

Selektivoxidation von Methan zu Methanol
– Reaktionsführung im Explosionsbereich unter Verwendung von
Mikrostrukturreaktoren –

Von der Fakultät 3 Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Felix Neher

geboren in Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm

Mitberichter: Prof. Dr. Thomas Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2019

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2019

Danksagung

Mein besonderer Dank gebührt Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm, der mir ermöglichte, diese Dissertation an seinem Institut anzufertigen. Er gab stets wichtige Impulse für die Bearbeitung des Projekts und unterstützte mich mit vielen Anmerkungen und Korrekturen bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt außerdem Prof. Dr. Thomas Schleid für das wissenschaftliche Begutachten dieser Arbeit und Prof. Dr. Cosima Stubenrauch für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Besonders bedanken möchte ich mich bei den Kollegen aus Berlin Dr. Emilio Balcazar, Dr. Hartmut Hieronymus und Dr. Christian Liebner für die hervorragende Zusammenarbeit, die hilfreichen Projekttreffen und die herzliche Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes. Mein Dank geht außerdem an Frau Heike Fingerle, Frau Barbara Gehring, M.Sc. Dennis Beierlein, M.Sc. Moritz Heuchel, M.Sc. Dennis Kopljar, M.Sc. Daniel Mack und Dipl.-Chem. Moritz Messner für die Durchführung diverser Katalysatorcharakterisierungen, an Herrn Andreas Stieber für die Unterstützung beim Anlagenbau, an Herrn Ingo Nägele für die Hilfe bei diversen IT-Problemen, sowie an Frau Favaro für die organisatorische Unterstützung.

Bei meinen Mit-Doktoranden am ITC bedanke ich mich für die schöne Zeit, die konstruktiven Diskussionen und die praktische Hilfe. Allen voran bei Dennis Beierlein, Philipp Eversfield und Moritz Heuchel, die mit einer lockeren Büroatmosphäre, zahllosen Gesprächen und Ratschlägen nicht nur die Arbeit bereichert haben.

Meiner ganzen Familie danke ich herzlich für die unermüdliche Unterstützung, den grenzenlosen Rückhalt und das Korrekturlesen.

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau und meinem Sohn für die fortwährende Fürsorge und andauernde Motivation, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Vielen Dank, dass es euch gibt!

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XV
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	XVII
Kurzfassung	1
Abstract	3
1 Einleitung	5
2 Stand des Wissens	7
2.1 Verfahrenstechnische Grundlagen	7
2.1.1 Mikroverfahrenstechnik	7
2.1.2 Grundlagen zu Explosionen	13
2.1.3 Explosionen im Mikroreaktor	19
2.2 Reaktorpassivierung	20
2.3 Synthese von Methanol aus Methan	22
2.3.1 Allgemeines Interesse	22
2.3.2 Syntheserouten	23
2.3.2.1 Konventionelle Route	25
2.3.2.2 Selektivoxidation an Mars-van-Krevelen-Katalysatoren	26

2.3.2.3	Selektivoxidation mit bioinspirierte Katalysatoren . .	30
2.3.2.4	Reaktion im saurem Reaktionsmedium	33
2.3.3	Folgereaktionen des Methanols	36
3	Aufgabenstellung	39
4	Experimentalteil	41
4.1	Verwendete Chemikalien	41
4.2	Verwendeter Katalysator	42
4.2.1	Synthese	42
4.2.1.1	Trägersynthese	42
4.2.1.2	Imprägnierung mit Ammoniummolybdat	43
4.2.1.3	Formung der Katalysatorpartikel	43
4.2.2	Charakterisierung	43
4.2.2.1	Röntgendiffraktometrie	44
4.2.2.2	Thermogravimetrische Analyse	44
4.2.2.3	ICP-OES Elementaranalyse	44
4.2.2.4	Tieftemperatur-Stickstoff-Physisorption	44
4.2.2.5	Rasterelektronenmikroskopie	45
4.2.2.6	Organische Elementaranalyse	45
4.3	Reaktionstechnische Katalysatortests	46
4.3.1	Versuchsanlage	46
4.3.1.1	Sicherheitskonzept	48
4.3.2	Reaktor	50
4.3.2.1	Reaktorpassivierung	51
4.3.3	Produktgasanalytik	52
4.3.3.1	Berechnung des Umsatzgrades und der Selektivitäten	57
4.3.4	Versuchsdurchführung	59

5 Ergebnisse und Diskussion	63
5.1 Katalysator	63
5.2 Blindaktivität des Reaktors	68
5.2.1 Unbehandelte Reaktoroberfläche	68
5.2.2 Passivierte Reaktoroberfläche	70
5.3 Reaktionstechnische Bewertung der Katalysatortests	74
5.3.1 Einfluss der Blindaktivität	74
5.3.2 Einfluss eines Hotspots	77
5.4 Variation der Katalysatorsynthese	83
5.4.1 Molybdän-Beladung	85
5.4.2 Konzentration des Treibstoffs	87
5.4.3 Kalzinierungstemperatur	90
5.4.4 Fazit Katalysatorvariation	92
5.5 Reaktionstechnische Untersuchungen	95
5.5.1 Variation des Sauerstoffanteils an Passivierungsschicht 1 und Katalysator 1	95
5.5.2 Variation des Sauerstoffanteils an Passivierungsschicht 2 und Katalysator 1	99
5.5.3 Variation des Sauerstoffanteils an Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2	105
5.5.4 Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm	108
5.5.5 Variation der Verweilzeit	108
6 Zusammenfassung	113
Literaturverzeichnis	117
A Datenblatt 1.4122	137

B Konstruktionszeichnungen	139
C Messwerte	145
D Reaktionssystem aus Folge- und Parallelreaktion	149
Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation	152

Abbildungsverzeichnis

2.1	Charakteristische Längenskalen in der Verfahrenstechnik.	9
2.2	Reaktionsgleichung für die Synthese von Propenoxid aus Propen und Wasserstoffperoxid	12
2.3	Zusammenbau des DEMiS [®] -Reaktors	13
2.4	Semenov-Diagramm.	15
2.5	Allgemeines Dreiecksdiagramm für die Darstellung von Explosions- bereichen.	16
2.6	Explosionsbereich von Methan in Sauerstoff bei verschiedenen An- fangsdrücken.	17
2.7	Literaturübersicht der Methanol-Selektivitäten und Methan-Umsätzen.	25
2.8	Mars-van-Krevelen-Mechanismus	29
2.9	Literaturübersicht der Methanol-Selektivitäten und Methan-Umsätzen.	31
2.10	Aktive Zentren in sMMO und pMMO.	32
2.11	Aktiver Komplex und vorgeschlagener katalytischer Zyklus.	35
4.1	Fließbild des Versuchsapparatur.	47
4.2	Schema des Reaktor.	51
4.3	Gasmanagement-System des Gaschromatografen.	53
4.4	Explosionsbereich und Anfangskonzentrationen der angefahrenen Ver- suchspunkte.	61

5.1	Trägermaterial La-Co-O nach der Kalzinierung.	64
5.2	Rasterelektronenaufnahme des Trägermaterials La-Co-O.	65
5.3	Adsorptionsisotherme des Trägermaterials.	66
5.4	Diffraktogramme des Trägermaterials und des imprägnierten Katalysators.	66
5.5	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang mit Methanol im Eingangsgasgemisch im unbehandelten Reaktor, ohne Katalysator. . .	69
5.6	Vergleich der Reaktivität der unterschiedlichen Reaktoroberflächen nach der Passivierung, ohne Katalysator: Umsatz von Methanol. . . .	71
5.7	Vergleich der Reaktivität der unterschiedlichen Reaktoroberflächen nach der Passivierung, ohne Katalysator: Selektivität zu Kohlenstoffdioxid.	72
5.8	Vergleich der Reaktivität der unterschiedlichen Reaktoroberflächen nach der Passivierung, ohne Katalysator: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid.	72
5.9	Einfluss der unterschiedlich behandelten Reaktoroberflächen auf die katalysierte Oxidation von Methan: Umsatzgrad von Methan und Selektivität zu Methanol.	74
5.10	Einfluss der unterschiedlich behandelten Reaktoroberflächen auf die katalysierte Oxidation von Methan: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.	75
5.11	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang mit Methanol im Eingangsgasgemisch und Katalysator: Umsatzgrad von Methanol. . .	76
5.12	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang mit Methanol im Eingangsgasgemisch und Katalysator: Selektivität zu Methan, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.	76

5.13	Berechnete Temperaturerhöhung des Hotspots.	82
5.14	Katalytische Leistung des Katalysators berichtet in der Literatur im Vergleich zu dieser Arbeit: Umsatz von Methan und Selektivität zu Methanol.	83
5.15	Katalytische Leistung des Katalysators berichtet in der Literatur im Vergleich zu dieser Arbeit: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.	84
5.16	Variation der Molybdän-Beladungen des Katalysators: Umsatz von Methan und Selektivität zu Methanol.	86
5.17	Variation der Molybdän-Beladungen des Katalysators: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.	87
5.18	Diffraktogramme des Trägermaterials La-Co-O, synthetisiert mit verschiedenen Zitronensäurekonzentrationen.	88
5.19	Variation der Konzentration an Zitronensäure bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten: Umsatz an Methan und Selektivität zu Methanol.	89
5.20	Variation der Konzentration an Zitronensäure bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.	89
5.21	Diffraktogramme des Trägermaterials La-Co-O, synthetisiert mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.	91
5.22	Variation der Kalzinierungstemperatur bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten: Umsatz an Methan und Selektivität zu Methanol.	92

5.23	Variation der Kalzinierungstemperatur bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.	93
5.24	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang in den Explosionsbereich: Selektivität zu Methanol.	96
5.25	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang in den Explosionsbereich: Umsatzgrad von Methan.	98
5.26	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang in den Explosionsbereich: Selektivität zu Kohlenmonoxid und -dioxid und C ₂₋₃ -Spezies.	98
5.27	Vergleich der Passivierungsschichten 1 und 2 mit demselben Katalysator 1: Umsatzgrad von Methan und Selektivität zu Methanol.	100
5.28	Vergleich der Passivierungsschichten 1 und 2 mit demselben Katalysator 1: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.	101
5.29	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für Passivierungsschicht 2 und Passivierungsschicht 1: Selektivität zu Methanol.	101
5.30	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für Passivierungsschicht 2 und Passivierungsschicht 1: Umsatzgrad von Methan.	102
5.31	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für Passivierungsschicht 2 und Passivierungsschicht 1: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid, -dioxid und C ₂₋₃ -Spezies.	102
5.32	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für die Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2 im Vergleich zu den Passivierungsschichten 1 und 2: Selektivität zu Methanol.	106
5.33	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für die Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2 im Vergleich zu den Passivierungsschichten 1 und 2: Umsatz von Methan.	106

5.34	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für die Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2 im Vergleich zu den Passivierungsschichten 1 und 2: Selektivität zu Kohlenstoffdioxid.	107
5.35	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für die Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2 im Vergleich zu den Passivierungsschichten 1 und 2: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid.	107
5.36	Messpunktübersicht als Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm.	109
5.37	Variation der Verweilzeit: Umsatz von Methan und Selektivität zu Methanol.	110
5.38	Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm für die Verweilzeitvariation.	110
5.39	Vereinfachtes Reaktionsschema der Oxidation von Methan zu Kohlenstoffdioxid über Methanol.	111
A.1	Datenblatt des verwendeten Reaktorstahls 1.4122.	138
B.1	Konstruktionszeichnung der Bodenplatte des Mikroreaktors.	140
B.2	Konstruktionszeichnung der Deckel des Mikroreaktors.	141
B.3	Konstruktionszeichnung der Außendichtung des Mikroreaktors.	142
B.4	Konstruktionszeichnung der Innendichtung des Mikroreaktors.	143
D.1	Berechnetes Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm für $\kappa_P = 5$ und verschiedene κ_F -Werte.	151

Tabellenverzeichnis

4.1	Verwendete Chemikalien.	42
4.2	Einstellungen für die Analyse der Kohlenwasserstoffe.	54
4.3	Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe auf der PoraPlotQ-Säule (FID).	55
4.4	Einstellungen für die Analyse der Permanentgase.	56
4.5	Retentionszeiten der Permanentgase auf den HayeSep Q/Molsieb 5A-Säulen (WLD).	56
4.6	Versuchsbedingungen der katalytische Untersuchung.	60
4.7	Anfangskonzentrationen der einzelnen Versuchspunkte.	61
5.1	Berechnete Werte der physikalischen Größen der Gasmischung an Versuchspunkt 1.	80
5.2	Verwendete Werte für die Hotspot-Abschätzung bei Variation des Sauerstoffanteils.	81
5.3	Berechnete Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen und damit berechneten Temperaturerhöhungen an Hotspots.	81
C.1	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang im unbehandelten Reaktor mit Methanol im Gasstrom.	145

C.2	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang im Reaktor mit flammenpyrolytischer Passivierungsschicht mit Methanol im Gasstrom.	145
C.3	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang im Reaktor mit Natrium-Silikat-Schicht mit Methanol im Gasstrom.	146
C.4	Einfluss der unterschiedlich behandelten Reaktoroberflächen auf die katalysierte Oxidation von Methan	146
C.5	Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang mit Methanol im Eingangsgasgemisch und Katalysator	146
C.6	Variation der Molybdän-Beladungen des Katalysators.	146
C.7	Variation der Konzentration an Zitronensäure bei der Synthese des Trägermaterials.	147
C.8	Variation der Kalzinierungstemperatur bei der Synthese des Trägermaterials.	147
C.9	Variation des Sauerstoffanteils in den Explosionsbereich an Katalysator 1 und Passivierungsschicht 1.	147
C.10	Variation des Sauerstoffanteils in den Explosionsbereich an Katalysator 1 und Passivierungsschicht 2.	147
C.11	Variation des Sauerstoffanteils in den Explosionsbereich an Katalysator 2 und Passivierungsschicht 3.	148
C.12	Variation des Verweilzeit.	148

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung
A	a.u.	Fläche im Chromatogramm
A_{BET}	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
c	mol m^{-3}	Konzentration
c_0	mol m^{-3}	Eingangskonzentration
c_p	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
d	m	Durchmesser
D	nm	Kristallitdurchmesser
f	1	Responsefaktor
g	1	Gerätefaktor
k	1	stoffspezifischer Faktor
K	1	Scherrerkonstante
m	kg	Masse
M	kg mol^{-1}	molare Masse
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol s^{-1}	Stoffmengenstrom

p	bar	Druck
r	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
r_{ret}	min	Retentionszeit
Re	1	Reynoldszahl
Re_{krit}	1	kritische Reynoldszahl
S	1	Selektivität
s	m	Spalthöhe des Reaktors
T	°C	Temperatur
T_i	°C	Zündtemperatur
T_{RM}	°C	Reaktormanteltemperatur
t_r	s	Zeitkonstante der Reaktion
t_W	s	Zeitkonstante des Wärmetransports
u	m s^{-1}	Fließgeschwindigkeit
\dot{V}	mL min^{-1}	Volumenstrom
$WHSV$	$\text{mL gkat}^{-1} \text{h}^{-1}$	massenbezogene Katalysatorbelastung
X	1	Umsatzgrad
x, y	1	Raumkoordinaten
y	1	Molenbruch in der Gasphase

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung
β	°	Halbwertsbreite des Reflexes
ΔH_R^0	J mol^{-1}	Standardreaktionsenthalpie
ΔT_{HS}	K	Temperaturerhöhung durch Hotspot
ΔT_{ad}	K	adiabatische Temperaturerhöhung
η	$\text{N s}^2 \text{m}^{-1}$	dynamische Viskosität

λ_e	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	effektive Wärmeleitfähigkeit
λ	nm	Wellenlänge
ν	1	stöchiometrischer Faktor
ρ	kg m^{-3}	Dichte
ρ_{sch}	kg m^{-3}	Dichte der Schüttung
Θ	°	Winkel
τ	s	Verweilzeit

Indizes

Index	Erläuterung
0	Anfangsbedingung
<i>ein</i>	Reaktoreingang
<i>Feed</i>	Edukt
<i>g/gas</i>	gasförmig
<i>GC</i>	Gaschromatograph
<i>j</i>	Spezies j
<i>max</i>	maximal
<i>N</i>	Normbedingungen
<i>ox</i>	oxygenierte Produkte CH_3OH , CO , CO_2

Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung
Äquiv.	Äquivalent
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung

Br	Brennstoff
C ₂₋₃	Kohlenstoffspezies mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen
DEMiS	Demonstrationsprojekt zur Evaluierung der Mikroreaktionstechnik in industriellen Systemen
DFG	Deutsche Forschungsgesellschaft
DIN	Deutsches Institut für Normen
DME	Dimethylether
EN	Europäische Norm
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
In	Inertgas
ITC	Institut für Technische Chemie
LNG	verflüssigtes Erdgas - Liquefied Natural Gas
LOC	limiting oxygen concentration
MESG	Normspaltweite
MFC	Massenflusskontroller
MMO	Methanmonooxygenase
OEG	obere Explosionsgrenze
Ox	Oxidator
pMMO	partikuläre Methanmonooxygenase
REM	Rasterelektronenmikroskop
sMMO	lösliche Methanmonooxygenase
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UEG	untere Explosionsgrenze
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgendiffraktometrie (-gram)

Kurzfassung

Mikrostrukturreaktoren eröffnen aufgrund ihrer charakteristischen Abmessungen im Submillimeterbereich neue Prozessfenster für den Betrieb von chemischen Prozessen. Damit können die Reaktorleistungen gegenüber konventionellen Reaktoren gesteigert werden und kleinere, robustere und sicherere Reaktoren eingesetzt werden. Mikrostrukturreaktoren erlauben daher eine Prozessintensivierung.

Eines dieser neuen Prozessfenster, das durch den Einsatz von Mikroreaktoren nutzbar wird, ist die Verwendung von Eingangskonzentrationen im Explosionsbereich. Dies ist möglich, da der effektive Explosionsbereich durch die Mikrostrukturen verkleinert und auch die Bildung von Zündquellen innerhalb des Reaktors durch die Vermeidung von Hotspots verhindert wird. Dies resultiert aus der hohen Wärmeabfuhrleistung aufgrund der hohen Wärmeübergangskoeffizienten und der hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisse, für die Mikroreaktoren bekannt sind.

Da die bisherigen Kenntnisse für eine erfolgreiche Prozessintensivierung durch den Einsatz von explosionsfähigen Eingangsgemischen nicht für allgemeingültige Aussagen ausreichend sind, wurden im Rahmen dieser Dissertation weitere Versuche durchgeführt, um den aktuellen Kenntnisstand zu erweitern. Das ausgewählte System Methan/Sauerstoff vereint sowohl akademisches wie auch industrielles Interesse und ist daher besonders interessant.

Für die experimentelle Untersuchung dieser Reaktion wurde aufgrund des erhöhten Gefahrenpotentials eine geeignete Versuchsanlage konzipiert und aufgebaut und ein spezieller Mikrostrukturreaktor verwendet. Erste Versuche zeigten, dass die Reaktoroberfläche das gebildete Methanol unerwünscht umsetzt, weshalb zwei Passivierungsmethoden auf ihre Funktionalität und Anwendbarkeit getestet wurden. Eine Natriumsilikat-Schicht, aufgetragen durch eine Sol-Gel-Prozedur, erwies sich dabei als effektiv in der Verringerung der Blindaktivität der Reaktorwand.

Der für die Untersuchung ausgewählte $\text{MoO}_x@La\text{-Co-O}$ Katalysator zeigte in den eigenen Versuchen eine schlechtere Leistung als in der Literatur berichtet. Deshalb wurde die Beladung mit Molybdän und zwei Parameter der Synthese des Trägermaterials La-Co-O – die Konzentration an verwendeter Zitronensäure und die Kalzinierungstemperatur – variiert, um die Bedingungen für eine optimale Methanol-Bildung zu finden. Dabei zeigte sich, dass die Zitronensäurekonzentration keinen Effekt auf das katalytische Verhalten hat und eine Kalzinierung bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ die besten Ergebnisse liefert. Außerdem wurde, im Gegensatz zur Literatur, die höchste Methanol-Selektivität mit $3\text{ Ma.}\%$ Molybdän beobachtet. Dennoch wurde die in der Literatur beschriebene Leistung nicht erreicht.

Nichtsdestotrotz konnte für das Reaktionssystem die Verschiebung der Eingangskonzentrationen in den Explosionsbereich vorgenommen werden. Mit zunehmender Konzentration an Sauerstoff nahm die Selektivität von Methanol zu Gunsten der Selektivität von Kohlenstoffdioxid, das Produkt der Totaloxidation, ab. Zusammen mit dem steigendem Umsatzgrad an Methan resultiert das typische Verhalten von Reaktionssystemen mit unerwünschter Folgereaktion. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die eingesetzte Passivierungsschicht nur eine begrenzte Stabilität aufweist.

Schlussendlich zeigte eine Variation der Verweilzeit, dass neben der sequentiellen Oxidation zu Kohlenstoffdioxid, bei der zunächst Methanol und anschließend weitere Zwischenprodukte gebildet werden auch die direkte Oxidation von Methan zu Kohlenstoffdioxid abläuft.

Insgesamt zeigte sich, dass fette Methan/Sauerstoff-Gemische notwendig sind, um hohe Methanol-Selektivitäten zu erzielen, und damit der Betrieb im Explosionsbereich kein Potential für höhere Reaktorleistungen eröffnet.

Abstract

Due to their characteristic dimensions in the submillimeter regime microstructured reactors open up new process windows for the operation of chemical processes. This may increase the reactor performance compared to conventional reactors and they can be build smaller, safer and more robust. Microstructured reactors allow therefore process intensification.

The use of concentrations within the explosive regime is one of these new process windows and is accessible through the application of micro reactors. Not only the explosive regime is reduced by the microstructures, but also the reduction of hotspots minimizes the formation of ignition sources inside of the reactor. This follows from the high heat removal ability, because of the high heat transfer coefficients and the high surface-to-volume ratios, for which micro reactor are known for.

Since the process intensification by conducting reactions in the explosive regime is not a general rule, a further investigation was conducted as part of this dissertation. The system methane/oxygen with the purpose of the selective oxidation to methanol was chosen, because of the wide academic and industrial interest.

For the experimental procedures a suitable setup with a special micro structured reactor was constructed with the high risk potential in mind. Two methods for the passivation of the reactor surface were tested, since it took part in the reaction undesiredly. A sodium-silicate layer, applied by a sol-gel-method, was most effective.

The selected $\text{MoO}_x\text{@La-Co-O}$ catalyst showed in the own experiments a weaker performance than was reported in literature. Therefore the loading of molybdenum was varied, next to two parameters of the mixed-oxide synthesis – the used concentration of citric acid and the calcination temperature – to find the conditions, which lead to an optimal methanol yield. The concentration of citric acid showed no effect on the catalytic behavior and with calcination at 600 °C the highest values of

methanol selectivity was observed. Furthermore a loading of 3 Ma.% molybdenum yielded the best Methanol-selectivity, in contrast to the literature. Still the reported performance was not achieved.

Nevertheless the shift of the feed concentrations into the explosive regime was performed for this reaction system. With that, the selectivity of methanol decreased and the selectivity of carbon dioxide, the product of the total oxidation increased. Together with the also increasing conversion of methane resulted the typical behavior of a reaction system with undesired consecutive reaction. Furthermore the passivation layer showed a limited stability.

Finally the variation of the residence time showed, that next to the sequential oxidation to carbon dioxide through methanol and other intermediates also a direct oxidation of methane to carbon dioxide takes place.

Overall it got apparent, that rich methane/oxygen-mixtures were necessary for high methanol selectivities and therefor the utility of the explosive regime opens no potential for higher reactor performances.

1 Einleitung

Für die fortwährende Optimierung bestehender Prozesse und die Entwicklung von neuen Prozessen sind vor allem ökonomische Gründe verantwortlich. Im Falle von großvolumigen industriellen chemischen Verfahren können dies zum Beispiel die Reduzierung des Energiebedarfs (Erhöhung der Energieeffizienz), die Schonung von Rohstoffen (Erhöhung der Rohstoffeffizienz und Rohstoffwechsel) und die Vermeidung von Abfall sein. Dabei können bei entsprechend großen Produktionsmengen bereits kleine Verbesserungen einen großen Unterschied bewirken. Im Falle von kleinvolumigen industriellen Verfahren (Feinchemie/Pharma) ist wegen der höheren Wertschöpfung eher die Flexibilität der Produktion hinsichtlich der sich schnell ändernden Märkte (Menge, Länder, Produkte) von ökonomischer Relevanz. Hier wird deshalb zunehmend auf eine Modularisierung gesetzt und Containertechnologien eingesetzt.

Selektive Oxidationsverfahren bilden die Grundlage von etwa einem Drittel der gesamten Produktionsmenge der chemischen Industrie^[1;2]. Die Zusammensetzungen der eingesetzten Gasgemischen sind aber durch die Vorgaben des Explosionsschutzes beschränkt, der die Vermeidung von explosionsfähigen Atmosphären vorsieht. Durch die meist starke Exothermie ist außerdem eine ausreichende Abfuhr der Reaktionswärme für eine stabile Prozessführung notwendig. Dennoch kann es auch mit einer externen Kühlung zur Bildung eines Temperaturgradienten innerhalb des Reaktors bzw. des Katalysators kommen. In diesen Bereichen kann die Reaktion unkon-

trolliert beschleunigt werden. Dadurch kommt es zu einer positiven Rückkopplung von Reaktionswärme und Reaktionsgeschwindigkeit und die Gefahr eines thermischen Durchgehens der Reaktion (auch Runaway) besteht.

Die hohe Wärmeabfuhrleistung von Mikrostruktureaktoren ermöglicht eine (nahezu) isotherme Prozessführung. Außerdem reduzieren die Mikrostrukturen den effektiven Explosionsbereich. Somit entfallen bisherige Restriktionen für die Prozessführung und die sichere Verwendung von Gasmischungen innerhalb des makroskopischen Explosionsbereichs ist möglich^[2]. Zusätzlich besitzen Mikroreaktoren die Eigenschaft, den Stofftransport zu beschleunigen. Die effektive Vermeidung von Hotspots und Stofftransportlimitierungen und damit auch von Nebenreaktionen führt zu einer Steigerung der Produktselektivität^[3]. Dadurch werden neue Prozessfenster für industrielle Verfahren geöffnet und neue Möglichkeiten für eine Prozessintensivierung zugänglich^[4].

Die Veränderung des reaktionstechnischen Verhaltens unter Einsatz von explosionsfähigen Gasmischungen wurde zwar eingehend untersucht^[5–8], jedoch wurde bisher nur eine kleine Anzahl an unterschiedlichen Reaktionssystemen betrachtet und der allgemeine Kenntnisstand ist daher entsprechend gering. Die Untersuchung von weiteren Reaktionssystemen ist daher unbedingt erforderlich.

Das System Methan/Sauerstoff ist für eine solche Untersuchung besonders interessant. Methan ist, als Hauptbestandteil von Erdgas, in großen Mengen auf der Erde vorhanden und könnte durch eine Selektivoxidation für weitere Anwendungsbereiche nutzbar werden. Zudem würde ein einfacher Prozess für die Umwandlung von Erdgas in einen flüssigen Kraftstoff (gas-to-liquid process) die Schwierigkeiten beim Transport von kleinen, entlegenen Förderstandorten aus, wie zum Beispiel Bohrrinseln, ermöglichen. Außerdem besteht ein hohes akademisches Interesse an der Reaktion, da sie als große Herausforderung in der organischen Chemie gilt^[9].

2 Stand des Wissens

Das folgende Kapitel fasst die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit zusammen und liefert einen Einblick in den aktuellen Stand der Forschung. Dabei wird im Abschnitt 2.1 auf Mikrostrukturen und Explosionen eingegangen und das abweichende Verhalten von Explosionen in Mikrostrukturen erläutert. Im Abschnitt 2.2 wird auf die Notwendigkeit und Anwendung von Passivierungsschichten in Reaktoren eingegangen. Abschließend werden im Abschnitt 2.3 die Herausforderungen der Selektivoxidation von Methan zu Methanol betrachtet und verschiedene Möglichkeiten beschrieben, die Reaktion praktisch umzusetzen.

2.1 Verfahrenstechnische Grundlagen

2.1.1 Mikroverfahrenstechnik

In der Mitte des letzten Jahrhunderts wurde in der Elektronik angefangen, das Prinzip der Miniaturisierung einzusetzen, um Funktionssysteme in kleiner Bauart zu realisieren und einen effizienteren Betrieb zu ermöglichen. Die erzielten Fortschritte in der Mikroelektronik führten dazu, das Prinzip auch in anderen Bereichen anzuwenden. Etwa 30 Jahre später wurde schließlich begonnen, die Miniaturisierung auch in der Verfahrenstechnik einzusetzen^[10]. Neben der Mikroelektronik und der Mikroverfahrenstechnik beruht auch die Mikrosystemtechnik auf diesem Prinzip, weshalb

alle unter dem allgemeineren Begriff der Mikrotechnik zusammengefasst werden^[11].

In den Anfängen der Mikroverfahrenstechnik wurden Mikrostrukturen hauptsächlich in Mischern und Wärmetauschern^[12] eingesetzt, bevor der Fokus auf die Verwendung von mikrostrukturierten Reaktoren fiel. Seitdem hat sich der Einsatz von Mikrostrukturen als wichtiges und vielseitiges Werkzeug in der Verfahrenstechnik etabliert und ist inzwischen auch fester Bestandteil der verfahrenstechnischen Ausbildung und entsprechender Lehrbücher^[13-16]. Der Aufstieg der Mikroverfahrenstechnik ist auch eng verbunden mit der Entwicklung von entsprechenden Fertigungsmethoden der jeweiligen Mikrostrukturen. Diese umfassen inzwischen ein breites Spektrum von lithographischen Techniken, über zerspanende Arbeitsschritte bis hin zu 3D-Druck^[17;18].

Die Dimensionen der eingesetzten Mikrostrukturen liegen typischerweise im Bereich zwischen 10 und 1000 Mikrometern^[19] und somit zwischen den konventionellen Reaktoren und Nanostrukturen (siehe Abbildung 2.1). Die Eigenschaften, die sich daraus ergeben und den Unterschied zu konventionellen Systemen ausmachen, sind auf die sogenannten Skalierungseffekte zurückzuführen. Durch die Verkleinerung der Strukturen treten physikalische Effekte stärker hervor, die in größeren Dimensionen vernachlässigt werden können. Zusätzlich steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von 100 bis 1000 m²/m³ in konventionellen Reaktoren auf typischerweise 10 000 bis 50 000 m²/m³^[19;20]. Durch die größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisse werden so Oberflächenprozesse verstärkt.

Das Verhalten von Mikrostrukturreaktoren weist aufgrund dieser geometrischen Eigenschaften folgende Besonderheiten auf, die im Anschluss näher betrachtet werden:

- schneller Wärmetransport,
- schnelle Durchmischung,

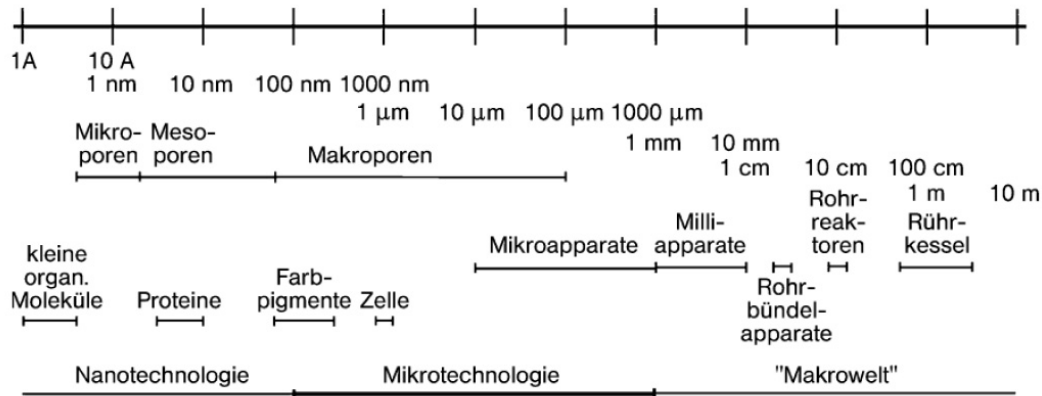


Abbildung 2.1: Charakteristische Längenskalen in der Verfahrenstechnik^[10].

- definierte Strömungseigenschaften,
- geringeres Gefahrenpotential.

Wärmetransport Besonders die hohen Wärmeabfuhrleistungen von Mikrostrukturen sind bekannt. Der Mechanismus des Wärmetransports innerhalb des Reaktionsraumes ändert sich aufgrund der geringen räumlichen Dimensionen. Anstelle der Konvektion, die in makroskopischen Apparaten für den Wärmetransport verantwortlich ist, tritt in Mikrostrukturen hauptsächlich Wärmeleitung auf^[19;21]. Die kurzen Abstände beschleunigen dazu diesen Mechanismus. Der Wärmeaustausch des Reaktionsraums mit der Umgebung wird zusätzlich durch die relativ große Austauschfläche begünstigt. Dadurch wird es ermöglicht, den Reaktionsraum auch bei Reaktionen mit starker Wärmetönung isotherm zu betreiben.

Durchmischung Auch der Mechanismus des Stofftransportes ändert sich in Mikrostrukturen. Anstelle der Konvektion übernimmt die Diffusion den Großteil des Stofftransportes und verläuft, wie auch beim Wärmetransport, aufgrund der kleinen räumlichen Abstände sehr schnell^[12]. Dadurch können Transportlimitierungen - auch in mehrphasigen Systemen - vermieden werden und die intrinsische Kinetik

der Reaktion wird zugänglich^[21;22].

Strömungseigenschaften Zur Charakterisierung der Strömungseigenschaften kann die Reynoldszahl Re herangezogen werden, die nach Gleichung 2.1 berechnet wird. In der Gleichung ist ρ die Fluidichte, u_{max} die maximale Strömungsgeschwindigkeit, d eine charakteristische Dimension - meist der Innendurchmesser - und η die dynamische Viskosität.

$$Re = \frac{\rho \cdot u_{max} \cdot d}{\eta} \quad (2.1)$$

Je nach Größe von Re bilden sich turbulente oder laminare Strömungen aus. Dabei gilt $Re_{krit} = 2300$ als Umschlagspunkt von laminarer zu turbulenter Strömung^[23]. Die kleinen charakteristischen Dimensionen bei Mikrostrukturen führen zu sehr kleinen Reynoldszahlen, typisch im Bereich von $Re = 10$ und damit zur Ausbildung von laminaren Strömungen. Im Gegensatz zu konventionellen Reaktorsystemen, in denen üblicherweise turbulente Strömungen vorherrschen, sorgt die schnelle Querdiffusion für kleine Konzentrationsgradienten in radialer Richtung, wodurch eine enge Verweilzeitverteilung erreicht wird^[24].

Gefahrenpotential Die kleinen Volumina der Reaktionsräume beschränken die Stoffmenge der Reaktanten, die auf einmal reagieren kann^[19]. Bei Verwendung von gefährlichen oder toxischen Chemikalien sind dadurch die Auswirkungen eines Schadens begrenzt und damit das allgemeine Gefahrenpotential niedriger als in konventionellen Reaktoren^[25].

Aus diesen Besonderheiten von mikrostrukturierten Reaktoren resultieren einige Vorteile, von der sowohl in der Forschung, aber auch in der chemischen Produktion profitiert werden kann.

Generell bieten der isotherme Reaktionsbetrieb, die Vermeidung von Transportlimitierungen und die enge Verweilzeitverteilung ein gut definiertes Reaktionssystem mit einem hohen Maß an Reaktionskontrolle. Für die Forschung ist neben den genau einstellbaren Versuchsparametern auch interessant, dass nur kleine Mengen der teilweise teuren Reagenzien für die Untersuchungen notwendig sind. In der chemischen Produktion kann die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten durch eine hohe Prozesskontrolle vermieden und eine höhere Selektivität zum gewünschten Produkt erreicht werden^[10]. So ermöglichte der Einsatz von Mikroreaktoren die Prozessoptimierung einer Grignard-Reaktion mit einer Steigerung der Ausbeuten von 49 % auf 78 % und einer Steigerung des Regioisomeren-Verhältnisses von 65:35 auf 95:5^[26].

Die Vermeidung von Transportlimitierungen, vor allem bei Mehrphasenreaktionen, kann auch zu einer besseren Produktqualität führen. So konnten beispielhaft die Selektivitäten der Fluorierung von Acetonitril und Methanol mit elementarem Fluor bei gleichbleibendem Umsatz gesteigert werden^[27].

Die Verbesserung der Produktausbeute bei gleichzeitiger Vermeidung von Transportlimitierungen erhöht gleichzeitig auch die Raum-Zeit-Ausbeute, und der Einsatz von kleineren Produktionsanlagen kann ausreichend sein. Dies verringert neben dem Platzbedarf auch die Investitionskosten und die Produktionsanlagen können mobiler gestaltet (Container-Technologie) und Vorteile in der Logistik erreicht werden. Entsprechend dem Bedarf kann am Ort der Verwendung produziert werden (Production-Demand) oder am Ort der Rohstoffverfügbarkeit. So kann flexibel und effizient auf den Markt reagiert werden.

Da die Abmessungen von Mikroreaktoren auch im industriellen Maßstab unterhalb von 1000 μm bleiben müssen, um die Skalierungseffekte ausnutzen zu können, kann kein konventionelles Scale-up durchgeführt werden. Stattdessen wird ein Numbering-up vorgenommen, bei dem mehrere Reaktionskanäle in einem Reaktor zusammen-

gefasst und mehrere Reaktoreinheiten parallel betrieben werden. Dieser modulare Aufbau bietet weitere Chancen für die Flexibilisierung des Anlagenbetriebes und der Wartungsplänen: bei Bedarf können so einzelne Reaktoreinheiten außer Betrieb genommen werden.

Die tatsächliche praktische Eignung eines mikrostrukturierten Reaktors für den industriellen Einsatz wurde durch das DEMiS[®]-Projekt (demonstration project for the evaluation of microreaction technology in industrial systems) gezeigt^[2]. Unterstützt durch das BMBF hat sich von 2001 - 2004 ein Konsortium aus Forschung und Industrie zusammengeschlossen, um die industrielle Anwendung von Mikroreaktoren zu untersuchen. Am Beispiel der Epoxidation von Propen zu Propenoxid mit gasförmigem Wasserstoffperoxid nach Abbildung 2.2 konnte an einer eigens errichteten Pilotanlage (Abbildung 2.3) die Zweckmäßigkeit von Mikrostrukturreaktoren für die Produktion von Massenchemikalien erfolgreich gezeigt werden.

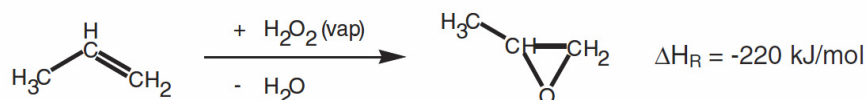


Abbildung 2.2: Reaktionsgleichung für die Synthese von Propenoxid aus Propen und Wasserstoffperoxid^[2].

Neben der reinen Prozessoptimierung bieten Mikroreaktoren durch ihre besonderen Eigenschaften auch die Möglichkeit Prozessparameter einstellen, die in konventionellen Reaktorsystemen – meist aus Sicherheitsgründen – nicht, oder zumindest nur mit unverhältnismäßig hohem technischem Aufwand umzusetzen wären^[28]. Diese neuen Prozessparameter werden daher auch als neue Prozessfenster (new process windows) bezeichnet^[4]. Hierunter fallen die Erhöhung von Druck, Temperatur und der Eingangskonzentration bis hin zur lösungsmittelfreien Reaktionsführung, sowie die Verwendung von Reaktionsmischungen, die im (makroskopischen) Explosionsbe-



Abbildung 2.3: Zusammenbau des DEMiS[®]-Reaktors^[2].

reich liegen (siehe Abschnitt auch 2.1.3).

2.1.2 Grundlagen zu Explosionen

Unter einer Explosion versteht man grundsätzlich eine exotherme Reaktion, die unter Ausbildung sehr hoher Druck- und Temperaturgradienten auftritt. Makroskopisch werden Explosionen dabei nach ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit unterschieden. Deflagrationen breiten sich mit Geschwindigkeiten unterhalb der Schallgeschwindigkeit in dem jeweiligen Medium aus, wohingegen Detonationen sich mit Überschallgeschwindigkeit ausbreiten.

Aus mechanistischer Sicht kommt es zur starken Beschleunigung einer chemischen

Reaktion, bei der eine große Menge Wärme freigesetzt wird. Die Ausbildung eines Druckgradienten in Folge der hohen Temperaturen wird bei Reaktionen mit Volumenzunahme - in der Regel durch Bildung von gasförmigen Produkten - zusätzlich verstärkt. Je nach Art und Weise der Reaktionsbeschleunigung wird in Kettenverzweigungsexplosionen und Wärmeexplosionen unterschieden.

Kettenverzweigungsexplosionen Bei einer Kettenverzweigungsexplosion handelt es sich um eine radikalische Reaktion, bei der die Anzahl an Kettenverzweigungen die Anzahl an Kettenabbrüchen übertrifft. Aus der raschen Bildung von reagierenden Radikalen, die wiederum selbst zur Bildung weiterer Radikale beitragen folgt die Beschleunigung der Gesamtreaktion.

Wärmeexplosion Eine unzureichende Wärmeabfuhr kann zu einer Wärmeexplosion – auch Runaway führen. Das Semenov-Diagramm in Abbildung 2.4 zeigt die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Wärmeerzeugung bei einer exothermen Reaktion und der Wärmeabfuhr aus dem Reaktorraum. Die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wärmeerzeugung ist exponentiell von der Reaktortemperatur abhängig (Arrhenius-Gleichung), wohingegen die Wärmeabfuhr lediglich eine lineare Abhängigkeit zeigt. Im Semenov-Diagramm schneiden sich die beiden Kurven in zwei Punkten und ergeben so zwei stationäre Zustände, an denen die Wärmeerzeugung und -abfuhr gleich groß sind. Die Reaktortemperatur bleibt konstant. Ein System, das sich am unteren Punkt befindet, kehrt nach einer Störung aufgrund der jeweiligen Steigungen der Verläufe wieder in den Ausgangszustand zurück und wird daher als stabil bezeichnet. Die Störung eines Systems am oberen Punkt führt entweder dazu, dass die Wärmeabfuhr die Erzeugung übersteigt und der Reaktor (bis zum unteren Punkt) abkühlt, oder dass die Wärmeerzeugung immer weiter steigt und damit den Reaktorraum immer weiter aufheizt. Es kommt zu einer positiven

Rückkopplung zwischen der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit, die in einer Wärmeexplosion endet.

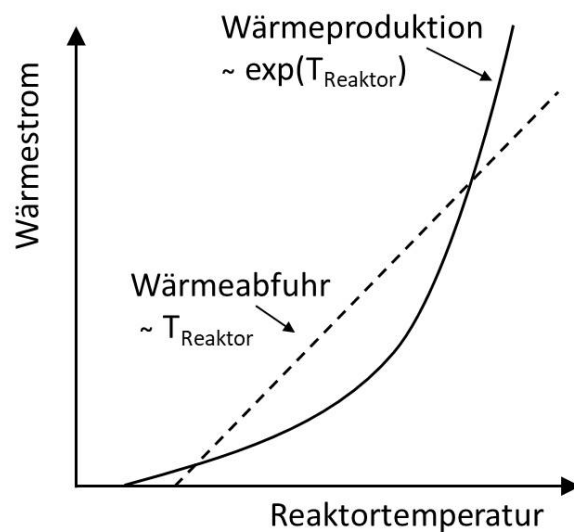


Abbildung 2.4: Semenov-Diagramm nach^[29;30]. Allgemeine Darstellung der Abhängigkeit der Wärmeproduktion und Wärmeabfuhr von der Reaktortemperatur.

In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass die Reaktanten in ausreichender Menge verfügbar sind. Ist dies nicht der Fall, begrenzt die verfügbare Stoffmenge die Wärmezufuhr, und es stellt sich ein dritter, nicht dargestellter, stationärer Zustand ein.

Ob ein Gemisch aus Brennstoff (Br), Oxidator (Ox) und Inertkomponente (In) überhaupt die Fähigkeit besitzt, explosiv zu reagieren, wird typischerweise in einem Dreiecksdiagramm (Abbildung 2.5) dargestellt. Die Eckpunkte stehen für die jeweiligen Reinstoffe und auf den Seiten des Dreiecks liegen die binären Gemische der jeweiligen Komponenten. Jede mögliche Zusammensetzung aller drei Komponenten liegt im Inneren des Dreiecks.

