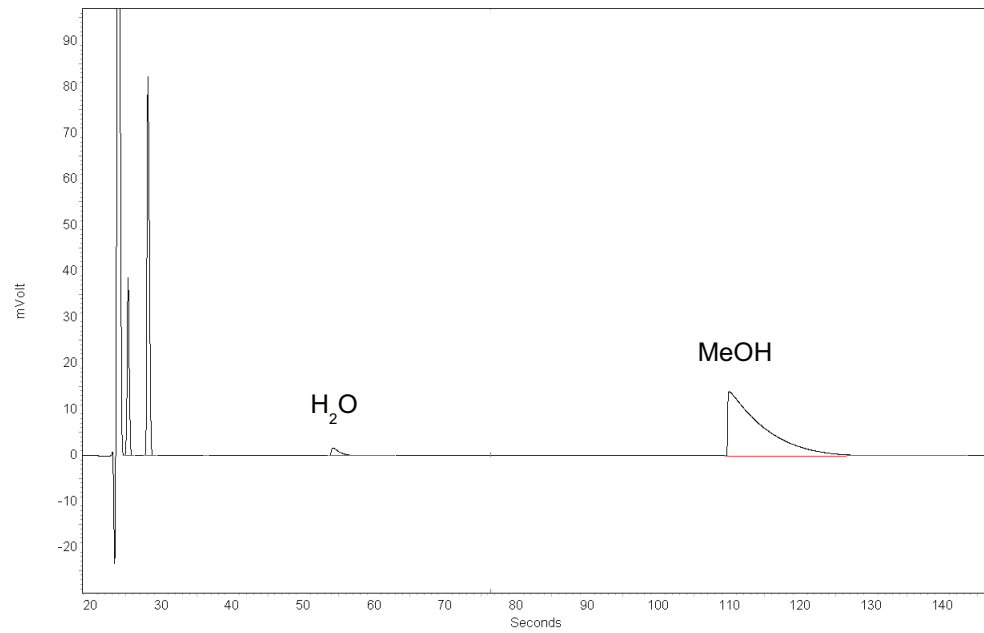


Abbildung A.4: PPQ-Säule zur Auftrennung der polaren Komponenten Methanol und Wasser

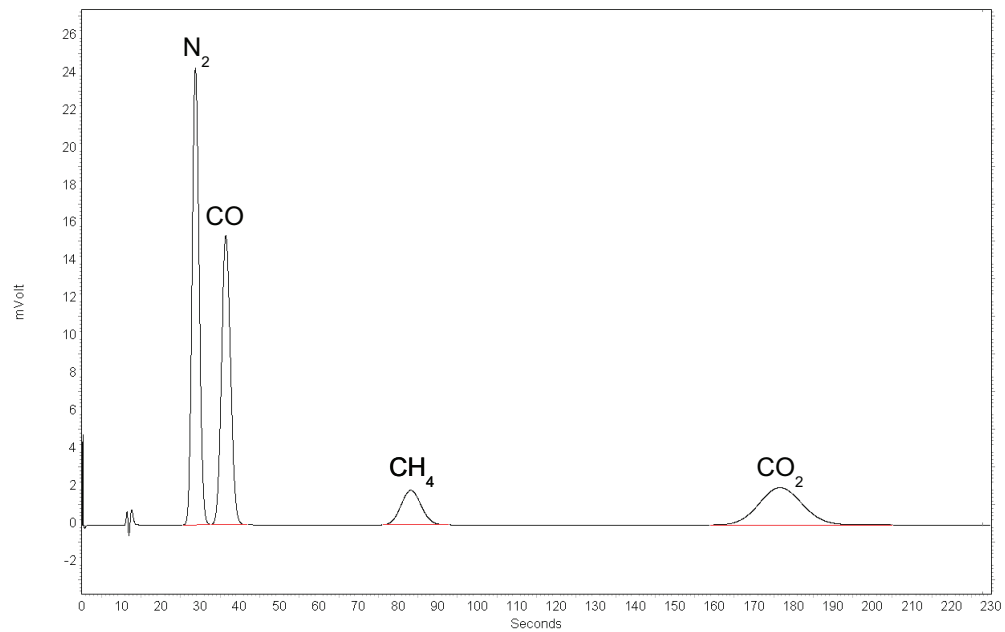


Abbildung A.5:  $CO_x$ -Säule zur Auftrennung von  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  und  $CO_2$



Daten, somit eine Kalibrierfunktion für Methanol und Wasser aufstellt werden. Die ermittelten Kalibrierfunktionen werden in Abbildung A.6 beziehungsweise in Abbildung A.7 dargestellt.

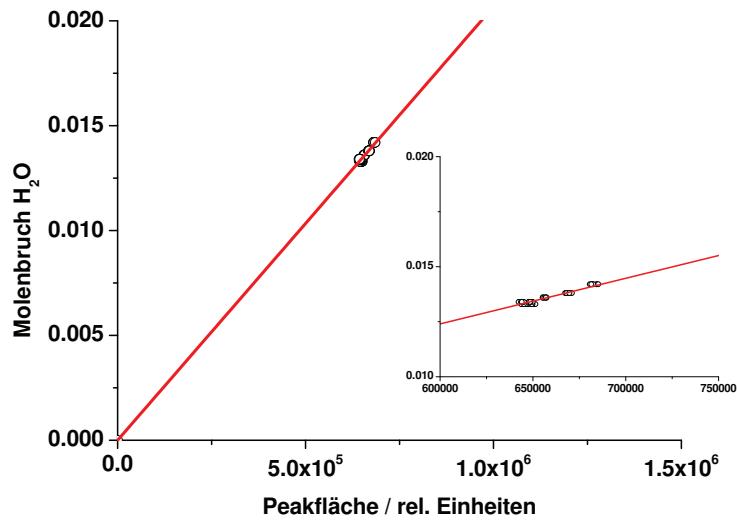


Abbildung A.6: Kalibrierfunktion für Wasser auf der PPQ-Säule

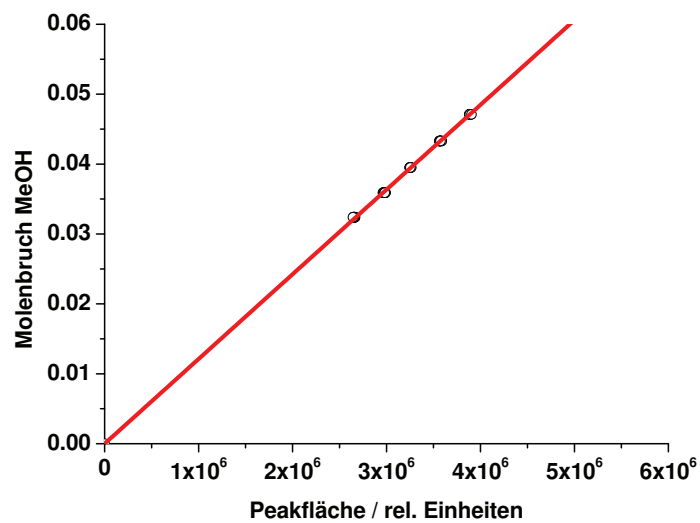


Abbildung A.7: Kalibrierfunktion für Methanol auf der PPQ-Säule

## A.5 Kriteriengleichungen

### A.5.1 Fluiddynamik

Das fluiddynamische Verhalten des Mikrorohrreaktorsystems wurde auf Basis der in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Kriteriengleichungen beurteilt. Für die mit Katalysator befüllten Mikroreaktoren können Randgängigkeiten und Einlaufeffekte vernachlässigt werden, da die Ungleichung Gl. A.15 beziehungsweise Gl. A.16 erfüllt ist.

$$\frac{D}{d_{\text{kat}}} \approx 13 > 10 \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{L}{d_{\text{kat}}} \approx 130 > 100 \quad (\text{A.16})$$

Der Einfluss von Dispersionseffekten wird über die axiale *Pecletzahl*  $Pe_{ax}$  abgeschätzt. Aus der axialen Pecletzahl lässt sich bei bekannter Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  und bekanntem Partikeldurchmesser  $d_{\text{kat}}$  der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  berechnen. Der Verlauf der axialen *Pecletzahl* für ein durchströmtes Festbett ist als Funktion der *Reynoldszahl* des Partikels  $Re$  und der *Schmidtzahl*  $Sc$  entsprechend der Kriteriengleichung Gl. 2.16 in Abbildung A.8 dargestellt.

