



OTTO VON GUERICKE
UNIVERSITÄT
MAGDEBURG

EIT

FAKULTÄT FÜR
ELEKTROTECHNIK UND
INFORMATIONSTECHNIK

Modellierung und Optimierung erzwungener periodischer Betriebsweisen für die Methanolsynthese

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

von M.Sc. Carsten Seidel
geboren am 03.04.1985 in Leipzig

genehmigt durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Otto-von-Guericke-Universität.

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Achim Kienle

Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Seidel-Morgenstern

Promotionskolloquium am 10.05.2023

Stay awhile, and listen!

Deckard Cain

Dedicated to the loving memory of my grandparents.

ABSTRACT

This work aims to derive an advanced kinetic model for methanol synthesis on a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst with particular attention to the transient operation. The second part investigates methanol synthesis under forced periodic operation conditions in an isothermal and isobaric ideally mixed stirred-tank reactor using the derived kinetic model. The work was performed within the DFG priority program SPP2080 "Catalysts and reactors under dynamic conditions for energy storage and conversion" in cooperation with Seidel-Morgenstern group at MPI Magdeburg and Petkovska group at University of Belgrade.

The kinetic model considers the formation of methanol from CO and CO₂ via appropriate hydrogenations and the reverse water gas shift reaction. The two hydrogenation reactions take place at different centers. A novel feature is the consideration of the dynamic properties of the catalyst used. The catalyst can reversibly change its structure during operation under dynamic conditions and thus influence the expression of the catalyst's active sites. This model extends the previous approach of Vollbrecht. The modeling work is based on an extensive data set provided by Vollbrecht consisting of 140 steady-state and additional dynamic experiments. As will be shown, the model based on elementary reaction steps is not structurally identifiable with the available measurement information and methods. In contrast, a lumped model derived from this model is structurally identifiable using a deterministic global approach. Furthermore, future refinements for the kinetic model are pointed out. Optimal experimental design for dynamic experiments is used to improve the identifiability of the detailed kinetic model. However, the results suggest that additional measurement information is needed. When using the lumped kinetic model, identifiability is improved using an optimal experimental design. From this, an optimal adaptive design of experiments is deduced to facilitate future calibrations of the kinetic model.

The derived kinetic model is used to investigate and optimize the forced periodic mode of methanol synthesis. Potential input candidates for periodic operation are identified based on studies using nonlinear frequency response (NFR) analysis from the Petkovska group. The simultaneous periodic forcing of carbon monoxide and the volumetric flow rate were the most promising. The optimal steady-state and periodic modes are determined in the context of multi-objective optimization to show the full potential of the forced periodic operation.

For this purpose, a framework for simultaneous numerical optimization is created in Julia, which considers all relevant constraints and can easily be extended to new

problems. In multi-objective optimization, different scenarios of operation with and without inert gas in the inlet and various excitation functions are considered. The forced periodic operation is significantly superior to the optimal steady-state operation in all cases. A relaxed optimal control problem with periodic boundary conditions can achieve maximum improvement concerning the selected objective functions.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit ist im ersten Teil die Ableitung eines erweiterten kinetischen Modells für die Methanolsynthese an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator mit besonderem Augenmerk auf den instationären Betrieb. Mithilfe dieses ermittelten kinetischen Modells werden im zweiten Teil Studien zur Optimierung der Methanolsynthese im erzwungenen periodischen Betrieb in einem isothermen und isobaren ideal vermischten Rührkesselreaktor durchgeführt. Diese Arbeit entstand im Rahmen des SPP Schwerpunktprogramms „Katalysatoren und Reaktoren unter dynamischen Betriebsbedingungen für die Energiespeicherung und -wandlung“ (SPP2080) in Kooperation mit der Seidel-Morgenstern Gruppe am MPI Magdeburg und der Petkovska Gruppe an der Universität von Belgrad.

Berücksichtigt werden in dem kinetischen Modell die Bildung von Methanol aus CO und CO₂ über entsprechende Hydrierungen, sowie die reverse Wassergas-Shift Reaktion. Die beiden Hydrierungsreaktionen laufen dabei an unterschiedlichen Zentren ab. Neuartig ist dabei die Berücksichtigung der dynamischen Eigenschaften des verwendeten Katalysators. Dieser kann im Betrieb unter wechselnden Betriebsbedingungen seine Struktur reversibel ändern und damit die Ausprägung der aktiven Zentren der beiden Hydrierungsreaktionen beeinflussen. Die Arbeit erweitert die Ansätze von Vollbrecht und verwendet seinen umfangreichen Datensatz von 140 stationären und zusätzlichen dynamischen Experimenten zur Methanolsynthese. Wie gezeigt wird, ist das auf Elementarreaktionsschritten basierende Modell mit den vorhandenen Messinformationen und Methoden nicht strukturell identifizierbar. Ein aus diesem Modell abgeleitetes vereinfachtes Modell, kann hingegen mit einem deterministisch globalen Ansatz strukturell identifiziert werden. Weiterhin werden zukünftige Verfeinerungen für das kinetische Modell aufgezeigt.

Mithilfe optimaler Versuchsplanung für dynamische Experimente wird die Identifizierbarkeit des detaillierten kinetischen Modells zu verbessern versucht. Die Resultate legen allerdings nahe, dass zusätzliche Messinformationen benötigt werden. Allerdings zeigt sich für das vereinfachte kinetische Modell, dass durch die optimale Versuchsplanung die Identifizierbarkeit mit nicht deterministisch globalen Methoden möglich ist. Davon ausgehend wird eine adaptiv optimale Versuchsplanung formuliert, um zukünftige Kalibrierungen des kinetische Modells zu erleichtern.

Zur Untersuchung und Optimierung der erzwungenen periodischen Betriebsweise der Methanolsynthese wird das abgeleitete kinetische Modell verwendet. Basierend auf Untersuchungen mittels der nichtlinearen Frequenzgangsanalyse (NFR) durch die

Petkovska Gruppe werden potentielle Kandidaten zur periodischen Anregung identifiziert. Dabei zeigte sich die simultane Anregung von Kohlenmonoxid und dem Volumenstrom als vielversprechend. Um das volle Potential der erzwungenen periodischen Betriebsweise zu zeigen, werden die optimalen stationären und periodischen Betriebsweisen im Rahmen einer Mehrziel-Optimierung ermittelt.

Dazu wird in *Julia* ein Gerüst zur simultanen numerischen Optimierung erstellt, welches die Berücksichtigung aller relevanten Nebenbedingungen erlaubt und auf einfache Weise auf neue Problemstellungen erweiterbar ist. Dabei werden im Rahmen der Mehrziel-Optimierung verschiedene Szenarien des Betriebes mit und ohne Inertgas im Zulauf und verschiedene Anregungsfunktionen betrachtet. In allen Fällen können signifikante Verbesserungen im Vergleich zum optimalen stationären Betrieb erreicht werden. Die größte Verbesserung bezüglich der gewählten Zielfunktionen kann erreicht werden, wenn der erzwungene periodische Betrieb zu einem Optimalsteuerungsproblem mit periodischen Randbedingungen relaxiert wird.

*If you optimize everything,
you will always be unhappy.*

— **Donald E. Knuth**

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	2
1.3	Entstandene Publikationen	3
I	MODELLIERUNG UND IDENTIFIKATION EINES ERWEITERTEN KINETISCHEN MODELLS FÜR DIE METHANOLSYNTHESE	5
2	MATHEMATISCHE MODELLIERUNG DER KINETIK FÜR DIE METHANOLSYNTHESE	7
2.1	Grundlagen	7
2.2	Bilanzierung eines isothermen ideal durchmischten Rührkesselreaktors	13
2.3	Kinetisches Modell der Methanolsynthese	16
2.3.1	Thermodynamisches Gleichgewicht	19
2.3.2	Kohlenmonoxid-Hydrierung	20
2.3.3	Kohlendioxid-Hydrierung	21
2.3.4	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion	21
2.3.5	Morphologie des Katalysators	24
2.4	Vereinfachtes kinetisches Modell der Methanolsynthese	25
2.4.1	Kohlenmonoxid-Hydrierung	26
2.4.2	Kohlendioxid-Hydrierung	27
2.4.3	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion	28
2.4.4	Dynamisches Katalysatormodell	30
2.5	Erweiterung des kinetischen Modells der Methanolsynthese	34
2.5.1	Mögliche Modellerweiterungen der Methanolsynthese	36
2.5.2	Ableitung eines möglichen vereinfachten kinetischen Modells	42
2.5.3	Aktuelle Erkenntnisse zur Katalysatordynamik	47
2.6	Zusammenfassung	49
3	PARAMETERIDENTIFIKATION DES MODELLS DER METHANOLSYNTHESE	51
3.1	Methodik der Parameteridentifikation	51
3.1.1	Identifizierbarkeit	51
3.1.2	Globale Optimierung	53
3.2	Parameteridentifikation der kinetischen Modelle zur Methanolsynthese	55
3.2.1	Auswertung stationärer Experimente	57
3.2.2	Auswertung dynamischer Experimente	62
3.2.3	Nebenprodukte der Methanolsynthese	63
3.2.4	Katalysatordeaktivierung	65
3.3	Optimale Versuchsplanung für dynamische Experimente	66

3.3.1	Optimales Design von dynamischen Experimenten	67
3.4	Adaptive optimale Versuchsplanung	74
3.4.1	Ergebnisse der adaptiven Versuchsplanung	77
3.4.2	Einfluss des Messrauschens auf die adaptive Versuchsplanung	79
3.5	Zusammenfassung	81
II OPTIMIERUNG DER ERZWUNGENEN PERIODISCHEN BETRIEBSWEISE AM BEISPIEL DER METHANOLSYNTHESE		83
4	OPTIMIERUNG DER ERZWUNGENEN PERIODISCHEN BETRIEBSWEISE	85
4.1	Geschichte und Analyse der periodischen Prozessführung	85
4.1.1	Das π -Kriterium	87
4.1.2	Die nichtlineare Frequenzgang Analyse	88
4.2	Numerische Optimierung	91
4.2.1	Lösungsansätze der numerischen Optimierung	91
4.2.2	Diskretisierung durch Kollokation	94
4.3	Numerische Optimierung des erzwungenen periodischen Betriebs	99
4.4	Mehrziel-Optimierung	100
4.4.1	Zielfunktionen	102
4.5	Zusammenfassung	103
5	ERGEBNISSE DER ERZWUNGENEN PERIODISCHEN BETRIEBSWEISE	105
5.1	Mehrziel-Optimierung für den stationären Betrieb	106
5.2	Optimierung mit harmonischer Anregung	107
5.2.1	Szenario B: Simultane Modulation von CO/H ₂ und Volumenstrom	113
5.3	Optimierung für sprungförmige periodische Anregung	116
5.3.1	Szenario A: Simultane Modulation von CO/N ₂ und Volumenstrom	117
5.3.2	Szenario B: Simultane Modulation von CO/H ₂ und Volumenstrom	120
5.4	Optimierung für freie periodische Trajektorien	122
5.5	Einflüsse auf die periodische Betriebsweise	126
5.5.1	Einfluss Betriebsbedingungen	126
5.5.2	Einfluss Katalysatorkapazität	126
5.6	Zusammenfassung	128
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	131
6.1	Zusammenfassung	131
6.2	Ausblick	132
III APPENDIX		135
A	MODELLIERUNG	137
A.1	Zusätzliche Modellgleichungen zur Berücksichtigung der festen Phase	137
A.1.1	Partielle Ableitungen der Beispielreaktion $A + B \rightleftharpoons C$	137
A.1.2	Erweiterte Modellgleichungen der Methanolsynthese	138
A.2	Tabellen Wassergas-Shift Reaktion	140

A.3	Herleitung aktualisiertes kinetisches Modell der Methanolsynthese . . .	141
A.3.1	Herleitung der aktualisierten CO-Hydrierung	141
A.3.2	Herleitung der aktualisierten CO ₂ -Hydrierung	142
A.3.3	Herleitung der aktualisierten reversen Wassergas-Shift Reaktion	143
A.3.4	Bilanzierung der aktualisierten Oberflächenbelegungsgrade . .	143
A.4	Alternativer Ansatz zur Beschreibung der Katalysatordynamik	146
B	PARAMETERSCHÄTZUNG	151
B.1	Stationäre Experimente nach Vollbrecht(2007)	151
B.2	Alternativer Parametersatz	155
B.2.1	Ergebnisse unter Berücksichtigung der Boudouard Reaktion . .	157
B.2.2	Ergebnisse Katalysatordeaktivierung	158
B.3	Optimales Design dynamischer Experimente	160
B.4	Adaptives Optimales Design	162
B.4.1	Alternative Startwerte	165
C	WEITERE ERGEBNISSE DER OPTIMIERUNG	169
C.1	Parameterverläufe harmonische Anregung	169
C.2	Parameterverläufe sprungförmige Anregung	172
C.3	Einfluss Betriebsbedingungen und Katalysatorkapazität	174
C.4	Tabellen Ergebnisse	180
	LITERATURVERZEICHNIS	191
	EHRENERKLÄRUNG	205

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1	Methanol aus erneuerbaren Energien	2
Abbildung 2.1	Schema ideal vermischer Rührkesselreaktor	14
Abbildung 2.2	Beispielreaktion mit Adsorption in fester Phase	16
Abbildung 2.3	Reaktionsnetzwerk Methanolsynthese aus CO/CO ₂	17
Abbildung 2.4	Thermodynamisches Gleichgewicht Methanolsynthese	20
Abbildung 2.5	Schema Morphologie	24
Abbildung 2.6	Dynamische Änderung der Katalysatoroberfläche	48
Abbildung 3.1	Schema Profile Likelihood	53
Abbildung 3.2	Schematische Lösungsansatz der globalen Optimierung	54
Abbildung 3.3	Darstellung Ergebnisse des detailliertes Modells	59
Abbildung 3.4	Darstellung Ergebnisse des vereinfachten Modells	59
Abbildung 3.5	Profile Likelihoods detailliertes Modell	60
Abbildung 3.6	Profile Likelihoods vereinfachtes Modell	61
Abbildung 3.7	Darstellung dynamische Ergebnisse	62
Abbildung 3.8	E*-Kriterium	69
Abbildung 3.9	Parameterverteilung detailliertes Modell	72
Abbildung 3.10	Parameterverteilung vereinfachtes Modell	73
Abbildung 3.11	Ablaufschema der adaptiven Planung von dynamischen Experimenten.	75
Abbildung 3.12	Darstellung Ergebnisse nach adaptiver Versuchsplanung	78
Abbildung 3.13	Adaptive Identifikation der Parameter	79
Abbildung 3.14	Darstellung Ergebnisse nach adaptiver Versuchsplanung mit Messrauschen	80
Abbildung 3.15	Adaptive Identifikation der Parameter mit Messrauschen	80
Abbildung 4.1	Schema erzwungene periodische Betriebsweise	89
Abbildung 4.2	Übersicht Optimierungsstrategien	92
Abbildung 4.3	Legendre Polynome bis zur fünften Ordnung im definierten Intervall von -1 bis 1.	96
Abbildung 4.4	Numerische Lösung Minimalbeispiel	98
Abbildung 4.5	Beispiel Pareto-Front	101
Abbildung 5.1	Pareto-Front Szenario A mit harmonischer Anregung mit zusätzlichem Lösungsweig	109
Abbildung 5.2	Mittlerer Zulaufstrom Szenario A mit zusätzlichen Lösungsweig	110
Abbildung 5.3	Pareto-Front Szenario A mit harmonischer Anregung und konstantem Inertgasstrom	111
Abbildung 5.4	Mittlerer Zulaufstrom Szenario A mit konstantem Inertgasstrom	111

Abbildung 5.5	Beispiel Szenario A	112
Abbildung 5.6	Pareto-Front Szenario B mit harmonischer Anregung	114
Abbildung 5.7	Mittlerer Zulaufstrom Szenario B	115
Abbildung 5.8	Beispiel Szenario B	116
Abbildung 5.9	Pareto-Front Szenario A mit sprungförmiger Anregung	117
Abbildung 5.10	Mittlerer Zulaufstrom Szenario A (sprungförmige Anregung)	118
Abbildung 5.11	Beispiel Szenario A (sprungförmige Anregung)	119
Abbildung 5.12	Pareto-Front Szenario B mit sprungförmiger Anregung	120
Abbildung 5.13	Mittlerer Zulaufstrom Szenario B (sprungförmige Anregung)	121
Abbildung 5.14	Beispiel Szenario B (sprungförmige Anregung)	122
Abbildung 5.15	Freie Trajektorie Beispiel 1	124
Abbildung 5.16	Freie Trajektorie Beispiel 2	125
Abbildung 5.17	Einfluss Adsorptionskapazität auf die FPO	127
Abbildung 5.18	Einfluss Adsorptionskapazität Zeitverläufe	128
Abbildung A.1	Entwicklung ϕ mit alternativen Ansatz	148
Abbildung B.1	Darstellung Ergebnisse des vereinfachten Modells (Alternativer Ansatz)	155
Abbildung B.2	Profile Likelihoods des vereinfachten Modells (Alternativer Ansatz)	156
Abbildung B.3	Erwartete Ergebnisse ohne Nebenreaktionen	157
Abbildung B.4	Erwartete Ergebnisse mit Nebenreaktionen	157
Abbildung B.5	Darstellung Ergebnisse mit Deaktivierung nach Vollbrecht	158
Abbildung B.6	Darstellung Ergebnisse mit Deaktivierung nach Hanken	159
Abbildung B.7	Aktivitätsverlust über Experimentzeitraum	159
Abbildung B.8	Optimales Profil CO-Hydrierung, vereinfachtes Modell	160
Abbildung B.9	Optimales Profil CO-Hydrierung, detaillierten Modell	160
Abbildung B.10	Optimales Profil CO ₂ -Hydrierung, vereinfachtes Modell	161
Abbildung B.11	Optimales Profil CO ₂ -Hydrierung, detailliertes Modell	161
Abbildung B.12	Optimales Profil RWGS, vereinfachtes Modell	161
Abbildung B.13	Optimales Profil RWGS, detailliertes Modell	162
Abbildung B.14	Reihenfolge Parameter für adaptives Design	162
Abbildung B.15	Darstellung Ergebnisse nach adaptiver Versuchsplanung mit alternativen Startwerten	165
Abbildung B.16	Adaptive Identifikation der Parameter mit alternativen Startwerten	166
Abbildung C.1	Parameterverläufe zu Abb. 5.1	169
Abbildung C.2	Parameterverläufe zu Abb. 5.3	170
Abbildung C.3	Parameterverläufe zu Abb. 5.6	171
Abbildung C.4	Parameterverläufe zu Abb. 5.9	172
Abbildung C.5	Parameterverläufe zu Abb. 5.12	173
Abbildung C.6	Pareto-Fronten für unterschiedliche Temperaturen	174

Abbildung C.7	Pareto-Fronten für unterschiedliche Drücke	175
Abbildung C.8	Pareto-Fronten für unterschiedliche Volumenströme	175
Abbildung C.9	Parameterverläufe zu Abb. C.6	176
Abbildung C.10	Parameterverläufe zu Abb. C.7	177
Abbildung C.11	Parameterverläufe zu Abb. C.8	178
Abbildung C.12	Parameterverläufe zu Abb. 5.18	179

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2.1	Elementarreaktionschritte Beispielreaktion	8
Tabelle 2.2	Elementarreaktionschritte Beispielreaktion mit QEA Ansatz . .	11
Tabelle 2.3	Intermediate der Methanolsynthese	20
Tabelle 2.4	Elementarreaktionschritte CO-Hydrierung (Vollbrecht, 2007) . .	21
Tabelle 2.5	Elementarreaktionschritte CO ₂ -Hydrierung (Vollbrecht, 2007) .	22
Tabelle 2.6	Elementarreaktionschritte RWGS (Vollbrecht, 2007)	23
Tabelle 2.7	Zusammengefasste Reaktionschritte CO-Hydrierung (Seidel et al., 2018b)	26
Tabelle 2.8	Zusammengefasste Reaktionschritte CO ₂ -Hydrierung (Seidel et al., 2018b)	27
Tabelle 2.9	Zusammengefasste Reaktionschritte RWGS (Seidel et al., 2018b)	28
Tabelle 2.10	Aktualisierte Elementarreaktionschritte CO-Hydrierung (Studt et al., 2015)	37
Tabelle 2.11	Aktualisierte Elementarreaktionschritte CO ₂ -Hydrierung (Studt et al., 2015)	38
Tabelle 2.12	Aktualisierte Elementarreaktionschritte RWGS (Oliveira Campos et al., 2021c; Studt et al., 2014)	39
Tabelle 2.13	Aktualisierte zusammengefasste Reaktionsschritte CO-Hydr. . .	43
Tabelle 2.14	Aktualisierte zusammengefasste Reaktionsschritte CO ₂ -Hydr. .	44
Tabelle 2.15	Aktualisierte zusammengefasste Reaktionsschritte RWGS	45
Tabelle 3.1	Stöchiometrische Matrix Methanolsynthese	56
Tabelle 3.2	Identifizierte Parameter	58
Tabelle 3.3	Nebenreaktionen Methanolsynthese	63
Tabelle 3.4	Stöchiometrische Matrix für die Methanolsynthese mit Boudouard Reaktion.	65
Tabelle 3.5	Element-Spezies-Matrix für die Methanolsynthese mit Boudouard Reaktion.	65
Tabelle 4.1	Koeffizienten orthogonale Kollokation des Minimalbeispiels . .	99
Tabelle 5.1	Verwendete Prozessbedingungen	106
Tabelle 5.2	Ergebnisse Szenario A	110
Tabelle 5.3	Ergebnisse Szenario B	115
Tabelle 5.4	Ergebnisse Szenario A mit sprungförmiger Anregung	118
Tabelle 5.5	Ergebnisse Szenario B mit sprungförmiger Anregung	121
Tabelle 5.6	Übersicht Prozentuale Verbesserung FPO	129
Tabelle 5.7	Verbesserungspotential bei freier Trajektorie	129
Tabelle A.1	Parameter der Beispielreaktion $A + B \rightleftharpoons C$	137

Tabelle A.2	Wassergas-Shift Reaktion als Redoxmechanismus	140
Tabelle A.3	Wassergas-Shift Reaktion als Carboxylmechanismus	140
Tabelle A.4	Parameter alternative Bestimmung von ϕ	146
Tabelle B.1	Experimentelle stationäre Daten zur Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese, entnommen aus Vollbrecht (2007) . . .	151
Tabelle B.1	Experimentelle stationäre Daten zur Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese, entnommen aus Vollbrecht (2007) . . .	152
Tabelle B.1	Experimentelle stationäre Daten zur Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese, entnommen aus Vollbrecht (2007) . . .	153
Tabelle B.1	Experimentelle stationäre Daten zur Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese, entnommen aus Vollbrecht (2007) . . .	154
Tabelle B.2	identifizierte Parameter nach Seidel et al. (2018b)	155
Tabelle B.3	identifizierte Parameter unter Berücksichtigung von Katalysatordeaktivierung	158
Tabelle B.4	Optimale Eingänge und Betriebsbedingungen mittels adaptiven optimalen Design der Experimente ohne Messfehler	163
Tabelle B.5	Optimale Eingänge und Betriebsbedingungen mittels adaptiven optimalen Design der Experimente mit Messfehler	164
Tabelle B.5	Optimale Eingänge und Betriebsbedingungen mittels adaptiven optimalen Design der Experimente mit Messfehler	165
Tabelle B.6	Optimale Eingänge und Betriebsbedingungen mittels adaptiven optimalen Design der Experimente mit alternativen Startwerten	167
Tabelle C.1	Ergebnisse der optimalen stationären Betriebsweise mit konstantem Stoffmengenstrom des Inertgases.	180
Tabelle C.2	Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise mit konstantem Stoffmengenstrom des Inertgases und harmonischer Anregung.	181
Tabelle C.2	Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise mit konstantem Stoffmengenstrom des Inertgases und harmonischer Anregung.	182
Tabelle C.3	Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise mit konstantem Stoffmengenstrom des Inertgases und Anregung durch Rechteckfunktionen.	184
Tabelle C.4	Ergebnisse der optimalen stationären Betriebsweise ohne Inertgas.	185
Tabelle C.4	Ergebnisse der optimalen stationären Betriebsweise ohne Inertgas.	186
Tabelle C.5	Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise ohne Inertgas und harmonischer Anregung.	187
Tabelle C.5	Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise ohne Inertgas und harmonischer Anregung.	188
Tabelle C.6	Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise ohne Inertgas und Anregung durch Rechteckfunktionen.	189

SYMBOLVERZEICHNIS

Lateinische Symbole

\dot{n}	Molengenstrom
\dot{n}_0	Molengenstrom im Zulauf
\dot{V}_0	Volumenstrom im Zulauf
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{V}_0^N	Volumenstrom im Zulauf unter Normbedingungen
\bar{n}	mittlerer Molmengenstrom
A_{CO}	Amplitude CO Modulation
A_F	Amplitude Volumenstrom Modulation
A_{H_2}	Amplitude H ₂ Modulation
A_{N_2}	Amplitude N ₂ Modulation
c_i	Koeffizienten Kollokationspolynom
E_A	Aktivierungsenergie
K	Gleichgewichtskonstante
k_j	Geschwindigkeitskonstante der Gleichung j
$k_{j,0}$	Frequenzfaktor der Gleichung j
k_j^{e+}	Vorwärtsgeschwindigkeitskonstante des Elementarschritts der Gleichung j
k_j^{e-}	Rückwärtsgeschwindigkeitskonstante des Elementarschritts der Gleichung j
K_{Morph}	Gleichgewichtskonstante der Redox-Reaktion der Oberfläche
$K_{P,j}$	Gleichgewichtskonstante der Reaktion j
m_{kat}	Katalysatormasse
n	Molmenge
n^G	Molmenge in der Gasphase

n^S	Molmenge in der festen Phase
p	Druck
P_n	Kollokationspolynom
q_{sat}	spezifische Anzahl aktiver Zentren auf der Oberfläche
R	universelle Gaskonstante
r_j	Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichung j
$R_{i,\text{exp}}$	experimentelle Reaktionsrate
T	Temperatur
T^N	Normtemperatur
T_{ref}	Referenztemperatur
V^G	Reaktorvolumen
Y	Ausbeute
y_i	Molanteil der Komponente i
$y_{i,0,SS}$	Mittelwert des Molanteil der Komponente i im Zulauf
$y_{i,0}$	Molanteil der Komponente i im Zulauf
a	Aktivität
J	Zielfunktion
S	Sensitivität
u	Eingangsgrößen
x	Zustände des Systems

Griechische Symbole

β_k	freier Modellparameter
ΔG	Freie Gibbs-Energie
$\Delta\phi$	Phasenverschiebung
$\delta_{\text{Cu}-\square-\text{Zn}}$	Anteil reduzierter Zentren
$\delta_{\text{Cu}-\text{O}-\text{Zn}}$	Anteil oxidiertes Zentren

$\frac{\gamma^*}{\gamma_0}$	Verhältnis freier Grenzflächenenergie
κ_i	Konditionszahl
λ	Eigenwert
ν_{ij}	stöch. Koeffizient
ω	Frequenz
ϕ	Anteil reduzierter Zentren
ϕ_{\max}	Maximaler Reduktionsgrad der aktiven Zentren
Σ	Kovarianzmatrix
σ	Standardabweichung
σ^2	Varianz
τ	Verweilzeit
θ	unbekannter Modellparameter
Θ_s	Bedeckungsgrad der aktiven Zentren mit der Spezies s
ξ	Reaktionslaufzahl

Abkürzungen

AD	Automatisches Differenzieren
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FIM	Fisher-Informationsmatrix
FPO	Forced Periodic Operation
NFR	Nonlinear Frequency Response
QEA	Quasi-Equilibrium Approximation
RDS	Ratedetermining step
RWGS	Reverse Wassergas Shift Reaktion
SMSI	Starke Metallwechselwirkung
SS	Stationärer Betrieb

EINLEITUNG

1.1 MOTIVATION

Methanol ist einer der wichtigsten Rohstoffe in der chemischen Industrie. Es dient als Ausgangsstoff für Parafine, Olefine und viele weitere organische Chemikalien. Zusätzlich kann Methanol auch als Treibstoff verwendet werden, entweder direkt oder nach der Weiterverarbeitung zu Dimethylether (Asinger, 1986; Ott et al., 2012) und wird daher auch als potentieller Energiespeicher zunehmend interessant (Olah et al., 2009). Im Jahr 2021 wurden weltweit 160 Millionen Tonnen Methanol produziert und es wird prognostiziert, dass die Produktion bis 2030 um 80% steigen wird (Statista, 2022). Bisher wird die Produktion überwiegend in stationär betriebenen Festbettreaktoren durchgeführt. Bisherige kinetische Modelle für die Methanolsynthese waren überwiegend für den stationären Betrieb ausgelegt.

Durch die Energiewende und den Klimawandel werden gesteigerte Effizienz und Nachhaltigkeit der Produktion bedeutend wichtiger. Als Rohstoffquellen werden CO und CO₂ beispielsweise aus Abgasen und Biogasanlagen wichtig, um möglichst CO₂ neutral zu produzieren. Wasserstoff wird dagegen durch Elektrolyse aus erneuerbaren Energien erzeugt. Damit unterliegen diese Rohstoffe zeitlichen Fluktuationen und der dynamische Betrieb wird, besonders zur Energiespeicherung, relevant (siehe Abbildung 1.1).

Andererseits ist es möglich mit einem geeigneten kinetischen Modell instationäre Betriebsweisen zu evaluieren und mögliches Verbesserungspotential gegenüber dem konventionellen stationären Betrieb zu finden. Ein Feld eben dieser instationären Prozessführung ist der erzwungene periodische Betrieb, bei dem extern ein oder mehrere Eingänge angeregt werden, sodass der Prozess im Mittelwert eine gesteigerte Effizienz aufweist (Petkovska et al., 2018; Silveston et al., 2013).

In beiden Fällen werden nun kinetische Modelle, welche den dynamischen Betrieb der Methanolsynthese abbilden können, essentiell. Nach Wissenstand des Autors gibt es bis bisher kein kinetisches Modell, welches den dynamischen Betrieb der Methanolsynthese in allen wesentlichen Facetten beschreibt. Die Problematik der limitierten Eignung existierender kinetischer Modelle und die der Berücksichtigung der Katalysatoren im Rahmen der dynamischen Betriebsweise zur Energiespeicherung wird in Kalz et al. (2017) adressiert. Zur Erforschung dieser Thematik wurde das DFG Schwerpunktprogramm SPP2080 (2018) „Katalysatoren und Reaktoren unter dynamischen Betriebsbedingungen für die Energiespeicherung und -wandlung“ gestartet, welches sich zum Ziel gesetzt hat, dynamisches Betriebsweisen auch für die Methanolsynthe-

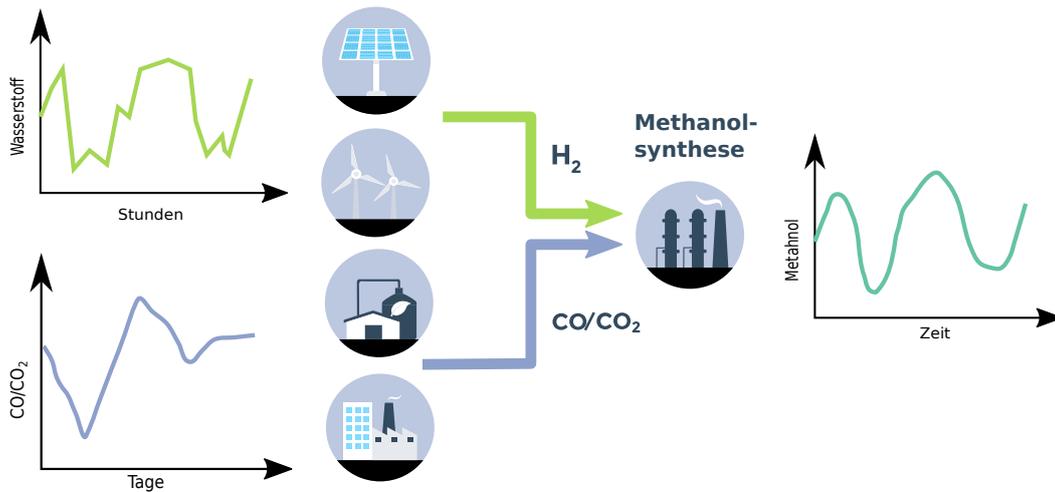


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Methanolsynthese aus erneuerbaren Energien. Wasserstoff wird aus dem Strom von Photovoltaik- und Windkraftanlagen gewonnen. CO/CO₂ befindet sich in Abgasen aus Industrieanlagen oder als Nebenprodukt in Biogasanlagen.

se zu untersuchen und besser zu verstehen. Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen dieses Programmes und in Kooperation mit der Seidel-Morgenstern Gruppe am Max-Planck-Institut Magdeburg sowie der Petkovska Gruppe an der Universität Belgrad, entstanden. Ein ausführlicher Überblick zur Modellierung der Methanolsynthese und periodisch angeregter Betriebsweisen erfolgt in den jeweiligen Kapiteln, die diese Fragestellung adressieren.

1.2 ZIELSETZUNG UND AUFBAU DER ARBEIT

Das Ziel dieser Arbeit ist die Ableitung und Identifikation eines erweiterten kinetischen Modells der Methanolsynthese für dynamische Betriebsweisen, welches den Katalysator als zeitlich veränderliches System betrachtet und diesen Einfluss auf die einzelnen Reaktionen berücksichtigt. Dieses Modell bildet die Grundlage für die Untersuchungen und Optimierungen des erzwungenen periodischen Betriebs zur Methanolbildung in einem isothermen und isobaren Rührkesselreaktor. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass mittels numerischer Optimierungsstrategien periodische Betriebspunkte gefunden werden können, welche den optimalen stationären Betriebspunkten hinsichtlichlicher vorher gewählter Zielfunktionen deutlich überlegen sind.

Die vorliegende Arbeit besteht aus sechs Kapiteln, aufgeteilt in zwei Hauptteile. Der erste Teil beschäftigt sich in Kapitel 2 mit der Modellierung einer erweiterten Kinetik für die Methanolsynthese unter Einbezug der dynamischen Eigenschaften des verwendeten Katalysators und der Herleitung eines detaillierten Reaktormodells mit Berück-

sichtigung von fester und fluider Phase. Die Identifikation der kinetischen Parameter des kinetischen Modells ist das Thema in Kapitel 3. Neben der Durchführung der Identifikation durch einen globalen deterministischen Ansatz und die Überprüfung der Identifizierbarkeit der einzelnen Parameter, werden Strategien zur Ermittlung von optimalen dynamischen Experimenten vorgestellt und anhand von Simulationsstudien getestet.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das ermittelte kinetische Modell zur Optimierung einer erzwungenen periodischen Betriebsweise der Methanolsynthese in einem isothermen und isobaren Rührkesselreaktor verwendet. Die für die Optimierung verwendeten Methoden werden in Kapitel 4 vorgestellt. Die Optimierungsergebnisse sind in Kapitel 5 zusammengefasst. Dabei wird die laut Nikolić et al. (2022b) vielversprechendste Eingangskombination von Kohlenmonoxid und dem Volumenstrom im Zulauf periodisch angeregt. Derweil wird zwischen zwei Szenarien unterschieden. Szenario A kompensiert die Fluktation des Kohlenmonoxid gegenläufig mit dem Inertgas Stickstoff. Es wird gezeigt, dass in diesem Fall zusätzliche Nebendingungen nötig sind um den mittleren Strom von Stickstoff im periodischen Betrieb konstant zu halten. Szenario B kompensiert die Fluktation mit dem überstöchiometrisch verfügbaren Wasserstoff. In diesem Fall kann auf Inertgas im Gasgemisch verzichtet werden, was dem industriell relevanten Betrieb entspricht.

Die Anregungen erfolgen zunächst mittels einer harmonischen und anschließend mit rechteckigen Anregungsfunktionen. Für beide Szenarien kann eine deutliche Verbesserung der gewählten Zielfunktionen gegenüber dem optimalen stationären Betrieb festgestellt werden. Ausgehend von diesen vielversprechenden Ergebnissen wird das Optimierungsproblem zu einem Optimalsteuerungsproblem mit freier Anregungsfunktion erweitert.

Kapitel 6 schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung und dem Ausblick auf weiterführende Untersuchungen ab.

1.3 ENTSTANDENE PUBLIKATIONEN

Essentielle Ergebnisse dieser Dissertation wurden bereits in einer Reihe begutachteter Journalartikel veröffentlicht. Alle in diesen Artikeln genannten Untersuchungen wurden vom Verfasser dieser Arbeit durchgeführt. Die zugehörigen Artikel wurden vom Verfasser dieser Arbeit entworfen.

- Carsten Seidel, Andreas Jörke, Bert Vollbrecht, Andreas Seidel-Morgenstern und Achim Kienle. "Kinetic Modelling of Methanol Synthesis from Renewable Resources." In: *Chemical Engineering Science* 175(2018), S.130-138 und 223(2020), S.115724. DOI: 0.1016/j.ces.2017.09.043.

- Carsten Seidel, Daliborka Nikolić, Matthias Felischak, Andreas Seidel-Morgenstern, Menka Petkovska und Achim Kienle. "Optimization of Methanol Synthesis under Forced Periodic Operation." In: *Processess* 9.5(2021), S.872.
DOI: 10.3390/pr9050872.
- Carsten Seidel, Daliborka Nikolić, Matthias Felischak, Andreas Seidel-Morgenstern, Menka Petkovska und Achim Kienle. "Forced Periodic Operation of Methanol Synthesis in an Isothermal Gradientless Reactor." In: *Chemical Engineering & Technology*. 45.12(2022), S. 2261-2272
DOI: 10.1002/ceat.202200286

Zusätzlich war der Autor dieser Dissertation an folgenden begutachteten Journalartikeln mit Relevanz zu der vorliegenden Dissertation beteiligt:

- Daliborka Nikolić, Carsten Seidel, Matthias Felischak, Tamara Milicić, Achim Kienle, Andreas Seidel-Morgenstern und Menka Petkovska. "Forced Periodic Operations of a Chemical Reactor for Methanol Synthesis – The Search for the best Scenario based on Nonlinear Frequency Response Method. Part I Single Input Modulations." In: *Chemical Engineering Science* 248(2022) S.117134.
DOI: 10.1016/j.ces.2021.117134.
- Daliborka Nikolić, Carsten Seidel, Matthias Felischak, Tamara Milicić, Achim Kienle, Andreas Seidel-Morgenstern und Menka Petkovska. "Forced Periodic Operations of a Chemical Reactor for Methanol Synthesis – The Search for the best Scenario based on Nonlinear Frequency Response Method. Part II Simultaneous Modulation of two Inputs." In: *Chemical Engineering Science* 248(2022) S.117133.
DOI: 10.1016/j.ces.2021.117133.

Ebenso war der Autor dieser Dissertation Verfasser einer Reihe von Beiträgen in Konferenzproceedings:

- Carsten Seidel, Andreas Jörke, Bert Vollbrecht, Andreas Seidel-Morgenstern und Achim Kienle. "Kinetic Modeling of Methanol Synthesis - Impact of Catalyst Deactivation." In: *Computer Aided Chemical Engineering* 43(2018), S.85-90.
DOI: 10.1016/B978-0-444-64235-6.50017-6.
- Carsten Seidel und Achim Kienle. "Methanol Kinetics from Optimal Dynamic Experiments." In: *Computer Aided Chemical Engineering* 48(2020), S.7-12.
DOI: 10.1016/B978-0-12-823377-1.50002-1.

Teil I

MODELLIERUNG UND IDENTIFIKATION EINES
ERWEITERTEN KINETISCHEN MODELLS FÜR DIE
METHANOLSYNTHESE

MATHEMATISCHE MODELLIERUNG DER KINETIK FÜR DIE METHANOLSYNTHESE

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Modellierung von heterogen katalysierten Gasphasen-Reaktionen erläutert. Dabei werden verschiedene Modellierungsansätze zur Beschreibung der entsprechenden Kinetik vorgestellt. Unter Berücksichtigung von gasförmiger und fester Phase wird das Modell eines ideal vermischten Rührkesselreaktors für heterogen katalysierte Reaktionen mit Berücksichtigung der Reaktion in der festen Phase abgeleitet. Anschließend werden das zugrundeliegende kinetische Modell zur Methanolsynthese, basierend auf Elementarreaktionsschritten und das daraus in dieser Arbeit verwendete vereinfachte kinetische Modell formuliert. Im Vergleich zu existierenden Modellen, wurden dabei morphologische Änderungen des Katalysators unter den verschiedenen Betriebsbedingungen stationär und dynamisch abgebildet. Unter Einbeziehung aktueller experimenteller reaktionstechnischer und quantenchemischer Analysen aus der Literatur wird im Anschluss eine Erweiterung des abgeleiteten dynamischen Kinetikmodells präsentiert. Somit sollen morphologische Änderungen der Katalysatoroberfläche in die Modellierung einfließen. Deren Auswirkungen auf die Modellbildung werden diskutiert. Das Kapitel schließt mit einem Ausblick auf mögliche Erweiterungen der Katalysatordynamik.