Zusammensetzungen, die bei einer Zündung gerade noch zu keiner Explosion fähig sind, beschreiben die Grenzen des Explosionsbereiches. Der Bereich mit einem für eine Explosion zu hohen Anteil an Brennstoff wird als „fett“ bezeichnet und durch

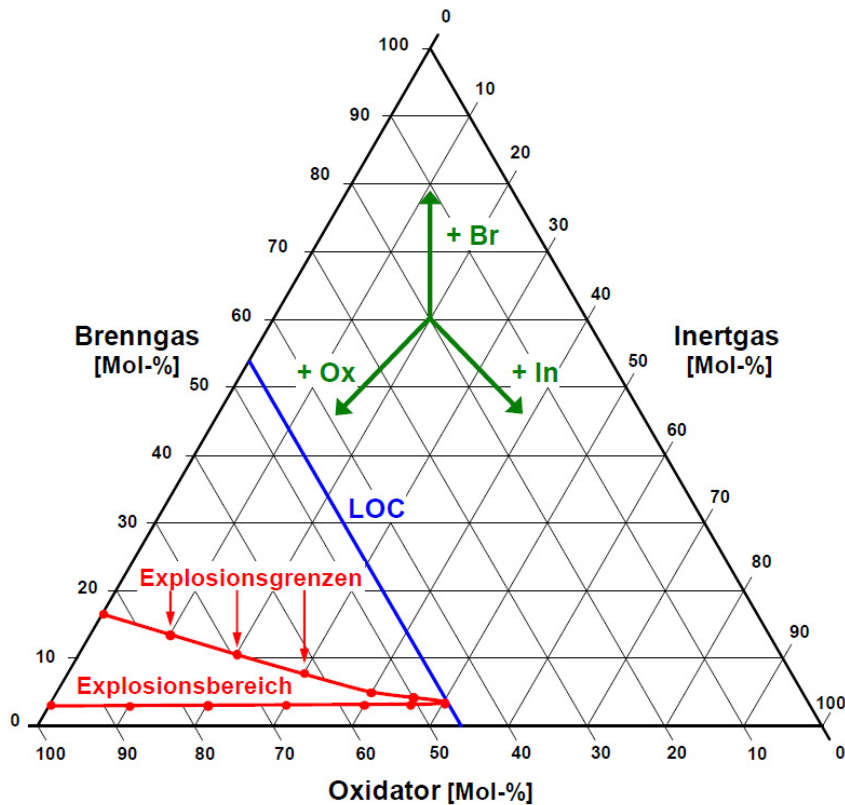


Abbildung 2.5: Allgemeines Dreiecksdiagramm für die Darstellung von Explosionsbereichen, aus^[31].

die obere Explosionsgrenze (OEG) abgetrennt. Bei zu geringem Anteil an Brennstoff werden die Zusammensetzungen als „mager“ bezeichnet und werden von der unteren Explosionsgrenze (UEG) abgegrenzt. Durch den Punkt, an dem sich die OEG und UEG treffen, verläuft die Grenzkonzentration des Oxidators (limiting oxygen concentration, LOC) parallel zur Dreiecksseite des binären Gemisches aus Brennstoff und Inertkomponente. Sie gibt an, bis zu welcher Konzentration des Oxidators keine Explosionsgefahr besteht.

Der Explosionsbereich des Systems Methan/Sauerstoff/Stickstoff ist für drei verschiedene Anfangsdrücke (1 bar, 10 bar und 50 bar) in Abbildung 2.6 gezeigt. Die eingezeichneten Explosionsgrenzen wurden von BALCAZAR in Anlehnung an die Norm DIN EN 1839-B experimentell bestimmt^[31;32]. Die dabei ermittelten Sauerstoff-

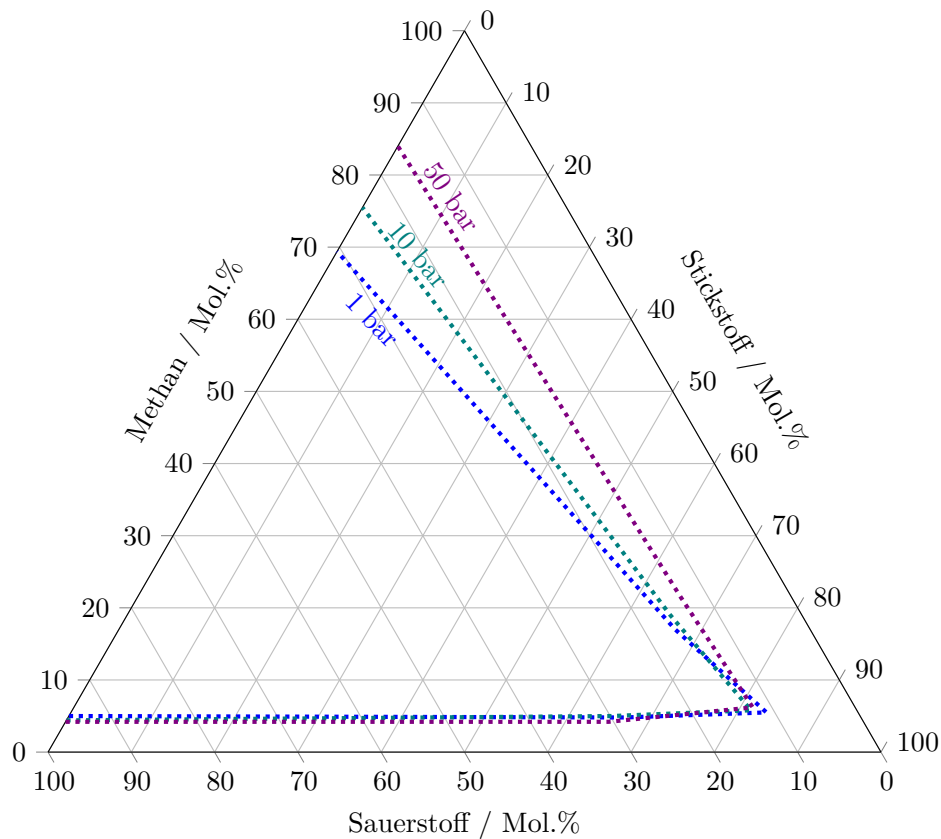


Abbildung 2.6: Explosionsbereich von Methan in Sauerstoff bei verschiedenen Anfangsdrücken^[31].

Grenzkonzentrationen (11 Mol.%, 12,7 Mol.% und 12,3 Mol.%) zeigten wie die UEG nur eine geringe Abhängigkeit von dem Anfangsdruck. Im Gegensatz dazu wird die OEG deutlich zu höheren Methan-Konzentrationen verschoben, wodurch sich der Explosionsbereich vergrößert.

Die Explosionsgrenzen und die Sauerstoff-Grenzkonzentration zählen zu den sicherheitstechnischen Kenngrößen und sind entscheidend für den primären Explosionsschutz, dessen Maßnahmen die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre verhindern sollen.

Im sekundären Explosionsschutz wiederum gilt es wirksame Zündquellen zu vermeiden, wobei die Zündtemperatur T_i und die Normspaltweite wichtige Kenngrößen sind.

Die Zündtemperatur T_i ist dabei als die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche definiert, bei der ein Gemisch aus Brenngas und Luft gerade noch entzündet wird^[33]. Die Parameter für das experimentelle Bestimmungsverfahren sind durch die Norm DIN EN 14522 festgelegt^[34] und die Brenngase werden entsprechend ihrer Zündtemperaturen in sechs verschiedene Temperaturklassen T1 bis T6 eingeteilt^[35]. Die Klasse T1 umfasst dabei die Brenngase mit den höchsten ($T_i \geq 450\text{ °C}$) und die Klasse T6 die Brenngase mit den niedrigsten Zündtemperaturen ($85\text{ °C} < T_i \leq 100\text{ °C}$)^[36]. Methan zählt mit einer Zündtemperatur von 595 °C zur Klasse T1.

Wie die Explosionsgrenzen wird auch die Zündtemperatur von dem Anfangsdruck beeinflusst. Von Atmosphärendruck ausgehend sinkt die Zündtemperatur bei einer Druckerhöhung zunächst rasch und nähert sich bei höheren Drücken asymptotisch einen Grenzwert an^[37;38]. So sinkt die Zündtemperatur von Methan von 595 °C bei 1 bar auf 480 °C bei 5 bar und weiter auf 439 °C bei 15 bar^[39].

Die Normspaltweite (auch MESG, maximum experimental safe gap) ist die größte Spaltweite, durch die kein Flammendurchschlag mehr in eine angrenzende Kammer erfolgt. Auf dieser basiert die Einteilung von Brenngasen in drei Explosionsgruppen (IIA, IIB, IIC), wobei die Durchschlagsfähigkeit in alphabetischer Reihenfolge ansteigt^[35;40]. Methan ist mit einer MESG von $1,14\text{ mm}$ ^[39] ein Vertreter der Gruppe IIA (MESG $\geq 0,9\text{ mm}$).

Durch den tertiären Explosionsschutz soll schließlich die Auswirkungen einer potentiellen Explosion so weit reduziert werden, sodass kein nachhaltiger Schaden entsteht.

Die genaue Abschätzung der sicherheitstechnischen Kenngrößen ist aufgrund der vielen Einflussparameter, wie Temperatur, Druck, Reaktorgeometrie, Reaktorvolumen u.v.m. nicht möglich, als Vertreter der am wenigsten brisanten Temperaturklasse T1 und Explosionsgruppe IIA bietet Methan aber aus sicherheitstechnischer Sicht

ein gewisses Maß an Sicherheit bei den geplanten Versuchen im Explosionsbereich.

2.1.3 Explosionen im Mikroreaktor

Der Einsatz von Mikroreaktoren wirkt sich ebenso auf die sicherheitstechnischen Kenngrößen aus. So verschieben sich in Mikrostrukturen unter anderem die Explosionsgrenzen, sodass kleinere Explosionsbereiche gelten^[5;8;41] und die Zündtemperaturen verschieben sich zu höheren Werten^[42]. Dies resultiert aus der relativ großen Oberfläche (siehe Abschnitt 2.1.1), welche die unkontrollierte Beschleunigung der chemischen Reaktion unterdrückt. Zudem können die Mikrostrukturen (je nach Abmessung und MESH) selbst als Flammensperre fungieren, insbesondere wenn Partikelschüttungen im Inneren die vorliegenden Spaltgröße verringert.

Somit werden dadurch Reaktionsmischungen verwendbar, die innerhalb des makroskopischen Explosionsbereiches liegen und aus Sicherheitsgründen in konventionellen Systemen nicht einsetzbar sind. Eine solche Verschiebung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zeigte sich bereits als vorteilhaft für die Selektivoxidation von *o*-Xylol^[8;43]. Bei der Untersuchung dieser Reaktion konnte so eine höhere Selektivität bei höherem Umsatz erreicht werden.

Bis vor einigen Jahren hatte sich die Meinung verfestigt, dass Mikrostrukturen eine inhärente Sicherheit in Bezug auf Explosionen bieten^[44;45], da lange von keiner Zündung innerhalb eines Mikroreaktors berichtet wurde. Allem Anschein nach ist dies aber auf die Abwesenheit einer Zündquelle im Reaktionsraum zurückzuführen (sekundärer Explosionsschutz, siehe Kapitel 2.1.2). In der Literatur finden sich nun aktuelle Berichte, in denen aber die Zündung innerhalb des Mikroreaktors gelang^[46–48]. Als Zündquelle fungierte ein Hotspot, der sich auf einer Katalysatoroberfläche gebildet hatte. Weiter Experimente mit Methan und Sauerstoff und einem laserinduzierten Hotspot erweiterten diese Untersuchung^[42;49].

2.2 Reaktorpassivierung

Stähle und andere Metallegierungen sind die am meisten verwendeten Materialien im Anlagenbau^[50]. Dabei besteht immer die Möglichkeit, dass eines der unterschiedlichen Metalle in den Legierungen die Fähigkeit besitzen, mit den jeweiligen Komponenten des Reaktionssystems zu reagieren oder Reaktionen dieser zu katalysieren. Bei sogenannten katalytischen Wandreaktoren ist die Katalyse der Reaktanten durchaus gewollt bzw. wird erst durch eine spezielle Behandlung der Reaktorwände ermöglicht^[51]. Die Reaktion an bzw. mit dem Reaktorwerkstoff kann aber auch ungewollt stattfinden und zur Bildung von Nebenprodukten oder zu Beschädigungen des Reaktormaterials führen. Durch die große Vielfalt verschiedener Werkstoffe und Werkstoffkombinationen sind generelle Aussagen nur bedingt möglich und allgemeine, aussagekräftige Untersuchungen schwierig. Bei Untersuchungen neuer Reaktionssysteme müssen Werkstoffuntersuchungen an Coupons oder in Laborreaktoren durchgeführt werden, um Aussagen über die Eignung des Reaktorwerkstoffes machen zu können. Bei Katalysator-Untersuchungen werden daher in der Regel Blindtests durchgeführt, in denen der Katalysator durch inertes Material ersetzt wird.

Wie die Katalysatoraktivität ist auch die sogenannte Blindaktivität des Reaktorwerkstoffes stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Insbesondere bei den hohen Drücken und Temperaturen im Reaktor neigt der Reaktorwerkstoff zur Blindaktivität.

Um einen unerwünschten Blindumsatz zu verringern oder im Idealfall komplett auszuschließen, bestehen im Wesentlichen zwei Möglichkeiten: die Wahl eines anderen Reaktorwerkstoffes oder eine entsprechende Behandlung der Oberflächen mit Medienkontakt zur Verringerung der Blindaktivität.

Im Forschungsbereich werden als Alternative zu Metallreaktoren häufig Quarzglasreaktoren eingesetzt, da diese als äußerst inert gelten. Diese Reaktoren sind aber

sehr fragil und nur bei niedrigen Reaktionsdrücken einsetzbar. Für höhere Reaktionsdrücke gibt es Reaktoren mit Quarzglas-Einsätzen für den Kontakt mit den Reaktionsgemischen und einem Metallmantel für die Druckfestigkeit^[52]. Ist dies aufgrund von speziellen Reaktorgeometrien nicht möglich, kann der Reaktor auch direkt mit einer dünnen, inerten Schicht ausgekleidet werden. Relativ einfach können zum Beispiel Silikatschichten flammenpyrolytisch aufgetragen werden^[53]. Eine weitere Möglichkeit Schichten aufzutragen, ist eine Sol-Gel-Prozedur. Die Auftragung erfolgt als Gel, das in einem anschließendem Verdichtungsschritt ausgehärtet wird. Auf diese Weise sind auch Schichten aus Silizium-, Zirkonium-, Titan- oder Aluminiumoxid bzw. Mischungen der Metalloxide möglich^[54;55]. Zur Vermeidung von Rissen bei hohen Temperaturen aufgrund thermischer Spannungen können auch weitere Additive, wie beispielsweise Natriumhydroxid, zugesetzt werden, das durch Bildung von Natriumsilikat zur Erhöhung der mechanischen Stabilität führt^[56].

2.3 Synthese von Methanol aus Methan

2.3.1 Allgemeines Interesse

Mit Reserven von über 186 Billionen Kubikmetern (Stand: Ende 2016) ist Erdgas noch in beträchtlichen Mengen vorhanden und wirtschaftlich förderbar^[57]. Eine wirtschaftliche Nutzung von Erdgas bzw. Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas ist jedoch nicht immer möglich. Der Transport des Erdgases ist aufgrund der Flüchtigkeit und der relativ geringen Energiedichte (im Vergleich zu Erdöl um den Faktor 1000 kleiner^[57]) erheblich aufwendiger als bei Erdöl oder anderen flüssigen Energieträgern. Für weite Strecken werden daher Gasfernleitungsnetze und LNG-Transportschiffe (engl. Liquefied Natural Gas: verflüssigtes Erdgas) eingesetzt. Aber für beide Transporttechnologien sind entsprechende Infrastrukturen an den Ausgangs- und Endpunkten der Transportstrecke notwendig. So werden für den Betrieb von Gasleitungsnetzen zunächst Kompressionsstationen und anschließend Druckreduzier- und Verteilerstationen benötigt. Im Falle des Schiffstransport wird das Erdgas in großen Verflüssigungsanlagen auf -160 °C abgekühlt und dabei flüssig. Nach der Schiffsreise in speziellen Tankschiffen kommen Regasifizierungsanlagen zum Einsatz.

Eine Möglichkeit den Transport einfacher zu gestalten besteht darin, dass Methan am Ort der Förderung chemisch in eine flüssige Form zu überführen (gas-to-liquid)^[58]. In einem zweistufigen Prozess wird das Methan zunächst in Synthesegas zerlegt, um anschließend zu Methanol (siehe dazu Abschnitt 2.3.2.1) oder langkettigen Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Synthese) aufgebaut zu werden.

Aber dieses Vorgehen ist sehr energieintensiv und mit hohen Investitionskosten verbunden. Es ist daher, wie auch der Aufbau eines Ferngasnetzes oder einer LNG-Infrastruktur, nur bei großen Gasvorkommen rentabel^[59]. Erdölförderstellen, bei de-

nen Erdgas nur als Koppelprodukt anfällt (assoziiertes Erdgas), haben somit wenig Verwendung für das anfallende Methan und verbrennen es oft an Ort und Stelle. Schätzungsweise 140 Milliarden Kubikmeter Erdgas wurden deshalb im Jahr 2017 ohne weiteren Nutzen verbrannt^[60]. Dies ist fast das Doppelte des jährlichen deutschen Erdgasverbrauches (Stand 2016: 80,5 Milliarden Kubikmeter^[57]).

Ein weiteres Verfahren für die Umwandlung von Methan zu Methanol ist die Selektivoxidation. Idealerweise mit Luftsauerstoff durchgeführt hat sie mit nur einer Synthesestufe das Potential, eine Nutzung dieser kleineren Erdgasvorkommen zu ermöglichen. Außerdem bietet Methanol als Produkt, neben dem einfacheren Transport, auch den Vorteil bereits als Kraftstoffzusatz und als Grundchemikalie einsetzbar zu sein^[15;61]. Doch obwohl die ersten Berichte über die Selektivoxidation von Methan bereits Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts veröffentlicht wurden^[62–64], ist bis heute kein Verfahren zur industriellen Reife gekommen^[65]. Die Reaktion wird daher auch als „Traum-Reaktion“^[66] oder „Heiliger Gral“^[9;67] in der industriellen organischen Chemie bezeichnet.

2.3.2 Syntheserouten

Die Schwierigkeiten bei der Durchführung der Selektivoxidation von Methan zu Methanol lassen sich auf dessen speziellen Eigenschaften zurückführen. Durch die hohe Symmetrie der tetraedrischen Molekülstruktur ist die Aktivierung einer der vier identischen C–H-Bindung sehr schwierig und dadurch ist Methan nicht nur der kleinste, sondern auch der stabilste Kohlenwasserstoff. Dies wird deutlich in der Höhe der nötigen Energie, um die erste C–H-Bindung zu spalten: 440 kJ mol^{-1} ^[68].

Die benötigte Energie für den Bindungsbruch einer C–H-Bindung des Methanols liegt hingegen bei nur 393 kJ mol^{-1} , und ist im Vergleich zu Methan deutlich geringer. Daraus folgt, dass bei den gleichen Bedingungen Methanol einfacher reagiert als

dessen Ausgangsstoff Methan. Es werden daher hauptsächlich die weiteren Oxidationsprodukte gebildet, allen voran Kohlenstoffdioxid als Produkt der Totaloxidation.

Erschwerend kommt hinzu, dass Methanol durch den enthaltenen Sauerstoff ein Dipolmoment von 1.70 Debye besitzt. Im Gegensatz zum unpolaren Methan führt dies zu einer stärkeren Adsorption von Methanol an aktiven Reaktionszentren, wodurch die Aktivierung und Oxidation weiter begünstigt wird.

Aus einem thermodynamischen Blickwinkel ist die Bildung von Methanol aus Methan durch direkte Oxidation durchaus plausibel. Allerdings ist die Oxidation zu Kohlenstoffdioxid als stärker begünstigt^[68]. Die Herausforderung besteht also darin, den Oxidationsvorgang in einer Weise zu beeinflussen, dass er nach der Bildung von Methanol gestoppt und nicht das thermodynamisch begünstigte Kohlenstoffdioxid gebildet wird.

Neben der konventionellen, zweistufigen Syntheseroute über das Zwischenprodukt Synthesegas (Abschnitt 2.3.2.1) werden im Folgenden die Untersuchungen mit Marsvan-Krevelen-Katalysatoren (MvK, Abschnitt 2.3.2.2) und bioinspirierten Metall-Zeolith-Katalysatoren (Abschnitt 2.3.2.3) erläutert. Eine Übersicht der Ergebnisse in der Literatur sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Literaturergebnisse folgen dem typischen Trend von Reaktionssystemen mit unerwünschter Folgereaktion: eine abnehmende Selektivität zu Methanol mit steigendem Umsatzgrad. Die einhüllende Kurve stellt somit die aktuelle Grenzkurve der Forschung dar.

Neben dem Einsatz von MvK- und bioinspirierten Katalysatoren wurde noch die Methode der Reaktionsführung im starksaurem Medium intensiv untersucht. Wie in Abschnitt 2.3.2.4 diskutiert, sind diese aber für eine industrielle Umsetzung nicht geeignet.

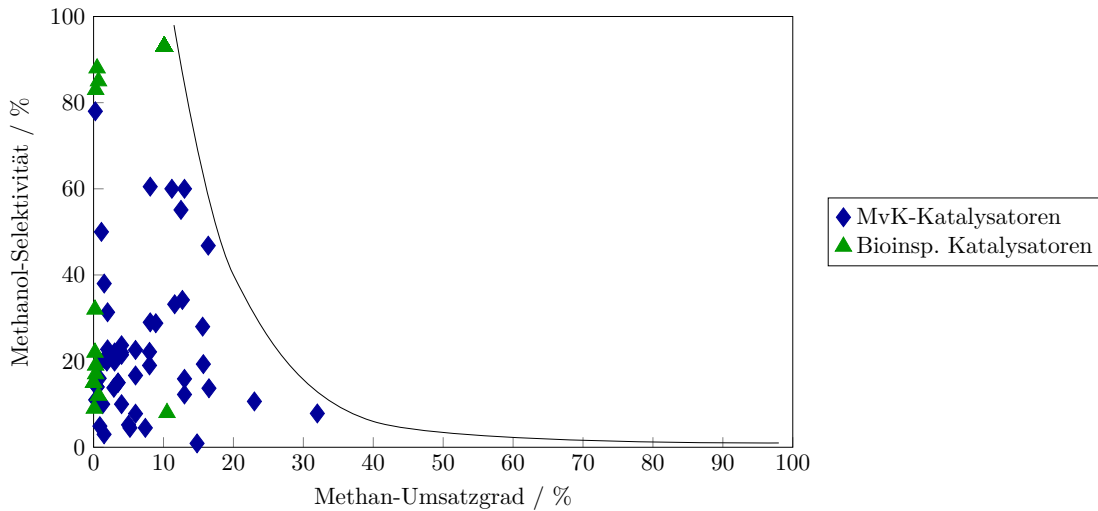


Abbildung 2.7: Literaturübersicht der Methanol-Selektivitäten und Methan-Umsätzen^[69–85].

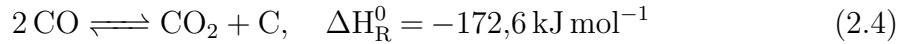
2.3.2.1 Konventionelle Route

Die industrielle Produktion von Methanol wird über den Zwischenschritt der Synthesegaserzeugung durchgeführt und ist damit weitestgehend unabhängig vom Ausgangsrohstoff^[15]. Neben Methan sind daher auch Kohle und Naphta mögliche Rohstoffe für die Methanolproduktion.

Das Synthesegas, bestehend aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, wird hauptsächlich durch katalytisches Dampfreforming erzeugt^[86]:

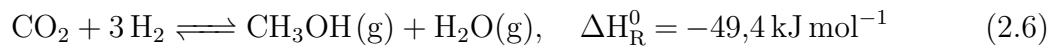


Der Prozess wird an Nickel-Katalysatoren in Rohrreaktoren/Röhrenofen bei Drücken von 15 bis 40 bar und Temperaturen von 850 bis 900 °C durchgeführt^[15;86]. Die benötigte Wärme wird in der Regel durch die Verbrennung von einem Teil des Erdgases bereitgestellt^[87]. Als Nebenprodukte entstehen Kohlenstoffdioxid (Wassergas-Shift-Reaktion, Gleichung 2.3) und reiner Kohlenstoff (Boudouard-Gleichgewicht, Gleichung 2.4):



Um die Ablagerungen von Kohlenstoff auf dem Katalysator zu unterdrücken, wird Wasserdampf im Überschuss ($\text{H}_2\text{O} : \text{C} = 2.8$ bis 3) eingesetzt. Wird hingegen bei der Weiterverwendung weniger Wasserstoff im Synthesegas benötigt, kann weiteres Kohlenstoffdioxid zudosiert werden^[15].

In einem zweiten Schritt wird das gebildete Synthesegas zu Methanol umgesetzt:



Das aktuelle Niederdruckverfahren verwendet einen Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid-Katalysator^[86]. Bei Temperaturen von 250 °C und Drücken von 50 bis 100 bar können so bis zu 20 % Umsatz pro Umlauf erreicht werden. Für eine ausreichende Abfuhr der Reaktionswärme werden Rohrbündelreaktoren eingesetzt, da es bei einer Überhitzung des Katalysators zum Sintern der Kupferpartikel und damit zur Desaktivierung kommt^[15].

Eine ökonomische Analyse des Prozesses ergab, dass ein Großteil der Investmentkosten und über 60 % des Energiebedarfs auf die Dampfreformierung, und damit auf die Synthesegasherstellung entfallen^[86].

2.3.2.2 Selektivoxidation an Mars-van-Krevelen-Katalysatoren

Mit Blick auf eine möglichst einfache industrielle Umsetzung der Selektivoxidation von Methan zu Methanol wurden Studien an einer kontinuierlichen Reakti-

onsführung in der Gasphase durchgeführt^[88-93]. Dabei wurde die Reaktion sowohl heterogen katalysiert als auch unkatalysiert betrachtet. Unabhängig von der Durchführung zeigten beide Varianten, dass hohe Temperaturen vorteilhaft sind und eine Steigerung des Druckes zu höheren Ausbeuten führte^[94;95].

Der Mechanismus der katalysierten Oxidation ist maßgeblich vom verwendeten Katalysatorsystem abhängig, wohingegen die unkatalysierte Reaktion immer radikalisch abläuft. Dadurch steht eine nicht-radikalische, katalysierte Reaktion stets in Konkurrenz zu der unkatalysierten, radikalischen Reaktion. Bei beiden Mechanismen wiederum ist die Weiteroxidation zu CO_x die Hauptnebenreaktion.

Auch die radikalische Reaktion kann durch Katalysatoren beschleunigt werden^[96]. Die ansonsten thermische Bildung von Methylradikalen ist der erste und auch geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsmechanismus und kann durch Metallkatalysatoren (bzw. der Reaktoroberfläche) begünstigt werden und läuft dann auch bei niedrigeren Temperaturen ab. Beteiligt sich der Katalysator nicht an dem weiteren Reaktionsgeschehen, läuft die Reaktion gemäß dem Mechanismus der unkatalysierten Reaktion ab. Die Überoxidation sollte dabei aufgrund der geringeren Reaktionstemperatur weniger ausgeprägt sein. Tatsächlich wird aber eine Verschiebung der Oxidationsprodukte von Kohlenstoffmonoxid bei der rein unkatalysierten Reaktion zu Kohlenstoffdioxid bei der katalysierten Reaktion beobachtet^[97;98]. Die Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid wird also durch die Metallkatalysatoren begünstigen.

Für die Untersuchung der nicht-radikalische Oxidation synthetisierte LYONS et al. Sodalith-Katalysatoren mit aktiven Eisenzentren^[99]. Die dabei beobachteten Methanolselektivitäten von bis zu 70 % bei etwa 5 % Methanumsatz waren sehr vielversprechend, konnten allerdings in einer weiteren Untersuchung nicht reproduziert

werden^[100]. Die maximale Selektivität bei vergleichbarem Umsatz lag hier lediglich bei 25 %.

Auch Katalysatoren mit V_2O_5 wurden wie in anderen Oxidationsreaktionen für die Umsetzung von Methan untersucht^[101]. Mit SiO_2 als Trägermaterial wurde aber Formaldehyd als Hauptprodukt beobachtet. Dabei hat sich gezeigt, dass die Vanadium-Beladung einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute hat^[102]. Optimale Ergebnisse wurden mit Beladungen zwischen 1 und 4 Ma.% erzielt. Höhere Beladungen mit Vanadium führten zur Bildung von größeren Metalloxidpartikeln, die mehr aktiven Sauerstoff für die Oxidation bereit stellen, wodurch wiederum die Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid begünstigt wird^[103].

Neben Eisen und Vanadium fand auch Molybdän als Katalysatorkomponente mehrfach Verwendung. Als Trägermaterialien wurden Siliziumoxid^[104-107], verschiedene Zeolithe^[108;109], Aluminiumoxid und Magnesiumoxid untersucht^[75]. Jedoch konnte kein nennenswerter Einfluss der Träger beobachtet werden, die Selektivität lag bei lediglich 5 %. Molybdänoxid ohne Träger zeigte hingegen eine leicht höhere Selektivität^[110]. Es konnte aber gezeigt werden, dass der Sauerstoff in den Oxidationsprodukten nicht direkt aus der Gasphase stammte, sondern aus dem Katalysator^[111]. Daraus lässt sich auf einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus schließen (siehe Abbildung 2.8)^[112]. Dieser zeichnet sich darin aus, dass die Oxidation von Gerüstsauerstoff vorgenommen wird, der erst in einem nachfolgenden Schritt wieder durch elementaren Sauerstoff (oder eines anderen Oxidators) ersetzt wird.

Die Beobachtung von Kohlenstoffdioxid bereits bei kleinen Umsätzen lässt darauf schließen, dass dieses (zumindest teilweise) direkt aus Methan gebildet wird und Kohlenstoffmonoxid erst als Folgeprodukt aus den primären Oxidationsprodukten Methanol und Formaldehyd entsteht^[106].

Neben den klassischen Trägern wurden auch andere Metalloxide als Trägermaterial

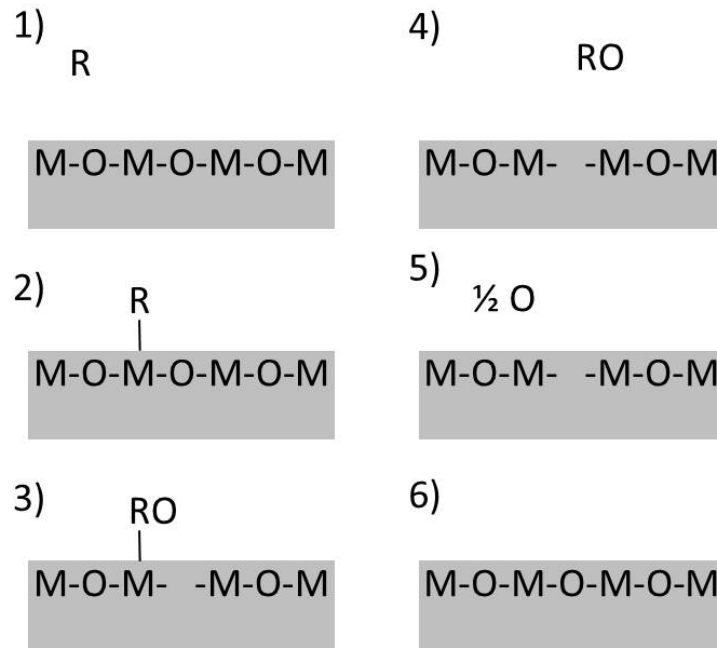


Abbildung 2.8: Mars-van-Krevelen-Mechanismus: 1) Metalloxid und Reaktionspartner R 2) Adsorption von R 3) Oxidation von R durch Gerüstsauerstoff 4) Desorption von RO 5) Reoxidation durch Sauerstoff 6) wiederhergestelltes Metalloxid.

für MoO_3 und Mischoxide mit Molybdän betrachtet. CHOI et al. untersuchte neben verschiedenen Metallmischungen aus Fe, Cu und Zn mit Mo auch die Mischoxide Cs–Mg–Cu–Mo–O und Bi–Cs–Mg–Cu–Mo–O als Katalysatormaterial^[75]. Unter diesen zeigte sich Bi–Cs–Mg–Cu–Mo–O als am geeignetsten mit einer Methanol-Selektivität von 22 % bei 4 % Umsatz. An einem Mischoxid Mo–V–Cr–Bi–Si wurde in einer anderen Untersuchung eine kombinierte Selektivität zu Methanol und Formaldehyd von knapp 50 % bei 8 % Umsatzgrad beobachtet^[52]. An einem ähnlichen Katalysator wurde bei einem Umsatzgrad von 10 % sogar eine kombinierte Selektivität von 80 % erreicht^[68;113]. Dieser Wert musste aber später wieder nach unten korrigiert werden^[96]. Generell ist die schlechte Reproduzierbarkeit der Oxidation von Methan in der Literatur anzumerken^[70;113].

Ein Mischoxid aus Lanthan und Kobalt wurde neben ZrO_2 als Träger für MoO_x

von ZHANG et al. untersucht, um Synergie-Effekte zwischen Trägermaterial und Beladung auszunutzen^[69]. ZrO₂ wurde dabei wegen seiner Redox-Eigenschaften ausgewählt und La-Co-O wegen seiner Aktivität für die Aktivierung und Übertragung von Sauerstoff. In der katalytischen Untersuchung der Selektivoxidation von Methan bei erhöhten Drücken von 42 bar und 50 bar wurde neben unterschiedlich beladenen Katalysatoren auch die Trägermaterialien ohne Beladung getestet. Beladen mit Molybdän produzierte das ZrO₂ vorwiegend Formaldehyd, wohingegen es alleine keinen Umsatz von Methan lieferte.

Das Mischoxid La-Co-O führte im Gegensatz dazu hauptsächlich zur Bildung von Kohlenstoffdioxid. Die Beladung mit Molybdän steigerte die katalytische Leistung und höhere Selektivitäten zu Methanol wurden beobachtet. Eine Beladung mit 7 Ma.% Mo lieferte dabei die besten Ergebnisse mit einer Methanol-Selektivität von 60 % bei einem Methan-Umsatzgrad von 11,2 %. Die Synthese des Katalysators verläuft über eine Sol-Gel-Verbrennungsmethode und einer einfachen Imprägnierung und die katalytische Leistung liegt nahe an der Grenzkurve der Forschung (siehe Abbildung 2.9, eingekreister Punkt), weshalb dieser Katalysator für die Versuche in der vorliegenden Arbeit ausgewählt wurde.

2.3.2.3 Selektivoxidation mit bioinspirierte Katalysatoren

In der Natur wird die Umsetzung von Methan zu Methanol von methanophilen Bakterien betrieben^[114]. Diese nutzen das Enzym Methan-Monooxygenase (MMO) für die Selektivoxidation. Die MMO ist in den beiden Formen der löslichen (sMMO) und der partikulären (pMMO) Monooxygenase bekannt. Das aktive Zentrum, das für die Umsetzung des Methans verantwortlich ist, hat in beiden Fällen ein bis(μ -oxo)bimetallischer Kern. Im Falle der sMMO wurde dieser als bis(μ -oxo)dieisen(IV)-^[115;116] und im Falle der pMMO als bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Kern^[117–120] identifiziert (siehe Abbildung 2.10).

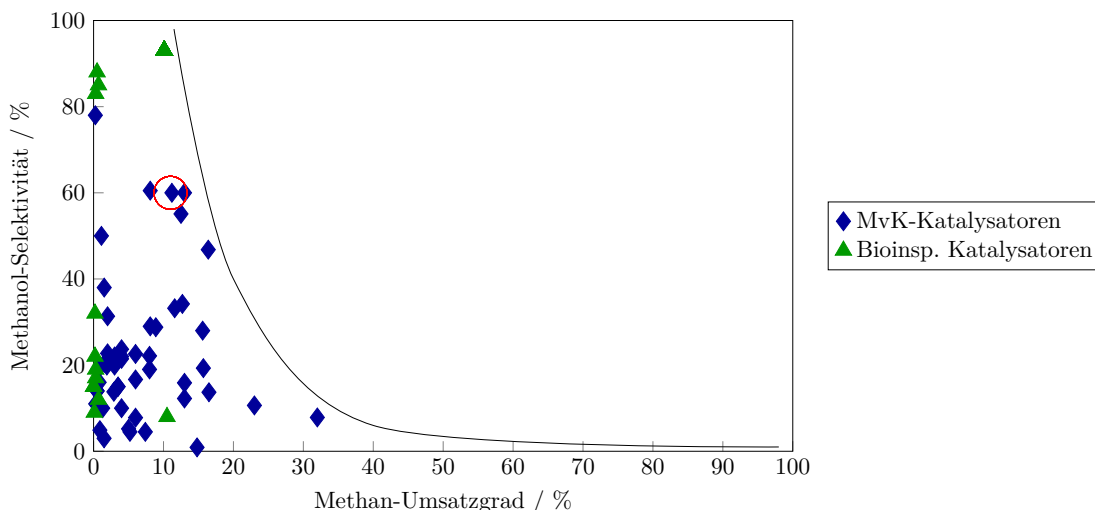


Abbildung 2.9: Literaturübersicht der Methanol-Selektivitäten und Methan-Umsätzen^[69–85].

Innerhalb von Zeolithen (meist ZSM5 und Mordenit) konnten ähnliche Metallzentren untergebracht werden, welche die Eigenschaften der aktiven Zentren der MMO imitieren^[117;121–125].

Theoretische Untersuchungen zur Natur der Metallzentren zeigten, dass für die Komplexe im Zeolith ein mono(μ -oxo)bimetallisches Zentrum gegenüber einem bis(μ -oxo)-Zentrum, wie im molekularen Komplex bevorzugt ist^[126]. Dies konnte bisher nicht in Messungen bestätigt werden.

Davon unabhängig bilden die Metallzentren durch Kontakt mit molekularem Sauerstoff oder mit Distickstoffmonoxid^[127] bei erhöhter Temperatur einen aktivierten Komplex, der in einem nachfolgenden Schritt bei geringerer Temperatur mit Methan reagiert. Das Reaktionsprodukt verbleibt allerdings auf dem Katalysator adsorbiert. Eine Temperatursteigerung zur Freisetzung der primären Oxidationsprodukte führte jedoch zur Weiteroxidation zu CO_x . Mit einem polaren, protischen Lösungsmittel konnte im Gegensatz dazu das Methanol durch eine Extraktion aus dem Zeolith-Katalysator gewonnen werden^[128]. Dies weist darauf hin, dass das Produkt als Methoxyspezies auf dem Zeolith gebunden ist und Protonen für die Bildung und

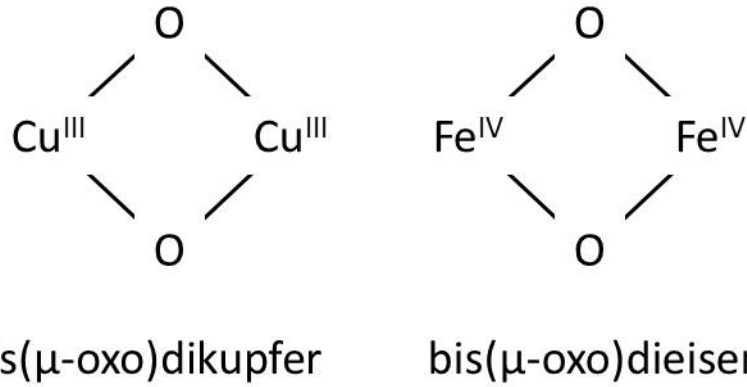
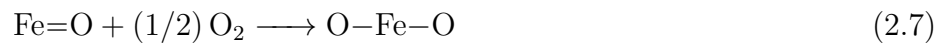


Abbildung 2.10: Aktive Zentren in sMMO und pMMO nach^[116;117].

Freisetzung des Methanols benötigt werden. Dies wurde durch FT-IR-Messungen bestätigt^[129]. Die einzelnen Reaktionsschritte ergeben sich nach^[121;122] wie folgt:



Die Beladung von Zeolith-Katalysatoren mit einer Kombination aus Eisen und Kupfer resultierte nicht in einer Steigerung der Aktivität^[74].

Neben Zeolithen mit Eisen und/oder Kupfer zeigten auch Beladungen mit Kobalt eine gewisse Aktivität für die Umsetzung von Methan^[129-131]. Das katalytische Verhalten von Kobalt konnte aber, im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren, maßgeblich durch die Synthese-Methode beeinflusst werden. So zeigten Zeolithe, die mittels Ionen-Austausch beladen wurden, eine höhere Selektivität zu Formaldehyd. Eine

Beladung mittels Imprägnierung hatte wiederum eine höhere Methanol-Selektivität zur Folge. Als Grund dafür wurde die Bildung unterschiedlicher Kobalt-Spezies innerhalb des Zeolithen identifiziert. Im Falle des Ionen-Austausches überwiegt die Bildung von monoatomarem Co^{2+} und die Imprägnierung führt zu vorwiegend oxidischen Kobalt-Spezies.

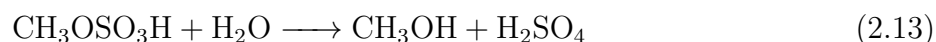
Anstelle einer Extraktion kann das Methanol auch quantitativ mittels befeuchtem Helium oder reinem Wasserdampf gewonnen werden^[132], wodurch eine zyklische Reaktionsführung ohne Entnahme des Katalysators möglich wird. Außerdem kann die Temperatur der Katalysator-Aktivierung bei Einsatz von Stickstoffmonoxid abgesenkt werden, wodurch auch eine isotherme Reaktionsführung über alle Schritte möglich ist^[127].

2.3.2.4 Reaktion im saurem Reaktionsmedium

Durch den Einsatz von starken Säuren, insbesondere Schwefel- und Trifluoressigsäure, kann die Weiteroxidation von Methanol ebenfalls verhindert werden. Die Bildung von stabileren Methylestern schützt das Methanol zunächst und kann in einem anschließenden Schritt durch Hydrolyse rückgängig gemacht werden^[133].

Für die Aktivierung der C–H-Bindung im Methan zeigten sich Pt(II)-Verbindungen in mehreren Studien als geeignet^[134–136]. So gelang die Oxidation von Methan in wässriger und essigsaurer Lösung mit Pt(II)Cl_4^{2-} als Katalysator und Pt(IV)Cl_6^{2-} als Oxidationsmittel.

In ähnlicher Weise verwendete PERIANA et al. Pt(II)-Komplexe als Katalysator in rauchender Schwefelsäure^[77]. Das gelöste Schwefeltrioxid SO_3 fungiert dabei als Oxidationsmittel und kann mittels Sauerstoff regeneriert werden. Den Berichten zufolge verläuft die Reaktion mit 72 % Ausbeute bei 81 % Selektivität bezogen auf Methan äußerst erfolgreich.



In beiden Fällen wird ein dreistufiger Mechanismus angenommen (siehe Abbildung 2.11). Im ersten Schritt wird die C–H-Bindung durch Koordination des Methans an den Pt(II)-Komplex aktiviert. In einem zweiten Schritt erfolgt die Oxidation, bevor der Methylester in dem dritten Funktionalisierungsschritt freigesetzt wird und der Platin-Komplex wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.

Eine ebenfalls hohe Ausbeute von 43 % wurden mit Quecksilber als Katalysator in Verbindung mit Schwefelsäure beobachtet, wobei die Giftigkeit des Quecksilbers eine industrielle Anwendung erschwert^[78].

Neben Platin und Quecksilber zeigten sich auch verschiedene Palladium-Komplexe als vielversprechend. Als Lösungsmittel und für die Bildung des Methylesters diente in diesen Fällen Trifluoressigsäure. Als Oxidationsmittel wurde neben Wasserstoffperoxid H_2O_2 ^[137] und Kaliumperoxodisulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[138] auch der Palladium(II)-Komplex selbst verwendet^[139]. Das in diesem Fall gebildete metallische Palladium konnte anschließend wieder in Palladium(II)trifluoressigsäure überführt und erneut in der Reaktion verwendet werden.

PALKOVITS et al. bauten Platin in eine Polymerstruktur ein, um die Abtrennung des Katalysators aus der Reaktionsmischung zu vereinfachen^[59;140]. Die verwendete Matrix^[141;142] besteht aus einem kovalenten Netzwerk auf Triazinbasis, das Platin in ähnlicher Weise koordiniert wie im molekularen Katalysator aus den Arbeiten von

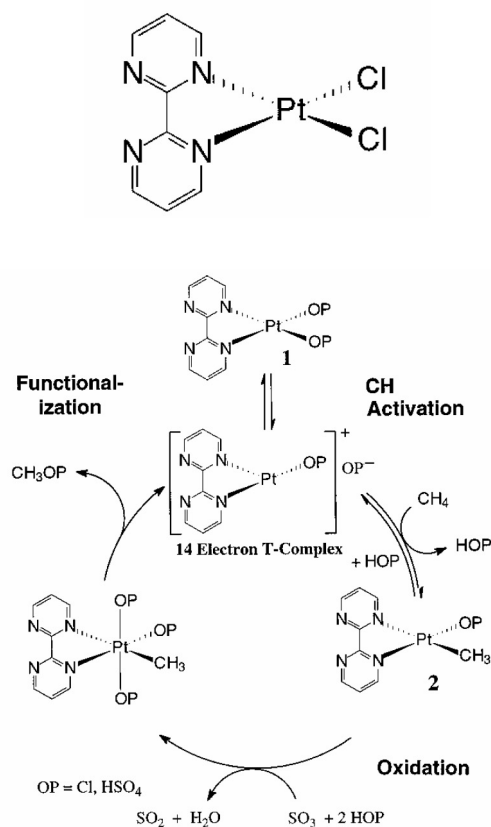


Abbildung 2.11: oben: aktiver Komplex. unten: vorgeschlagener katalytischer Zyklus^[77].