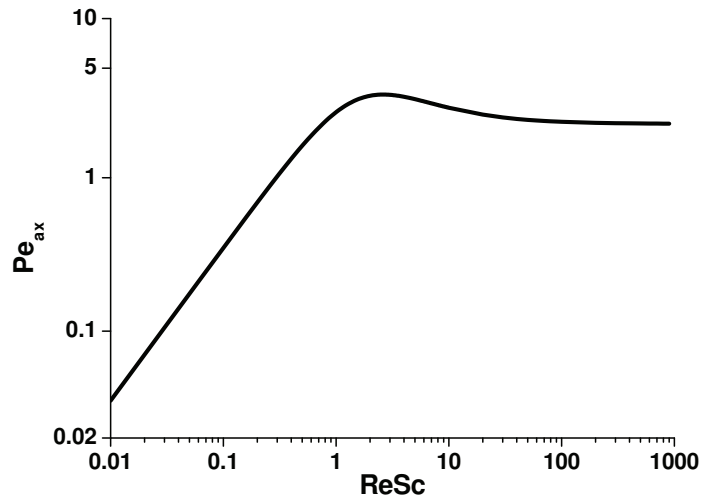


Abbildung A.8: axiale Pecletzahl für ein durchströmtes Festbett [70]

Für kleine Werte von  $ReSc$  steigt  $Pe_{ax}$  mit steigendem  $ReSc$  stark an, durchläuft im Bereich von  $ReSc$ -Werten von zwei ein Maximum, strebt für große Werte gegen zwei. Unter den Betriebsbedingungen der Mikroreaktoren liegen die *Reynoldszahlen* im Bereich von drei und die *Schmidtzahlen* im Bereich von eins. Die Abschätzungen basieren auf Synthesegas SYN 1 und gehen von einem Druck von 60 barg und einer Temperatur von 210°C aus. Diese Betriebsbedingungen führen zu den geringsten Leerrohrgeschwindigkeiten, die im Rahmen der kinetischen Messungen eingesetzt wurden. Die für

die Abschätzung benötigten Parameterwerte sind in Tabelle A.5 angegeben. Die mit diesen Angaben berechneten Werte stellen die untere Grenze für die *Bodensteinzahl* dar. Da die nach der hier beschriebenen Methode berechnete *Bodensteinzahl* selbst bei den kürzesten Bettlängen ( $L$  20 mm) deutlich über 100 liegt, sind axiale Dispersionseffekte vernachlässigbar.

$$Bo = \frac{u_0 L}{D_{ax}} \approx 450 > 100 \quad (\text{A.17})$$

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Randgängigkeiten, Einlaufstörungen und Dispersionseffekte vernachlässigbar sind, so dass von idealem Pfropfströmungsverhalten in den Reaktoren ausgegangen werden kann.

**Tabelle A.5:** Physikalische Eigenschaften und geometrische Parameter

Parameter	Einheit	Wert
$u_0$	/ $\text{ms}^{-1}$	0.024
$\eta_{\text{mix}}$	/ $10^{-6} \text{Pa s}$	2.026
$D_{\text{mix}}$	/ $10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1.12
$D_{ax}$	/ $10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1.06
$D$	/ $10^{-3} \text{m}$	2
$d_{\text{kat}} = d'_{\text{kat}}$	/ $10^{-6} \text{m}$	150
$L$	/ $10^{-3} \text{m}$	20-90
$\epsilon_{\text{Bett}}$	/ -	0.39
$\lambda_{\text{kat}}^{\text{eff}}$	/ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.29
$\lambda_{\text{G}}$	/ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.10
$c_p$	/ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	2980

### A.5.2 Wandwärmeübergang

Die Parameter zur Berechnung der Wärmeübertragung auf die Reaktorwand in einem gasdurchströmten Festbett werden gemäß der Empfehlung des Abschnitts Dee des VDI-Wärmeatlas mit Hilfe des  $\alpha_w$ -Modells berechnet [35].  $B$  stellt in diesem Zusammenhang einen Verformungsparameter dar, über den die bei Modellentwicklung unterstellte, in der Realität jedoch nicht zutreffende Annahme bezüglich

der geometrischen Anordnung der Wärmestromlinien korrigiert wird. Bei den übrigen Parametern  $B_p$ ,  $N$  und  $B_c$  handelt es sich um Hilfsgrößen:

$$B = 1.25 \left( \frac{1 - \varepsilon_{\text{Bett}}}{\varepsilon_{\text{Bett}}} \right)^{\frac{10}{9}} \quad (\text{A.18})$$

$$B_p = \frac{\lambda_{\text{kat}}^{\text{eff}}}{\lambda_{\text{G}}} \quad (\text{A.19})$$

$$N = 1 - \frac{B}{B_p} \quad (\text{A.20})$$

$$B_c = \frac{2}{N} \left( \frac{B}{N^2} \frac{B_p - 1}{B_p} \ln \frac{B_p}{B} - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad (\text{A.21})$$

Sowohl der Wandwärmeübergangskoeffizient  $\alpha_w$  als auch die radiale Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung  $\lambda_{\text{rad}}^{\text{eff}}$  setzen sich aus je einem statischen und einem dynamischen Anteil zusammen. Der statische Anteil der Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung  $\lambda_{\text{stat}}$  berechnet sich zu:

$$\frac{\lambda_{\text{stat}}}{\lambda_{\text{G}}} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon_{\text{Bett}}} + B_c \sqrt{1 - \varepsilon_{\text{Bett}}} \quad (\text{A.22})$$

Die radiale Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung  $\lambda_{\text{rad}}^{\text{eff}}$  ergibt sich aus der Summe der statischen und der dynamischen Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_{\text{rad}}^{\text{eff}} = \lambda_{\text{stat}} + \lambda_{\text{G}} \frac{Re Pr}{8} \quad (\text{A.23})$$

Der Wandwärmeübergangskoeffizient lässt sich mit Hilfe der *Nusselt*-Zahl berechnen und kann ebenfalls als Summe eines statischen und eines dynamischen Anteils dargestellt werden:

$$Nu_w = \frac{\alpha_w d'_{\text{kat}}}{\lambda_{\text{G}}} = \underbrace{\left( 1.3 + \frac{5 d'_{\text{kat}}}{D} \right) \frac{\lambda_{\text{stat}}}{\lambda_{\text{G}}}}_{Nu_{\text{stat}}} + \underbrace{0.19 Re^{0.75} Pr^{0.33}}_{Nu_{\text{dyn}}} \quad (\text{A.24})$$