2.1 GRUNDLAGEN

Die einfachste Methode zur Beschreibung von Reaktionskinetiken sind sogenannte Potenz-Ansätze (auch *Power-Law*) genannt:

$$r = k(T)A^\alpha B^\beta \quad (2.1)$$

Für heterogen katalysierte Reaktionen ist dieser Ansatz aber sehr stark vereinfachend und unterliegt daher starken Einschränkungen. Außerdem werden Effekte wie Ad- und Desorption vernachlässigt. Zur Modellierung der Reaktionen an einem heterogenen Katalysator gibt es verschiedene Ansätze. Zwei etablierte Möglichkeiten, die *Complete Solution* und die *Quasi-Equilibrium Approximation*, werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Grundlegend ist bei heterogenen katalysierten Reaktionen, dass die einzelnen Reaktionschritte auf der Oberfläche des Katalysators an aktiven Zentren stattfinden. In dieser Arbeit wird eine Reversibilität aller Oberflächenreaktionsschritte angenommen. Zur Veranschaulichung werden die Ansätze anhand folgender Beispielreaktion gezeigt:



Tabelle 2.1: Elementarreaktionsschritte der Beispielreaktion aus Gleichung 2.2

Reaktionsschritt	Gleichung
$A + * \rightleftharpoons A^*$	$r^{(1)} = k^{(1+)} p_A \Theta - k^{(1-)} \Theta_A$ (1)
$B + * \rightleftharpoons B^*$	$r^{(2)} = k^{(2+)} p_B \Theta - k^{(2-)} \Theta_B$ (2)
$A^* + B^* \rightleftharpoons C^* + *$	$r^{(3)} = k^{(3+)} \Theta_A \Theta_B - k^{(3-)} \Theta_C \Theta$ (3)
$C^* \rightleftharpoons C + *$	$r^{(4)} = k^{(4+)} \Theta_C - k^{(4-)} p_C \Theta$ (4)

Diese Reaktion kann durch vier Elementarreaktionsschritte beschrieben werden. Die Adsorption der beiden Edukte, die Reaktion der adsorbierten Spezies und die Desorption des Produktes C. Die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen sind in Tabelle 2.1 abgebildet. Dabei wird angenommen, dass es nur eine Art von aktivem Zentrum gibt, welches mit * bezeichnet wird. Θ repräsentiert den Anteil der freien Zentren und wird aus folgender Gleichung:

$$\Theta = 1 - \Theta_A - \Theta_B - \Theta_C \quad (2.3)$$

bestimmt. Die Belegung auf der Katalysatoroberfläche mit den einzelnen Spezies, die sogenannte Oberflächenbeladung, werden in dieser Arbeit mit Θ_s bezeichnet. Wobei s die jeweiligen Oberflächenspezies markiert.

Die Oberflächenbelegungen sind dimensionslos und können durch folgende Gleichung beschrieben werden (Vollbrecht, 2007):

$$\Theta_s = \frac{n_s^S}{m_{\text{kat}} \cdot q_{\text{sat}}} \quad (2.4)$$

mit n_s^S als die jeweiligen Molmengen der auf dem Katalysator befindlichen Spezies. Die Anzahl der aktiven Zentren pro kg Katalysatormasse wird durch q_{sat} beschrieben. Multipliziert mit der eingesetzten Katalysatormasse, erhält man aus dem Produkt $m_{\text{kat}} \cdot q_{\text{sat}}$ die Gesamtmenge der verfügbaren aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche. Wie aus Tabelle 2.1 deutlich wird, ist die Reaktion auf der Katalysatoroberfläche direkt abhängig von der Oberflächenbelegung der aktiven Zentren durch die Reaktanten A und B. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen in Tabelle 2.1 sind pro aktives Zentrum angegeben (*turnover frequencies*). Um die praktisch relevante Geschwindigkeit pro Katalysatormasse zu erhalten, müssen die Terme mit q_{sat} multipliziert werden.

Der Idealfall für eine Modellierung wäre eine rigorose Beschreibung aller Reaktionsschritte, die sogenannte *Complete solution*. Diese ist aus Gründen der Identifizierbarkeit der kinetischen Parameter selten praktikabel. Daher werden vereinfachende Annahmen getroffen, welche zur *Quasi-Equilibrium Approximation* führen. Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Ansätze ist in Vollbrecht (2007) zu finden. Im Folgenden wird nur auf die wesentlichen Unterschiede eingegangen.

Complete Solution

Bei einer zeitlichen Änderung der Betriebsbedingungen, z.B. die Änderung der Zusammensetzung des Zulaufs, ändern sich die Partialdrücke im Reaktor und damit auch die Oberflächenbelegungen. Diese Dynamik auf der Oberfläche des Katalysators kann mit abweichenden Zeitkonstanten im Vergleich zur Änderung in der Gasphase erfolgen. Daher wird die für die *Complete solution* sowohl die Gasphase als auch die Reaktion auf der Katalysatoroberfläche dynamisch modelliert. Die allgemeine Formulierung der Gasphase, ohne Berücksichtigung von Zu- oder Abflüssen, kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dn_i}{dt} = m_{\text{kat}} \cdot q_{\text{sat}} \sum_{j=1}^{N_R} \sum_{e=1}^{N_{ES,j}} \nu_{ij}^{(e)} r_j^{(e)} \quad (2.5)$$

Dabei beschreibt $\nu_{ij}^{(e)}$ die Ad- und Desorptionsschritte und mögliche Reaktionsschritte in der Gasphase, welche hier jedoch nicht relevant sind. Die zeitliche Änderung der Oberflächenbelegungen wird mithilfe der N_{ES} Elementarreaktionsschritte auf dem Katalysator für alle N_R Reaktionen beschrieben:

$$\frac{d\Theta_s}{dt} = \sum_{j=1}^{N_R} \sum_{e=1}^{N_{ES,j}} \nu_{sj}^{(e)} r_j^{(e)} \quad (2.6)$$

Dabei ist zu erwähnen, dass sich der stöchiometrische Koeffizient $\nu_{sj}^{(e)}$ in der festen Phase wegen der zusätzlichen Reaktion auf der Katalysatoroberfläche von der Gasphase unterscheidet, wie im folgenden für die Beispielreaktion deutlich wird. Die Differentialgleichungen in der Gasphase für die Beispielreaktion (Gl. 2.2) lauten damit

$$\frac{dn_A}{dt} = m_{\text{kat}} \cdot q_{\text{sat}} \left(-r^{(1)} \right) \quad (2.7a)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = m_{\text{kat}} \cdot q_{\text{sat}} \left(-r^{(2)} \right) \quad (2.7b)$$

$$\frac{dn_C}{dt} = m_{\text{kat}} \cdot q_{\text{sat}} \left(+r^{(4)} \right) \quad (2.7c)$$

Dazu werden die Bilanzen der Oberflächenbelegungen aufgestellt:

$$\frac{d\Theta_A}{dt} = r^{(1)} - r^{(3)} = k^{(1+)} p_A \Theta - k^{(1-)} \Theta_A - k^{(3+)} \Theta_A \Theta_B + k^{(3-)} \Theta_C \Theta \quad (2.8a)$$

$$\frac{d\Theta_B}{dt} = r^{(2)} - r^{(3)} = k^{(2+)} p_B \Theta - k^{(2-)} \Theta_B - k^{(3+)} \Theta_A \Theta_B + k^{(3-)} \Theta_C \Theta \quad (2.8b)$$

$$\frac{d\Theta_C}{dt} = r^{(3)} - r^{(4)} = k^{(3+)} \Theta_A \Theta_B - k^{(3-)} \Theta_C \Theta - k^{(4+)} \Theta_C + k^{(4-)} p_C \Theta \quad (2.8c)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{dt} &= -r^{(1)} - r^{(2)} + r^{(3)} + r^{(4)} \\ &= -k^{(1+)} p_A \Theta + k^{(1-)} \Theta_A - k^{(2+)} p_B \Theta + k^{(2-)} \Theta_B \\ &\quad + k^{(3+)} \Theta_A \Theta_B - k^{(3-)} \Theta_C \Theta + k^{(4+)} \Theta_C - k^{(4-)} p_C \Theta \end{aligned} \quad (2.8d)$$

Damit ergibt sich ein Satz gekoppelter Differentialgleichungen (Gl. 2.7a & 2.8d), die eine vollständig dynamische Lösung erlauben. Problematisch ist jedoch, wie eingangs erwähnt, die hohe Anzahl der Parameter, die bekannt sein müssen, um das System zu beschreiben. Die vorgestellte Beispielreaktion benötigt hier bereits acht Parameter. Eine Möglichkeit zur Reduktion der Parameter ist der Einsatz von Approximationen.

Quasi-Equilibrium Approximation

Eine sinnvolle Vereinfachung der *Complete solution* ist die *Quasi-Equilibrium Approximation* (QEA). Man geht dabei von der Prämisse aus, dass einer der Elementarreaktionsschritte deutlich langsamer abläuft als die übrigen und daher die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit dominiert. Diese Reaktion wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt (*rate determining step* RDS) bezeichnet. Alle übrigen Reaktionen und insbesondere die Adsorptionen und Desorptionen laufen im Vergleich zum RDS schnell ab, so dass sich ein *quasi*-Gleichgewicht eingestellt hat. Die Beispielreaktion aus Gleichung 2.2 vereinfacht die Ad- und Desorptionsschritte damit zu:

$$k^{(1+)} p_A \Theta \approx k^{(1-)} \Theta_A \quad (2.9)$$

Woraus sich die Oberflächenbelegung der Spezies A beschreiben lässt:

$$\Theta_A \approx K^{(1)} p_A \Theta \quad \text{mit} \quad K^{(1)} = \frac{k^{(1+)}}{k^{(1-)}} \quad (2.10)$$

Die Gleichgewichtskonstante $K^{(1)}$ ist damit die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_A der Spezies A. Das Verfahren lässt sich analog auf die Spezies B und C anwenden. Mithilfe des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts und den übrigen Reaktionsschritten im *quasi*-Gleichgewicht lässt sich die globale Reaktionsgeschwindigkeit r durch einen *Langmuir-Hinshelwood*-Geschwindigkeitsansatz beschreiben. Bei diesem Ansatz ist die Geschwindigkeit der Produktbildung von dem Anteil der freien Zentren des Katalysators abhängig. Die Vereinfachung der Beispielreaktion aus Gleichung 2.2

Tabelle 2.2: Elementarreaktionsschritte der Beispielreaktion aus Gleichung 2.2 mithilfe der *Quasi-Equilibrium Approximation*.

Reaktionsschritt	Gleichung
$A + * \rightleftharpoons A^*$	$\Theta_A = K_A p_A \Theta$ (1)
$B + * \rightleftharpoons B^*$	$\Theta_B = K_B p_B \Theta$ (2)
$A^* + B^* \rightleftharpoons C^* + *$	$r^{(3)} = k^{(3+)} \Theta_A \Theta_B - k^{(3-)} \Theta_C \Theta$ (3)
$C^* \rightleftharpoons C + *$	$\Theta_C = K_C p_C \Theta$ (4)

durch die QEA ist in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Mit den *quasi*-Gleichgewichten in Tabelle 2.2 ist es möglich, ausgehend vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt $r^{(3)}$, eine globale Reaktionsgeschwindigkeitgleichung abzuleiten. Dazu werden die Oberflächenbelegungsgrade aus den Gleichungen im *quasi*-Gleichgewicht eingesetzt. Der verbleibende Anteil der freien Zentren lässt sich über die Schließbedingung bestimmen:

$$1 = \Theta_A + \Theta_B + \Theta_C + \Theta, \quad (2.11)$$

$$\Theta = \frac{1}{1 + \sum_{s=1}^{N_k} \Theta_s}. \quad (2.12)$$

Die Gleichungen (1), (2) und (3) in Tabelle 2.2 zusammen mit Gleichung 2.12 entsprechen den bekannten Langmuir Adsorptionsisothermen für die Stoffe A, B und C. Für die Beispielreaktion ergibt sich damit der folgende Ausdruck:

$$r^{(3)} = k^{(3+)} K_A K_B p_A p_B \left(1 - \frac{k^{(3-)} K_C}{k^{(3+)} K_A K_B} \frac{p_C}{p_A p_B} \right) \Theta^2, \quad (2.13)$$

mit

$$\Theta = (1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C)^{-1}. \quad (2.14)$$

Der Ausdruck

$$\frac{k^{(3-)} K_A K_B}{k^{(3+)} K_C} = K_P, \quad (2.15)$$

beschreibt den Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Schritte mit der Gleichgewichtskonstante K_P in der Gasphase.

Die zeitlichen Änderungen der Oberflächenbelegungen Θ_s lassen sich ebenfalls berücksichtigen. Durch der Annahme eines eingestellten Gleichgewichts von fester und Gasphase sind die Oberflächenbelegungsgrade an die Zusammensetzung in der Gasphase und somit an die Partialdrücke der einzelnen Komponenten gekoppelt. Dadurch

ergibt sich damit aus Gleichung 2.6 der folgende Zusammenhang für N_K Komponenten der Gasphase und den adsorbierten Spezies (Vollbrecht, 2007):

$$\frac{d\Theta}{dt} = \sum_{i=1}^{N_K} \frac{\partial \Theta}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt}. \quad (2.16)$$

Im stationären Fall verschwindet der zweite Term und die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur noch vom RDS abhängig. Durch Anwendung der *Quasi-Equilibrium Approximation* ist es möglich sowohl das dynamische Verhalten der Gasphase als auch der festen Phase zu modellieren. Zusätzlich reduziert sich die Anzahl der Parameter des Systems erheblich. Die verbleibenden Unbekannten sind im Allgemeinen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der beteiligten Spezies. Weiter zu erwähnen wären folgende mögliche Erweiterungen der QEA:

1. *Most Abundant Reaction Intermediate (MARI)*: eine weitere Vereinfachung, bei der angenommen wird, dass eine Oberflächenspezies besonders stark adsorbiert und deren Berücksichtigung zur Beschreibung des Modells ausreicht (Chorkendorff et al., 2017).
2. *Steps with Similar Rates*: Die Annahme von zwei oder mehr bestimmenden Reaktionsschritten bildet einen Kompromiss zwischen *complete solution* und *Quasi-Equilibrium Approximation* (Chorkendorff et al., 2017)

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die *Steady-State Approximation* erwähnt, welche aber für dynamische Prozessbedingungen ungeeignet ist und daher in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird, sofern nicht explizit anders erwähnt, die *Quasi-Equilibrium Approximation* verwendet.

REFORMULIERTE ARRHENIUS GLEICHUNG Alle Parameter für die hier genannten Modellierungsansätze sind temperaturabhängig. Standardmäßig wird diese Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen mit der Arrhenius Gleichung verdeutlicht

$$k_i = k_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.17)$$

Diese bekannte Formulierung hat allerdings Nachteile:

So ist ein bekanntes Problem hinsichtlich der Parameterschätzung die starke Korrelation des Frequenzfaktors k_0 und der Aktivierungsenergie E_A in dieser Formulierung nach Gleichung 2.17. Zur Reduktion der Korrelation zwischen dem Frequenzfaktor und der Aktivierungsenergie wird die folgende Formulierung der Arrhenius Gleichung nach (Schwaab et al., 2008, 2007; Xu et al., 1989) verwendet:

$$k = \exp\left(A - B \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} - 1\right)\right) \quad (2.18)$$

In dieser Formulierung kann die Korrelation für $T = T_{\text{ref}}$ minimiert werden. Die transformierten Parameter A und B sind unbeschränkt und lassen sich durch eine Parameteridentifikation im Allgemeinen besser abschätzen als in der originalen Darstellung der Arrhenius Gleichung. Dieser Effekt kann durch eine günstige Wahl von T_{ref} zusätzlich verstärkt werden, was die Wahl der optimalen Referenztemperatur zu einem eigenen Optimierungsproblem macht. Frequenzfaktor k_0 und Aktivierungsenergie E_A lassen sich wieder aus den transformierten Parametern berechnen.

$$A = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT_{\text{ref}}} \quad B = \frac{E_A}{RT_{\text{ref}}} \quad (2.19)$$

2.2 BILANZIERUNG EINES ISOTHERMEN IDEAL DURCHMISCHTEN RÜHRKESSELREAKTORS

In dieser Arbeit betrachten wir die heterogen katalysierte Methanolsynthese in einem ideal durchmischten Rührkesselreaktor (CSTR) bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und Idealgasverhalten (siehe (Vollbrecht, 2007)). Das Modell des CSTR entspricht einem Micro-Berty Reaktor nach Berty (1974, 1999). Die Grundannahme ist, dass der Reaktor frei von lokalen Gradienten ist. Konzentrationen am Reaktorausritt entsprechen den Konzentrationen an jedem Punkt innerhalb des Reaktors, was die Bilanzierung stark vereinfacht, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Weiterhin nehmen wir isotherme und isobare Betriebsbedingungen an. Da die Reaktion auf der Katalysatoroberfläche stattfindet, müssen die Stoffmengen in der festen und gasförmigen Phase berücksichtigt werden. Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, wird für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit die *Quasi-Equilibrium Approximation* angewendet. Damit lautet die Komponentenmengenbilanz für eine Komponente in einem CSTR wie folgt:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d}{dt}(n_i^G + n_i^S) = \dot{n}_0 y_{i,0} - \dot{n} y_i + m_{\text{kat}} \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{ij} r_j. \quad (2.20)$$

Dabei läuft die Reaktion nur in der festen Phase ab. Die Stoffmenge der Spezies i in der Gasphase lässt sich über den jeweiligen Molbruch y_i bestimmen:

$$n_i^G = y_i n^G. \quad (2.21)$$

Durch Umstellen der Gleichung 2.4 erhält man die Stoffmenge in der festen Phase

$$n_i^S = m_{\text{kat}} q_{\text{sat}} \Theta_i. \quad (2.22)$$

Die zeitlichen Ableitung der Stoffmenge in der Gasphase lautet

$$\frac{dn_i^G}{dt} = n^G \frac{dy_i}{dt}. \quad (2.23)$$

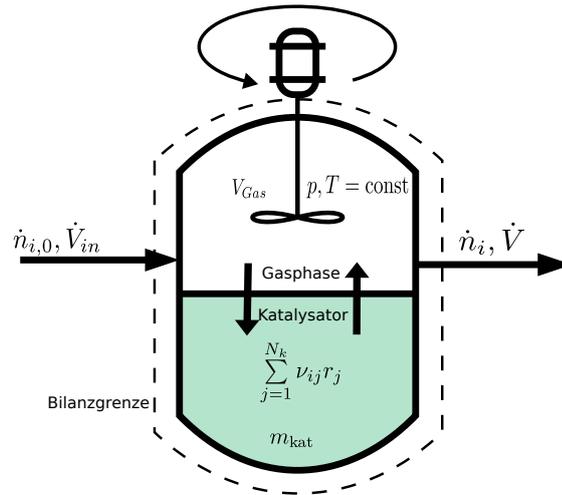


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines ideal vermischten Rührkesselreaktors für die heterogene Katalyse im isothermen und isobaren Betrieb

Weiterhin lautet die zeitliche Ableitung der Stoffmenge in der festen Phase

$$\frac{dn_i^S}{dt} = m_{\text{kat}} q_{\text{sat}} \frac{d\Theta_i}{dt} \quad (2.24)$$

und durch die Annahme der *Quasi-Equilibrium Approximation* wird der Ausdruck für die zeitliche Änderung der Oberflächenbelegungsgrade durch Gleichung 2.16 ersetzt und resultiert in:

$$\frac{dn_i^S}{dt} = m_{\text{kat}} q_{\text{sat}} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt}. \quad (2.25)$$

Die Änderung der Stoffmenge in der festen Phase ist damit direkt abhängig von der zeitlichen Dynamik der Partialdrücke. Wie stark dieser Einfluss ist, wird durch die Sättigungsbeladung q_{sat} beeinflusst. Die Gleichungen 2.23 und 2.25 lassen sich in Gl. 2.20 einsetzen, wodurch man einen Ausdruck erhält, welcher die Mengenbilanzen in beiden Phasen beschreibt:

$$n^G \frac{dy_i}{dt} + m_{\text{kat}} q_{\text{sat}} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} = \dot{n}_0 y_{i,0} - \dot{n} y_i + m_{\text{kat}} \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{i,j} r_j \quad (2.26)$$

Die einzelnen Stoffmengen und deren Ströme lassen sich mithilfe des idealen Gasgesetzes darstellen:

$$n^G = \frac{pV^G}{RT}, \quad \dot{n}_0 = \frac{p_0 \dot{V}_0}{RT_0}, \quad \dot{n} = \frac{p\dot{V}}{RT}, \quad (2.27)$$

Der Term n^G bezeichnet die Stoffmenge in der Gasphase. \dot{n} beschreibt den Stoffstrom am Ausgang des Reaktors und \dot{n}_0 den Stoffstrom im Zulauf \dot{n}_0 . Die zusätzlich benötigte Gesamt mengenbilanz erhält man durch die Summation aller Komponentenmengenbilanzen (Gleichung 2.26):

$$m_{\text{kat}} q_{\text{sat}} \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} = \dot{n}_0 - \dot{n} + m_{\text{kat}} \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{i,j} r_j. \quad (2.28)$$

Die Gleichung 2.28 lässt sich nach \dot{n} umstellen und in Gleichung 2.26 einsetzen,

$$\begin{aligned} n^G \frac{dy_i}{dt} + m_{\text{kat}} q_{\text{sat}} \left(\sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} - y_i \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} \right) \\ = \dot{n}_0 (y_{i,0} - y_i) - m_{\text{kat}} \left(y_i \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{i,j} r_j - \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{i,j} r_j \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

und mithilfe des idealen Gasgesetzes zur direkten Berechnung des Volumenstromes am Reaktoraustritt nutzen:

$$\dot{V} = \frac{RT}{p} \left(\dot{n}_0 - m_{\text{kat}} q_{\text{sat}} \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} + m_{\text{kat}} \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{i,j} r_j \right) \quad (2.30)$$

Im nicht stationären Fall $\frac{dy}{dt} \neq 0$, gehen sowohl in Gleichung 2.26, 2.28, 2.29, als auch in 2.30 die partiellen Ableitungen der Adsorptionsisothermen der jeweiligen Spezies $\frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k}$ ein. Dabei beschreibt Θ_i die Belegung des Katalysators mit der Komponente i . Im vorliegenden Beispiel wird nur eine Art aktiver Zentren angenommen. Bei komplexeren Reaktionen können verschiedene aktive Zentren beteiligt sein. In diesem Fall muss die partielle Ableitung über alle beteiligten Zentren erfolgen.

Betrachtet man die Beispielreaktion aus Abschnitt 2.2 und deren Bilanz der adsorbierbaren Spezies, erhält man folgende partielle Ableitungen:

$$\sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_A}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} = \frac{\partial \Theta_A}{\partial p_A} \frac{dp_A}{dt} + \frac{\partial \Theta_A}{\partial p_B} \frac{dp_B}{dt} + \frac{\partial \Theta_A}{\partial p_C} \frac{dp_C}{dt} \quad (2.31a)$$

$$\sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_B}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} = \frac{\partial \Theta_B}{\partial p_A} \frac{dp_A}{dt} + \frac{\partial \Theta_B}{\partial p_B} \frac{dp_B}{dt} + \frac{\partial \Theta_B}{\partial p_C} \frac{dp_C}{dt} \quad (2.31b)$$

$$\sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_C}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} = \frac{\partial \Theta_C}{\partial p_A} \frac{dp_A}{dt} + \frac{\partial \Theta_C}{\partial p_B} \frac{dp_B}{dt} + \frac{\partial \Theta_C}{\partial p_C} \frac{dp_C}{dt} \quad (2.31c)$$

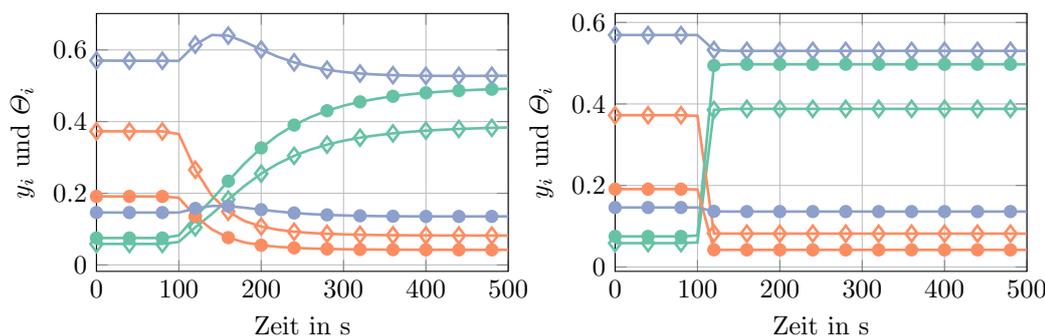


Abbildung 2.2: Beispielreaktion links mit Adsorption in der festen Phase des Katalysators $q_{\text{sat}} = 2 \text{ mol/kg}$ und rechts ohne Adsorption in der festen Phase $q_{\text{sat}} = 0 \text{ mol/kg}$. Dabei beschreiben \diamond die Molanteile der Komponente A in der Gasphase, \diamond die Molanteile der Komponente B und \diamond die Molanteile der Komponente C. Analog dazu wird mit \bullet die Belegung des Katalysators mit der Komponente A, \bullet die Belegung des Katalysators mit der Komponente B und \bullet die Belegung des Katalysators mit der Komponente C angegeben.

Die einzelnen Oberflächenbelegungen lassen sich der Tabelle 2.2 entnehmen. Die Lösungen der partiellen Ableitungen dieser Beispielreaktion und verwendeten der Parameter sind im Anhang A.1.1 zu finden. Im Falle der Existenz von verschiedenen aktiven Zentren, an denen die einzelnen Spezies adsorbieren können, müssen die partiellen Ableitungen der Langmuir-Isothermen für jedes aktive Zentrum einzeln berechnet und anschließend aufsummiert werden.

Der Einfluss dieser partiellen Ableitungen $\frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k}$ und der Speicherkapazität in der festen Phase, ausgedrückt durch q_{sat} , ist für unser Beispiel in Abbildung 2.2 dargestellt. Nach einer sprunghaftigen Änderung der Eingänge wird ein neuer stationärer Zustand erreicht. Vernachlässigt man jedoch diese Speicherkapazität des Katalysators, hat das einen entscheidenden Einfluss auf das transiente Verhalten der Reaktion. Klassischerweise werden Reaktoren stationär betrieben, weshalb dieser Aspekt häufig außer Acht gelassen wird. Wenn jedoch dynamische Änderungen auftreten, führt das so vorhergesagte Verhalten zu signifikanten Abweichungen zu den beobachtbaren Effekten.

2.3 KINETISCHES MODELL DER METHANOLSYNTHESE

In dieser Arbeit wird die Kinetik der Methanolsynthese aus einem Gasgemisch bestehend aus H_2 , CO , und CO_2 an einem industriellen $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ Katalysator (BASF-S-3-86) betrachtet. Die üblichen Betriebsbedingungen liegen bei Temperaturen zwischen $200 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$ und Drücken zwischen $50-100 \text{ bar}$ (Ott et al., 2012). Wir betrachten bei der Methanolsynthese drei Hauptreaktionen. Alle diese Reaktionen sind reversibel und gleichgewichtslimitiert. Methanol wird aus zwei exothermen Hydrie-

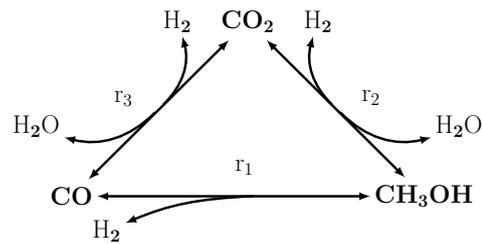


Abbildung 2.3: Reaktionsnetzwerk der Methanolsynthese mit allen drei Hauptreaktionen, Reaktanten und Produkten.

rungsreaktionen entweder aus CO oder CO₂ gebildet. Die dritte Reaktion ist die reverse Wassergas-Shift-Reaktion, welche eine Umwandlung von CO₂ in CO ermöglicht. Die Umwandlung von CO in CO₂ wird als Wassergas-Shift-Reaktion bezeichnet. Die Gleichungen dieser drei Reaktionen lauten:



Es bietet sich an, die Reaktionen dieses Reaktionsnetzwerks mit den Kohlenstoffkomponenten als Dreieck darzustellen. Dabei werden die Kopplungen und die Komplexität dieses Reaktionssystems deutlich (Abbildung 2.3).

Das Wissen über die Kinetik der Methanolsynthese an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator hat sich über die vergangenen Jahrzehnte deutlich geändert. So ging man bis Anfang der 1980er Jahre davon aus, dass Methanol am industriellen Cu/Zn/Al₂O₃ Katalysator direkt aus CO gebildet wird. Erst mit der Arbeit von Klier et al. (1982) wurde CO₂ überhaupt als relevante Kohlenstoffquelle in Betracht gezogen, allerdings nur in untergeordneter Rolle. Später wandelte sich das Bild vollständig und CO₂ wurde am Cu/Zn/Al₂O₃ Katalysator als Hauptquelle identifiziert (Askgaard et al., 1995; Spencer, 1999). Die CO-Hydrierung wird, nach aktuellem Wissensstand, unter den derzeitigen, in industriellen Prozessen üblichen, Reaktionsbedingungen, als vernachlässigbar angesehen. Die Arbeit von Chinchin et al. (1987) bestätigte die Dominanz der CO₂-Hydrierung, zeigte aber auch, dass die CO-Hydrierung stattfindet. Allerdings ist deren Reaktionsgeschwindigkeit deutlich kleiner als die der CO₂-Hydrierung. Aus diesem Grund betrachten diverse Publikationen, wie Vanden Bussche et al. (1996), Nestler et al. (2020) und Slotboom et al. (2020), die CO Hydrierung bei der Modellierung nicht, da der Reaktionspfad über CO₂ stark dominierend ist.

Auch das Wissen um die Wirkungsweise des Katalysators entwickelte sich in den vergangenen Jahren stetig weiter. In den klassischen Modellen von Graaf et al. (1986, 1988) und Vanden Bussche et al. (1996) wurde nur von einem Typ aktiver Zentren auf der Katalysatoroberfläche ausgegangen, welche für alle Reaktionen benötigt wurde. In

neueren Studien, wie zum Beispiel in Choi et al. (2001a,b) und Park et al. (2014a,b), setzte sich aber die Erkenntnis durch, dass verschiedene aktive Zentren bei der Methanolsynthese involviert sind. Nach aktuellen Erkenntnissen sind diese verschiedenen aktiven Zentren, und damit der Katalysator selbst, einer Dynamik unterworfen, welche abhängig von der Zusammensetzung der Gasumgebung ist (siehe Kalz et al. (2017) und die Referenzen darin). Das verwendete Gasgemisch beeinflusst damit die Verfügbarkeit der verschiedenen aktiven Zentren und so die Aktivität des Katalysators für einzelne Reaktionen. Die vorliegende Arbeit baut auf der Dissertation von Vollbrecht (2007) auf, in deren Rahmen unter anderem die verwendeten Experimente durchgeführt wurden. Der verwendete Katalysator für die Generierung der Datenpunkte ist ein industrieller (Cu/ZnO/Al₂O₃) Synthesekatalysator der Firma BASF mit der Typenbezeichnung BASF S-3-86. Zum Einsatz kam für die vorausgegangenen Experimente ein *Micro-Bery Reactor* der Firma Autoclave Engineers (Berty, 1974, 1999). Für weitere Informationen zum Versuchsaufbau, den Spezifikationen der Reaktanten, der Messapparatur und der Analytik sei auf die Dissertation von Vollbrecht (2007) verwiesen.

Weiterhin werden in dieser Arbeit für die Modellierung der Kinetik folgende Annahmen getroffen:

- (i) Da die Fugazitätskoeffizienten in den betrachteten Betriebsbedingungen einen geringen Einfluss haben, wie in Vollbrecht (2007) gezeigt, können wir ideales Gas annehmen. Aus diesem Grund werden im Folgenden Partialdrücke angenommen.
- (ii) Adsorptionskonstanten sind temperaturabhängig. Allerdings ist der Einfluss der Temperatur auf die Adsorptionskonstanten in den betrachteten Betriebsbedingungen sehr viel geringer als auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und wird in dieser Arbeit daher vernachlässigt.
- (iii) Der Betrieb im Reaktor wird als isotherm und isobar angenommen.

Das im folgenden Abschnitt vorgestellte kinetische Modell wurde in der Dissertation von Vollbrecht (2007) erarbeitet. Es bildet die drei Hauptreaktionswege der Methanolsynthese, basierend auf den zu dem Zeitpunkt verfügbaren mechanistischen Annahmen, ab. Dabei verwendet das Modell Langmuir-Hinshelwood Ansätze und je Reaktionspfad einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (*rate determining step*, RDS). Die restlichen Elementarreaktionschritte befinden sich in einem quasi-Gleichgewicht (*quasi-equilibrium Approximation* (QEA)). Diese Annahmen erlauben es die globalen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen abzuleiten.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i wird in einem Arrhenius-Ansatz berücksichtigt. Zusätzlich soll der Einfluss der Morphologie des Katalysators auf die Aktivität der Reaktionen in Betracht gezogen werden. Basierend auf den Ansätzen von Vollbrecht (2007) wird ein erweitertes kinetisches Modell

der Methanolsynthese abgeleitet und um ein Modell zur Beschreibung des Katalysatordynamik unter sich ändernden Betriebsbedingungen erweitert.

2.3.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein zentrales Element aller reversiblen Reaktionen ist das thermodynamische Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstanten für die Methanolsynthese $K_{P,i}$ lassen sich aus den stöchiometrischen Gleichungen 2.32a-2.32c ableiten:

$$K_{P,CO} = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}p_{H_2}^2} = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{CO}y_{H_2}^2} \frac{1}{p^2} \quad (2.33a)$$

$$K_{P,CO_2} = \frac{p_{CH_3OH}p_{H_2O}}{p_{CO_2}p_{H_2}^3} = \frac{y_{CH_3OH}y_{H_2O}}{y_{CO_2}y_{H_2}^3} \frac{1}{p^2} \quad (2.33b)$$

$$K_{P,RWGS} = \frac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{CO_2}p_{H_2}} = \frac{y_{CO}y_{H_2O}}{y_{CO_2}y_{H_2}} \quad (2.33c)$$

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den thermodynamischen Daten wurde in Vollbrecht (2007) umgesetzt, aus praktischer Sicht sind jedoch Korrelationsgleichungen sinnvoller. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Gleichgewichtskonstanten aus den thermodynamischen Daten wird mit den Korrelationsgleichungen von Skrzypek et al. (1994) erreicht, welche ebenfalls in dieser Arbeit verwendet werden:

$$\lg(K_{P,CO}) = 13.8140 + 3784.4/T - 9.2833 \cdot \lg(T) + 3.1475 \times 10^{-3}T - 2.953 \times 10^{-7}T^2 \quad (2.34a)$$

$$\lg(K_{P,CO_2}) = 15.0921 + 1581.7/T - 8.7639 \cdot \lg(T) + 2.1105 \times 10^{-3}T - 1.9303 \times 10^{-7}T^2 \quad (2.34b)$$

$$\lg(K_{P,RWGS}) = 1.2777 - 2167/T + 0.5194 \cdot \lg(T) - 1.037 \times 10^{-3}T + 2.331 \times 10^{-7}T^2 \quad (2.34c)$$

Wie in der Abbildung 2.4 zu erkennen, liegt das Gleichgewicht der beiden Hydrierungsreaktionen für niedrige Temperaturen auf der Produktseite. Mit steigender Temperatur steigt demnach auch die Limitierung der Produktbildung. Mithilfe einer Druckerhöhung lassen sich die Gleichgewichtskonstanten der Gleichungen 2.33a und 2.33b wieder günstig beeinflussen. Für die reverse Wassergas-Shift-Reaktion ist ein gegensätzliches Verhalten zu erkennen: Im unteren Temperaturbereich liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte. In der Arbeit von Vollbrecht (2007) wird die Existenz von drei verschiedenen aktiven Zentren auf der Oberfläche des Cu/Zn/Al₃O₃ Katalysators angenommen:

- (i) Das aktive Zentrum zur Adsorption und Umwandlung von CO in Methanol wird durch \odot symbolisiert.

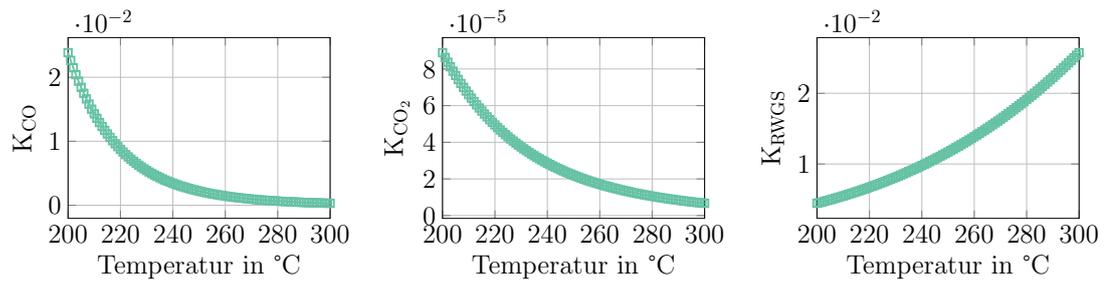


Abbildung 2.4: Gleichgewichtskonstanten $K_{P,i}$ berechnet nach (Skrzypek et al., 1994).

- (ii) Das aktive Zentrum zur Adsorption und Umwandlung von CO_2 in Methanol wird mit * bezeichnet
- (iii) Das aktive Zentrum zur heterolytischen Spaltung von H_2 wird dargestellt durch \otimes .

Weiterhin ist bekannt, dass sich bei der heterogenen Katalyse von Methanol eine Reihe von Zwischenspezies an der Katalysatoroberfläche bilden. Zur besseren Übersicht sind die auftretenden Intermediate in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Auftretende Oberflächenspezies bei der Methanolsynthese (Oliveira Campos et al., 2021b; Oliveira Campos et al., 2021c; Studt et al., 2014, 2015; Vollbrecht, 2007)

Gleichung	Name	Gleichung	Name
OH^*	Hydroxyl-Gruppe	CO^*	Carbonyl-Gruppe
HCO^*	Formyl-Gruppe	$HCOO^*$	Formiat-Gruppe
HCO_3^*	Hydrogencarbonat-Gruppe	H_2COO^*	Dioxomethylen-Gruppe
H_3CO^*	Methoxyl-Gruppe	CO_3^*	Carbonat-Gruppe
$COOH^*$	Carboxyl-Gruppe	O^*	Oxy-Gruppe
H_2CO^*	Formaldehyd	$HCOOH^*$	Ameisensäure
H_2COOH^*	Acrylsäure		

2.3.2 Kohlenmonoxid-Hydrierung

Der Reaktionspfad der CO -Hydrierung folgt einer schrittweisen Hydrierung des CO , wie in Tabelle 2.4 dargestellt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Hydrierung der Methoxylspezies zu Methanol (A_4) angenommen (McNeil et al., 1989; Vollbrecht, 2007). Die globale Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Einsetzen der Schritte im Gleichgewicht in den RDS ermittelt und ist in Gl. 2.35 zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Elementarreaktionsschritte der CO-Hydrierung an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator (Vollbrecht, 2007)

Reaktionsschritt	Gleichung
$\text{CO} + \ominus \rightleftharpoons \text{CO}\ominus$	$\Theta_{\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{CO}}^{\ominus} p_{\text{CO}} \Theta^{\ominus}$ (A1)
$\text{H}_2 + \otimes \rightleftharpoons 2 \text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (A2)
$3 \text{H}\otimes + \text{CO}\ominus \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}\ominus + 3\otimes$	$\Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{A}_3} \Theta_{\text{H}}^{\otimes 3} \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} \Theta^{\otimes -3}$ (A3)
$\text{H}\otimes + \text{H}_3\text{CO}\ominus \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}\ominus + \otimes$	$r_{\text{A}_4} = k_{\text{A}_4}^+ \Theta_{\text{H}}^{\otimes} \Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^{\ominus} - k_{\text{A}_4}^- \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} \Theta^{\otimes}$ (RDS) (A4)
$\text{CH}_3\text{OH}\ominus \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \ominus$	$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} = K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^{\ominus}$ (A5)

Die entsprechenden Gleichungen der Oberflächenbelegungen sind in Gl. 2.38 & 2.39 dargestellt.