PERIANA et al.^[77]. Zumindest in den Laborversuchen zeigte sich ein vergleichbares Verhalten zu dem homogenen Katalysatorsystem mit einer stabilen turnover number von 300 auch nach mehreren Recyclingschritten.

Die Raumzeitausbeuten, die bereits mit dem homogenen Reaktionssystem erzielt werden, liegen mit $1,125 \text{ kg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ in einem Bereich, der für einen technischen Prozess interessant ist^[143]. Als industrielles Verfahren ist es aber nur mit drei separaten Schritten (abgesehen von der Reinigung des Produkts) sinnvoll: die katalytische Bildung des Methylesters, die Freisetzung des Methanols aus dem Ester und die Wiedergewinnung des Oxidationsmittels durch Sauerstoff.

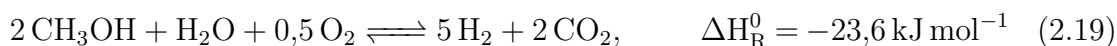
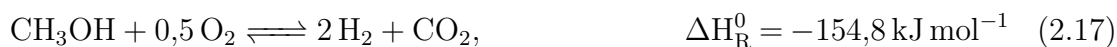
Ein weiterer Ansatz zur Immobilisierung des Katalysators wurde von LI und YUAN beschrieben^[80;81]. Als Träger wurden Nanoröhren aus BaSO_4 synthetisiert

und diese mit Metall-Sulfaten imprägniert. Die benötigte Schwefelsäure wurde aber in diesem Fall nicht als Lösungsmittel eingesetzt, sondern die Nanoröhren wurden im Vorfeld damit behandelt. Der so präparierte Katalysator zeigte in Versuchen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel eine bemerkenswerte Aktivität in der Bildung von Methanol und erreichte eine konstant hohe Selektivität zwischen 50 bis 60 % in einem vergleichsweise großen Umsatzbereich zwischen 3 und 30 %. Somit wird nicht das typische Verhalten einer Folgereaktion beobachtet, die bei wachsenden Umsätzen sinkende Selektivitäten mit sich ziehen. Daher wird ein, dem homogenen System ähnlicher Mechanismus angenommen. Das Katalysatorsystem zeigt allerdings in Langzeitversuchen eine einbrechende Aktivität, die auf die Zerstörung der Struktur der Nanoröhren unter den harschen Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist.

2.3.3 Folgereaktionen des Methanols

Eine große Herausforderung der Selektivoxidation von Methan besteht darin, dass das primäre Produkte Methanol sehr anfällig für die Weiteroxidation zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid ist (siehe Kapitel 2.3.2). Die möglichen Weiterreaktionen konkurrieren daher in erheblichem Maße mit der gewünschten Oxidation von Methan und sollen im folgenden kurz betrachtet werden.

Unter den Reaktionsbedingungen sind mehrere Reaktionen für Methanol denkbar: die Methanolspaltung (Gleichung 2.16), die Partialoxidation (Gleichung 2.17), die Dampfreformierung (Gleichung 2.18), die autotherme Reformierung (Gleichung 2.19) und die Totaloxidation (Gleichungen 2.20 und 2.21)^[144].



Zwar sind Katalysatoren mit Edelmetallen bekannt, die bereits bei niederen Temperaturen eine hohe Aktivität für die Zersetzung von Methanol besitzen (Gleichung 2.16) und bei höheren Temperaturen Methanol auch zu Kohlenstoffdioxid umsetzen (Gleichung 2.17 bis 2.19 und 2.21)^[145;146]. Im Kontext der Methanoxidation in dieser Arbeit ist aber der Effekt von Nichtedelmetallen interessanter, da diese in dem hier verwendeten Katalysator (siehe Abschnitt 2.3.2.2) und dem Reaktormaterial (siehe Abschnitt 2.2) vorhanden sind.

Geträgertes Eisen zersetzt Methanol oberhalb von 450 °C mit hohen Umsätzen von bis zu 95 %^[147]. Mit mesoporösem Siliciumoxid als Trägermaterial wurden dabei CO und H₂ als Hauptprodukte beobachtet, wohingegen mit Molekularsieben aus Kohlenstoff als Trägermaterial vorwiegend CH₄ entsteht. Katalysatoren mit Nickel auf SiO₂ zeigten bereits bei 250 °C die Zersetzung von Methanol mit Umsätzen von bis zu 67 %^[148;149] und mit Kupfer auf SiO₂ konnten bei der gleichen Temperatur bis zu 88 % Methanol umgesetzt werden^[150].

Neben den Nichtedelmetallen auf Trägermaterialien wurden auch verschiedene Metalllegierungen als Katalysatormaterial untersucht^[151]. Auch mit diesen Katalysatoren wurde die Umsetzung von Methanol beobachtet, wenn auch nur in geringem

Maße mit Umsätzen von etwa 10 %.

3 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, KL 1071/8-2) als Zusammenarbeit zwischen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und dem Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (ITC). Ziel des Vorhabens war, die Reaktionsführung von Selektivoxidationen im Explosionsbereich und das damit verbundene Potential für die Prozessintensivierung zu betrachten. Ein Teilprojekt an der BAM widmete sich dem Sicherheitsaspekt und ein weiteres Teilprojekt untersuchte am ITC die reaktionstechnische Seite.

Bereits in einem Vorgängerprojekt wurde die Selektivoxidation von *o*-Xylol zu Phtalsäureanhydrid untersucht^[8;43;152]. Ausgehend von mageren Gemischen wurden die Eingangszusammensetzungen durch Steigerung der Konzentration von *o*-Xylol in den Explosionsbereich verschoben. Die dabei beobachteten Umsatzgrade und Selektivitäten lagen über der Grenzkurve der Literaturwerte und die Raum-Zeit-Ausbeute konnte gesteigert werden.

Für das Nachfolgeprojekt wurde nun die Selektivoxidation von Methan zu Methanol für die reaktionstechnische Untersuchung ausgewählt. Ausgangspunkt der Untersuchung stellt ein Mars-van-Krevelen-Katalysator aus der Literatur dar, für den an fetten Reaktionsgemischen und bei einem erhöhten Druck (42 bar) eine sehr gute Methanol-Selektivität bei gutem Methan-Umsatzgrad berichtet wird^[69].

Dazu sollte eine geeignete Versuchsanlage für den an der BAM entwickelten und

gefertigten Hochdruckmikroreaktor konzipiert und gebaut werden, mit der ein sicherer Versuchsbetrieb mit Gasgemischen innerhalb des Explosionsbereiches gewährleistet ist.

In den Versuchen war festzustellen, ob auch bei der Selektivoxidation von Methan zu Methanol die Selektivitäten und Umsatzgrade sowie die Raum-Zeit-Ausbeute durch die Reaktionsführung im Explosionsbereich erhöht werden können.

4 Experimentalteil

Die experimentellen Arbeiten, aus denen die Ergebnisse und Schlussfolgerungen in Kapitel 5 abgeleitet wurden, sind in den folgenden Kapiteln beschrieben. Der Abschnitt 4.1 gibt eine Übersicht über die eingesetzten Chemikalien und in Abschnitt 4.2 sind die Synthese- und Charakterisierungsmethoden der verwendeten Katalysatoren ausgeführt. Die Versuchsapparatur und die Durchführung der katalytischen Versuche sind in Abschnitt 4.3 erläutert.

4.1 Verwendete Chemikalien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und deren Spezifikationen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Materialien wurden wie aufgeführt und ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

Tabelle 4.1: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller, Reinheit
Lanthan(III)-nitrat Hexahydrat	Sigma Aldrich, 99,99 %
Kobalt(II)-nitrat Hexahydrat	Sigma Aldrich, 99,99 %
Zitronensäure	Sigma Aldrich, 99 %
Ammoniummolybdat Tetrahydrat	Sigma Aldrich, >99 %
Ammoniak 25 %-Lösung	Sigma Aldrich, 25 Vol.%
Methyltriethoxysilan	Sigma Aldrich, 99 %
Tetraethoxysilan	Merck, >99,0 %
Natriumhydroxid	Merck, 99 %
Methan 4.5	Westfalen AG, 99,995 Vol.%
Sauerstoff 5.0	Westfalen AG, 99,999 Vol.%
Stickstoff 5.0	Westfalen AG, 99,999 Vol.%

4.2 Verwendeter Katalysator

4.2.1 Synthese

Die Synthese des ausgewählten Katalysators aus Molybdänoxid auf einem Lanthan-Kobalt-Mischoxid ($\text{MoO}_x@La-Co-O$) basiert auf dem von ZHANG et al. beschriebenen Vorgehen^[69]. Zunächst erfolgt die Herstellung des Trägermaterials La-Co-O mittels einer Sol-Gel-Verbrennungs-Methode, anschließend wird das Molybdän durch eine wässrige Imprägnierung auf das Trägermaterial aufgebracht.

4.2.1.1 Trägersynthese

In einer typischen Synthese des Trägermaterials werden 2,328 g Lanthan(III)-nitrat Hexahydrat (8 mmol, 1 Äquiv.), 3,464 g Kobalt(II)nitrat Hexahydrat (8 mmol, 1 Äquiv.) und 1,681 g Zitronensäure (8 mmol, 1 Äquiv.) in 15 mL demineralisiertem Wasser aufgelöst und vermischt. Anschließend wird das so entstandene Sol bei 80 °C im Trockenschrank für 7 h getrocknet. Das sich bildende, magentafarbene Gel wird

im Muffelofen innerhalb von 8 h auf 600 °C erhitzt und dann für 8 h kalziniert, wobei zwischen 200 und 250 °C die Verbrennungsreaktion einsetzt. Das gewünschte Mischoxid La–Co–O entsteht als schwarzer Feststoff.

4.2.1.2 Imprägnierung mit Ammoniummolybdat

Für die Beladung des Trägermaterials La-Co-O mit Molybdän wird Ammoniummolybdat Tetrahydrat entsprechend der angestrebten Beladung in demineralisiertem Wasser gelöst. Mit Ammoniak-Lösung (25 Vol.%) wird daraufhin ein pH-Wert zwischen 8 - 9 eingestellt und das Trägermaterial in dieser Lösung suspendiert. Bei 110 °C wird das Wasser unter Rühren abgedampft. Im Muffelofen erfolgt die Kalziniierung für 8 h bei 500 °C, auf die innerhalb von 6 h aufgeheizt wird. Der Katalysator liegt dann als feines, schwarzes Pulver vor.

4.2.1.3 Formung der Katalysatorpartikel

Für die katalytischen Versuche wurde das Katalysatorpulver zu größeren Partikel verarbeitet, da ansonsten der Druckverlust innerhalb des Reaktor zu groß wäre. Dazu wurde zunächst mit einer PW20 Laborpresse von P/O/Weber aus dem Pulver bei ca. 125 MPa für 30 min ohne weiteren Binder größere Pellets gepresst, die anschließend zerstoßen und fraktioniert wurden. Für die katalytischen Versuche wurden Partikel mit einem Durchmesser von 200 bis 315 µm verwendet.

4.2.2 Charakterisierung

Die Charakterisierungen des Trägermaterials und des Katalysators wurden alle von Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie der Universität Stuttgart wie folgt durchgeführt.

4.2.2.1 Röntgendiffraktometrie

Für die Beurteilung der Phasenkomposition wurden Pulverröntgendiffraktogramme aufgenommen (XRD). Dazu wurde ein Bruker D8 Advance Diffraktometer mit $\text{CaK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) benutzt. Die Anregungsspannung betrug 35 kV und die Stromstärkenintensität 40 mA. Gemessen wurde das Intervall 2Θ von 10° bis 70° mit einer Schrittweite von $0,016^\circ$ und einer Schrittdauer von 0,2 s.

4.2.2.2 Thermogravimetrische Analyse

Da die Metallbeladung im Imprägnierungsschritt auf die Trockenmasse des Trägermaterials bezogen wird, muss der Wassergehalt des Trägers bekannt sein. Er wurde thermogravimetrisch ermittelt. Dazu wurde die Probe in einem Setaram Thermogravimetric Analyzer (TGA) Setsys TG-16/18 unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 20 K min^{-1} auf 600°C aufgeheizt und dabei der Gewichtsverlust registriert.

Die Messungen wurden von Frau Barbara Gehring und M.Sc. Dennis Beierlein durchgeführt.

4.2.2.3 ICP-OES Elementaranalyse

Der Gehalt an Lanthan, Kobalt und Molybdän wurde mit einem Varian Vista-MPX CCD mit einem induktiv gekoppeltem Plasma bestimmt.

Die Messungen wurden von Frau Heike Fingerle durchgeführt.

4.2.2.4 Tieftemperatur-Stickstoff-Physisorption

Für die Beurteilung der spezifischen Oberfläche der Katalysatorproben wurden Physisorptionsmessungen an einer Quantachrome Autosorb-1-C Station durchgeführt. Zur Vorbereitung wurden die Proben für 16 h bei 350°C ausgeheizt um vorhandenes

Wasser zu entfernen. Im Anschluss daran wurden sie auf -196 °C abgekühlt und die Messung gestartet. Die spezifische Oberfläche A_{BET} wurde nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)^[153] berechnet. Dazu wurden p/p_0 Werte zwischen 0,003 und 0,3 verwendet. Der durchschnittliche Durchmesser eines N_2 -Moleküls wurde zu 0,3 nm angenommen.

Die Messungen wurden von M.Sc. Moritz Heuchel und M.Sc. Dennis Kopljar durchgeführt.

4.2.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) Cam Scan 44 untersucht. Da für diese Untersuchungsmethode eine leitfähige Substanz notwendig, der Katalysator aber nicht leitfähig ist, wurde zur Probenpräparation eine Schicht aus Gold aufgesputtert. Dazu kam ein K550 von Emitech zum Einsatz. Die hochauflösenden Bilder wurden mit einer Anregungsspannung von 5 kV erhalten.

Die Messungen wurden von Dipl.-Chem Moritz Messner und M.Sc. Daniel Mack durchgeführt.

4.2.2.6 Organische Elementaranalyse (C,H,N-Analyse)

Im Anschluss an die Kalzinierung wurde das Trägermaterial mittels organischer Elementaranalyse auf Reste des Brennstoffs untersucht. Dafür wurde das Probenmaterial bei 950 °C verbrannt. Mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurde eventuell entstehendes CO_2 , H_2O und N_2 analysiert.

Die Messungen wurden von Frau Barbara Gehring durchgeführt.

4.3 Reaktionstechnische Katalysatortests

4.3.1 Versuchsanlage

Für die katalytische Untersuchung des Katalysators wurde eine spezielle Versuchsanlage aufgebaut, in dem der Mikrostruktureaktor (Abschnitt 4.3.2) integriert ist. Bei der Konstruktion wurde ein besonderes Augenmerk auf die Sicherheit der Anlage und auf ein entsprechendes Bedienkonzept gelegt. In Abbildung 4.1 ist das Fließbild dieser Versuchsanlage gezeigt. Alle gasführenden Leitungen wurden als Edelstahlrohre ausgeführt und mit Swagelok-Verschraubungen verbunden. Die einzelnen Anlagenteile sind im Folgenden näher erläutert.

Gasversorgung und -regelung Die verwendeten Gase (Stickstoff, Methan und Sauerstoff) wurden aus Druckflaschen (50 L, 200 bar) bereitgestellt und mit Druckminderern auf den gewünschten Vordruck von 60 bar eingestellt. Der Volumenstrom der einzelnen Gase und damit die Anfangskonzentrationen in der Reaktionsmischung wurden mit Hilfe von Massenflusskontrollern (MFC) der Firma Bronkhorst geregelt. Diese waren mit der zentralen Steuereinheit der Versuchsanlage verbunden und wurden darüber angesprochen.

Anlagenperipherie Hinter den MFCs sind die Leitungen zusammengeführt und passieren hintereinander einen Drucksensor und ein Überströmventil (siehe Abschnitt 4.3.1.1). Anschließend ist ein 3/2-Wegeventil verbaut, über das der Gasstrom entweder zum Reaktor oder an ihm vorbei über einen Bypass geleitet wird.

Der Reaktorbypass und der Reaktorausgang enden beide in jeweils einem Nadelabsperrentil, bevor die Leitungen wieder zusammengeführt werden. Es folgt ein zweiter Drucksensor, ein zweites Überströmventil und eine T-Stück, über die der Produktgasstrom nachträglich verdünnt werden kann. Ein weiteres Überströmventil

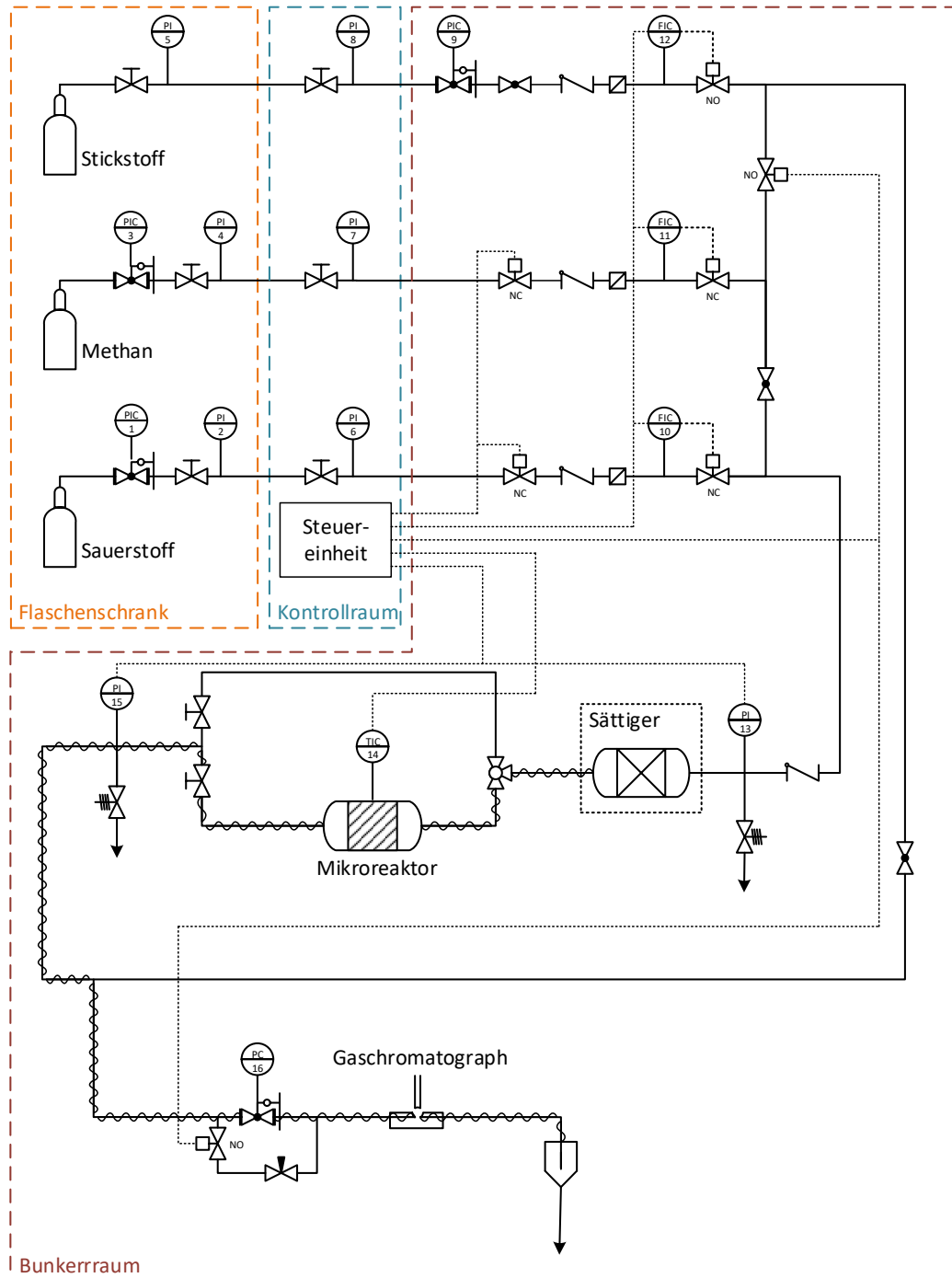


Abbildung 4.1: Fließbild des Versuchsapparatur.

in der Rohrleitung fungiert als Druckhalteventil, über das der Reaktionsdruck innerhalb des Reaktors eingestellt wird. Anschließend wird ein Teil des Produktgasstroms zur Analyse in den Gaschromatographen (siehe Abschnitt 4.3.3) geleitet. In einer Kühlfalle wird abschließend das entstandene Methanol aus dem Abgas abgetrennt.

Die Rohrleitungen werden bis zur Kühlfalle elektrisch beheizt, um ein Auskondensieren von nicht flüchtigen Reaktionsprodukten zu verhindern.

Sättiger Der Sättiger für die Beladung des Gasstroms mit Methanol wurde nach dem ersten Überströmventil und vor dem Reaktor eingebaut (siehe dazu Abbildung 4.1). Er besteht aus einem Edelstahlrohr (Durchmesser: 1/2", Länge: ca. 25 cm) und ist mit einem inerten Adsorbens (Chromosorb) gefüllt, welches das Methanol aufnimmt. Dabei verhindert Glaswolle auf beiden Seiten der Schüttung das Austragen der Partikel in die Versuchsanlage. Der Sättiger wird bei Raumtemperatur betrieben und kommt somit ohne weitere Temperierung aus.

Zentrale Steuerung Um die Steuerung und Bedienung räumlich von der Versuchsanlage zu trennen, wurde eine separate Steuereinheit mit einem Bedienterminal im Vorraum untergebracht. Diese übernahm die Regelung der Reaktor- und Rohrbeheizungen und die Kommunikation mit den MFCs. Die Druck- und Temperatursensoren wurden ebenfalls darüber ausgelesen und die jeweiligen Werte am Bedienterminal angezeigt. Zusätzlich wurde die Möglichkeit einer Temperaturregung für die Reaktorheizung implementiert. Auch die automatische Notfallabschaltung (siehe Abschnitt 4.3.1.1) kann von der Steuereinheit ausgelöst werden.

4.3.1.1 Sicherheitskonzept

Aufgrund der besonderen Situation der bewussten Herstellung und Verwendung von explosionsfähigen Gasmischungen ist besondere Vorsicht geboten. Versuche an der

BAM haben gezeigt, dass es unter entsprechenden Bedingungen auch ohne externe Zündquelle zu einer Zündung innerhalb des Mikrokanals kommen kann^[42]. Die Explosion setzte sich in den angrenzenden makroskopischen Anlagenteilen weiter fort und zeigte das Potenzial, dort erheblichen Schaden anzurichten. Deshalb wurden folgende Maßnahmen getroffen, um die Sicherheit für die Anlagenbediener und die angrenzenden Anlagenteile jederzeit zu gewährleisten.

Die Versuchsanlage wurde in einem speziellen Bunkerraum untergebracht, getrennt von dem Bedienterminal und den Regelungseinrichtungen. Dieser Raum verfügte über eine Berstfront in einen abgetrennten Bereich mit Splitterschutz, eine Sicherheitsstahltür als Verbindung zum Kontrollraum und eine Absauganlage für den gesamten Versuchsraum.

Der Zustand der Anlage (Druck und Temperatur) wurde kontinuierliche überwacht und bei Überschreiten von vorgegebenen Grenzwerten eine automatische Notfallabschaltung eingeleitet. Dazu zählten die Unterbrechung der Gasversorgung mit Reaktionsgas (Sauerstoff und Methan), das Abschalten aller Heizungen, die Entlastung des Reaktionsdruckes und das Spülen der Anlage mit Inertgas (Stickstoff). Des Weiteren wurden zwei Überstromventile in der Versuchsanlage verbaut, die plötzliche Druckstöße in den Raum entlasten, um dadurch anderen Anlagenteile zu schützen.

Die Anlage wurde weiterhin so konzipiert, dass dem Produktgasstrom nach dem Reaktor zusätzlich Inertgas (Stickstoff) zugefügt werden kann, um den Produktgasstrom zu verdünnen und ein Ableiten von explosionsfähigen Gasgemischen ins Abgas zu vermeiden.

Abschließend ist anzumerken, dass während dem gesamten Versuchsbetrieb kein Anzeichen für eine Zündung des Gasgemischen oder einen Druckstoß innerhalb der Anlage beobachtet wurde.

4.3.2 Reaktor

Der verwendete Spaltreaktor wurde an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) als Weiterentwicklung des DEMiS[®]-Reaktors^[3] konzipiert und gefertigt und ist für Reaktionstemperaturen von bis zu 500 °C und Reaktionsdrücken von bis zu 50 bar ausgelegt. Als Material wurde Edelstahl 1.4122 (X39CrMo17-1) gewählt, das sich durch eine geringe thermische Ausdehnung und einen geringen Anteil an Nickel auszeichnet (Datenblatt im Anhang A). Neben der verwendeten Ausführung für Versuche mit Katalysator wurde auch eine Variante mit Schauglas und Drucksensoren gefertigt. Diese wurde zur Bestimmung der Mikrozündtemperatur an der BAM eingesetzt^[42].

Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau des Reaktors. Basis bildet eine Bodenplatte mit versenktem Reaktionskanal (2 cm breit) und einer rechteckigen Vertiefung (5 cm lang) für den Katalysator. Die Bodenplatte wird mit zehn Schrauben mit einer Deckelplatte verschraubt und mittels Graphitflachdichtungen abgedichtet. Die genauen Konstruktionszeichnungen sind im Anhang B gezeigt. Der Anschluss an die Anlage erfolgt über zwei Einschraub-Elemente (Ein- und Ausgang) an der Bodenplatte. Diese werden ebenfalls mit Graphitdichtungen abgedichtet und mit Keramikpaste vor Festsetzen geschützt.

Der Reaktor wurde so in der Versuchsanlage ausgerichtet, dass der Gasstrom den Reaktionskanal vertikal von oben nach unten durchströmt.

Für die Beheizung des Reaktors wurde dieser auf allen Seiten mit einem Heizmantel aus Messing umgeben, der mit Heizpatronen (12 x 125 W) beheizt wird. Die Temperaturregelung erfolgte über zwei Thermoelemente im Heizmantel. Aufgrund der kleinen Spalthöhe des Reaktionskanals konnte die Temperatur nicht zusätzlich innerhalb des Katalysatorbetts gemessen werden. Im Folgenden ist daher nur die Reaktormanteltemperatur angegeben.

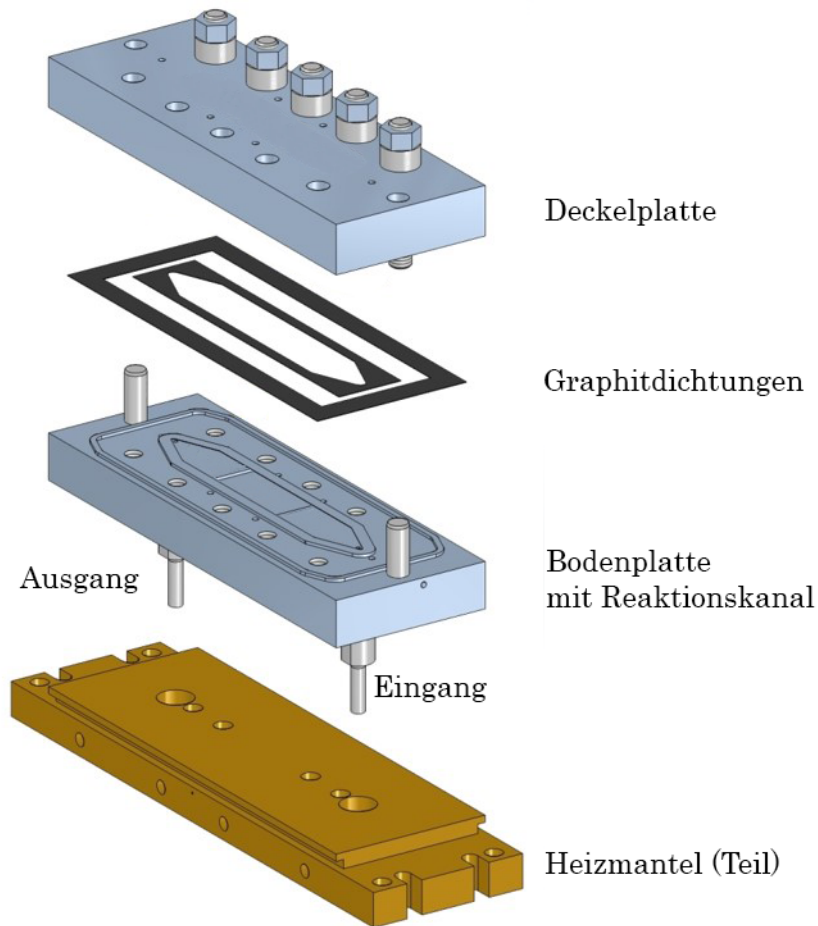


Abbildung 4.2: Schema des Reaktor.

4.3.2.1 Reaktorpassivierung

Um Blindreaktionen an der Reaktoroberfläche zu vermeiden, wurden zwei verschiedene Methoden der Oberflächenpassivierung angewendet und getestet. Zum einen wurde flammenpyrolytisch eine Siliziumdioxid-Schicht mit dem NanoFlame NF02 der Firma Polytec PT aufgebracht^[53]. Dabei wird ein Gemisch aus einem Silizium-Precursor und Propan/Butan an der zu beschichtenden Oberfläche verbrannt, wobei sich SiO_2 -Nanopartikel abscheiden.

Zum anderen wurde eine Beschichtung mit Natriumsilikat über einen Sol-Gel-Prozess vorgenommen und getestet^[56]. Für die Herstellung der Beschichtungslösung

werden 5 mL Methyltriethylsilan, 1,4 mL Tetraethoxysilan und 160 mg Natriumhydroxid vermischt (Sol) und über Nacht gerührt. Anschließend wird das entstandene Gel langsam mit 0,6 mL demineralisiertem Wasser versetzt und abgekühlt.

Für die Behandlung des Reaktors wurden alle Flächen mit Gaskontakt mit der Beschichtungslösung bestrichen und für 10 min bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Nach einer weiteren Trocknung bei 80 °C für eine Stunde wird die Passivierungsschicht bei 500 °C (Heizrate 1 K min⁻¹) für eine weitere Stunde verdichtet.

Soweit nicht anders vermerkt, wurde vor jedem neuen Einsatz des Reaktors die jeweilige Beschichtung erneuert.

Schichtdickenmessung Die Schichtdicken der eingesetzten Passivierungsschichten wurden mittels magnetinduktiver Messung mit einem Dualscope FMP100 der Firma Helmut Fischer GmbH bestimmt. Dabei kam eine FD13H Sonde und ein V12Mot Stativ der gleichen Firma zum Einsatz. Das Stativ setzte die Sonde nach Referenzierung selbstständig mehrfach auf die Passivierungsschicht auf und löste dadurch die Messungen aus. Es wurden jeweils 6 Messungen an einer Stelle durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

4.3.3 Produktgasanalytik

Für die Analyse des Produktgasstroms wurde ein Agilent 7450 Gaschromatograph eingesetzt. Dieser war mit einem Gasmanagement-System und einem zusätzlichen externen Säulenofen, beides von der Firma Teckso GmbH ausgestattet. Durch das Gasmanagement-System können Permanentgase (O₂, N₂, CH₄, CO und CO₂) und Kohlenwasserstoffe parallel analysiert werden.

Das Gasmanagement-System (siehe Abbildung 4.3) enthält je eine Probenschleife für die Analyse der Permanentgase und Kohlenwasserstoffe, die ständig von dem Produktgasvolumenstrom aus dem Reaktor durchströmt werden. Am Start einer

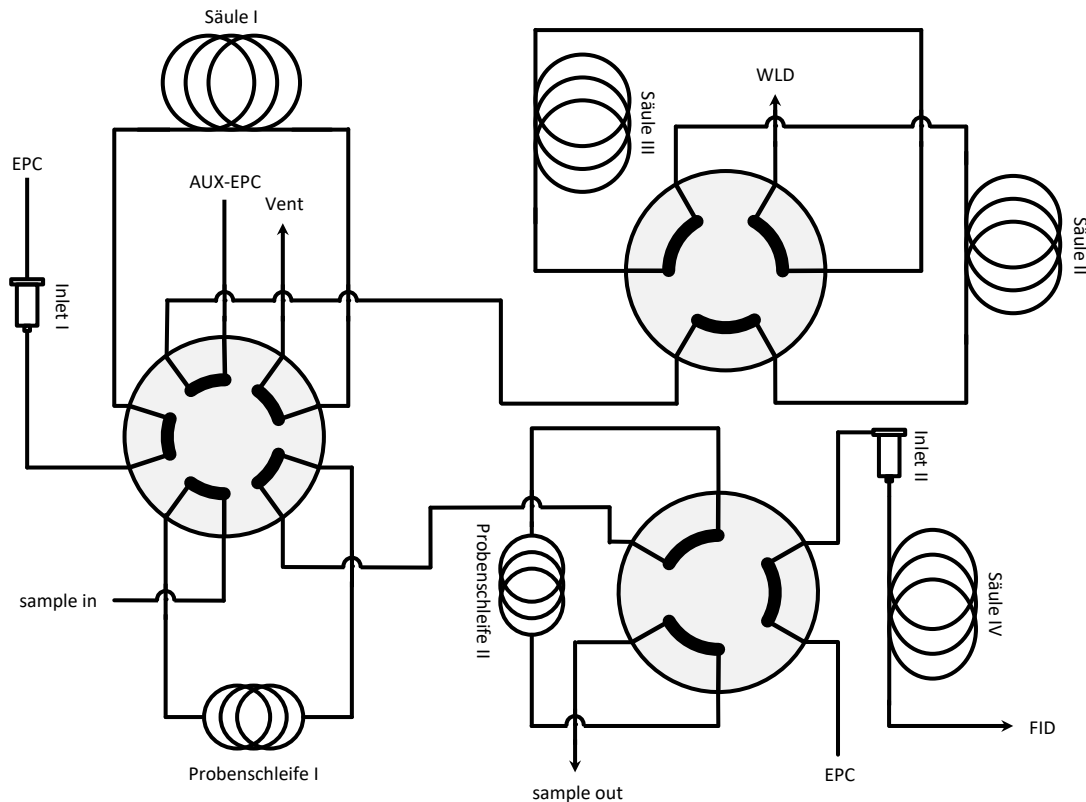


Abbildung 4.3: Aufbau des Gasmanagement-Systems des Gaschromatografen.

Messmethode wird der Inhalt der jeweiligen Schleifen durch Drehen der entsprechenden Ventile auf die Säulen aufgegeben und aufgetrennt.

Die Gasprobe für die Analyse der Kohlenwasserstoffe aus Probenschleife II wird auf einer PoraPlot Q Säule von Agilent (Säule IV) aufgetrennt und anschließend an einem Flammenionisationsdetektor (FID) registriert. Die Permanentgase mit Ausnahme von Methan werden von der Säule nicht zurückgehalten und auch nicht vom FID registriert, sie beeinflussen die Analytik der Kohlenwasserstoffe nicht. Das Temperaturprogramm für die Auftrennung beginnt bei 60 °C und nach 6 min startet eine Temperaturrampe mit 20 K min^{-1} bis 120 °C . Diese Temperatur wird für 7 min gehalten, bevor wieder mit 20 K min^{-1} auf 160 °C aufgeheizt und für weitere 7 min gehalten wird. Die Gesamtlänge der Messmethode beträgt somit 25 min. Die weite-

Tabelle 4.2: Einstellungen für die Analyse der Kohlenwasserstoffe.

Säule IV	Poraplot Q
Länge	1,5 m
Innendurchmesser	0,35 mm
Filmdicke	10 μm
Trägergas	Wasserstoff
Gasfluss	12,35 mL min ⁻¹
Injektion	
Probenschleifenvolumen	250 μL
Splitverhältnis	01:01
Inlet-Temperatur	150 °C
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Temperatur	300 °C
\dot{V}_{H_2}	30 mL min ⁻¹
\dot{V}_{Luft}	400 mL min ⁻¹
\dot{V}_{N_2} Makeup	25 mL min ⁻¹

ren Parameter für die Analyse der Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 4.2 und die Retentionszeiten der möglichen Produkte in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Die Gasprobe aus Probenschleife I wird für die Analyse der Permanentgase verwendet. Die Probe läuft zunächst auf einer HayeSep Q Säule von Agilent (Säule I), um die Kohlenwasserstoffe (mit Ausnahme von Methan) abzutrennen und bereits eine erste Auftrennung der Permanentgase zu erreichen. Die Kohlenwasserstoffe werden wieder rückwärts ins Abgas gespült, sobald die Permanentgase die Säule verlassen haben. Die Permanentgase werden auf einer zweiten HayeSep Q Säule (Säule II) weiter aufgetrennt, bevor auf einer Molsieb 5A Säule von Agilent (Säule III) schließlich auch Sauerstoff und Stickstoff getrennt werden. Durch entsprechende Schaltpunkte des Ventils wird verhindert, das Kohlenstoffdioxid auf die Molsieb 5A Säule gelangt, da diese dadurch Schaden nehmen würde. Am Ende erfolgt die Analyse durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Alle drei Säulen sind in einem separaten externen Säulenofen untergebracht. Dadurch wird die Permanent-

Tabelle 4.3: Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe auf der PoraPlotQ-Säule (FID).

r_{ret} / min	Substanz
2,1	Methan
3,1	Ethen
3,6	Ethan
8,4	Propan
9,6	DME
13,8	Methanol
14,0	Methylformiat
19,7	Ameisensäure
20,9	Formaldehyd

gasanalytik nicht von dem Temperaturprogramm für die Kohlenwasserstoffanalytik im Hauptofen beeinflusst. Der externe Säulenofen wird bei konstant 44 °C betrieben. Die weiteren Parameter sind in Tabelle 4.4 und die Retentionszeiten in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Um eine gleichbleibende Trennleistung der Säulen zu gewährleisten, wurden sie in regelmäßigen Abständen ausgeheizt. Dazu werden beide Säulenöfen über Nacht auf 220 °C aufgeheizt und dort für mindestes 8 h gehalten. Dadurch werden etwaige Verunreinigungen von den Säulen gespült, welche die Trennleistung negativ beeinflussen könnten.

Tabelle 4.4: Einstellungen für die Analyse der Permanentgase.

Säule I+II	HayeSep Q
Stationäre Phase	80-100 Mesh
Länge	1,5 m
Innendurchmesser	1 mm
Säule III	Molsieb 5A
Stationäre Phase	80-100 Mesh
Länge	1,5 m
Innendurchmesser	1 mm
Trägergas	Wasserstoff
Gasfluss	5 mL min ⁻¹
Injektion	
Probenschleifenvolumen	25 µL
Splitverhältnis	01:01
Inlet-Temperatur	150 °C
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Temperatur	250 °C
\dot{V}_{H_2} Referenz	10 mL min ⁻¹
\dot{V}_{H_2} Makeup	5 mL min ⁻¹

Tabelle 4.5: Retentionszeiten der Permanentgase auf den HayeSep Q/Molsieb 5A-Säulen (WLD).

r_{ret} / min	Substanz
1,7	Sauerstoff
2,4	Kohlenstoffdioxid
2,9	Stickstoff
4,8	Methan
8,3	Kohlenstoffmonoxid

4.3.3.1 Berechnung des Umsatzgrades und der Selektivitäten

Der Umsatzgrad X_{Feed} und die Selektivitäten S_j wurden nach den allgemeinen Gleichungen 4.1 und 4.2 eines kontinuierlich betriebenen Festbettreaktors berechnet^[13]:

$$X_{Feed} = \frac{\dot{n}_{Feed}^{ein} - \dot{n}_{Feed}}{\dot{n}_{Feed}^{ein}} \quad (4.1)$$

$$S_j = \frac{\dot{n}_j - \dot{n}_j^{ein}}{\dot{n}_{Feed}^{ein} - \dot{n}_{Feed}} \cdot \frac{|\nu_{Feed}|}{\nu_j} \quad (4.2)$$

In den Gleichungen steht \dot{n} für den Molenstrom und ν für die stöchiometrischen Faktoren in der Reaktionsgleichung. Der Index *ein* referenziert den Eingang des Reaktors und die Indizes *Feed* und *j*, bezeichnen das Edukt (hier Methan) und die verschiedenen Produktspezies.

Für die Berechnungen mit den Messwerten des in-Line-Gaschromatographens werden die Gleichungen 4.1 und 4.2 wie folgt angepasst. Die Stoffmenge der vermessenen Produkte in der Probenschleife des Gaschromatographens bei Probennahme berechnet sich nach Gleichung 4.3:

$$n_j^{GC} = \frac{m_j^{GC}}{M_j} = \frac{f_j \cdot A_j}{M_j} \quad (4.3)$$

mit

$$f_j = k_j \cdot s \quad (4.4)$$

Dabei steht A_j für die Fläche im Chromatogramm und M_j für die molare Masse der jeweiligen Produktspezies j . Der Responsefaktor f_j der einzelnen Produkte setzt sich aus zwei Korrekturfaktoren, einem gerätespezifischen Faktor s und einem stoffspezifischen Faktor k_j zusammen. s hängt im Wesentlichen von der abso-

luten Sensitivität und der Geometrie des entsprechenden Detektors ab. k_j ist ein dimensionsloser Faktor, der durch das Verhalten der Substanz am Detektor beeinflusst wird. Für die Permanentgasanalytik am Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurden die Responsefaktoren f_j direkt durch Konzentrationsreihen experimentell bestimmt. Dabei konnte auch der Responsefaktor für Methan am Flammenionisationsdetektor erhalten werden. Die stoffspezifischen Korrekturfaktoren für die Kohlenwasserstoffe k_j wurden der Literatur entnommen und mit dem gemessenen Wert für Methan referenziert^[154].

Für die Berechnungen der Gleichungen 4.1 und 4.2 ist die Kenntnis des Stoffmengenstroms \dot{n}_{Feed}^{in} des Eduktes am Reaktoreingang nötig. Die separate Messung von \dot{n}_{Feed}^{in} über einen Bypass führt bei kleinen Umsatzgraden aber fehlerbehaftet Ergebnissen. Daher wird eine rechnerische Methode zur Bestimmung von \dot{n}_{Feed}^{in} angewendet. Bei dieser Methode wird die benötigte Stoffmenge ermittelt, die für die Bildung aller Produkte nötig war und zu der Stoffmenge an unverbrauchtem Edukt addiert (Gleichung 4.5). Dies ist zulässig, solange alle entstehenden Produkte und die stöchiometrischen Koeffizienten richtig berücksichtigt werden.

$$n_{Feed}^{GC;in} = s \cdot \sum_j \frac{k_j \cdot A_j}{M_j} \cdot \frac{|\nu_{Feed}|}{\nu_j} + n_{Feed}^{GC} \quad (4.5)$$

Durch einsetzen von $n_{Feed}^{GC;in}$ für \dot{n}_{Feed}^{in} und n_j^{GC} für \dot{n}_j in Gleichung 4.1 und 4.2 werden die Gleichungen 4.6 und 4.7 erhalten, die für die Berechnungen von X_{Feed} und S_j benutzt wurden. Der Wechsel von Stoffmengenströmen zu Stoffmengen ist in diesem Fall zulässig, da alle verwendeten Stoffmengen aus dergleichen Probenmenge bestimmt und keine Absolutwerte verschiedener Messungen miteinander verglichen werden. Für \dot{n}_j^{in} wird stets ein Wert von 0 verwendet (Gleichung 4.2), da keine Messungen mit Produkten als Co-Feed durchgeführt werden.

$$X_{Feed} = \frac{n_{Feed}^{GC;ein} - n_{Feed}^{GC}}{n_{Feed}^{GC;ein}} = \frac{\sum_j \frac{k_j \cdot A_j}{M_j} \cdot \frac{|\nu_{Feed}|}{\nu_j}}{\sum_j \frac{k_j \cdot A_j}{M_j} \cdot \frac{|\nu_{Feed}|}{\nu_j} + \frac{k_{Feed} \cdot A_{Feed}}{M_{Feed}}} \quad (4.6)$$

$$S_j = \frac{n_j^{GC}}{n_{Feed}^{GC;ein} - n_{Feed}^{GC}} = \frac{\frac{k_j \cdot A_j}{M_j}}{\sum_j \frac{k_j \cdot A_j}{M_j} \cdot \frac{|\nu_{Feed}|}{\nu_j}} \cdot \frac{|\nu_{Feed}|}{\nu_j} \quad (4.7)$$

Der Sauerstoffumsatzgrad wurde in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt.