Die für die Auswertung der Kriteriengleichung notwendigen Größen sind der Tabelle A.5 zu entnehmen. Der charakteristische Durchmesser  $d'_{\text{kat}}$  für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten (gleiches gilt für den Stoffübergangskoeffizienten) ist definiert als Durchmesser der oberflächengleichen Kugel:

$$d'_{\text{kat}} = \sqrt{\frac{O_{\text{kat}}}{\pi}} \quad (\text{A.25})$$

### A.5.3 Stoff- und Wärmeübergang zwischen Katalysator und Gasphase

Die Parameter zur Berechnung der Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Katalysator und Gasphase werden gemäß der Empfehlung des VDI-Wärmeatlas (Abschnitt Gj) berechnet. Die Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten zwischen einem Fluid und den Partikeln eines durchströmten Festbett sind größer als die von überströmten Einzelpartikeln gleicher Form. Sie lassen sich mit Hilfe eines geometrieabhängigen Formfaktors  $f_a$ , ausgehend von Kriteriengleichungen für den

Einzelpartikel, berechnen. Der Formfaktor  $f_a$  hat für zylinderförmige Partikel mit einem Verhältnis von Zylinderlänge zu -durchmesser im Bereich von 0.24 bis 1.2 den Wert 1.6.

$$Nu_{\text{kat}} = \frac{\alpha_{\text{kat}} d'_{\text{kat}}}{\lambda_G} = f_a \left( 2 + \sqrt{Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2} \right) \quad (\text{A.26})$$

Die *Nusselt-Zahl* setzt sich dabei aus einem laminaren und einem turbulenten Anteil zusammen.

$$Nu_{\text{lam}} = 0.664 Re_{\text{mod}}^{0.5} Pr^{0.66} \quad (\text{A.27})$$

$$Nu_{\text{turb}} = \frac{0.037 Re_{\text{mod}}^{0.8} Pr}{1 + 2.443 Re_{\text{mod}}^{-0.1} (Pr^{0.66} - 1)} \quad (\text{A.28})$$

Bei diesen Kriteriengleichungen ist an Stelle der *Reynoldszahl* des Partikels  $Re$  die *Reynoldszahl* der Schüttung  $Re_{\text{mod}}$  anzuwenden.

$$Re_{\text{mod}} = \frac{Re}{1 - \varepsilon_{\text{Bett}}} \quad (\text{A.29})$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{\text{kat}}$  lässt sich aus der Analogie zwischen Stoff- und Wärmetransport abschätzen.

$$Sh_{\text{kat}} = \frac{\beta_{\text{kat}} d'_{\text{kat}}}{D_{\text{mix}}} = Nu \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{0.33} \quad (\text{A.30})$$

## A.6 Phasengleichgewicht

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen für die Bilanzierung eines Flashkondensators vorgestellt. Bei der Flashkondensation wird von einer einstufigen, vollständigen Phasengleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und Flüssigphase ausgegangen [88]. Die Grundlagen für die Berechnung von Gas/Flüssiggewichten werden in Abschnitt 2.4.1 erläutert.

Das Modell des Flashkondensators wird für die kinetische Auswertung der Experimente im Kreislaufreaktor verwendet. Bei diesen Experimenten wird die Gasphasenzusammensetzung im Reaktor, ausgehend von den Analyseergebnissen der trockenen Gasphase nach Kondensation des Rohmethanols, berechnet (vgl. vereinfachtes Fließbild des Kondensators A.9).

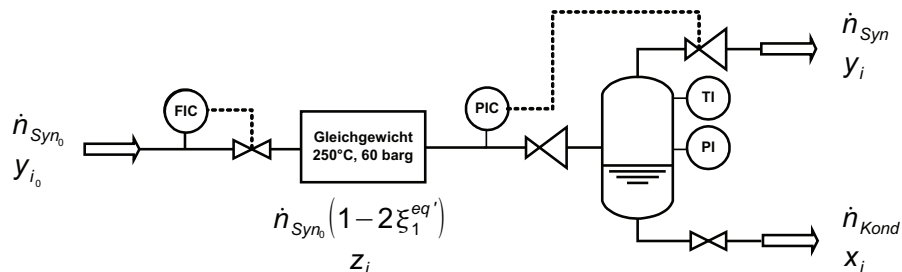


Abbildung A.9: Vereinfachtes Fließbild des Kondensators

Die Bilanzierung des Kondensators erlaubt die Abschätzung des Fehlers, der durch die direkte Berechnung der Gewichtszeitausbeute (GZA) nach Gleichung Gl. 3.5 zugelassen wird. Bei dieser Berechnungsmethode werden der Austrag von Methanol und Wasser im Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{\text{Syn}}$ , sowie die Löslichkeit der gasförmigen Komponenten (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>) im Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{\text{Kond}}$  vernachlässigt. Die Fehlerabschätzung wird für zwei Betriebszustände des Kondensators durchgeführt. Im Betriebszustand A wird der Kondensator bei 10°C und einem Druck von 3 barg betrieben. Dieses Szenario entspricht den typischen Betriebsbedingungen des Kondensators während der Experimente im Kreislaufreaktor. Im Betriebszustand B wird von einer Temperatur von 30°C und einem Druck von 60 barg ausgegangen. Dieses Szenario entspricht typischen Kondensationsbedingungen in einer großtechnischen Methanolanlage, in welcher der Kondensator nahe dem Druckniveau des Reaktors betrieben wird.

Im Rahmen dieser Abschätzung wird davon ausgegangen, dass sich die Zusammensetzung  $z_i$  im Zulauf des Kondensators im thermodynamischen Gleichgewicht, ausgehend vom Synthesegas SYN 1 bei einem Druck von 60 barg und einer Temperatur von 250°C, befindet. Weiterhin wird für die Bilanzierung angenommen, dass die Verweilzeit im Kondensator ausreichend groß ist, so dass sich das Phasengleichgewicht vollständig einstellen kann. Auf Grund der sehr hohen Kühlleistung des Kondensators kann der Vorgang als isotherm betrachtet werden. Die isotherme Flashkondensation lässt sich durch die Stoff- (Gl. A.31) und Komponentenbilanzen (Gl. A.32) beschreiben. Die einzelnen Komponenten in der Gasphase  $y_i$  stehen dabei im Gleichgewicht mit den Komponenten in der Kondensatphase  $x_i$ , wie dies durch Gleichung Gl. A.33 beschrieben wird.

$$\dot{n}_{\text{Syn}_0} \left(1 - 2\xi_1^{\text{eq}'}\right) = \dot{n}_{\text{Syn}} + \dot{n}_{\text{Kond}} \quad (\text{A.31})$$

$$\dot{n}_{\text{Syn}_0} \left(1 - 2\xi_1^{\text{eq}'}\right) \cdot z_i = \dot{n}_{\text{Syn}} \cdot y_i + \dot{n}_{\text{Kond}} \cdot x_i \quad (\text{A.32})$$

$$x_i \phi_i^L = y_i \phi_i^G \quad (\text{A.33})$$

In Tabelle A.6 sind die Zusammensetzung der Kondensat- und Gasphase für einen Druck von 3 barg und eine Temperatur von 10°C dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass unter den gegebenen Betriebsbedingungen die Annahme der Unlöslichkeit der Gaskomponenten im Kondensat in guter Näherung erfüllt ist. Allerdings werden unter diesen Bedingungen etwa 23% des Methanols in der Gasphase ausgetragen. Wird die nach Gleichung Gl. 3.5 berechnete GZA verglichen mit der GZA unter Berücksichtigung der real im Reaktor vorliegenden Gaszusammensetzung  $z_i$  so ergibt sich eine Abweichung von etwa 0.1%. Bezieht man die Abweichung auf die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von CO und CO<sub>2</sub>, so ergeben sich Werte von 0.2% beziehungsweise 1.3%. Die direkte Berechnung der Gewichtszeitausbeute nach Gleichung Gl. 3.5 führt unter den gegebenen Betriebsbedingungen also zu einem minimalen Fehler  $\ll 1\%$ .