2.3.3 Kohlendioxid-Hydrierung

Analog zur CO-Hydrierung kann die globale Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der CO₂-Hydrierung bestimmt werden. Der hier angenommene Bildungspfad findet über Carbonat, Formiat und eine Methoxyspezies statt. Der RDS ist die Hydrierung der Formiatspezies (B3) (Chinchen et al., 1987; McNeil et al., 1989; Vanden Bussche et al., 1996). Nach der Bildung von Methanol verbleibt ein Sauerstoffatom auf der Katalysatoroberfläche, welches mit weiterem atomarem Wasserstoff zu Wasser reagiert und dann desorbiert (B8-10). Die globale Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung ist in Gl. 2.36 und die Oberflächenbelegung in Gl. 2.40 zusammengefasst. Bei der CO₂-Hydrierung werden Oberflächenspezies mit doppelzähliger Adsorption in Betracht gezogen, was eine Belegung von zwei aktiven Zentren statt eines aktiven Zentrums bedeutet. Vollbrecht (2007) geht allerdings davon aus, dass der Anteil der doppelzähligen Spezies so gering ist, dass eine Vernachlässigung dieser Spezies möglich ist.

2.3.4 Reverse Wassergas-Shift-Reaktion

Die globale Reaktionsgeschwindigkeit der dritten Hauptreaktion wird analog zu den beiden vorherigen Reaktionen abgeleitet. Als Elementarreaktion wird ein Redox-Mechanismus angenommen. Der RDS ist hier die Reduktion von CO₂ zu CO auf dem Katalysator (C2) (Nakamura et al., 1990; Ovesen et al., 1992; Vanden Bussche et al., 1996). Das CO₂ adsorbiert hier an dem \ominus Zentrum. Die Hydrierung des verbleibenden Sauerstoff (O*) auf der Oberfläche zu Wasser (B7-10) ist analog zur CO₂-Hydrierung. Gleichung 2.37 zeigt die resultierende globale Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung.

Tabelle 2.5: Elementarreaktionsschritte der CO₂-Hydrierung an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator (Vollbrecht, 2007)

Reaktionsschritt	Gleichung
$\text{CO}_2 + \text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{CO}_3^{**}$	$\Theta_{\text{CO}_3^{**}} = K_{\text{B1}} p_{\text{CO}_2} \Theta_{\text{O}^*} \Theta^*$ (B1)
$\text{H}^\otimes + \text{CO}_3^{**} + * \rightleftharpoons \text{HCOO}^{**} + \otimes + \text{O}^*$	$\Theta_{\text{HCOO}^{**}} = K_{\text{B2}} \Theta_{\text{H}^\otimes} \Theta_{\text{CO}_3^{**}} \Theta_{\text{O}^*}^{-1} \Theta^* \Theta^{\otimes -1}$ (B2)
$\text{H}^\otimes + \text{HCOO}^{**} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COO}^{**} + \otimes$	$r_{\text{B3}} = k_{\text{B3}}^+ \Theta_{\text{H}^\otimes} \Theta_{\text{HCOO}^{**}} - k_{\text{B3}}^- \Theta_{\text{H}_2\text{COO}^{**}} \Theta^{\otimes}$ (RDS) (B3)
$\text{H}^\otimes + \text{H}_2\text{COO}^{**} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}^* + \otimes + \text{O}^*$	$\Theta_{\text{H}_2\text{COO}^{**}} = K_{\text{B4}}^{-1} \Theta_{\text{H}_3\text{CO}^*} \Theta_{\text{O}^*} \Theta^{\otimes} \Theta_{\text{H}^\otimes}^{\otimes -1}$ (B4)
$\text{H}^\otimes + \text{H}_3\text{CO}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{H}_3\text{CO}^*} = K_{\text{B5}}^{-1} \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}^*} \Theta_{\text{H}^\otimes} \Theta_{\text{H}^\otimes}^{\otimes -1}$ (B5)
$\text{CH}_3\text{OH}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + *$	$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}^*} = K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^*$ (B6)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}^\otimes$	$\Theta_{\text{H}^\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (B7)
$\text{H}^\otimes + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{OH}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{O}^*} = K_{\text{B8}}^{-1} \Theta_{\text{OH}^*} \Theta_{\text{H}^\otimes} \Theta_{\text{H}^\otimes}^{\otimes -1}$ (B8)
$\text{H}^\otimes + \text{OH}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{OH}^*} = K_{\text{B9}}^{-1} \Theta_{\text{H}_2\text{O}^*} \Theta_{\text{H}^\otimes} \Theta_{\text{H}^\otimes}^{\otimes -1}$ (B9)
$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons +*$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}^*} = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^*$ (B10)

$$r_{\text{CO}} = k_1 \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{\text{P,CO}}} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes} \quad (2.35)$$

$$r_{\text{CO}_2} = k_2 \left(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{P,CO}_2} p_{\text{H}_2}^2} \right) \Theta^{*2} \Theta^{\otimes} \quad (2.36)$$

$$r_{\text{RWGS}} = k_3 \left(p_{\text{CO}_2} - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{P,RWGS}} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^*. \quad (2.37)$$

Die korrespondierenden Oberflächenbelegungen ergeben sich aus den QEA Annahmen in den Tabellen 2.4 bis 2.6 und sind gegeben durch die folgenden Gleichungen:

$$\Theta^{\ominus} = \left(1 + \underbrace{K_{\text{CO}}}_{\beta_8} p_{\text{CO}} + \underbrace{\left(K_{\text{A3}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^{3/2} \right)}_{\beta_9} p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{CO}} + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus}}_{\beta_{10}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} + \underbrace{K_{\text{CO}_2}}_{\beta_{11}} p_{\text{CO}_2} \right)^{-1} \quad (2.38)$$

Tabelle 2.6: Elementarreaktionsschritte der reversen Wassergas-Shift-Reaktion an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator (Vollbrecht, 2007)

Reaktionsschritt	Gleichung
$\text{CO}_2 + \ominus \rightleftharpoons \text{CO} \ominus$	$\Theta_{\text{CO}_2}^{\ominus} = K_{\text{CO}_2}^{\ominus} p_{\text{CO}_2} \Theta^{\ominus}$ (C1)
$\text{CO}_2 \ominus + * \rightleftharpoons \text{CO} \ominus + \text{O}^*$	$r_{\text{C}_2} = k_{\text{C}_2}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^{\ominus} \Theta^* - k_{\text{C}_2}^- \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} \Theta_{\text{O}}^*$ (RDS) (C2)
$\text{CO} \ominus \rightleftharpoons \text{CO} + \ominus$	$\Theta_{\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{CO}}^{\ominus} p_{\text{CO}} \Theta^{\ominus}$ (C3)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (B7)
$\text{H}\otimes + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{OH}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{O}}^* = K_{\text{B}_8}^{-1} \Theta_{\text{OH}}^* \Theta^{\otimes} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1}$ (B8)
$\text{H}\otimes + \text{OH}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{OH}}^* = K_{\text{B}_9}^{-1} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^* \Theta^{\otimes} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1}$ (B9)
$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + *$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^* = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^*$ (B10)

$$\Theta^{\otimes} = \left(1 + \underbrace{\sqrt{K_{\text{H}_2}}}_{\beta_7} \sqrt{p_{\text{H}_2}} \right)^{-1} \quad (2.39)$$

$$\Theta^* = \left(1 + \underbrace{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{B}_8} K_{\text{B}_9} K_{\text{H}_2}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}}_{\beta_{13}} + \underbrace{\frac{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}{K_{\text{B}_5} K_{\text{H}_2}^{1/2}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}}_{\beta_{16}} + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\beta_{14}} \right. \\ \left. + \underbrace{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{B}_9} K_{\text{H}_2}^{1/2}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}}_{\beta_{15}} + \underbrace{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}_{\beta_{12}} \right)^{-1} \quad (2.40)$$

Durch das Zusammenfassen der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten zu einzelnen Termen β_i beinhaltet das gesamte kinetische Modell zehn unbekannte Adsorptionskonstanten und sechs weitere Parameter für die Geschwindigkeitskonstanten, sowie die Aktivierungsenergien. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der drei Reaktionen wird ein reformulierter Arrhenius Ansatz gewählt nach Gleichung 2.18 gewählt. Als Referenztemperatur in der vorliegenden Arbeit wird $T_{\text{ref}} = 523.15 \text{ K}$ verwendet.

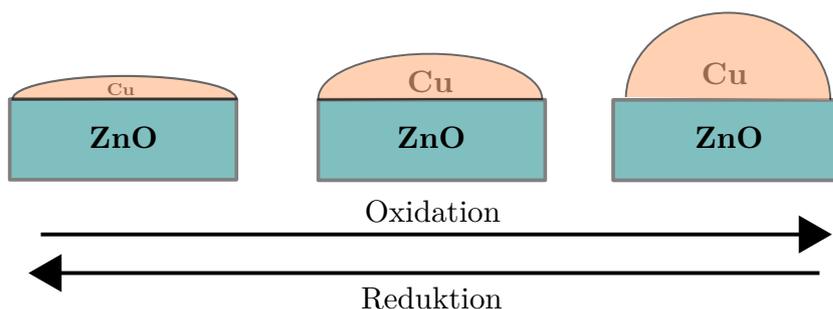


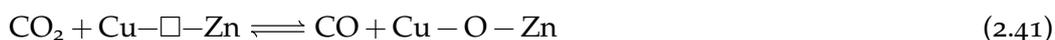
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Effekts der Morphologie auf die Katalysatoroberfläche. Unter reduzierendem Gaspotential ($\text{CO}\&\text{H}_2$) tritt ein *wetting* auf. Dabei verflacht die Oberfläche und ein Cu/Zn Komplex entsteht, welcher erhöhte Aktivität für die CO_2 -Hydrierung aufweist. Beim Kontakt mit oxidierenden Potentialen, wie $\text{CO}_2\&\text{H}_2\text{O}$, dreht sich der Effekt um und die Aktivität bezüglich der CO-Hydrierung steigt (Grunwaldt et al., 2000; Vesborg et al., 2009).

2.3.5 Morphologie des Katalysators

Ein Ansatz zur Beschreibung der Katalysatormorphologie wurde bereits in Vollbrecht (2007) präsentiert. Die Berücksichtigung der morphologischen Effekte auf die Katalysatoroberfläche und seine Auswirkungen auf die aktiven Zentren ist ein wichtiger Aspekt des kinetischen Modells. Der folgende Abschnitt fasst den verwendeten Ansatz zusammen.

Es ist bekannt, dass der Cu/ZnO/ Al_2O_3 Katalysator seinen Zustand dynamisch reversibel und abhängig vom Reaktionsgasgemisch ändern kann (Grunwaldt et al., 2000; Wilmer et al., 2002). Der Einfluss der oxidierenden und reduzierenden Gase konnte auch experimentell beobachtet werden. Unter reduzierenden Bedingungen verflachen Kupferpartikel, während sie unter oxidierenden Bedingungen eine sphärische Form haben, wie in Grunwaldt et al. (2000) und Nakamura et al. (2003) beschrieben und in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

Der verfolgte Ansatz wurde in der Arbeit von Ovesen et al. (1997) vorgestellt. Der Katalysator besitzt einen aktiven reduzierten Zustand, formal bezeichnet durch eine Fehlstelle Cu-□-Zn und einen oxidierten Zustand Cu-O-Zn. Das Verhältnis dieser beiden Zustände hängt vom Oxidations- bzw Reduktionspotential der Gasphase ab. Berücksichtigt wurden hier die Reduktions- und Oxidationspotentiale der Kohlenstoffkomponenten CO und CO_2 :



Zusätzlich nimmt man an, dass die Gesamtmenge der Zentren konstant ist, was auf die folgende Gesamtbilanz führt:

$$1 = \delta_{\text{Cu}-\square-\text{Zn}} + \delta_{\text{Cu}-\text{O}-\text{Zn}} \quad (2.42)$$

Bei einem eingestellten Gleichgewicht lässt sich der folgende Zusammenhang zwischen den Partialdrücken von CO/CO₂ und den Katalysatorzuständen darstellen:

$$K_{\text{Morph}} = \frac{p_{\text{CO}_2} \delta_{\text{Cu}-\square-\text{Zn}}}{p_{\text{CO}} \delta_{\text{Cu}-\text{O}-\text{Zn}}} \quad (2.43)$$

Aus den Gleichungen 2.42 und 2.43 lässt sich ein Ausdruck formulieren, welcher den Anteil der reduzierten Oberflächenzentren im stationären Zustand und in Abhängigkeit des Verhältnis von CO und CO₂ beschreibt.

$$\delta_{\text{Cu}-\square-\text{Zn}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_{\text{Morph}}} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}} \quad (2.44)$$

Aus Gleichung 2.42 geht hervor, dass der Anteil der reduzierten Zentren sich zwischen $0 \leq \delta_{\text{Cu}-\square-\text{Zn}} \leq 1$ liegen muss. Ein Ansatz für die Anwendung im nicht stationären Fall ist ebenfalls in Vollbrecht (2007) skizziert:

$$\frac{d\delta_{\text{Cu}-\square-\text{Zn}}}{dt} = \frac{1}{q_{\text{sat}}} \left(k_{\text{Morph}}^+ p_{\text{CO}} \delta_{\text{Cu}-\text{O}-\text{Zn}} \left(1 - \frac{p_{\text{CO}} \delta_{\text{Cu}-\square-\text{Zn}}}{K_{\text{Morph}} p_{\text{CO}_2} \delta_{\text{Cu}-\text{O}-\text{Zn}} \right) \right) \quad (2.45)$$

Weiterhin wird angenommen, dass dieser Term in Gleichung 2.44 auf die drei Hauptreaktionen (Gl. 2.35-2.37) gleich wirkt. Diese Annahme ist stark vereinfachend und wird der Natur der verschiedenen aktiven Zentren und deren Abhängigkeit vom Oxidationspotential der Gasphase nicht gerecht. Zusätzlich wird das ebenfalls vorhandene Reduktionspotential von Wasserstoff nicht berücksichtigt. Der zugrundeliegende Ansatz wird im folgenden Abschnitt aufgegriffen und erweitert. Eine ausführliche Darstellung findet sich in Seidel et al. (2018b). Im Folgenden wird die Erweiterung dieses Konzeptes nur anhand des vereinfachten kinetischen Modells diskutiert.

2.4 VEREINFACHTES KINETISCHES MODELL DER METHANOLSYNTHESE

Das vereinfachte kinetische Modell basiert nicht auf den elementaren Reaktionsschritten, sondern auf den Bruttoreaktionsgleichungen (2.32a-2.32c) und den dazugehörigen Adsorptions- und Desorptionsschritten (Seidel et al., 2018b). Die verwendeten Reaktionsschritte und Quasi-Equilibrium Approximationen (QEA) sind in den Tabellen 2.7-2.9 dargestellt. Während die Adsorption und Desorption der Edukte und Produkte analog zum vorherigen Modell sind, werden die Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche nach Möglichkeit zur Bruttoreaktion (Gleichung 2.32a-2.32c) zusammengefasst. Das aktive Zentrum für die CO-Hydrierung zu Methanol wird auch hier mit \odot gekennzeichnet. Analog trägt das aktive katalytische Zentrum für die CO₂-Hydrierung das Symbol $*$. Die Zentren zur heterolytischen Zerlegung von Wasserstoff tragen die Kennzeichnung \otimes .

Tabelle 2.7: Zusammengefasste Reaktionsschritte der CO-Hydrierung an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator (Seidel et al., 2018b)

Reaktionsschritt	Gleichung
$\text{CO} + \ominus \rightleftharpoons \text{CO}\ominus$	$\Theta_{\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{CO}}^{\ominus} p_{\text{CO}} \Theta^{\ominus}$ (D1)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (D2)
$4\text{H}\otimes + \text{CO}\ominus \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}\ominus + 4\otimes$	$r_{\text{D}_3} = k_{\text{D}_3}^+ \Theta_{\text{H}}^{\otimes 4} \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} - k_{\text{D}_3}^- \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} \Theta^{\otimes 4}$ (RDS) (D3)
$\text{CH}_3\text{OH}\ominus \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}+\ominus$	$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} = K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^{\ominus}$ (D4)

2.4.1 Kohlenmonoxid-Hydrierung

Durch die Zusammenfassung der Elementarreaktionsschritte vereinfacht sich die CO-Hydrierung deutlich. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (D3) entspricht der Bruttoreaktion (2.32a). Die globale Reaktionsgeschwindigkeit für die CO-Hydrierung wird durch Einsetzen der einzelnen Oberflächenbelegungen in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt D3 aus Tabelle 2.7 ermittelt.

$$\begin{aligned} r_{\text{D}_3} &= k_{\text{D}_3}^+ \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} \Theta_{\text{H}}^{\otimes 4} - k_{\text{D}_3}^- \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} \Theta^{\otimes 4} \\ &= k_{\text{D}_3}^+ K_{\text{CO}}^{\ominus} K_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 4} - k_{\text{D}_3}^- K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 4} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der einzelnen Spezies sind mit der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{P,CO}}$ und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{CO}^+ verbunden:

$$\text{mit } k_{\text{CO}}^+ = k_{\text{D}_3}^+ K_{\text{CO}}^{\ominus} K_{\text{H}_2}^2, \quad (2.47)$$

$$\text{und } K_{\text{P,CO}} = \frac{k_{\text{D}_3}^+}{k_{\text{D}_3}^-} K_{\text{CO}}^{\ominus} K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus -1}. \quad (2.48)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i lassen sich ebenfalls mithilfe der reparametrisierten Arrhenius-Gleichung 2.18 approximieren.

Damit ergibt sich final der Ausdruck für die globale Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Hydrierung:

$$r_{\text{CO}} = k_{\text{CO}}^+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 4} \quad (2.49)$$

Dieser Ausdruck gleicht dem Ausdruck für die CO-Hydrierung des detaillierten Modells (siehe Gleichung 2.35). Lediglich durch das Zusammenfassen der Elementarreaktionsschritte steigt der Exponent für die freie Oberfläche des atomaren Wasserstoffs von eins auf vier.

Tabelle 2.8: Zusammengefasste Reaktionsschritte der CO₂-Hydrierung an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator (Seidel et al., 2018b)

Reaktionsschritt	Gleichung
$\text{CO}_2 + * \rightleftharpoons \text{CO}_2^*$	$\Theta_{\text{CO}_2}^* = K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2} \Theta^*$ (E1)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (E2)
$4\text{H}\otimes + \text{CO}_2^* + * \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}^* + 4\otimes + \text{O}^*$	$r_{\text{E}_3} = k_{\text{E}_3}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^* \Theta^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes 4} - k_{\text{E}_3}^- \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \Theta_{\text{O}}^* \Theta^{\otimes 4}$ (RDS) (E3)
$2\text{H}\otimes + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + 2\otimes$	$\Theta_{\text{O}}^* = K_{\text{O}} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^* \Theta^{\otimes 2} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -2}$ (E4)
$\text{CH}_3\text{OH}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + *$	$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* = K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^*$ (E5)
$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + *$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^* = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^*$ (E6)

2.4.2 Kohlendioxid-Hydrierung

Auch für die CO₂-Hydrierung vereinfacht sich das Modell durch die Zusammenfassung der Elementarreaktionsschritte auf der Katalysatoroberfläche. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (E₃) beschreibt die Bildung von Methanol aus CO₂ und atomarem Wasserstoff. Dabei verbleibt ein adsorbierter Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche, welcher in einer Folgereaktion zu Wasser hydriert. Die globale Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Hydrierung wird durch Einsetzen in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt E₃ analog ermittelt:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{E}_3} &= k_{\text{E}_3}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^* \Theta^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes 4} - k_{\text{E}_3}^- \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \Theta_{\text{O}}^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes 4} \\
 &= k_{\text{E}_3}^+ K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^2 \Theta^{*2} \Theta^{\otimes 4} \\
 &\quad - k_{\text{E}_3}^- K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* K_{\text{O}} K_{\text{H}_2\text{O}}^* K_{\text{H}_2}^{-1} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \Theta^{*2} \Theta^{\otimes 4}
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

Gleichgewichtskonstante $K_{\text{P,CO}_2}$ und Geschwindigkeitskonstante k_{CO_2} sind mit den Adsorptionsgleichgewichtskonstanten auf folgende Weise verbunden:

$$\text{mit } k_{\text{CO}_2}^+ = k_{\text{E}_3}^+ K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^2, \tag{2.51}$$

$$\text{und } K_{\text{P,CO}_2} = \frac{k_{\text{E}_3}^+}{k_{\text{E}_3}^-} K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^3 K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* K_{\text{O}}^{*-1} K_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}. \tag{2.52}$$

Daraus resultiert der globale Reaktionsgeschwindigkeitsausdruck für die CO₂-Hydrierung:

$$r_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}_2}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right) \Theta^{*2} \Theta^{\otimes 4} \tag{2.53}$$

Tabelle 2.9: Zusammengefasste Reaktionsschritte der reversen Wassergas-Shift Reaktion an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator (Seidel et al., 2018b)

Reaktionsschritt	Gleichung
$\text{CO}_2 + \odot \rightleftharpoons \text{CO}_2 \odot$	$\Theta_{\text{CO}_2}^{\odot} = K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \Theta^{\odot}$ (F1)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (F2)
$\text{CO}_2 \odot + * \rightleftharpoons \text{CO} \odot + \text{O}^*$	$r_{\text{F}_3} = k_{\text{F}_3}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^{\odot} \Theta^*$ $- k_{\text{F}_3}^- \Theta_{\text{CO}}^{\odot} \Theta_{\text{O}}^*$ (RDS) (F3)
$2\text{H}\otimes + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + 2\otimes$	$\Theta_{\text{O}}^* = K_{\text{O}} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes -2} \Theta^{\otimes 2}$ (E4)
$\text{CO} \odot \rightleftharpoons \text{CO} + \odot$	$\Theta_{\text{CO}}^{\odot} = K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \Theta^{\odot}$ (E5)
$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + *$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^* = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^*$ (E6)

Der Ausdruck weist Unterschiede zum detaillierten Reaktionsgeschwindigkeitsausdruck (Gleichung 2.36) auf. Der Exponent des Partialdrucks von Wasserstoff für die Hinreaktion steigt von eins auf zwei. Durch das Zusammenfassen der Elementarreaktionsschritte erhöht sich hier ebenfalls der Exponent für die freie Oberfläche des atomaren Wasserstoffs auf vier.

2.4.3 Reverse Wassergas-Shift-Reaktion

Die dritte der Hauptreaktionen ist die reverse Wassergas-Shift-Reaktion. Die zusammengefassten Schritte sind in der Tabelle 2.9 dargestellt. Hier wird als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt die Aufspaltung von CO₂ (F3) angenommen. Analog zur CO₂-Hydrierung wird in einer Folgereaktion aus adsorbiertem Sauerstoff Wasser gebildet. Die globale Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für die reverse Wassergas-Shift-Reaktion wird durch Einsetzen in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (F3) ermittelt:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{F}_3} &= k_{\text{F}_3}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^{\odot} \Theta^* - k_{\text{F}_3}^- \Theta_{\text{CO}}^{\odot} \Theta_{\text{O}}^* \\
 &= k_{\text{F}_3}^+ K_{\text{CO}_2}^{\odot} p_{\text{CO}_2} \Theta^{\odot} \Theta^* - k_{\text{F}_3}^- K_{\text{CO}}^{\odot} K_{\text{O}} K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \Theta^{\odot} \Theta^*
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Auch hier sind die Gleichgewichtskonstanten der adsorbierten Spezies mit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $K_{\text{P,RWGS}}$ und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{RWGS} verbunden:

$$\text{mit } k_{\text{RWGS}}^+ = k_{\text{F}_3}^+ K_{\text{CO}_2}^{\odot}, \tag{2.55}$$

$$\text{und } K_{\text{P,RWGS}} = \frac{k_{\text{D}_3}^+}{k_{\text{F}_3}^-} K_{\text{CO}_2}^{\odot} K_{\text{H}_2} K_{\text{CO}}^{\odot -1} K_{\text{O}}^*^{-1} K_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}. \tag{2.56}$$

Der resultierende globale Reaktionsgeschwindigkeitsausdruck lautet:

$$r_{\text{RWGS}} = \tilde{k}_{\text{RWGS}}^+ p_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^* \Theta^\ominus \quad (2.57)$$

Für die CO-Hydrierung und die reverse Wassergas-Shift-Reaktion wird jeweils ein Reaktionsschritt eingespart (vgl. Tab. 2.4 & 2.7 sowie Tab. 2.6 & 2.9). Im Falle der CO₂-Hydrierung werden vier Reaktionsschritte auf der Katalysatoroberfläche zusammengefasst (vgl. Tab. 2.5 & 2.8). Der jeweilige unbedeckte Anteil der aktiven Zentren lässt mittels der Bilanzgleichung 2.12 und anhand Oberflächenbelegungen der einzelnen Spezies aus den Tabellen 2.7-2.9 ermitteln. Die resultierenden Gleichungen lauten nach Einsetzen:

$$\Theta^\ominus = \left(1 + \underbrace{K_{\text{CO}}}_{\beta_{11}} p_{\text{CO}} + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ominus}_{\beta_{12}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^\ominus}_{\beta_{14}} p_{\text{CO}_2} \right)^{-1} \quad (2.58)$$

$$\Theta^\otimes = \left(1 + \underbrace{\sqrt{K_{\text{H}_2}}}_{\beta_7} \sqrt{p_{\text{H}_2}} \right)^{-1} \quad (2.59)$$

$$\Theta^* = \left(1 + \underbrace{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{O}}}{K_{\text{H}_2}}}_{\frac{\beta_{10} \beta_9}{\beta_7}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^*}_{\beta_{13}} p_{\text{CO}_2} + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}_{\beta_8} p_{\text{CH}_3\text{OH}} + \underbrace{K_{\text{H}_2\text{O}}}_{\beta_9} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)^{-1} \quad (2.60)$$

Damit hat das vereinfachte kinetische Modell in der Summe 14 unbekannte Parameter. Davon sind sechs Parameter zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_i und den Aktivierungsenergien $E_{\Lambda,i}$ nötig (siehe Gl. (2.18)). Die verbleibenden acht Parameter beschreiben die unbekanntes Adsorptionskonstanten.

Eine Folge des Zusammenfassens der elementaren Reaktionsschritte sind die Exponenten der Oberflächenbelegungen in den resultierenden Gleichungen. Dies betrifft, wie in Gleichung 2.49 & 2.53 zu sehen, die Zentren für die Wasserstoffadsorption Θ^\otimes . Die erhöhten Exponenten könnten eine erhöhte Sensitivität des Partialdrucks von Wasserstoff zur Folge haben. Wenn, wie üblich angenommen wird, Wasserstoff immer im überstöchiometrischen Verhältnis vorliegt, bleibt der Ausdruck von Θ^\otimes annähernd konstant.

Sofern nicht explizit andere Betriebsbedingungen beschrieben werden, kann im Folgenden von einem überstöchiometrischen Einsatzverhältnis des Wasserstoffs ausgegangen werden.

2.4.4 Dynamisches Katalysatormodell

In den meisten Modellen zur Methanolsynthese wird die zeitliche Änderung der Anzahl der aktiven Zentren nicht berücksichtigt. Bei der Modellierung mithilfe des Langmuir-Hinshelwood Ansatzes entsteht eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von den freien verfügbaren Zentren. Die absolute Anzahl dieser Zentren bzw. das relative Verhältnis zu anderen Zentren auf der Katalysatoroberfläche und deren Änderung wird dabei für gewöhnlich nicht berücksichtigt. In den Arbeiten von Choi et al. (2001a,b), Muhler et al. (1994), Nakamura et al. (2003), Peter et al. (2012) und Vollbrecht (2007) wurden allerdings transiente Effekte nach einem Wechsel der Eingangszusammensetzung untersucht, welche sich nicht mit der Annahme von festen und unveränderlichen Oberflächenzentren erklären lassen. Neben einer erhöhten Methanolproduktion nach dem Wechsel, wird ein asymmetrisches Abklingen in den stationären Zustand beobachtet, welches über den Einfluss der Verweilzeit hinausgeht (siehe Abbildung 3.7 im folgenden Kapitel).

Wie zum Beispiel in Kalz et al. (2017) gezeigt, ist der Katalysator bei einer heterogen katalysierten Reaktion kein unveränderliches Objekt, sondern passt sich den Betriebsbedingungen an. Dabei kann es zu strukturellen Veränderungen kommen, wie bereits in Abbildung 2.5 gezeigt wurde. Während des Betriebs ändert sich der Katalysator in Abhängigkeit der Gasumgebung. Ein Wechsel der Prozessbedingungen beziehungsweise der Zusammensetzung am Zulauf, kann in Abhängigkeit des aktuellen Zustandes des Katalysators zu einem zwischenzeitlichen Anstieg der Produktion führen. Dieser Effekt lässt mit der Zeit nach und der stationäre Betrieb wird wieder erreicht. Oft wird bei experimentellen kinetischen Untersuchungen nur eben dieser stationäre Betrieb untersucht, wodurch transiente Effekte bei der Entwicklung kinetischer Modelle nicht berücksichtigt werden. Für ein kinetisches Modell, welches auch den dynamischen Betrieb möglichst akkurat wiedergeben soll, müssen solche Effekte allerdings mit in Betracht gezogen werden.

Daher wird in dieser Arbeit das in dem vorherigen Abschnitt abgeleitete kinetische Modell um den dynamischen Einfluss des Katalysators durch die Änderung seiner Morphologie erweitert, um diese Effekte auch abbilden zu können. Der zugrundeliegende Ansatz von Vollbrecht wurde bereits in Abschnitt 2.3.5 eingeführt und wird in diesem Abschnitt um wesentliche Effekte erweitert.

Wir nehmen zunächst an, dass die oxidierten aktiven Zentren \odot unter reduzierenden Gaspotentialen in ein reduziertes Oberflächenzentrum $*$ umgewandelt werden können (Nakamura et al., 2003). Unter oxidierenden Gaspotentialen kehrt sich dieser Effekt um. Im stationären Betrieb stellt sich damit nach einer gewissen Zeit dementsprechend ein Verhältnis zwischen den oxidierten und reduzierten Oberflächenzentren ein, wie in den Gleichungen 2.62b & 2.62a dargestellt. Die oxidierten und reduzierten Oberflächenzentren lassen sich auch den in den vorherigen Abschnitten eingeführten aktiven Zentren für die CO- und CO₂ Hydrierung zuordnen.

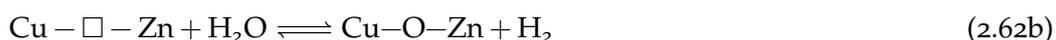
- (i) \odot bezeichnet die aktiven Zentren für die CO-Hydrierung, welche in einem oxidierten Zustand sind
- (ii) $*$ bezeichnet die aktiven Zentren für die CO₂-Hydrierung, welche in einem reduzierten Zustand sind
- (iii) \otimes bezeichnet die aktiven Zentren für die heterolytische Zerlegung von Wasserstoff.

Durch das Reduktions- beziehungsweise Oxidationspotential der Gasumgebung stellt sich ein globales Verhältnis zwischen den aktiven Zentren für die CO- und CO₂-Hydrierung ein. Daraus folgt, dass durch bestimmte Feedgaszusammensetzungen das Verhältnis der aktiven Zentren beeinflusst wird. Lässt sich das Verhältnis der aktiven Zentren steuern, besteht die Möglichkeit einzelne Reaktionspfade durch die Einstellung bestimmter günstiger Verhältnisse der aktiven Zentren zu verstärken. Nach einer gewissen Zeit hat sich das Verhältnis der aktiven Zentren der Gasumgebung angepasst. Mögliche Verstärkungseffekte sind nur im transienten Verhalten zu beobachten. Daher bietet es sich an, eine nicht stationäre respektive periodische Prozessführung zu untersuchen.

Im ersten Schritt zur Herleitung des Modells wird die Annahme einer festen Anzahl aktiver Zentren ersetzt durch eine Gesamtbilanz der aktiven Zentren beider Hydrierungsreaktionen:

$$\underbrace{\sum_i^N \odot_i}_{\text{oxidierte Zentren}} + \underbrace{\sum_j^M *}_j = 1 \quad (2.61)$$

Statt einer konstanten Anzahl der oxidierten \odot und reduzierten Zentren $*$ wird angenommen, dass die Summe aus beiden konstant ist. Dabei werden sowohl freie als auch belegte Zentren berücksichtigt. Im Falle der Methanolsynthese betrachten wir CO und H₂ als Gase mit reduzierendem Potential, sowie CO₂ und H₂O als Gase mit oxidierendem Potential. Dabei ist zu beobachten, dass die beiden aktiven Zentren für die Hydrierungsreaktionen genau gegensätzliche Entwicklungen aufweisen. Ein erhöhter Anteil der reduzierten Zentren führt zu einer potentiellen Verstärkung der CO₂ Hydrierung. Bei einer Erhöhung des CO₂ Anteils würde allerdings das oxidierende Potential steigen und der Anteil der reduzierten Zentren sinken. Man kann dabei also von einem selbst inhibierenden Effekt ausgehen. Ovesen et al. (1997) propagierte diesen Effekt der Gase auf den Katalysator in der folgenden Form:



Unter der Annahme aus Abschnitt 2.3.5, dass $\text{Cu} - \square - \text{Zn}$ den reduzierten Zustand des Katalysators und $\text{Cu}-\text{O}-\text{Zn}$ den oxidierten Zustand darstellen, lässt sich die Gleichung mit den von uns eingeführten aktiven Zentren analog darstellen:



Dank der Schließbedingung in Gleichung 2.61, lässt sich der Anteil der oxidierten Oberflächenzentren als Funktion der reduzierten Zentren ausdrücken:

$$\sum_i^N \odot_i = 1 - \sum_j^M *_{j} \quad (2.64)$$

Zur Vereinfachung wird der Anteil der reduzierten Zentren an der Gesamtmenge aller Zentren in dieser Arbeit mit ϕ bezeichnet:

$$\sum_i^N \odot_i = 1 - \phi \quad (2.65)$$

Das Verhältnis der Oberflächenzentren im stationären Betrieb hängt von dem Verhältnis der Stoffe im Reaktor ab (siehe Gleichung 2.63a & 2.63b). Das sich einstellende Gleichgewicht lässt sich beschreiben durch das Verhältnis der Potentiale und die oxidierten und reduzierten Zentren, ausgedrückt durch ϕ .

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \cdot \frac{\phi}{1 - \phi}, \quad (2.66)$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \cdot \frac{\phi}{1 - \phi}, \quad (2.67)$$

Folgt man der Arbeit von Ovesen et al. (1997), lässt sich im stationären Betrieb der Anteil der reduzierten Oberflächenzentren ϕ mithilfe der Grenzflächenenergie ermitteln:

$$\phi = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma^*}{\gamma_0} \right) \quad (2.68)$$

Das Verhältnis $\frac{\gamma^*}{\gamma_0}$ gibt die relative freie Grenzflächenenergie von Kupfer und Zink an (Ovesen et al., 1997; Vesborg et al., 2009). Mittels der Wulff-Konstruktion aus Wulff (1901) lassen sich aus diesem Verhältnis Rückschlüsse auf die Form der Kupferpartikel und damit auf die Morphologie des Katalysators ziehen (Clausen et al., 1994):

$$\frac{\gamma^*}{\gamma_0} = \frac{1 - \sqrt{K_1 K_2 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}}}{1 + \sqrt{K_1 K_2 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}}}. \quad (2.69)$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 aus den Gleichungen 2.66 und 2.67 lassen sich als Funktion der Gibbs-Energie beschreiben:

$$K_1 = \frac{k_1^+}{k_1^-} = \exp\left(\frac{-\Delta G_1}{RT}\right), \quad (2.70)$$

$$K_2 = \frac{k_2^+}{k_2^-} = \exp\left(\frac{-\Delta G_2}{RT}\right). \quad (2.71)$$

Die sechs Gleichungen 2.66-2.71 beinhalten für bekannte Partialdrücke von CO, CO₂, H₂ und H₂O sechs unbekannte Parameter und lassen sich aus experimentellen Daten bestimmen.

Der Wert von ϕ hat Einfluss auf die globalen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen. Wie eingangs erwähnt, sind die aktiven Zentren \odot und $*$ entweder in einem oxidierten oder reduzierten Zustand. Dem folgend, beschreiben die im vorherigen Abschnitt eingeführten Oberflächenbelegungsgrade Θ^\odot und Θ^* den Anteil der freien oxidierten und reduzierten Zentren. Wendet man auf diese Zentren nun die Schließbedingung 2.65 an, erhält man folgende Beziehungen:

$$\tilde{\Theta}^\odot = (1 - \phi) \cdot \Theta^\odot, \quad (2.72)$$

$$\tilde{\Theta}^* = \phi \cdot \Theta^*. \quad (2.73)$$

Die Oberflächenbelegungsgrade Θ^\odot und Θ^* geben den Anteil der jeweiligen verfügbaren Zentren an. Die Erweiterung um ϕ erlaubt nun die Beschreibung des variablen Verhältnis der beiden Zentren zueinander unter verschiedenen Betriebsbedingungen. Die erweiterten Belegungsgrade aus Gleichung 2.72 und 2.73 ersetzen die Oberflächenbelegungsgrade in den Gleichungen (2.49)-(2.57). Die Erweiterung ist für die Reaktionsgleichungen für die CO- und CO₂-Hydrierung direkt durchzuführen. Die Reaktion der RWGS hängt sowohl von den oxidierten als auch den reduzierten Zentren ab. Daher ist für diese Reaktion nicht nur die einfache Verfügbarkeit eines freien Zentrums, sondern auch die Verfügbarkeit eines gegensätzlichen Zentrums in der unmittelbaren Nähe für die Oberflächenreaktion nötig. Die experimentellen Daten von Vollbrecht ließen sich am besten mit einem empirischen Vorfaktor von $\phi(1 - \phi)^{-1}$ beschreiben.

$$r_{\text{CO}} = (1 - \phi) k_{\text{CO}}^+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}\right) \Theta^\odot \Theta^{\otimes 4} \quad (2.74)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \phi^2 k_{\text{CO}_2}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}_2}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3}\right) \Theta^{*2} \Theta^{\otimes 4} \quad (2.75)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \phi (1 - \phi)^{-1} k_{\text{RWGS}}^+ p_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}\right) \Theta^* \Theta^\odot \quad (2.76)$$

Unter nicht stationären Bedingungen sind die Gleichungen (2.66)-(2.67) nicht mehr ausreichend und die Bestimmung von ϕ erfolgt über folgende dynamische Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} = & k_1^+ \left(y_{\text{CO}}(\phi_{\text{max}} - \phi) - \frac{1}{K_1} y_{\text{CO}_2} \phi \right) \\ & + k_2^+ \left(y_{\text{H}_2}(\phi_{\text{max}} - \phi) - \frac{1}{K_2} y_{\text{H}_2\text{O}} \phi \right). \end{aligned} \quad (2.77)$$

Die zusätzlichen Geschwindigkeitskonstanten k_1^+ , k_2^+ müssen durch dynamische experimentelle Daten angepasst werden. Sollte der Spezialfall eines Betriebes nur mit den Reaktanten CO/H₂ eintreten, würde aus den Gleichungen 2.66-2.73 eine vollständige Reduktion des Katalysators resultieren. Die Modellannahme ist, dass die CO-Hydrierung an oxidierten aktiven Zentren abläuft. Bei einer vollständigen Reduktion des Katalysators würde die Reaktion mangels verfügbarer Zentren zum Erliegen kommen müssen. Allerdings konnte in Vollbrecht (2007) Methanol auch bei anhaltendem Betrieb mit nur CO/H₂ im Zulauf nachgewiesen werden. Daraus folgt, dass der Anteil der reduzierten Zentren $\phi < 1$ sein muss. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Obergrenze von $\phi_{\text{max}} = 0.9$ angenommen. Im Ausblick am Ende dieses Kapitels wird näher auf die Bedeutung von ϕ_{max} eingegangen und diskutiert, wie sich ϕ_{max} aus der Katalysatorzusammensetzung abschätzen lässt.