4.3.4 Versuchsdurchführung

Alle Versuche wurden nach einem ähnlichen Ablauf durchgeführt, lediglich die Vorbereitungen unterschieden sich zwischen den Tests der Methoden zur Reaktorpassivierung und den katalytischen und reaktionstechnischen Untersuchungen. Der Reaktor wurde für die Tests der Reaktorpassivierungen vollständig mit Glaswolle und für die katalytischen Versuche mit dem entsprechenden Katalysatormaterial befüllt. Das Austragen des Katalysators aus dem Reaktor wurde mit Glaswolle verhindert.

Nach Einbau des Reaktors in die Versuchsanlage wurden die verschiedenen Anlagenteile auf die entsprechenden Temperaturen aufgeheizt und der Druck in der Versuchsanlage langsam mit Stickstoff aufgebaut. Sobald alle Anlagenteile die gewünschten Temperaturen erreicht hatten und der geforderte Reaktionsdruck erreicht wurde, werden die magnetischen Absperrventile der Reaktionsgase über die zentrale Steuereinheit geöffnet und die entsprechenden Flussraten und damit die Anfangskonzentrationen von CH_4 , O_2 und N_2 eingestellt. Da mit einem Überschuss an CH_4 gearbeitet wurde (fetter Bereich), wurde zuerst der Volumenstrom von CH_4 eingestellt und anschließend O_2 zudosiert. Danach wurde etwa 2 h gewartet, bis

Tabelle 4.6: Versuchsbedingungen der katalytische Untersuchung.

Reaktormanteltemperatur	460 °C
Anlagendruck	42 bar
Spaltweite des Reaktors	0,5 mm
Gesamtvolumenstrom	120 mL min ⁻¹
Katalysatormasse	0,5 g
Partikelgröße	200 - 315 µm
massenbezogene Katalysatorbelastung WHSV	14 400 mL gkat ⁻¹ h ⁻¹

ein stationärer Zustand erreicht ist und die Messungen am Gaschromatographen gestartet wurden. Für die Versuche zur Untersuchung der Blindaktivität des Reaktors und der Variation der Katalysatorsynthese wurden jeweils 6 Messungen bei unveränderten Bedingungen durchgeführt. Bei der Variation des Sauerstoffanteils wurden die Anzahl der Messungen hingegen auf 16 für jeden Messpunkt erhöht. Soweit nicht anders vermerkt wurden für die Messungen die Reaktionsparameter gemäß Tabelle 4.6 verwendet.

Das Abschalten der Anlage wurde in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt. Zunächst wurde der Sauerstoffvolumenstrom gestoppt und anschließend der Methanvolumenstrom. Die Anlage wurde dann für 2 h mit Stickstoff gespült, bevor der Druck durch Öffnen des Bypasses an dem Druckhalteventil abgelassen wurde. Die Rohr-
begleitheizungen wurden erst nach Ablassen des Druckes ausgeschaltet, damit keine Produkte in der Versuchsanlage auskondensieren. Nachdem der Reaktor ausreichend abgekühlt war, konnte dieser ausgebaut, geöffnet und der Katalysator entnommen werden.

Der Explosionsbereich des Systems Methan/Sauerstoff/Stickstoff wurde für den Reaktionsdruck von 42 bar aus den Literaturdaten bei 1 bar, 10 bar und 50 bar^[31] interpoliert und in Abbildung 4.4, zusammen mit den angefahrenen Versuchspunkten eingetragen. Der Versuchspunkt 1 orientiert sich an den Bedingungen in der

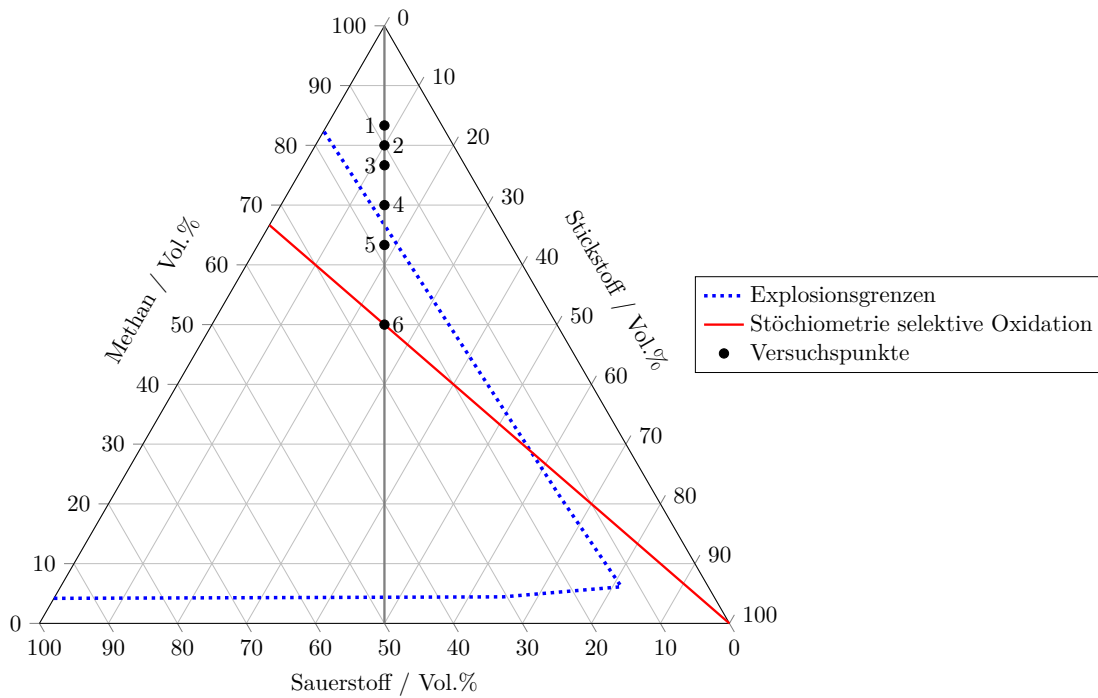


Abbildung 4.4: Explosionsbereich^[31] Methan/Sauerstoff/Stickstoff bei Reaktionsdruck und Anfangskonzentrationen der angefahrenen Versuchspunkte.

Literatur^[68;69]. Für den Übergang in den Explosionsbereich wurde der Sauerstoffanteil und der Stickstoffanteil gleichzeitig erhöht (schwarze Linie). Die entsprechenden Volumenteile sind in Tabelle 4.7 zusätzlich aufgelistet.

Tabelle 4.7: Anfangskonzentrationen der einzelnen Versuchspunkte.

Versuchspunkt	CH ₄ /Vol.%	O ₂ /Vol.%	N ₂ /Vol.%
1	83,4	8,3	8,3
2	80	10	10
3	77	11,5	11,5
4	70	15	15
5	63,4	18,3	18,3
6	50	25	25

5 Ergebnisse und Diskussion

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung zur Selektivoxidation am System Methan/Sauerstoff diskutiert. Zunächst wird im Abschnitt 5.1 die grundlegende Charakterisierung des Katalysators präsentiert. Anschließend erfolgt die Betrachtung des Einflusses der Reaktoroberfläche auf die Reaktion und die Bewertung von Methoden zur Minimierung dieses Einflusses (Abschnitt 5.2). Im darauffolgenden Abschnitt 5.4 werden die unterschiedlichen Parameter der Katalysatorsynthese besprochen und deren Auswirkungen auf das katalytische Verhalten diskutiert. Der abschließenden Abschnitts 5.5 behandelt schließlich die Variation der Sauerstoffkonzentration am Reaktoreingang in den makroskopischen Explosionsbereich und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Reaktion. Die in der Versuchsanlage gemessenen Werte der Umsatzgrade und Selektivitäten sind im Anhang C aufgeführt.

5.1 Katalysator

Für die reaktionstechnische Untersuchung mit Eingangskonzentrationen im Explosionsbereich wurde aus der Literatur ein Katalysator ausgewählt, der aus einem La-Co-Mischoxid-Träger und Molybdänoxid als Aktiv-Komponente besteht. Für diesen Katalysator wurden sehr gute Selektivitäten zu Methanol von bis zu 60 % bei einem Methan-Umsatzgrad von 11,2 % erzielt^[69]. Das Trägermaterial ist über eine einfache



Abbildung 5.1: Trägermaterial La-Co-O nach der Kalzinierung.

Sol-Gel-Verbrennungs-Methode zugänglich (siehe Kapitel 4.2.1.1). Dazu werden die entsprechenden Metallnitratre zusammen mit Zitronensäure als Treibstoff in Wasser aufgelöst und anschließend wieder getrocknet. Das entstehende Gel wird dann kalziniert, wobei ab einer gewissen Zündtemperatur eine selbsterhaltende, explosionsartige Verbrennung einsetzt, die zur Bildung des gewünschten Mischoxids führt. Die Aktiv-Komponente wird dann mittels Imprägnierung unkompliziert aufgebracht (siehe Kapitel 4.2.1.2). Bei der Sol-Gel-Verbrennungs-Methode entstehen im Aufbau des Trägermaterials Fehl- und Defektstellen, die sich in besonderem Maße für die Katalyse eignen sollen^[155;156].

Abbildung 5.1 zeigt das Trägermaterial unmittelbar nach der Kalzinierung und in Abbildung 5.2 ist die Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskops (REM) der Oberfläche des Trägermaterials zu sehen. In beiden Aufnahmen ist die unregelmäßige Struktur des Mischoxids nach der Kalzinierung gut zu erkennen.

Bei der N₂-Physisorptionsmessung zeigte die aufgenommene Adsorptionsisotherme in Abbildung 5.3 den Verlauf einer Typ II Isotherme^[157], die typisch für nichtporöse und makroporöse Materialien (Poren > 50 nm) ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der REM-Aufnahme. Die quantitative Auswertung der N₂-Physisorp-

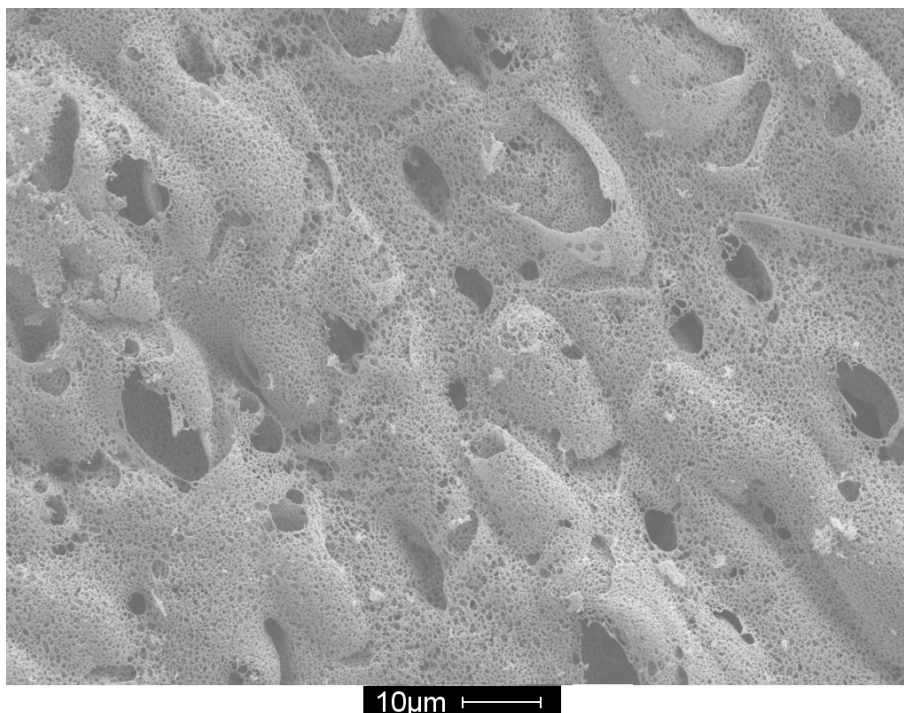


Abbildung 5.2: Rasterelektronenaufnahme des Trägermaterials La-Co-O.

tion ergibt zudem eine spezifische Oberfläche von $10,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ist damit identisch mit der angegebenen spezifischen Oberfläche in der Literatur^[69].

In Abbildung 5.4 sind die Röntgendiffraktogramme des Trägermaterials La-Co-O und des mit Molybdän beladenen Katalysators dargestellt. Alle Reflexe des Trägermaterials können dabei einer LaCoO_3 -Phase ($2\Theta/^\circ = 23,2; 33,0; 33,2; 40,6; 47,5$ und $59,2$)^[158;159] zugeordnet werden. Nach der Imprägnierung mit Molybdän werden keine weiteren Reflexe detektiert. Das Molybdänoxid liegt demnach amorph oder kristallin als Nanopartikel gut verteilt auf den Trägermaterial vor.

Die Größe der LaCoO_3 -Kristalle kann mittels der Scherrer-Gleichung aus den Röntgendiffraktogrammen berechnet werden^[158]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\Theta)}, \quad (5.1)$$

wobei D für den gesuchte Durchmesser der Kristalle, $K = 0,89$ für die Scher-

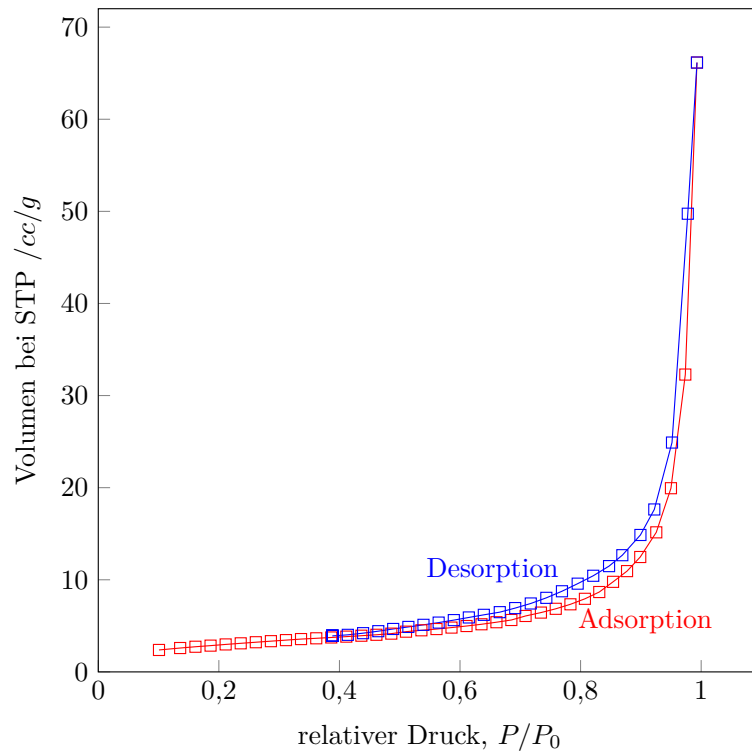


Abbildung 5.3: Adsorptionsisotherme des Trägermaterials.

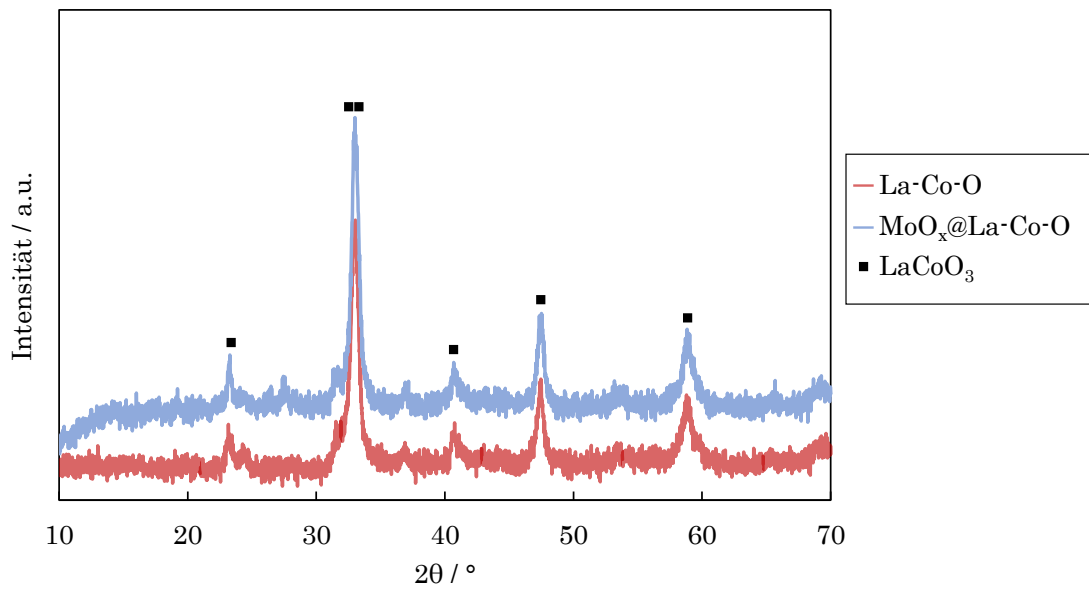


Abbildung 5.4: Diffraktogramme des Trägermaterials und des imprägnierten Katalysators^[158;159].

rerkonstante, $\lambda = 0,154$ nm für die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, β für die Halbwertsbreite und Θ für den entsprechende Winkel des Reflexes steht.

Die Kristallitgrößen von LaCoO_3 berechnen sich damit auf 15,3 nm für den Träger und 17,3 nm für den imprägnierten Katalysator. Im Vergleich dazu wird in der Literatur ein kleinerer Wert für den imprägnierten Katalysator ($D = 11,8$ nm) angegeben^[69], ein Wert für das Trägermaterial fehlt.

Die organische Elementaranalyse zeigte nach der Kalzinierung keine verbleibenden organischen Reste auf dem Trägermaterial, sodass von einer vollständigen Verbrennung der Zitronensäure auszugehen ist.

Für die Imprägnierung mit Molybdän wurde der Wassergehalt des Trägermaterials thermogravimetrisch bestimmt. Dieser lag stets unter 1 % und wurde daher bei der Berechnung der Einwaagen des Molybdän-Precursors nicht berücksichtigt. Die Beladung mit Molybdän wurde im Anschluss an die wässrigen Imprägnierung mittels optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) kontrolliert. Dabei stimmten die gemessenen Werte stets gut mit den angestrebten Beladungen überein.

5.2 Blindaktivität des Reaktors

Aufgrund der Aufgabenstellung, die Versuche mit explosionsfähigen Reaktionsgemischen in Mikrostrukturreaktoren unter erhöhtem Druck vorsieht, war es aus sicherheits- und fertigungstechnischen Gründen notwendig, Edelstahlreaktoren zu verwenden. Bereits bei der Auswahl des Materials wurde aufgrund der Herausforderungen der Selektivoxidation von Methan zu Methanol (siehe Abschnitt 2.3.2), insbesondere der hohen Reaktivität von Methanol im Vergleich zu Methan, die Möglichkeit einer Blindaktivität der Reaktoroberfläche in Betracht gezogen. Als Werkstoff wurde daher eine Edelstahlsorte (1.4122) mit sehr geringen Anteilen an Nickel und Molybdän verwendet, da diese Metalle für eine entsprechende katalytische Aktivität bekannt sind^[148;149].

5.2.1 Unbehandelte Reaktoroberfläche

Neben Nickel und Molybdän setzt auch Eisen - Hauptbestandteil des Reaktormaterials - in geträgerter Form Methanol bei niederen Temperaturen um^[147]. Daher wurden zunächst Versuche durchgeführt, um die Blindaktivität der Reaktoroberfläche unter Reaktionsbedingungen beurteilen zu können. Neben Blindversuchen mit Methan ohne aktiven Katalysator, die keine detektierbare Umsetzung von Methan und Sauerstoff zeigten, wurden auch Untersuchungen mit Methanol anstelle von Methan im Reaktionsgemisch durchgeführt. Das Methanol wurde dafür durch einen vorgeschalteten Sättiger in den Eingangsgasstrom dosiert. Die Konzentration von Methanol wurde anhand von den publizierten Werten für Umsatzgrad und Selektivität eingestellt.

Die Versuche wurden mit lediglich Methanol und Stickstoff als Trägergas gestartet und anschließend wurde der Sauerstoffanteil schrittweise erhöht. Der beobachtete Umsatzgrad an Methanol und die Selektivitäten zu Methan, Kohlenstoffdioxid und

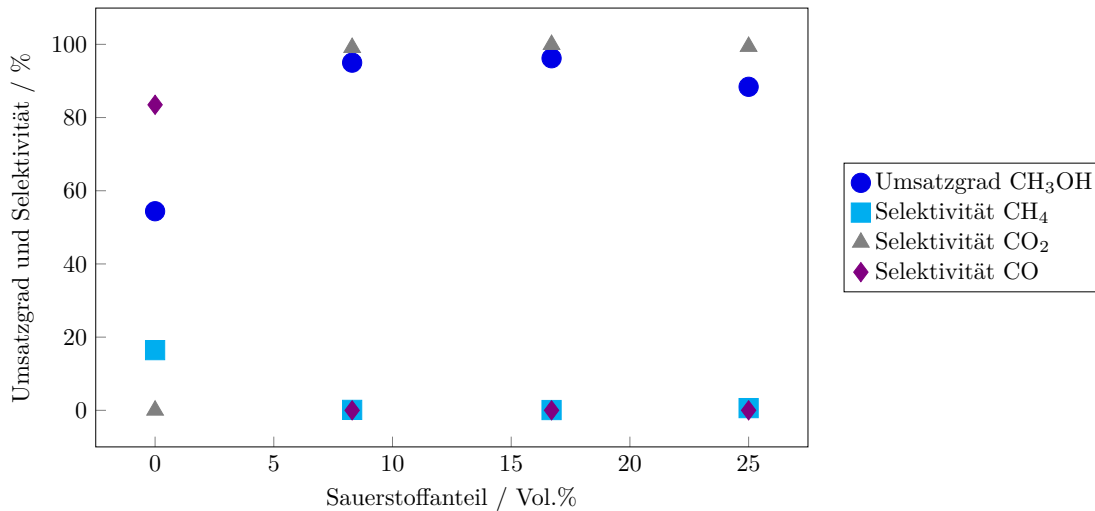
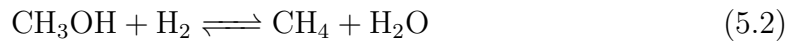


Abbildung 5.5: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang mit Methanol im Eingangsgasgemisch im unbehandelten Reaktor, ohne Katalysator. $T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\dot{V}_{ges,N} = 120\text{ mL min}^{-1}$, $\tau = 175\text{ ms}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4\text{ Vol.}\%$, $y_{\text{CH}_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

Kohlenstoffmonoxid sind in Abbildung 5.5 in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang dargestellt.

Die gemessenen Ergebnisse in Abwesenheit eines aktiven Katalysators zeigen, dass bereits ohne Sauerstoff eine beachtliche Menge an Methanol umgesetzt und die Umsetzung durch den Einsatz von Sauerstoff verstärkt wird. Des Weiteren ist in Abbildung 5.5 zu erkennen, dass sich das Umsetzungsverhalten durch die Anwesenheit von Sauerstoff stark ändert. Bereits bei kleinen Mengen Sauerstoff (8 Vol.%) wird ausschließlich die Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid (nach Gleichung 2.21) beobachtet, wohingegen bei sauerstofffreien Bedingungen eine Zersetzung des Methanols zu Methan und Kohlenstoffmonoxid zu sehen ist. Die Zersetzung von Methanol entsprechend der Rückreaktion der Methanol-Herstellung (Gleichung 2.16) bildet zunächst Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff^[144]. Der entstandene Wasserstoff kann anschließend mit weiterem Methanol (Gleichung 5.2) oder Kohlenstoffmonoxid (Methanisierung, Gleichung 5.3) zu Methan und Wasser reagieren^[160]:



Ein solches Verhalten wurde bereits mit Katalysatoren für die Methanolspaltung beobachtet, die Eisen als aktive Komponente enthielten^[147;161]. Diese zeigten ebenfalls eine nennenswerte Umsetzung von Methanol zu Methan und Kohlenstoffmonoxid.

Neben Eisen besitzt auch Chrom, ein weiterer wesentlicher Bestandteil des Reaktormaterials, die Fähigkeit in Verbindung mit Kupfer die Zersetzung von Methanol zu katalysieren^[162]. Es ist daher möglich, dass auch Chrom, nun in Verbindung mit Eisen, die Reaktion begünstigt.

5.2.2 Passivierte Reaktoroberfläche

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit Mikroreaktor ohne Passivierung zeigten (siehe Abschnitt 5.2.1), dass das erwünschte Produkt Methanol an der Reaktoroberfläche in beträchtlichem Maße zersetzt oder oxidiert wird und somit die katalytischen Messungen verfälscht werden können. Dieser Einfluss sollte für die geplante Versuche mit Eingangskonzentrationen im Explosionsbereich weitestgehend minimiert werden, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Methoden zur Oberflächenpassivierung auf ihre Anwendbarkeit und Tauglichkeit getestet. Zum einen wurde eine flammenpyrolytisch aufgetragene Siliziumdioxid-Schicht betrachtet und zum anderen eine Natriumsilikat-Schicht, die über eine Sol-Gel-Prozedur aufgetragen wird. Um die Dicke der Passivierungsschichten zu ermitteln, wurden magnetoinduktive Messungen

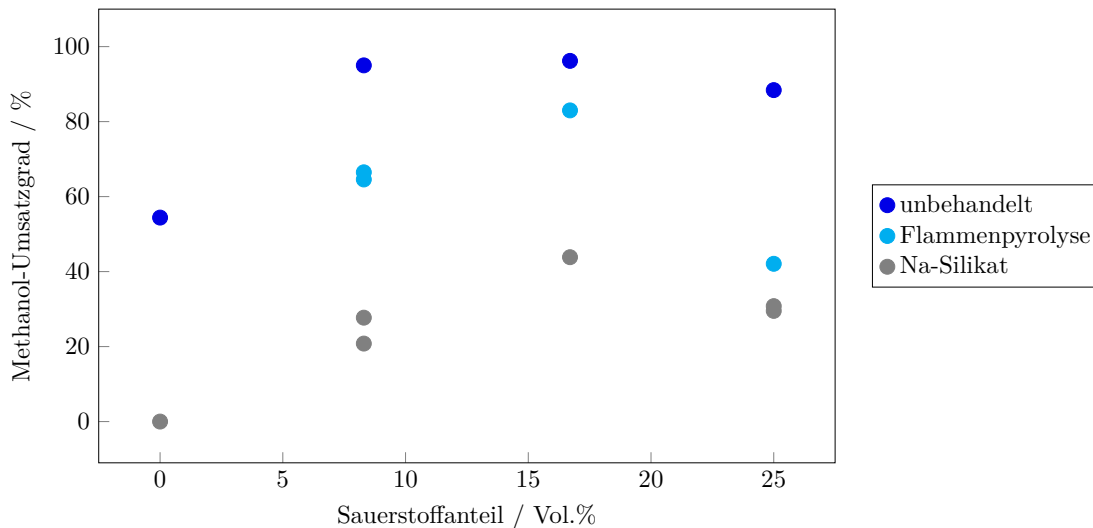


Abbildung 5.6: Vergleich der Reaktivität der unterschiedlichen Reaktoroberflächen nach der Passivierung, ohne Katalysator: Umsatz von Methanol.

$$T_{RM} = 460\text{ }^{\circ}\text{C}, p = 42\text{ bar}, \dot{V}_{ges,N} = 120\text{ mL min}^{-1}, \tau = 175\text{ ms}, \\ y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5\text{ Vol.}\% \quad y_{\text{CH}_4} = 0\text{ Vol.}\%$$

durchgeführt. Dabei war die flammenpyrolytische Siliziumdioxid-Schicht zu dünn, um genaue Messwerte zu erhalten ($< 2\text{ }\mu\text{m}$). Die Dicke der Natriumsilikat-Schicht wurde zu $10\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt.

Die Messungen mit den derart behandelten Reaktoren wurden bei denselben Bedingungen durchgeführt, wie die Messungen mit dem unbehandelten Reaktor. Die beobachteten Umsatzgrade und Selektivitäten sind in den Abbildungen 5.6, 5.7 und 5.8 dargestellt. Bei sauerstofffreien Bedingungen wurde allerdings nur die Natriumsilikat-Schicht vermessen und hierfür auch keine Selektivität angegeben, da kein nennenswerter Umsatzgrad beobachtet wurde.

In den Abbildungen ist zunächst zu erkennen, dass die Blindreaktion des Methanols an der Reaktoroberfläche durch die Passivierungsbehandlungen zum Teil deutlich gemindert wird. Dabei unterdrückt die Natriumsilikat-Schicht den Umsatz von Methanol stärker als die flammenpyrolytische Siliziumdioxid-Schicht. Positiv zu bemerken ist die vollständige Unterdrückung der Blindreaktion bei Abwesenheit von

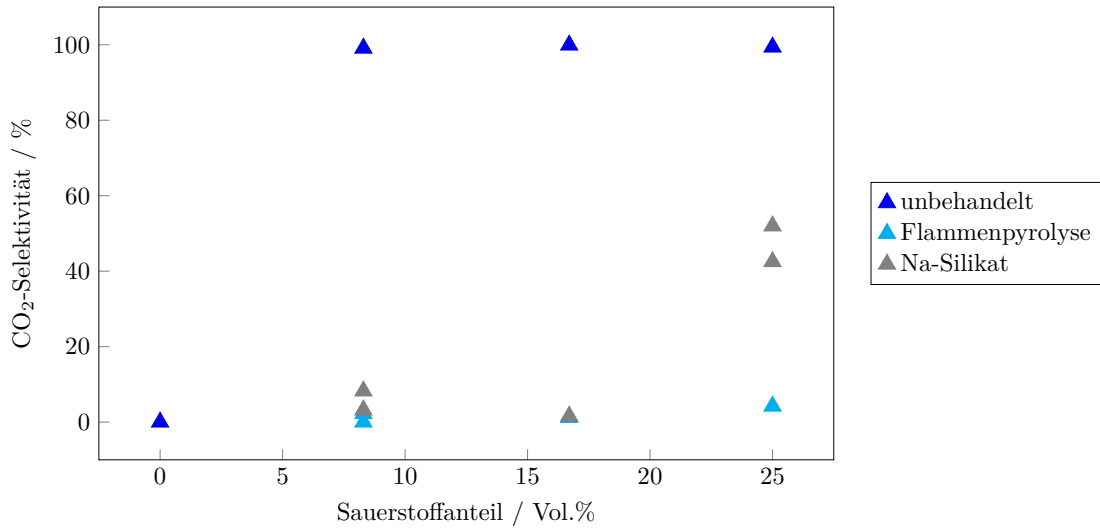


Abbildung 5.7: Vergleich der Reaktivität der unterschiedlichen Reaktoroberflächen nach der Passivierung, ohne Katalysator: Selektivität zu Kohlenstoffdioxid.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\dot{V}_{ges,N} = 120\text{ mL min}^{-1}$, $\tau = 175\text{ ms}$,
 $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5\text{ Vol.}\%$, $c_{\text{CH}_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

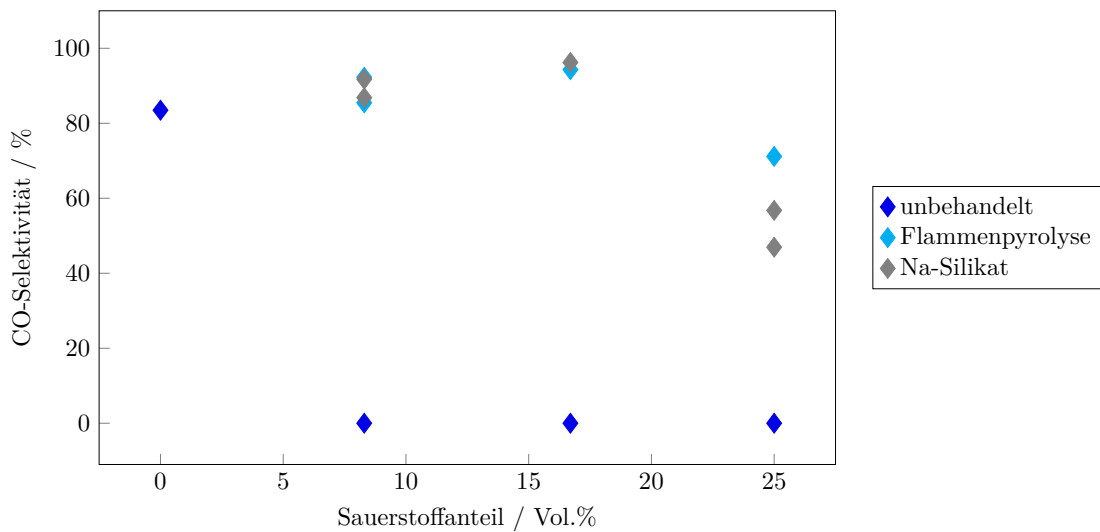


Abbildung 5.8: Vergleich der Reaktivität der unterschiedlichen Reaktoroberflächen nach der Passivierung, ohne Katalysator: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\dot{V}_{ges,N} = 120\text{ mL min}^{-1}$, $\tau = 175\text{ ms}$,
 $y_{\text{CH}_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

Sauerstoff.

Weiter ist den Abbildungen 5.7 und 5.8 zu entnehmen, dass sich die Umsetzung von Methanol in Anwesenheit von Sauerstoff durch den Einsatz der Passivierungsmethoden ändert. Während im unbehandelten Reaktor mit Sauerstoff ausschließlich die Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid abläuft, ist in den passivierten Reaktoren Kohlenstoffmonoxid das Hauptprodukt.

Bereits bei den Messungen im unbehandelten Reaktor wurde teilweise Kohlenstoffmonoxid als Hauptprodukt gefunden (Abschnitt 5.2.1). In den passiviertem Reaktor wurde aber Methan nicht als Nebenprodukt beobachtet. Unter den vorliegenden oxidativen Bedingungen ist es ohnehin wahrscheinlicher, dass das Kohlenstoffmonoxid nicht nach Gleichung 2.16, sondern durch partielle Oxidation (Gleichung 2.20) gebildet wird. Ein ähnliches Verhalten wurde bereit von BALDWIN et al. und IRSUTA et al. an Methan als Ausgangsstoff beobachtet^[97;98]. Die untersuchte radikalische Oxidation liefert zunächst Kohlenstoffmonoxid als Hauptprodukt. Durch Einsatz von Metallkatalysatoren verschiebt sich die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid.

5.3 Reaktionstechnische Bewertung der Katalysatortests

5.3.1 Einfluss der Blindaktivität

Um den Einfluss der Blindaktivität und der Passivierungsmethoden aus Kapitel 5.2 auf die Katalytorleistung bewerten zu können, wurden mit den unterschiedlich passivierten Reaktoren auch katalytische Versuche ohne Methanol im Eingangsgasstrom durchgeführt (Versuchspunkt 1, Tabelle 4.7). Die Versuche wurden allerdings mit einem Katalysator durchgeführt, der lediglich mit 3 Ma.% Molybdän beladen war anstelle der 7 Ma.%, die in der Literatur als Optimum angegeben sind^[69], weil dieser bereits in vorbereitenden Versuchen eine bessere katalytische Leistung zeigte, als derjenige mit 7 Ma.% (Eine systematische Variation der Molybdän-Beladung ist in Abschnitt 5.4.1 gezeigt). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 gegenübergestellt.

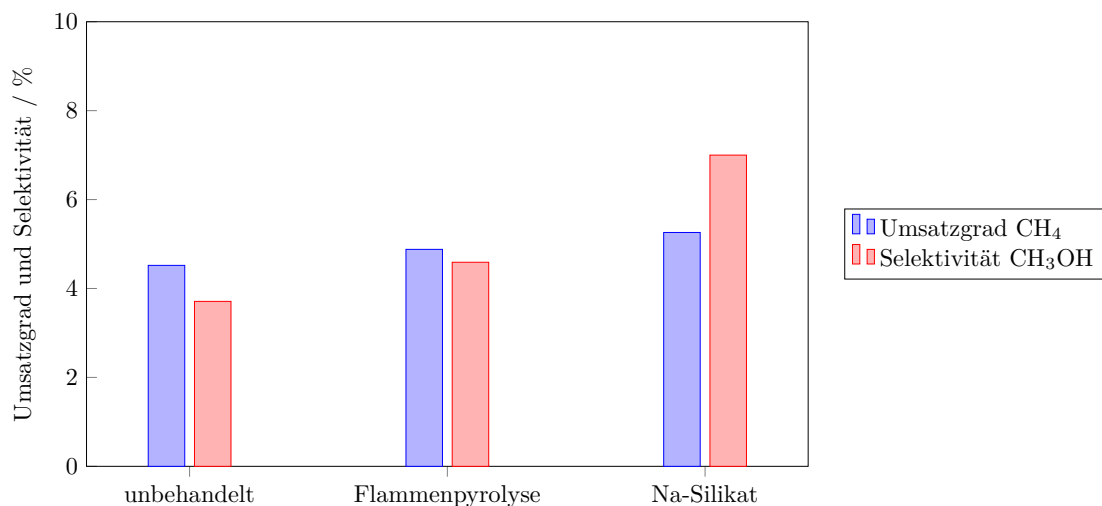


Abbildung 5.9: Einfluss der unterschiedlich behandelten Reaktoroberflächen auf die katalysierte Oxidation von Methan: Umsatz von Methan und Selektivität zu Methanol.

$$T_{RM} = 460 \text{ °C}, p = 42 \text{ bar}, \text{WHSV} = 14\,400 \text{ mL gkat}^{-1} \text{ h}^{-1}, \tau = 100 \text{ ms}, y_{\text{CH}_4} = 83,4 \text{ Vol.}\%, y_{\text{O}_2} = y_{\text{N}_2} = 8,3 \text{ Vol.}\%.$$

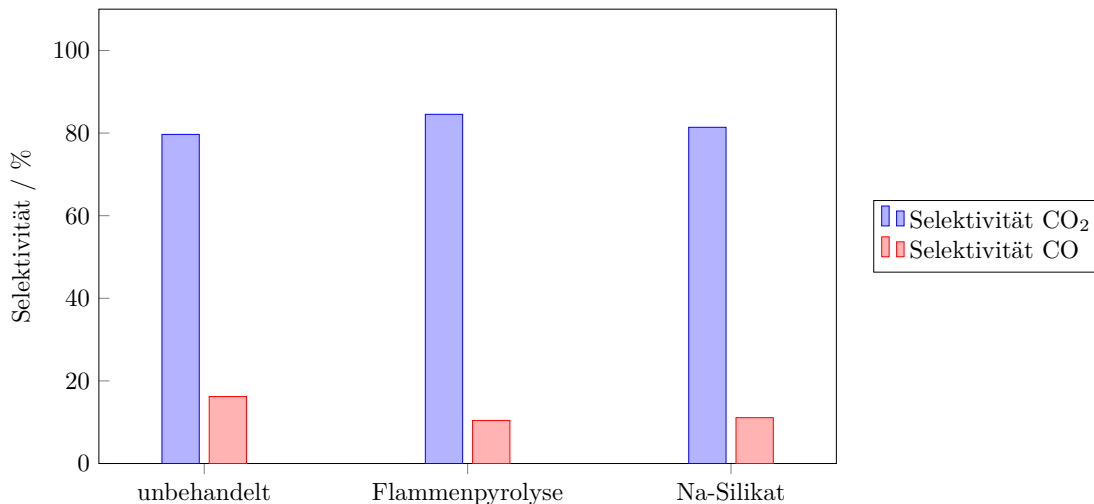


Abbildung 5.10: Einfluss der unterschiedlich behandelten Reaktoroberflächen auf die katalysierte Oxidation von Methan: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.

$$T_{RM} = 460\text{ °C}, p = 42\text{ bar}, \text{WHSV} = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}, \tau = 100\text{ ms}, y_{\text{CH}_4} = 83,4\text{ Vol.}\%, y_{\text{O}_2} = y_{\text{N}_2} = 8,3\text{ Vol.}\%.$$

Da keine der Reaktoroberflächen (unbehandelt oder passiviert) eine Umsetzung von Methan zeigte, ist es nicht überraschend, dass die Umsatzgrade der katalytischen Versuche vergleichbar sind. Die kleinen Unterschiede können mit dem Ausbleiben der Rückreaktion von Methanol zu Methan erklärt werden (Gleichungen 5.2 und 5.3). Deutlich zu erkennen ist, dass die Selektivität von Methanol durch die Passivierung der Oberflächen ansteigt und mit der Natriumsilikat-Schicht den höchsten Wert von 7% erreicht (Abbildung 5.9). Die höchste Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid wird mit dem unbehandelten Reaktor erzielt (Abbildung 5.10).

Um die Beiträge des Katalysators und der Reaktorwand auf die Menge an Methanol besser einordnen zu können, wurden auch Versuche mit Katalysator und Methanol im Eingangsgemisch durchgeführt. Da die Passivierung mit Natriumsilikat in den Versuchen zur Blindaktivität des Reaktors die besten Ergebnisse geliefert hat, wurden die Messungen nur mit einem Reaktor mit Natriumsilikat-Schicht durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.11 und 5.12 gezeigt.

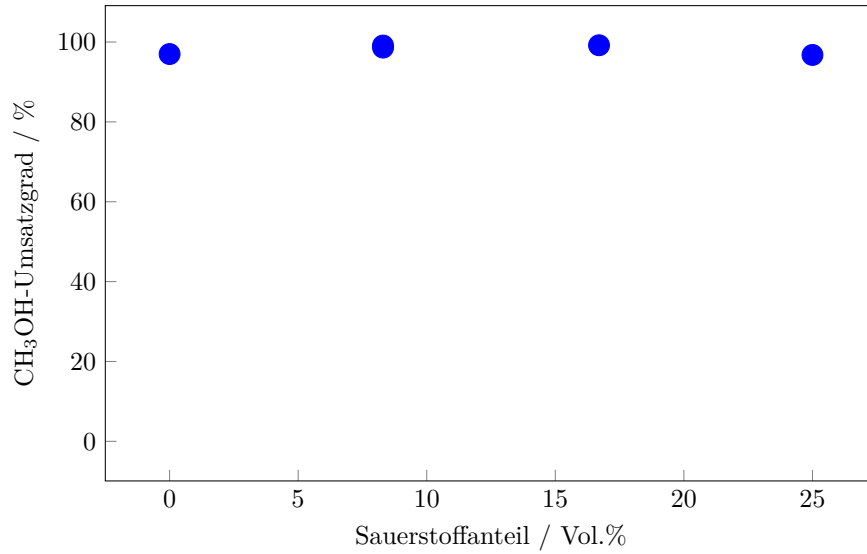


Abbildung 5.11: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang mit Methanol im Eingangsgasgemisch und Katalysator: Umsatz von Methanol.
 $T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4\text{ Vol.}\%$, $y_{\text{CH}_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

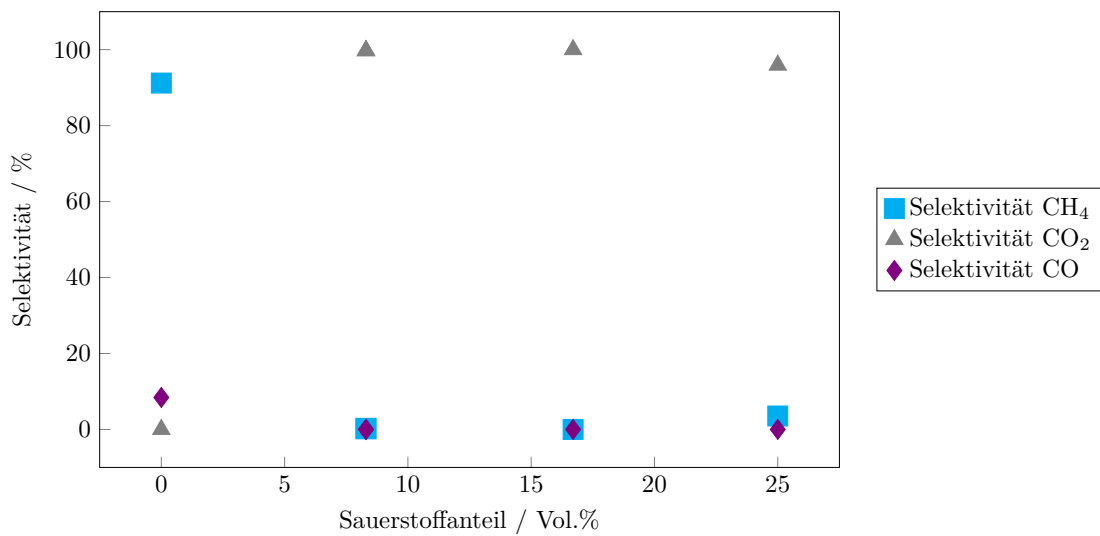


Abbildung 5.12: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang mit Methanol im Eingangsgasgemisch und Katalysator: Selektivität zu Methan, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.
 $T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4\text{ Vol.}\%$, $y_{\text{CH}_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

Darin wird deutlich, dass auch der Katalysator in der Lage ist, Methanol umzusetzen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet ähnlich den Versuchen an der unbehandelten Oberfläche und den Beobachtungen von CHENG et al. die Totaloxidation statt und Kohlenstoffdioxid wird gebildet^[163]. Auch in Abwesenheit von Sauerstoff kommt es mit dem Katalysator, ähnlich wie mit der unbehandelten Reaktoroberfläche, zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Methan. Jedoch ist nun Methan das Hauptprodukt und nicht Kohlenstoffmonoxid. Demnach begünstigt der Katalysator die Methanisierung (Gleichung 5.3) und es wird vorwiegend das bereits gebildete Kohlenstoffmonoxid weiter zu Methan reagiert anstelle von weiterem Methanol.

Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen mit Katalysator und Methan und Methanol als Ausgangsstoff sind aber nur eingeschränkt vergleichbar. Während das Methanol, wenn es bereits im Eingangsgasgemisch vorhanden ist, den gesamten Reaktor und Katalysatorschüttung passieren muss, wird es in der anderen Versuchsreihe erst innerhalb des Reaktors gebildet. Zudem wird der Sauerstoff bei der Selektivoxidation von Methan teilweise verbraucht. Dadurch steht weniger Sauerstoff für die Weiteroxidation von Methanol zur Verfügung. Eine weitere quantitative Interpretation der Messergebnisse ist daher schwierig.

5.3.2 Einfluss eines Hotspots

Mit Hilfe der Passivierung der Reaktoroberfläche konnte die Selektivität zu Methanol bereits gesteigert werden, allerdings ist sie im Vergleich zu den Literaturwerten immer noch sehr niedrig (genauerer Vergleich im Abschnitt 5.4). Zudem wird eine deutlich höhere Selektivität zu Kohlenstoffdioxid beobachtet. Ursache dafür könnte eine Temperaturspitze (Hotspot) auf Grund einer unzureichenden Wärmeabfuhr im Katalysatorbett sein, welche die Totaloxidation begünstigt. Die Bildung eines solchen Hotspots ist bei so niedrigen Umsatzgraden, wie sie hier gemessen wurden,

aufgrund der geringen Gesamtwärmefreisetzung eher unwahrscheinlich. Dies soll im Folgenden durch eine Abschätzung der Temperaturerhöhung überprüft werden.

Auf Basis der Theorie von Frank-Kameneckij kann eine Erhöhung der Festbetttemperatur abgeschätzt werden^[164]. Die allgemeine Theorie muss an die vorliegenden Gegebenheiten angepasst werden. Im Mikroreaktor ist aufgrund der laminaren Strömung der Beitrag zum Wärmetransport via Konvektion vernachlässigbar. Auch der Beitrag durch Strahlung ist in diesem Temperaturbereich unbedeutend. Die Wandtemperatur wird als konstant angesehen, daher verläuft der Temperaturgradient parallel zum parabolischen Strömungsprofil, mit dem Maximum auf der Symmetrieachse. Durch die Ausführung des Reaktors aus Metall ist auch der Wärmedurchgangswiderstand an der Wand gegenüber der Wärmeleitung durch das Katalysatorbett aus Metalloxid vernachlässigbar. Gleiches gilt für den Wärmedurchgang durch die dünne Passivierungsschicht. Die Wärmeleitfähigkeit von Natriumsilikat wird in der Literatur als $0,14 - 0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angegeben^[165] und ist damit um Größenordnungen größer als die berechnete Wärmeleitfähigkeit im Reaktor (siehe Tabelle 5.1).

Weiterhin werden für eine möglichst einfache Abschätzung noch folgende Annahmen getroffen:

- der Wärmetransport durch Leitung in Strömungsrichtung wird vernachlässigt und nur in radialer Richtung berücksichtigt,
- die Reaktionsgeschwindigkeit wird als temperaturunabhängig betrachtet, was für kleine Temperaturunterschiede der Fall ist,
- der Umsatz wird nur durch Totaloxidation erhalten, was einer konservativen Abschätzung entspricht.

Mit diesen Annahmen vereinfacht sich die allgemeine Energiebilanz^[166]

$$0 = -\frac{\partial}{\partial x} \cdot (\rho u c_p T) + \lambda_{e,y} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_{e,x} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + r_m(c, T)(-\Delta H_R) \cdot \rho_{sch} \quad (5.4)$$

zu Gleichung 5.5 für die Temperaturerhöhung am Hotspot (detaillierte Herleitung in^[167]):

$$\Delta T_{HS} = \frac{1}{2} \cdot \frac{c_0 \cdot (-\Delta H_R)}{c_{p,gas} \cdot \rho_{gas}} \cdot \frac{r_{c_0, T_0} \cdot \rho_{sch}}{c_0} \cdot s^2 \cdot \frac{c_{p,gas} \cdot \rho_{gas}}{\lambda_{e,y}} \quad (5.5)$$

Mit den folgenden Beziehungen für die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} und der Zeitkonstanten für Wärmetransport t_W und Reaktion t_R ergibt sich schließlich Gleichung 5.9:

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_0 \cdot (-\Delta H_R)}{c_{p,gas}}, \quad (5.6)$$

$$t_W = s^2 \cdot \frac{c_{p,gas} \cdot \rho_{gas}}{\lambda_{e,y}}, \quad (5.7)$$

$$\frac{1}{t_R} = \rho_{gas} \cdot \frac{r_{c_0, T_0} \cdot \rho_{sch}}{c_0}, \quad (5.8)$$

$$\Delta T_{HS} = \frac{1}{2} \cdot \Delta T_{ad} \cdot \frac{t_W}{t_R}. \quad (5.9)$$

Für die Berechnung der Hotspot-Temperaturerhöhung wurden die Wärmekapazität $c_{p,gas}$ und die Dichte ρ_{gas} temperatur- und druckabhängig berechnet und für die Eingangsgasmischung entsprechend der Anfangszusammensetzung gewichtet^[168]. Die effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{e,y}$ wurde nach dem Modell von ZEHNER et al. berechnet^[169]. In Tabelle 5.1 sind diese und weitere Werte für die Bedingungen am Versuchspunkt 1 eingetragen.

Tabelle 5.1: Berechnete Werte der physikalischen Größen der Gasmischung an Versuchspunkt 1.

$c_{p,gas}$	$3,016 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ρ_{gas}	$14,105 \text{ g L}^{-1}$
$\lambda_{e,y}$	$0,089 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
r_0	$0,007 \text{ mol s}^{-1} \text{ gkat}^{-1}$
ΔH_R	-890 kJ mol^{-1}
s	$0,0005 \text{ m}$

Da bislang noch keine kinetischen Daten für die Reaktion am hier eingesetzten Katalysatorsystem vorhanden sind, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit r_0 aus dem bekannten Eingangsstoffmengenstrom von Methan \dot{n}_{CH_4} , dem gemessenen Umsatzgrad X_{CH_4} und der eingesetzten Masse an Katalysator m_{kat} berechnet:

$$r_0 = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,0}}{m_{kat}} \cdot X_{\text{CH}_4}. \quad (5.10)$$

Für die Dichte der Schüttung ρ_{sch} wurde ein festen Wert von 1000 kg m^{-3} angenommen.

Durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichungen 5.6 bis 5.9 berechnet sich die Temperaturerhöhung an einem Hotspot zu lediglich $0,89 \text{ K}$. Mit diesem geringen Wert kann der Einfluss eines Hotspots auf die Reaktion als vernachlässigbar betrachtet werden.

Im weiteren Verlauf der Versuche werden auch höhere Sauerstoffkonzentrationen verwendet und höhere Umsätze gemessen (siehe Abschnitt 5.5). Dadurch ist auch ein Anstieg der Hotspottemperatur zu erwarten, weshalb der Temperaturanstieg im Folgenden auch für diese Versuchspunkte berechnet wird. Entsprechend der veränderten Anfangskonzentrationen wurden die physikalischen Größen neu berechnet^[168;169] und in Tabelle 5.2 aufgelistet. Auch die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden mit den gemessenen Umsatzgrade neu bestimmt (Tabelle 5.3). Die errechneten Temperaturerhöhungen sind auch in dieser Tabelle eingetragen und in Abbildung

Tabelle 5.2: Verwendete Werte für die Hotspot-Abschätzung bei Variation des Sauerstoffanteils.

y_{0,CH_4} / Vol.%	y_{0,O_2} / Vol.%	$c_{p,\text{gas}}$ / $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	ρ_{gas} / g L^{-1}	$\lambda_{e,y}$ / $10^{-3} \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
0,800	0,100	2,94	14,36	0,462
0,767	0,117	2,86	14,61	0,458
0,633	0,183	2,55	15,61	0,441
0,500	0,250	2,24	16,62	0,424

Tabelle 5.3: Berechnete Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen und damit berechneten Temperaturerhöhungen an Hotspots.

y_{0,CH_4} / Vol.%	y_{0,O_2} / Vol.%	X_{CH_4} / -	r_0 / $\text{mol s}^{-1} \text{kgkat}^{-1}$	ΔT_{HS} / K
0,800	0,100	0,062	0,139	1,07
0,767	0,117	0,065	0,139	1,08
0,633	0,183	0,066	0,117	0,94
0,500	0,250	0,097	0,136	1,14

5.13 grafisch dargestellt

Trotz der steigenden Umsatzgrade bleiben die Hotspot-Temperaturen relativ niedrig, was mit den sinkenden Eingangskonzentrationen zusammenhängt. Dadurch steigt die freiwerdende Reaktionswärme nicht im selben Maße wie der Umsatzgrad. Tendenziell ist aber ein leichter Anstieg mit zunehmendem Sauerstoffanteil zu erkennen, aber derart, dass kein nennenswerter Einfluss auf die Reaktion besteht. Zudem sollte hier nochmals erwähnt werden, dass die Abschätzung mit der konservativen Annahme durchgeführt wurde, dass nur die Totaloxidation abläuft. Dadurch wird die tatsächliche Temperatur durch die Rechnung sogar überschätzt.

Bei ähnlichen Versuchen von Dr. Emilio Balcazar an demselben Reaktor- und Katalysatorsystem, bei denen die Katalysatoroberfläche mit einer Infrarotkamera betrachtet wurde, konnte ebenfalls keine nennenswerte Bildung eines Hotspots beobachtet werden^[42]. Dabei wurde zwar mit einer Katalysatorschicht, höheren Flussraten und niedrigeren Drücken gearbeitet, aber auch mit höheren Sauerstoffkonzentrationen.

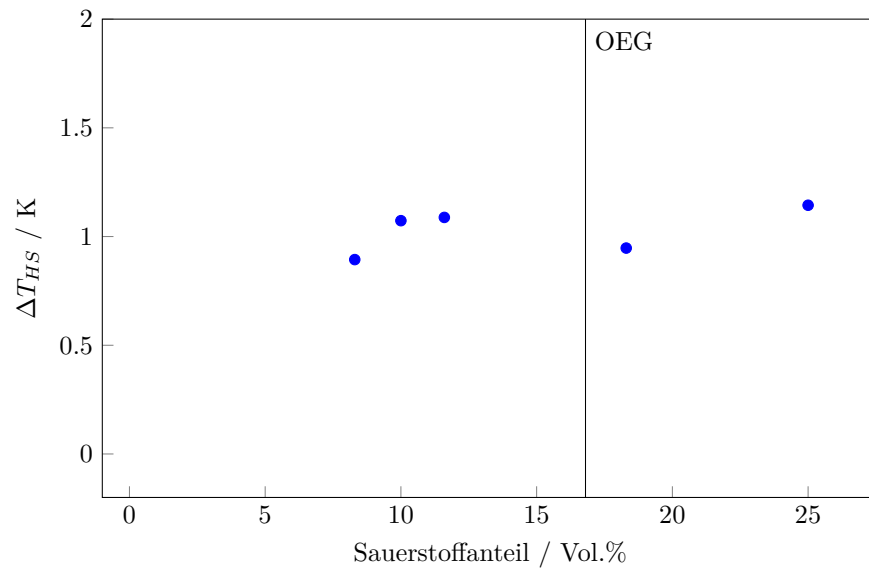


Abbildung 5.13: Berechnete Temperaturerhöhung des Hotspots.

trationen.

5.4 Variation der Katalysatorsynthese

Nachdem der Einfluss der Reaktoroberfläche auf die Reaktion, insbesondere auf die Selektivität des erwünschten Produktes Methanol im vorangegangenen Abschnitt untersucht wurde, wird in diesem Abschnitt der Katalysator und dessen Aktivität und Selektivität genauer betrachtet.

Der $\text{MoO}_x\text{@La-Co-O}$ Katalysator wurde von ZHANG et al. bereits auf sein katalytisches Verhalten hin untersucht^[69]. An dieser Arbeit orientieren sich die hier verwendeten Synthese- und Reaktionsbedingungen. Jedoch ist die von ZHANG et al. berichtete katalytische Leistung deutlich höher als die besten Werte, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden (siehe Abbildung 5.14 und 5.15).

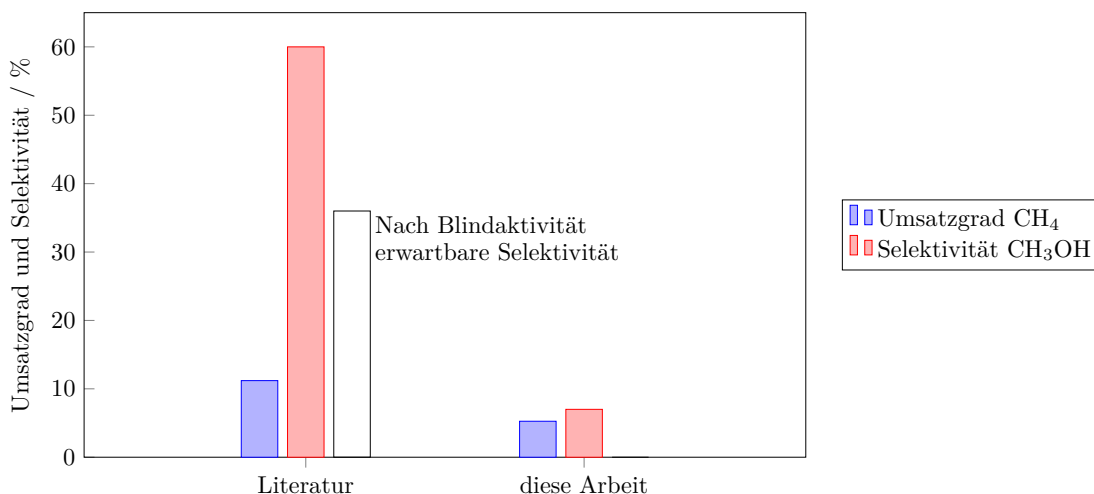


Abbildung 5.14: Katalytische Leistung des Katalysators berichtet in der Literatur im Vergleich zu dieser Arbeit: Umsatz von Methan und Selektivität zu Methanol.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{CH}_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{\text{O}_2} = y_{\text{N}_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

In Abschnitt 5.2 wurde deutlich, dass die Reaktoroberfläche einen nennenswerten Einfluss auf die Selektivität der Produkte haben kann. Diesem wird in der Literatur durch einen Quarzglas-Einsatz in dem verwendeten Rohrreaktor begegnet^[52;69], der sicherlich effektiver den Einfluss der Reaktoroberfläche auf die Reaktion unterdrückt

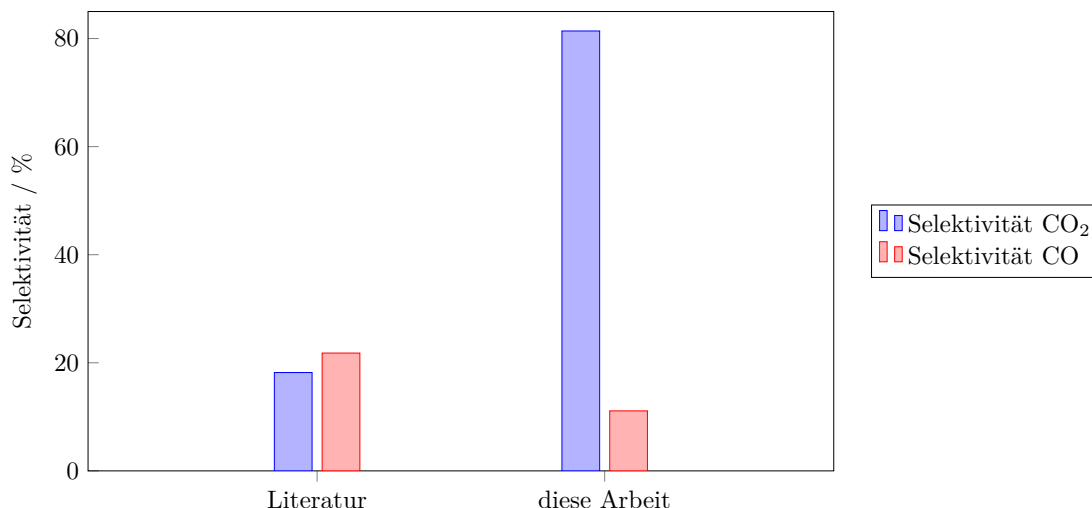


Abbildung 5.15: Katalytische Leistung des Katalysators berichtet in der Literatur im Vergleich zu dieser Arbeit: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{CH}_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{\text{O}_2} = y_{\text{N}_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

als die Passivierungsschichten in dieser Arbeit. Aber auch wenn der gemessene Umsatzgrad an Methanol, der durch die Blindaktivität an der Natriumsilikat-Schicht verloren geht (höchster gemessener Wert 43,8 %, Abschnitt 5.2.2), von der Literaturselektivität abgezogen wird (weißer Balken in Abbildung 5.14), ist die Selektivität deutlich höher als in den eigenen Versuchen. Zudem ist auch der von ZHANG et al. berichtete Umsatzgrad an Methan höher als der gemessene Umsatzgrad, auf den die Passivierungsschicht keinen entscheidenden Einfluss zeigte.

Bereits in vorbereitenden, nicht veröffentlichten Versuchen wurde außerdem beobachtet, dass ein selbst-synthetisierte Katalysator mit 3 Ma.% Molybdän-Beladung eine bessere katalytische Leistung zeigte, als mit 7 Ma.%, die als Optimum gelten^[69]. Daher wurde versucht, über die Variation der Katalysatorsynthese ein besseres Verständnis über dessen Aktivität zu erlangen und die Ausbeute, d.h. den Umsatzgrad und die Selektivität, des erwünschten Produktes Methanol zu maximieren. Zunächst wird die Beladung mit Molybdän ist Abschnitt 5.4.1 systematisch

untersucht, bevor zwei Parameter der Synthese des Trägermaterials betrachtet werden: die eingesetzte Menge des Treibstoffes Zitronensäure in Abschnitt 5.4.2 und die Kalzinierungstemperatur in Abschnitt 5.4.3.

5.4.1 Molybdän-Beladung

Auch ZHANG et al. haben sich in ihrer Arbeit mit der Beladung von Molybdän auseinander gesetzt und verschiedene Mengen getestet^[69]. Dabei wurde die höchste Selektivität und Ausbeute zu Methanol mit einer Beladung von 7 Ma.% beobachtet ($S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60\%$). Für die systematische Betrachtung des Einflusses der Molybdän-Beladung im Rahmen dieser Arbeiten wurden Katalysatoren mit Beladungen von 0 Ma.% bis 7 Ma.% hergestellt und katalytisch vermessen. Dafür wurden dieselben Reaktionsbedingungen verwendet, die auch für die Untersuchung der Passivierungsschichten eingesetzt wurden (siehe Abschnitt 5.2 und Versuchspunkt 1 in Tabelle 4.7). Die Ergebnisse sind in den Abbildung 5.16 und 5.17 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind dazu nur die Literaturwerte eines ebenfalls mit 3 Ma.% Mo beladenen Katalysators eingetragen, der als Vergleich dienen soll.

In den Abbildungen ist zu erkennen, dass der Katalysator mit einer Beladung von 3 Ma.% Molybdän den höchsten Umsatzgrad und die höchste Selektivität zu Methanol liefert, die aber unterhalb der Literaturwerte eines Katalysators mit derselben Beladung bleiben. Der Katalysator mit 7 Ma.% Molybdän lieferte sogar die geringste Selektivität zu Methanol.

Darüber hinaus zeigen beide Katalysatoren mit höherer Molybdän-Beladung als 3 Ma.% einen deutlichen Einbruch der Selektivität zu Methanol. Ein ähnliches Verhalten beobachtete bereits CHEN und WILLCOX mit Vanadium-Katalysatoren, die mit Beladungen von mehr als 4 Ma.% geringere Selektivitäten lieferten^[103]. Als Ursache wurde in diesem Fall die Bildung von größeren Vanadiumoxid-Partikeln ge-

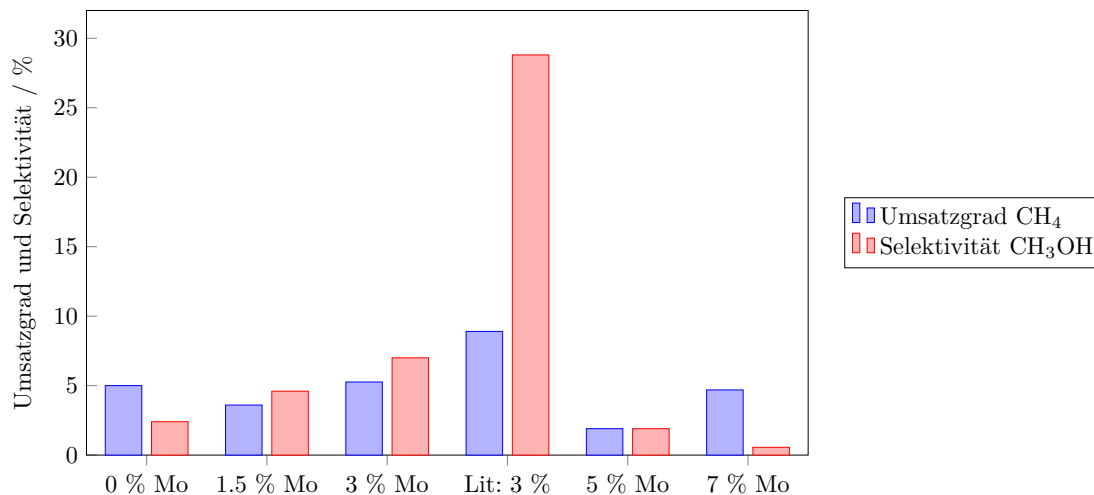


Abbildung 5.16: Variation der Molybdän-Beladungen des Katalysators: Umsatz von Methan und Selektivität zu Methanol.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

funden, die mehr Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung stellen, wodurch die Totaloxidation begünstigt wird. Zwar wird bei dem $MoO_x@La-Co-O$ -Katalysator eher dem Trägermaterial die Fähigkeit der Sauerstoffaktivierung und -übertragung zugeschrieben^[170], dennoch könnte es sich auch hier in ähnlicher Weise um einen Effekt der Partikelgrößen zu handeln. Sodass die Größe der MoO_x -Partikel die Weiteroxidation anstelle der Desorption der reagierenden Kohlenstoffspezies begünstigt.

Bei Betrachtung der Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid in Abbildung 5.17 ist zu erkennen, dass die Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid mit Zunahme des Umsatzgrades ansteigt, und die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid abnimmt. Das und der hohe Anteil an Kohlenstoffdioxid bei geringen Umsätzen weist darauf hin, dass dieses zu einem großen Teil direkt aus Methan gebildet wird, wie auch BANARES und FIERRO mit anderen Katalysatorsystemen mit Molybdän beobachteten^[106]. Kohlenstoffmonoxid hingegen entsteht erst als Folgeprodukt aus den primären Oxidationsprodukten.

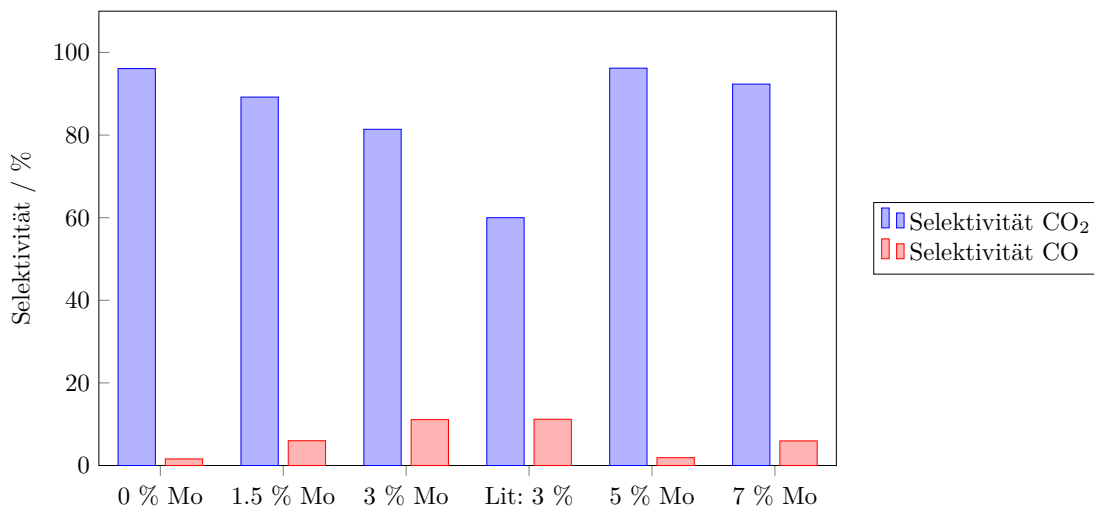


Abbildung 5.17: Variation der Molybdän-Beladungen des Katalysators: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

5.4.2 Konzentration des Treibstoffs

Die Variation der Molybdän-Beladung im vorangegangenen Abschnitt 5.4.1 zeigt auch, dass das Trägermaterial La-Co-O auch ohne Imprägnierung mit Molybdän Methan umsetzt und daher auch Anteil an der Reaktion hat. Schließlich wurde es in der Literatur wegen seiner Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung und -übertragung ausgewählt^[69;170–173].

In der Synthese wird ein organischer Treibstoff (in diesem Fall Zitronensäure) verwendet, der in einer selbsterhaltenden Verbrennungsreaktion verbraucht wird und dadurch die Bildung von Fehlstellen im Gitter begünstigt. Diese Fehlstellen eignen sich besonders als aktive, katalytische Zentren^[155;156].

Die Konzentration des Treibstoffes spielt beim Verlauf der Verbrennungsreaktion eine wichtige Rolle^[174–176]. Sie regelt die Geschwindigkeit und Temperatur der Verbrennung, sowie die freigesetzte Menge an gasförmigen Verbrennungsprodukten. Diese Parameter wiederum sind entscheidend für die Struktur des Mischoxids und

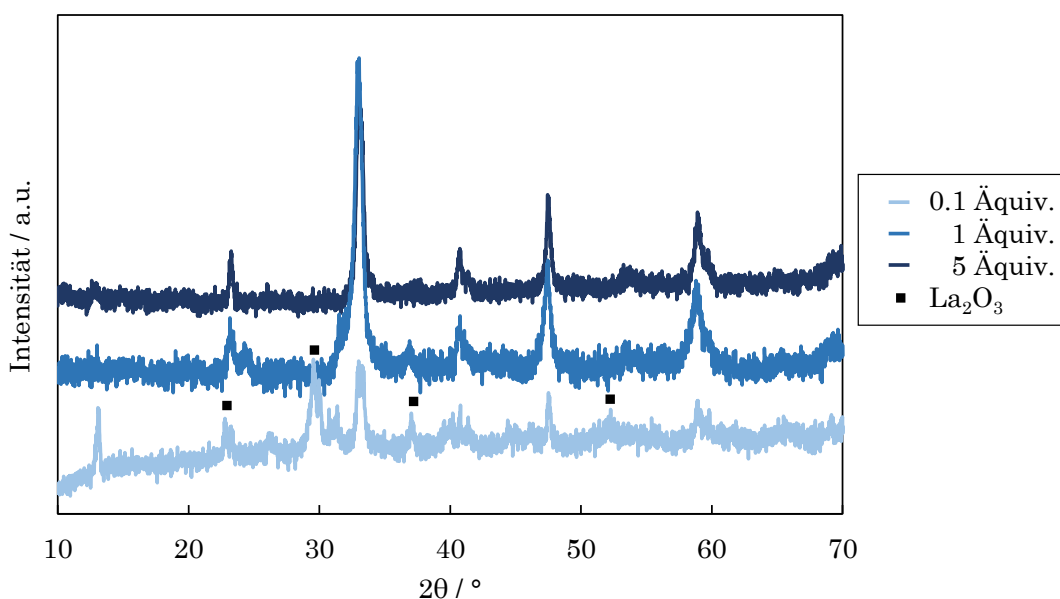


Abbildung 5.18: Diffraktogramme des Trägermaterials La-Co-O, synthetisiert mit verschiedenen Zitronensäurekonzentrationen^[177].

die Bildung der Fehlstellen.

Der Einfluss der Treibstoffkonzentration auf die Struktur wird in Abbildung 5.18 gezeigt. Bei geringer Zitronensäure-Konzentration ist neben der LaCoO_3 -Phase die Ausbildung einer weiteren Phase aus La_2O_3 ($2\ \Theta/^\circ = 22,7; 37,0; 46,1$ und $52,2$)^[177] zu beobachten, die sich bei höherer Konzentration nicht ausbildet. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Breite der Reflexe durch höhere Konzentrationen abnimmt, was auf größere Kristallit-Durchmesser hinweist. Der nach der Scherrer-Gleichung 5.1 berechnete Durchmesser der Kristallite steigt von 15,3 nm bei einem Äquivalent Zitronensäure auf 26,0 nm bei 5 Äquivalenten Zitronensäure.

In den Ergebnissen der katalytischen Versuche mit den imprägnierten Katalysatoren ist trotz veränderter Struktur kein nennenswerter Unterschied feststellbar (siehe Abbildungen 5.19 und 5.20). Anscheinend wird das Reaktionsgeschehen nicht wesentlich von der zusätzlichen La_2O_3 -Phase oder den veränderten Kristallit-Durchmessern beeinflusst.

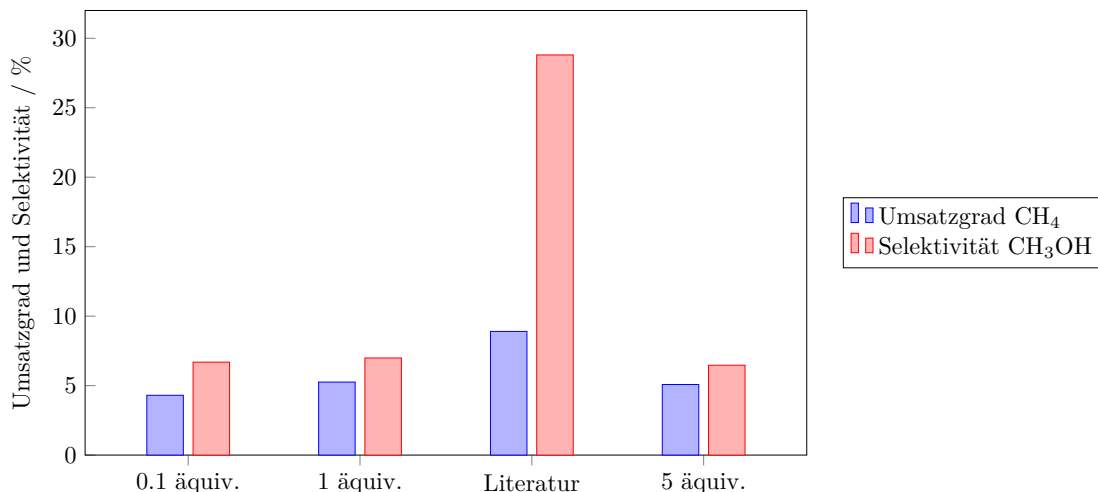


Abbildung 5.19: Variation der Konzentration an Zitronensäure bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten: Umsatz an Methan und Selektivität zu Methanol.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

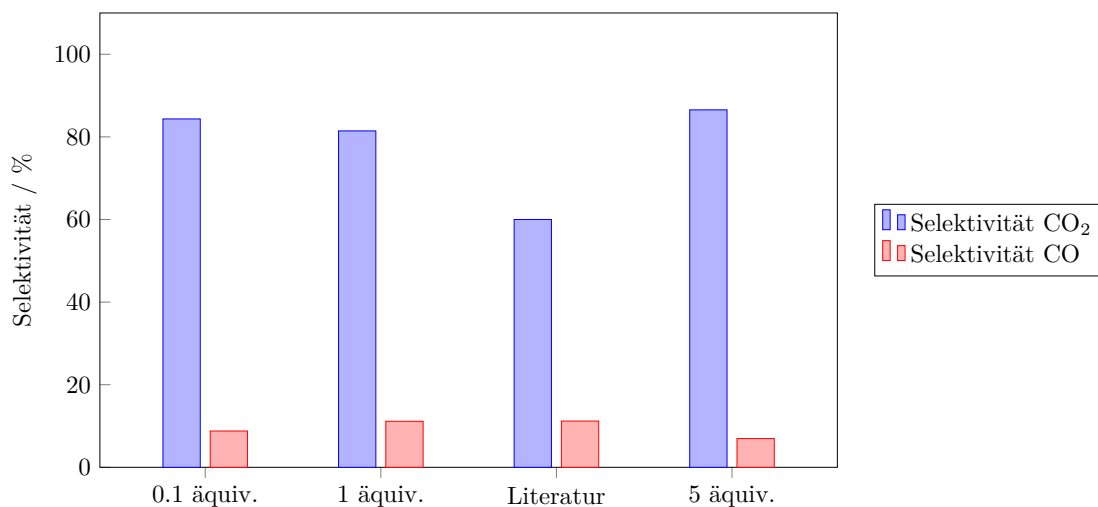


Abbildung 5.20: Variation der Konzentration an Zitronensäure bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

5.4.3 Kalzinierungstemperatur

Die Defekt- und Fehlstellen, die während der Verbrennung des Treibstoffes entstehen^[156], können sich während der anschließenden Kalzinierung wieder verändern^[176;178]. Die Kalzinierung bei 600 °C und mehreren Stunden wird durchgeführt, um unverbrannte organische Rückstände nach der Verbrennung zu beseitigen. Dabei kann sich das Kristallgitter des Mischoxids neu orientieren, wobei die angestrebten Defektstellen geheilt werden^[155] und somit für die Reaktion verloren gehen^[179;180]. Daher wurde die Auswirkung verschiedener Kalzinierungstemperaturen auf die Struktur und das katalytische Verhalten betrachtet.

In Abbildung 5.21 sind zunächst die Röntgendiffraktogramme der Mischoxide gezeigt, die nach der Verbrennungsreaktion bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden. Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung einer weiteren Phase neben der bereits bekannten LaCoO_3 -Phase nach Kalzinierungen bei 300 °C und 450 °C. Die Reflexe können einer Co_3O_4 -Phase ($2 \Theta / ^\circ = 31,2; 36,8; 44,8; 59,6$ und $65,4$) zugeordnet werden^[158;181]. Die Kalzinierung mit 750 °C hingegen führt zur Messung von schmäleren Reflexen, die auf größere Kristallite hinweisen, was für höhere Kalzinierungstemperaturen typisch ist^[182]. Der Durchmesser der Kristallite berechnet sich nach der Scherrer-Gleichung 5.1 für eine Kalzinierungstemperatur von 750 °C zu 30,6 nm. Zudem halbiert sich die spezifische Oberfläche nahezu von $10,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 600 °C auf $5,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 750 °C.

Die katalytischen Ergebnisse der Versuche mit den imprägnierten Katalysatoren sind in den Abbildungen 5.22 und 5.23 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Kalzinierung des Trägermaterials bei tieferen Temperaturen zu niedrigeren Selektivitäten von Methanol und Kohlenstoffmonoxid führt. Darin wird deutlich, dass die zusätzliche Co_3O_4 -Phase, im Gegensatz zur La_2O_3 -Phase im vorhergehenden Abschnitt 5.4.2 das katalytische Verhalten beeinflusst. Die Begünstigung der Tota-

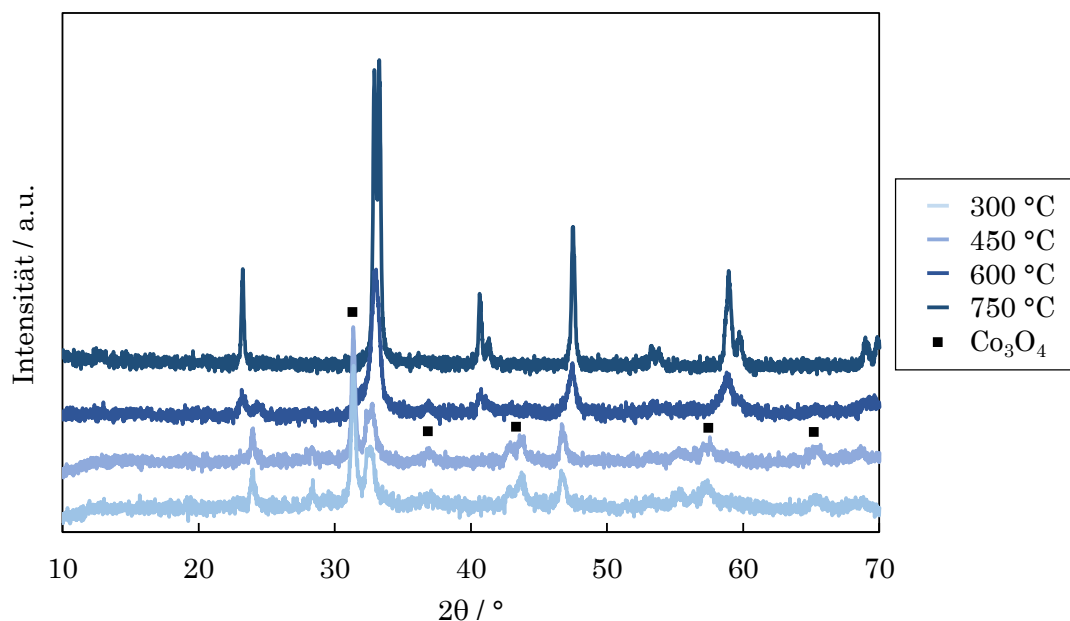


Abbildung 5.21: Diffraktogramme des Trägermaterials La-Co-O, synthetisiert mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

loxidation ist mit der Fähigkeit von Co₃O₄ erklärbar, ähnlich dem Trägermaterial La-Co-O Sauerstoff auch aktivieren und übertragen zu können^[170].

Der Katalysator der hingegen bei 750 °C kalziniert wurde, liefert höhere Selektivitäten zu Methanol und Kohlenstoffmonoxid, aber bei einem niedrigeren Methan-Umsatzgrad als der bei 600 °C kalzinierte Katalysator. Dies könnte mit dem größeren Durchmesser der Kristallite erklärt werden, die über weniger Oberfläche, und damit auch über weniger zugängliche katalytische Zentren für die Reaktion verfügen. Allerdings hatte die Vergrößerung der Kristallite auf (nur) 26,0 nm in Folge einer höheren Treibstoffkonzentration während der Synthese keinen Einfluss auf das katalytische Verhalten (siehe Abschnitt 5.4.2). Demzufolge ist der Kristallitdurchmesser nicht der entscheidende Faktor für die katalytische Leistung und die Kalzinierung verändert den Katalysator noch in einer anderen Weise.

Da bei der Variation der Treibstoffkonzentration der Kalzinierungsschritt gleich

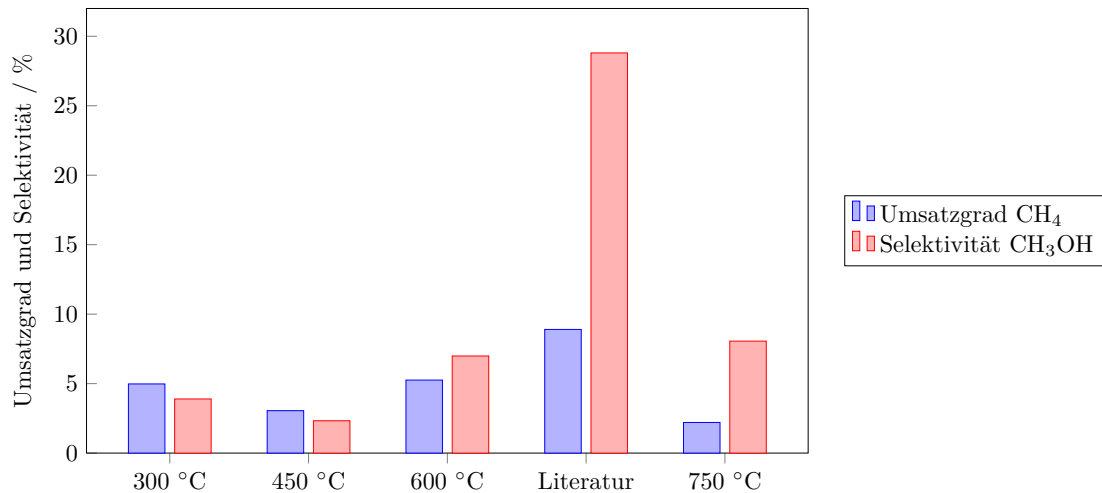


Abbildung 5.22: Variation der Kalzinierungstemperatur bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten: Umsatz an Methan und Selektivität zu Methanol.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

bleibt, müssen die Kristallite bei der höheren Treibstoffkonzentration bereits während der Verbrennungsreaktion größer sein. Im Gegensatz dazu wachsen bei der Kalzinierung mit 750 °C die kleinen Kristallite erst bei den höheren Temperaturen zusammen. Insbesondere die Fehlstellen im Kristallgitter können dadurch geheilt werden und stehen dann nicht mehr als aktive Zentren für katalytische Reaktion zur Verfügung^[155;179;180].

Dieser Verlust an Aktivität erklärt den niedrigeren Umsatzgrad von Methan und führt auch dazu, dass die weitere Oxidation der Produkte teilweise unterdrückt wird, wodurch die Selektivität zu Methanol und Kohlenstoffmonoxid steigt.

5.4.4 Fazit Katalysatorvariation

Durch die Variation der Molybdän-Beladung und der Synthesebedingungen konnte deren Einfluss auf das katalytische Verhalten beobachtet und ein Optimum in Hinblick auf die Reaktion zu Methanol gefunden werden: 3 Ma.% Molybdän-Beladung,

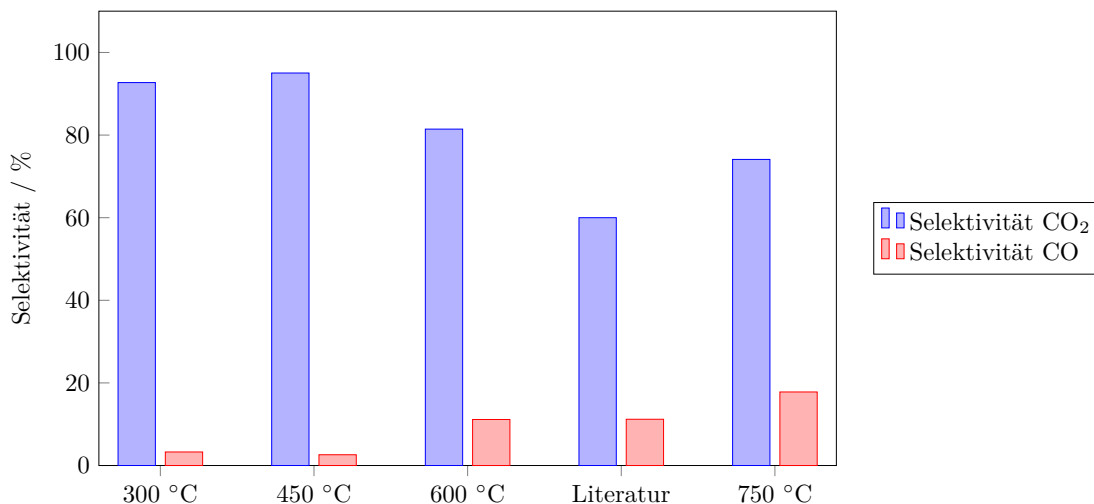


Abbildung 5.23: Variation der Kalzinierungstemperatur bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

600 °C Kalzinierung. Allerdings ist es nicht gelungen durch diese Versuche die Literaturwerte zu reproduzieren.

Dabei könnte neben der Reaktoroberfläche und dem Katalysator noch ein weiterer Faktor Einfluss auf die Reaktion nehmen. Es wurde in der Literatur berichtet, dass im Gegensatz zu den eigenen Messungen Methan auch in Abwesenheit des Katalysators an Glaswolle bei den Versuchsbedingungen in eingeschränktem Maße ($X_{CH_4} = 0,9\%$) umgesetzt wird^[69]. Damit geht einher, dass in den weiteren Versuchen neben der katalytischen auch die nicht-katalysierte, radikalische Reaktion ablaufen kann und zur Leistung des Katalysators beiträgt. Durch den Einsatz eines Mikroreaktors werden radikalische Reaktionen typischerweise durch die großen spezifischen Oberflächen minimiert, da an Abbruchreaktionen begünstigt. So können auch die Blindversuche interpretiert werden, in denen kein Umsatzgrad von Methan im Reaktor ohne Katalysator beobachtet wurde. Die abweichenden katalytischen Ergebnisse im Vergleich zur Literatur können somit auch teilweise auf das Ausbleiben

der nicht-katalytischen Reaktion zurückgeführt werden.