In Tabelle A.7 sind die Zusammensetzung der Kondensat- und Gasphase für einen Druck von 60 barg und eine Temperatur von 30°C dargestellt. Unter diesen Bedingungen werden nur noch 7.5% des Methanols über die Gasphase ausgetragen, allerdings wird jetzt fast die 10-fache Menge an CO<sub>2</sub> im Kondensat gelöst, verglichen mit dem Betriebszustand A. Wird die nach Gleichung Gl. 3.5 berechnete GZA verglichen mit der GZA unter Berücksichtigung der real im Reaktor vorliegenden Gaszusammensetzung  $z_i$ , so ergibt sich jetzt eine Abweichung von etwa 1.5%. Bezieht man die

**Tabelle A.6:** Betriebszustand A, 3 barg und 10°C

	$z_i$	$y_i$	$x_i$
CO	0.023	0.025	0.000
CO <sub>2</sub>	0.073	0.078	0.002
H <sub>2</sub>	0.528	0.564	0.000
H <sub>2</sub> O	0.017	0.001	0.251
CH <sub>3</sub> OH	0.061	0.015	0.746
N <sub>2</sub>	0.079	0.084	0.000
CH <sub>4</sub>	0.219	0.234	0.001
$\dot{n}/\text{mols}^{-1}$	1.00	0.94	0.06

**Tabelle A.7:** Betriebszustand B, 60 barg und 30°C

	$z_i$	$y_i$	$x_i$
CO	0.023	0.025	0.000
CO <sub>2</sub>	0.073	0.078	0.017
H <sub>2</sub>	0.528	0.571	0.007
H <sub>2</sub> O	0.017	0.000	0.218
CH <sub>3</sub> OH	0.061	0.005	0.746
N <sub>2</sub>	0.079	0.085	0.001
CH <sub>4</sub>	0.219	0.236	0.009
$\dot{n}/\text{mols}^{-1}$	1.00	0.92	0.08

Abweichung auf die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von CO und CO<sub>2</sub>, so ergeben sich Werte von 0.3% beziehungsweise 20%.

An Hand dieser Abschätzung wird deutlich, dass bei erhöhten Drücken die Vernachlässigung der Gaslöslichkeiten im Kondensat zu ausgeprägten Fehlern insbesondere bei der Beschreibung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> führen kann.

## A.7 Desaktivierung

Der CO<sub>x</sub>-Umsatz für die Experimente im parallelisierten Mikroreaktorsystem wird gemäß der Gleichung Gl. 3.2 berechnet. Die prozentuale Abnahme des Anfangsumsatzes  $U_{\text{Anfang}}$  gemäß Gleichung Gl. A.34 wird als Maß für die Desaktivierung betrachtet. Für die Messunsicherheit bei der Bestimmung des Umsatzes wurde ein Wert von 0.3% des Umsatzes ermittelt (vgl. Abschnitt 3.2.3). Es ist davon auszugehen, dass näherungsweise die Unsicherheit bei der Bestimmung des Umsatzes unabhängig vom erreichten Umsatz ist ( $dU_{\text{Anfang}} \approx dU_{\text{Ende}} \approx dU$ ).

Die relative Messunsicherheit bei der Bestimmung der Desaktivierung  $Des$  kann mittels linearer Fehlerfortpflanzung gemäß Gleichung Gl. A.36 abgeschätzt werden. Mit  $\bar{U}$  wird der Mittelwert des Umsatzes der Reaktoren mit gleicher Katalysatoreinwaage bezeichnet.

$$Des = \frac{U_{\text{Anfang}} - U_{\text{Ende}}}{U_{\text{Anfang}}} \quad (\text{A.34})$$

$$dDes = \frac{\partial Des}{\partial U_{\text{Anfang}}} dU + \frac{\partial Des}{\partial U_{\text{Ende}}} dU \quad (\text{A.35})$$

$$\frac{\Delta Des}{Des} = \frac{\bar{U}_{\text{Anfang}} + \bar{U}_{\text{Ende}}}{(\bar{U}_{\text{Anfang}})^2} \frac{\Delta U}{Des} \quad (\text{A.36})$$

Die unter Verwendung der einfachen Messunsicherheit des Umsatzes (0.3%) durch Fehlerfortpflanzung ermittelte Unsicherheit der Bestimmung der Desaktivierung wird als Nachweisgrenze definiert. Erst bei Überschreitung dieser Grenze kann eine Umsatzabnahme sicher nachgewiesen werden.

Die unter Verwendung der zweifachen Messunsicherheit des Umsatzes (0.6%) durch Fehlerfortpflanzung ermittelte Unsicherheit bei der Bestimmung der Desaktivierung wird als Grenze definiert, bei deren Überschreitung im Versuchsverlauf nicht mehr von einer konstanten Aktivität des Katalysators ausgegangen werden kann.



# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Symbole:

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$a_v$	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	spezifische Austauschfläche pro Reaktorvolumen
$a^{\text{eff}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit, thermischer Diffusionskoeffizient
$B_o$	$\text{m}^2$	Permeabilität
$Bo = \frac{u_0 L}{D_{ax}}$	-	<i>Bodensteinzahl</i>
$C$	$\text{Pa min}^2 \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	Proportionalitätskonstante des Turbinenrührers
$c$	$\text{mol m}^{-3}$	molare Konzentration
$c_i$	$\text{mol m}^{-3}$	molare Konzentration der Komponente $i$
$c_{m_i}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-m}$	$m$ .ter Koeffizient der Wärmekapazität der Komponente $i$
$c_{i,s}$	$\text{mol m}^{-3}$	molare Konzentration an der Katalysatoroberfläche
$c_{p_i}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Wärmekapazität der Komponente $i$
$c_{p_{\text{kat}}}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität des Katalysators
$D$	$\text{m}$	Durchmesser des Reaktors
$D_{ax}$	$\text{m}^2 \text{s}$	axialer Dispersionskoeffizient
$D_{ij}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	binäre Diffusionskoeffizienten
$D_{ij}^{\text{eff}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	eff. binäre Diffusionskoeffizienten
$D_{iK}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Koeffizient der Knudsendiffusion
$D_{iK}^{\text{eff}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	eff. Koeffizient der Knudsendiffusion
$D_{i,\text{mix}}^{\text{eff}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	eff. Diffusionskoeff. einer Gasmischung
$D_{i,\text{trans}}^{\text{eff}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	eff. Diffusionskoeff. im Übergangsgebiet
$d_{\text{kat}}$	$m$	charakteristischer Durchmesser des Katalysatorformkörpers
$E_j$	$\text{J mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
$e$	$\text{J m}^{-3}$	volumenbezogener Energieinhalt
$f_i$	$\text{Pa}$	Fugazität der Komponente $i$
$\Delta G_{R_j}^\circ$	$\text{J mol}^{-1}$	freie Reaktionsenthalpie der Reaktion $j$
$GZA$	$\text{kg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$	Gewichtszeitausbeute (engl. WTY)