2.5 ERWEITERUNG DES KINETISCHEN MODELLS DER METHANOLSYNTHESE

Trotz des bereits umfangreichen Wissens um die Methanolsynthese, gilt dieses Thema nicht als abschließend erforscht. Die aktuelle Forschung bezüglich der Methanolsynthese am Cu/Zn/Al₂O₃ Katalysator konzentriert sich im Wesentlichen auf zwei Schwerpunkte:

Die einzelnen Reaktionsschritte der Methanolsynthese auf dem Katalysator bilden den ersten Schwerpunkt. Seit der Ableitung des in Abschnitt 2.3 vorgestellten Modells, konnten anhand experimenteller und theoretischer Untersuchungen neue Erkenntnisse über Bildungspfade, Elementarreaktionsschritte und geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritte abgeleitet werden. Ein umfassender Überblick über den aktuellen Stand der Kinetiken kann Álvarez et al. (2017) entnommen werden. Nachfolgend wird auf ausgewählte Arbeiten näher eingegangen.

In den letzten Jahren wurden vielfach mikrokinetische Modelle, in der Regel basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (*Density Functional Theory*, DFT), hergeleitet. Zu nennen sind dabei die Modelle von Grabow et al. (2011), Oliveira Campos et al. (2021b), Studt et al. (2015), Yang et al. (2010) und Zhao et al. (2011). Neben diesen Modellen wurden auch makrokinetischen Modelle eingeführt. Teilweise basieren diese auf Erkenntnissen der DFT Berechnungen, wie in Oliveira Campos et al. (2021c) oder auf Anpassung der etablierten Modelle von Graaf et al. (1986) und Vanden Bus-

sche et al. (1996) mit aktualisierten Informationen, wie zum Beispiel in Nestler et al. (2020) und Slotboom et al. (2020). Dabei herrscht bei den Bildungspfaden eine generelle Übereinkunft, dass Methanol an Cu/Zn/Al₂O₃ Katalysatoren überwiegend aus CO₂ über die Bildung einer Formiat Spezies gebildet wird. Unterschiede zwischen den Modellen sind beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der einzelnen Reaktionen zu finden und ob der Einfluss der CO-Hydrierung als relevant angenommen wird. In den folgenden Abschnitten werden die Arbeiten von Oliveira Campos et al. (2021c) und Studt et al. (2014, 2015) als Grundlage verwendet.

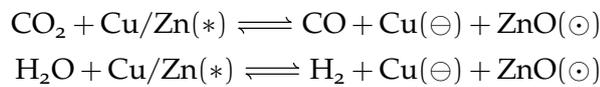
Bei dem zweiten Schwerpunkt der Forschung handelt es sich um die Natur der aktiven Zentren des Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysators und deren Eigenschaften unter stationären und instationären Betriebsbedingungen. Um das globale Verhältnis der aktiven Zentren des Katalysators über die Morphologie zu bestimmen wurde bisher, wie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, die Wulff-Konstruktion von Wulff (1901) herangezogen und wie in Ovesen et al. (1997) und Vesborg et al. (2009) beschrieben daraus der Anteil der reduzierten Zentren bestimmt.

Für eine Verfeinerung des kinetischen Modells ist jedoch eine detailliertere Betrachtung nötig. Es kann als gesichert angenommen werden, dass metallisches Kupfer als aktives Zentrum für die CO-Hydrierung dient (Laudenschleger et al., 2020; Studt et al., 2015). Weitere, auf dem Katalysator befindliche Spezies, sind neben dem Trägermaterial Al₂O₃, ZnO und Cu/Zn. Es ist unstrittig, dass die Anwesenheit von ZnO die Aktivität des Katalysators steigert (Fujitani et al., 1998). In Anwesenheit von ZnO dominiert die CO₂-Hydrierung die Methanolsynthese. Allerdings ist noch immer nicht abschließend geklärt, wie das aktive Zentrum für diese Reaktion exakt aussieht und an der Reaktion beteiligt ist. Ein Kandidat ist eine Cu/Zn Oberflächenlegierung, wie von Kuld et al. (2016) und Nakamura et al. (2003) propagiert. Dabei gibt es noch unterschiedliche Auffassungen, ob Zink metallisch (Zn⁰) oder positiv geladen (Zn^{δ+}) vorliegt (Laudenschleger et al., 2020). Eine Möglichkeit ist das Vorhandensein von Oberflächendefekten auf dem Kupfermaterial, an denen Zink eingebunden wird und letztlich zur katalytischen Aktivität beiträgt (Studt et al., 2015). Auch kommen dünne ZnO_x Schichten auf dem Kupfer als aktive Zentren in Frage (Le Valant et al., 2015; Tisseraud et al., 2015). Frei et al. (2020) vermuten, dass sowohl die Cu/Zn Oberflächenlegierung, als auch die Cu-ZnO Kontaktfläche katalytisch aktive Zentren sind, Cu/Zn allerdings weniger synergetische Effekte besitzt. Gemeinsam haben jedoch alle diese Kandidaten, dass sie auf SMSI-Effekten (*strong metal support interactions*) basieren und dass die Kontaktflächen zwischen Cu und Zn von entscheidender Bedeutung für die Aktivität des Katalysators sind.

Zur Ableitung eines konsistenten kinetischen Modells mit diesen erweiterten Annahmen, muss man im Folgenden zwischen vier verschiedenen aktiven Zentren, respektive Zuständen der Elemente auf dem Katalysator, unterscheiden.

- (i) * Zentren entsprechend der Cu/Zn(ZnO) Kontaktfläche, aktiv für die CO₂-Hydrierung
- (ii) ⊙ Zinkoxid ZnO
- (iii) ⊖ Zentren aus metallischem Kupfer Cu, aktiv für die CO-Hydrierung
- (iv) ⊗ Zentren zur heterolytischen Zerlegung von Wasserstoffspezies

Zinkoxid ist dabei nicht als aktives Zentrum zu verstehen, sondern als zusätzlicher Zustand zur Bilanzierung der aktiven Zentren nötig. Die Verteilung der Zentren sind, wie bereits bekannt, abhängig von dem Oxidations- beziehungsweise dem Reduktionspotential der umgebenden Gasphase. Damit ergeben sich folgende Änderungen der aktiven Zentren:



CO₂ und H₂O begünstigen das Wachstum von ZnO auf Kupfer aus der Cu/Zn Oberflächenlegierung und erzeugen damit eine teilweise von Zn befreite Kupferoberfläche des Katalysators. CO, H₂ und CH₃OH haben den gegenteiligen Effekt und erhöhen durch Reduktion des ZnO den Anteil der Cu/Zn Oberflächenlegierung. Eine Regeneration des Katalysator erfolgt durch Reduktion des ZnO mit Hilfe der (reversen) Wassergas-Shift-Reaktion wieder zurück zur Cu/Zn Oberflächenlegierung (Prašnikar et al., 2021). Auf die aus diesen Erkenntnissen folgenden Konsequenzen für die Katalysatordynamik wird im Abschnitt 2.5.3 detailliert eingegangen.

2.5.1 Mögliche Modellerweiterungen der Methanolsynthese

In den folgenden Abschnitten werden die aktuellen Erkenntnisse über die Reaktionspfade genutzt, um mögliche Modellerweiterungen zu diskutieren. Wie schon bei der Ableitung der vorherigen Modelle, werden hier die *Quasi-Equilibrium Approximation* und ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt pro Reaktionspfad angenommen. Beschreibt einer der Elementarschritte eine Adsorption oder eine Desorption aus der Gasphase bei einem eingestellten Gleichgewicht, wird anstelle des Elementarschritts die Gasphasenkomponente als Index verwendet.

In Oliveira Campos et al. (2021b) wurde angenommen, dass die Spezies ohne Kohlenstoff, wie Wasserstoff, Wasser und Hydroxylgruppen, auch am heterolytischen Zentrum ⊗ adsorbieren. Andererseits gäbe es konkurrierende und inhibierende Effekte durch die Oberflächenbelegung mit Formiat und den Hydroxylgruppen. In Analogie zur Ammoniasynthese, wo eine ähnliche Kombination vorliegt, jedoch keine Inhibition auftritt, wird diese Annahme bei der Ableitung der folgenden Reaktionsgeschwindigkeitsausdrücke berücksichtigt.

Tabelle 2.10: Elementarreaktionsschritte der CO-Hydrierung an metallischem Kupfer zu Methanol nach Studt et al. (2015)

Elementarschritt	Quasi-Gleichgewicht/Geschwindigkeit
$\text{CO} + \ominus \rightleftharpoons \text{CO}\ominus$	$\Theta_{\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{CO}}^{\ominus} p_{\text{CO}} \Theta^{\ominus}$ (G1)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons \text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (G2)
$\text{H}\otimes + \text{CO}\ominus \rightleftharpoons \text{HCO}\ominus + \otimes$	$\Theta_{\text{HCO}}^{\ominus} = K_{\text{G3}} \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} \Theta_{\text{H}}^{\otimes} \Theta^{\otimes -1}$ (G3)
$\text{H}\otimes + \text{HCO}\ominus \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}\ominus + \otimes$	$r_{\text{G4}} = k_{\text{G4}}^+ \Theta_{\text{HCO}}^{\ominus} \Theta_{\text{H}}^{\otimes} - k_{\text{G4}}^- \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^{\ominus} \Theta^{\otimes}$ (RDS) (G4)
$\text{H}\otimes + \text{H}_2\text{CO}\ominus \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}\ominus + \otimes$	$\Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{G5}}^{-1} \Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^{\ominus} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1} \Theta^{\otimes}$ (G5)
$\text{H}\otimes + \text{H}_3\text{CO}\ominus \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}\ominus + \otimes$	$\Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{G6}}^{-1} \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1} \Theta^{\otimes}$ (G6)
$\text{CH}_3\text{OH}\ominus \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \ominus$	$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} = K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^{\ominus}$ (G7)

Methanolbildung aus Kohlenstoffmonoxid

Die Hydrierung von CO zu Methanol erfolgt auch hier schrittweise am metallischen Kupfer \ominus . Dabei adsorbiert das Kohlenstoffmonoxid durch das Kohlestoffatom am Kupfer (Studt et al., 2015). Die einzelnen Elementarreaktionen auf der Oberfläche des Katalysators sind in Tabelle 2.10 dargestellt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde in Oliveira Campos et al. (2021c) die Hydrierung der Formylspezies zu Formaldehyd angenommen und auch in Studt et al. (2015) als energetisch intensivster Reaktionsschritt identifiziert. Die globale Reaktionsgeschwindigkeitgleichung der CO-Hydrierung an metallischem Kupfer lässt sich durch Einsetzen in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (G4) aus Tabelle 2.10 ableiten. Die detaillierte Herleitung ist im Anhang A.3.1 verfügbar. Im Folgenden sei nur der finale Ausdruck gezeigt:

$$r_{\text{CO}} = \tilde{k}_{\text{CO}}^+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes} \quad (2.78)$$

Die CO-Hydrierung ist damit abhängig von der Oberflächenbelegung des metallischen Kupfers \ominus und der Verfügbarkeit von Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche. Aus den Elementarreaktionsschritten lässt sich die Bilanz der Belegung am metallischen Kupfer ableiten:

$$\Theta^{\ominus} + \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} + \Theta_{\text{HCO}}^{\ominus} + \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^{\ominus} + \Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^{\ominus} + \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} = 1 \quad (2.79)$$

Die Oberflächenbelegung am heterolytischen Zentrum \otimes kann analog ermittelt werden:

$$\Theta^{\otimes} + \Theta_{\text{H}}^{\otimes} = 1 \quad (2.80)$$

Tabelle 2.11: Elementarreaktionsschritte der CO₂-Hydrierung an Cu/Zn zu Methanol nach Studt et al. (2015)

Elementarschritt	Quasi-Gleichgewicht/Geschwindigkeit
$\text{CO}_2 + * \rightleftharpoons \text{CO}_2^*$	$\Theta_{\text{CO}_2}^* = K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2} \Theta^*$ (I1)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^\otimes = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^\otimes$ (I2)
$\text{CO}_2^* + \text{H}\otimes \rightleftharpoons \text{HCOO}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{HCOO}}^* = K_{\text{I}_3}^* \Theta_{\text{CO}_2}^* \Theta_{\text{H}}^\otimes \Theta^{\otimes-1}$ (I3)
$\text{HCOO}^* + \text{H}\otimes \rightleftharpoons \text{HCOOH}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{HCOOH}}^* = K_{\text{I}_4}^* \Theta_{\text{HCOO}}^* \Theta_{\text{H}}^\otimes \Theta^{\otimes-1}$ (I4)
$\text{HCOOH}^* + \text{H}\otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COOH}^* + \otimes$	$r_{\text{I}_5} = k_{\text{I}_5}^+ \Theta_{\text{HCOOH}}^* \Theta_{\text{H}}^\otimes - k_{\text{I}_5}^- \Theta_{\text{H}_2\text{COOH}}^* \Theta^\otimes$ (RDS) (I5)
$\text{H}_2\text{COOH}^* + \otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}\otimes$	$\Theta_{\text{H}_2\text{COOH}}^* = K_{\text{I}_6}^{-1} \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^* \Theta_{\text{OH}}^\otimes \Theta^{\otimes-1}$ (I6)
$\text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}\otimes \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^* = K_{\text{I}_7}^{-1} \Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^* \Theta_{\text{H}}^\otimes \Theta^{\otimes-1}$ (I7)
$\text{H}\otimes + \text{H}_3\text{CO}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^* = K_{\text{I}_8}^{-1} \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \Theta_{\text{H}}^\otimes \Theta^{\otimes-1}$ (I8)
$\text{CH}_3\text{OH}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + *$	$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* = K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^*$ (I9)
$\text{H}\otimes + \text{OH}\otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}\otimes + \otimes$	$\Theta_{\text{OH}}^\otimes = K_{\text{I}_{10}}^{-1} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes \Theta_{\text{H}}^\otimes \Theta^{\otimes-1}$ (I10)
$\text{H}_2\text{O}\otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \otimes$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^\otimes$ (I11)

Methanolbildung aus Kohlenstoffdioxid

Die Hydrierung von CO₂ zu Methanol erfolgt an der Cu/Zn Kontaktfläche über die Bildung von Formiat über Ameisensäure, Methoxyspezies zu Methanol und dem Nebenprodukt Wasser. Bei der Hydrierung der Ameisensäure ist nach Studt et al. (2015) die größte energetische Barriere zu überwinden und daher wurde dieser Elementarreaktionsschritt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt, wie in Oliveira Campos et al. (2021c), ausgewählt. Die globale Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der CO₂-Hydrierung an der Cu/Zn Kontaktfläche lässt sich durch Einsetzen aus dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (I5) aus Tabelle 2.11 ableiten. Die detaillierte Herleitung ist im Anhang A.3.2 beschrieben. Der finale Ausdruck lautet:

$$r_{\text{CO}_2} = \tilde{k}_{\text{CO}_2}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{3/2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}_2}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right) \Theta^* \Theta^\otimes \quad (2.81)$$

Die CO₂-Hydrierung ist abhängig von der Oberflächenbelegung an der Cu/Zn Kontaktfläche und der Verfügbarkeit von Wasserstoff. Der Anteil der freien Oberflächenplätze der reduzierten Zentren auf der Katalysatoroberfläche lässt sich durch die Bilanzierung der Oberflächenbelegungsgrade und dem Einsetzen der jeweiligen Spezies ableiten:

$$\Theta^* + \Theta_{\text{CO}_2}^* + \Theta_{\text{HCOO}}^* + \Theta_{\text{HCOOH}}^* + \Theta_{\text{H}_2\text{COOH}}^* + \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^* + \Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^* + \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* = 1 \quad (2.82)$$

Tabelle 2.12: Elementarreaktionsschritte der reversen Wassergas-Shift-Reaktion über die Bildung einer Carboxyl Spezies nach Oliveira Campos et al. (2021c) und Studt et al. (2014)

Elementarschritt	Quasi-Gleichgewicht/Geschwindigkeit
$\text{CO}_2 + \ominus \rightleftharpoons \text{CO}_2 \ominus$	$\Theta_{\text{CO}_2}^{\ominus} = K_{\text{CO}_2}^{\ominus} p_{\text{CO}_2} \Theta^{\ominus}$ (K1)
$\text{H}_2\text{O} + \otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \otimes$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^{\otimes}$ (K2)
$\text{H}_2\text{O} \otimes + \otimes \rightleftharpoons \text{OH} \otimes + \text{H} \otimes$	$\Theta_{\text{OH}}^{\otimes} = K_{\text{I10}}^{-1} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} \Theta^{\otimes} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1}$ (I10)
$\text{CO}_2 \ominus + \text{H}_2\text{O} \otimes \rightleftharpoons \text{COOH} \ominus + \text{OH} \otimes$	$r_{\text{K4}} = k_{\text{K4}}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^{\ominus} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} - k_{\text{K4}}^- \Theta_{\text{COOH}}^{\ominus} \Theta_{\text{OH}}^{\otimes}$ (RDS) (K4)
$\text{COOH} \ominus + \otimes \rightleftharpoons \text{CO} \ominus + \text{OH} \otimes$	$\Theta_{\text{COOH}}^{\ominus} = K_{\text{K5}}^{-1} \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} \Theta_{\text{OH}}^{\otimes} \Theta^{\otimes -1}$ (K5)
$\text{CO} \ominus \rightleftharpoons \text{CO} + \ominus$	$\Theta_{\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{CO}}^{\ominus} p_{\text{CO}} \Theta^{\ominus}$ (K6)
$2 \text{H} \otimes \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{CO}}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (K7)

Die Oberflächenbelegung am heterolytischen Zentrum \otimes erweitert sich um die hier vorkommenden Hydroxyl-Gruppen und adsorbiertes Wasser:

$$\Theta^{\otimes} + \Theta_{\text{H}}^{\otimes} + \Theta_{\text{OH}}^{\otimes} + \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} = 1 \quad (2.83)$$

Neue Ansätze zur reversen Wassergas-Shift-Reaktion

Bei der reversen Wassergas-Shift Reaktion wurde lange Zeit angenommen, dass es sich dabei um eine Redox-Reaktion handelt. In Studt et al. (2014) wurde mittels DFT Rechnung nachgewiesen, dass tatsächlich der Pfad über die Bildung einer Carboxylspezies dominiert. Zum Vergleich sind die Elementarreaktionsschritte der Wassergas-Shift-Reaktion via Redox-Reaktion in Tabelle A.2 und über eine Carboxylspezies in Tabelle A.3 abgebildet.

Für die Wassergas-Shift Reaktion wurde in Studt et al. (2014) die Dissoziation von Wasser als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert. Damit ist die Wassergas-Shift-Reaktion direkt abhängig von der Anwesenheit von Wasser.

Geht man bei der reversen Wassergas-Shift-Reaktion davon aus, dass der Bedeckungsgrad mit Hydroxylgruppen, zum Beispiel durch die CO_2 -Hydrierung, auf dem Katalysator hinreichend groß ist, spielt die Dissoziation von Wasser als geschwindigkeitsbestimmender Schritt jedoch keine Rolle mehr (Oliveira Campos et al., 2021b). Der wahrscheinlichste geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann daher die Bildung der Carboxylspezies mithilfe von Wasser. Die globale Reaktionsgeschwindigkeitgleichung für die reverse Wassergas-Shift-Reaktion über die wassergestützte Carboxylbildung lässt sich aus dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (K4) durch Einsetzen

ableiten. Die detaillierte Herleitung ist im Anhang A.3.3 beschrieben. Es resultiert der folgende finale Ausdruck:

$$r_{\text{RWGS}} = \tilde{k}_{\text{RWGS}}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^\ominus \Theta^\otimes \quad (2.84)$$

Die Bilanz der Oberflächenbedeckung am metallischen Kupfer (siehe Gleichung 2.79), erweitert sich damit um die COOH Spezies:

$$\Theta_{\text{COOH}}^\ominus = K_{\text{I10}}^{-1} K_{\text{K5}}^{-1} K_{\text{CO}}^\ominus K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-1/2} \Theta^\ominus \quad (2.85)$$

Ebenfalls wird in Studt et al. (2014) nachgewiesen, dass die (reverse) Wassergas-Shift-Reaktion über die Bildung einer Carboxylspezies sowohl am metallischen Kupfer \ominus als auch an Cu/Zn Kontaktfläche $*$ stattfinden kann. Die Unterschiede in den zu überwindenden Energiebarrieren sind vernachlässigbar. Daher kann man, unter der Annahme der gleichen elementaren Reaktionsschritte, die globale Reaktionsgeschwindigkeit an der Cu/Zn Kontaktfläche direkt ableiten:

$$r_{\text{RWGS,Cu/Zn}} = \tilde{k}_{\text{RWGS,Cu/Zn}}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^* \Theta^\otimes \quad (2.86)$$

Analog ergibt sich in diesem Fall eine zusätzliche Oberflächenspezies mit folgendem Term:

$$\Theta_{\text{COOH}}^* = K_{\text{I10}}^{-1} K_{\text{K5}}^{-1} K_{\text{CO}}^* K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-1/2} \Theta^* \quad (2.87)$$

Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung ist damit direkt abhängig von der Verfügbarkeit von Wasser und unterscheidet sich damit deutlich von der bisher üblichen Struktur, wie sie in den vorherigen Abschnitten 2.3 & 2.4 abgeleitet worden ist. Diese war lediglich von der Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid abhängig. Im Falle der Wassergas-Shift Reaktion ist dieser Effekt noch einleuchtend. Für die reverse Wassergas-Shift-Reaktion ist dieser Effekt allerdings wenig intuitiv. Allerdings wurde unabhängig in Xu et al. (2019) ein autokatalytischer Effekt durch die Anwesenheit von adsorbierten OH und O für die CO₂-Hydrierung gezeigt. Dieser Effekt lässt sich auch auf die reverse Wassergas-Shift-Reaktion übertragen.

Die Oberflächenspezies bei der reversen Wassergas-Shift-Reaktion wurden schon bei der CO- beziehungsweise der CO₂-Hydrierung eingeführt. Neu sind lediglich die Carboxylspezies, wodurch sich der Parametervektor um je zwei Adsorptionsgleichgewichtskonstanten am metallischen Kupfer und an der Cu/Zn Kontaktfläche erweitert. Zusätzlich dazu kommen noch zwei weitere Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$\tilde{k}_{\text{RWGS,Cu/Zn}}(T)$, unter der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an beiden Zentren unterschiedlich ist, hinzu.

Oberflächenbelegungen

In die Bilanzen der Oberflächenbelegungsgrade aus den Gleichungen 2.79, 2.82 und 2.83, erweitert um Gl. 2.85 & 2.87, lassen sich die adsorbierten Spezies aus den Tabellen 2.10, 2.11 und 2.12 einsetzen, um den jeweiligen Anteil der freien Oberfläche zu ermitteln. Die detaillierte Herleitung aller Oberflächenbelegungsgrade ist im Anhang A.3.4 zusammengefasst. Im Folgenden sind die finalen Gleichungen für die Anteile der freien Oberflächen aller drei aktiven Zentren dargestellt.

$$\Theta^{\ominus} = \left(\underbrace{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}_{\tilde{\beta}_{10}} + \underbrace{K_{\text{G}_3} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^{1/2}}_{\tilde{\beta}_{11}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^{1/2} + \underbrace{K_{\text{G}_5}^{-1} K_{\text{G}_6}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\beta_{12}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} \right. \\ \left. + \underbrace{K_{\text{G}_6}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}} K_{\text{H}_2}^{-1/2}}_{\tilde{\beta}_{13}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\tilde{\beta}_{14}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \right. \\ \left. + \underbrace{K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{K}_5}^{-1} K_{\text{CO}}^{\ominus} K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2}}_{\tilde{\beta}_{15}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-1/2} \right)^{-1} \quad (2.88)$$

$$\Theta^{\otimes} = \left(1 + \underbrace{K_{\text{H}_2}^{1/2}}_{\tilde{\beta}_7} p_{\text{H}_2}^{1/2} + \underbrace{K_{\text{I}_{10}}^{-1} \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{1/2}}}_{\tilde{\beta}_8} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} + \underbrace{K_{\text{H}_2\text{O}}}_{\tilde{\beta}_9} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)^{-1} \quad (2.89)$$

$$\Theta^* = \left(1 + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^*}_{\tilde{\beta}_{16}} p_{\text{CO}_2} + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{1/2}}_{\tilde{\beta}_{17}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}}_{\tilde{\beta}_{18}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} \right. \\ \left. + \underbrace{K_{\text{I}_{16}}^{-1} K_{\text{I}_{17}}^{-1} K_{\text{I}_{18}}^{-1} K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-3/2} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* K_{\text{H}_2\text{O}}}_{\tilde{\beta}_{19}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \right. \\ \left. + \underbrace{K_{\text{I}_{17}}^{-1} K_{\text{I}_{18}}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}_{\tilde{\beta}_{20}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} + \underbrace{K_{\text{I}_{18}}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1/2} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}_{\tilde{\beta}_{21}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right. \\ \left. + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}_{\tilde{\beta}_{22}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} + \underbrace{K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{K}_5}^{-1} K_{\text{CO}}^* K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2}}_{\tilde{\beta}_{23}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-1/2} \right)^{-1} \quad (2.90)$$

Final resultiert der folgende Satz an Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen, erweitert um die korrespondierenden Vorfaktoren der Katalysatordynamik aus Abschnitt 2.4.4. Da die reverse Wassergas-Shift-Reaktion sich aus einer Reaktion am metallischen Kup-

fer \ominus und einer weiteren Reaktion an der Cu/Zn Kontaktfläche * zusammensetzt, müssen beide Reaktionspfade berücksichtigt werden.

$$r_{\text{CO}} = (1 - \phi) \cdot \tilde{k}_{\text{CO}}^+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \right) \Theta^\ominus \Theta^\otimes, \quad (2.91)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \phi \cdot \tilde{k}_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{3/2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}_2}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right) \Theta^* \Theta^\otimes, \quad (2.92)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \left((1 - \phi) \cdot \tilde{k}_{\text{RWGS}} \Theta^\ominus + \phi \tilde{k}_{\text{RWGS,Cu/Zn}} \Theta^* \right) \cdot p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^\otimes. \quad (2.93)$$

Entnimmt man die zu identifizierenden Adsorptionsgleichgewichtskonstanten aus den Tabellen 2.10-2.12, erhält man 18 unbekannte Parameter und zusätzlich acht weitere Parameter zur Identifikation der Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ und der Aktivierungsenergie E_A für alle drei Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen. Damit ergibt sich eine Gesamtanzahl von 26 zu identifizierenden Parameter für dieses kinetische Modell. Die Parameter lassen sich in den Ausdrücken für die Oberflächenbelegungsgrade zu verallgemeinerten Ausdrücken $\tilde{\beta}_i$ zusammenfassen, was allerdings nur zu einer Reduktion um einen unbekannt Parameter führt. Experimente und Untersuchungen zu den ablaufenden Reaktionen am Cu/Zn/Al₃O₃ liefern auch weiterhin neue Erkenntnisse und Hypothesen. So gibt es experimentelle Untersuchungen, welche die Möglichkeit autokatalytischer Effekte bei der Methanolbildung propagieren (Thrane et al., 2020). Zugabe von Methanol in den Zulauf, führte zu einer verbesserten Performance. Neben der Erkenntnis, dass die reverse Wasserstoff-Shift-Reaktion über die Bildung einer Carboxylspezies gegenüber der Redox Reaktion dominant ist, gibt es Hypothesen zu vorteilhaften Effekten der CO₂-Hydrierung durch die Anwesenheit von Wasser (Xu et al., 2019).

In aktuellen Untersuchungen wird dazu die Möglichkeit einer direkten Bildung von Methanol aus CO unter Bildung einer Carboxylspezies durch Hydroxylgruppen, beziehungsweise gebundenem atomarem Sauerstoff, statt über den Umweg der Wasserstoff-Shift-Reaktion, betrachtet.

2.5.2 Ableitung eines möglichen vereinfachten kinetischen Modells

Aufgrund der hohen Anzahl der unbekannt Parameter des aktualisierten Modells, bietet sich eine Reduktion der Reaktionsschritte, wie beim vereinfachten Modell aus Abschnitt 2.4, an. Die resultierenden zusammengefassten globalen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen werden in diesem Abschnitt hergeleitet. Nach Tabelle 2.13 ergibt

Tabelle 2.13: Zusammengefasste Reaktionsschritte der CO-Hydrierung zu Methanol basierend auf den Elementarreaktionsschritten aus Abschnitt 2.5.1.

Reaktionsschritt	Quasi-Gleichgewicht/Geschwindigkeit
$\text{CO} + \ominus \rightleftharpoons \text{CO}\ominus$	$\Theta_{\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{CO}}^{\ominus} p_{\text{CO}} \Theta^{\ominus}$ (G1)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (G2)
$\text{CO}\ominus + 4\text{H}\otimes \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}\ominus + 4\otimes$	$r_{\text{G3}} = k_{\text{G3}}^+ \Theta_{\text{HCO}}^{\ominus} \Theta_{\text{H}}^{\otimes} - k_{\text{G3}}^- \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^{\ominus} \Theta^{\otimes}$ (RDS) (G3)
$\text{CH}_3\text{OH}\ominus \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}+\ominus$	$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} = K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^{\ominus}$ (G4)

sich folgende globale Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für die CO-Hydrierung:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{G3}} &= k_{\text{G3}}^+ \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} \Theta_{\text{H}}^{\otimes 4} - k_{\text{D3}}^- \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} \Theta^{\otimes 4} \\
 &= k_{\text{G3}}^+ K_{\text{CO}}^{\ominus} K_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 4} - k_{\text{D3}}^- K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 4}
 \end{aligned} \quad (2.94)$$

Die Gleichgewichtskonstanten der Spezies sind mit der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{P,CO}}$ der Reaktion und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{CO}^+ verbunden:

$$\tilde{k}_{\text{CO}}^+ = k_{\text{G3}}^+ K_{\text{CO}}^{\ominus} K_{\text{H}_2}^2, \quad (2.95)$$

$$K_{\text{P,CO}} = \frac{k_{\text{G3}}^+}{k_{\text{G3}}^-} K_{\text{CO}}^{\ominus} K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus -1} \quad (2.96)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i lassen sich wiederum auch mithilfe der reparametrisierten Arrhenius-Gleichung 2.18 approximieren.

Damit ergibt sich final der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Hydrierung:

$$r_{\text{CO}} = \tilde{k}_{\text{CO}}^+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 4} \quad (2.97)$$

Das Ergebnis ist identisch mit der globalen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für die CO-Hydrierung aus Abschnitt 2.4 Gleichung 2.49. Der Exponent der nötigen heterolytischen Zentren steigt im Vergleich zum Modell basierend auf Elementarreaktionsschritten auf vier. Der gleiche Effekt ergab sich bereits bei der Ableitung des Modells in Abschnitt 2.4. Analog lässt sich eine neue zusammengefasste Reaktionsgeschwin-

Tabelle 2.14: Zusammengefasste Reaktionsschritte der CO₂-Hydrierung zu Methanol basierend auf den Elementarreaktionsschritten aus Abschnitt 2.5.1.

Reaktionsschritt	Quasi-Gleichgewicht/Geschwindigkeit
$\text{CO}_2 + * \rightleftharpoons \text{CO}_2^*$	$\Theta_{\text{CO}_2}^* = K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2} \Theta^*$ (I1)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^\otimes = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^\otimes$ (I2)
$\text{CO}_2^* + 5\text{H}\otimes \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}^* + \text{OH}\otimes + 4\otimes$	$r_{\text{I}_3} = k_{\text{I}_3}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes 5} - k_{\text{I}_3}^- \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \Theta_{\text{OH}}^\otimes \Theta^\otimes$ (I3)
$\text{CH}_3\text{OH}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + *$	$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* = K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^*$ (I4)
$\text{OH}\otimes + \text{H}\otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}\otimes + \otimes$	$\Theta_{\text{OH}}^\otimes = K_{\text{I}_5}^{-1} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1} \Theta^\otimes$ (I5)
$\text{H}_2\text{O}\otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \otimes$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^\otimes$ (I6)

digkeitsgleichung für die CO₂-Hydrierung bestimmen.

$$\begin{aligned}
 r_{\text{CO}_2} &= r_{\text{I}_3} \\
 &= k_{\text{I}_3}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes 5} - k_{\text{I}_3}^- \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \Theta_{\text{OH}}^\otimes \Theta^\otimes \\
 &= k_{\text{I}_3}^+ K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{5/2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{5/2} \Theta^* \Theta^{\otimes 5} \\
 &\quad - k_{\text{I}_3}^- K_{\text{I}_5}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \Theta^* \Theta^{\otimes 5}
 \end{aligned} \tag{2.98}$$

Die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der CO₂-Hydrierung sind mit der Gleichgewichtskonstante $K_{\text{P,CO}_2}$ und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{CO}_2}^+$ durch folgende Ausdrücke verbunden:

$$\tilde{k}_{\text{CO}_2}^+ = k_{\text{I}_3}^+ K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{5/2}, \tag{2.99}$$

$$K_{\text{P,CO}_2} = \frac{k_{\text{I}_3}^+}{k_{\text{I}_3}^-} K_{\text{I}_5} K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^3 K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{*-1} K_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \tag{2.100}$$

Der finale Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung lautet dann:

$$r_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{5/2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}_2}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right) \Theta^* \Theta^{\otimes 5} \tag{2.101}$$

Auch hier steigt der Exponent und damit die Abhängigkeit der heterolytischen Zentren im Vergleich zu dem Modell basierend auf den Elementarreaktionsschritten. Dies war durch die Vorkenntnisse aus Abschnitt 2.4 erwartbar. Aus Tabelle 2.15 lässt sich

Tabelle 2.15: Zusammengefasste Reaktionsschritte der reversen Wassergas-Shift-Reaktion über die Bildung einer wassergestützten Carboxyl Spezies basierend auf den Elementarreaktionsschritten 2.5.1.

Reaktionsschritt	Quasi-Gleichgewicht/Geschwindigkeit
$\text{CO}_2 + \ominus \rightleftharpoons \text{CO}_2 \ominus$	$\Theta_{\text{CO}_2}^{\ominus} = K_{\text{CO}_2}^{\ominus} p_{\text{CO}_2} \Theta^{\ominus}$ (K1)
$\text{H}_2\text{O} + \otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \otimes$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^{\otimes}$ (K2)
$\text{H}_2\text{O} \otimes + \otimes \rightleftharpoons \text{OH} \otimes + \text{H} \otimes$	$\Theta_{\text{OH}}^{\otimes} = K_{\text{I}_5} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} \Theta^{\otimes} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1}$ (I5)
$\text{CO}_2 \ominus + \text{H}_2\text{O} \otimes \rightleftharpoons \text{CO} \ominus + 2\text{OH} \otimes$	$r_{\text{RWGS}} = k_{\text{K}_4}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^{\ominus} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} \Theta^{\otimes} - k_{\text{K}_4}^- \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} \Theta_{\text{OH}}^{\otimes 2}$ (K4)
$\text{CO} \ominus \rightleftharpoons \text{CO} + \ominus$	$\Theta_{\text{CO}}^{\ominus} = K_{\text{CO}}^{\ominus} p_{\text{CO}} \Theta^{\ominus}$ (K5)
$2\text{H} \otimes \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = K_{\text{H}}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes}$ (K6)

mithilfe des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts (K4) die globale Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung herleiten:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{RWGS}} &= r_{\text{K}_4} \\
 &= k_{\text{K}_4}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^{\ominus} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} \Theta^{\otimes} - k_{\text{K}_4}^- \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} \Theta_{\text{OH}}^{\otimes 2} \\
 &= k_{\text{K}_4}^+ K_{\text{CO}_2}^{\ominus} K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 2} \\
 &\quad - k_{\text{K}_4}^- K_{\text{I}_5}^{-1} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_{\text{H}_2}^{-1} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}} \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 2} \\
 &= \tilde{k}_{\text{RWGS}}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 2} \quad (2.102)
 \end{aligned}$$

Die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der reversen Wassergas-Shift-Reaktion sind mit der Gleichgewichtskonstante $K_{\text{P,RWGS}}$ und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{RWGS}^+ verbunden:

$$\tilde{k}_{\text{RWGS}}^+ = k_{\text{K}_4}^+ K_{\text{CO}_2}^{\ominus} K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.103)$$

$$K_{\text{P,RWGS}} = \frac{k_{\text{K}_4}^+}{k_{\text{K}_4}^-} K_{\text{I}_5} K_{\text{CO}_2}^{\ominus} K_{\text{H}_2} K_{\text{CO}}^{*-1} K_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.104)$$

Wie auch im vorherigen Abschnitt, findet die Reaktion der reversen Wassergas-Shift Reaktion sowohl am metallischen Kupfer als auch am Cu/Zn Komplex statt. Die dementsprechende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung lautet:

$$r_{\text{RWGS,Cu/Zn}} = k_{\text{RWGS,Cu/Zn}}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^* \Theta^{\otimes 2} \quad (2.105)$$

Die Bilanzen der Oberflächenbelegungsgrade an allen Zentren lauten:

$$\Theta^{\ominus} + \Theta_{\text{CO}}^{\ominus} + \Theta_{\text{CO}_2}^{\ominus} + \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} = 1 \quad (2.106)$$

$$\Theta^{\otimes} + \Theta_{\text{H}}^{\otimes} + \Theta_{\text{OH}}^{\otimes} + \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} = 1 \quad (2.107)$$

$$\Theta^* + \Theta_{\text{CO}_2}^* + \Theta_{\text{CO}}^* + \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* = 1 \quad (2.108)$$

woraus sich der Anteil der freien Oberflächenplätze für jedes Zentrum bestimmen lässt.

$$\Theta^{\ominus} = \left(1 + \underbrace{K_{\text{CO}}^{\ominus} p_{\text{CO}}}_{\beta_8} + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^{\ominus} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}_{\beta_9} + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} p_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\beta_{10}} \right)^{-1} \quad (2.109)$$

$$\Theta^{\otimes} = \left(1 + \underbrace{K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}_{\beta_7} + \underbrace{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}_{\beta_{11}} + \underbrace{K_{\text{I}_5} K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}}_{\beta_{12}} \right)^{-1} \quad (2.110)$$

$$\Theta^* = \left(1 + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2}}_{\beta_{13}} + \underbrace{K_{\text{CO}}^* p_{\text{CO}}}_{\beta_{14}} + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\beta_{15}} \right)^{-1} \quad (2.111)$$

Damit ergeben sich neun unbekannte Parameter für die einzelnen Adsorptionskonstanten, zusätzlich zu den acht Parametern für die globalen Geschwindigkeitskonstanten. Es ergibt sich eine Gesamtsumme von 17 unbekanntem Parametern. Ein Zusammenlegen der einzelnen Adsorptionskonstanten, analog zu Abschnitt 2.4, resultiert in keiner weiteren Reduktion des Parametervektors. Das korrespondierende Modell aus Abschnitt 2.5.1 weist dagegen 26 Parameter auf. Durch das Zusammenfassen der Reaktionsschritte, lässt sich daher eine deutliche Modellreduktion erreichen.

Damit ergeben sich analog folgende Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen:

$$r_{\text{CO}} = (1 - \phi) \cdot k_{\text{CO}}^+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes 4} \quad (2.112)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \phi \cdot \tilde{k}_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{5/2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}_2}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right) \Theta^* \Theta^{\otimes 5} \quad (2.113)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \left((1 - \phi) \cdot \tilde{k}_{\text{RWGS}} \Theta^{\ominus} + \phi \tilde{k}_{\text{RWGS,Cu/Zn}} \Theta^* \right) \cdot p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^{\otimes 2} \quad (2.114)$$

Die Effekte der Katalysatordynamik gehen bei den beiden Hydrierungsreaktionen diametral aber linear ein. Während bei den Modellen aus Abschnitt 2.3 und 2.4 jeweils zwei reduzierte aktive Zentren für die CO₂-Hydrierung benötigt wurden. Bei der reversen Wassergas-Shift-Reaktion müssen zusätzlich zur Katalysatordynamik zwei Geschwindigkeitskonstanten und die Oberflächenbelegungen in beiden Fällen berücksichtigt werden (Oliveira Campos et al., 2021c). Dadurch geht die globale RWGS als Summer zweier Teilreaktionen an unterschiedlichen aktiven Zentren ein.

2.5.3 Aktuelle Erkenntnisse zur Katalysatordynamik

Wie zu Beginn des Abschnittes bereits erwähnt, ist eine detailliertere Betrachtung der aktiven Zentren nötig, um die Kinetik zu verbessern. Dementsprechend muss auch die Wirkung der Katalysatordynamik an die Eigenschaften der aktiven Zentren angepasst werden.