5.5 Reaktionstechnische Untersuchungen

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten 5.2 bis 5.4 sowohl der Einfluss der Reaktoroberfläche als auch der Einfluss der Synthesebedingungen des Katalysators betrachtet wurden, wird in diesem Abschnitt schließlich eine Variation der Eingangskonzentrationen vorgenommen und das katalytische Verhalten innerhalb des makroskopischen Explosionsbereichs untersucht. Aufbauend auf den bisherigen Versuchsergebnissen wurden die Versuche an einem MoO_x @La-Co-O-Katalysator (3 Ma.% Mo, 1 äquiv. Zitronensäure, 600 °C Kalzinierungstemperatur) und in einem Reaktor mit Natriumsilikat-Schicht zur Oberflächenpassivierung durchgeführt. Dabei wurde die Passivierungsschicht zweimal erneut aufgetragen (Passivierungsschichten 1, 2 und 3) und in Kombination mit zwei Katalysatorproben (Katalysator 1 und 2) aus der gleichen Katalysatorcharge eingesetzt. Die Beobachtungen dieser Versuche werden in den Abschnitten 5.5.1 bis 5.5.3 beschrieben und diskutiert und in Abschnitt 5.5.4 als Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm dargestellt. Abschließend wurden außerdem Versuche mit unterschiedlichen Verweilzeiten durchgeführt, die in Abschnitt 5.5.5 besprochen werden.

Die einzelnen Messungen der verschiedenen Messreihen werden im Folgenden als Messpunkte bezeichnet und die dabei verwendeten Gemischzusammensetzungen als Versuchspunkte.

5.5.1 Variation des Sauerstoffanteils an Passivierungsschicht 1 und Katalysator 1

Abbildung 5.24 zeigt die Selektivität zu Methanol der ersten Messreihe, bei der die Eingangskonzentrationen in den Explosionsbereich verschoben wurden. Dabei wurden alle Messpunkte nacheinander vermessen, ohne die Anlage zwischendurch herunterzufahren oder mit einem frischen Katalysator zu beladen. Die Zahlen neben

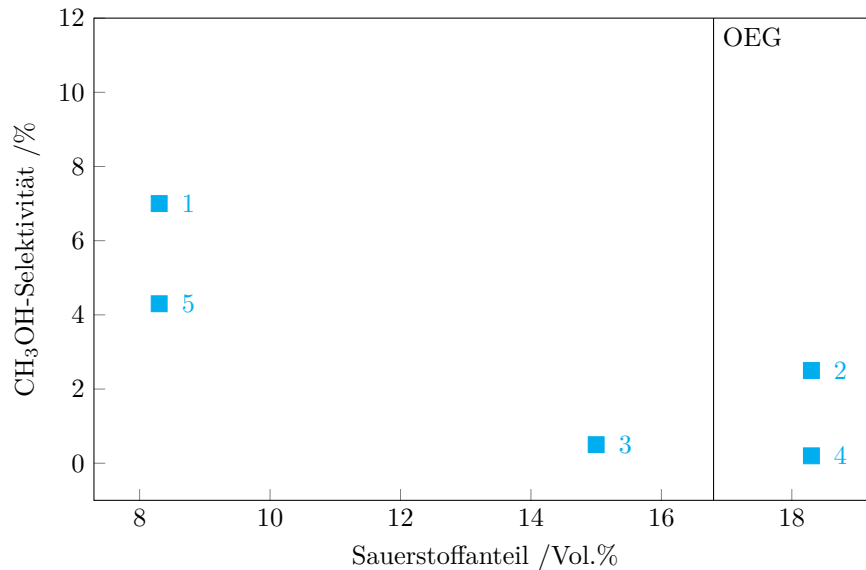


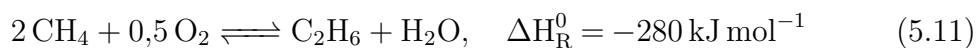
Abbildung 5.24: Variation der Sauerstoffkonzentration im Reaktoreingang in den Explosionsbereich: Selektivität zu Methanol. Passivierungsschicht 1, Katalysator 1, $T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{N_2} = y_{O_2}$.

den Symbolen kennzeichnen dabei die Reihenfolge der einzelnen Messpunkte.

Zuerst wurde wieder der Punkt außerhalb des Explosionsbereichs angefahren, der auch für die Versuche in den Abschnitten 5.2 bis 5.4 verwendet wurde und dementsprechend als erste Referenz dient (Tabelle 4.7, Versuchspunkt 1). Nach Abschluss dieser Messung wurden die Gasvolumenströme so verändert, dass die Konzentration in den Explosionsbereich verschoben wird (Tabelle 4.7, Versuchspunkt 5). Auf eine Änderung der Eingangskonzentrationen in kleineren Schritten wird hier verzichtet, da bisher noch nichts über das Verhalten des Katalysators oder des Reaktors bei explosionsfähigen Gasmischungen bekannt ist. Dann wurde wieder ein Punkt außerhalb des Explosionsbereichs angefahren (Tabelle 4.6, Versuchspunkt 4), der etwas über der oberen Explosionsgrenze liegt. Um die Ergebnisse abzusichern, wurden abschließend die ersten beiden Versuchspunkte nochmals angefahren und als Rückkehrpunkte vermessen.

Die Selektivität zu Methanol zeigt dabei einen absinkenden Trend mit steigendem Sauerstoffanteil (Abbildung 5.24). Zudem ist auch eine Abnahme der Methanol-Selektivität mit zunehmender Betriebszeit zu erkennen. So verringert sich die Selektivität am Messpunkt 1 von 7% am Anfang der Messreihe auf nur noch knapp 4% an deren Ende am Messpunkt 5.

Der Verlauf des Umsatzgrades von Methan ist in Abbildung 5.25 und die weiteren Produktselektivitäten in Abbildung 5.26 gezeigt. Grundsätzlich ist der zu beobachtende Anstieg des Umsatzgrades von Methan durch die Steigerung des Sauerstoffanteils nicht überraschend. Ungewöhnlich ist jedoch der sprunghafte Anstieg von Messpunkt 2 zu Messpunkt 3, zumal der Sauerstoffanteil reduziert wird und ein Teil des Anstiegs auf die Bildung von C₂₋₃-Spezies entfällt, die bisher lediglich in Spuren beobachtet wurden. Gleichzeitig nimmt mit der verstärkten Bildung der C₂₋₃-Spezies die CO₂-Selektivität ab. Vermutlich öffnet sich neben der Oxidation zu Methanol, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid ein weiterer Reaktionsweg: die oxidative Kupplung von Methan.



Für diese Reaktion ist bekannt, dass sie von LaAlO₃ und LaMnO₃ mit einer Perovskit-Struktur (ähnlich dem Trägermaterial La-Co-O) katalysiert wird^[172;183]. Jedoch läuft diese Reaktion in der Regel erst bei höheren Temperaturen ab 600 °C ab. Die Aktivität von Eisen oder Chrom - die Hauptbestandteile des Reaktors - für diese Reaktion ist nicht bekannt. Ungeklärt ist bisher auch, warum die Kupplungsreaktion erst ab dem dritten Messpunkt abläuft und C₂₋₃-Spezies gebildet wird.

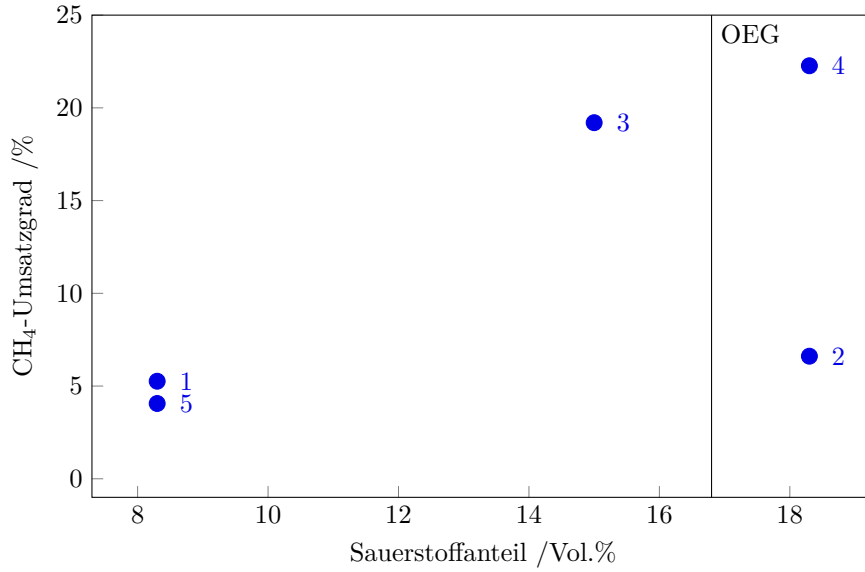


Abbildung 5.25: Variation der Sauerstoffkonzentration im Reaktoreingang in den Explosionsbereich: Umsatz von Methan.
 Passivierungsschicht 1, Katalysator 1, $T_{RM} = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 42\text{ bar}$,
 $\text{WHSV} = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{N}_2} = y_{\text{O}_2}$.

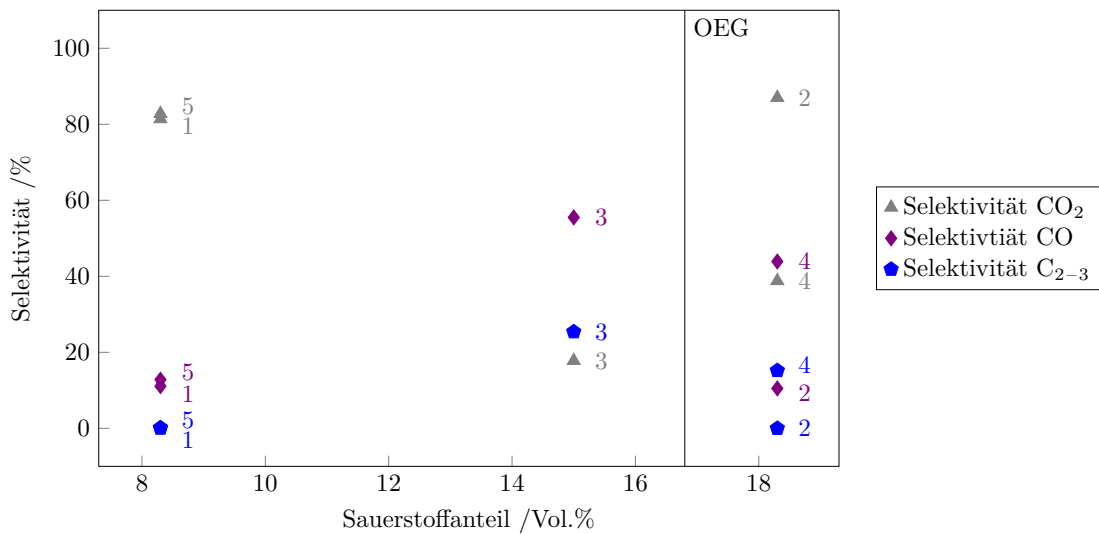


Abbildung 5.26: Variation der Sauerstoffkonzentration im Reaktoreingang in den Explosionsbereich: Selektivität zu Kohlenmonoxid und -dioxid und C₂₋₃-Spezies.
 Passivierungsschicht 1, Katalysator 1, $T_{RM} = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 42\text{ bar}$,
 $\text{WHSV} = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{N}_2} = y_{\text{O}_2}$.

5.5.2 Variation des Sauerstoffanteils an Passivierungsschicht 2 und Katalysator 1

Für die Veränderung des Reaktionsverhaltens mit zunehmender Betriebszeit (time-on-stream, tos) sind vor allem zwei mögliche Ursachen naheliegend: eine Veränderung des Katalysators und/oder eine Veränderung der Blindaktivität des Reaktors. Um den jeweiligen Beitrag besser zu verstehen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt.

Da in der Literatur von keiner Veränderung des Katalysators mit zunehmender Betriebszeit berichtet wird^[69], stellt sich zunächst die Frage nach der ausreichenden Stabilität der Natriumsilikat-Schicht unter den verwendeten Bedingungen. Da die direkte Untersuchung der Schicht sehr aufwendig ist, wurde eine indirekte Vorgehensweise gewählt. Dazu wurde die bestehende Passivierungsschicht des Reaktors erneuert und der selbe, bereits eingesetzte Katalysator der ersten Messreihe (Abschnitt 5.5.1) erneut verwendet. Für die Messungen wurde zunächst wieder der Versuchspunkt 1 angefahren.

Die Abbildungen 5.27 und 5.28 zeigen die Ergebnisse der Messung für die beiden Passivierungsschichten 1 und 2 am Versuchspunkt 1. Darin ist zu erkennen, dass die Werte des Methan-Umsatzgrades und die Methanol-Selektivität vom Anfang der ersten Messreihe an einer neuen Passivierungsschicht wieder reproduziert werden können. Lediglich die Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid ist leicht gefallen und die Selektivität von Kohlenstoffdioxid ist leicht gestiegen.

Diese Reproduzierbarkeit der ursprünglichen Werte zeigt, dass die Veränderung des Umsatzgrades und der Selektivitäten während der Betriebszeit vor allem auf eine Veränderung der Passivierungsschicht zurückzuführen sind. Der Grad der Passivierung scheint im Laufe der Messungen abzunehmen, wodurch der Reaktoroberfläche die Möglichkeit zur Reaktionsteilnahme gegeben wird. Die geringeren Abweichungen

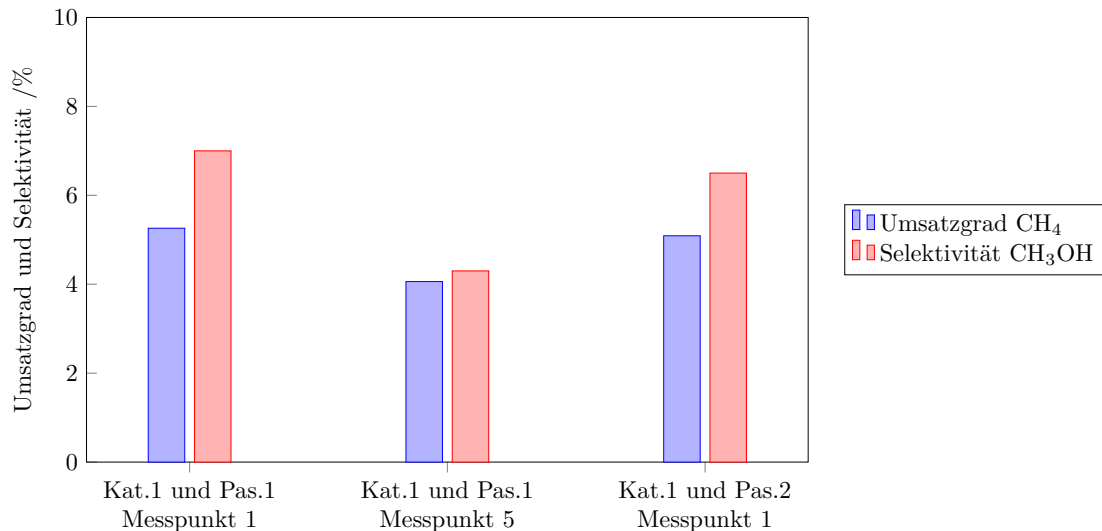


Abbildung 5.27: Vergleich der Passivierungsschichten 1 und 2 mit demselben Katalysator 1: Umsatz von Methan und Selektivität zu Methanol. Versuchspunkt 1, $T_{RM} = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{CH}_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{\text{O}_2} = y_{\text{N}_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$.

der Selektivitäten zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid könnte in diesem Zusammenhang damit erklärt werden, dass die neu aufgebrachte Natriumsilikat-Schicht von Beginn an weniger Passivierungsvermögen besaß und dadurch die Weiteroxidation zu Kohlenstoffdioxid begünstigt ist.

Mit der Passivierungsschicht 2 und Katalysator 1 wurde in direktem Anschluss eine weitere Variation der Sauerstoffkonzentration in den Explosionsbereich vorgenommen. Dafür wurde ein Versuchspunkt ausgewählt, an dem Methan und Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis für die Selektivoxidation zu Methanol vorliegen ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, Tabelle 4.7, Versuchspunkt 6). Da die vorangegangenen Versuche gezeigt haben, dass es bei langen Betriebszeiten zu einer Veränderung der Passivierungsschicht kommt, wurde auf weitere Zusammensetzungen zwischen Versuchspunkt 1 und 6 verzichtet. Die entsprechenden Ergebnisse sind als offene Symbole in den Abbildungen 5.29, 5.30 und 5.31 zusammen mit den vorhergehenden Ergebnissen an Passivierungsschicht 1 eingetragen.

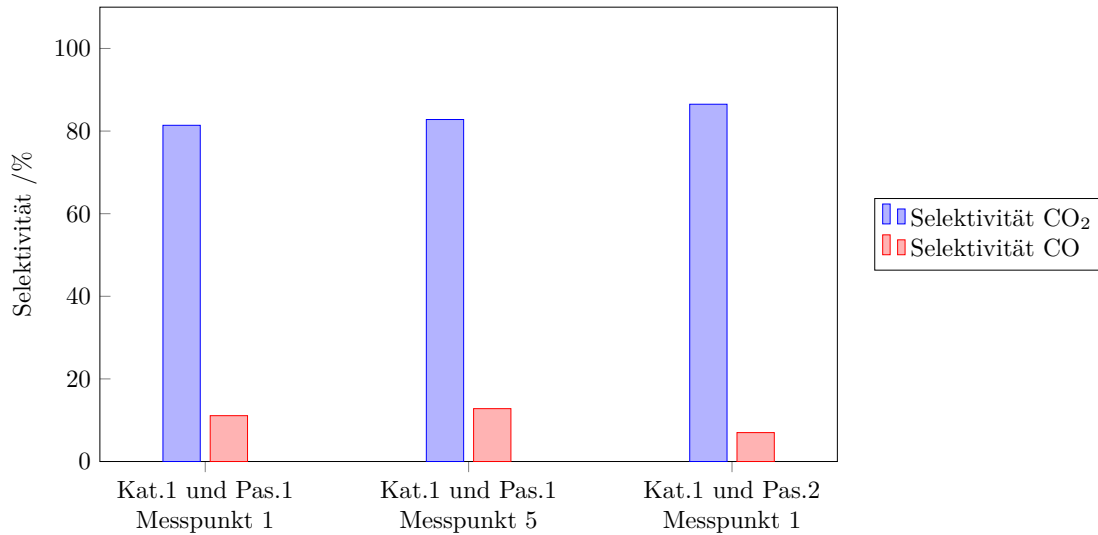


Abbildung 5.28: Vergleich der Passivierungsschichten 1 und 2 mit demselben Katalysator 1: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid. Versuchspunkt 1, $T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$.

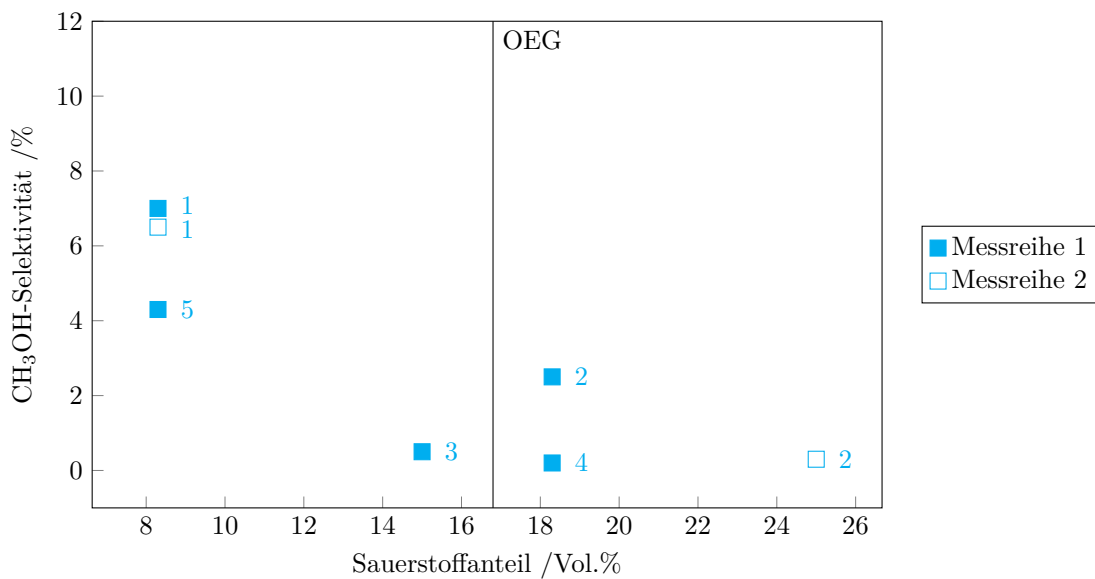


Abbildung 5.29: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für Passivierungsschicht 2 (offene Symbole) und Passivierungsschicht 1 (geschlossene Symbole): Selektivität zu Methanol. Katalysator 1, $T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{N_2} = y_{O_2}$.

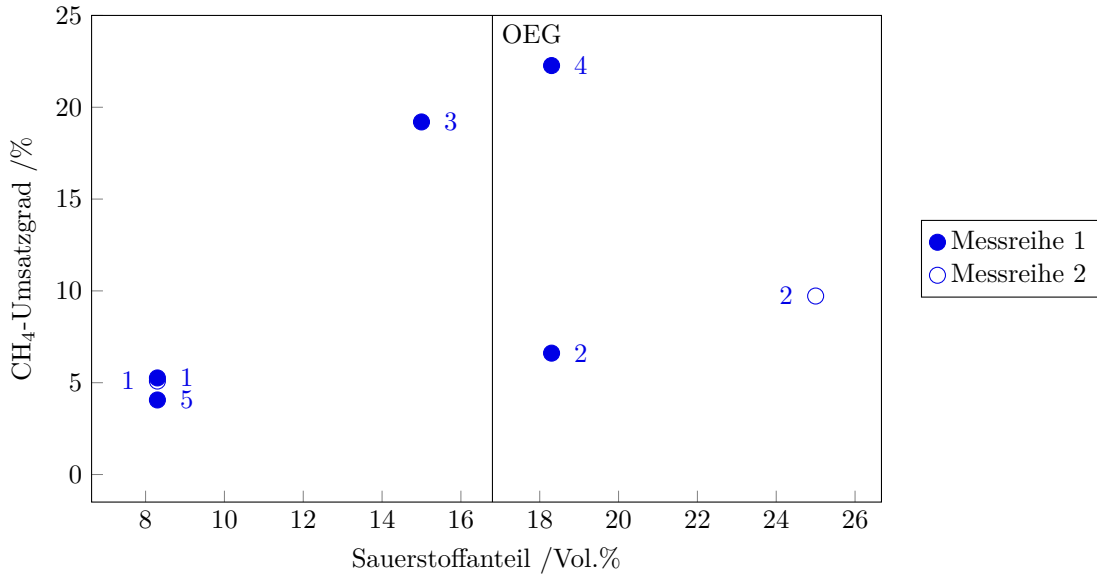


Abbildung 5.30: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für Passivierungsschicht 2 (offene Symbole) und Passivierungsschicht 1 (geschlossene Symbole): Umsatz von Methan.

Katalysator 1, $T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $RG = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{N_2} = y_{O_2}$.

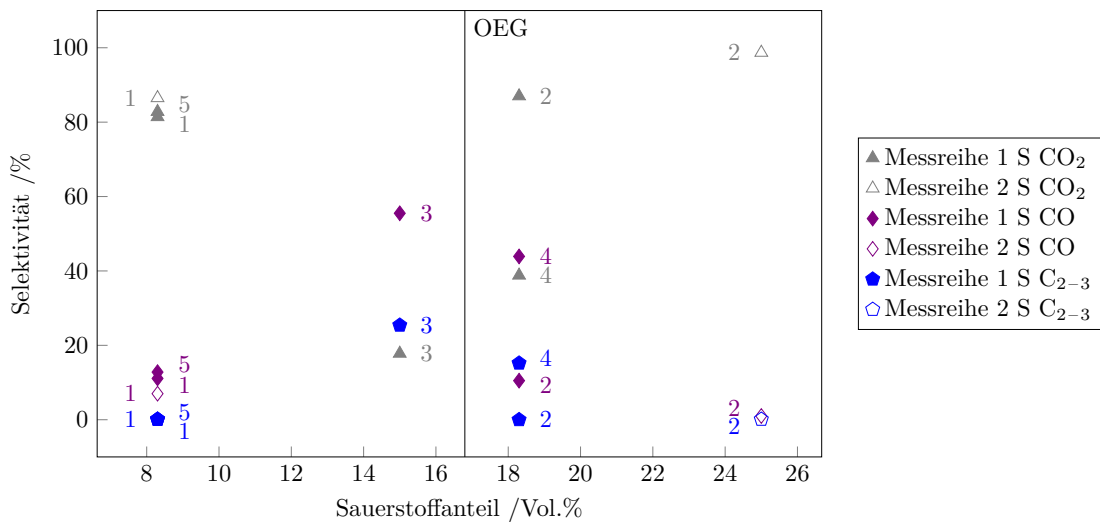
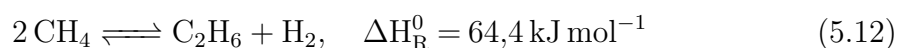


Abbildung 5.31: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für Passivierungsschicht 2 (offene Symbole) und Passivierungsschicht 1 (geschlossene Symbole): Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid, -dioxid und C₂₋₃-Spezies.

Katalysator 1, $T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{N_2} = y_{O_2}$.

Mit den Abbildungen werden die generellen Trends der ersten Messreihe an Passivierungsschicht 1 bestätigt. Die Selektivität zu Methanol und Kohlenstoffmonoxid werden mit zunehmender Sauerstoffkonzentration kleiner, wohingegen der Umsatzgrad von Methan und die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid steigen.

Da auch in diesen Versuchen keine nennenswerte Bildung von C₂₋₃-Produkten beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Kupplungsreaktion mit einer Veränderung der Natriumsilikat-Schicht zusammenhängt. In den Versuchen mit nicht-passiviertem Reaktor (siehe Abschnitt 5.2) wurde die Bildung von C₂₋₃-Produkten aber nicht beobachtet. Es scheint daher unwahrscheinlich, dass der Reaktionsweg über die oxidative Kupplung (Gleichung 5.11) abläuft, zumal diese auch katalytisch erst bei weitaus höheren Temperaturen stattfindet^[184]. Möglicherweise entstehen durch Risse in der Natriumsilikat-Schicht Totzonen am Rand des Reaktorkanals, die nur eingeschränkt mit dem Hauptgasstrom durchmischt sind und für längere Verweilzeiten für einen Teil des Reaktionsgemisches sorgen^[14;185;186]. Durch den Überschuss an Methan und die längeren Verweilzeiten kann der vorhandene Sauerstoff in diesen Bereichen vollständig abreagieren. So können sich sauerstofffreie Bereiche ausbilden, in denen es zur nicht-oxidativen Kupplung nach Gleichung 5.12 kommt, die bereits bei Temperaturen unter 375 °C ablaufen kann^[187].



So ist auch der abnehmende Verlauf der Selektivität der C₂₋₃-Spezies bei Erhöhung des Sauerstoffanteils von Messpunkt 3 zu 4 erklärbar, da dieser im Falle der oxidativen Kupplung ansteigen sollte. Die Abreaktion des weiteren Sauerstoffes verbraucht zusätzliches Methan, das dann nicht mehr für die nicht-oxidative Kupplung zur Verfügung steht. Zudem kann auch die Veränderung der Natriumsilikat-Schicht im weiteren Verlauf der Messreihe voranschreiten und die Risse wachsen an, wodurch

die Grenzfläche zum Hauptgasstrom vergrößert und die Totzonen verkleinert werden. Dadurch bilden sich weniger sauerstofffreie Bereiche für die nicht-oxidative Kupplung aus und die Bildung der C₂₋₃-Spezies wird reduziert.

Aus der Abbildungen 5.26 geht dann außerdem hervor, dass erst beim Anfahren des Messpunktes 3 die Risse in der Passivierungsschicht zur Ausbildung der Totzonen führen, da die C₂₋₃-Produkte dort zum ersten Mal beobachtet werden. Da die Messwerte während der Vermessung der einzelnen Versuchspunkte konstant sind, scheint die Belastung der Schicht gerade bei wechselnden Versuchsbedingungen besonders hoch, wobei die Änderungen zu kleineren Sauerstoffanteilen die Schichten stärker beanspruchen.

Ein modifizierter Umsatzgrad von Methan $X_{\text{CH}_4,ox}$, der nur durch die Bildung von oxygenierten Produkten (CH₃OH, CO, CO₂) verursacht wird, kann durch Anpassung von Gleichung 4.6 berechnet werden:

$$X_{\text{CH}_4,ox} = \frac{\sum_{ox} \frac{k_{ox} \cdot A_{ox}}{M_{ox}} \cdot \frac{|\nu_{\text{CH}_4}|}{\nu_j}}{\sum_j \frac{k_j \cdot A_j}{M_j} \cdot \frac{|\nu_{\text{CH}_4}|}{\nu_j} + \frac{k_{\text{CH}_4} \cdot A_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}}}, \quad (5.13)$$

wobei der Index *ox* lediglich die oxygenierten Produkte Methanol, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid referenziert.

Die so berechneten angepassten Umsatzgrade liegen bei knapp 13% und 18% für die Messpunkte 3 und 4 und sind damit weiterhin höher als die bisher beobachteten Werte. Dies spricht auch für die Bildung der C₂₋₃-Spezies durch die nicht-oxidative Kupplung nach Reaktionsgleichung 5.12 und nicht durch oxidative Kupplung nach Gleichung 5.11, da dort Sauerstoff verbraucht würde, der dann nicht mehr für weitere Oxidationen zur Verfügung steht. In diesem Fall würde der Umsatz von Methan zu den oxygenierten Produkten sinken. Das gegensätzliche, ansteigende Verhalten kann

aber durch den Anstieg der Verweilzeit in den Totzonen erklärt werden.

Für eine genauere Untersuchung dieses Verhaltens war die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe nicht reproduzierbar genug.

5.5.3 Variation des Sauerstoffanteils an Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2

Nachdem für die Versuche in Abschnitt 5.5.2 eine neue Passivierungsschicht aufgetragen wurde, aber der gleiche Katalysator wie mit Passivierungsschicht 1 verwendet wurde, soll nun ein frischer Katalysator (aus der selben Charge) sowie eine neue Passivierungsschicht zum Einsatz kommen. Bei diesen Versuchen wurde wieder mit der niedrigsten Konzentration an Sauerstoff begonnen und diesmal die Steigerung der Sauerstoffkonzentration in kleineren Schritten vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind zusammen mit den vorangegangenen Versuche in den Abbildungen 5.32 bis 5.35 eingetragen.

Die Verläufe der Messpunkte in den Abbildungen bestätigen wieder die generellen Trends, die bereits in den vorherigen Versuchen beobachtet wurden, wobei wieder keine C₂₋₃-Produkte gefunden wurden. Die Selektivität zu Methanol und Kohlenstoffmonoxid verringern sich mit steigender Sauerstoffkonzentration, wobei der Umsatzgrad an Methan und die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid steigen. Jedoch liegen die Selektivitäten von Methanol und Kohlenstoffmonoxid über den bisherigen Werten, wohingegen die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid niedriger liegt. Der Umsatzgrad von Methan liefert dabei einen vergleichbaren Wert. Die Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid ist also weniger begünstigt.

Da in allen Fällen Katalysator aus der selben Charge verwendet wurde und die restlichen Reaktionsbedingungen konstant sind, muss auch diese Veränderung durch die frische Natriumsilikat-Schicht hervorgerufen worden sein. Ein weiteres Zeichen

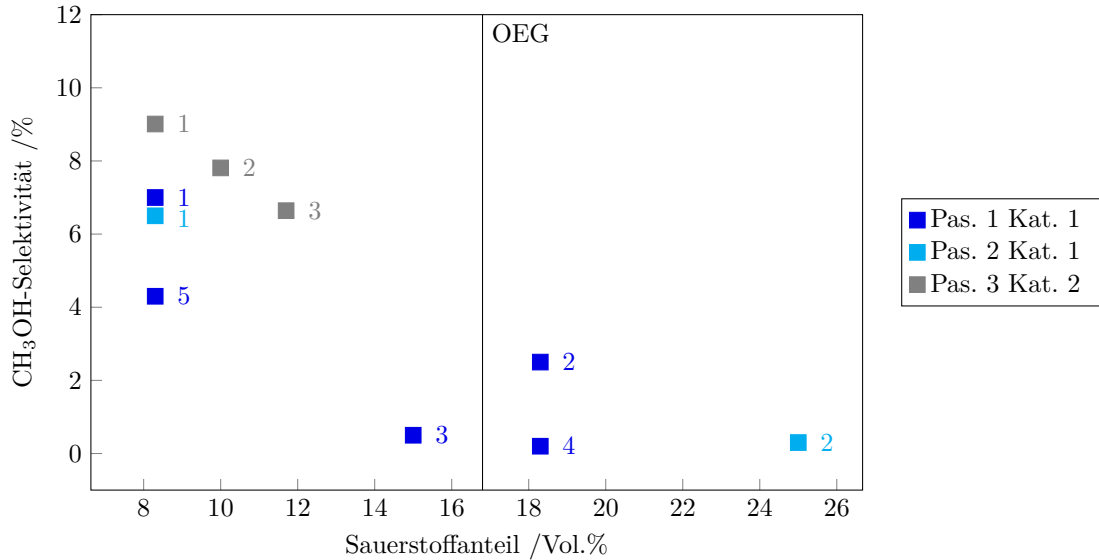


Abbildung 5.32: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für die Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2 im Vergleich zu den Passivierungsschichten 1 und 2: Selektivität zu Methanol.

$T_{RM} = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{N}_2} = y_{\text{O}_2}$

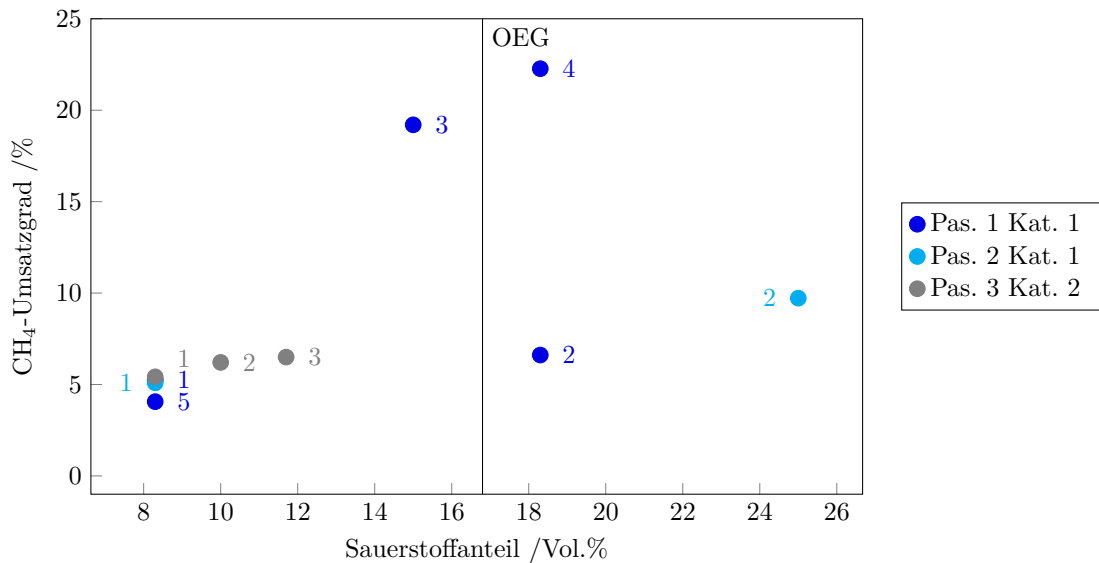


Abbildung 5.33: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für die Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2 im Vergleich zu den Passivierungsschichten 1 und 2: Umsatz von Methan.

$T_{RM} = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{N}_2} = y_{\text{O}_2}$

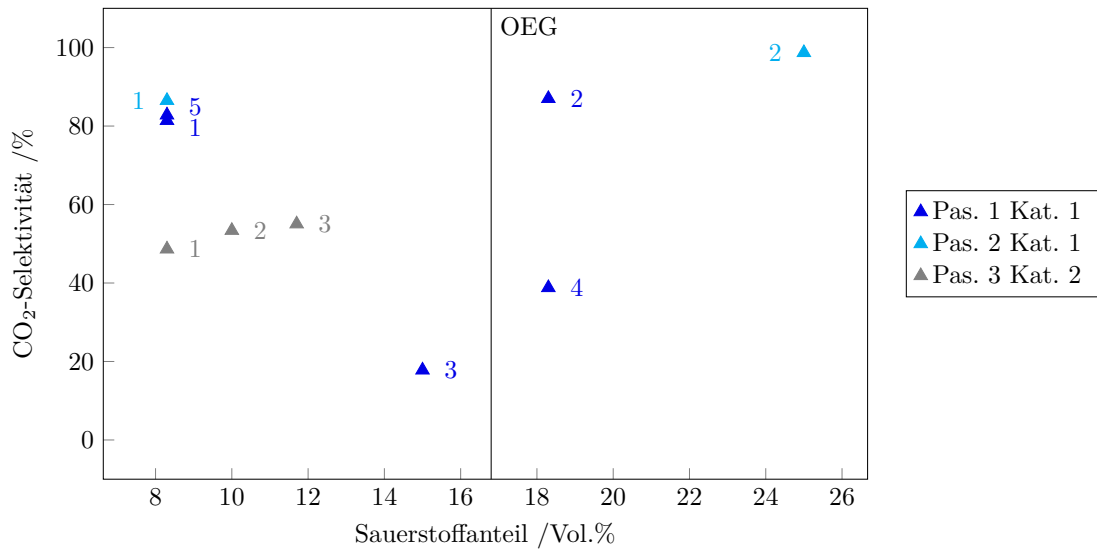


Abbildung 5.34: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für die Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2 im Vergleich zu den Passivierungsschichten 1 und 2: Selektivität zu Kohlenstoffdioxid.

$T_{RM} = 460\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{N_2} = y_{O_2}$.

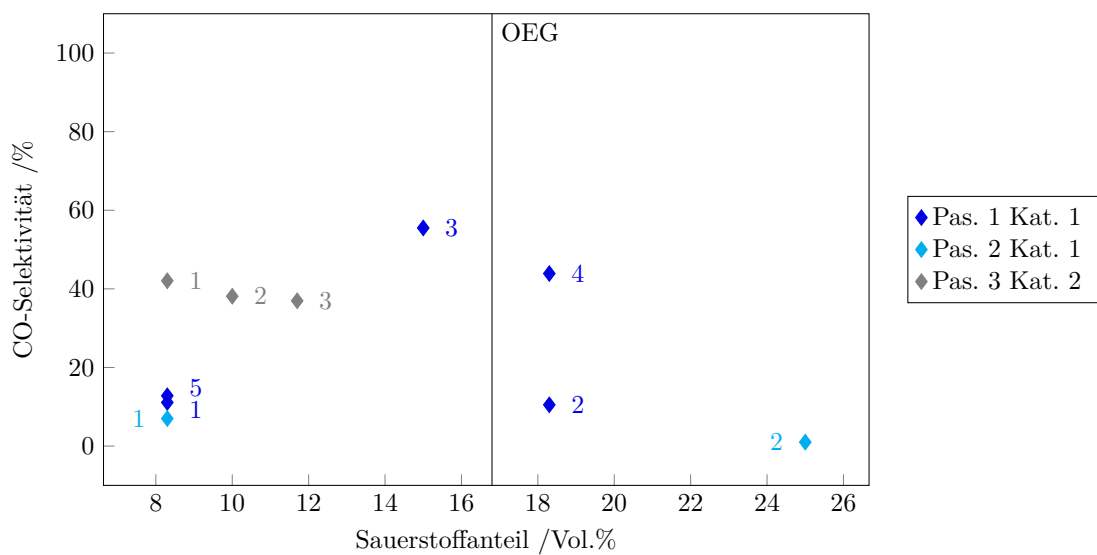


Abbildung 5.35: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang für die Passivierungsschicht 3 und Katalysator 2 im Vergleich zu den Passivierungsschichten 1 und 2: Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid.

$T_{RM} = 460\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{N_2} = y_{O_2}$.

dafür ist der gleichbleibende Umsatzgrad an Methan, der allein von den Katalysatoreigenschaften abhängt, wie bereits in Abschnitt 5.2 diskutiert wurde. Die Messwerte lassen darauf schließen, dass die Passivierungsschicht 3 nochmals effektiver geworden ist und somit ein höherer Passivierungsgrad erreicht wurde, der die Totaloxidation an der Reaktoroberfläche noch weiter reduziert. Dies könnte dadurch zustande gekommen sein, dass Reste der Passivierungsschichten 1 und 2 auf der Reaktoroberfläche verblieben sind und die neue Natriumsilikat-Schicht (Passivierungsschicht 3) verstärken.

5.5.4 Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm

Alle Messreihen zeigen trotz unterschiedlicher Güte der Passivierungsschichten einen gemeinsamen, klaren Trend im Zusammenhang mit der steigenden Sauerstoffkonzentration: die Steigerung des Umsatzgrades an Methan und die Begünstigung der Totaloxidation. Dies wird nochmals deutlich in der Darstellung aller Messwerte in einem Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm (Abbildung 5.36) zusammen mit der Grenzkurve der Forschung aus Abbildung 2.7.

Auch hier ist das typische Verhalten eines Reaktionssystems mit unerwünschter Folgereaktion zu erkennen, wie bereits in der Ergebnisübersicht der Literatur in Abbildung 2.7.

5.5.5 Variation der Verweilzeit

Abschließend wurde für ein besseres Verständnis des Reaktionssystems der Umsatzgrad an Methan durch unterschiedliche Verweilzeiten im Reaktor variiert (anstelle durch unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen). Da bei den bisherigen Versuchen nur relativ geringe Umsatzgrade beobachtet wurden, wäre die Betrachtung des Reaktionsverhaltens bei höheren Umsatzgraden interessant. Die dafür notwendigen,

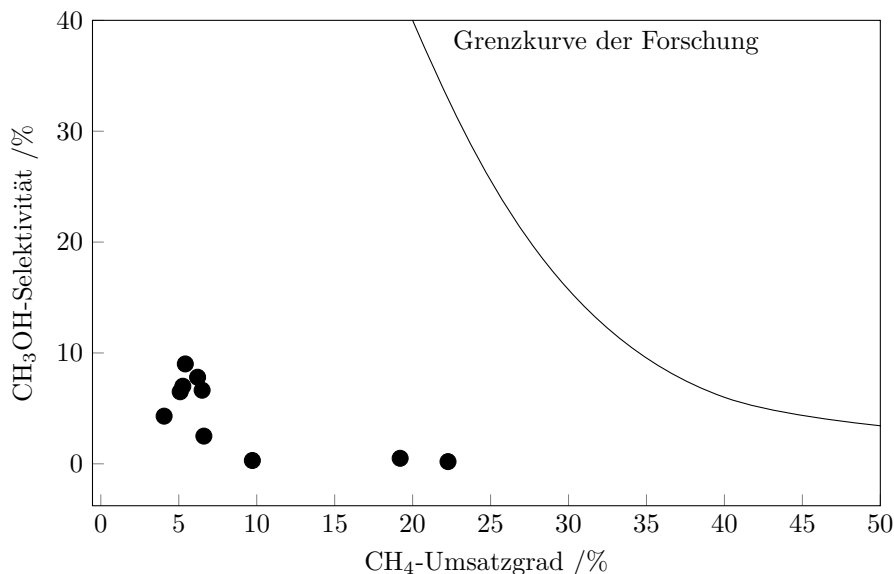


Abbildung 5.36: Messpunktübersicht als Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm.

größeren Verweilzeiten waren allerdings aus technischen Gründen nicht möglich, weshalb in den Versuchen nur kleinere Verweilzeiten eingestellt wurden (bisher $\tau = 100$ ms). Die Verweilzeit-Variation wurde für den Versuchspunkt 1 (Tabelle 4.7) durchgeführt.

Der Verlauf des Umsatzgrades ist in Abbildung 5.37 eingetragen und steigt erwartungsgemäß mit zunehmender Verweilzeit τ an. Jedoch sinkt die Selektivität zu Methanol nicht wie bei der Variation der Sauerstoffkonzentration mit steigendem Umsatzgrad, sondern steigt mit diesem an.

Entsprechend diesem unerwarteten Verhalten der Selektivität von Methanol zeigt sich nun auch ein anderer Trend im Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm in Abbildung 5.38. Durch die Verweilzeit-Variation konnte die Steigerung der Methanol-Selektivität bei steigendem Umsatzgrad beobachtet werden.