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

---

$H_i$	$\text{J kg}^{-1}$	spezifische Enthalpie der Komponente $i$
$H_j$	$\text{J mol}^{-1}$	Adsorptionskonstante der Komponente $j$
$\bar{H}_i$	$\text{J mol}$	partielle molare Enthalpie der Komponente $i$
$\Delta H_{R_j}$	$\text{J mol}^{-1}$	Reaktionsenthalpie der Reaktion $j$
$H_z$	$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$	axiale Enthalpiestromdichte
$J_i^D$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	diffusive Stoffmengenstromdichte
$J_i^V$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	viskose Stoffmengenstromdichte
$K$	-	dimensionslose Gleichgewichtskonstante
$K_{f,j}$	$\text{Pa}^{\sum_i \nu_{ij}}$	Gleichgewichtskonstante der Reaktion $j$
$K_j$	$\text{Pa}^{-n}$	Adsorptionskonstante der Komponente $j$
$K_j^0$	$\text{Pa}^{-n}$	Haftkoeffizient der Komponente $j$
$k_b$	$\text{JK}^{-1}$	Boltzmannkonstante
$k_j$	$\text{mols}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{Pa}^{-n}$	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $j$
$k_j^0$	$\text{mols}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{Pa}^{-n}$	Stoßfaktor der Reaktion $j$
$Kn = \frac{l}{2r_p}$	-	<i>Knudsenzahl</i>
$L$	m	Länge des Reaktors
$l$	m	mittlere freie Weglänge
$M_i$	$\text{kg mol}^{-1}$	molare Masse der Komponente $i$
$M_{z,i}$	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	axiale Massenstromdichte
$m$	-	Formparameter
$\dot{m}$	$\text{kg s}^{-1}$	Massenstrom
$m_{\text{Bett}}$	kg	Katalysatormasse
$m_{\text{kat}}$	kg	Masse des Katalysatorformkörpers
$N_i$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	molare Stoffmengenstromdichte der Komponente $i$
$Nu = \frac{\alpha d_{\text{kat}}}{\lambda}$	-	<i>Nusseltzahl</i>
$n$	-	Reaktionsordnung
$n$	$\text{min}^{-1}$	Drehzahl des Turbinenrührers
$\dot{n}$	$\text{mols}^{-1}$	Stoffmengenstrom
$\dot{n}_0$	$\text{mols}^{-1}$	Stoffmengenstrom am Reaktoreingang
$\dot{n}_i$	$\text{mols}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$
$\dot{n}_{i_0}$	$\text{mols}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$ im Reaktoreingang
$O_{\text{kat}}$	$\text{m}^2$	äußere Oberfläche des Katalysatorformkörpers
$p$	Pa	Druck

---

---

$p_i$	Pa	Partialdruck der Komponente $i$
$p_i^s$	Pa	Sättigungsdampfdruck der Komponente $i$
$Pe_{ax} = \frac{u_0 d_{kat}}{D_{ax}}$	-	axiale <i>Pecletzahl</i>
$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta c_p}{\lambda}$	-	<i>Prandtlzahl</i>
$R_\zeta$	m	max. Länge in Richtung der charak. Abmessung
$R$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
$R_i$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente $i$
$Re = \frac{u_0 d_{kat}}{\nu}$	-	<i>Reynoldszahl</i> des Formkörpers
$RZA$	$\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$	Raumzeitausbeute (engl. STY)
$r_j$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $j$
$r_j^{\text{eff}}$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $j$
$r_p$	m	mittlerer Porenradius
$S$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Entropie
$Sc = \frac{\nu}{D_{mix}}$	-	<i>Schmidtzahl</i>
$Sh = \frac{\beta d_{kat}}{D_{mix}}$	-	<i>Sheerwoodzahl</i>
$SPV_m$	-	Splitverhältnis für den $m$ .ten Strom
$SZ$	-	Stöchiometriezahl
$T$	K	Temperatur
$T_s$	K	Temperatur der Katalysatoroberfläche
$T_W$	K	Temperatur der Reaktorwand
$U_i$	-	Umsatz der Komponente $i$
$U_W$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmetransportparameter im 1-D Reaktormodell
$u_0$	$\text{m s}^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit
$V_{\text{Bett}}$	$\text{m}^3$	mit Katalysator gefülltes Reaktorvolumen
$V_{\text{diff}}$	-	atomares Diffusionsvolumen
$V_{\text{kat}}$	$\text{m}^3$	Volumen des Katalysatorformkörpers
$\nu$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	molares Volumen
$x_i$	-	Molenbruch der Komponente $i$ der Flüssigphase
$y_i$	-	Molenbruch der Komponente $i$ in der Gasphase
$y_{i0}$	-	Molenbruch der Komponente $i$ am Reaktoreingang
$Z$	-	Realgasfaktor
$Z_{\text{kat}}$	-	Anzahl der Katalysatorformkörper in der Schüttung
$z$	-	dimensionslose, axiale Reaktorkoordinate

---

**Griechische Symbole:**

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$\alpha$	°	Kontaktwinkel
$\alpha_{\text{kat}}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient Gas/Katalysator
$\alpha_{\text{w}}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient Reaktorwand/Katalysatorschüttung
$\beta_{\text{kat}}$	$\text{m s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient Gas/Katalysator
$\gamma$	-	Varianzmodellparameter
$\gamma$	$\text{N m}^{-1}$	Oberflächenspannung
$\gamma_i$	-	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$
$\varepsilon$	-	Porosität des Katalysatorformkörpers
$\varepsilon_{\text{Bett}}$	-	Porosität des Katalysatorbettes
$\zeta$	-	Widerstandsbeiwert
$\zeta$	-	dimensionslose Formkörperkoordinate
$\eta_i$	-	auf die Komponente $i$ bezogener Wirkungsgrad
$\lambda_{\text{Festst./Gas}}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes bzw. der Gasphase
$\lambda^{\text{eff}}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	effektive Wärmeleitfähigkeit des Katalysators
$\mu$	Pa s	dynamische Viskosität
$\mu_i$	$\text{J mol}^{-1}$	chemisches Potential der Komponente $i$
$\nu_{ij}$	-	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$ in der Reaktion $j$
$\xi_j$	$\text{mols}^{-1}$	Reaktionslaufzahl der Reaktion $j$
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Gasdichte
$\rho_{\text{Bett}}$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte des Katalysatorbettes
$\rho_{\text{kat}}$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte des Katalysatorformkörpers
$\sigma$	m	molekularer Stoßdurchmesser
$\sigma^2$	(verschieden)	Varianz
$\tau$	-	Tortuosität des Katalysatorformkörpers
$\Phi$	-	Thielemodul
$\varphi$	-	Kreislaufverhältnis
$\phi_i$	-	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$
$\omega^2$	(verschieden)	Varianzmodellparameter
$\omega_i$	-	Massenbruch der Komponente $i$
$\omega_i$	-	azentrischer Faktor der Komponente $i$