Experimente zeigten, dass unter reduzierenden Gaspotentialen auf dem Katalysator vermehrt eine Cu/Zn Legierung durch Einbettung von reduziertem Zink aus ZnO in Kupfer gebildet wird (Fujitani et al., 1998; Kattel et al., 2017; Nakamura et al., 2003). Dieser Effekt ist bis zu einem gewissen Punkt reversibel. Wird dieser Punkt jedoch überschritten, kommt es zu irreversiblen strukturellen Änderungen (Frei et al., 2020). Experimentell konnte die Bildung dieser Cu/Zn Oberflächenlegierung in Pandit et al. (2021) durch gezielte Dotierung von ZnO auf Cu beobachtet werden. Eine vereinfachende Annahme ist, dass der Anteil von Zn/ZnO in Kontakt mit Kupfer mit der Aktivität bezüglich der CO₂-Hydrierung korreliert. Dabei ist zu beachten, dass nur der Teil des ZnO in ausreichender Nähe zu Kupfer an diesem katalytischen Prozess teilnimmt, wie in Pandit et al. (2021) gezeigt wurde. Im Gegenzug dazu bedeutet ein steigender Anteil an Zn auf der Katalysatoroberfläche eine sinkende Verfügbarkeit des metallischen Kupfers, was beispielsweise die CO-Hydrierung negativ beeinflussen würde. Auch wenn die Frage des aktiven Zentrums nicht abschließend geklärt ist, lassen sich folgende Erkenntnisse für die Hydrierungen von CO und CO₂ festhalten:

- Unter reduzierenden Potentialen wird ZnO zu Zn, migriert in Kupfer und bildet eine Oberflächenlegierung. Durch die resultierende Verflachung von ZnO erhöht sich dadurch die Cu/Zn Kontaktfläche.
- Unter oxidierenden Gaspotentialen akkumuliert sich ZnO und die Kontaktfläche reduziert sich, dadurch steigt der Anteil an metallischem Kupfer.
- Kupfer in unmittelbarem Kontakt mit Zn beziehungsweise ZnO ist für die CO₂-Hydrierung entscheidend.
- Metallisches Kupfer ist für die CO-Hydrierung entscheidend.

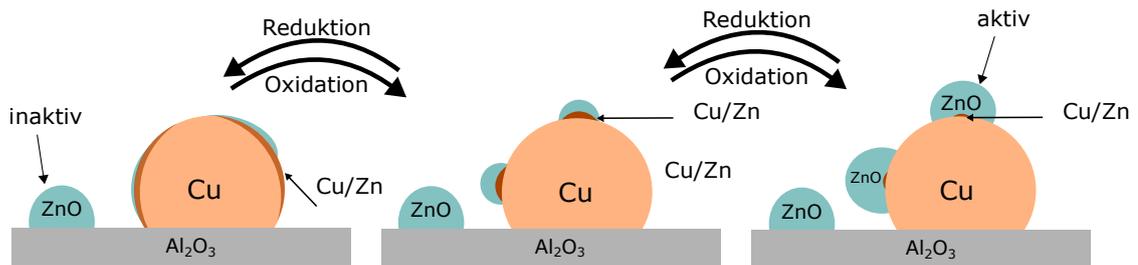


Abbildung 2.6: Schema zur Veränderung der Katalysatoroberfläche und der Bildung einer Oberflächenlegierung (*Surface-Alloy*) aus Cu/Zn unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen. Durch Reduktion steigt die Cu/Zn Kontaktfläche während durch Oxidation der Anteil von ZnO und metallischem Kupfer steigt. Zu beachten ist, dass nur der Anteil an ZnO auf dem Kupfer als katalytisch aktiv angenommen wird und an dem reversiblen Prozess teilnimmt. ZnO ohne Kontakt zu Cu wird als inaktiv betrachtet.

Diese Änderungen auf der Katalysatoroberfläche durch Reduktion, kann man als sogenanntes *Surface-Alloy* Modell bezeichnen (Nakamura et al., 2003), welches man zusätzlich zu dem Morphologie Modell aus Abschnitt 2.3.5 berücksichtigen muss. Eine schematische Darstellung des *Surface-Alloy* Modells ist in Abbildung 2.6 zu finden. Ein möglicher Ansatz zur Beschreibung des Katalysators wäre über die Verwendung der Massenbilanzen. Die Menge, respektive die Masse, an Cu und Zn des Katalysators ist immer konstant und lässt sich mit folgenden Bilanzen darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Cu/Zn} + \text{Cu} &= K_{\text{Cu}} \\ \text{Cu/Zn} + \text{ZnO} &= K_{\text{Zn}} \end{aligned}$$

Durch die Oxidations- und Reduktionsvorgänge kann man schlussfolgern, dass

$$\text{Cu} = \min \quad , \text{ wenn } \text{Cu/Zn} = \max,$$

und

$$\text{Cu} = \max \quad , \text{ wenn } \text{ZnO} = \max,$$

gilt. Dieses Verhältnis entspricht der bereits bekannten Annahme, dass ein steigender Anteil einer Verbindung auf dem Katalysator, zum Beispiel metallisches Kupfer, zur Reduktion der komplementären Verbindung, hier Cu/Zn, führt. Eine wichtige Fragestellung ist, welches Verhältnis von metallischem Kupfer und der Cu/Zn Verbindung sich unter verschiedenen Betriebsbedingungen einstellt. Formal gesehen entspricht der Anteil der Cu/Zn Verbindung dem Anteil der reduzierten Zentren ϕ . Mit Hilfe der eingesetzten Massen von Cu und ZnO lässt sich für eine Abschätzung für die obere Schranke ϕ_{max} , also des maximalen Anteils von Cu/Zn auf der Katalysatoroberfläche, herleiten. Aus der eingesetzten Masse lässt sich, dank bekannter Dichte der beiden

Stoffe, das entsprechende Volumen ableiten. Bei einer definierten Höhe h dieses Volumen, lässt sich aus den entsprechenden Oberflächen des metallischen Kupfers und des Zinkoxides der Anteil der Cu/Zn Verbindung ableiten.

$$\phi_{\max} \approx 1 - \frac{m_{\text{Cu}}/\rho_{\text{Cu}} - m_{\text{ZnO}}/\rho_{\text{ZnO}}}{m_{\text{Cu}}/\rho_{\text{Cu}}} \quad (2.115)$$

$$\approx 1 - \frac{A_{\text{Cu}} - A_{\text{ZnO}}}{A_{\text{Cu}}} \quad (2.116)$$

Diese Abschätzung der oberen Schranke vernachlässigt aber geometrische Aspekte und nimmt an, dass sich das gesamte eingesetzte ZnO auf dem Kupfer befindet. In Pandit et al. (2021) wird experimentell durch gezielte Dotierung von ZnO auf Kupfer gezeigt, dass nur ein gewisser Anteil des ZnO auf dem Cu an dem reversiblen Prozess des Katalysators teilnimmt. Das übrige Zinkoxid auf dem Trägermaterial ist vermutlich katalytisch inaktiv, was Einfluss auf die in Gleichung 2.116 formulierte obere Schranke hat.

Durch gezielte Dotierung des Katalysators konnte der Anteil des ZnO, welches an der Bildung des Cu/Zn Komplexes beteiligt ist, auf 50% erhöht werden. Bei einem industriell hergestellten Katalysator kann der tatsächlich aktive reversible Anteil deutlich unter dem Gesamtanteil des ZnO liegen. Daher ist zu vermuten, dass gezielt präparierte Katalysatoren noch stärkere dynamische Eigenschaften aufweisen werden.

Eine Bestimmung der absoluten katalytischen Aktivität unter verschiedenen Betriebsbedingungen ist ein interessanter Punkt für die zukünftige Forschung. Die dafür nötigen Messungen unter Betriebsbedingungen sind allerdings komplex. Daher wird sich in dieser Arbeit weiterhin auf die relative Änderung und eine konstante reversible Anzahl der katalytische Oberflächenzentren beschränkt.

In der Arbeit von Kuld et al. (2016) wurde eine weitere Methode vorgestellt, um den Anteil von Zink auf dem Katalysator zu bestimmen, was äquivalent zu der Verfügbarkeit der Cu/Zn Kontaktfläche ist. Mittels DFT wurde die energetische Triebkraft des Zinks, auf Kupfer zu migrieren berechnet. Ein möglicher Ansatz zur Beschreibung der Katalysatordynamik mit diesem Ansatz ist im Anhang A.4 zu finden.

2.6 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurden die verwendeten Grundlagen zur Modellierung von heterogen katalysierten Reaktionen eingeführt. Die Verwendung der *Quasi-Equilibrium Approximation* erlaubt die Modellierung in Gas- und Feststoffphase mit vertretbarem Aufwand. Weiterhin wurde ein Modell eines ideal durchmischten Rührkesselreaktors aufgestellt, welches die Reaktion in der festen Phase berücksichtigt. Wie anhand eines Beispiels gezeigt wurde, ist die Berücksichtigung der Beladungskapazität der festen Phase ein wichtiger Aspekt der Modellierung für den instationären Betrieb und darf nicht vernachlässigt werden.

Den Kern dieses Kapitel bildet die Ableitung von kinetischen Modellen zur Methanolsynthese an einem Cu/Zn/Al₂O₃ Katalysator. Unter Berücksichtigung der beiden Hydrierungsreaktionen aus CO und CO₂ zu Methanol und der reversen Wassergas-Shift-Reaktion wurden zunächst die Kernaspekte des Modells von Bert Vollbrecht (2007) vorgestellt. Da dieses Modell Defizite bezüglich der Identifizierbarkeit hat, wie in Vollbrecht (2007) bereits gezeigt, wurde daraus ein vereinfachtes kinetisches Modell entwickelt (Seidel et al., 2018b). Dieses vereinfachte Modell beschränkt sich auf die Bruttoreaktionen und benötigt daher weniger Parameter zur vollständigen Beschreibung.

Das vereinfachte Modell wurde mit einem Modell zur Beschreibung der reversiblen Katalysatordynamik erweitert, welches die Strukturänderungen der Oberfläche und der aktiven Zentren, in Abhängigkeit dem Reduktionspotentialen der umgebenen Gasphase, berücksichtigt. Dabei ist möglich, diese Änderungen auch im dynamischen Betrieb abzubilden.

Da die Forschung zum Thema der Methanolsynthese und ihre Kinetiken in den letzten Jahren stark intensiviert wurde, werden mögliche Modellerweiterungen auf Basis der neuen Erkenntnisse diskutiert (Studt et al., 2014, 2015). Kernaspekte dieser Modellerweiterungen sind:

- Zuordnung der aktiven Zentren zu den auf der Katalysatoroberfläche vorkommenden Verbindungen, wie metallisches Kupfer und Cu/Zn Kontaktfläche
- Aktualisierung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte und der sich daraus ergebenden Struktur der globalen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen
- Aktualisierung des Bildungspfadens der reversen Wassergas-Shift-Reaktion über die Bildung einer Carboxylspezies mithilfe von adsorbierten Hydroxylgruppen
- Änderung des Einflusses der Katalysatordynamik bezüglich der CO₂-Hydrierung und der reversen Wassergas-Shift-Reaktion

Auch für das kinetische Modell, welches sich durch die Modellerweiterungen ableiten lässt, wird eine Modellvereinfachung durch das Zusammenfassen der Reaktionsschritte durchgeführt.

PARAMETERIDENTIFIKATION DES MODELLS DER METHANOLSYNTHESE

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Methoden zur Parameteridentifikation vorgestellt und anschließend eingesetzt. Als Erstes wird ein existierender Satz an Experimenten verwendet, um ein kinetisches Modell der Methanolsynthese durch Einsatz eines deterministischen globalen Optimierers BARON (Tawarmalani et al., 2005) in GAMS (GAMS 2013) zu identifizieren. Die strukturelle Identifizierbarkeit wird mithilfe der Profile-Likelihood Methode (Venzon et al., 1988) untersucht.

Anschließend wird untersucht, ob die Identifizierbarkeit durch dynamische Experimente verbessert werden kann. Dazu wird ein optimales experimentelles Design (Seidel et al., 2020a) erarbeitet, welches dann zu einer adaptiven optimalen Versuchsplanung mit Parameteridentifikation erweitert wird (Barz et al., 2014; Cruz Bournazou et al., 2017). Anhand von Simulationsstudien wird dieser Ansatz validiert.

3.1 METHODIK DER PARAMETERIDENTIFIKATION

Zur Identifikation unbekannter Modellparameter wird im Allgemeinen ein Optimierungsproblem zur Minimierung des mittleren quadratischen Fehlers zwischen experimentellen Daten und Modellprädiktion durchgeführt.

$$\min_{\theta} (y_{\text{exp}} - y_{\text{modell}}(\theta))^2 \quad (3.1)$$

Dabei werden für gewöhnlich gradientenbasierte Methoden wie die Methode des steilsten Abstiegs (Walter et al., 1997), stochastische Methoden wie Monte-Carlo Ansätze (Martynenko et al., 2018), genetische Algorithmen (Holland, 1992) oder auch deterministische globale Verfahren verwendet (Tawarmalani et al., 2005). Von grundlegender Wichtigkeit ist in allen Fällen zunächst die strukturelle Identifizierbarkeit der Modellparameter, welche wir im folgenden Abschnitt näher erläutern. Nur wenn diese gegeben ist, kann man den ermittelten Parametern vertrauen. Daher beginnt dieser Abschnitt zunächst mit Methoden zur Überprüfung der Identifizierbarkeit und erläutert anschließend das Verfahren des verwendeten deterministischen globalen Ansatzes zur Parameteridentifikation.

3.1.1 Identifizierbarkeit

Die Frage nach der Identifizierbarkeit eines Modells hängt maßgeblich von der Komplexität eines Modells, der Anzahl der Parameter und der verfügbaren Messinforma-

tionen ab. Da die meisten Modelle von mehreren Parametern abhängig sind, muss jeder Parameter einzeln auf seine Identifizierbarkeit überprüft werden. In diesem Kontext wurde der Begriff der strukturellen Identifizierbarkeit eingeführt (Bellman et al., 1970).

Die Parameter eines Modells sind strukturell identifizierbar, wenn ein dezidierter Satz an Parametern existiert, der die Experimente am besten beschreibt. Nicht strukturell identifizierbar sind die Parameter, wenn es mehrere Parametersätze gibt, welche die experimentellen Daten gleich gut beschreiben. Das können entweder abzählbar viele oder auch unendliche viele Sätze an Parametern sein. Im letztgenannten Fall hängen die Modellvorhersagen nicht vom Wert dieses Parameters ab, die zugehörige Sensitivität ist gleich null. In der Praxis kommt dieser Fall selten vor, allerdings kann die Sensitivität des Modells bezüglich einzelner Parameter beliebig klein werden. Dies führt dazu, dass die Werte dieses Parameters bei zufälligen Störungen im Experiment breit streuen. Aus praktischer Sicht werden daher oft zusätzliche Schranken für eine noch zulässige Parameterstreuung angegeben, die Konfidenzintervalle, was als praktische Identifizierbarkeit bezeichnet wird.

Eine sehr wirksame Methode zur Überprüfung der Identifizierbarkeit ist die Profile-Likelihood Methode (Murphy et al., 2000; Venzon et al., 1988), welche im Folgenden vorgestellt wird. Weitere Methoden wären *Bayesian Markov Chain Monte Carlo* (MCMC) Ansätze (Hines et al., 2014), sowie Ansätze die funktionalen Abhängigkeiten nichtidentifizierbarer Parameter über Mannigfaltigkeiten darzustellen (Hengl et al., 2007).

Überprüfung der Identifizierbarkeit durch die Profile-Likelihood Methode

Bei der Überprüfung der Identifizierbarkeit mithilfe der Profile-Likelihood Methode (Murphy et al., 2000; Venzon et al., 1988) wird ein Parameter über einen Bereich um den optimalen Wert herum variiert und fixiert (Raue et al., 2009). Die Parameteridentifikation wird wiederholt für die übrigen $n - 1$ Parameter durchgeführt.

$$\chi_{\text{PL}}^2(\theta_i) = \min_{j \neq i} (\chi^2(\theta_i)) \quad (3.2)$$

Das resultierende Profil der Zielfunktion χ gibt Aufschluss über die Identifizierbarkeit des Parameters. Beispielhafte Resultate sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Steigt χ in alle Richtungen um den optimalen Parameter an, so ist er strukturell identifizierbar. Überschreitet er dabei eine gewisse Schranke $\chi(\theta)$, so ist er auch praktisch identifizierbar. Steigt χ nur in eine Richtung an, wie ebenfalls in Abbildung 3.1 gezeigt, so ist er praktisch nicht identifizierbar. Diese Problemstellung ergibt sich typischerweise, wenn die Messinformation qualitativ nicht ausreichend ist. Die Folge ist ein unendlich großes Konfidenzintervall. Bleibt das Profil flach, so ist der Parameter strukturell nicht identifizierbar. In diesem Fall ist der Parameter unabhängig von der gewählten Zielfunktion. Wie in Raue et al. (2009) und Cobelli et al. (1980) erwähnt, ist strukturelle Nichtidentifizierbarkeit unabhängig von der Qualität der Messinformation und kann nur durch zusätzliche Messinformationen strukturell identifizierbar werden.

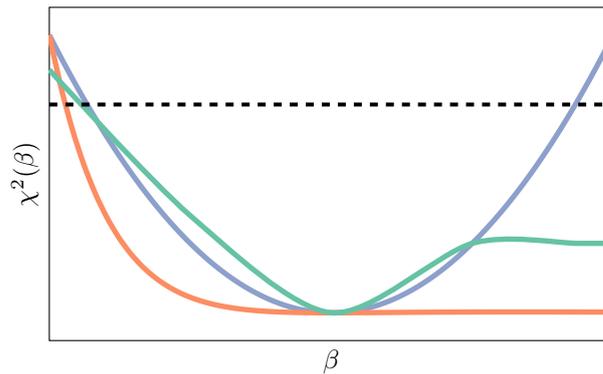


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung für den Verlauf der Zielfunktion für einen strukturell bzw. praktisch identifizierbaren Parameter β (•), für einen praktisch nicht identifizierbaren Parameter (•) und für einen strukturell nicht identifizierbaren Parameter (•). Die gestrichelte Linie stellt die Schranke zur praktischen Identifizierbarkeit dar.

Daher kann aus der strukturellen Erweiterung die praktische Identifizierbarkeit folgen, wenn der Konfidenzintervall $[\sigma_i^-, \sigma_i^+]$ des Parameters β_i endlich ist (Raue et al., 2009). Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die strukturelle Identifizierbarkeit untersucht. Die Bestimmung der Konfidenzintervalle findet in der Regel simultan zur Bestimmung der Profile-Likelihoods statt. Der interessierte Leser wird an dieser Stelle an Meeker et al. (1995), Neale et al. (1997), Venzon et al. (1988) und Wieland et al. (2021) verwiesen.

3.1.2 Globale Optimierung

Komplexe nichtlineare Modelle, wie das kinetische Modell der Methanolsynthese, erzeugen in der Regel ein nicht konvexes Optimierungsproblem, welches unter Umständen mehrere Minima aufweisen kann. Das Minimum für das die Zielfunktion den kleinsten Wert annimmt, wird als globales Minimum bezeichnet. Gradientenbasierte Lösungen laufen Gefahr, eines der lokalen Minima zu finden und damit eine suboptimale beziehungsweise nur lokal optimale Lösung zu finden. Suboptimale Parameter führen zu einer verringerten Qualität des Modells bis hin zu fehlerhaften Lösungen (Singer et al., 2006). Möglichkeiten, um dieses Problem anzugehen, sind Multi-Start Verfahren oder genetische Algorithmen. Allerdings garantieren auch diese Verfahren keine global optimale Lösung.

Für eine global optimale Lösung ist die deterministische globale Optimierung eine geeignete Methode. Die hier präsentierten Lösungen basieren auf dem Branch & Reduce basierten Löser BARON (Tawarmalani et al., 2005). Weitere Programme mit vergleichbaren Verfahren sind ANTIGONE (Misener et al., 2014), SCIP (Achterberg, 2007) oder

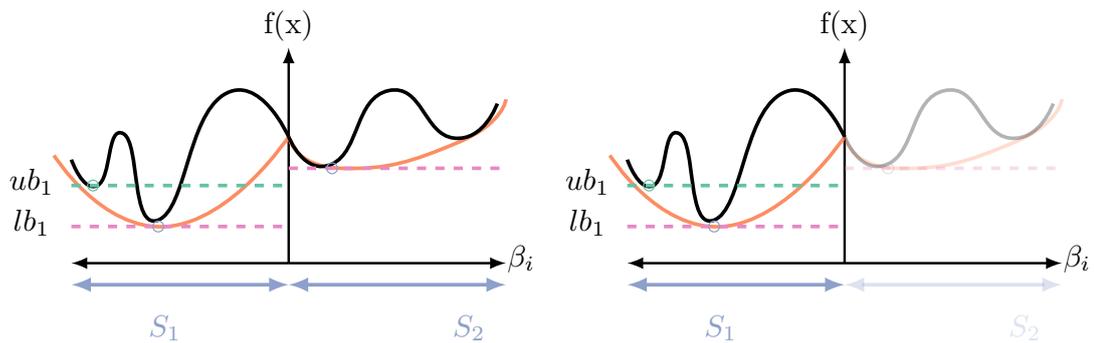


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Branch & Reduce Algorithmus für einen einzelnen unbekannt Parameter β_i . Durch den Vergleich der ermittelten Schranken kann der Teilbereich S_2 verworfen werden.

EAGO in Julia (Wilhelm et al., 2020). Im Folgenden wird das Lösungsverfahren für BARON skizziert. Für weitere Details verweist der Autor an die entsprechende Literatur: GAMS (2013) und Tawarmalani et al. (2005).

BARON teilt den Suchraum in verschiedene Teilbereiche auf, in welchen dann mithilfe von konvexen Relaxierungen eine untere Schranke in jedem Teilbereich ermittelt werden kann. In Abbildung 3.2 ist das Verfahren graphisch für einen einzelnen unbekannt Parameter dargestellt. Hier wird der Suchbereich in zwei Bereiche S_1 und S_2 aufgeteilt. In jedem der Teilbereiche lässt sich ein lokales Minimum ermitteln, welches als obere Schranke in diesem Teilbereich dient. Eine untere Schranke kann durch eine konvexe Abschätzung ermittelt werden. Durch den anschließenden Vergleich der Schranken lassen sich Teilbereiche ausschließen. Die verbleibenden Bereiche werden sukzessive verfeinert. Im gezeigten Beispiel ist die untere Schranke des Teilbereichs S_2 größer als die ermittelte obere Schranke im Teilbereich S_1 . Damit kann der Teilbereich S_2 als Ort des globalen Minimums verworfen werden. Dieser Vorgang wird iterativ wiederholt, bis obere und untere Schranke konvergieren oder ein sonstiges Abbruchkriterium erreicht wird. Zur Ermittlung der lokalen Lösungen nutzt BARON unter GAMS standardmäßig die Solver CPLEX und CONOPT. Je nach Komplexität des Problems kann die Rechenzeit zur Lösung des Problems von wenigen Sekunden bis zu Tagen und mehr betragen. Speichertechnisch limitiert sich BARON an der Anzahl der offenen Knoten beziehungsweise Teilbereiche des Suchraums. Daher sind Reformulierungen des Optimierungsproblems, welche den Suchraum einschränken, empfehlenswert (Kunde, 2017). Im Laufe der Erarbeitung dieser Dissertation wurden verschiedene Versionen von GAMS (24.6.1)-(33.1.0) und BARON (15.9.22)-(20.10.16) verwendet. Dabei wurden keine elementaren Unterschiede in den Lösungen festgestellt.

3.2 PARAMETERIDENTIFIKATION DER KINETISCHEN MODELLE ZUR METHANOLSYNTHESE

Da die gradientenbasierten Optimierungsmethoden aufgrund mehrerer lokaler Minima keine zufriedenstellenden Ergebnisse produzierten (Vollbrecht, 2007), wurde für die Parameteridentifikation der Solver BARON (Tawarmalani et al., 2005) in GAMS (GAMS 2013) zur deterministischen globalen Optimierung angewendet.

EXPERIMENTELLE DATEN Zur Parameteridentifikation wird ein Satz von 140 stationären Experimenten aus der Dissertation Vollbrecht (2007) verwendet. Zur Durchführung der Experimente kam ein modifizierter differentieller Micro-Berty Reaktor zum Einsatz (Berty, 1974, 1999). Für weitere Informationen sei der interessierte Leser an die erwähnte Dissertation verwiesen.

Als Katalysator kam ein kommerzieller Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator der BASF (Typ-S3-86) zum Einsatz. Untersucht wurde die Methanolsynthese im Bereich von 230-260°C und 30-60 bar. Über alle Experimente wurde neben den Betriebsbedingungen auch das Verhältnis von CO zu CO₂, beginnend bei reinem CO₂ und endend bei reinem CO im Zulauf des Reaktors, variiert. Die jeweiligen Betriebsbedingungen und Ergebnisse der einzelnen Experimente sind ausführlich in der Dissertation Vollbrecht (2007) dokumentiert und in Seidel et al. (2018b) verfügbar. Zusätzlich zu den stationären Experimenten wurden dynamische Experimente mit sprungförmigen Änderungen von einem reinen CO/H₂ Gemisch ($y_{\text{CO}} = 12.6\%$, $y_{\text{H}_2} = 72.2\%$ und $y_{\text{N}_2} = 16.0\%$) zu einem CO₂/H₂ Gemisch ($y_{\text{CO}_2} = 11.9\%$, $y_{\text{H}_2} = 71.5\%$ und $y_{\text{N}_2} = 16.6\%$) durchgeführt. Die Betriebsbedingungen für die dynamischen Experimente waren eine konstante Temperatur von $T = 250^\circ\text{C}$, konstanter Druck $p = 50$ bar und ein konstanter Volumenstrom $\dot{V}_0 = 240$ ml^N/min. Die dynamischen Experimente wurden genutzt, um die Parameter k_1^+ & k_2^+ zur Beschreibung der Katalysatordynamik (siehe Gleichung 2.77) zu ermitteln. Die übrigen kinetischen Parameter, wie Aktivierungsenergien, Geschwindigkeits- und Adsorptionskonstanten (alle beschrieben durch β_i), werden über die stationären Experimente identifiziert.

Die Parameteridentifikation beginnt mit einem separaten Optimierungsverfahren, in welchem der stationäre Anteil der reduzierten Zentren ϕ nach Abschnitt 2.4.4 ermittelt wird. Dazu werden die freien Gibbs-Energien ΔG_1 und ΔG_2 mithilfe von Gleichung (2.66)-(2.71) an die experimentellen Daten angepasst. In Seidel et al. (2018b, 2020b) wurde Gleichung 2.68 um einen Korrekturfaktor $\epsilon_{\text{korr}} = 0.1$ erweitert:

$$\phi = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma^*}{\gamma_0} \right) - \epsilon_{\text{korr}}. \quad (3.3)$$

Sonst würde für $\phi = 1$, was einer vollständigen Reduktion des Katalysators entspräche, eine Singularität für die reverse Wassergas-Shift Reaktion (Abschnitt 2.4.4 Gleichung 2.76) erreicht werden. Ebenso würde die CO-Hydrierung nach Gleichung 2.74

Tabelle 3.1: Stöchiometrische Matrix der Hauptreaktionen der Methanolsynthese.

Spezies	r_{CO}	r_{CO_2}	r_{RWGS}
CO	-1	0	1
CO ₂	0	-1	-1
H ₂	-2	-3	-1
CH ₃ OH	1	1	0
H ₂ O	0	1	1

zum Erliegen kommen, was in den Experimenten nicht beobachtet werden konnte. Für Seidel et al. (2021) wurde eine erneute Parameteridentifikation ohne Korrekturterm, aber mit einem maximalen Anteil reduzierter Zentren $\phi_{\text{max}} = 0.9$ durchgeführt. Im Folgenden werden hier die Ergebnisse für diese Identifikation präsentiert, während die vorher publizierten Ergebnisse im Anhang zusammengefasst sind. Durch das Lösen der Gleichungen (2.66)-(2.71) können die freien Gibbs-Energien bestimmt werden:

$$\Delta G_1 = 0.3357 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}, \quad (3.4)$$

$$\Delta G_2 = 21.8141 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}. \quad (3.5)$$

Damit kann der Anteil der reduzierten Zentren ϕ für jedes Experiment bei der Parameteridentifikation berücksichtigt werden. Im stationären Zustand können die experimentellen Reaktionsraten anhand der Änderungen der Molenbrüche im Zulauf ($y_{i,0}$) und Molenbrüche im Ablauf (y_i) der messbaren Komponenten nach der Gleichung

$$R_{i,\text{exp}} = -(y_{i,0} - y_i \gamma) \frac{p_N \dot{V}_N}{RT_N m_{\text{k at}}} \quad (3.6)$$

ermittelt werden. γ beschreibt dabei die Volumenkontraktion, welche aus der Änderung des Inertgases zwischen Ein- und Ausgang abgeleitet werden kann (Vollbrecht, 2007).

Mithilfe dieser stationären Bilanzgleichungen, lassen sich die kinetischen Parameter β_i des kinetischen Modells durch Lösung eines nicht nichtlinearen *Least Squares* Problems der folgenden Form lösen:

$$\min_{\forall \beta_i} \left(\sum_{i=1}^N \left(R_{i,\text{exp}} - \sum_{j=1}^3 \nu_{ij} r_j \right)^2 \right). \quad (3.7)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen r_j entsprechen den Modellen in Kapitel 2. Die Koeffizienten ν_{ij} entnehme man der Tabelle 3.1.

Es bietet sich an den Satz der stationären Experimente in drei Teile aufzuspalten, um die Anzahl der auf einmal zu identifizierenden Parameter zu reduzieren:

- (i) Nur CO im Zulauf: entspricht den Experimenten Nr. 80-140, welche genutzt werden können, um die Parameter der CO-Hydrierung r_{CO} zu ermitteln, da hier alle anderen Reaktionen unterdrückt sind.
- (ii) Gemischter Zulauf mit CO und CO₂: entspricht den Experimenten Nr. 33-79, welche genutzt werden, um die Parameter der CO₂-Hydrierung r_{CO_2} zu ermitteln.
- (iii) Nur CO₂ im Zulauf: entspricht den Experimenten Nr. 1-32, welche genutzt werden, um die verbleibenden unbekannt Parameter der reversen Wassergas-Shift Reaktion r_{RWGS} zu identifizieren.

Jedes dieser Teilprobleme wird mithilfe von Gleichung 3.7 gelöst, wobei jeweils die Lösungen des vorherigen Teilproblems genutzt werden. Der Rang der stöchiometrischen Matrix (Tabelle 3.1) beträgt zwei. Daraus folgt, dass die Bilanzierung von zwei Komponenten ausreichend zur Identifikation der Parameter ist. Die verwendete Messmethode mit der größten Genauigkeit ist der Flammen-Ionisations Detektor (FID) zur Detektion der Kohlenstoffkomponenten (Seidel et al., 2018b; Vollbrecht, 2007). Daher wurden hier die Bilanzen von kohlenstoffhaltigen Stoffen, wie R_{CO} , R_{CO_2} und $R_{\text{CH}_3\text{OH}}$ verwendet.

3.2.1 Auswertung stationärer Experimente

Zunächst wurde die Parameteridentifikation für das detaillierte kinetische Modell nach Gleichungen 2.35-2.40 anhand der stationären Experimente durchgeführt. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. In Abbildung 3.3 sind die Ergebnisse für das kinetische Modell und die Experimente gegenübergestellt. Für alle Komponenten kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung festgestellt werden. Betrachtet man die dazugehörigen Profile-Likelihood Verläufe der Parameter in Abbildung 3.5 wird deutlich, dass verschiedene Parameter (β_7 , β_{12} , β_{13}) des kinetischen Modells mit den vorhandenen Messinformationen nicht strukturell identifizierbar sind. Bei dem Parameter β_{13} scheint sogar eine bessere Lösung zu existieren. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass die Parameteridentifikation nach 24 Stunden abgebrochen wurde (Seidel et al., 2018b). Das Profil ist sehr flach über einen großen Parameterbereich, was für eine geringe Sensitivität dieses Parameters spricht. Der Parameter β_7 ist nicht identifizierbar, da das Profil für steigende Werte flach ist. Eine eindeutige Identifikation ist daher nicht möglich. Der verbleibende Parameter β_{12} scheint keinen Einfluss auf das Zielfunktional zu haben und ist daher vermutlich nicht relevant für das Modell.

Aufgrund der eingeschränkten Identifizierbarkeit des detaillierten Modells, wurde in Abschnitt 2.4 ein vereinfachtes Modell hergeleitet. Die dafür identifizierten Parameter sind ebenfalls in Tabelle 3.2 zu finden. Vergleicht man die Simulationsergebnisse mit den ermittelten Parametern aus den stationären Experimenten, lässt sich ebenfalls

Tabelle 3.2: Identifizierte Parameter des detaillierten Vollbrecht Modells Gl. (2.35)-(2.40) und des vereinfachten Modells Gl.(2.49)-(2.60) mithilfe globaler Optimierung.

Parameter	Wert	Einheit	Wert	Einheit
	Vollbrecht		Zusammengef.	
β_1	-10.2630	-	-5.001	-
β_2	25.9620	-	26.455	-
β_3	-5.9727	-	-3.145	-
β_4	3.0027	-	1.5308	-
β_5	-5.2746	-	-4.4526	-
β_6	23.1523	-	15.6154	-
β_7	1.2634	$\text{bar}^{-1/2}$	1.1064	$\text{bar}^{-1/2}$
β_8	0	bar^{-1}	0	bar^{-1}
β_9	2.049×10^{-3}	$\text{bar}^{-5/2}$	0.0	bar^{-1}
β_{10}	0	bar^{-1}	0	-
β_{11}	0.1366	bar^{-1}	0.1497	bar^{-1}
β_{12}	0.0517	bar^{-1}	0	bar^{-1}
β_{13}	38.6097	-	0.0629	bar^{-1}
β_{14}	0	bar^{-1}	0	bar^{-1}
β_{15}	0	$\text{bar}^{-1/2}$	-	-
β_{16}	0	$\text{bar}^{-1/2}$	-	-

eine zufriedenstellende Übereinstimmung ermitteln (siehe Abbildung 3.4). Eine Überprüfung mit der korrespondierenden Profile-Likelihood (siehe Abbildung 3.6) zeigt eine strukturelle Identifizierbarkeit aller Parameter mit den vorhandenen Messinformationen.

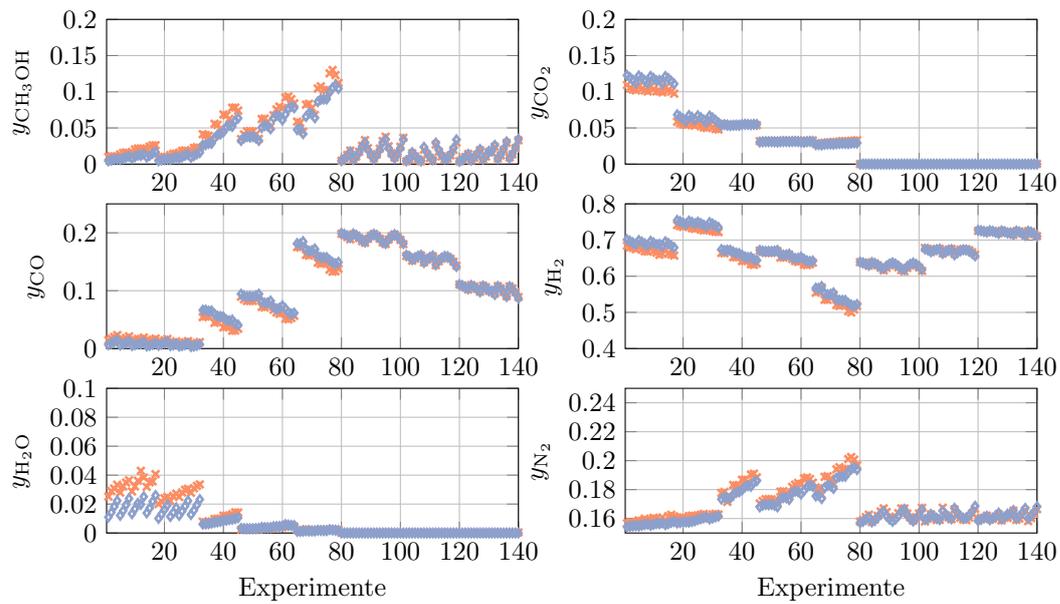


Abbildung 3.3: Ergebnisse der stationären Optimierung mit dem detaillierten Modell nach Vollbrecht (2007) \diamond und den experimentellen Ergebnissen \times .

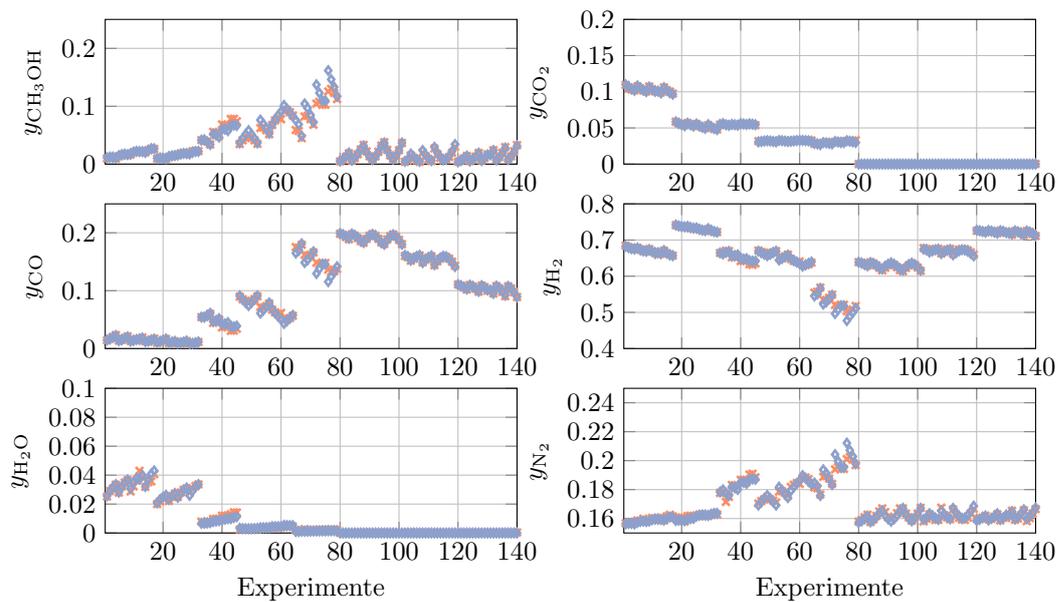


Abbildung 3.4: Ergebnisse der stationären Optimierung mit dem vereinfachten Modell \diamond und den experimentellen Ergebnissen \times .

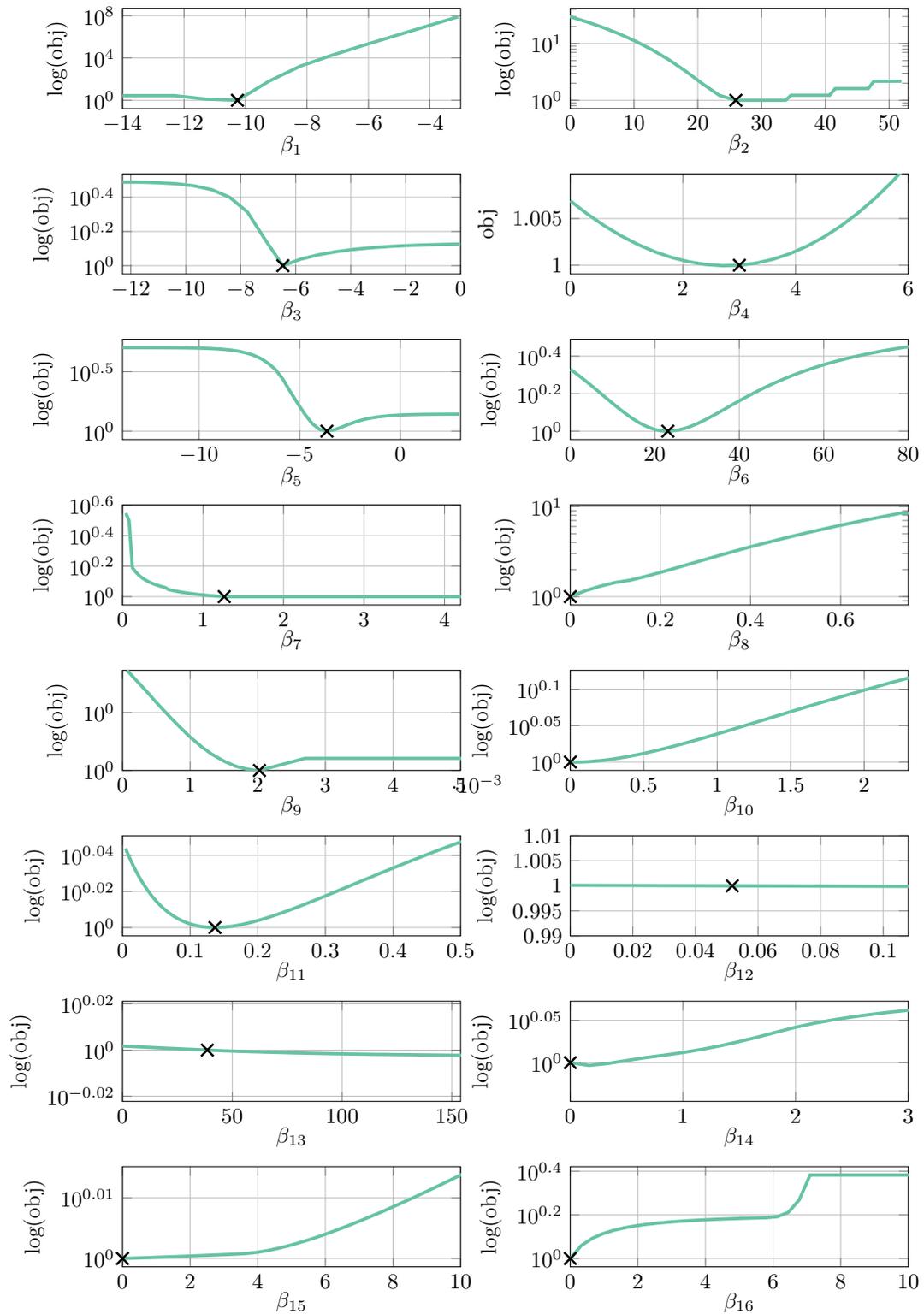


Abbildung 3.5: Profile Likelihoods der identifizierten Parameter des detaillierten Modells nach Vollbrecht (2007). Die Werte der Zielfunktion sind normiert.