Bereits in Abschnitt 5.4.1 wurde bemerkt, dass bei der Oxidation von Methan zwei Reaktionswege konkurrieren^[108]: die direkte Totaloxidation und die sequentielle Oxidation über diverse Zwischenprodukte wie Methanol und Kohlenstoffmonoxid zu

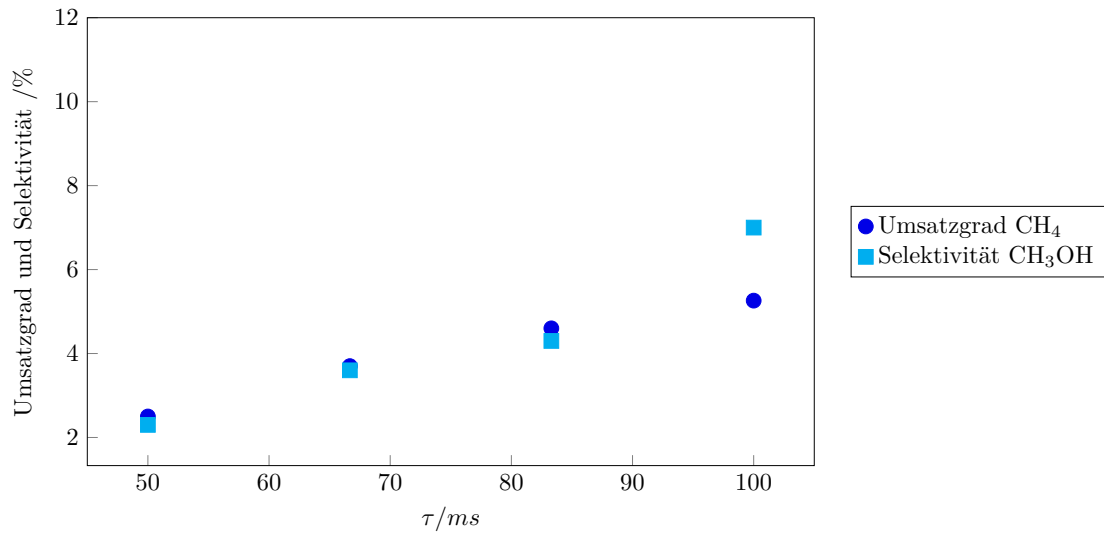


Abbildung 5.37: Variation der Verweilzeit: Umsatz von Methan und Selektivität zu Methanol.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

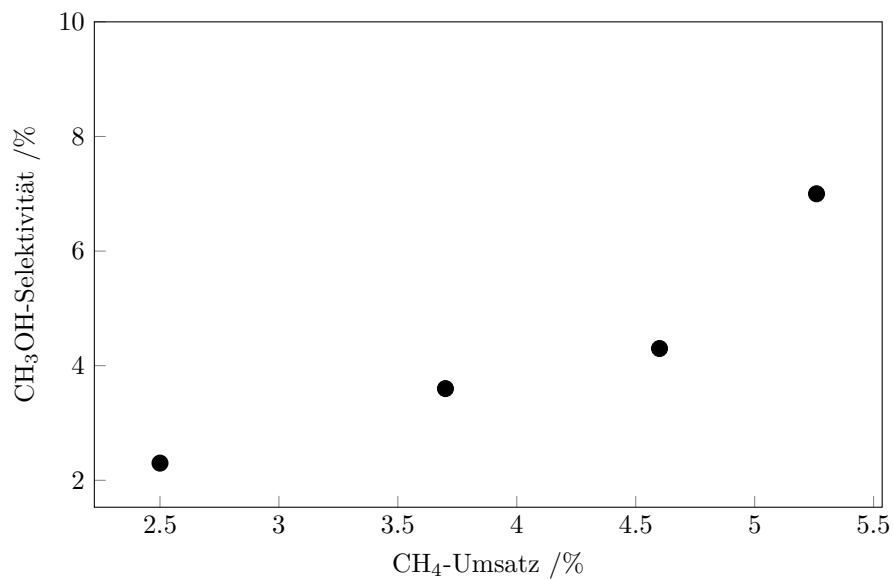


Abbildung 5.38: Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm für die Verweilzeitvariation.

Reaktion bei zunehmendem Umsatzgrad stärker als die erwünschte Reaktion. Bei einer Kombination beider Reaktionswege überlagern sich diese beiden gegenläufigen Verläufe der Selektivität (Beispielrechnung eines vereinfachten Reaktionssystems in Anhang D).

Eine derartige Konstellation könnte bei der Oxidation von Methan gegeben sein. Das erwünschte Produkt Methanol wird nach der Bildung aus Methan in einer Folgereaktion (der sich weitere Folgereaktionen anschließen, sequentielle Oxidation) weiteroxidiert und in einer Parallelreaktion reagiert das Edukt Methan zu Kohlenstoffdioxid (direkte Totaloxidation). Anhand der Reaktionsgleichungen ist anzunehmen, dass die Reaktionsordnung der direkten Totaloxidation höher als die der Bildungsreaktion von Methanol ist.

Aus dem beobachteten Verlauf im Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm (siehe Abbildung 5.38) folgt damit, dass in diesem Fall die Selektivitätsminderung durch die Folgereaktion von der Selektivitätssteigerung mit zunehmendem Umsatzgrad durch die langsamer werdende Parallelreaktion übertroffen wird. Bei den Beobachtungen in den vorangegangenen Abschnitten wird hingegen die direkte Totaloxidation durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration stärker begünstigt, weshalb hier eine Abnahme der Selektivität mit zunehmenden Umsatzgrad beobachtet wurde.

Generell sollte hier bemerkt werden, dass der Anteil der direkten Totaloxidation in den durchgeführten Versuchen sehr hoch ist und dadurch nur eine begrenzte Selektivität zum erwünschten Produkt Methanol erreicht wird. In weiteren Untersuchungen sollte daher zunächst an der Reduzierung der direkten Totaloxidation gearbeitet werden, bevor der Einfluss der Folgereaktion weiter betrachtet wird.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Selektivoxidation von Methan zu Methanol in einem mikrostrukturierten Spaltreaktor untersucht. Das Ziel der Untersuchung war es, die Veränderung des reaktionstechnischen Verhaltens zu betrachten, die aus der Verschiebung der Anfangskonzentrationen in den Explosionsbereich folgt.

Für die Reaktion wurde ein spezieller Versuchsstand konzipiert und aufgebaut, der es ermöglichte die Versuche trotz erhöhtem Gefahrenpotenzial sicher und unfallfrei durchzuführen. Ein wesentlicher Teil des Aufbaus war ein mikrostrukturierter Reaktor, der speziell für die Reaktionsbedingungen an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung entwickelt und gefertigt wurde.

Zunächst wurde jedoch beobachtet, dass die Reaktoroberfläche eine Blindaktivität aufweist und das Zielprodukt Methanol umsetzt. Unter sauerstofffreien Bedingungen erfolgt dabei die Spaltung von Methanol, wohingegen bei Anwesenheit von Sauerstoff die Totaloxidation bevorzugt ist. Um die Blindaktivität der Reaktoroberfläche zu verringern und belastbare Messergebnisse für die Reaktion zu erhalten, wurden zwei Passivierungsmethoden angewandt und deren Tauglichkeit getestet. Dabei zeigte sich eine Natriumsilikat-Schicht überlegen gegenüber einer flammenpyrolytisch aufgetragenen Siliziumdioxid-Schicht.

Die Auswirkungen eines eventuell auftretenden Hotspots wurde mit Hilfe einer mathematischen Abschätzung betrachtet. Die errechneten Temperaturdifferenzen stellten sich aber als so gering heraus, sodass eine Beeinflussung der Reaktion durch

einen Hotspot als vernachlässigbar betrachtet wird.

In Zusammenhang mit dem ausgewählten $\text{MoO}_x/\text{La-Co-O}$ -Katalysator wurden in der Literatur von einer hohen Methanol-Selektivität berichtet^[69], die in den eigenen Versuchen jedoch nicht reproduziert werden konnte. Daher wurde einer Variation der Beladung mit Molybdän und auch zweier Synthese-Parameter - die verwendete Konzentration an Zitronensäure und die Kalzinierungstemperatur - des Trägers La-Co-O vorgenommen und den jeweiligen Einfluss auf das katalytische Verhalten betrachtet.

Die veränderten Bedingungen der Trägersynthese führten jeweils zur Entstehung weiterer kristalliner Phasen, wie in den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen deutlich wurde. Im Falle der unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen konnten damit Rückschlüsse auf die Bildung der aktiven Zentren gezogen werden, wohingegen die Strukturänderungen infolge der Variation der eingesetzten Zitronensäure keinen Einfluss auf das katalytische Verhalten zeigte.

Bei der Variation der Molybdän-Beladung führte eine Beladung von 3 Ma.% zu der höchsten Ausbeute an Methanol, wohingegen in der Literatur mit einer Beladung von 7 Ma.% Molybdän das Optimum beobachtet wurde. Die Selektivität in der Literatur konnte aber nicht reproduziert werden.

Dennoch wurde die Verschiebung der Anfangskonzentrationen in den Explosionsbereich vorgenommen. Dabei wurde zunächst das Absinken der Methanol-Selektivität mit steigender Sauerstoffkonzentration beobachtet. Während dem Anfahren eines neuen Versuchspunktes stieg zudem der Umsatzgrad von Methan und die Selektivität von C_{2-3} Produkten sprunghaft an. Wie sich in weiteren Versuchen zeigte, war dafür die unzureichende Stabilität der verwendeten Passivierungsschicht verantwortlich, die allem Anschein nach zur Ausbildung von sauerstofffreien Zonen an der Reaktoroberfläche führte in denen es zur nicht-oxidativen Kupplung von Methan

kam.

Weitere Versuche bestätigen die Abnahme der Methanol-Selektivität mit steigender Sauerstoffkonzentration. Dabei folgte die Selektivität von Kohlenstoffmonoxid demselben Trend. Im Gegensatz dazu stiegen die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid und der Umsatzgrad an Methan mit steigender Sauerstoffkonzentration. Die Punkte im Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm zeigen daher den typischen Verlauf von Reaktionssystemen mit unerwünschter Folgereaktion.

Bei einer abschließenden Variation der Verweilzeit im Reaktor wurde hingegen eine Zunahme der Methanol-Selektivität bei steigendem Umsatzgrad von Methan beobachtet. Im Vergleich zu den bisherigen Messungen zeigt sich damit ein vollkommen gegensätzliches Verhalten. Es kann aber durch die Überlagerung zweier unterschiedlicher Reaktionsrouten – der direkten Totaloxidation und der sequentiellen Oxidation über verschiedene Zwischenprodukte – erklärt werden.

Zusammenfassend zeigten die Versuche, dass für eine hohe Methanol-Selektivität fette Methan/Sauerstoff-Gemische notwendig sind. Eine Reaktionsführung im Explosionsbereich ist daher aus reaktionstechnischer Sicht nicht vorteilhaft.

Literaturverzeichnis

- [1] GUO, Z.; LIU, B.; ZHANG, Q.; DENG, W.; WANG, Y.; YANG, Y.: Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry, *Chemical Society Reviews*, **2014**, *43*, 3480, DOI: 10.1039/c3cs60282f.
- [2] MARKOWZ, G.; SCHIRRMEISTER, S.; ALBRECHT, J.; BECKER, F.; SCHÜTTE, R.; CASPARY, K. J.; KLEMM, E.: Microstructured Reactors for Heterogeneously Catalyzed Gas-Phase Reactions on an Industrial Scale, *Chemical Engineering & Technology*, **2005**, *28*, 459-464, DOI: 10.1002/ceat.200407146.
- [3] KLEMM, E.; DÖRING, H.; GEISSELMANN, A.; SCHIRRMEISTER, S.: Mikrostruktureaktoren für die heterogene Katalyse, *Chemie Ingenieur Technik*, **2007**, *79*, 697-706, DOI: 10.1002/cite.200700052.
- [4] HESSEL, V.; CORTESE, B.; CROON, M. H. J. M.: Novel process windows - Concept, proposition and evaluation methodology, and intensified superheated processing, *Chemical Engineering Science*, **2011**, *66*, 1426-1448, DOI: 10.1016/j.ces.2010.08.018.
- [5] VESER, G.: Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor, *Chemical Engineering Science*, **2001**, *56*, 1265-1273, DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00348-1.
- [6] KESTENBAUM, H.; OLIVEIRA, A. L.; SCHMIDT, W.; SCHÜTH, F.; EHRFELD, W.; GEBAUER, K.; LÖWE, H.; RICHTER, T.; LEBIEDZ, D.; UNTIEDT, I.; ZÜCHNER, H.: Silver-Catalyzed Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide in a Microreaction System, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, *41*, 710-719, DOI: 10.1021/ie010306u.
- [7] KURSAWE, A.; HÖNICKE, D.: Comparison of Ag/Al— and Ag/ α -Al₂O₃ Catalytic Surfaces for the Partial Oxidation of Ethene in MicroChannel Reactors, in: MATLOSZ, M. (Hrsg.); EHRFELD, W. (Hrsg.); BASELT, J. P. (Hrsg.): *Microreaction Technology* Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, **2001** ISBN 978-3-642-56763-6, 240-251.
- [8] LANGE, T.; NEHER, F.; KLEMM, E.; HEINRICH, S.; BALCAZAR, E.; LIEBNER, C.; HIERONYMUS, H.: Heterogeneous Catalysis Meets Micro Reactors: Partial Oxidations in the Explosion Regime, *DGMK Tagungsbericht*, **2014**, *2014-3*, 97-105.

-
- [9] CARSCH, K. M.; CUNDARI, T. R.: DFT modeling of a methane-to-methanol catalytic cycle via Group 6 organometallics: The role of metal in determining the mode of C-H activation, *Computational and Theoretical Chemistry*, **2012**, *980*, 133-137, DOI: 10.1016/j.comptc.2011.11.039.
- [10] DITTMAYER, R.; WINNACKER, K.; KÜCHLER, L.: *Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Neue Technologien*, Wiley-VCH, **2004**, (Chemische Technik), <https://books.google.de/books?id=bkovQwAACAAJ>, ISBN 978-3-527-31032-6.
- [11] SCHOMBURG, W. K.: *Introduction to Microsystem Design*, 2nd ed. 2015 Berlin, Heidelberg : Springer, **2015**, (RWTHedition : SpringerLink : Bücher) XXIV, 374 p. 380 illus., ISBN 978-366-24702-3-7.
- [12] MIYAKE, R.; LAMMERINK, T. S. J.; ELWENSPOEK, M.; FLUITMAN, J. H. J.: Micro mixer with fast diffusion, in: *Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, **1993**, 248-253.
- [13] EMIG, G.; KLEMM, E.: *Chemische Reaktionstechnik*, 6. Aufl. 2017 Berlin, Heidelberg : Springer Vieweg, **2017**, (Springer-Lehrbuch) XI, 600 Seiten 201 Abb, <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=10.1007/978-3-662-49268-0>, ISBN 978-3-662-49268-0.
- [14] BEHR, A.; AGAR, D. W.; JÖRISSEN, J.; BEHR, A. (Hrsg.); AGAR, D. W. (Hrsg.); JÖRISSEN, J. (Hrsg.); VORHOLT, A. J. (Hrsg.): *Einführung in die Technische Chemie*, 2. Aufl. 2016 Berlin, Heidelberg : Springer Spektrum, **2016**, (SpringerLink : Bücher) XII, 316 Seiten 220 Abb., 156 Abb., ISBN 978-3-662-52856-3.
- [15] BAERNS, M.; BEHR, A.; BREHM, A.; GMEHLING, J.; HINRICHSSEN, K.-O.; HOFMAN, H.; ONKEN, U.; PALKOVITS, R.; RENKEN, A.: *Technische Chemie*, 2., erw. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, **2013** XXVI, 736 Seiten, ISBN 978-3-527-33072-0.
- [16] *Kapitel 10.8* KIWI-MINSKER, L.; RENKEN, A.: *Microstructured Reactors*, American Cancer Society, **2008** ISBN 9783527610044, 2248-2264.
- [17] ALM, B.: *Keramische Massen für den Niederdruckspritzguss zur Herstellung von Komponenten für die Mikroverfahrenstechnik*, Als Ms. gedr. Karlsruhe : Forschungszentrum Karlsruhe, **2004**, (Wissenschaftliche Berichte / Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, FZKA ; 7061) 174, XII Seiten.
- [18] TASTAN, m.; ZIEGENBALG, D.: Getting the Most out of Solar Irradiation: Efficient Use of Polychromatic Light for Water Splitting, *Chemistry - A European Journal*, **2016**, *22*, 18824-18832, DOI: 10.1002/chem.201602709.

-
- [19] JÄHNISCH, K.; HESSEL, V.; LÖWE, H.; BAERNS, M.: Chemistry in Microstructured Reactors, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 406-446, DOI: 10.1002/anie.200300577.
- [20] KIWI-MINSKER, L.; RENKEN, A.: Microstructured reactors for catalytic reactions, *Catalysis Today*, **2005**, *110*, 2-14, DOI: 10.1016/j.cattod.2005.09.011.
- [21] MALE, P. van; CROON, M. H. J. M.; TIGGELAAR, R. M.; BERG, A. van d.; SCHOUTEN, J. C.: Heat and mass transfer in a square microchannel with asymmetric heating, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **2004**, *47*, 87-99, DOI: 10.1016/S0017-9310(03)00401-0.
- [22] REBROV, E. V.; CROON, M. H. J. M.; SCHOUTEN, J. C.: Design of a microstructured reactor with integrated heat-exchanger for optimum performance of a highly exothermic reaction, *Catalysis Today*, **2001**, *69*, 183-192, DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00368-6.
- [23] BSCHORER, S.; BÖSWIRTH, L. (Hrsg.); BUCK, T. (Hrsg.): *Technische Strömungslehre: Lehr- und Übungsbuch*, 11., überarbeitete und erweiterte Auflage Wiesbaden : Springer Vieweg, **2018**, (Lehrbuch) XVI, 428 Seiten, http://deposit.dnb.de/cgi-bin/dokserv?id=badae9744281462baa2d6193c73708ba&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm, ISBN 978-3-658-20036-7.
- [24] GRAVESEN, P.; BRANEBJERG, J.; JENSEN, O. S.: Microfluidics-a review, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **1993**, *3*, 168, DOI: 10.1088/0960-1317/3/4/002.
- [25] STRUEMPEL, M.; ONDRUSCHKA, B.; DAUTE, R.; STARK, A.: Making diazomethane accessible for R&D and industry: generation and direct conversion in a continuous micro-reactor set-up, *Green Chemistry*, **2008**, *10*, 41-43, DOI: 10.1039/B710554A.
- [26] TAGHAVI-MOGHADAM, S.; KLEEMANN, A.; GOLBIG, G.: Microreaction Technology as a Novel Approach to Drug Design, Process Development and Reliability, *Organic Process Research and Development*, **2001**, *5*, 652-658, DOI: 10.1021/op010066u.
- [27] JÄHNISCH, K.; BAERNS, M.; HESSEL, V.; EHRFELD, W.; HAVERKAMP, V.; LÖWE, H.; WILLE, C.; GUBER, A.: Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2000**, *105*, 117-128, DOI: 10.1016/S0022-1139(00)00300-6.
- [28] COMMENGE, J.-M.; FALK, L.; CORRIOU, J.-P.; MATLOSZ, M.: Analysis of Microstructured Reactor Characteristics for Process Miniaturization and Intensification, *Chemical Engineering & Technology*, **2005**, *28*, 446-458, DOI: 10.1002/ceat.200500017.
-

-
- [29] SEMENOFF, N.: Kinetics of Chain Reactions., *Chemical Reviews*, **1929**, *6*, 347-379, DOI: 10.1021/cr60023a003.
- [30] SEMENOFF, N.: *Chemical kinetics and chain reactions*, Oxford : Clarendon Press, **1935** XII, 480 Seiten.
- [31] BALCAZAR, E.: *Explosionsbereiche von Brenngasen in Gemischen aus Sauerstoff und Stickstoff bei nicht-atmosphärischen Bedingungen*, Freie Universität Berlin, Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung Berlin, Masterarbeit, **2013**.
- [32] *DIN EN 1839:2017-04: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen und Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe ; Deutsche Fassung EN 1839:2017*, **2017**..
- [33] *DIN EN 13237:2013-01, Explosionsgefährdete Bereiche - Begriffe für Geräte und Schutzsysteme zur Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen; Deutsche Fassung EN 13237:2012*, ..
- [34] *DIN EN 14522:2005, Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen*;; **2005**..
- [35] *DIN EN 60079-20-1, Explosionsfähige Atmosphären - Teil 20-1: Stoffliche Eigenschaften zur Klassifizierung von Gasen und Dämpfen - Prüfmethode und Daten*, **2010**..
- [36] PORTZ, H.: *Brand- und Explosionsschutz von A-Z*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2015**, https://www.ebook.de/de/product/23725881/henry_portz_brand_und_explosionsschutz_von_a_z.html, ISBN 978-3-322-80197-5.
- [37] FREYTAG, H. H.: *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, **1965** 664.
- [38] NABERT, K.; SCHÖN, G.; REDEKER, T.; NABERT, K. V. (Hrsg.); SCHÖN, G. V. (Hrsg.); REDEKER, T. (Hrsg.): *Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe*. Bd. Nachtr. 6 [zur 2. Aufl. 1963], Braunschweig : Dt. Eichverlag, **1990** 86, ISBN 3-8064-9936-5.
- [39] HIRSCH, W.; BRANDES, E.: *Sicherheitstechnische Kenngrößen bei nichtatmosphärischen Bedingungen - Gase und Dämpfe*, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, **2014**.
- [40] STEEN, H.; EBERHARD, B.: *Handbuch des Explosionsschutzes*, Weinheim ; New York [u.a.] : Wiley-VCH, **2000** XXII, 760 Seiten, ISBN 3-527-29848-7.
- [41] JANICKE, M. T.; KESTENBAUM, H.; HAGENDORF, U.; SCHÜTH, F.; FICHTNER, M.; SCHUBERT, K.: The Controlled Oxidation of Hydrogen from an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/Heat Exchanger and Pt/Al₂O₃ Catalyst, *Journal of Catalysis*, **2000**, *191*, 282-293, DOI: 10.1006/jcat.2000.2819.

-
- [42] BALCAZAR, E.: *Sicherheitstechnische Untersuchungen von Hotspots als potentielle Zündquelle in Mikroreaktoren*, Universität Stuttgart, Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung Berlin, Dissertation, **2018** DOI: 10.18419/opus-9663.
- [43] LANGE, T.; HEINRICH, S.; LIEBNER, C.; HIERONYMUS, H.; KLEMM, E.: Reaction engineering investigations of the heterogeneously catalyzed partial oxidation of o-xylene in the explosion regime using a microfixed bed reactor, *Chemical Engineering Science*, **2012**, *69*, 440-448, DOI: 10.1016/j.ces.2011.10.072.
- [44] SRINIVASAN, R.; HSING, I.-M.; BERGER, P. E.; JENSEN, K. F.; FIREBAUGH, S. L.; SCHMIDT, M. A.; HAROLD, M. P.; LEROU, J. J.; RYLEY, J. F.: Micro-machined reactors for catalytic partial oxidation reactions, *AIChE Journal*, **1997**, *43*, 3059-3069, DOI: 10.1002/aic.690431117.
- [45] MILLS, P. L.; QUIRAM, D. J.; RYLEY, J. F.: Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions-A perspective on recent developments and emerging technologies, *Chemical Engineering Science*, **2007**, *62*, 6992-7010, DOI: 10.1016/j.ces.2007.09.021.
- [46] HEINRICH, S.; EDELING, F.; LIEBNER, C.; HIERONYMUS, H.; LANGE, T.; KLEMM, E.: Catalyst as ignition source of an explosion inside a microreactor, *Chemical Engineering Science*, **2012**, *84*, 540-543, DOI: 10.1016/j.ces.2012.08.049.
- [47] LIEBNER, C.; FISCHER, J.; HEINRICH, S.; LANGE, T.; HIERONYMUS, H.; KLEMM, E.: Are micro reactors inherently safe? An investigation of gas phase explosion propagation limits on ethene mixtures, *Process Safety and Environmental Protection*, **2012**, *90*, 77-82, DOI: 10.1016/j.psep.2011.08.006.
- [48] LIEBNER, C.; HIERONYMUS, H.; HEINRICH, S.; EDELING, F.; LANGE, T.; KLEMM, E.: Explosion initiation, propagation and suppression inside a microstructured reactor, *PTB-Mitteilungen*, **2013**, *123*, 43-49.
- [49] BALCAZAR, E.; NEHER, F.; LIEBNER, C.; HIERONYMUS, H.; KLEMM, E.: Determination of Ignition Temperature in Micro Reactors, *Chemical Engineering Transactions*, **2016**, DOI: 10.3303/CET1648092.
- [50] BLECK, W.: *Handbuch Stahl*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2017** 421-491, https://www.ebook.de/de/product/30446815/handbuch_stahl.html, ISBN 978-3-446-44962-6.
- [51] *Kapitel 2.3.4* LANDAU, M. V.: *Sol-Gel Process*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008** ISBN 978-3-527-31241-2, 119-160.

-
- [52] ZHANG, Q.; HE, D.; LI, J.; XU, B.; LIANG, Y.; ZHU, Q.: Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, *224*, 201-207, DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00820-1.
- [53] POLYTEC PT GMBH POLYMERE TECHNOLOGIEN: *Oberflächenvorbehandlung durch Silikatisierung der Oberfläche*, <https://www.polytec-pt.com/de/produkte/oberflaechenvorbehandlung/> Version: **2018**.
- [54] METROKE, T. L.; PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T.: Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials - a review, *Progress in Organic Coatings*, **2001**, *41*, 233-238, DOI: 10.1016/S0300-9440(01)00134-5.
- [55] PERDOMO, F. L.; DE LIMA-NETO, P.; AEGERTER, M. A.; AVACA, L. A.: Sol-Gel Deposition of ZrO₂ Films in Air and in Oxygen-Free Atmospheres for Chemical Protection of 304 Stainless Steel: A Comparative Corrosion Study, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1999**, *15*, 87-91, DOI: 10.1023/A:1008769231899.
- [56] MENNIG, M.; JONSCHKER, G.; SCHMIDT, H.: *Verfahren zum Versetzen einer metallischen Oberfläche mit einer glasartigen Schicht*, <http://www.google.de/patents/DE19714949A1?cl=de> Version: 10 **1998** DE Patent App. DE1,997,114,949.
- [57] BP P.L.C (Hrsg.): *BP Statistical Review of World Energy 2017*, Version: **2017** <https://www.bp.com/>.
- [58] FOUDA, S. A.: Rohöl aus dem Chemiebaukasten. Spektrum der Wissenschaft <https://www.spektrum.de/magazin/rohoel-aus-dem-chemiebaukasten/825351>, **1999**. 4 92.
- [59] PALKOVITS, R.; MALOTKI, C. von; BAUMGARTEN, M.; MÜLLEN, K.; BALTES, C.; ANTONIETTI, M.; KUHN, P.; WEBER, J.; THOMAS, A.; SCHÜTH, F.: Development of Molecular and Solid Catalysts for the Direct Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol, *ChemSusChem*, **2010**, *3*, 277-282, DOI: 10.1002/cssc.200900123.
- [60] WORLDBANK: *Global Gas Flaring Reduction Partnership (GGFR)*, <http://www.worldbank.org/en/programs/gasflaringreduction> Version: **2017**.
- [61] OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S.: *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, **2009**.
- [62] BONE, W. A.; WHEELER, R. V.: The slow oxidation of methane at low temperatures, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1902**, *81*, 535-549, DOI: 10.1039/CT9028100535.

- [63] BONE, W. A.; WHEELER, R. V.: The slow oxidation of methane at low temperatures. Part II, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1903**, *83*, 1074-1087, DOI: 10.1039/CT9038301074.
- [64] BONE, W. A.; ALLUM, R. E.: The Slow Combustion of Methane, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **1932**, *134*, 578-591 <http://www.jstor.org/stable/95878>.
- [65] RAVI, M.; RANOCCHIARI, M.; BOKHOVEN, J. A.: Die direkte katalytische Oxidation von Methan zu Methanol - eine kritische Beurteilung, *Angewandte Chemie*, **2017**, *129*, 16684–16704, DOI: 10.1002/ange.201702550.
- [66] CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W.: *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Third, completely revised and enlarged edition Weinheim : Wiley VCH Verlag GmbH, **2017** XVIII, 505 Seiten, https://www.ebook.de/de/product/26153128/i_chorkendorff_j_w_niemantsverdriet_concepts_of_modern_catalysis_and_kinetics.html, ISBN 978-3-527-33268-7.
- [67] BOŽOVIC, A.; FEIL, S.; KOYANAGI, G. K.; VIGGIANO, A. A.; ZHANG, X.; SCHLANGEN, M.; SCHWARZ, H.; BOHME, D. K.: Conversion of Methane to Methanol: Nickel, Palladium, and Platinum (d9) Cations as Catalysts for the Oxidation of Methane by Ozone at Room Temperature, *Chemistry - A European Journal*, **2010**, *16*, 11605-11610, DOI: 10.1002/chem.201000627.
- [68] ZHANG, Q.; DEHUA, H.; ZHU, Q.: Recent Progress in Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol, , **2003**, *12*, 81–89.
- [69] ZHANG, X.; HE, D.; ZHANG, Q.; XU, B.; ZHU, Q.: Comparative studies on direct conversion of methane to methanol/formaldehyde over La-Co-O and ZrO₂ supported molybdenum oxide catalysts, *Topics in Catalysis*, **2005**, *32*, 215–223, DOI: 10.1007/s11244-005-2894-5.
- [70] ZHANG, Q.; HE, D.; ZHU, Q.: Direct partial oxidation of methane to methanol: Reaction zones and role of catalyst location, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2008**, *17*, 24-28, DOI: 10.1016/S1003-9953(08)60021-3.
- [71] BENLOUNES, O.; MANSOURI, S.; RABIA, C.; HOCINE, S.: Direct oxidation of methane to oxygenates over heteropolyanions, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2008**, *17*, 309-312, DOI: 10.1016/S1003-9953(08)60070-5.
- [72] LIU, R.-S.; IWAMOTO, M.; LUNSFORD, J. H.: Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum oxide supported on silica, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1982**, *0*, 78-79, DOI: 10.1039/C39820000078.

-
- [73] LIU, H.-F.; LIU, R.-S.; LIEW K., Y.; JOHNSON, R. E.; LUNSFORD, J. H.: Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum oxide on silica, *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, *106*, 4117-4121, DOI: 10.1021/ja00327a009.
- [74] ANDERSON, J. R.; TSAI, P.: Methanol from oxidation of methane by nitrous oxide over FeZSM5 catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, *0*, 1435-1436, DOI: 10.1039/C39870001435.
- [75] CHOI, W.-J.; PARK, J.-Y.; KIM, M.-S.; PARK, H.-S.; HAHM, H.-S.: Catalytic Partial Oxidation of Methane to Methanol, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2001**, *7*, 187-192.
- [76] TAYLOR, S. H.; HARGREAVES, J. S. J.; HUTCHINGS, G. J.; JOYNER, R. W.; LEMBACHER, C. W.: The partial oxidation of methane to methanol: An approach to catalyst design, *Catalysis Today*, **1998**, *42*, 217-224, DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00095-9.
- [77] PERIANA, R. A.; TAUBE, D. J.; GAMBLE, S.; TAUBE, H.; SATOH, T.; FUJII, H.: Platinum Catalysts for the High-Yield Oxidation of Methane to a Methanol Derivative, *Science*, **1998**, *280*, 560-564, DOI: 10.1126/science.280.5363.560.
- [78] PERIANA, R. A.; TAUBE, D. J.; EVITT, E. R.; LÖFFLER, D. G.; WENTRCEK, P. R.; VOSS, G.; MASUDA, T.: A Mercury-Catalyzed, High-Yield System for the Oxidation of Methane to Methanol, *Science*, **1993**, *259*, 340-343, DOI: 10.1126/science.259.5093.340.
- [79] RAJA, R.; RATNASAMY, P.: Direct conversion of methane to methanol, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *158*, L7-L15, DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00105-1.
- [80] LI, F.; YUAN, G.: Low temperature catalytic conversion of methane to methanol by barium sulfate nanotubes supporting sulfates: Pt(SO₄)₂, HgSO₄, Ce(SO₄)₂ and Pb(SO₄)₂, *Chem Commun*, **2005**, *0*, 2238-2240, DOI: 10.1039/B500147A.
- [81] LI, F.; YUAN, G.: Preparation of mesostructured barium sulfate and its application in methane activation, *Journal of Catalysis*, **2006**, *239*, 282-289, DOI: 10.1016/j.jcat.2006.01.029.
- [82] HASHIGUCHI, B. G.; BISCHOF, S. M.; KONNICK, M. M.; PERIANA, R. A.: Designing Catalysts for Functionalization of Unactivated C-H Bonds Based on the CH Activation Reaction, *Accounts of Chemical Research*, **2012**, *45*, 885-898, DOI: 10.1021/ar200250r.

- [83] HAMMOND, C.; DIMITRATOS, N.; JENKINS, R. L.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; KONDRAT, S. A.; RAHIM, M. Hasbi a.; FORDE, M. M.; THETFORD, A.; TAYLOR, S. H.; HAGEN, H.; STANGLAND, E. E.; KANG, J. H.; MOULIJN, J. M.; WILLOCK, D. J.; HUTCHINGS, G. J.: Elucidation and Evolution of the Active Component within Cu/Fe/ZSM-5 for Catalytic Methane Oxidation: From Synthesis to Catalysis, *ACS Catalysis*, **2013**, *3*, 689-699, DOI: 10.1021/cs3007999.
- [84] HAMMOND, C.; FORDE, M. M.; AB RAHIM, M. H.; THETFORD, A.; HE, Q.; JENKINS, R. L.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; DUMMER, N. F.; MURPHY, D. M.; CARLEY, A. F.; TAYLOR, S. H.; WILLOCK, D. J.; STANGLAND, E. E.; KANG, J.; HAGEN, H.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J.: Direct Catalytic Conversion of Methane to Methanol in an Aqueous Medium by using Copper-Promoted Fe-ZSM-5, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 5129–5133, DOI: 10.1002/anie.201108706.
- [85] XU, J.; ARMSTRONG, R. D.; SHAW, G.; DUMMER, N. F.; FREAKLEY, S. J.; TAYLOR, S. H.; HUTCHINGS, G. J.: Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor, *Catalysis Today*, **2015**, *270*, 93-100, DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.011.
- [86] EDWARDS, J. H.; FOSTER, N. R.: The potential for methanol production from natural gas by direct catalytic partial oxidation, *Fuel Science and Technology International*, **1986**, *4*, 365-390, DOI: 10.1080/08843758608915816.
- [87] HOPP, V.: *Grundlagen der chemischen Technologie: für Studium und Berufsbildung*, 4., vollst. überarb. und erw. Aufl. Weinheim [u.a.] : Wiley-VCH, **2001** XIV, 771 Seiten, <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz087805758cov.htm>, ISBN 3-527-29998-X.
- [88] GESSER, H. D.; HUNTER, N. R.; PRAKASH, C. B.: The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation, *Chemical Reviews*, **1985**, *85*, 235-244, DOI: 10.1021/cr00068a001.
- [89] RYTZ, D. W.; BAIKER, A.: Partial oxidation of methane to methanol in a flow reactor at elevated pressure, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1991**, *30*, 2287-2292, DOI: 10.1021/ie00058a007.
- [90] HUNTER, N. R.; GESSER, H. D.; MORTON, L. A.; YARLAGADDA, P. S.; FUNG, D. P. C.: Methanol formation at high pressure by the catalyzed oxidation of natural gas and by the sensitized oxidation of methane, *Applied Catalysis*, **1990**, *57*, 45-54, DOI: 10.1016/S0166-9834(00)80722-8.
- [91] THOMAS, D. J.; WILLI, R.; BAIKER, A.: Partial oxidation of methane: the role of surface reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1992**, *31*, 2272-2278, DOI: 10.1021/ie00010a003.

-
- [92] CHUN, J. W.; ANTHONY, R. G.: Catalytic oxidations of methane to methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1993**, *32*, 259-263, DOI: 10.1021/ie00014a003.
- [93] CHUN, J. W.; ANTHONY, R. G.: Free-radical kinetic model for homogeneous oxidation of methane to methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1993**, *32*, 796-799, DOI: 10.1021/ie00017a005.
- [94] NEWITT, D. M.; GARDNER, J. B.: The Initial Formation of Alcohols during the Slow Combustion of Methane and Ethane at Atmospheric Pressure, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1936**, *154*, 329-335, DOI: 10.1098/rspa.1936.0053.
- [95] LUCKETT, G. A.; MILE, B.: The formation of methanol during the gas-phase oxidation of methane, *Combustion and Flame*, **1976**, *26*, 299-302, DOI: 10.1016/0010-2180(76)90083-3.
- [96] ARUTYUNOV, V.: *Direct methane to methanol: foundations and prospects of the process*, Waltham, Mass.; Heidelberg [u.a.] : Elsevier, **2014** IX, 309 S., ISBN 978-0-444-63253-1.
- [97] BALDWIN, T. R.; BURCH, R.; SQUIRE, G. D.; TSANG, S. C.: Influence of homogeneous gas phase reactions in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde in the presence of oxide catalysts, *Applied Catalysis*, **1991**, *74*, 137-152, DOI: 10.1016/0166-9834(91)90014-y.
- [98] IRUSTA, S.; LOMBARDO, E. A.; MIRO, E. E.: Effects of NO and solids on the oxidation of methane to formaldehyde, *Catalysis Letters*, **1994**, *29*, 339-348, DOI: 10.1007/BF00807113.
- [99] LYONS, J. E.; JR., P. E. E.; DURANTE, V. A.: Active Iron Oxo Centers for the Selective Catalytic Oxidation of Alkanes, GRASSELLI, R. (Hrsg.); SLEIGHT, A. (Hrsg.): *Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis* Bd. 67 Elsevier, **1991** DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61930-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61930-8) ISSN 0167-2991, 99 - 116.
- [100] BETTERIDGE, S.; CATLOW, C. R. A.; GAY, D. H.; GRIMES, R. W.; HARGREAVES, J. S. J.; HUTCHINGS, G. J.; JOYNER, R. W.; PANKHURST, Q. A.; TAYLOR, S. H.: Preparation, characterisation and activity of an iron/sodalite catalyst for the oxidation of methane to methanol, *Topics in Catalysis*, **1994**, *1*, 103-110, DOI: 10.1007/BF01379580.
- [101] SPENCER, N. D.; PEREIRA, C. J.: V₂O₅-SiO₂-catalyzed methane partial oxidation with molecular oxygen, *Journal of Catalysis*, **1989**, *116*, 399 - 406, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90106-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(89)90106-1).

-
- [102] KENNEDY, M.; SEXTON, A.; KARTHEUSER, B.; CODA, E. M. G.; McMONAGLE, J.; HODNETT, B.: Selective oxidation of methane to formaldehyde: comparison of the role of promoters in hydrocarbon rich and lean conditions, *Catalysis Today*, **1992**, *13*, 447–454, DOI: 10.1016/0920-5861(92)80170-r.
- [103] CHEN, S. Y.; WILLCOX, D.: Effect of vanadium oxide loading on the selective oxidation of methane over vanadium oxide (V_2O_5)/silica, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1993**, *32*, 584-587, DOI: 10.1021/ie00016a002.
- [104] SPENCER, N. D.; PEREIRA, C. J.: Partial oxidation of CH_4 to HCHO over a MoO_3 - SiO_2 catalyst: A kinetic study, *AIChE Journal*, **1987**, *33*, 1808–1812, DOI: 10.1002/aic.690331107.
- [105] SPENCER, N. D.: Partial oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen, *Journal of Catalysis*, **1988**, *109*, 187-197, DOI: 10.1016/0021-9517(88)90197-2.
- [106] BAÑARES, M. A.; FIERRO, J. L. G.: Selective oxidation of methane to formaldehyde on supported molybdate catalysts, *Catal. Lett.*, **1993**, *17*, 205–211, DOI: 10.1007/BF00766143.
- [107] SMITH, M.; OZKAN, U.: The Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde: Role of Different Crystal Planes of MoO_3 , *Journal of Catalysis*, **1993**, *141*, 124 - 139, DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1993.1124>.
- [108] BANARES, M. A.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.: Direct conversion of methane to C1 oxygenates over MoO_3 -USY zeolites, *Zeolites*, **1992**, *12*, 882-888, DOI: 10.1016/0144-2449(92)90151-E.
- [109] ANTINOLO, A.; CANIZARES, P.; CARRILLO-HERMOSILLA, F.; FERNANDEZ-BAEZA, J.; FUNEZ, F. J.; LUCAS, A. de; OTERO, A.; RODRIGUEZ, L.; VALVERDE, J. L.: A grafted methane partial oxidation catalyst from $MoO_2(acac)_2$ and HZSM-5 zeolite, *Applied Catalysis A: General*, **2000**, *193*, 139-146, DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00423-8.
- [110] FARALDOS, M.; BAÑARES, M. A.; ANDERSON, J. A.; HU, H.; WACHS, I. E.; FIERRO, J. L. G.: Comparison of Silica-Supported MoO_3 and V_2O_5 Catalysts in the Selective Partial Oxidation of Methane, *Journal of Catalysis*, **1996**, *160*, 214-221, DOI: 10.1006/jcat.1996.0140.
- [111] BANARES, M. A.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A.; FIERRO, J. L. G.: Mechanistic Aspects of The Selective Oxidation of Methane to C_1 -Oxygenates Over MoO_3/SiO_2 Catalysts in A Single Catalytic Step, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1993**, *75*, 1131 - 1144, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64439-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64439-0).
-

-
- [112] MARS, P.; KREVELEN, D. W.: Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chemical Engineering Science*, **1954**, *3*, 41-59, DOI: 10.1016/s0009-2509(54)80005-4.
- [113] HAN, Z.-s.; PAN, W.; PAN, W.-x.; LI, J.-I.; ZHU, Q.-m.; TIN, K.-c.; WONG, N.-b.: Preparation and effect of Mo-V-Cr-Bi-Si oxide catalysts on controlled oxidation of methane to methanol and formaldehyde, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **1998**, *15*, 496-499, DOI: 10.1007/BF02707098.
- [114] PEN, N.; SOUSSAN, L.; BELLEVILLE, M.-P.; SANCHEZ, J.; CHARMETTE, C.; PAOLUCCI-JEANJEAN, D.: An innovative membrane bioreactor for methane biohydroxylation, *Bioresource Technology*, **2014**, *174*, 42-52, DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.001.
- [115] BANERJEE, R.; PROSHLYAKOV, Y.; LIPSCOMB, J. D.; PROSHLYAKOV, D. A.: Structure of the key species in the enzymatic oxidation of methane to methanol, *Nature*, **2015**, *518*, 431-434, DOI: 10.1038/nature14160.
- [116] BAIK, M.-H.; NEWCOMB, M.; FRIESNER, R. A.; LIPPARD, S. J.: Mechanistic Studies on the Hydroxylation of Methane by Methane Monooxygenase, *Chemical Reviews*, **2003**, *103*, 2385-2420, DOI: 10.1021/cr950244f.
- [117] GROOETHAERT, M. H.; SMEETS, P. J.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A.; SCHOONHEYDT, R. A.: Selective Oxidation of Methane by the Bis(μ -oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 1394-1395, DOI: 10.1021/ja047158u.
- [118] VANELDEREN, P.; HADT, R. G.; SMEETS, P. J.; SOLOMON, E. I.; SCHOONHEYDT, R. A.; SELS, B. F.: Cu-ZSM-5: A biomimetic inorganic model for methane oxidation, *Journal of Catalysis*, **2011**, *284*, 157-164, DOI: 10.1016/j.jcat.2011.10.009.
- [119] PARK, D.; LEE, J.: Biological conversion of methane to methanol, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2013**, *30*, 977-987, DOI: 10.1007/s11814-013-0060-5.
- [120] ELLIOTT, S. J.; ZHU, M.; TSO, L.; NGUYEN, H.-H. T.; YIP, J. H.-K.; CHAN, S. I.: Regio- and Stereoselectivity of Particulate Methane Monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath), *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *119*, 9949-9955, DOI: 10.1021/ja971049g.
- [121] WOOD, B. R.; REIMER, J. A.; BELL, A. T.; JANICKE, M. T.; OTT, K. C.: Methanol formation on Fe/Al-MFI via the oxidation of methane by nitrous oxide, *Journal of Catalysis*, **2004**, *225*, 300-306, DOI: 10.1016/j.jcat.2004.04.010.