**Abkürzungen:**

---

Abkürzung	Bedeutung
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DGM	<i>Dusty Gas Model</i>
GC	Gaschromatograph
MeOH	Methanol
PSRK	<i>Predictive-Soave-Redlich-Kwong</i> (kombiniert SRK mit $g^E$ -Mischungsregeln)
(R)WGS	<i>(Reverse-)Watergas-Shift</i> Reaktion
SRK	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i>
UNIFAC	<i>Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficient</i>
VBA	<i>Visual Basic for Applications</i>

---



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Verbrauch an Methanol [1] . . . . .	1
1.2	Produktionsmenge bis 2004 entnommen aus [95] ab 2005 entnommen aus [1] . . . . .	2
1.3	Geographische Verteilung der Produktionskapazitäten (Stand 2010) entnommen aus [1] . . . . .	2
1.4	Wärmemenge und Wasseranteil als Funktion des CO <sub>2</sub> -Anteils (250°C, 60 barg, Gaszusammensetzung: (CO + CO <sub>2</sub> ) = 0.25, H <sub>2</sub> = 0.75) . . . . .	4
2.1	Teilschritte der heterogenen Katalyse: (1)(7) Filmdiffusion, (2)(6) Porendiffusion, (3) Adsorption, (4) Oberflächenreaktion, (5) Desorption . . . . .	10
2.2	Prinzipskizze der Ersatzschaltung eines Differentialkreislaufreaktors . . . . .	14
2.3	Schematische Darstellung des Funktionsprinzipes des <i>Berty</i> -Reaktors . . . . .	15
2.4	Vereinfachtes Fließbild eines parallelisierten Reaktorsystems mit seperater Durchflussregelung für die einzelnen Reaktoren [102]. Es werden klassische Rohrreaktoren eingesetzt. Für das Analysensystem kann eine Gasprobe über ein spezielles Multipositionsventil (MV) genommen werden. . . . .	18
2.5	Vereinfachtes Fließbild eines parallelisierten Reaktorsystems mit Aufteilung des Gesamtstromes über ein System parallelisierter Strömungswiderstände [57]. Bei diesem Konzept werden anstelle klassischer Rohrreaktoren Patronen verwendet, die in einen zonenweise beheizbaren Reaktorblock eingesetzt werden. Für das Analysensystem kann eine Gasprobe über ein spezielles Multipositionsventil (MV) abgezweigt werden. . . . .	18
2.6	Wirkungsgrad $\eta$ als Funktion des Thielemodul $\Phi$ und asymptotische Lösungen für A.) den <i>kinetisch kontrollierten Bereich</i> $\Phi < 0.3$ : $\eta \approx 1$ B.) den <i>diffusionskontrollierten Bereich</i> $\Phi > 3$ : $\eta \propto \frac{1}{\Phi}$ . . . . .	26
2.7	Schaltbild von Transportwiderständen als konzeptionelle Darstellung des DGM . . . . .	32
2.8	Konfidenzellipsoid der Parameter $\ln k$ und $E$ . . . . .	42
3.1	Geometrie des eingesetzten Katalysatorformkörpers . . . . .	44
3.2	Vergleich der Porenradienverteilungen des oxidischen und des reduziert/stabilisierten Katalysators mittels Hg-Porosimetrie . . . . .	46
3.3	Experimentell bestimmte Wärmekapazität der reduziert/stabilisierten Katalysatorprobe . . . . .	47
3.4	Normierter Temperaturverlauf auf der Probenrückseite, der mittels Laser-Flashmessung bestimmt wurde. . . . .	48

3.5 Vereinfachtes Fließbild des parallelisierten Mikrorohrreaktorsystems. Die Anlage ist aus zwei Reaktorblöcken mit jeweils acht Reaktoren aufgebaut. In der Abbildung ist nur ein Reaktorblock dargestellt. . . . .	49
3.6 Einfluss der Verdünnung einer konstanten Katalysatormenge mit unterschiedlichen Mengen an Inertmaterial (250°C, 60 barg, SYN 1) . . . . .	52
3.7 Einfluss unterschiedlicher Leerrohrgeschwindigkeiten bei einer konstanten Katalysatorbelastung (60 barg, SYN 1, $33.3 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ ) . . . . .	53
3.8 Einfluss unterschiedlicher Partikeldurchmesser bei konstanter Katalysatorbelastung (250°C, 60 barg, SYN 1, $33.3 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ ) . . . . .	54
3.9 Zeitlicher Verlauf der GZA für ein typisches kinetisches Experiment (PMS XIV) im parallelisierten Mikrorohrreaktorsystem mit Synthesegas SYN 6. . . . .	57
3.10 Konzentrationsprofile von CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O und CH <sub>3</sub> OH im Mikrorohrreaktor (250°C, 60 barg, SYN 1, $9 I_{\text{stp}} h^{-1}$ ) . . . . .	58
3.11 Beurteilung der Desaktivierung während der kinetischen Messungen. Die obere Abbildung bezieht sich auf kinetische Messungen mit Synthesegas SYN 1, die untere Abbildung bezieht sich auf Messungen mit Synthesegas SYN 3 (vgl. Tabelle 3.5). Die Umsatzprofile wurden unter folgenden Bedingungen bestimmt: (250°C, 60 barg, SYN 1, $6 I_{\text{stp}} h^{-1}$ ) . . . . .	60
3.12 Vereinfachtes Fließbild des Kreislaufreaktorsystems inklusive des Kondensators zur Abtrennung des Rohmethanols. . . . .	61
3.13 Das Kreislaufverhältnis und die Leerrohrgeschwindigkeit wurden für typische Reaktionsbedingungen im Kreislaufreaktor als Funktion der Rührerdrehzahl abgeschätzt. . . . .	64
3.14 Temperaturdifferenz über dem Katalysatorbett und GZA als Funktion der Rührerdrehzahl (235°C, 60 barg, SYN 1, Format A, $13.3 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ ) . . . . .	66
3.15 GZA im zeitlichen Verlauf (75 barg, SYN 2', Format A, $13.3 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ ) . . . . .	67
3.16 GZA als Funktion der Temperatur (75 barg, SYN 2', Format A, $13.3 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ ) . . . . .	68
3.17 Einfluss der Katalysatorbelastung auf den CO <sub>x</sub> -Umsatz (60 barg, SYN 1, Format A) . . . . .	71
3.18 Einfluss der Katalysatorbelastung auf die GZA (60 barg, SYN 1, Format A) . . . . .	71
3.19 Einfluss des Drucks auf den CO <sub>x</sub> -Umsatz (SYN 1, Format A, $13.3 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ ) . . . . .	72
3.20 Einfluss des Formkörperformates auf die GZA (60 barg, SYN 1, $13.3 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ ) Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt . . . . .	73
3.21 Einfluss des Formkörperformates auf die GZA (60 barg, SYN 2', $13.3 I_{\text{stp}} g_{\text{kat}}^{-1} h^{-1}$ ) Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt . . . . .	74
4.1 Schematische Darstellung des Konzeptes zur Modellentwicklung und -validierung . . . . .	75
4.2 Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese im Dreiecksschema [40, 129, 145] . . . . .	80
4.3 Anteil von Methanol gebildet aus CO <sub>2</sub> . <i>Abbildung entlehnt aus [18]</i> . . . . .	81
4.4 Methanolsynthese als Parallelreaktionen ausgehend von der CO <sub>2</sub> -Hydrierung und der CO-Hydrierung [66, 86, 83] . . . . .	81