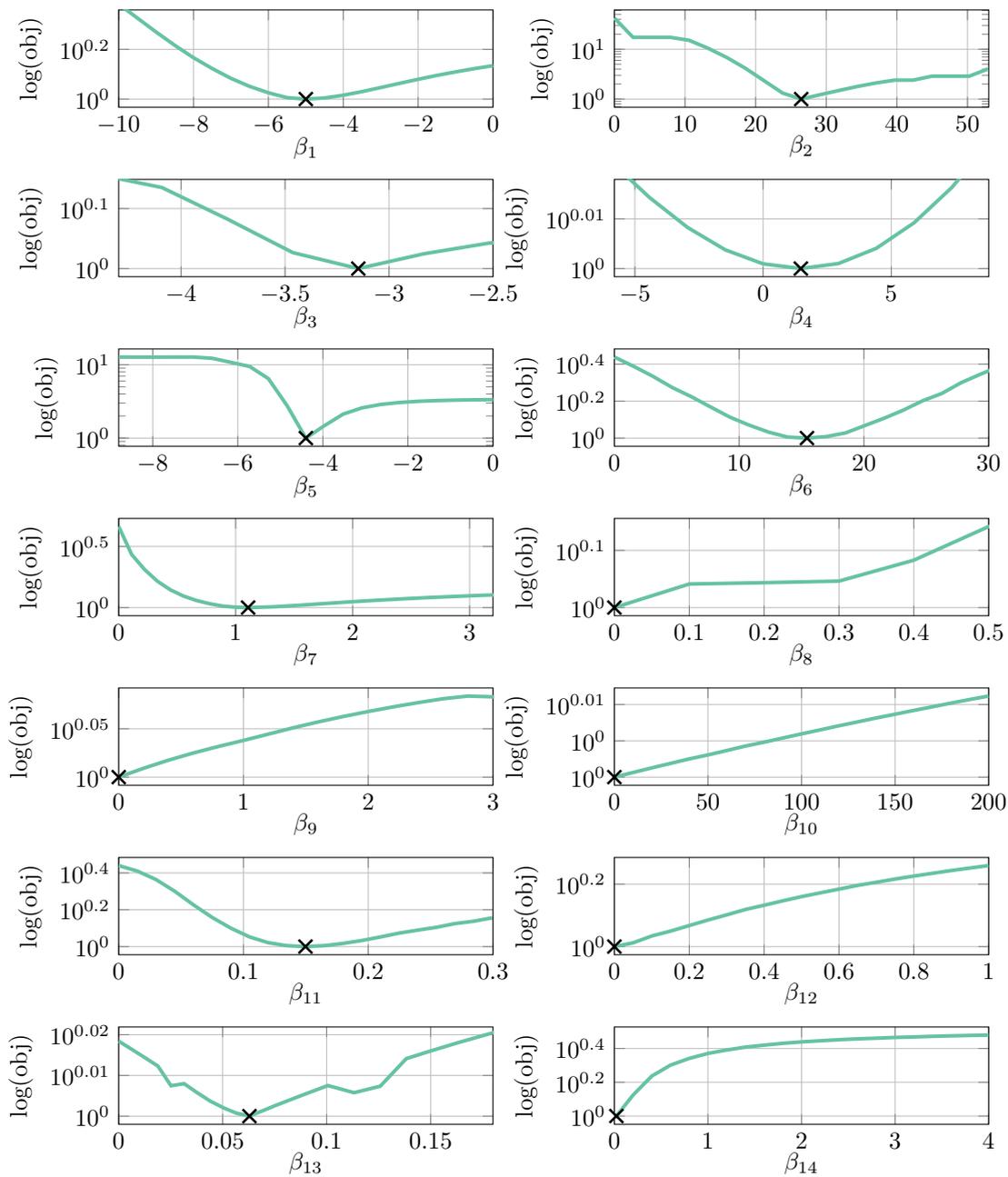


Abbildung 3.6: Profile Likelihoods der identifizierten Parameter des vereinfachten Modells. Die Werte der Zielfunktion sind normiert.

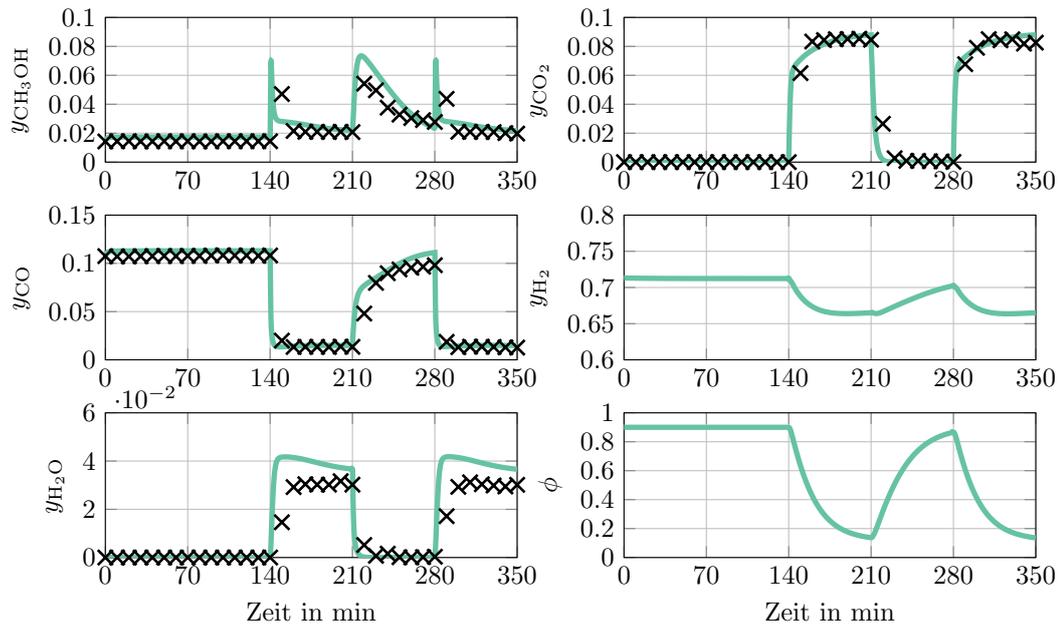


Abbildung 3.7: Zeitverlauf des dynamischen Experimentes (×) im Vergleich zur numerischen Lösung mit den ermittelten kinetischen Parametern des vereinfachten Modells und unter Berücksichtigung eines sich dynamisch ändernden Anteils der reduzierten Zentren ϕ auf dem Katalysator (•).

3.2.2 Auswertung dynamischer Experimente

Die dynamischen Experimente (siehe Abbildung 3.7) werden genutzt, um die Änderungsgeschwindigkeit des Anteils der reduzierten Zentren ϕ bei wechselnden Betriebsbedingungen zu ermitteln. Dargestellt wird dies durch k_1^+ , k_2^+ aus dem Gleichungssystem 2.77. Dazu werden die dynamischen Gleichungen verwendet, welche in Abschnitt 2.2 hergeleitet wurden. Der Satz der Differentialgleichungen (Gl. 2.29) wird mithilfe der im vorherigen Abschnitt identifizierten kinetischen Parameter numerisch gelöst. Zur Ermittlung der Parameter wird das folgende nichtlineare dynamische *Least-Squares* Problem gelöst. Ziel ist die Minimierung der Residuen zu jedem Zeitpunkt t_k

$$\min_{k_1, k_2} \sum_k \sum_i (y_{i, \text{exp}}(t_k) - y_i(t_k))^2 \quad (3.8)$$

Berücksichtigt werden, analog zum stationären Fall, die kohlenstoffhaltigen Komponenten CO, CO₂ und CH₃COH. Verwendet wurde zum Lösen dieses dynamischen Optimierungsproblems MATLAB mit der kommerziellen TOMLAB Toolbox und dem kommerziellen Löser SNOPT (Gill et al., 2005; Holmström, 1998; MATLAB, 2014). Die

Tabelle 3.3: Mögliche Nebenreaktionen der Methanolsynthese an einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator nach Asinger (1986).

Nebenreaktionen	Gleichung
	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{HCOO} - \text{CH}_3$
	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n - 1)\text{H}_2\text{O}$
	$n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + n\text{H}_2\text{O}$
	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

Ergebnisse sind in Abbildung 3.7 zu sehen. Es ergeben sich für das vereinfachte Modell folgende Parameter:

$$k_1^+ = 79.174 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1},$$

$$k_2^+ = 1.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

In Abbildung 3.7 ist die Simulation mit allen identifizierten Parametern den dynamischen Experimenten gegenübergestellt. Durch die Änderung des Anteils an reduzierten aktiven Zentren ϕ kann das asymmetrische Verhalten der Umschallexperimente abgebildet werden.

3.2.3 Nebenprodukte der Methanolsynthese

Kommerzielle Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Selektivität von über 99% aus (Ott et al., 2012). Bei der Durchführung der dynamischen Experimente durch Vollbrecht (2007) wurden kleine Mengen von CO₂ am Ausgang gemessen, obwohl im Zulauf nur CO/H₂ besteht. Es gibt zwei mögliche Gründe für diesen Effekt:

- Relevante Nebenreaktionen
- Bildung von CO₂ durch fortschreitende Reduktion des Katalysators (siehe Gleichung 2.62a & 2.62b)

Laut Asinger (1986) und Ott et al. (2012) können sich höhere Alkohole, Ester (Dimethylester) und Hydrogencarbonate bilden. Eine Auswahl möglicher Nebenprodukte ist in Tabelle 3.3 zusammengefasst. In Vollbrecht (2007) wurde mittels der zur Verfügung stehenden Analytik (Gaschromatografie und IR Spektroskopie) keine der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen detektiert. Die letzte Nebenreaktion ist die Boudouard

Reaktion und hat als Produkt das am Ausfluss nachgewiesene CO_2 . In dem untersuchten Temperatur- und Druckbereich liegt das Reaktionsgleichgewicht auf Seite des CO_2 . Findet die Boudouard Reaktion statt, dann würde in diesem Fall atomarer Kohlenstoff auf dem Katalysator verbleiben und zu einer Verkokung und damit zum Aktivitätsverlust von eben diesem führen. Um zu überprüfen, ob diese Nebenreaktion in relevanten Maße auftritt, besteht die Möglichkeit der Bilanzierung den eingesetzten Kohlenstoff und die Überprüfung auf stöchiometrische Konsistenz (Felder et al., 1986). Dazu werden zunächst die stöchiometrische Matrix des zu untersuchenden Reaktionsnetzwerks und die Element-Spezies-Matrix der beteiligten Spezies aufgestellt. Aus den Rängen dieser Matrizen lassen sich die Anzahl der Schlüsselreaktionen R_r und die Schlüsselkomponenten R_k ableiten. Die Schlüsselkomponenten sollten dabei alle auftretenden Elemente des Reaktionsnetzwerks beinhalten. Als Faustregel für die Anzahl der Schlüsselkomponenten gilt:

$$R_k = \text{Spezies} - \text{Elemente}$$

Aus experimentellen Daten wird die Änderung der Molzahl Δn_i der einzelnen Schlüsselkomponenten ermittelt. Damit lassen sich die unbekanntes Fortschreitungsgrade ξ_i der Schlüsselkomponenten mithilfe von ausgewählten Schlüsselreaktionen ableiten:

$$\Delta n_i = \sum_{j=1}^{R_r} \nu_{ij} \xi_j \quad i = 1 \dots R_r \quad (3.9)$$

$$\xi_j = \sum_{i=1}^{R_r} \nu_{ji}^{-1} \Delta n_i \quad j = 1 \dots R_r \quad (3.10)$$

Aus den Fortschreitungsgraden der Schlüsselkomponenten lässt sich nun analog die Änderung der Molzahl der verbleibenden Komponenten ermitteln. Bei der korrekten Berücksichtigung aller beteiligten Spezies und Reaktionen, lassen sich genaue Vorhersagen für die das gesamte System treffen. Berücksichtigt oder vernachlässigt man Reaktionen oder Spezies bei diesem Verfahren, führt die Analyse zu einer deutlichen Diskrepanz zwischen Vorhersage und experimentellen Daten. Mit diesem Ansatz lassen sich auftretende Nebenreaktionen nachweisen beziehungsweise ausschließen. Wendet man dieses Verfahren nun bei der Methanolsynthese an, um den Einfluss der Boudouard Reaktion zu ermitteln, geht man wie folgt vor: Im ersten Schritt wird die stöchiometrische Matrix ohne die Boudouard Reaktion aufgestellt (Tabelle 3.4). Wie bekannt ist, sind nur zwei der drei Reaktionen linear unabhängig, woraus folgt, dass der resultierende Rang dieser stöchiometrischen Matrix zwei beträgt und zwei Schlüsselreaktionen R_r hinreichend sind, um das Reaktionssystem der Methanolsynthese zu beschreiben. Anschließend werden die Schlüsselkomponenten R_k ausgewählt. Dazu stellt man die Element-Spezies Matrix auf, welche in Tabelle 3.5 dargestellt ist.

Tabelle 3.4: Stöchiometrische Matrix für die Methanolsynthese mit Boudouard Reaktion.

Spezies	r_{CO}	r_{CO_2}	r_{RWGS}	$r_{\text{Boudouard}}$
CO	-1	0	1	-2
CO ₂	0	-1	-1	1
H ₂	-2	-3	-1	0
CH ₃ OH	1	1	0	0
H ₂ O	0	1	1	0
C	0	0	0	1

Tabelle 3.5: Element-Spezies-Matrix für die Methanolsynthese mit Boudouard Reaktion.

Spezies	C	O	H
CO	1	1	0
CO ₂	1	2	0
H ₂	0	0	2
CH ₃ OH	1	1	4
H ₂ O	0	1	2
C	1	0	0

Daraus folgt, dass zwei Schlüsselkomponenten benötigt werden, welche sich aus allen in dem Reaktionsnetzwerk enthaltenen Elementen (hier: C, O, H) zusammensetzen sollten. Hier sind zum Beispiel CH₃OH und CO₂ geeignete Schlüsselkomponenten. Aus diesen lassen sich die Reaktionsfortschritte ξ bestimmen, welche dann zur Bestimmung der Moländerungen aller weiteren Komponenten genutzt werden. Fügt man in einem zweiten Schritt die Boudouard Reaktion hinzu (siehe Tabelle 3.4), steigt der Rang der stöchiometrischen Matrix auf drei. Auch der Rang der Element-Spezies-Matrix steigt auf drei. Dementsprechend wird H₂ als weitere Schlüsselkomponente hinzugefügt. Daraus folgt aber eine deutliche Abweichung aller nicht-Schlüsselkomponenten zwischen Modell und experimentellen Daten (siehe Abbildung B.4). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Boudouard Reaktion nicht im relevanten Maße auftritt und daher auch vernachlässigbar ist (Abbildung B.3). Damit verbleibt die Möglichkeit, dass sich das gemessene CO₂ bei einem reinen CO/H₂ Zulauf durch die fortschreitende Reduktion des Katalysators und damit verbundenen Herauslösens von gebundenem Sauerstoff aus dem Katalysator bildet.

3.2.4 Katalysatordeaktivierung

Für die Aktivität des Katalysators sind die strukturellen Eigenschaften, wie die verfügbare Oberfläche, Dispersion, Partikelgröße und Gitterdefekte entscheidend (Ott et al., 2012). Diese Eigenschaften sind abhängig von den Betriebsbedingungen des Prozesses. Der Temperatur kommt dabei eine bedeutende Rolle zu. Sowohl bei der initialen Reduktion als auch im eigentlichen Betrieb können hohe Temperaturen zu nicht-reversiblen Aktivitätsverlusten führen. Industriell kann auch die Anwesenheit von Schwefel im Synthesegas zur Vergiftung des Katalysators führen, was im Allgemeinen durch Vorreinigung der Stoffe vermieden werden soll. Als Hauptgrund für den Aktivitätsverlust von Katalysatoren ist das Sintern zu nennen. Das thermische Sintern beschreibt den Verlust der aktiven Oberfläche über die Zeit und Temperatur

durch Agglomeration der Katalysatorpartikel. Im Folgenden werden zwei Modelle zur Beschreibung der Deaktivierung von Katalysatoren vorgestellt.

DEAKTIVIERUNG NACH VOLLBRECHT Ein naheliegender Ansatz ist die exakte Wiederholung von Experimenten nach verschiedenen Betriebsstunden des Katalysators. Der Verlust der Aktivität des Katalysators durch Sintern lässt sich dadurch einfach ermitteln und über eine Aktivitätsfunktion darstellen. Vollbrecht (2007) beschreibt die Deaktivierung über die Zeit mit folgender Formel:

$$a(t) = a_0 \exp(-k_s(t - t_0)) \quad (3.11)$$

Die ermittelte Konstante der Deaktivierung lautet $k_s = -6.274 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. Dabei vernachlässigt dieses Modell allerdings den Einfluss der Temperatur auf die Deaktivierung.

TEMPERATURABHÄNGIGE DEAKTIVIERUNG Dieses Modell der Deaktivierung wurde von Hanken (1995) formuliert und berücksichtigt neben der fortschreitenden Betriebsdauer auch den Einfluss der Temperatur.

$$\frac{da}{dt} = K_d \exp\left(-\frac{E_D}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) a^5 \quad (3.12)$$

Die Parameter lauten $T_{ref} = 513 \text{ K}$, $E_d = 91 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ und $K_d = 4.39 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen der Methanolsynthese werden mit der Aktivitätsfunktion $a(t)$ erweitert. Die Änderung der Aktivität des Katalysators, basierend auf den beiden hier gezeigten Modellen über die Experimente, ist in Abbildung B.7 dargestellt. Entlang der Dauer der Experimente tritt dabei eine deutliche Abweichung der beiden Deaktivierungsmodelle auf. Unter der Berücksichtigung der beiden Deaktivierungsmodelle wurde je eine Parameteridentifikation, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, durchgeführt. Die Gegenüberstellungen von Modell und Experimenten sind in Abbildung B.5 und B.6 gezeigt. In beiden Fällen ist die Qualität der Ergebnisse hinreichend genau. Durch die Extraktion der Aktivität aus den kinetischen Parametern kommt es zu einer Änderung des optimalen Parametersatzes. Die identifizierten Parameter sind in Tabelle B.3 zusammengefasst. Da die Änderungen der Parameter hinreichend klein sind, ist auch kein Einfluss auf die Identifizierbarkeit der Parameter durch die Deaktivierung des Katalysators zu erwarten.

3.3 OPTIMALE VERSUCHSPLANUNG FÜR DYNAMISCHE EXPERIMENTE

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist das detaillierte Modell nach Vollbrecht (2007) nicht strukturell identifizierbar. Da die Identifikation der kinetischen Parameter

jedoch vorwiegend auf stationären Experimenten basierte, wurde lediglich die rechte Seite der Modellgleichungen (vollständige Gleichungen: 2.26-2.29) genutzt:

$$n_G \frac{dy_i}{dt} + m_{\text{kat}} q_{\text{sat}} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} = \dot{n}_0 y_{i,0} - \dot{n} y_i + m_{\text{kat}} \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{i,j} r_j$$

Die linke Seite der Differentialgleichungen beinhaltet jedoch die partiellen Ableitungen der Langmuir-Isothermen $\frac{\partial \Theta_i}{\partial p_k}$ zur Beschreibung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens im dynamischen Betrieb (siehe Abschnitt A.1.2 für die detaillierte Herleitung). Daher besteht die Vermutung, dass die bisher nicht strukturell identifizierbaren Parameter des detaillierten Modells strukturell identifizierbar werden, wenn optimale dynamische Experimente verwendet werden. Als Machbarkeitsnachweis wurde das Konzept ebenfalls für das bereits vereinfachte strukturell identifizierbare Modell angewandt.

3.3.1 Optimales Design von dynamischen Experimenten

Um ein optimales Experiment zu erstellen, wird eine Kenngröße benötigt, welche den Informationsgehalt des Experiments darstellt und gleichzeitig die Korrelation der Modellparameter minimiert. Diese Kenngröße soll als Zielfunktion für die Optimierung zur Ermittlung des idealen Experiments dienen. Ein bekannter Ansatz ist die Auswertung der Kovarianzmatrix Σ , auf deren Hauptachse jeweils die Varianzen der untersuchten Modellparameter stehen und in den übrigen Einträgen der Matrix die Kovarianzen zu finden sind.

Ein etablierter Ansatz ist die Bestimmung der Kovarianzmatrix aus der Fisher-Informationsmatrix (FIM) über die Cramer-Raó Ungleichung:

$$\Sigma_{\Theta} \geq \frac{\partial E[\bar{\Theta}]}{\partial \Theta} \cdot \text{FIM}^{-1} \cdot \frac{\partial E[\bar{\Theta}]}{\partial \Theta}^T \quad (3.13)$$

Wobei diese nur gilt, wenn die Messfehler additiv und die Parameter nur linear in das Modell eingehen. Oft wird angenommen, dass die Schätzung unverzerrt ist und daher $E[\bar{\Theta}] = \Theta$ gilt (Schenkendorf et al., 2009; Walter et al., 1997). Ansonsten stellt die Inverse der FIM nach Gleichung 3.13 nur die untere Schranke der Kovarianzmatrix dar.

Die Fisher-Informationsmatrix erhält man aus den lokalen Sensitivitäten der Parameter:

$$\text{FIM} = S^T \cdot C_y^{-1} \cdot S$$

Dabei ist die Sensitivität die Ableitung der Zustände x nach den jeweiligen Parametern:

$$S = \frac{dx}{dp}$$

Sind die Zustände $x(t)$ zeitabhängig, so erweitert sich die Gleichung für die Sensitivität zu einem Differentialgleichungssystem der Form:

$$\dot{S} = \frac{df}{dx}S + \frac{df}{dp}. \quad (3.14)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bestimmung der Sensitivitäten mit der Vorwärts-Sensitivitätsanalyse (engl. *Forward Sensitivity Analysis* (FSA)) durch die SUNDIALS 2.6.2 Toolbox (Hindmarsh et al., 2005) in MATLAB2018b (MATLAB, 2018) verwendet. Da es sich hier um eine Machbarkeitstudie handelt, werden zur Bestimmung der Sensitivitäten die wahren Parameterwerte verwendet. Die resultierenden Sensitivitäten werden an jedem Zeitpunkt t_k ausgewertet und damit die FIM für das zeitabhängige System erzeugt:

$$\text{FIM} = \begin{bmatrix} S(t_k) \\ S(t_{k+1}) \\ \vdots \\ S(t_{k+n}) \end{bmatrix}^T \cdot C_{y_t}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} S(t_k) \\ S(t_{k+1}) \\ \vdots \\ S(t_{k+n}) \end{bmatrix}. \quad (3.15)$$

Um die Information der Kovarianzmatrix bzw. Fisher-Informationsmatrix für eine Optimierung zu nutzen, muss die gewünschte Information auf eine skalare Größe reduziert werden, was mithilfe der so genannten Design-Kriterien passiert. Bekannte Kriterien sind:

1. a) A-Kriterium Minimierung der Spur der inversen FIM.
2. c) D-Kriterium Maximierung der Determinante der FIM.
3. d) E-Kriterium Maximierung des minimalen Eigenwertes der FIM.
4. e) E*-Kriterium Minimierung des Verhältnisses des größten und kleinsten Eigenwertes der FIM.

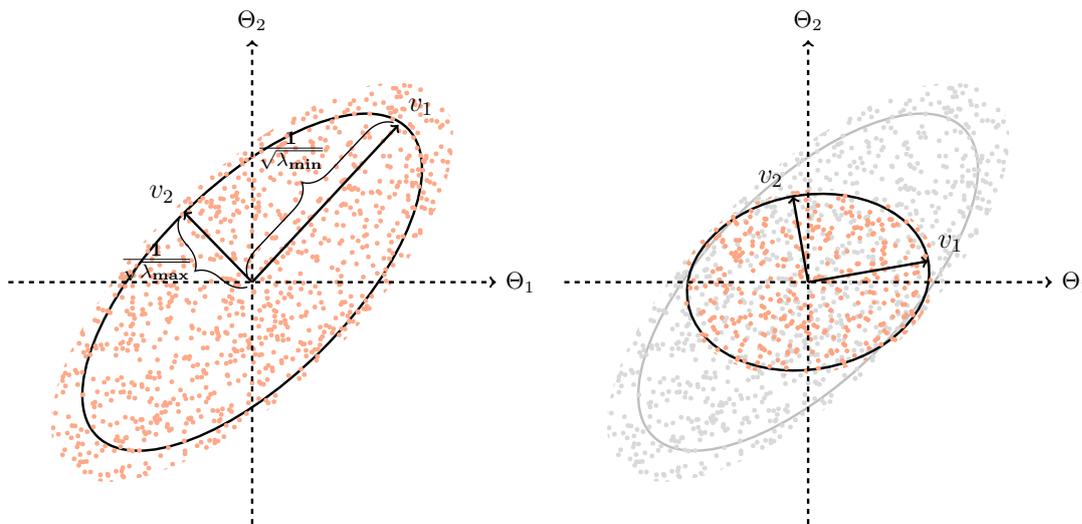


Abbildung 3.8: Änderung einer beispielhaften Parameterverteilung aus zwei Parametern. Die Punkte stellen die resultierenden Parameterverteilungen durch Wiederholungen des Experimentes dar. Die Verteilung lässt sich durch ein Ellipsoid beschreiben, deren Hauptachsen die Konfidenzintervalle der einzelnen Parameter darstellen. Durch Einsatz des E^* -Kriteriums wird das Verhältnis der kleinsten und größten Achse minimiert. Daraus folgt, neben der Verkleinerung des Ellipsoids, eine Verringerung der Korrelation zwischen den einzelnen Parametern.

A-optimale Designs minimieren die Summe der quadrierten Axenlängen des Konfidenzellipsoides, können aber zu singulären FIM führen (Walter et al., 1997). D-optimale Experimente minimieren dagegen den mittleren geometrischen Fehler (Walter et al., 1997). Nachteil des D-optimalen Ansatzes ist die Konzentration auf die Parameter mit der größten Sensitivität. Parameter mit geringer Sensitivität werden kaum in dem Design berücksichtigt. E-optimale Experimente minimieren dagegen den größten Fehler, welcher durch den größten Eigenwert der Kovarianzmatrix, bzw. kleinsten Eigenwert der FIM, dargestellt wird. Dementsprechend setzt man diesen Ansatz ein, um den *worst case* zu minimieren. Das daraus abgewandelte E^* -optimale Design hat das Ziel, die Korrelation der Parameter untereinander zu minimieren. Eine grafische Darstellung der Wirkung des E^* -optimalen Ansatzes ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Links ist die Parameterverteilung ohne optimales Design und rechts die Parameterverteilung mit einem E^* -optimalen Design. Im Rahmen dieser Arbeit wird, wenn nicht anders erwähnt, das E^* -Kriterium angewendet.

Durch die Minimierung der Zielfunktion:

$$\text{obj} = \min\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right), \quad (3.16)$$

lässt sich ein optimales Eingangsprofil von u_{CO} , u_{v1CO_2} , u_{H_2} und der Betriebstemperatur T des Reaktors ermitteln, welches die Sensitivitäten S der zu bestimmenden Parameter maximiert. Wie bei der vorherigen Parameteridentifikation wird auch hier das Problem in drei Teilprobleme aufgeteilt. Die Identifikation der Parameter für die CO-Hydrierung findet bei reinem CO/H₂ Gemisch statt. Zur Identifikation der CO₂-Hydrierung wird ein CO/CO₂/H₂ und für die RWGS ein CO₂/H₂ Gemisch am Eingang angenommen. Die resultierenden Eingangsprofile sind in den Abbildungen B.8-B.13 dargestellt (Seidel et al., 2020a). Zur Optimierung wurde ein genetischer Algorithmus (MATLAB) mit einer Populationsgröße von 1000 über 30 Generationen verwendet. Das Ergebnis dieser Optimierung wurde noch einmal in einer zweiten Optimierung mit *fmincon* auf überprüft.

Parameteridentifikation mit dem Bootstrapverfahren

Um das optimale Design auszuwerten, wurde, basierend auf den Eingangsprofilen (Abbildungen B.8-B.13), eine Parameteridentifikation nach dem Bootstrapverfahren (Joshi et al., 2006) angewandt. Da es sich hier um eine Simulationsstudie handelt, wird anhand des Eingangsprofils das künstliche Experiment 1000 mal mit einem Messrauschen ($\sigma = 0.01$) wiederholt und für die 1000 resultierenden künstlichen Datensätze wurde eine Parameteridentifikation durchgeführt. Minimiert werden die Residuen mithilfe des Maximum-log-Likelihood Ansatzes (Myung, 2003; Walter et al., 1997):

$$\min L = - \left(\log \sigma + \frac{1}{2} \log 2\pi - \frac{1}{2N\sigma^2} \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{k=1}^N (y_i^M(t_k) - y_i^{\text{EXP}}(t_k))^2 \right) \quad (3.17)$$

Die Minimierung wurde mit Hilfe der Funktion *fmincon* in MATLAB 2018b durchgeführt. Die resultierenden Verteilungen der Parameter sind in den Abbildungen 3.10 für das vereinfachte kinetische Modell und in den Abbildungen 3.9 für das detaillierte Modell durchgeführt. Als Vergleich dient die Parameteridentifikation, welche auf den stationären Experimenten von Vollbrecht (2007) basiert. Wie aus den Parameterverteilungen deutlich wird, ist das vereinfachte Modell identifizierbar. Mit dem Standard Design und dem hier verwendeten Ansatz sind die Parameter A_{CO_2} , β_7 , β_{12} , k_1 und k_2 dagegen nicht identifizierbar. Weiterhin sind Verteilungen und Konfidenzintervalle der einzelnen Parameter deutlich geringer als mit dem Standard Design. Der mittlere Konfidenzintervall über alle Parameter hat sich um 41.2% gegenüber dem Standard Design verringert.

Das detaillierte Modell ist, wie schon bei der globalen Optimierung, nicht vollständig identifizierbar. Für die Parameter B_{CO_2} , β_8 , β_{10} und β_{13} ergeben sich auch unter Verwendung eines optimalen Designs keine aussagekräftigen Verteilungen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Parameter mit den verfügbaren Messinformationen nicht identifizierbar sind. Zur eindeutigen Identifikation werden also zusätzliche Informationen, zum Beispiel über Zwischenprodukte, benötigt. Trotzdem reduziert sich das

mittlere Konfidenzintervall über alle Parameter um ca. 21.2% gegenüber dem Standard Design.

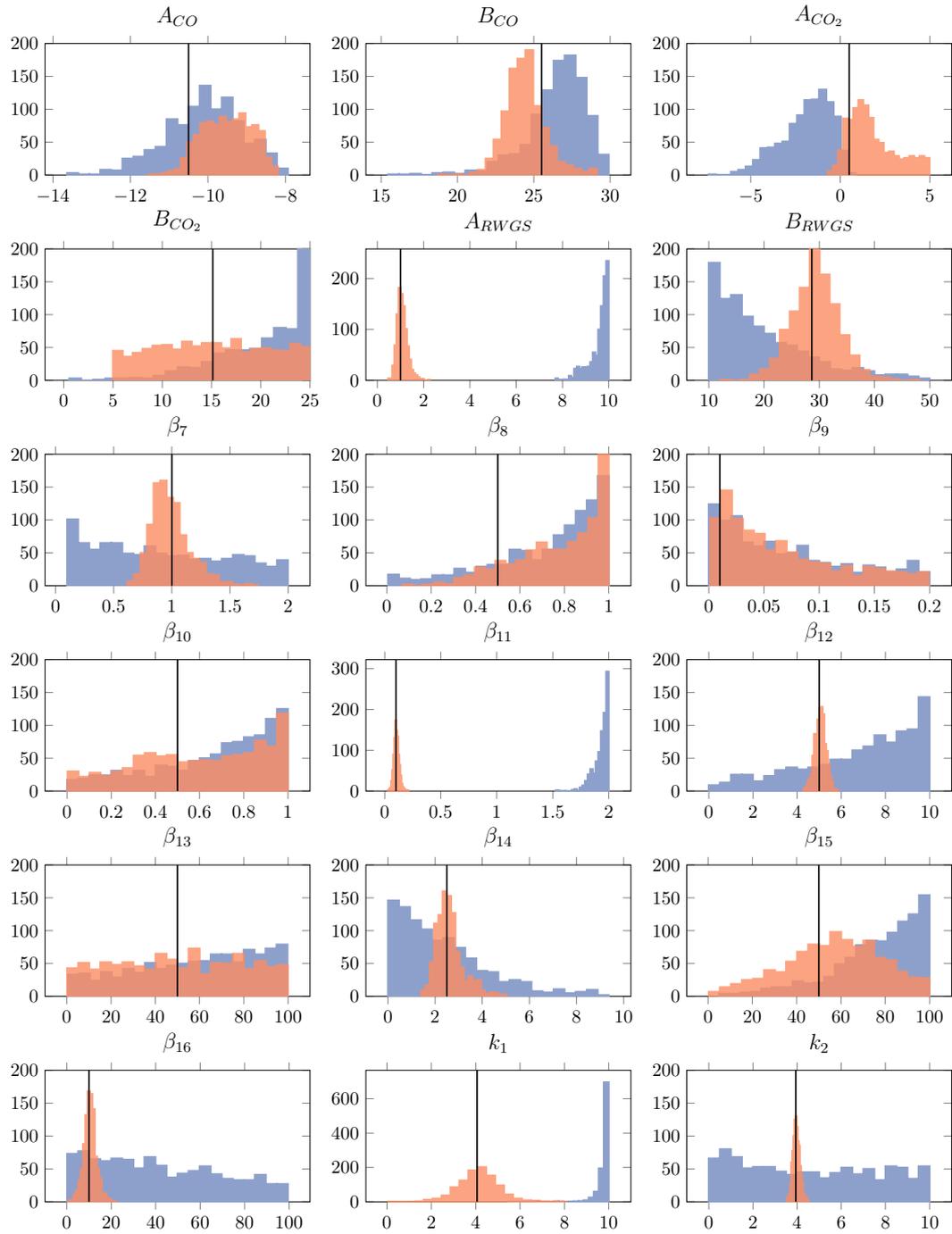


Abbildung 3.9: Parameterverteilungen des detaillierten kinetischen Modells nach Vollbrecht (2007). • ist die resultierende Verteilung aus dem Standard Design (Vollbrecht, 2007), • die Verteilung für das optimale Design. Die Referenzwerte sind mit schwarz markiert.

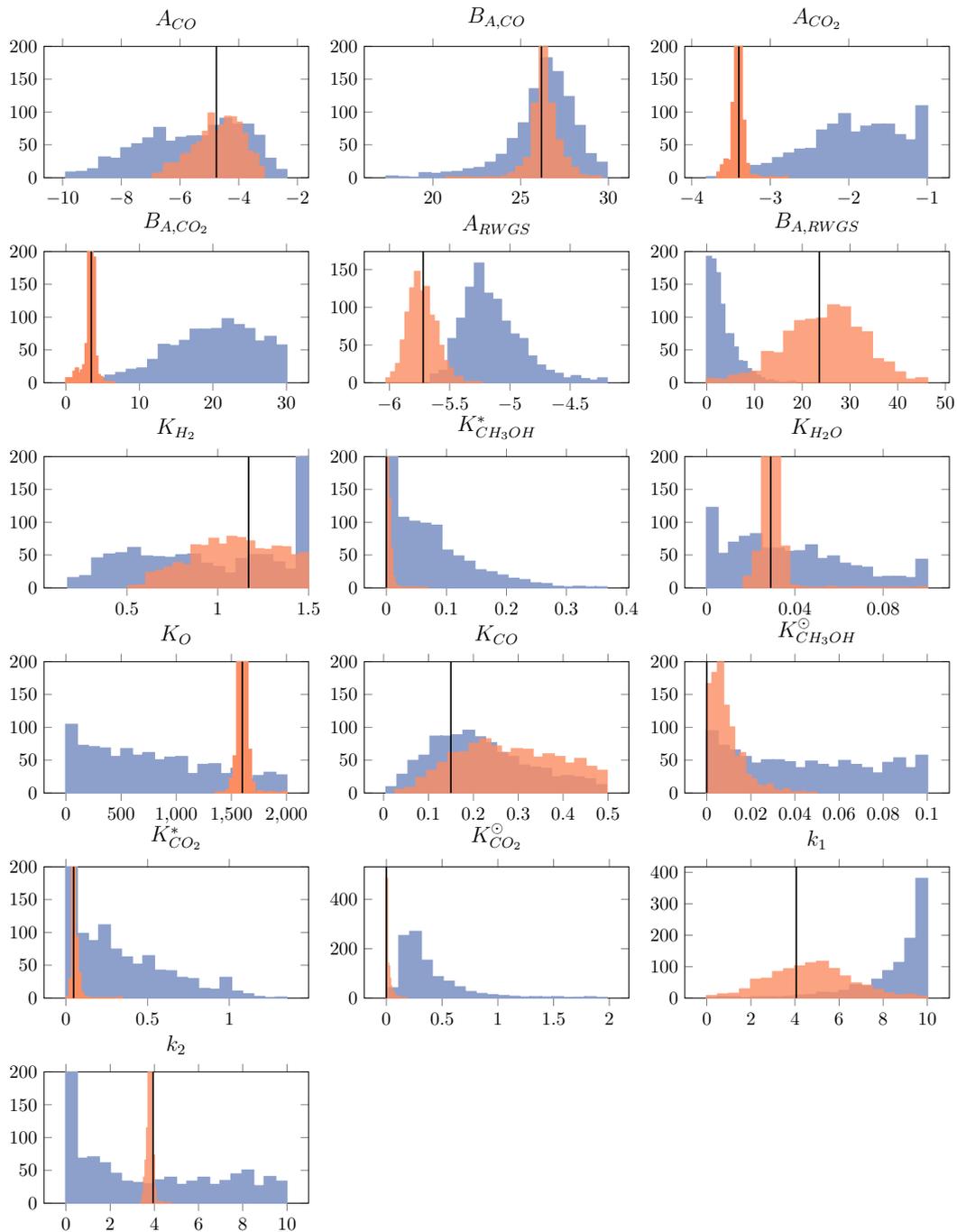


Abbildung 3.10: Parameterverteilungen des vereinfachten kinetischen Modells nach Seidel et al. (2018b) mit Parametern aus B.2. • ist die resultierende Verteilung aus dem Standard Design (Vollbrecht, 2007), • die Verteilung für das optimale Design. Die Referenzwerte sind mit schwarz markiert.

3.4 ADAPTIVE OPTIMALE VERSUCHSPLANUNG

Basierend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts, lässt sich die optimale Versuchsplanung um einen adaptiven Prozess erweitern. Das grundlegende Problem bei der Bestimmung der Kovarianzmatrix über den Ansatz mit Sensitivitäten ist, dass die Sensitivitäten von den unbekanntem Parametern abhängig sind. Im vorherigen Abschnitt wurden als Machbarkeitsnachweis die Referenzwerte zur Bestimmung der Sensitivitäten verwendet, was in der Realität natürlich nicht möglich ist. Um dieses Problem zu lösen, kann man die sequentielle optimale Versuchsplanung nutzen. Der konservative Ansatz ist die Erstellung einer Anzahl an Experimenten, bis der Informationsgehalt ausreichend groß ist, um alle Parameter zu identifizieren. Je nach gewählten Anfangswerten der Parameter ergeben sich jedoch unterschiedliche Sensitivitäten. Bei einer a-priori Bestimmung aller durchzuführenden Experimente mit schlecht gewählten Anfangswerten, können die ermittelten Experimente suboptimal sein.