-
- [122] STAROKON, E. V.; PARFENOV, M. V.; PIRUTKO, L. V.; ABORNEV, S. I.; PANOV, G. I.: Room-Temperature Oxidation of Methane by alpha-Oxygen and Extraction of Products from the FeZSM-5 Surface, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 2155-2161, DOI: 10.1021/jp109906j.
- [123] STAROKON, E. V.; PARFENOV, M. V.; ARZUMANOV, S. S.; PIRUTKO, L. V.; STEPANOV, A. G.; PANOV, G. I.: Oxidation of methane to methanol on the surface of FeZSM-5 zeolite, *Journal of Catalysis*, **2013**, *300*, 47-54, DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.030.
- [124] SHEPPARD, T.; DALY, H.; GOGUET, A.; THOMPSON, J. M.: Improved Efficiency for Partial Oxidation of Methane by Controlled Copper Deposition on Surface-Modified ZSM-5, *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 562-570, DOI: 10.1002/cctc.201500980.
- [125] GRUNDNER, S.; MARKOVITS, M. A. C.; LI, G.; TROMP, M.; PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J. M.; JENTYS, A.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.; LERCHER, J. A.: Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol, *Nature Communications*, **2015**, *6*, DOI: 10.1038/ncomms8546.
- [126] ALAYON, E. M. C.; NACHTEGAAL, M.; BODI, A.; RANOCCHIARI, M.; BOKHOVEN, J. van: Bis(μ -oxo) versus mono(μ -oxo)dicopper cores in a zeolite for converting methane to methanol: an in situ XAS and DFT investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *17*, 7681-7693, DOI: 10.1039/C4CP03226H.
- [127] SHEPPARD, T.; HAMILL, C. D.; GOGUET, A.; ROONEY, D. W.; THOMPSON, J. M.: A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu-ZSM-5, *Chem Commun*, **2014**, *50*, 11053-11055, DOI: 10.1039/C4CC02832E.
- [128] BEZNIS, N. V.; WECKHUYSEN, B. M.; BITTER, J. H.: Cu-ZSM-5 Zeolites for the Formation of Methanol from Methane and Oxygen: Probing the Active Sites and Spectator Species, *Catalysis Letters*, **2010**, *138*, 14-22, DOI: 10.1007/s10562-010-0380-6.
- [129] BEZNIS, N. V.; WECKHUYSEN, B. M.; BITTER, J. H.: Partial Oxidation of Methane Over Co-ZSM-5: Tuning the Oxygenate Selectivity by Altering the Preparation Route, *Catalysis Letters*, **2010**, *136*, 52-56, DOI: 10.1007/s10562-009-0206-6.
- [130] KUNG, M.; LIN, S.-Y.; KUNG, H.: In situ Infrared Spectroscopic Study of CH₄ Oxidation Over Co-ZSM-5, *Topics in Catalysis*, **2012**, *55*, 108-115, DOI: 10.1007/s11244-012-9774-6.
-

-
- [131] KRISNANDI, Y. K.; PUTRA, B. A. P.; BAHTIAR, M.; ZAHARA; ABDULLAH, I.; HOWE, R. F.: Partial Oxidation of Methane to Methanol over Heterogeneous Catalyst Co/ZSM-5, *Procedia Chemistry*, **2015**, *14*, 508-515, DOI: 10.1016/j.proche.2015.03.068.
- [132] ALAYON, E. M.; NACHTEGAAL, M.; RANOCCHIARI, M.; BOKHOVEN, J. A.: Catalytic conversion of methane to methanol over Cu-mordenite, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 404-406, DOI: 10.1039/c1cc15840f.
- [133] SHTEINMAN, A. A.: Shilov alkane platinum chemistry: 45 years, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, *793*, 34-40, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.03.020.
- [134] SHILOV, A. E.: *Activation of saturated hydrocarbons by transition metal complexes*, Dordrecht [u.a.] : Reidel, **1984** X, 203 Seiten, ISBN 90-277-1628-5.
- [135] SHILOV, A. E.; SHUL'PIN, G. B.: Activation of C-H Bonds by Metal Complexes, *Chemical Reviews*, **1997**, *97*, 2879-2932, DOI: 10.1021/cr9411886.
- [136] GRETZ, E.; OLIVER, T. F.; SEN, A.: Carbon-hydrogen bond activation by electrophilic transition-metal compounds. Palladium(II)-mediated oxidation of arenes and alkanes including methane, *Journal of the American Chemical Society*, **1987**, *109*, 8109-8111, DOI: 10.1021/ja00260a040.
- [137] KAO, L. C.; HUTSON, A. C.; SEN, A.: Low-temperature, palladium(II)-catalyzed, solution-phase oxidation of methane to methanol derivative, *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, *113*, 700-701, DOI: 10.1021/ja00002a063.
- [138] MUEHLHOFER, M.; STRASSNER, T.; HERRMANN, W. A.: New Catalyst Systems for the Catalytic Conversion of Methane into Methanol, *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, *41*, 1745-1747, DOI: 10.1002/1521-3773(20020517).
- [139] TAYLOR, C. E.; ANDERSON, R. R.; NOCETI, R. P.: Activation of methane with organopalladium complexes, *Catalysis Today*, **1997**, *35*, 407-413, DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00213-1.
- [140] PALKOVITS, R.; ANTONIETTI, M.; KUHN, P.; THOMAS, A.; SCHÜTH, F.: Solid Catalysts for the Selective Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, *48*, 6909-6912, DOI: 10.1002/anie.200902009.
- [141] KUHN, P.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A.: Ionothermalsynthese von porösen kovalenten Triazin- Polymernetzwerken, *Angewandte Chemie*, **2008**, *120*, 3499-3502, DOI: 10.1002/ange.200705710.

-
- [142] KUHN, P.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M.: Toward Tailorable Porous Organic Polymer Networks: A High-Temperature Dynamic Polymerization Scheme Based on Aromatic Nitriles, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 319-326, DOI: 10.1021/ma802322j.
- [143] WOLF, D.: Hohe Methanolausbeuten bei der Oxidation von Methan durch C-H-Aktivierung bei niedriger Temperatur, *Angewandte Chemie*, **1998**, *110*, 3545-3547.
- [144] WEISS, T.: *Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren zur Spaltung von Methanol in Wasserstoff und Kohlenmonoxid mittels Hochdurchsatz-Methoden*, Universität des Saarlandes, Dissertation, **2008** <http://scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2008/1675>.
- [145] HARUTA, M.; UEDA, A.; TSUBOTA, S.; SANCHEZ, R. M. T.: Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysts, *Catalysis Today*, **1996**, *29*, 443-447, DOI: 10.1016/0920-5861(95)00318-5.
- [146] HINZ, A.; LARSSON, P.-O.; SKARMAN, B.; ANDERSSON, A.: Platinum on alumina, titania, and magnesia supports for the combustion of methanol in a waste gas with trace amount of ammonia, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, *34*, 161-178, DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00210-7.
- [147] TSONCHEVA, T.; PANEVA, D.; MITOV, I.; HUWE, H.; FRÖBA, M.; DIMITROV, M.; MINCHEV, C.: Iron modified mesoporous carbon and silica catalysts for methanol decomposition, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2004**, *83*, 299-305, DOI: 10.1023/B:REAC.0000046090.95456.54.
- [148] MATSUMURA, Y.; TODE, N.; YAZAWA, T.; HARUTA, M.: Catalytic methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen over NiSiO₂ of high nickel content, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1995**, *99*, 183-185, DOI: 10.1016/1381-1169(95)00047-x.
- [149] MATSUMURA, Y.; KAGAWA, K.; USAMI, Y.; KAWAZOE, M.; SAKURAI, H.; HARUTA, M.: Synergetic effect of nickel and platinum supported on silica in catalytic methanol decomposition, *Chemical Communications*, **1997**, DOI: 10.1039/a607301h.
- [150] IDEM, R. O.; BAKHSHI, N. N.: Production of Hydrogen from Methanol. Part 1. Catalyst Characterization Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1994**, *33*, 2047-2055, DOI: 10.1021/ie00033a005.
- [151] IMAI, H.; TAGAWA, T.; NAKAMURA, K.: Catalytic activities of hydrogen storage alloys for decomposition of alcohols, *Applied Catalysis*, **1990**, *62*, 348-352, DOI: 10.1016/s0166-9834(00)82257-5.

-
- [152] LANGE, T.; HEINRICH, S.; LIEBNER, C.; HIERONYMUS, H.; KLEMM, E.: Reaction Engineering Investigations of the Partial Oxidation of o-Xylene in the Explosion Regime - Microfixed Bed versus Catalyst Coating, *Chemie Ingenieur Technik*, **2013**, *85*, 461-466, DOI: 10.1002/cite.201200197.
- [153] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, *60*, 309-319, DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [154] LEIBNITZ, E.; STRUPPE, H. G.: *Handbuch der Gaschromatographie*, 3., überarb. u. stark erw. Aufl. Leipzig : Geest & Portig, **1984** 828, <http://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/024996475.PDF>, ISBN 3-89141-001-8.
- [155] CASAS-CABANAS, M.; BINOTTO, G.; LARCHER, D.; LECUP, A.; GIORDANI, V.; TARASCON, J.-M.: Defect Chemistry and Catalytic Activity of Nanosized Co_3O_4 , *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 1939-1947, DOI: 10.1021/cm900328g.
- [156] JÄGER, B.; WERMANN, A.; SCHOLZ, P.; MÜLLER, M.; REISLÖHNER, U.; STOLLE, A.; ONDRUSCHKA, B.: Iron-containing defect-rich mixed metal oxides for Friedel-Crafts alkylation, *Applied Catalysis A: General*, **2012**, *443-444*, 87-95, DOI: 10.1016/j.apcata.2012.07.025.
- [157] SING, K. S. W.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, **1982**, *54*, 2201-2218, DOI: 10.1351/pac198254112201.
- [158] KAITUO, W.; XUEHANG, W.; WENWEI, W.; YONGNI, L.; SEN, L.: Synthesis of perovskite LaCoO_3 by thermal decomposition of oxalates: Phase evolution and kinetics of the thermal transformation of the precursor, *Ceramics International*, **2014**, *40*, 5997-6004, DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.11.048.
- [159] JIAMPASERTBOON, A.; OKAMOTO, Y.; HIROI, Z.; SIRITANON, T.: Thermoelectric properties of Sr and Mg double-substituted LaCoO_3 at room temperature, *Ceramics International*, **2014**, *40*, 12729-12735, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.123.
- [160] MAKI, T.; UHEYAMA, T.; MAE, K.: Methanol Decomposition by the Use of an Assemble-Type Microreactor, *Chemical Engineering & Technology*, **2005**, *28*, 494-500, DOI: 10.1002/ceat.200407115.
- [161] MANOVA, E.; TSONCHEVA, T.; ESTOURNÈS, C.; PANEVA, D.; TENCHEV, K.; MITOV, I.; PETROV, L.: Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *300*, 170-180, DOI: 10.1016/j.apcata.2005.11.005.

- [162] CHENG, W.-H.: Reaction and XRD studies on Cu based methanol decomposition catalysts: Role of constituents and development of high-activity multi-component catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **1995**, *130*, 13-30, DOI: 10.1016/0926-860X(95)00102-6.
- [163] CHENG, W.-H.: Selectivities in methanol oxidation over silica supported molybdena, *Catalysis Letters*, **1996**, *36*, 87-93, DOI: 10.1007/BF00806913.
- [164] FRANK-KAMENECKIJ, D. A.: *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*, Berlin : Springer, **1959** XV, 224 S., ISBN 978-3-662-13055-1.
- [165] BATHEN, D.; BREITBACH, M.: *Adsorptionstechnik*, Berlin ; Heidelberg [u.a.] : Springer, **2001**, (VDI-Buch) X, 341, ISBN 3-540-41908-X.
- [166] EMIG, G.; KLEMM, E.: *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Fünfte, aktualisierte und ergänzte Auflage Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, **2005** Online-Ressource (XX, 568 Seiten 170 Abb, online resource), <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-28887-2>, ISBN 978-354-02888-7-9.
- [167] LANGE, T.: *Reaktionstechnische Untersuchung der Selektivoxidation von o-Xylol zu Phtalsäureanhydrid im Explosionsbereich unter Verwendung von Mikrostrukturreaktoren*, Universität Stuttgart, Dissertation, **2018**.
- [168] LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; FRIEND, D. G.: Thermophysical Properties of Fluid Systems, , **2018**, DOI: 10.18434/t4d303.
- [169] VDI E.V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*, 11., bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer Vieweg, **2013** XXIII, 1760 S., <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=10.1007/978-3-642-19981-3>, ISBN 978-364-21998-1-3.
- [170] BAIKER, A.; MARTI, P. E.; KEUSCH, P.; FRITSCH, E.; RELLER, A.: Influence of the A-site cation in ACoO₃ (A = La, Pr, Nd, and Gd) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion, *Journal of Catalysis*, **1994**, *146*, 268-276, DOI: 10.1016/0021-9517(94)90030-2.
- [171] YANG, Z.; ZHANG, Y.; DING, W.; ZHANG, Y.; SHEN, P.; ZHOU, Y.; LIU, Y.; HUANG, S.; LU, X.: Hydrogen production from coke oven gas over LiNi/Al₂O₃ catalyst modified by rare earth metal oxide in a membrane reactor, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2009**, *18*, 407-414, DOI: 10.1016/S1003-9953(08)60131-0.
- [172] SPINICCI, R.; MARINI, P.; ROSSI, S. D.; FATICANTI, M.; PORTA, P.: Oxidative coupling of methane on LaAlO₃ perovskites partially substituted with alkali or alkali-earth ions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, *176*, 253-265, DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00265-5.

-
- [173] SPINICCI, R.; TOFANARI, A.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P.: Hexane total oxidation on LaMO_3 ($M = \text{Mn, Co, Fe}$) perovskite-type oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, *176*, 247-252, DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00264-3.
- [174] MALI, A.; ATAIE, A.: Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method, *Ceramics International*, **2004**, *30*, 1979-1983, DOI: 10.1016/j.ceramint.2003.12.178.
- [175] TASCÓN, J. M. D.; MENDIÓROZ, S.; GONZÁLEZ TEJUCA, L.: Preparation, Characterization and Catalytic Properties of LaMeO_3 Oxides, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1981**, *124*, 109, DOI: 10.1002/adsc.200606077.
- [176] DERAZ, N. M.: Glycine-assisted fabrication of nanocrystalline cobalt ferrite system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2010**, *88*, 103-109, DOI: 10.1016/j.jaap.2010.03.002.
- [177] ZHANG, Q.; SAITO, F.: Mechanochemical synthesis of LaMnO_3 from La_2O_3 and Mn_2O_3 powders, *Journal of Alloys and Compounds*, **2000**, *297*, 99-103, DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00606-4.
- [178] COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KAUFMAN, M.; KIMINAMI, R. H. G. A.: Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of $\text{Ni}_0 \cdot 5 \text{Zn}_0 \cdot 5 \text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders, *Journal of Materials Science*, **2002**, *37*, 3569-3572, DOI: 10.1023/A:1016528302082.
- [179] ZAVYALOVA, U.; NIGROVSKI, B.; POLLOK, K.; LANGENHORST, F.; MÜLLER, B.; SCHOLZ, P.; ONDRUSCHKA, B.: Gel-combustion synthesis of nanocrystalline spinel catalysts for VOCs elimination, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, *83*, 221-228, DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.02.015.
- [180] AI, L.-H.; JIANG, J.: Rapid synthesis of nanocrystalline Co_3O_4 by a microwave-assisted combustion method, *Powder Technology*, **2009**, *195*, 11-14, DOI: 10.1016/j.powtec.2009.05.006.
- [181] MA, J.; ZHANG, S.; LIU, W.; ZHAO, Y.: Facile preparation of Co_3O_4 nanocrystals via a solvothermal process directly from common Co_2O_3 powder, *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, *490*, 647-651, DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.126.
- [182] QI, X.; ZHOU, J.; YUE, Z.; GUI, Z.; LI, L.: Auto-combustion synthesis of nanocrystalline LaFeO_3 , *Materials Chemistry and Physics*, **2003**, *78*, 25-29, DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00341-3.
- [183] FRANCE, J. E.; SHAMSI, A.; AHSAN, M. Q.: Oxidative coupling of methane over perovskite-type oxides, *Energy & Fuels*, **1988**, *2*, 235-236, DOI: 10.1021/ef00008a024.

- [184] GALADIMA, A.; MURAZA, O.: Revisiting the oxidative coupling of methane to ethylene in the golden period of shale gas: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2016**, *37*, 1-13, DOI: 10.1016/j.jiec.2016.03.027.
- [185] GULLIVER, J. S.: *Introduction to Chemical Transport in the Environment*, Cambridge University Press, **2007**, ISBN 9780511808944.
- [186] HERTWIG, K.; MARTENS, L.; HAMEL, C.: *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*, 3. Auflage Berlin ; Boston : De Gruyter, **2018**, (De Gruyter Studium), ISBN 978-3-11-050099-8.
- [187] TANG, P.; ZHU, Q.; WU, Z.; MA, D.: Methane activation: the past and future, *Energy & Environmental Science*, **2014**, *7*, 2580-2591, DOI: 10.1039/C4EE00604F.

A Datenblatt 1.4122

1.4122

Kurzname: X39CrMo17-1

Gruppe:

Nichtrostender martensitischer Chrom-Stahl

Chemische Zusammensetzung:

C	Cr	Mo	Ni
0,4	16,5	1,1	0,9

Verwendung:

Maschinen- und Apparatebau, Pumpen, Verdichter, chirurgische Instrumente zum Schneiden, Armaturen, Polymerverarbeitung.

Eigenschaften:

Vergütet (800 N/mm²), max. 280 HB
sehr gute mechanische Eigenschaften,
gute Korrosionsbeständigkeit,
säurebeständig (organische Säuren),
verschleißfest, gute Laufeigenschaften

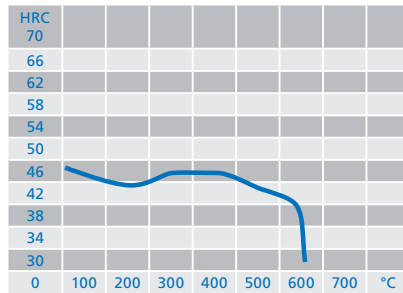
Physikalische Eigenschaften:

Dichte	7,7 kg/dm ³
elektr. Widerstand	0,65 Ω×mm ² /m
Wärmeleitfähigkeit	29 W/(m·K)
Ferromagnetische Güte	≥ 400

Behandlungsmöglichkeiten:

weichglühen	750 – 840 °C	Ofenabkühlung
härten	980 – 1.050 °C	Öl, Luft
anlassen	650 – 750 °C	vergl. Anlassschaubild

Anlassschaubild:



Richtwerte für die Härte bei 1.030 °C

200 °C	45 +/- 1 HRC
300 °C	47 +/- 1 HRC
400 °C	47 +/- 1 HRC
500 °C	45 +/- 1 HRC

Arbeitshärtigkeit HRC 48

Haftungsausschluss

Da die Werte je nach Verarbeitung variieren können, sind die genannten Werte lediglich Richtwerte und ohne Garantie.

www.stauberstahl.com

Abbildung A.1: Datenblatt des verwendeten Reaktorstahls 1.4122.

B Konstruktionszeichnungen

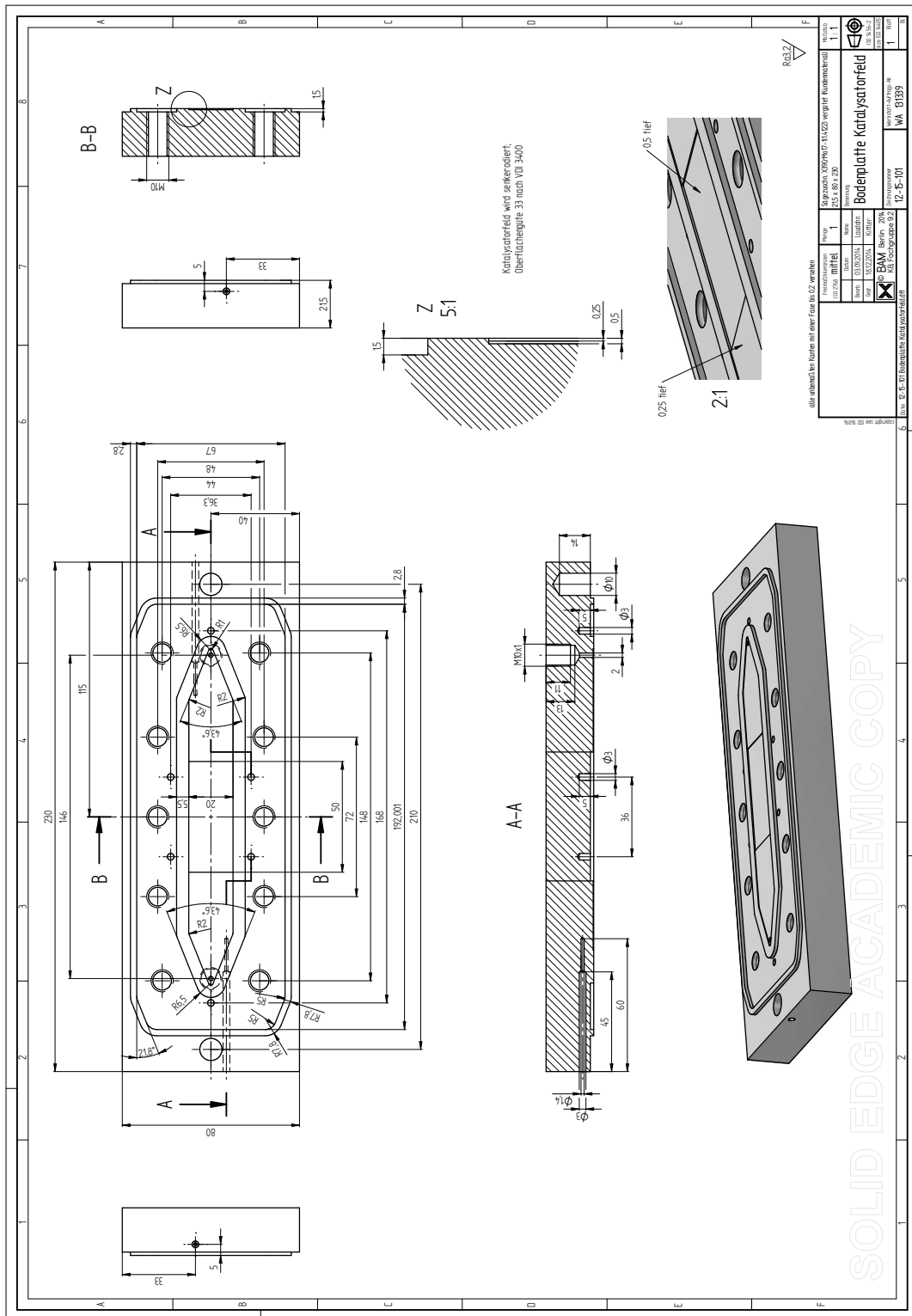


Abbildung B.1: Konstruktionszeichnung der Bodenplatte des Mikroreaktors.

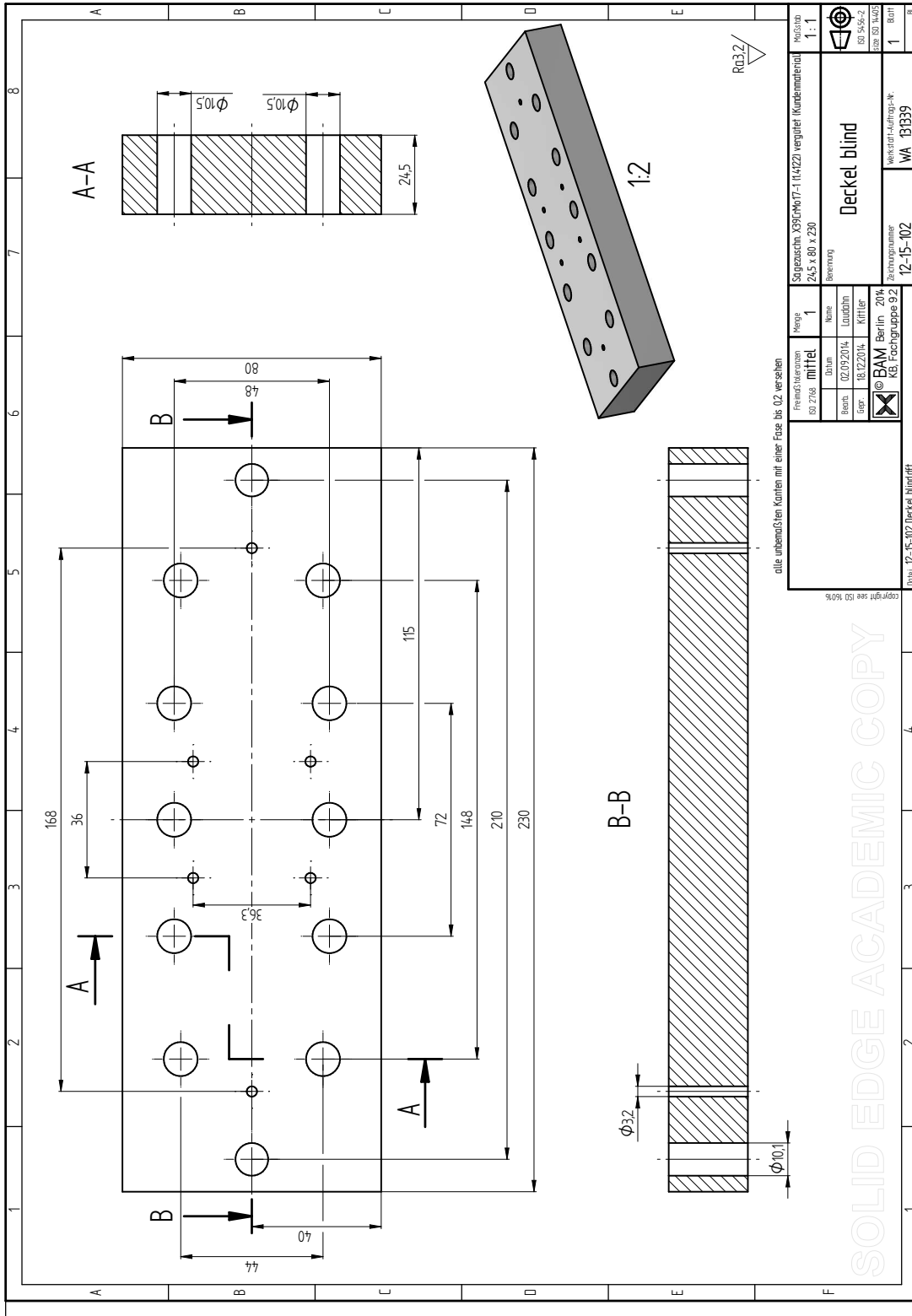


Abbildung B.2: Konstruktionszeichnung der Deckel des Mikroreaktors.

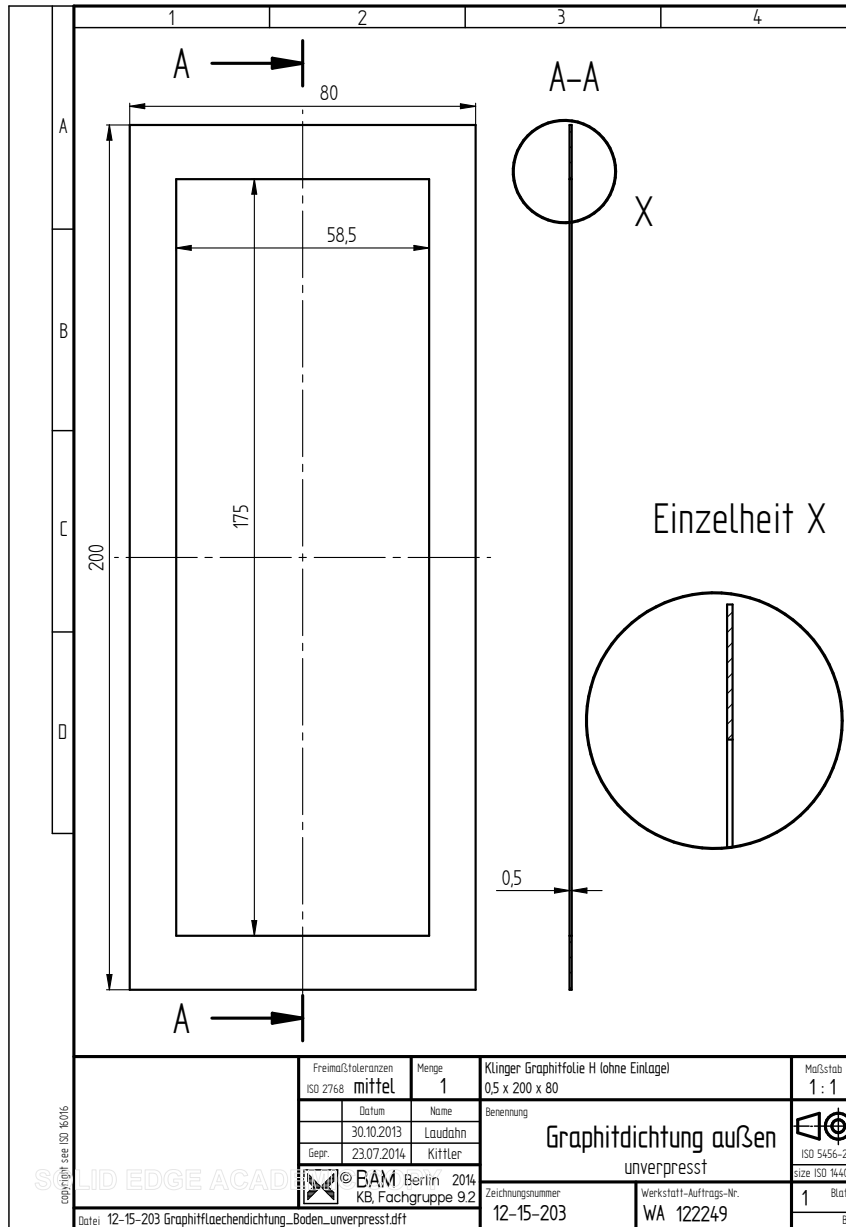


Abbildung B.3: Konstruktionszeichnung der Außendichtung des Mikroreaktors.

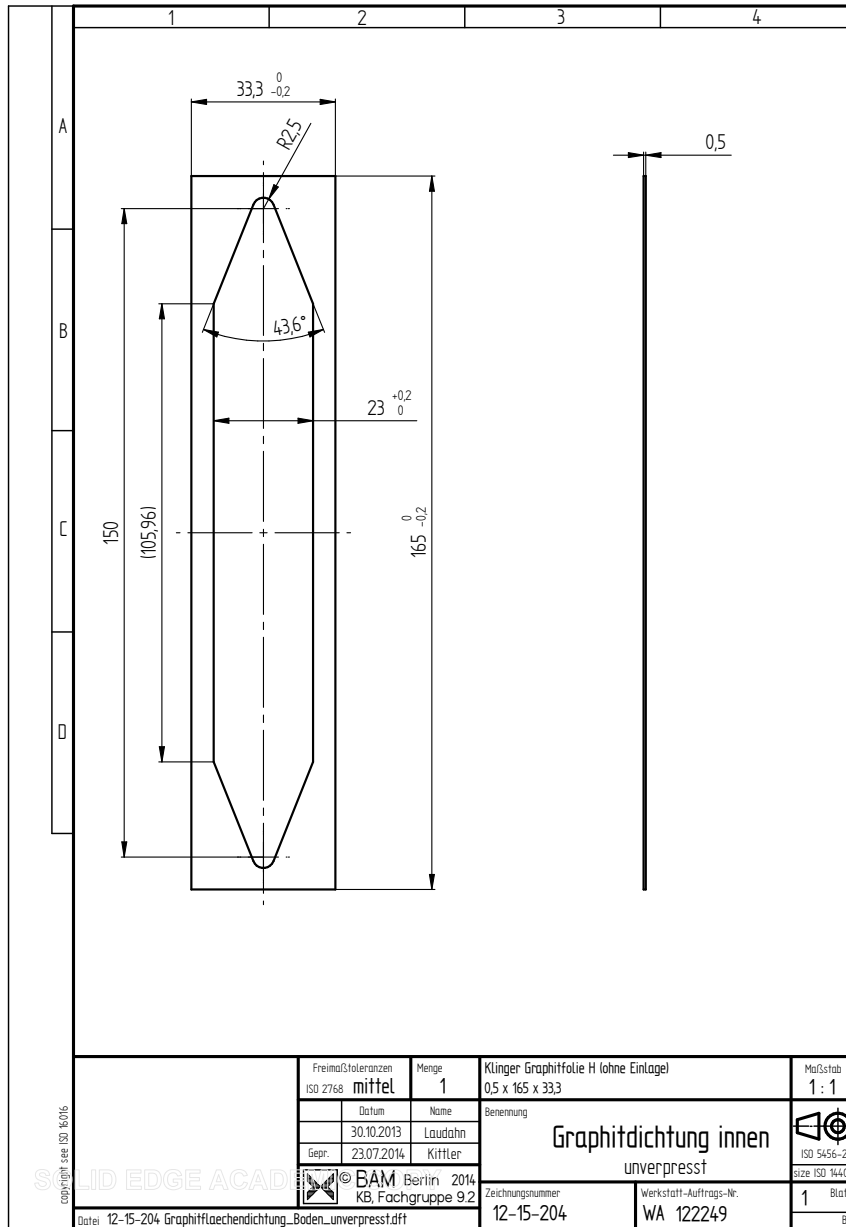


Abbildung B.4: Konstruktionszeichnung der Innendichtung des Mikroreaktors.

C Messwerte

Tabelle C.1: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang im unbehandelten Reaktor mit Methanol im Gasstrom.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\dot{V}_{ges,N} = 120\text{ mL min}^{-1}$, $\tau = 175\text{ ms}$,
 $y_{CH_3OH} = 4\text{ Vol.}\%$, $y_{CH_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

y_{0,O_2}	X_{CH_3OH}	S_{CH_4}	S_{CO_2}	S_{CO}
0,0	54,4	16,5	0,00	83,5
8,3	95,0	0,1	99,10	0,00
16,7	96,2	0,1	99,9	0,00
25,0	88,4	0,6	99,4	0,00

Tabelle C.2: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang im Reaktor mit flammenpyrolytischer Passivierungsschicht mit Methanol im Gasstrom.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\dot{V}_{ges,N} = 120\text{ mL min}^{-1}$, $\tau = 175\text{ ms}$,
 $y_{CH_3OH} = 4\text{ Vol.}\%$, $y_{CH_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

y_{0,O_2}	X_{CH_3OH}	S_{CH_4}	S_{CO_2}	S_{CO}
8,3	64,6	12,3	2,2	85,5
16,7	83,0	4,5	1,2	94,3
25,0	42,1	24,6	4,2	71,2
8,3	66,5	6,0	0,0	92,3

Tabelle C.3: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang im Reaktor mit Natrium-Silikat-Schicht mit Methanol im Gasstrom.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $\dot{V}_{ges,N} = 120\text{ mL min}^{-1}$, $\tau = 175\text{ ms}$,
 $y_{CH_3OH} = 4\text{ Vol.}\%$, $y_{CH_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

y_{O_2}	X_{CH_3OH}	S_{CH_4}	S_{CO_2}	S_{CO}
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8,3	27,7	5,0	3,2	91,7
16,7	43,8	2,2	1,6	96,2
8,3	20,8	4,9	8,2	86,8
25,0	29,5	1,4	52,0	47,0
25,0	30,8	0,8	42,5	56,8

Tabelle C.4: Einfluss der unterschiedlich behandelten Reaktoroberflächen auf die katalysierte Oxidation von Methan

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\ 400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$,
 $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$.

Passivierungsmethode	X_{CH_4}	S_{CH_3OH}	S_{CO_2}	S_{CO}
unbehandelt	4,5	3,7	79,7	16,2
Flammenpyrolyse	4,9	4,6	84,6	10,4
Na-Silikat	5,3	7,0	81,4	11,1

Tabelle C.5: Variation des Sauerstoffanteils am Reaktoreingang mit Methanol im Eingangsgasgemisch und Katalysator.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\ 400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$,
 $y_{CH_3OH} = 4\text{ Vol.}\%$, $y_{CH_4} = 0\text{ Vol.}\%$.

y_{O_2}	X_{CH_3OH}	S_{CH_4}	S_{CO_2}	S_{CO}
0	97,0	91,2	0,0	8,4
8,3	98,6	0,2	99,8	0,0
8,3	99,1	0,3	99,7	0,0
25,0	96,8	3,5	95,9	0,0
16,7	99,2	0,0	100,0	0,0

Tabelle C.6: Variation der Molybdän-Beladungen des Katalysators.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\ 400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$,
 $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

Beladung mit Mo	X_{CH_4}	S_{CH_3OH}	S_{CO_2}	S_{CO}
0 %	5,0	2,4	96,1	1,6
1,5 %	3,6	4,6	89,2	6,0
3 %	5,3	7,0	81,4	11,1
5 %	1,9	1,9	96,2	1,9
7 %	4,7	0,6	92,3	6,0

Tabelle C.7: Variation der Konzentration an Zitronensäure bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{CH}_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{\text{O}_2} = y_{\text{N}_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

Konzentration an Zitronensäure	X_{CH_4}	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$	S_{CO_2}	S_{CO}
0,1 äquiv.	4,3	6,7	84,3	8,8
1,0 äquiv.	5,3	7,0	81,4	11,1
5,0 äquiv.	5,1	6,5	86,5	7,0

Tabelle C.8: Variation der Kalzinierungstemperatur bei der Synthese des Trägermaterials. Auswirkungen auf das katalytische Verhalten.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{CH}_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{\text{O}_2} = y_{\text{N}_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$, Pas.: Na-Silikat.

Kalzinierungstemperatur	X_{CH_4}	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$	S_{CO_2}	S_{CO}
300 °C	5,0	3,9	92,7	3,3
450 °C	3,1	2,3	95,0	2,6
600 °C	5,3	7,0	81,4	11,1
750 °C	2,2	8,1	74,1	17,8

Tabelle C.9: Variation des Sauerstoffanteils in den Explosionsbereich an Katalysator 1 und Passivierungsschicht 1.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{N}_2} = y_{\text{O}_2}$.

Messpunkt	y_{0,O_2}	X_{CH_4}	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$	S_{CO_2}	S_{CO}	$S_{\text{C}_{2-3}}$
1	8,3	5,3	7,0	81,4	11,1	0,1
2	18,3	6,6	2,5	87,0	10,5	0,0
3	15,0	19,2	0,5	17,8	55,5	25,4
4	18,3	22,3	0,2	38,8	43,9	15,2
5	8,3	4,1	4,3	82,8	12,8	0,1

Tabelle C.10: Variation des Sauerstoffanteils in den Explosionsbereich an Katalysator 1 und Passivierungsschicht 2.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $y_{\text{N}_2} = y_{\text{O}_2}$.

Messpunkt	y_{0,O_2}	X_{CH_4}	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$	S_{CO_2}	S_{CO}	$S_{\text{C}_{2-3}}$
1	8,3	5,1	6,5	86,5	7,0	0,1
2	25,0	9,7	0,3	98,7	1,0	0,1

Tabelle C.11: Variation des Sauerstoffanteils in den Explosionsbereich an Katalysator 2 und Passivierungsschicht 3.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $WHSV = 14\,400\text{ mL gkat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\tau = 100\text{ ms}$, $c_{N_2} = y_{O_2}$.

Messpunkt	y_{O_2}	X_{CH_4}	S_{CH_3OH}	S_{CO_2}	S_{CO}
1	8,3	5,4	9,0	48,6	42,0
2	10,0	6,2	7,8	53,4	38,1
3	11,7	6,5	6,6	55,0	37,0

Tabelle C.12: Variation des Verweilzeit.

$T_{RM} = 460\text{ °C}$, $p = 42\text{ bar}$, $y_{CH_4} = 83,4\text{ Vol.}\%$, $y_{O_2} = y_{N_2} = 8,3\text{ Vol.}\%$,
Pas.: Na-Silikat.

τ/ms	X_{CH_4}	S_{CH_3OH}	S_{CO_2}	S_{CO}
100	5,3	7,0	81,4	11,1
83,3	4,6	4,3	84,6	9,4
66,6	3,7	3,6	84,3	11,0
50	2,5	2,3	88,6	9,1

D Reaktionssystem aus Folge- und Parallelreaktion

Die Messungen in Abschnitt 5.5.5 deuten darauf hin, dass Oxidation von Methan sowohl als sequentielle Oxidation als auch als direkte Totaloxidation abläuft. Dadurch ergibt sich ein Reaktionssystem, bestehend aus einer Folgereaktion und einer Parallelreaktion mit 2. Ordnung. Dies kann vereinfacht durch die beiden folgenden Reaktionsgleichungen repräsentiert werden:



Ausgehend von diesen Reaktionsgleichungen kann analog dem Vorgehen von EMIG UND KLEMM das Selektivität-Umsatzgrad-Diagramm beispielhaft berechnet werden werden^[13]. Dazu werden die Änderungen der Konzentrationen wie folgt aufgestellt:

$$\frac{dc_1}{d\tau} = R_1 = \sum_{j=1}^3 \nu_{1,j} r_j = -k_1 c_1 - 2k_3 c_1^2, \quad (D.3)$$

$$\frac{dc_2}{d\tau} = R_2 = \sum_{j=1}^3 \nu_{2,j} r_j = k_1 c_1 - k_2 c_2, \quad (D.4)$$

$$\frac{dc_3}{d\tau} = R_3 = \sum_{j=1}^3 \nu_{3,j} r_j = k_2 c_2 + k_3 c_1^2. \quad (\text{D.5})$$

Dazu werden die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten von unerwünschter und erwünschter Reaktion definiert:

$$\kappa_F = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{D.6})$$

$$\kappa_P = \frac{k_3}{k_1} \quad (\text{D.7})$$

Zusammen mit den Gleichungen 4.1 und 4.2 für die Berechnung des Umsatzgrades und der Selektivität kann das Selektivität-Umsatzgrad-Diagramm mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogrammes nach dem Euler-Verfahren für unterschiedliche κ_F und κ_P berechnet werden (siehe Abbildung D.1). Dabei ist zu erkennen, dass die Selektivität bei niedrigeren κ_F -Werten zunächst mit zunehmendem Umsatz ansteigt, wie in 5.5.5 beobachtet.

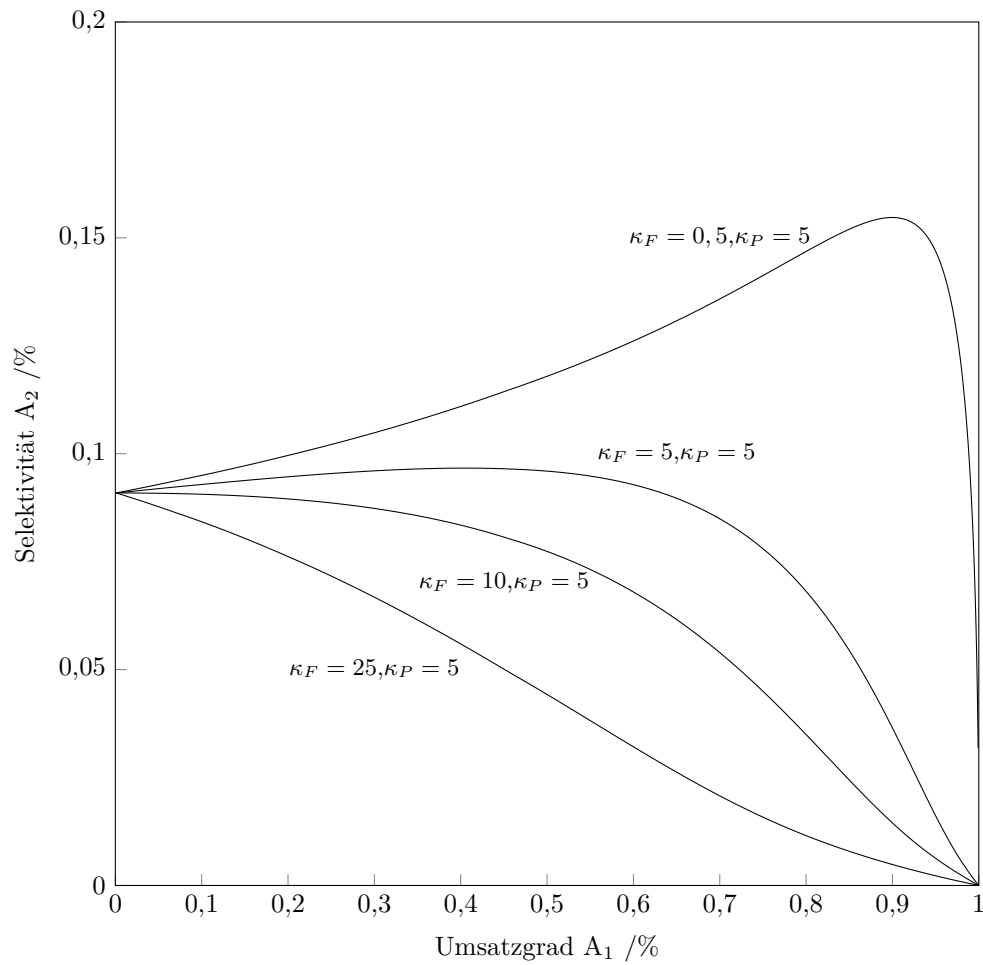


Abbildung D.1: Berechnetes Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm für $\kappa_P = 5$ und verschiedene κ_F -Werte.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Selektivoxidation von Methan zu Methanol – Reaktionsführung im
Explosionsbereich unter Verwendung von Mikrostrukturreaktoren –

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

selective oxidation of methane to methanol – reactions inside of the explosive
regime with applikation of microstructured reactors –

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Felix Neher

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: 20.05.2019