4.5	CO <sub>x</sub> -Umsatz als Funktion des CO <sub>2</sub> -Anteils. (76 barg, 6.1 l <sub>stp</sub> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> 230°C) <i>Abbildung entlehnt aus [66]</i> . . . . .	82
4.6	Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese als Konsekutivreaktion ausgehend von der CO-Hydrierung [144] . . . . .	82
4.7	Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese als Konsekutivreaktion ausgehend von der CO <sub>2</sub> -Hydrierung [84, 114, 124, 140, 96, 108, 6, 97] . . . . .	83
4.8	Fugazitätskoeffizienten der Synthesegaskomponenten im thermodynamischen Gleich- gewicht (SYN 1) . . . . .	84
4.9	Gleichgewichtskonstanten $K_1$ und $K_2$ nach <i>Graaf et al.</i> [42] und <i>Multiflash</i> . . . . .	87
4.10	Vergleich der experimentell ermittelten Umsätze mit den Gleichgewichtsumsätzen. (SYN 1, 75 barg, 6.67 l <sub>stp</sub> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	88
4.11	Vergleich zwischen der Gleichgewichtslage und den experimentell ermittelten Mo- lenbrüchen für die Schlüsselkomponenten CO und CO <sub>2</sub> . (SYN 1,3,6 vgl. Tabelle 3.5)	90
4.12	Molenbrüche der Synthesegaskomponenten im Gleichgewicht (SYN 1) . . . . .	92
4.13	Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Temperaturdifferenz zwischen Reaktor- wand und Katalysatorschüttung (250°C, 60 barg, 30 l <sub>stp</sub> h <sup>-1</sup> , SYN 1,2,5 vgl. Tabelle 3.5) . . . . .	95
4.14	Die in dem parallelisierten Mikroreaktorsystem experimentell bestimmten CO <sub>x</sub> -Umsätze werden mit den Simulationsergebnissen unter Verwendung des kinetischen Modells von <i>Vanden Bussche und Froment</i> [140] und des kinetischen Modells von <i>Graaf et al.</i> [41] verglichen. . . . .	98
4.15	Anteil von Methanol gebildet aus CO <sub>2</sub> gemäß dem Modell A (250°C, 60 barg, 30 l <sub>stp</sub> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> , SYN 1-6 vgl. Tabelle 3.5) . . . . .	104
4.16	Vereinfachung des Reaktionsnetzwerks durch Streichung der CO-Hydrierung ( $r_3$ ) (Modell B) . . . . .	106
4.17	Paritätsdiagramm mit 10%-Intervall für die Experimente im parallelisierten Mikrore- aktorsystem (Modell B) . . . . .	107
4.18	Konzentrationsprofile entlang der Reaktorachse (250°C, 60 barg, SYN 1, 9 l <sub>stp</sub> h <sup>-1</sup> ) .	110
4.19	Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit entlang der Reaktorachse (250°C, 60 barg, SYN 1, 9 l <sub>stp</sub> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	111
4.20	Vergleich zwischen integraler und differentieller Methanolbildungsgeschwindigkeit (250°C, 45 barg, 0.8 H <sub>2</sub> , 0.2 (CO <sub>2</sub> + CO)), 37.5 l <sub>stp</sub> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> , <i>Abbildung entlehnt aus [115]</i> . . . . .	112
4.21	Vergleich zwischen integraler und differentieller Methanolbildungsgeschwindigkeit (45 barg, 250°C, 37.5 l <sub>stp</sub> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> , 0.8 H <sub>2</sub> , 0.2 (CO <sub>2</sub> + CO)) links: Simulation mit dem Modell nach <i>Vanden Bussche und Froment</i> rechts: Simulation mit dem Modell nach <i>Graaf et al.</i> . . . . .	113
4.22	Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Methanolbildungsgeschwindigkeit bei in- tegralem Umsatz (45 barg, 250°C, 37.5 l <sub>stp</sub> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> , 0.8 H <sub>2</sub> , 0.2 (CO <sub>2</sub> + CO)) (Modell B') . . . . .	114

Abbildungsverzeichnis

4.23 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Methanolbildungsgeschwindigkeit bei differentiellen Umsatz (45 barg, 250°C, 0.8 H <sub>2</sub> , 0.2 (CO <sub>2</sub> + CO)) (Modell B') . . . . .	115
4.24 Verlauf des CO <sub>x</sub> -Umsatzes entlang der Katalysatorschüttung . . . . .	116
4.25 Verlauf von CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O und der Umsatzabnahme entlang der Katalysatorschüttung (SYN 5, 230°C, 60 barg, 9 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	117
4.26 Vergleich der Simulationsergebnisse für die GZA im Kreislaufreaktor (SYN 1, Format A, 60 barg, 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ). . . . .	120
4.27 Vergleich der Konzentrationsprofile der Inertkomponente CH <sub>4</sub> (SYN 1, Format A, 245°C, 60 barg, 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ). . . . .	121
4.28 Quotient aus effektiver Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{Gas}}^{\text{eff}}$ und Wärmeleitfähigkeit der Gasphase $\lambda_{\text{Gas}}$ als Funktion der Katalysatorporosität $\epsilon$ [151] . . . . .	126
4.29 Paritätsdiagramm für die Experimente im Kreislaufreaktor (Modell B') . . . . .	132
4.30 Einfluss des Drucks auf den CO <sub>x</sub> -Umsatz (SYN 1, Format A, 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	133
4.31 Einfluss der Katalysatorbelastung auf den CO <sub>x</sub> -Umsatz (SYN 1, Format A, 60 barg) . . . . .	133
4.32 Einfluss des Katalysatorformats auf die GZA (SYN 1, 60 barg 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt . . . . .	134
4.33 Einfluss des Katalysatorformats auf die GZA (SYN 2', 60 barg 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) Format A: 6.0 x 4.0 mm, Format B: geviertelt . . . . .	134
4.34 Konzentrationsprofile im Katalysator (245°C, 60 barg, SYN 1, Format A, 26.7 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	135
4.35 Reaktionsgeschwindigkeit im Katalysator (245°C, 60 barg, SYN 1, Format A, 26.7 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	136
4.36 Wirkungsgrad als Funktion der Reaktortemperatur für SYN 1 (60 barg, Format A, 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	137
4.37 Wirkungsgrad als Funktion der Reaktortemperatur für SYN 2' (60 barg, Format A, 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	138
4.38 Temperaturprofil im Katalysator (Format A, 60 barg, 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	139
4.39 Temperaturdifferenz im Katalysator als Funktion der Reaktortemperatur (Format A, 60 barg, 13.3 I <sub>stp</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) . . . . .	140
4.40 Fließbild des adiabaten Quenchgasreaktors . . . . .	142
4.41 Umsatz/Temperaturverlauf in den fünf Betten des adiabaten Reaktors . . . . .	146
A.1 Geometrie des eingesetzten Katalysatorformkörpers . . . . .	v
A.2 Prinzipskizze einer <i>Laser-Flash</i> Apparatur <i>Abbildung entnommen aus [91]</i> . . . . .	vi
A.3 oben: Temperaturverteilung in der Probe zu verschiedenen Zeiten unten: zeitlicher Verlauf der Temperatur an der Probenrückseite . . . . .	viii
A.4 PPQ-Säule zur Auftrennung der polaren Komponenten Methanol und Wasser . . . . .	x