Um dieses Problem zu lösen, formulierten Asprey et al. (2000) eine allgemeine Vorgehensweise zur sequentiellen beziehungsweise adaptiven Identifikation von linearen und nichtlinearen Modellen. Diese adaptive Versuchsplanung besteht grundsätzlich aus drei aufeinanderfolgenden Schritten:

1. Die Planung eines neuen Experiments, basierend auf verfügbarem Wissen.
2. Die Durchführung des geplanten Experiments.
3. Die Identifikation der Parameter unter Berücksichtigung der aktualisierten Informationen.

Die Wiederholung dieser Schritte führt zu einer schrittweisen Reduktion der Parameterunsicherheiten (Galvanin et al., 2007).

Das hier vorgestellte adaptive Design optimaler dynamischer Experimente basiert auf den Arbeiten von Bauer et al. (2000) und Barz et al. (2014). Die Umsetzung baut auf der Bachelorarbeit Leipold (2020) auf und wurde auf die Methanolsynthese übertragen.

Ein Ablaufschema für die adaptive optimale Versuchsplanung und Parameteridentifikation zur Methanolsynthese ist in Abbildung 3.11 gegeben.

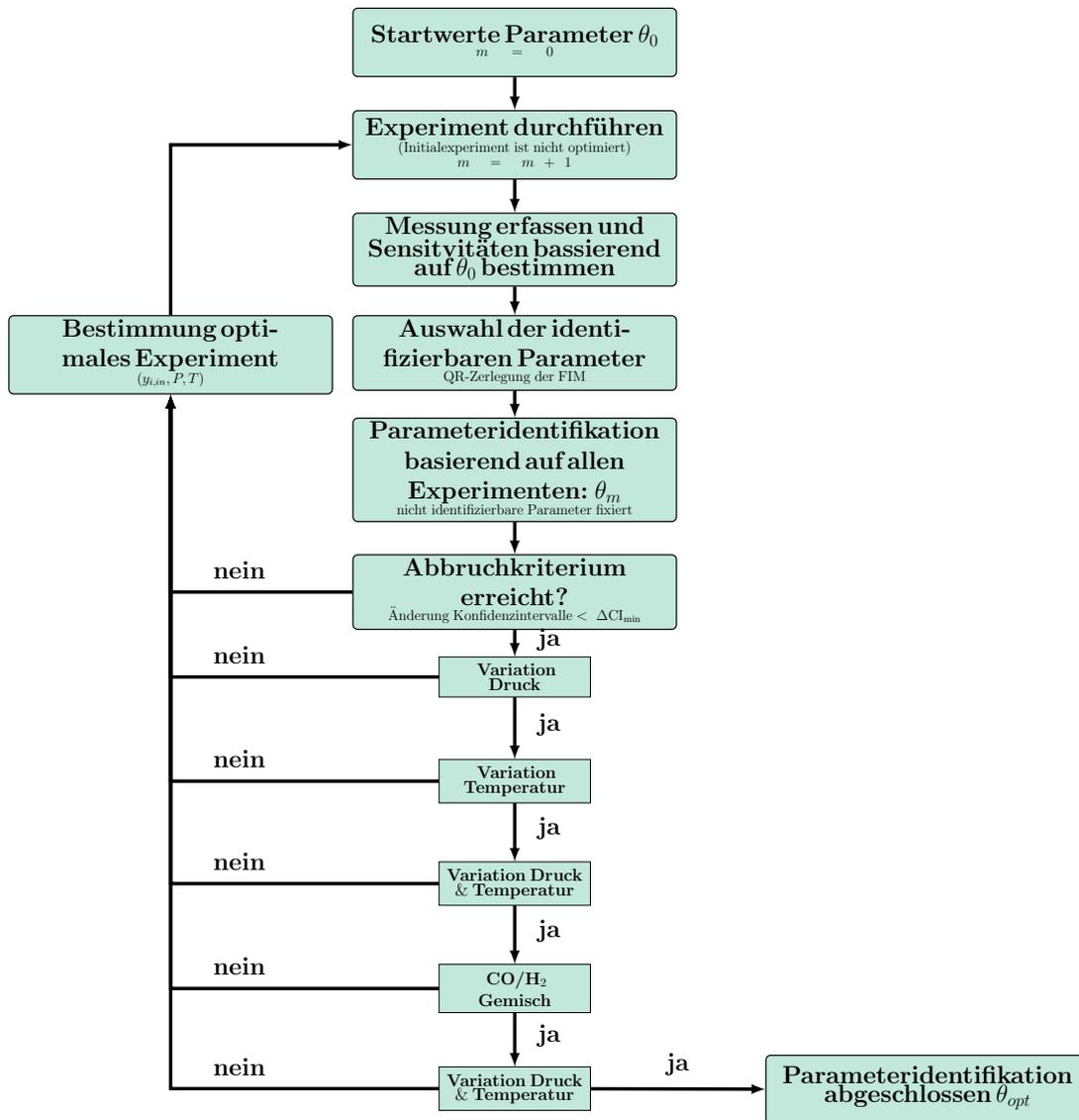


Abbildung 3.11: Ablaufschema der adaptiven Planung von dynamischen Experimenten.

AUSWAHL DER DES PARAMETERSATZES Zu Beginn des adaptiven Verfahrens wird ein Experiment durchgeführt, welches nicht optimal ist. In allen weiteren Durchläufen ist das durchgeführte Experiment optimal, basierend auf dem letzten ermittelten Parametersatz. Mit einem initialen, beziehungsweise aus vorherigen Experimenten ermittelten Parametersatz, werden die Sensitivitäten und daraus die Fisher-Informationsmatrix bestimmt:

$$\dot{S} = \frac{df}{dx}S + \frac{df}{dp}, \quad (3.18)$$

$$\text{FIM} = \begin{bmatrix} S(t_k) \\ S(t_{k+1}) \\ \vdots \\ S(t_{k+n}) \end{bmatrix}^T C_{y_t}^{-1} \begin{bmatrix} S(t_k) \\ S(t_{k+1}) \\ \vdots \\ S(t_{k+n}) \end{bmatrix}. \quad (3.19)$$

Anschließend werden aus der FIM die Anzahl der identifizierbaren Parameter bestimmt. Dazu wird der numerische Rang r der FIM mithilfe der Konditionszahlen κ_i numerisch bestimmt:

$$\kappa_i = \frac{\sigma_1}{\sigma_i} \leq \epsilon = \frac{1}{N_P \sqrt{\eta_{\text{mech}}}} \quad (3.20)$$

Der resultierende numerische Rang r der Matrix entspricht der Anzahl der κ_i , welche kleiner als die numerische Toleranzschranke ϵ sind. Diese wiederum hängt von der Anzahl der Parameter und der Maschinengenauigkeit ab (MATLAB, 2018).

Im zweiten Schritt wird die FIM mittels QR Zerlegung in eine untere Dreiecksmatrix Q , eine obere Dreiecksmatrix R und eine Permutationsmatrix P zerlegt. Diese Permutation lässt sich als Anordnung der Parameter mit sinkender Sensitivität auf die Modellgleichungen und damit als Anordnung nach Identifizierbarkeit interpretieren

$$\text{FIM} = Q \cdot R \cdot P \quad (3.21)$$

Mithilfe der Permutationsmatrix lässt sich die FIM und der Parametervektor θ_m so umformen, dass die korrespondierenden Parameter nach Identifizierbarkeit absteigend geordnet sind.

$$\widetilde{\text{FIM}} = \text{FIM} \cdot P \quad (3.22)$$

$$\tilde{\theta}_m = \theta_m \cdot P \quad (3.23)$$

Aus dem vollständigen Parametervektor lässt sich mithilfe des Ranges r für die folgende Parameteridentifikation eine aktive Teilmenge $\tilde{\theta}_{r,\text{aktiv}} \cdot d$

$$\theta_{\text{neu}} = \left[\underbrace{\tilde{\theta}_r}_{\text{aktiv}}, \underbrace{\tilde{\theta}_{N_p-r}}_{\text{konstant}} \right] \quad (3.24)$$

Diese Teilmenge wird dann zur Parameterschätzung, basierend auf allen bereits durchgeführten Experimenten m , verwendet. Die Restmenge des Parametersatzes wird dabei als konstant angenommen.

PARAMETERIDENTIFIKATION Mit dem ausgewählten Parametervektor wird die Identifikation, basierend auf allen bereits durchgeführten Experimenten, vollzogen. Dazu wird die Methode der kleinsten Quadrate in MATLAB (2014) mit der Funktion `lsqnonlin` und einer Multistart Heuristik durchgeführt. Als Messgrößen werden alle Kohlenstoffkomponenten (CO , CO_2 und CH_3OH) verwendet. Dabei wird angenommen, dass eine neue Messinformation alle drei Minuten zur Verfügung steht, was bei einer Messung mittels Gaschromatographie ein realistischer Wert ist.

DESIGN DER OPTIMALEN EXPERIMENTE Bei der Ermittlung des optimalen Designs der Experimente wird wie im vorherigen Abschnitt das E^* -Kriterium verwendet. Als Entscheidungsvariablen stehen zunächst die Stoffmengenanteile von $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ und die Dauer der Experimente zur Verfügung. Die Optimierung wird unter Verwendung von `fmincon` in MATLAB mit einer Multistart Heuristik durchgeführt. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis das Abbruchkriterium, welches hier die Änderung des mittleren Konfidenzintervalls der vergangenen vier Experimente, erreicht wird. Bei Erreichen des Abbruchkriteriums wird zunächst der Optimierung der Experimente ein zusätzlicher Freiheitsgrad in Form von Druck, Temperatur oder beidem hinzugefügt. Final wird eine Reduktion der Freiheitsgrade durchgeführt, nach der nur noch ein CO/H_2 Gemisch, inklusive Druck und Temperaturvariation, erlaubt ist. In der hier vorliegenden Studie wird festgelegt, dass nach jeder Änderung der Entscheidungsvariablen Druck und Temperatur jeweils mindestens sechs Experimente durchgeführt werden, bevor das Abbruchkriterium greift. Damit soll verhindert werden, dass bei ungünstigen Kombinationen direkt zum nächsten Schritt übergegangen wird. Wird das finale Abbruchkriterium erreicht, endet die adaptive Parameteridentifikation.

3.4.1 Ergebnisse der adaptiven Versuchsplanung

In Abbildung 3.13 wurde die Entwicklung der einzelnen Parameter des vereinfachten Modells aus Abschnitt 2.4 mit den Parametern aus Tabelle B.2 verwendet. In diesem Fall wurde kein Messrauschen angewandt. Dabei ist zu erkennen, dass die Parameter bereits nach ungefähr der Hälfte der Experimente konvergierten und alle Parameter identifiziert wurden. In den noch folgenden Experimenten wurden verschiedene Va-

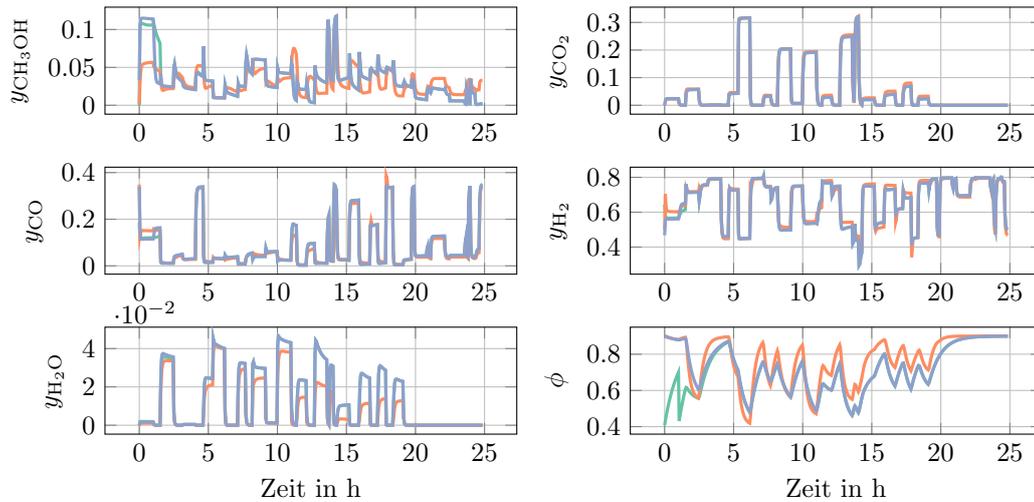


Abbildung 3.12: Zeitverläufe der dynamischen Experimente (●), der Simulation nach fünf Experimenten (●) und der Simulation mit dem finalen Parametersatz (●).

riationen von Druck und Temperatur sowie weitere Experimente mit einem reinen CO/H₂ Gemisch im Zulauf durchgeführt. Dieser Ansatz wurde aus den existierenden Experimenten übernommen, um die Parameter der CO-Hydrierung zu identifizieren. Wie sich aus den vorliegenden Ergebnissen aber schlussfolgern lässt, sind solche speziellen Experimente nicht zwingend nötig. In Abbildung 3.12 sind die Zeitverläufe der Ausgänge für alle ermittelten Experimente dargestellt. Zum Vergleich ist eine Simulation mit den ermittelten Parametern nach fünf Experimenten und mit dem finalen Parametersatz dargestellt. Wie deutlich wird, können die Experimente bereits mit den Informationen aus fünf Experimenten qualitativ wiedergegeben werden. Der finale Parametersatz gibt die Experimente sehr präzise wieder. Die Tabelle mit den optimalen Eingängen, Intervallen und Betriebsbedingungen sind in Tabelle B.4 zu finden. Der initiale Parametersatz lautet:

$$\theta_0 = [-1, 10, -5, 1, -5, 10, 2, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.001, 0.001]$$

Um zu zeigen, dass die Qualität dieses Verfahrens nicht vom initialen Parametersatz abhängig ist, wurde das Verfahren für andere Startwerte wiederholt. Die Ergebnisse können im Anhang unter B.4.1 eingesehen werden.

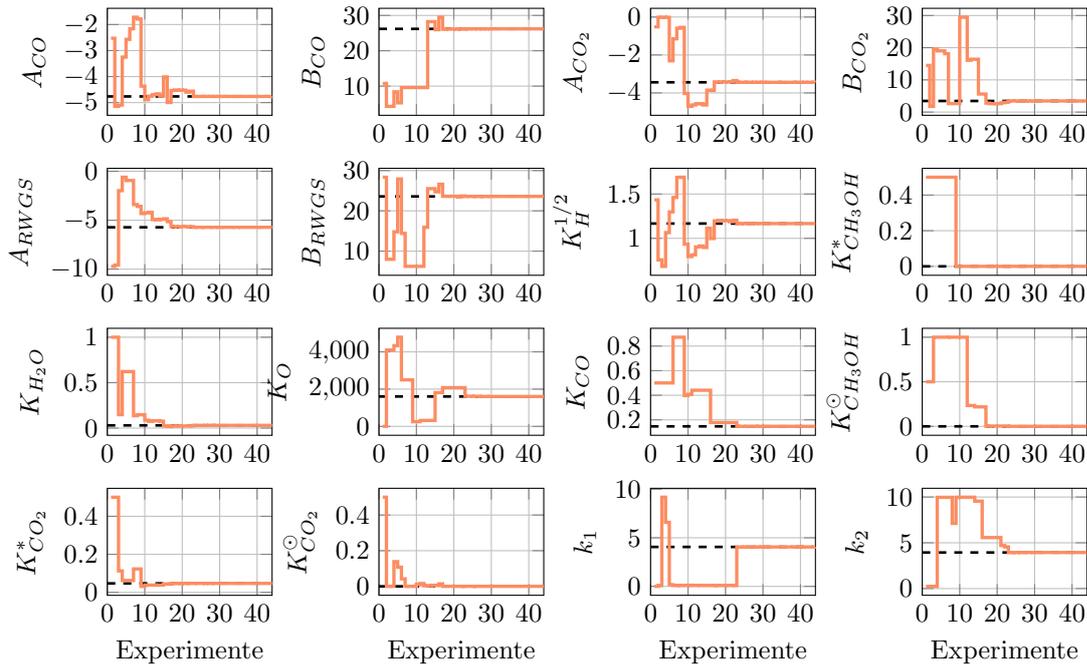


Abbildung 3.13: Verlauf der identifizierten Parameter über die Experimente ohne Berücksichtigung von Messfehlern. Die Referenzwerte der Parameter sind mit schwarz markiert.

3.4.2 Einfluss des Messrauschens auf die adaptive Versuchsplanung

Um die Robustheit des Verfahrens bei Messfehlern zu überprüfen, wurde in einem zweiten Szenario ein relativer Messfehler von 10% angenommen. Wie in Abbildung 3.15 zu sehen, konvergieren die Parameter überwiegend in ähnlicher Geschwindigkeit wie zuvor. Eine Ausnahme bildet der Parameter k_1 zur Beschreibung der Katalysatordynamik. Dies könnte sich mit dem stärkeren Einfluss des relativen Messfehlers auf CO und H₂ begründen, welche direkt mit dem Parameter k_1 interagieren (siehe Gleichung 2.77). Trotzdem befindet sich auch dieser Parameter in einer Größenordnung mit dem Referenzwert. Die ermittelten optimalen Eingänge und Betriebsbedingungen sind in Tabelle B.5 dargestellt. Die Zeitverläufe aller ermittelten Experimente in einer direkten zeitlichen Abfolge sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Auch hier kann bereits nach wenigen Experimenten das qualitative Verhalten gut abgebildet werden. Der finale Parametersatz bildet die Experimente mit einem relativen Messfehler von 10% quantitativ sehr gut ab.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass dieses Verfahren eine ausreichende Robustheit gegenüber Messunsicherheiten hat.

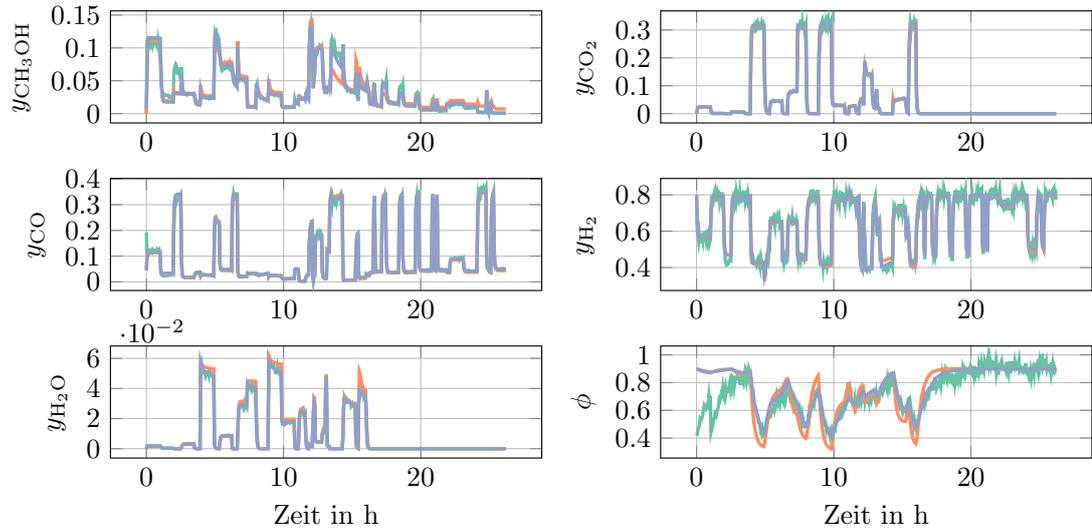


Abbildung 3.14: Zeitverläufe der dynamischen Experimente (●) mit 10% Messfehler, der Simulation nach fünf Experimenten (●) und der Simulation mit dem finalen Parametersatz (●).

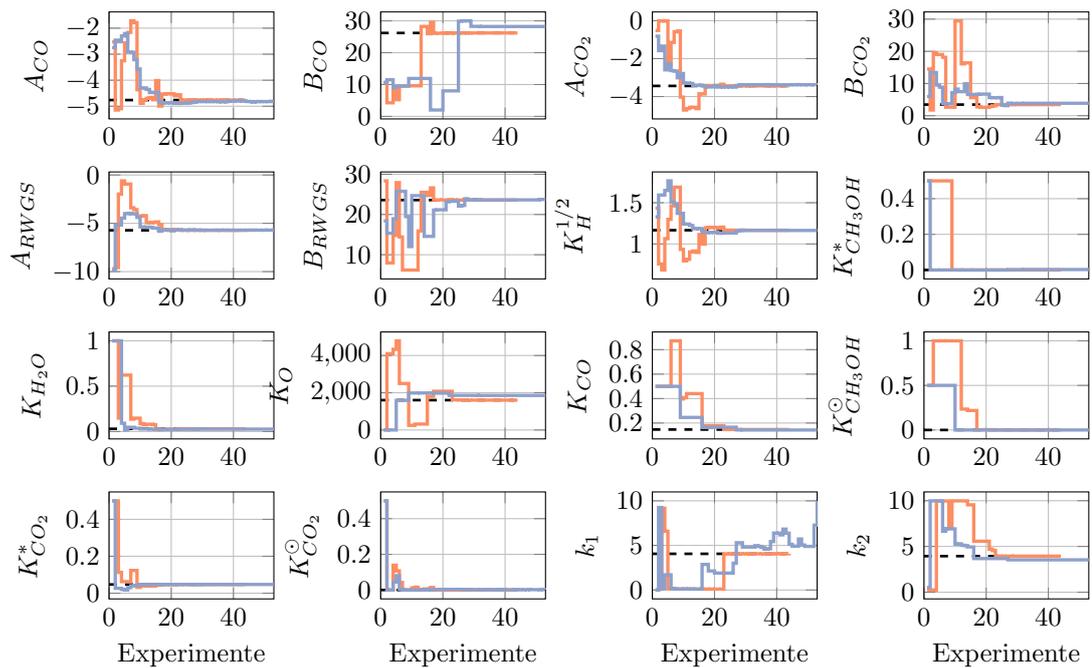


Abbildung 3.15: Verlauf der identifizierten Parameter über die Experimente ohne Berücksichtigung von Messfehlern (●) und mit einem relativen Messfehler von 10 Prozent (●). Die Referenzwerte der Parameter sind mit schwarz markiert.

3.5 ZUSAMMENFASSUNG

Durch den Einsatz eines globalen deterministischen Optimierungsverfahrens (Tawarmalani et al., 2005), wurde die Identifikation des detaillierten und des vereinfachten kinetischen Modells aus Kapitel 2 durchgeführt. Die strukturelle Identifizierbarkeit wurde mithilfe des Profile-Likelihood Ansatzes überprüft. Dabei zeigte sich, dass Parameter des detaillierten kinetischen Modells nicht strukturell identifizierbar sind, während die Parameter des vereinfachten Modells dagegen eine strukturelle Identifizierbarkeit aufweisen. Weiterhin wurden verschiedene Modelle der Katalysatordeaktivierung und deren Einfluss auf die resultierenden Parameter untersucht. Experimentell wurde eine Deaktivierung von ca. 6% über 100 Betriebsstunden ermittelt (Vollbrecht, 2007). Bei Berücksichtigung der Deaktivierung konnte keine signifikante Änderung bezüglich der Identifizierbarkeit festgestellt werden. Auch der Einfluss von der Bildung von Nebenprodukten auf die Identifizierbarkeit kann als vernachlässigbar angesehen werden.

Um zu überprüfen, ob sich die Identifizierbarkeit der Modelle durch dynamische Experimente verbessern lässt, wurden Strategien zum optimalen Design dynamischer Experimente erarbeitet (Seidel et al., 2020a). Die hier durchgeführten Simulationsstudien zeigen, dass durch Einsatz von optimalen dynamischen Experimenten die Parameter des vereinfachten kinetischen Modells auch mit nicht-globalen deterministischen Strategien identifiziert werden können. Für das detaillierte kinetische Modell nach Vollbrecht (2007) sind dagegen zusätzliche Messinformationen nötig, wie zum Beispiel von Zwischenprodukten auf der katalytischen Oberfläche. Ein weiterer Ansatz wäre die Berücksichtigung von a-priori Annahmen aus mikrokinetischen Untersuchungen. Das am Ende dieses Kapitels vorgestellte adaptive optimale Design zeigt eine vielversprechende Konvergenzgeschwindigkeit der Parameter und eine Robustheit gegenüber der hier betrachteten Messfehler. Zusätzlich ist es für eine Online-Identifikation im laufenden Betrieb geeignet (Barz et al., 2014). Damit lässt sich der zeitliche Aufwand zur Identifikation eines kinetischen Modells deutlich reduzieren.

Die hier vorgestellten Methoden des optimalen Designs verwenden lokale Sensitivitäten und Linearisierungen des nichtlinearen dynamischen Systems. Strategien zur Bestimmung der globalen Sensitivität, wie in McRae et al. (1982) gezeigt, oder die direkte Bestimmung der Kovarianzmatrix durch Einsatz der *Unscented Transformation* (Julier et al., 1996; Mangold et al., 2009), können die Ergebnisse verbessern. Eine weitere Möglichkeit wäre der Einsatz hybrider Modelle, die zum Beispiel Methoden des maschinellen Lernens verwenden und unterliegende komplexe physikalische Effekte abbilden können.

Teil II

OPTIMIERUNG DER ERZWUNGENEN PERIODISCHEN BETRIEBSWEISE AM BEISPIEL DER METHANOLSYNTHESE

OPTIMIERUNG DER ERZWUNGENEN PERIODISCHEN BETRIEBSWEISE

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen der periodischen Prozessführung und gibt dazu zunächst einen kurzen historischen Abriss. Anschließend werden gängige Analysemethoden zur Auswertung der periodischen Prozessführung dem konventionellem stationären Betrieb gegenübergestellt. Davon ausgehend wird in diesem Abschnitt eine Methode formuliert, welche eine vollständige numerische Optimierung der periodischen Betriebsweise der Methanolsynthese erlaubt.

4.1 GESCHICHTE UND ANALYSE DER PERIODISCHEN PROZESSFÜHRUNG

Die periodische Prozessführung im Rahmen der Verfahrenstechnik ist eine Möglichkeit, um die Effektivität des Prozesses, den Umsatz und die Selektivität bezüglich eines gewünschten Produktes zu steigern, die Energiekosten zu senken, oder die Lebensdauer von Katalysatoren zu erhöhen (Silveston et al., 2013). Dabei werden periodisch mit einer Zykluszeitkonstante τ_{cycle} Zuläufe und Betriebsbedingungen manipuliert.

Periodische Prozesse sind ein fest verankerter Teil der Verfahrenstechnik. So kann ein Batch Prozess ebenfalls als periodischer Prozess aus dem Befüllen des Reaktors mit Reaktanten, der Reaktion und der Ernte des Produkts gesehen werden. Regenerationsprozesse von Katalysatoren verlaufen ebenfalls mit zyklischem Charakter.

Grundsätzlich muss man bei der periodischen Prozessführung zwischen zwei grundlegenden Systemen unterscheiden:

1. Systeme, welche normalerweise im stationären Betrieb gefahren werden und einen periodischen Betrieb durch externe Anregung ermöglichen (zum Beispiel chemische Reaktionen in Rührkesseln, Festbetten).
2. Systeme, welche eine inhärente Periodizität im Betrieb besitzen. Dazu gehören zum Beispiel Adsorptionsprozesse (Druck- oder Temperaturwechsel) oder Simulated Moving Bed (SMB) Prozesse. Diese Systeme können als zyklische Prozesse angesehen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die erste Kategorie der periodischen Prozessführung thematisiert.

Zu Beantworten sind bei der Untersuchung der periodischen Prozessführung die folgenden drei Kernfragen:

1. Welche Systeme kommen als Kandidaten in Frage?

2. Welche Betriebsbedingungen, besonders welche angeregten Eingänge, erzeugen eine Verbesserung?
3. Wie groß ist die Verbesserung im Vergleich zum stationären Betrieb?

Frühe Untersuchungen dazu begannen durch Vorreiter wie Horn (1964) und Horn et al. (1967) sowie Douglas et al. (1966) durch Anwendung des Pontryagin Maximum Prinzips. Von Baily (1973) wurde ein Review erstellt, welcher den Stand der damaligen Forschung zusammenfasst und die einzelnen periodischen Prozesse in verschiedene Klassen, namentlich *Process Life Cycles*, *Quasi-Steady Periodic Operation*, *Relaxed Steady-State Operation* und *Intermediate Periodic Operation* kategorisiert. Die Kategorisierung findet durch das Verhältnis von Periodendauer zu betrachteter Systemdynamik statt. Später wurde mithilfe des π -Kriteriums durch unter anderem Bittanti et al. (1973) und Guardabassi et al. (1975) eine Methode etabliert, welche die Analyse des Verbesserungspotentials im Frequenzbereich erlaubt, die im folgenden Abschnitt skizziert wird.

Auf Basis des Konzeptes der nichtlinearen Frequenzgänge (*Nonlinear Frequency Response Functions*) höherer Ordnungen von Weiner et al. (1980) wurde die Methode der Analyse der nichtlinearen Frequenzgangantwort (*Nonlinear Frequency Response Analysis*) entwickelt (Petkovska, 2001; Petkovska et al., 1998), welche auch im Folgenden vorgestellt wird. Eine der umfangreichsten Sammlungen zu dem Thema der periodischen Prozessführung kann in Silveston et al. (2013) gefunden werden.

Auch in der jüngeren Vergangenheit ist die periodische Prozessführung weiterhin Gegenstand der Forschung (Felischak et al., 2021; Nikolić et al., 2015, 2016a; Nikolić et al., 2020; Seidel et al., 2021; Živković et al., 2020; Zuyev et al., 2017)

PERIODISCHE PROZESSFÜHRUNG DER METHANOLSYNTHESE Es gibt bereits Ansätze zur periodischen Prozessführung der Methanolsynthese. Dabei sind besonders die Experimente von Nappi et al. (1994) und Chanchlani et al. (1992) sowie Chanchlani et al. (1985) zu nennen. Hier wurden experimentell periodische Zyklen mit den erzwungenen simultanen Anregungen von zwei und auch drei Reaktanten untersucht. Dabei konnte eine Verbesserung der Methanolbildung im Vergleich zum konventionellen stationären Betrieb festgestellt werden. Die Verbesserungen wurden aus verschiedenen Anregungsexperimenten ermittelt und basierten nicht auf Optimierungsverfahren. Ein alternativer Ansatz wurde von Velardi et al. (2002) verfolgt. Hier wurde die periodische Prozessführung durch das Zusammenschalten von mehreren Reaktoren erreicht. Dem Autor sind bisher keine weiteren Untersuchungen zur Optimierung der Methanolsynthese unter erzwungenen periodischen Prozessbedingungen bekannt.

4.1.1 Das π -Kriterium

Das π -Kriterium wurde von Bittanti et al. (1973) formuliert. Es gibt Auskunft darüber, ob eine periodische Betriebsweise um einen gegebenen stationären Punkt x_0, u_0 existiert, welche eine bessere Performance erreicht als der stationäre Betrieb an diesem Punkt. Damit hat das π -Kriterium nur eine lokale Gültigkeit. Unter der Annahme eines dynamischen nichtlinearen Systems der Form:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= f(x, u), \\ y(t) &= g(x, u),\end{aligned}\tag{4.1}$$

einer zu optimierenden Zielfunktion

$$J = \frac{1}{T} \int_0^T g(x, u) dt\tag{4.2}$$

$$= \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} g(x, u) dt\tag{4.3}$$

und einer periodischen Randbedingung

$$x(0) = x(T)$$

lässt sich die Hamilton-Funktion formulieren

$$H(x, u, \lambda) = g(x, u) + \lambda^T f(x, u),\tag{4.4}$$

mit welcher sich das π -Kriterium herleiten lässt:

$$\pi(\omega) = [G(-j\omega)]^T P G(j\omega) + Q G(j\omega) + [G(-j\omega)]^T Q^T + R.\tag{4.5}$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned}A &= \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, u_0) & P &= \frac{\partial^2 H}{\partial x^2}(x_0, u_0, \lambda_0) \\ B &= \frac{\partial f}{\partial u}(x_0, u_0) & Q &= \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial z}(x_0, u_0, \lambda_0) \\ G &= (sI - A)^{-1} B & R &= \frac{\partial^2 H}{\partial u^2}(x_0, u_0, \lambda_0)\end{aligned}$$

x_0 und u_0 sind bezeichnen dabei einen stationären Betriebspunkt und

$$\lambda_0 = - \left[\frac{\partial g}{\partial x}(x_0, u_0) \right] \left[\frac{\partial f}{\partial x}(x_0, u_0) \right]^{-1}.$$

Nach Bittanti et al. (1973) und Guardabassi et al. (1975) kann die Zielfunktion J verbessert werden, wenn eine periodische Eingangsfunktion mit $\omega > 0$ existiert für die gilt, dass

$$\pi(\omega) > 0$$

und π positiv definit ist. Für eine sinusförmige Eingangsfunktion $u(t) = A \sin(\omega t)$ ergibt sich damit beispielsweise

$$J = g(x_0, u_0) + \pi(\omega) \frac{A^2}{4}. \quad (4.6)$$

Dies galt zunächst jedoch nur für kleine Amplituden A , wurde aber später für große Amplituden erweitert Kravaris et al. (2002), wobei die Aussage jedoch weiterhin nur lokal gültig bleibt.

4.1.2 Die nichtlineare Frequenzgang Analyse

Der Frequenzgang (*frequency response*) ist die eingeschwungene periodische Antwort eines Systemes auf eine periodische Anregung des Eingangs. Für ein lineares dynamisches System lauten die Gleichungen für den Ein- und Ausgang:

$$x(t) = x_{SS} + A \cos(\omega t) \quad (4.7)$$

$$y(t) = y_{SS} + B \cos(\omega t + \phi) \quad (4.8)$$

Im schwach nichtlinearen Fall lauten die Gleichungen für den Ein- und Ausgang:

$$x(t) = x_{SS} + A \cos(\omega t) \quad (4.9)$$

$$y(t) = y_{SS} + y_{DC} + B_I \cos(\omega t + \phi_I) + B_{II} \dots \quad (4.10)$$

Die Frequenzantwort setzt sich in diesem Fall als eine Summe aus der Grundschwingung, einer unendlichen Anzahl von Schwingungen höherer Ordnung und einem nicht periodischen Term y_{DC} zusammen. Dieser entscheidet, ob der periodische Betrieb zu einer Verbesserung oder Verschlechterung der Performance des Systems führt. Ist der Term positiv, so erhöht sich im Vergleich zum stationären Betrieb (ausgedrückt durch y_{SS}) der mittlere Ertrag des Systems. Ist der Term negativ, so verringert sich der mittlere Ertrag des Systems. Die Differenz zwischen dem mittleren y_M und stationären y_{SS} Wert ergibt das Verbesserungspotential Δ (siehe Abbildung 4.1). Die *Nonlinear Frequency Response* Methode (NFR) ist in der Lage diesen nicht periodischen Term zu approximieren. Mithilfe des Volterra-Reihen Ansatzes kann das nichtlineare Modell durch eine unendliche Reihe von Frequenzgleichungen (*frequency response functions*) mit steigender Ordnung dargestellt werden.

Zunächst kann der erzwungen periodisch angeregte Eingang auch in der komplexen Exponentialdarstellung formuliert werden:

$$x(t) = x_{SS} + A \cos(\omega t) = x_{SS} + \frac{A}{2} e^{j\omega t} + \frac{A}{2} e^{-j\omega t} \quad (4.11)$$

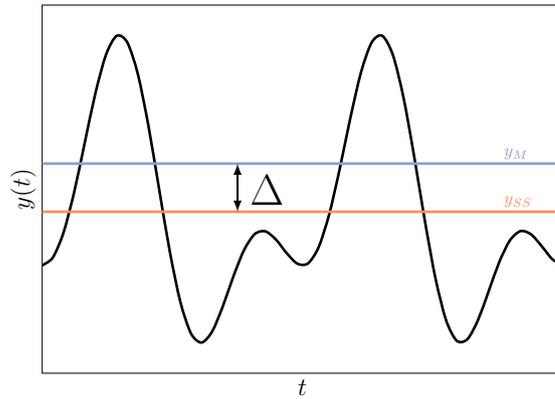


Abbildung 4.1: Schema der periodischen Betriebsweise. $y(t)$ stellt den Anteil des Produktes am Reaktoraustritt dar. Durch die periodische Betriebsweise erhöht sich der gemittelte Anteil des Produktes (y_M) im Vergleich zum konventionellen stationären Betrieb (y_S) um den Faktor Δ .

Die Volterra-Reihe des Systems lässt sich dann mit folgenden Funktionen beschreiben (Petkovska et al., 2018; Silveston et al., 2013):

$$y(t) = \sum_{n=1}^{\infty} y_n(t) \quad (4.12)$$

$$y_n(t) = \sum_{i=0}^n \frac{n!}{i!(n-i)!} G_n \left(\underbrace{\omega, \dots, \omega}_{n-1}, \underbrace{-\omega, \dots, -\omega}_i \right) \left(\frac{A}{2} \right)^n e^{j(n-2i)\pi t} \quad (4.13)$$

Die Antwort des Systems hängt also von der Anregungsfrequenz und der Amplitude der Eingangsfunktion ab. Der Anteil der höheren Nichtlinearitäten an der Gesamtfunktion sinkt mit steigender Ordnung der Nichtlinearität. Zur Beschreibung des Verbesserungspotentials ist der nicht periodische Term y_{DC} entscheidend. Man erhält diesen Term durch Summation aller Elemente mit dem Faktor e^0 , wie folgend:

$$y_{DC} = 2 \left(\frac{A}{2} \right)^2 G_2(\omega, -\omega) + 6 \left(\frac{A}{2} \right)^4 G_4(\omega, \omega, -\omega, -\omega) + \dots \quad (4.14)$$

Wie deutlich wird, ist der nicht periodische Term direkt abhängig von der Amplitude der periodischen Eingangsfunktion. Zur Maximierung des Verbesserungspotentials bietet es sich daher an, die Amplitude der Eingangsfunktion so groß wie möglich zu wählen.

Die NFR Methode lässt sich auf mehrere simultan angeregte Eingänge mit definierter Phasenverschiebung erweitern. Als Beispiel dient hier eine Anregung mit zwei simultan periodisch angeregten Eingängen. Damit wird der Satz an Frequenzganggleichungen verdreifacht: zum Einem zur Beschreibung der angeregten Eingänge, hier x

und z (G_{nx} , G_{nz}), zum Anderen ein dritter Satz an Funktionen zur Beschreibung des Mischterms aus beiden angeregten Eingängen (G_{nxz}). Der Ausgang $y(t)$ setzt sich demnach folgendermaßen zusammen:

$$y(t) = y_x(t) + y_z(t) + y_{xz}(t) \quad (4.15)$$

$$y(t) = \sum_{n=1}^{\infty} y_{x,n}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} y_{z,n}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} y_{xz,n}(t) \quad (4.16)$$

Das Verbesserungspotential Δ ergibt sich bei der simultanen Anregung durch die drei jeweiligen nicht periodischen Komponenten:

$$N_{y,DC} = N_{y,DC,x} + N_{y,DC,z} + N_{y,DC,xz} \quad (4.17)$$

$$N_{y,DC,xz} \approx 2 \left(\frac{A_x}{2} \right) \left(\frac{A_z}{2} \right) G_{y,xz}^*(\omega, \varphi) \quad (4.18)$$

Die Terme der beiden Eingänge lassen sich analog zum vorherigen Fall ableiten. Die Komponente für den Mischterm lautet nach (Petkovska et al., 2018):

$$\begin{aligned} G_{y,xz}^*(\omega, \varphi) &= \operatorname{Re} \left(G_{y,xz}^*(\omega, -\omega) \right) \cos(\varphi) \\ &\quad + \operatorname{Im} \left(G_{y,xz}^*(\omega, -\omega) \right) \sin(\varphi) \end{aligned} \quad (4.19)$$

Wie aus Gleichung 4.19 deutlich wird, hängt der Wert von $G_{y,xz}^*$ von der Phasenverschiebung φ ab. Durch gezielte Anpassung der Phasenverschiebung kann der Wert, respektive das Vorzeichen des Mischterms $N_{y,DC,xz}$, beeinflusst werden. Die optimale Phasenverschiebung φ_{opt} kann mithilfe der Ableitung von $G_{y,xz}^*$ berechnet werden:

$$\frac{\partial G_{y,xz}^*}{\partial \varphi} = 0 \quad (4.20)$$

Daraus folgt ein Maximum für:

$$\varphi_{\text{opt}} = \arctan \left(\frac{\operatorname{Im} \left(G_{y,xz}^*(\omega, -\omega) \right)}{\operatorname{Re} \left(G_{y,xz}^*(\omega, -\omega) \right)} \right) \quad (4.21)$$

Die NFR Methode ist dabei nicht auf harmonische Funktionen beschränkt, sondern kann auf jede periodische Funktion angewendet werden (Nikolić et al., 2016, 2020; Petkovska et al., 2018)

4.2 NUMERISCHE OPTIMIERUNG

Die vorliegenden Optimierungsprobleme lassen sich in der folgenden Darstellung formulieren:

$$\begin{aligned} \min_x J \\ \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \\ \mathbf{g}(\mathbf{x}) < \mathbf{0} \\ \mathbf{lb} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{ub} \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet J unsere Zielfunktion und \mathbf{x} die Optimierungsvariablen. mit den Gleichungsnebenbedingungen $\mathbf{h}(\mathbf{x})$ und den Ungleichungsnebenbedingungen $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ werden die Optimierungsvariablen \mathbf{x} ermittelt, welche das Zielfunktional J minimieren. Dabei lassen sich verschiedene Algorithmen verwenden, wie zum Beispiel die Suche nach dem steilsten Abstieg durch die Gradienten (Curry, 1944).