A.5	CO <sub>x</sub> -Säule zur Auftrennung von N <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub> . . . . .	x
A.6	Kalibrierfunktion für Wasser auf der PPQ-Säule . . . . .	xi
A.7	Kalibrierfunktion für Methanol auf der PPQ-Säule . . . . .	xi
A.8	axiale Pecletzahl für ein druchströmtes Festbett [70] . . . . .	xii
A.9	Vereinfachtes Fließbild des Kondensators . . . . .	xv



# Tabellenverzeichnis

3.1	Geometrische Eigenschaften des Katalysatorformkörpers in seiner oxidischen Form . . . . .	44
3.2	Physikalische Charakterisierungsdaten . . . . .	45
3.3	Effektive Temperaturleitfähigkeiten des reduziert/stabilisierten Katalysators . . . . .	47
3.4	Versuchsplan mit Übersicht über die im Mikroreaktorsystem verwendeten Gaszusammensetzungen, Druck- und Temperaturniveaus . . . . .	55
3.5	Übersicht über die Synthesegaszusammensetzungen die im Rahmen der kinetischen Messungen im Mikroreaktorsystem eingesetzt wurden. Die Zusammensetzung wird als Molenbruch angegeben. . . . .	56
3.6	Zuordnung der Katalysatoreinwaage zu den Reaktoren 1-16 für den Versuch PMS XIV. Weiterhin dargestellt ist die Betriebstemperatur der Reaktoren während der kinetischen Messungen. . . . .	57
3.7	Übersicht der Synthesegaszusammensetzungen, die im Rahmen der kinetischen Messungen im Kreislaufreaktor eingesetzt wurden. . . . .	69
3.8	Versuchsplan mit Übersicht über die im Kreislaufreaktor verwendeten Gaszusammensetzungen, Katalysatorformate, Katalysatorbelastung und den Betriebsdruck. . . . .	70
4.1	Temperaturkorrelation: <i>Graaf et al.</i> [42] . . . . .	86
4.2	Temperaturkorrelation: <i>Multiflash</i> . . . . .	86
4.3	Rechnerisch ermittelter $\text{CO}_x$ -Umsatz bei polytropem und isothermem Reaktorbetrieb (Messunsicherheit: $\pm 0.3\%$ ) . . . . .	95
4.4	Wichtige Oberflächenspezies bei der Methanolsynthese . . . . .	96
4.5	Oberflächenreaktionen nach dem von <i>Vanden Bussche und Froment</i> postulierten Mechanismus [140] (Bezeichnung des aktiven Zentrums: *) . . . . .	99
4.6	Oberflächenreaktionen nach dem von <i>Graaf et al.</i> postulierten Zweizentrenmechanismus [41] (Bezeichnung der aktiven Zentren: * und $\bullet$ ) . . . . .	101
4.7	Parameter des Varianzmodells für die Experimente im parallelisierten Mikroreaktorsystem . . . . .	103
4.8	Vergleich der Parameter des kinetischen Modells nach <i>Graaf et al.</i> [41] und des Ergebnisses der Parameteranpassung (Modell A) mit $T_R = 503\text{ K}$ . . . . .	103
4.9	Parameter des kinetischen Modells B mit $T_R = 503\text{ K}$ . . . . .	105
4.10	Korrelationsmatrix des kinetischen Modells B . . . . .	106
4.11	Parameter des kinetischen Modells B' mit $T_R = 503\text{ K}$ . . . . .	109
4.12	Korrelationsmatrix des kinetischen Modells B' . . . . .	109

## Tabellenverzeichnis

4.13	Effektive Wärmeleitfähigkeit des reduziert/stabilisierten Katalysators im Vakuum und unter Heliumatmosphäre . . . . .	125
4.14	Parameter des Varianzmodells für die Experimente im Kreislaufreaktor . . . . .	131
4.15	Massenströme und Gaszusammensetzung . . . . .	142
4.16	Reaktorbeladung und Flussverteilung . . . . .	143
4.17	Temperatur in den adiabaten Abschnitten . . . . .	143
4.18	relative Bettaktivität und korrigiertes Splitverhältnis . . . . .	145
A.1	thermodynamische Daten entnommen aus der <i>Multiflash</i> Datenbank [60] . . . . .	iv
A.2	Stoffdaten entnommen aus der <i>Multiflash</i> Datenbank [60] . . . . .	iv
A.3	Wärmeleitfähigkeiten entnommen aus Abschnitt DC des VDI-Wärmeatlas [35] . . . . .	iv
A.4	GC Konfiguration . . . . .	ix
A.5	Physikalische Eigenschaften und geometrische Parameter . . . . .	xiii
A.6	Betriebszustand A, 3 barg und 10°C . . . . .	xvii
A.7	Betriebszustand B, 60 barg und 30°C . . . . .	xvii

# Abschließende Erklärung

Die von mir vorgelegte Arbeit ist von Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen (Technische Universität München - Lehrstuhl I für Technische Chemie) betreut worden.

## **Versicherung**

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel aus der Primär- und Sekundärliteratur vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die dieser Literatur im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Desweiteren versichere ich, dass diese Arbeit bisher von mir nicht an Dritte weitergeleitet oder veröffentlicht worden ist. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung der Technischen Universität München sind von mir beachtet worden.

## **Bemerkung zum Internet**

Das Internet wurde während der gesamten Arbeit für Recherchen und Gegenrecherchen genutzt. Viele der hier gegebenen Stichworte, Referenzen und sonstige Angaben können im Internet nachgeprüft werden. Es werden aber keine Quellen angegeben, da sämtliche in dieser Arbeit getroffenen Aussagen durch die genannten Literaturquellen vollständig abgedeckt sind. Wegen der Schnelllebigkeit des Mediums Internet scheint die Angabe von Adressen zu Webseiten auch nur bedingt verlässlich. Dennoch war das Internet für das Gelingen dieser Arbeit ein wichtiges Hilfsmittel.

Rosenheim, den 28.12.2010 Tobias Henkel





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name Tobias Henkel  
Geburtsdatum 23.12.1981  
Geburtsort Northeim

## Schulbildung

1988-1992 Grundschule Hilkerode  
1992-1994 Astrid-Lindgren-Schule Duderstadt  
1994-2001 Eichsfeld-Gymnasium Duderstadt

## Zivildienst

08/2001 - 06/2002 Zivildienst bei der Selbsthilfe Körperbehinderter Göttingen e.V.

## Ausbildung

09/2002 - 07/2004 Ausbildung als Chemielaborant im Rahmen der kooperativen  
Chemieingenieur-Ausbildung bei der Bayer AG

## Studium

09/2002 - 08/2007 Studium des Chemieingenieurwesens an der Hochschule Niederrhein  
08/2005 - 02/2006 Auslandssemester am Department of Chemical Engineering der University of Bath, UK  
August 2007 Abschluss als Dipl.-Ing. (FH)

## Berufliche Tätigkeit

10/2007 - 10/2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl I für Technische Chemie  
der Technischen Universität München  
seit November 2010 Gruppenleiter bei Süd-Chemie AG im Bereich Forschung und Entwicklung