Bei einer Optimierung eines dynamischen Problems werden die Differentialgleichungen zur Beschreibung des Systems $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t)$ als zusätzliche Gleichungsnebenbedingungen eingeführt. Dabei wird im Allgemeinen eine implizite Darstellung gewählt:

$$\mathbf{h}(\mathbf{x}) = \dot{\mathbf{x}} - \mathbf{f}(\mathbf{x}, t).$$

Methoden zur Einbettung und Lösung der Differentialgleichungen innerhalb eines Optimierungsproblems werden in Abschnitt 4.2.1 vorgestellt. Im stationären Fall $\dot{\mathbf{x}} = 0$, kann angenommen werden, wodurch das zugrundeliegende Differentialgleichungssystem zu einem rein algebraischen System wird und den Rechenaufwand deutlich reduziert. Neben der Gleichungsnebenbedingungen für die Differentialgleichung gibt es noch weitere Nebenbedingungen, auf welche in dem entsprechendem Abschnitt eingegangen wird.

4.2.1 Lösungsansätze der numerischen Optimierung

Zur Lösung eines kontinuierlichen Optimalsteuerungsproblems gibt es verschiedene Ansätze. Abbildung 4.2 gibt einen schematischen Überblick über die geläufigen Ansätze. Die Lösung des kontinuierlichen Optimalsteuerungsproblems mittels Hamilton-Jacobi-Bellman Gleichung basiert auf dem Ansatz der dynamischen Programmierung. Dabei wird das Wissen, dass jedes Teilstück einer optimalen Lösung, selbst optimal ist, genutzt (Bellman, 1966). Es wird eine partielle Differentialgleichung gelöst, welche aber mit steigender Anzahl von Teilstücken unter dem „Fluch der Dimensionen“ leidet.

Ein weiterer Ansatz wäre die Anwendung sogenannter indirekten Methoden, wel-

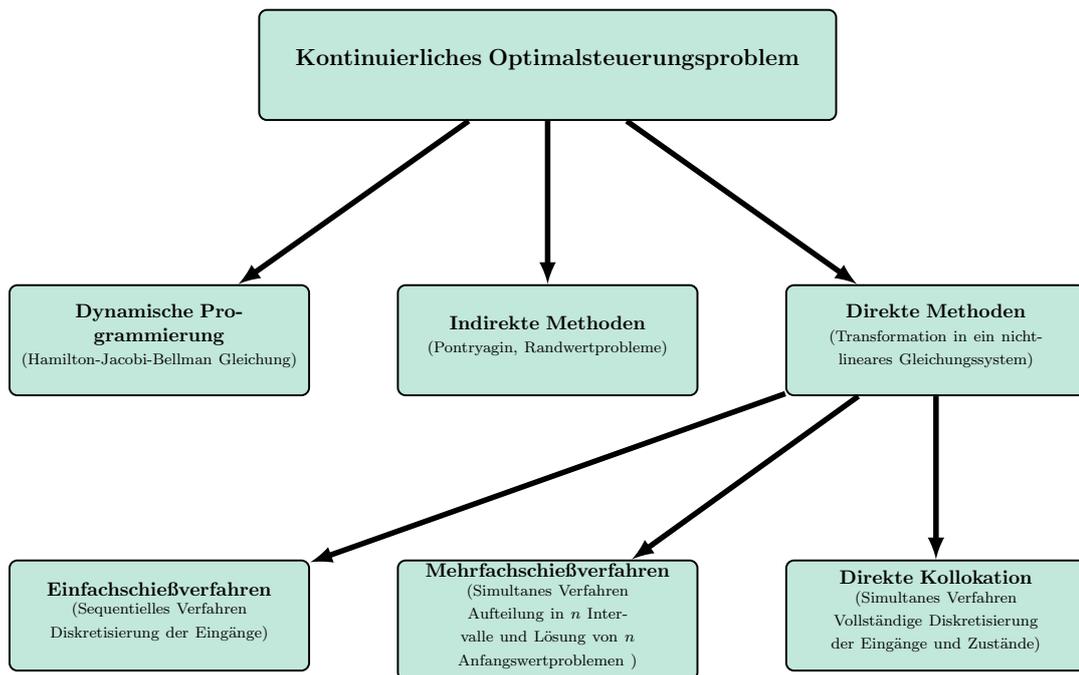


Abbildung 4.2: Schema der verschiedenen Ansätze ein kontinuierliches Optimalsteuerungsproblem zu lösen (Diehl et al., 2006).

che auf der Variationsrechnung, den Euler-Lagrange Differentialgleichungen und daraus folgend dem Pontryagin Maximum Prinzip, basieren. Es werden die notwendigen Optimalitätsbedingungen des unendlichdimensionalen Problems benutzt, um ein Randwertproblem zu generieren. Dieses Randwertproblem muss numerisch, z.B. über Schießverfahren oder Kollokationsmethoden, gelöst werden. Das Vorgehen bei diesen Methoden wird in Diehl et al. (2006) als „first optimize, then discretize“ bezeichnet. Der dritte Ansatz ist die Anwendung der direkten Methoden, bei denen das unendlichdimensionale Problem mittels Diskretisierung vollständig in ein nichtlineares Optimierungsproblem (NLP) überführt wird. Das resultierende Problem kann mittels numerischer Optimierungsmethoden gelöst werden. Den direkten Ansatz kann man daher gegensätzlich zu den indirekten Methoden mit „first discretize, then optimize“, bezeichnen. Methoden zur Lösung sind auch hier Schießverfahren und Kollokationsmethoden. Diese Methoden unterteilt man wiederum in sequentielle und simultane Ansätze.

Im Gegensatz zu den indirekten Methoden lassen sich hier Nebenbedingungen direkt implementieren und berücksichtigen. Im Rahmen dieser Promotion wurden die direkten Ansätze zunächst sequentiell, (vgl. Seidel et al. (2021)) präsentiert und dann simultan in Seidel et al. (2022) zur Lösung von Optimalsteuerungsproblemen verwendet.

Sequentielle Verfahren

Die sequentielle Methode zur Lösung eines Optimalsteuerungsproblems beschränkt sich auf die Diskretisierung der steuerbaren Eingänge $u(t)$:

$$u(t) \rightarrow u_1, u_2, \dots, u_k \quad (4.22)$$

wobei k die Anzahl der Diskretisierungspunkte und daher der Steuerintervalle ist. Die Systemzustände lassen sich dann durch die numerische Lösung der Differentialgleichungen lösen.

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{u}} J \\ \mathbf{h}(\mathbf{u}) = \mathbf{0} \\ \mathbf{g}(\mathbf{u}) < \mathbf{0} \\ \mathbf{lb} \leq \mathbf{u} \leq \mathbf{ub} \end{aligned}$$

Bei jedem Funktionsaufruf durch Zielfunktion und Nebenbedingungen müssen die Differentialgleichungen erneut gelöst werden und aus der Lösung wird dann der Wert der Zielfunktion ermittelt (Diehl et al., 2017). Ein Vorteil ist die korrekte Bestimmung der Systemzustände auf Basis der aktuellen Optimierungsvariablen. Für jeden erfolgreichen Iterationsschritt erhält man also die vollständigen Trajektorien der Systemzustände, auch wenn diese gegebenenfalls die Nebenbedingungen verletzen können. Der Nachteil an der sequentiellen Methode ist der Rechenaufwand zur Lösung der Differentialgleichungen bei jedem Funktionsaufruf.

Simultane Verfahren

Im Gegensatz zum sequentiellen Verfahren werden bei simultanen Verfahren sowohl die steuerbaren Eingänge als auch die Zustände des System diskretisiert.

$$u(t) \rightarrow u_1, u_2, \dots, u_k \quad (4.23a)$$

$$x(t) \rightarrow x_1, x_2, \dots, x_k \quad (4.23b)$$

Die Differentialgleichungen werden vollständig in ein nichtlineares Gleichungssystem umgewandelt.

$$\begin{aligned} \max_{\mathbf{x}, \mathbf{u}} J \\ \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \mathbf{0} \\ \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) < \mathbf{0} \\ \mathbf{lb} \leq \mathbf{u} \leq \mathbf{ub} \end{aligned}$$

Damit werden auch die diskretisierten Zustände zu Entscheidungsvariablen und die Lösung der Differentialgleichungen und Optimierung erfolgt simultan (Biegler, 2007; Diehl et al., 2017).

4.2.2 Diskretisierung durch Kollokation

Die Kollokation gehört zur Kategorie der Projektions- oder Ansatzmethoden (Benker, 2005). Sie hat ihren Ursprung im impliziten Trapezverfahren (Hairer et al., 2006; Hammer et al., 1955). Die generierte quadratische Funktion entspricht der zu lösenden Differentialgleichung exakt in den Punkten t_0 und t_1 . Die Methode wurde in den folgenden Jahren erweitert (Collatz, 1960). Guillou et al. (1969) und Wright (1970) bewiesen, dass die Kollokationsmethoden äquivalent zum Runge-Kutta Verfahren sind. Die Lösung eines Differentialgleichungssystems oder eines differential-algebraischen Systems mittels Kollokationsmethoden erfolgt über eine Approximation der Lösung in einem gewählten Intervall $[t_a, t_e]$ durch eine endliche Linearkombination differenzierbarer Ansatzfunktionen, wie Polynome oder harmonische Funktionen, mit unbekanntem Koeffizienten. Das allgemeine Verfahren wird im Folgenden vorgestellt. Unterschiede bei den einzelnen Verfahren ergeben sich aus den unterschiedlichen Ansatzfunktionen und der Ordnung der verwendeten Polynome.

$$\hat{x}(t) = \sum_{n=0}^N c_n \xi_n(t) \quad (4.24)$$

Die Gleichung 4.24 enthält für jeden Zustand $\hat{x}(t)$ $N + 1$ Ansatzfunktionen ξ_n und Koeffizienten c_n . Zur Lösung des Differentialgleichungssystems müssen diese Koeffizienten bestimmt werden. Dazu wird das Zeitintervall mit N Stützstellen diskretisiert. Für jede dieser Stützstellen kann die Gleichung 4.24 und deren Ableitung formuliert werden. Die erste Stützstelle \hat{x}_0 ist dabei durch den Anfangswert vorgegeben.

$$\hat{x}_i = \sum_{n=0}^N c_n \xi_n(t_i) \quad (4.25a)$$

$$\hat{x}_0 = \sum_{n=0}^N c_n \xi_n(t_0) = x_0 \quad (4.25b)$$

$$\left. \frac{d\hat{x}}{dt} \right|_{t=t_i} = \sum_{n=0}^N c_n \left. \frac{d\xi_n(t)}{dt} \right|_{t=t_i} \quad (4.25c)$$

$$= \sum_{n=0}^N c_n \left. \frac{d\xi_n(t)}{dt} \right|_{t=t_i} = f(\hat{x}_i, t_i) \quad (4.25d)$$

Die weiteren Gleichungen des Intervalls müssen die Differentialgleichung an den Stützstellen erfüllen, wie Gleichung 4.25c fordert. Daraus folgt ein nichtlineares vollbesetztes Gleichungssystem zur Bestimmung der Koeffizienten c_n .

Mit steigender Ordnung N steigt die Genauigkeit, besonders für größere Zeitintervalle, aber auch der nötige Rechenaufwand (Hairer et al., 2006).

Daher wird in der Praxis das Zeitintervall $[t_a, t_e]$ in N_k einzelne Teilstücke $\Delta t^{(k)}$ zerlegt und das Problem in diesen Teilstücken mit Ansätzen niedriger Ordnung gelöst.

In diesem Fall müssen die jeweiligen Randwerte der Teilstücke die Kontinuitätsbedingungen erfüllen:

$$\hat{x}_{\text{end}}^k = \hat{x}_0^{k+1} \quad (4.26)$$

Die allgemeine Formulierung zur Lösung eines Differentialgleichungssystems mittels Kollokationsmethoden für mehrere Zeitintervalle lautet wie folgt:

$$\sum_{n=0}^N c_n^{(k)} \frac{d\hat{x}_n(t)}{dt} \Big|_{t=t_i^{(k)}} = f(\hat{x}_i^{(k)}, t_i^{(k)}) \quad \begin{array}{l} i \in [0, \dots, N-1] \\ k \in [0, \dots, N_k-1] \end{array} \quad (4.27)$$

Es gibt verschiedene Methoden zur Kollokation, welche sich vorwiegend in der Ordnung und Art der Ansatzfunktion unterscheiden. Eine einfache Methode mit der Approximation einer linearen Funktion im Zeitintervall $\Delta t^{(k)}$ entspricht dem Eulerverfahren (Hairer et al., 2006):

$$\hat{x}(t) = c_1 + c_2 t \quad (4.28a)$$

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = c_2 = f(x, t) \quad (4.28b)$$

Jenachdem ob $\frac{d\hat{x}}{dt}$ am Punkt t^k oder t^{k+1} ausgewertet wird, folgt daraus das explizite oder implizite Euler-Verfahren.

Setzt man als Ansatzfunktion eine quadratisches Polynom der folgenden Form an:

$$x(t) = c_1 + c_2 t + c_3 t^2, \quad (4.29)$$

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = c_2 + 3 * c_3 t = f(x, t), \quad (4.30)$$

kann durch Einsetzen der Intervallgrenzen $[t^k, t^{k+1}]$ das resultierende Gleichungssystem für die drei unbekanntenen Koeffizienten gelöst werden und es folgt daraus das Trapezverfahren (Kelly, 2017):

$$x^{(k+1)} = x^k + \Delta t(f(x^{k+1}) + f(x^k)) \quad (4.31)$$

Weitere Methoden sind zum Beispiel das Hermite-Simpson-Verfahren (Kelly, 2017) und die Orthogonale Kollokation, auf welche im Folgenden explizit eingegangen wird.

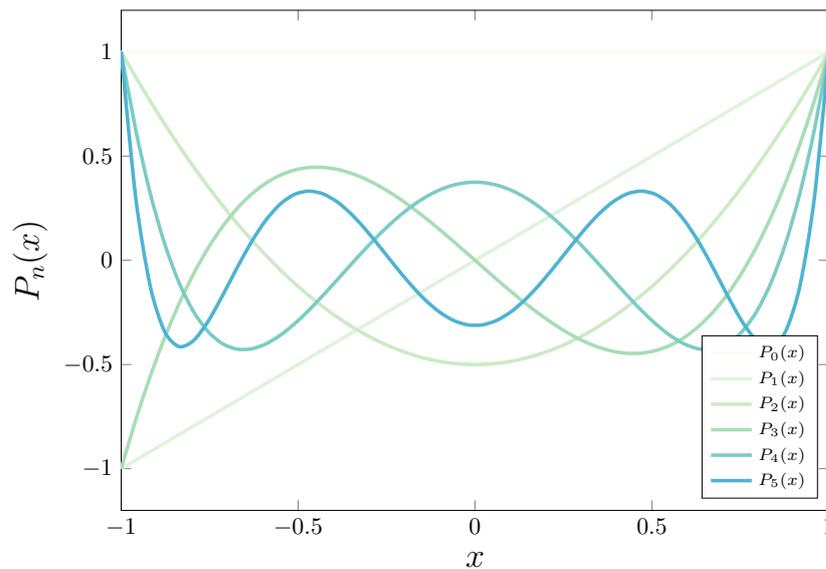


Abbildung 4.3: Legendre Polynome bis zur fünften Ordnung im definierten Intervall von -1 bis 1.

Orthogonale Kollokation

Bei der orthogonalen Kollokation werden Ansatzfunktionen gewählt, welche zueinander orthogonal sind (Carey et al., 1975; Finlayson, 1974; Villadsen et al., 1967):

$$\langle u_i(t), u_j(t) \rangle = \begin{cases} 1 & , \text{wenn } i = j \\ 0 & , \text{wenn } i \neq j \end{cases}$$

Diese Eigenschaft trifft auf die folgenden Klassen von Polynomen zu:

- Legendre Polynome
- Chebychev Polynome
- Lagrange Polynome

In der vorliegenden Arbeit kommt die orthogonale Kollokation unter Verwendung der Legendre Polynome zu Anwendung. Mithilfe der folgenden Rekursionsformel lassen sich die einzelnen Polynome herleiten:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \cdot \frac{d^n}{dx^n} ((x^2 - 1)^n) \quad (4.32)$$

Die Polynome sind im Intervall $[-1, 1]$ orthogonal. Zur Veranschaulichung sind die Polynome bis zur sechsten Ordnung in Abbildung 4.3 dargestellt.

Der Lösungsansatz ergibt sich aus dem allgemeinen Ansatz nach den Gleichungen 4.25a-4.25d:

$$\hat{x}(t) = \sum_{n=0}^N c_n P_n(t) \quad (4.33a)$$

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \sum_{n=0}^N c_n \frac{dP_n(t)}{dt} \quad (4.33b)$$

Besondere Bedeutung kommt hier der Wahl der Stützstellen zu. Hier werden die Gauß-Lobatto Punkte verwendet. Zusätzlich zu den Randwerten -1 und 1 werden die Nullstellen des $N - 1$ ten Legendre Polynoms als Stützstellen verwendet. Die erste Stützstelle ist durch die Anfangsbedingung, beziehungsweise die Kontinuitätsbedingung vorgegeben. An allen Stützstellen wird die Differentialgleichung erfüllt. Damit ergibt sich das folgende Gleichungssystem:

$$\hat{x}_0^{(k)} = \sum_{n=0}^N c_n^{(k)} P_n(-1) = x_N^{(k-1)} \quad (4.34a)$$

$$\sum_{n=0}^N c_n^{(k)} \frac{dP_n(t^{(k)})}{dt} \Big|_{t^k=t_i^k} = f(\hat{x}_i^{(k)}, t_i^{(k)}) \quad \text{für } i \in [2, \dots, N] \quad (4.34b)$$

Daraus resultiert ein Gleichungssystem mit $N + 1$ Gleichungen und $N + 1$ unbekannt Koeffizienten pro Zeitintervall, welches eindeutig gelöst werden kann. Mithilfe der so ermittelten Koeffizienten lassen sich die Zustände des Differentialgleichungssystems ermitteln und interpolieren.

Allerdings liegen die Lösungen der Zustände damit nur indirekt vor, was im Falle von oberen und unteren Schranken und anderen Nebenbedingungen in der Optimierung zu zusätzlichem Rechenaufwand führen kann. Eine Alternative zur Berechnung wird in Hedengren et al. (2014) vorgestellt. Dabei wird das Gleichungssystem so umgewandelt, dass die unbekannt Koeffizienten der Lösung der Differentialgleichung an den Stützpunkten entsprechen. Durch diese alternative Formulierung liegen die Zustände an den Gitterpunkten direkt als Optimierungsvariable vor, erlauben aber keine Interpolation zwischen den Stützpunkten. Bei einer günstigen Wahl der Diskretisierungsintervalle Δt ist dies aber vertretbar.

Minimalbeispiel Diskretisierung

Zum Vergleich der Genauigkeit der verschiedenen Methoden wurden die Integration mit dem Trapezverfahren, die orthogonale Kollokation und ein Runge-Kutta Verfahren

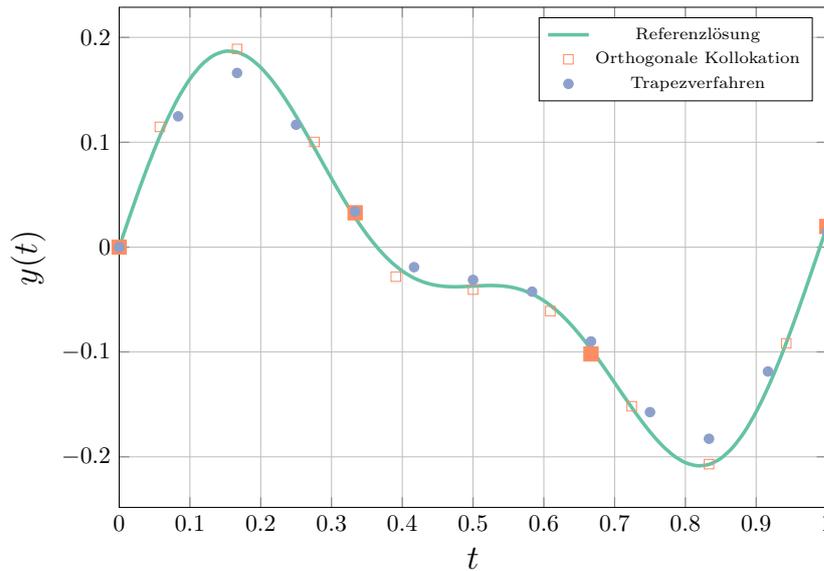


Abbildung 4.4: Lösung des Beispiels aus Gleichung 4.35 mit einem DGL Löser (Tsitouras 5/4 Runge-Kutta Methode (Rackauckas et al., 2017)), der orthogonalen Kollokation (ausgefüllte Marker zeigen dabei die Intervallgrenze an) und der Integration nach dem Trapezverfahren.

vierter Ordnung (Rackauckas et al., 2017) mit einer absoluten Toleranz von 10^{-6} und 100 Punkten als Referenzlösung für folgendes Minimalbeispiel implementiert:

$$\frac{dx}{dt} = -x(t) + \cos(2\pi t) + \cos(4\pi t) \quad (4.35)$$

Dabei wird die Lösung des Runge-Kutta Verfahrens als Referenzlösung angesehen. Für die orthogonale Kollokation und das Trapezverfahren werden jeweils 13 Punkte gewählt, dabei ist der erste Punkt jeweils der fixe Startwert $x(0) = 0$. Für die orthogonale Kollokation wurde das Problem in drei Intervalle geteilt und jeweils ein Legendre Polynom vierter Ordnung als Grundlage angenommen. Wie in Abbildung 4.4 zu erkennen, erreicht die Lösung mithilfe der orthogonalen Kollokation eine größere Genauigkeit als die Lösung des Trapezverfahrens. Der mittlere Fehler im Falle der orthogonalen Kollokation beträgt 1.62×10^{-5} und der für das Trapezverfahren 1.24×10^{-3} . Zur Erhöhung der Genauigkeit des Trapezverfahrens werden mehr Punkte benötigt. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die orthogonale Kollokation bei gleicher Anzahl an Punkten eine größere Genauigkeit erreicht. Beide Vorschriften wurden mithilfe von *Julia* 1.6 mit den Paketen *JuMP* (v1.0.0) und *Ipopt* (v1.0.2) durchgeführt (Bezanson et al., 2017; Dunning et al., 2017; Wächter et al., 2006). Die ermittelten Koeffizienten der orthogonalen Kollokation sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Koeffizienten für die orthogonale Kollokation des Beispiels aus Abschnitt 4.2.2

Koeffizienten	Wert
c_0	0.1273
c_1	-2.773×10^{-3}
c_2	-0.1179
c_3	1.194×10^{-2}
c_4	6.96×10^{-2}

4.3 NUMERISCHE OPTIMIERUNG DES ERZWUNGENEN PERIODISCHEN BETRIEBS

Wie in Nikolić et al. (2015, 2016a,b) erwähnt, bietet die simultane periodische Anregung von zwei verschiedenen Eingängen ($u_{\text{period},1}$ und $u_{\text{period},2}$) mit einer optimalen Phasenverschiebung $\Delta\phi$ ein größeres Potential zur Verbesserung des Prozesses, als die Anregung eines einzelnen Eingangs.

Die Eingangsfunktionen für die simultane Anregung können in der folgenden Form allgemeingültig definiert werden:

$$u_{\text{period},1}(t) = u_{\text{SS},1}(1 + A_1 f(\omega t)), \quad (4.36)$$

$$u_{\text{period},2}(t) = u_{\text{SS},2}(1 + A_2 f(\omega t + \Delta\phi)). \quad (4.37)$$

Die Funktion f bezeichnet dabei eine periodische Funktion, die von der Anregungsfrequenz ω und der Phasenverschiebung $\Delta\phi$ abhängig ist. Übliche Anregungsfunktionen können harmonische Schwingungen oder Rechteckfunktionen sein, aber es ist prinzipiell jeder Form möglich (Nikolić et al., 2020). Weitere Anregungsparameter sind die Amplituden A_1 und A_2 , welche die Höhe der Auslenkung vom Mittelwert u_{SS} durch den periodischen Betrieb beschreiben.

Zur Optimierung der periodischen Betriebsweise müssen also die optimalen Werte der Anregungsfrequenz ω , der Phasenverschiebung $\Delta\phi$ und Amplituden A_1 und A_2 ermittelt werden.

Im Allgemeinen können sich die Mittelwerte u_{SS} für den optimalen periodischen Betrieb von den optimalen Eingängen des stationären Betriebs unterscheiden. Daher müssen für die numerische Optimierung zusätzlich die stationären Eingänge u_{SS} als Optimierungsvariablen berücksichtigt werden.

Das daraus resultierende Optimierungsproblem für eine periodische Betriebsweise lässt sich wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned} & \max_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} J \\ & \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}(\tau) \\ & \mathbf{M}(\mathbf{y})\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\ & \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) < \mathbf{0} \\ & \mathbf{lb} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{ub} \end{aligned}$$

Die Gleichungsnebenbedingungen sind dabei zur besseren Übersicht explizit formuliert. Dabei ist die erste Nebenbedingung nötig, um die Periodizität der Lösung sicherzustellen. Die Zustände im Reaktor müssen nach einer Periode der Dauer $t = \tau$ den Werten zum Zeitpunkt $t = 0$ entsprechen. Hier wird die Dauer der Periode τ über die Anregungsfrequenz ω festgelegt.

$$\tau = 2\pi/\omega \tag{4.38}$$

Die weiteren Nebenbedingungen beschreiben u.a. das dynamische Verhalten des Systems mittels Differential- und algebraischen Gleichungen, definiert durch eine singuläre Massenmatrix M . Weitere spezifische Nebenbedingungen werden in den entsprechenden Abschnitten diskutiert.

4.4 MEHRZIEL-OPTIMIERUNG

Bei der Mehrziel-Optimierung ergibt sich im Allgemeinen kein einzelner Punkt als optimale Lösung, sondern eine Schar an Punkten, welche als Pareto-Menge oder Pareto-Front bezeichnet wird (Ehrgott, 2005). Ein schematisches Beispiel einer typischen Pareto-Front ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Der zugänglichste Ansatz zur Bestimmung der Pareto-Front ist die Methode der gewichteten Summen (Marler et al., 2010). Bei konvexen und linearen Systemen führt diese Methode zu hinreichend genauen Ergebnissen. Hat die Pareto-Front jedoch nicht konvexe Verläufe oder starke Änderungen einer Zielfunktion, sinkt die Qualität der Lösung mit diesem Verfahren stark (Das et al., 1997; Marler et al., 2010). Diese Effekte sind besonders bei nichtlinearen Systemen zu erwarten.

Da es sich bei der Methanolsynthese um ein komplexes und nichtlineares System handelt, ist zu erwarten, dass die Methode der gewichteten Summen zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen führt. Daher wird in der vorliegenden Arbeit die ϵ -constraint Methode verwendet. Dabei wird die Mehrzieloptimierung auf eine Einzieloptimierung mit einer zusätzlichen Nebenbedingung reduziert (Ehrgott, 2005; Haimes et al., 1971;

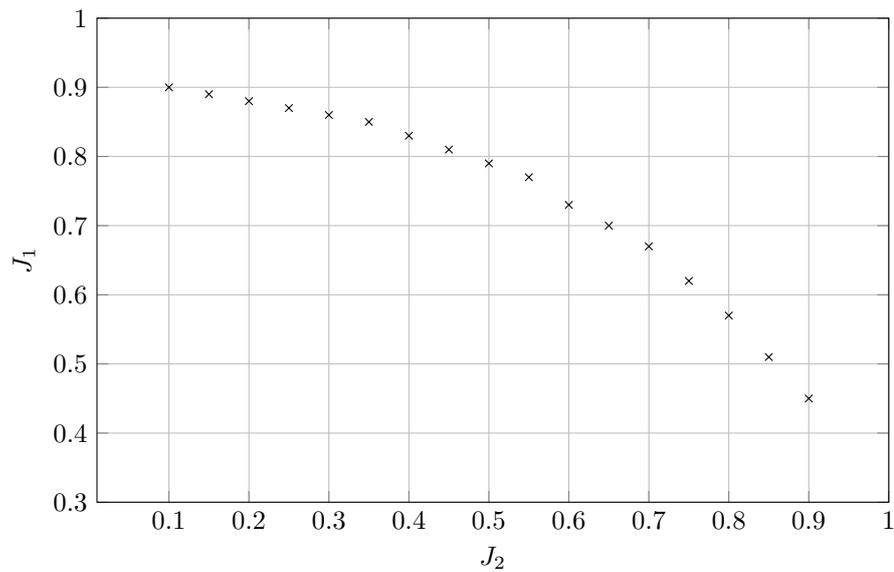


Abbildung 4.5: Beispiel einer Pareto-Front mit den zu maximierenden normierten Zielfunktionen J_1 und J_2 .

Maußner, 2020). Mithilfe dieser neuen Nebenbedingung wird die zweite Zielfunktion berücksichtigt. Durch einen zusätzlichen Parameter

$$\epsilon \in [J_{2,\min}, J_{2,\max}]$$

lässt sich die formale Darstellung des Optimierungsproblems wie folgt erweitern:

$$\begin{aligned} & \max_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} J_1 \\ & \text{s.t. } J_2 \leq \epsilon \\ & \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}(\tau) \\ & \mathbf{M}(\mathbf{y})\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\ & \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) < \mathbf{0} \\ & \mathbf{lb} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{ub} \end{aligned}$$

Durch eine Variation von ϵ entlang der Zielfunktion J_2 lässt sich die Mehrziel-Optimierung durch eine Folge von Einzel-Optimierungsproblemen für diskrete Werte von J_2 lösen. Dadurch werden auch nicht konvexe Verläufe oder starke Änderungen in den Zielfunktionen in Abhängigkeit von der gewählten Schrittweite von ϵ genau erfasst.

4.4.1 Zielfunktionen

Von entscheidender Bedeutung bei der Mehrzieloptimierung ist die Wahl der Zielfunktionen. Dabei handelt es sich in der Regel um konkurrierende Zielstellungen. Klassische Zielfunktionen wären zum Beispiel Qualität eines Produktes gegenüber den Produktionskosten, welche man im Allgemeinen als ökonomische Zielfunktionen beschreibt. Fokus dieser Arbeit ist die Untersuchung des möglichen Potentials einer periodischen Betriebsweise gegenüber einem konventionellem Betrieb. Daher wurden für die Mehrzieloptimierung als erste Zielfunktion der mittlere molare Stoffmengestrom an Methanol pro Kilogramm eingesetzten Katalysator und als zweite Zielfunktion die Ausbeute Y bezüglich des eingesetzten Kohlenstoffs gewählt. Die Zielfunktionen im periodischen Betrieb lauten in integraler Form:

$$J_1 = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} dt, \quad (4.39)$$

$$J_2 = \frac{\int_0^{\tau} \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} dt}{\int_0^{\tau} \dot{n}_{\text{Kohlenstoff,in}} dt}. \quad (4.40)$$

Dabei ist τ die Dauer einer Periode oder einer ganzzahligen Vielfachen der genutzten Anregungsfunktionen. Alternativ wäre die Bildung des Mittelwertes aus diskreten Werten entlang eines äquidistanten Zeitgitters möglich:

$$J_1 = \bar{\dot{n}}_{\text{CH}_3\text{OH}}, \quad (4.41)$$

$$J_2 = \frac{\bar{\dot{n}}_{\text{CH}_3\text{OH,out}}}{\bar{\dot{n}}_{\text{Kohlenstoff,in}}}. \quad (4.42)$$

Auch hier ist es wichtig, dass der Mittelwert anhand einer oder mehrerer vollständiger Periodendauern τ gebildet wird.

Weitere mögliche Zielfunktionen für den periodischen Betrieb wären:

- (i) Die Minimierung des eingesetzten Wasserstoffs in der periodischen Prozessführung. Wasserstoff wird durch den Einsatz von elektrischem Strom generiert und kann dadurch ein relevanter Kostenfaktor sein.
- (ii) Die Maximierung des Umsatzes von CO_2 zu Methanol zur Reduktion des ökologischen Fußabdrucks.
- (iii) Die Minimierung des unerwünschten Nebenproduktes Wasser.

Und zusätzlich dazu können alle Arten ökonomischer Zielfunktionen angesetzt werden, möglicherweise in Kombination mit der alternativen Zielfunktion i). Die Zielfunktion ii) kann gerade in Bezug auf CO₂ Neutralität bei chemischen Prozessen relevant werden. Nach bisherigem Wissensstand erfordert die Maximierung des CO₂ Umsatzes allerdings deutlich höhere Drücke und Temperaturen als in dieser Arbeit betrachtet wurden (Bansode et al., 2014). Ähnliches gilt für iii), die Inhibierung der Methanolsynthese durch die Bildung von Wasser. Lässt sich jedoch die Bildung von Wasser bei der Methanolsynthese verhindern, können ähnliche CO₂ Umsätze bei viel geringeren Drücken und Temperaturen erreicht werden.

4.5 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurden zunächst die bisher etablierten Methoden, namentlich das π -Kriterium und die nichtlineare Frequenzganganalyse (NFR), zur Analyse von periodischen Betriebsweisen vorgestellt. Besonders mit der Hilfe der NFR Methode kann das Verbesserungspotential eines Systems im erzwungenen periodischen Betrieb gegenüber dem stationären Betrieb evaluiert werden. Es lassen sich damit verschiedene Kombinationen der Eingänge sowie deren Frequenz und Phasenverschiebung identifizieren, welche das größte Verbesserungspotential aufweisen.

Allerdings verwendet die NFR Methode eine Reihenentwicklung des nichtlinearen Systems nach Taylor zum Bestimmen der Frequenzganggleichungen an einem bestimmten Arbeitspunkt. Damit ist die Abschätzung der Verbesserung nur lokal gültig. Trotzdem ist anzunehmen und wird in dieser Arbeit bestätigt, dass die lokale Aussage über potentiell vorteilhafte Eingangskombinationen auch auf andere Arbeitspunkte anwendbar ist. Damit liefert die NFR Methode hilfreiche Informationen für die in dieser Arbeit verwendete rigorose numerische Optimierung der erzwungenen periodischen Betriebsweise.

Durch den Einsatz von numerischen Optimierungsmethoden können auftretende Nebenbedingungen bei der Analyse von erzwungenen periodischen Betriebsweisen im Gegensatz zur NFR Methode direkt implementiert werden. Dazu wurden zunächst die verwendeten Ansätze zur Umwandlung des Modells in ein lösbares zeitdiskretes Optimierungsproblem vorgestellt. Anschließend erfolgt die Erweiterung in ein Mehrziel-Optimierungsproblem sowie die Vorstellung der in dieser Arbeit verwendeten Zielfunktionen. Weitere mögliche Zielfunktionen werden diskutiert.

Die hier vorgestellte Methode erlaubt eine Optimierung der Anregungsfunktionen zusammen mit korrespondierenden stationären Zuläufen und erlaubt die Identifikation völlig neuer optimaler periodischer Betriebsbedingungen.

ERGEBNISSE DER ERZWUNGENEN PERIODISCHEN BETRIEBSWEISE

Erste Ergebnisse der Optimierung der erzwungenen periodischen Betriebsweise am Beispiel der Methanolsynthese wurden mithilfe des sequentiellen Verfahrens in MATLAB erzielt (Seidel et al., 2021). Aufbauend auf dem Potential, welches die ersten Ergebnisse erkennen ließen, wurden weitere Optimierungen in *Julia* durchgeführt (Bezanson et al., 2017), deren Vorteile im Folgenden kurz herausgestellt werden und in Seidel et al. (2022) veröffentlicht worden sind. Dieses Kapitel unterteilt sich in drei Hauptpunkte. Zunächst wird die Optimierung eines erzwungenen periodischen Betriebs mit einer harmonischen Anregung am Beispiel zweier Szenarien untersucht. Anschließend wird der periodische Betrieb mit einer Rechteckfunktion für die gleichen beiden Szenarien untersucht. Als letzter Punkt wird das Optimierungsproblem zu einem Optimalsteuerungsproblem mit periodischer Zwangsbedingung erweitert. Jedes Optimierungsproblem wurde mit einem simultanen Ansatz mit Kollokationsmethoden gelöst.

VERWENDETE SOFTWARE Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Optimierung der erzwungenen periodischen Betriebsweise wurde die dynamische Programmiersprache *Julia* verwendet. Entwickelt ab 2009 und erstmals im Jahr 2012, unter der MIT-Lizenz, ist *Julia* in der Lage die Geschwindigkeit der statischen Programmiersprachen, wie C, C+ usw., zu erreichen und gleichzeitig die Zugänglichkeit der dynamischen Programmiersprachen, wie Python, MATLAB usw., zu bewahren (Bezanson et al., 2017). Dank der Open-Source Lizenzen steht *Julia* ein breites Spektrum an Erweiterungen zur Verfügung, welche die Funktionalität deutlich erweitern. Einige wichtige Erweiterungen sind zum Lösen von Differentialgleichungen (Rackauckas et al., 2017) und neuronalen und universellen Differentialgleichungen für Machine Learning Ansätze (Rackauckas et al., 2019; Rackauckas et al., 2020). Weiterhin zu nennen ist die algebraische Modellierungssprache *JuMP* (Dunning et al., 2017), welche in dieser Arbeit zur Formulierung der Optimierungsprobleme verwendet wird.

JuMP ist geeignet, um eine große Bandbreite an Optimierungsproblemen zu lösen, darunter lineare, gemischt ganzzahlige, semidefinite und natürlich nichtlineare Probleme. Dabei nutzt *JuMP* die Vorteile von *Julia* aus und verwendet Algorithmen zur automatischen Differentiation (AD) (Revels et al., 2016). Das Alleinstellungsmerkmal von *JuMP* ist dabei die Fähigkeit der AD Algorithmen auf benutzerdefinierte Funktionen anzuwenden. Der verwendete Solver ist dabei Ipopt (Wächter et al., 2006). Ein zusätzlich verwendetes Paket ist InfiniteOpt, welches die Kollokationsmethoden automatisiert

Tabelle 5.1: Verwendete Prozessparameter für den stationären und erzwungenen periodischen Prozess

Parameter	Wert	Einheit
p	60	bar
T	473	K
$y_{N_2,0}$	0.15	-
\dot{V}_0	1.14×10^{-7}	m^3/s
V^G	1.03×10^{-4}	m^3
m_{kat}	0.00395	kg
q_{sat}	0.98	$mol\ kg^{-1}$

(Pulsipher et al., 2022).

Zur Vermeidung von suboptimalen lokalen Minima, bedingt durch das nicht lineare und nicht konvexe Optimierungsproblem (Horst et al., 1993), wird eine Multi-Start Heuristik verwendet. Im ersten Schritt wird das Mehrziel-Optimierungsproblem jeweils für beide Zielfunktionen als Einzielloptimierung gelöst, um die oberen und unteren Schranken der Zielfunktionen zu ermitteln.

Entlang der Pareto-Front werden als erste Startwerte \mathbf{x}_0 und \mathbf{u}_0 jeweils die optimalen Lösungen des vorherigen Punktes verwendet. Weitere Startwerte werden durch Variation der vorherigen Lösungen generiert.

Als Reaktor wurde ein Micro Berty Reaktor wie in der Arbeit von Vollbrecht (2007) angenommen. Der Satz Differentialgleichungen wurde in Abschnitt 2.2 hergeleitet. Das verwendete kinetische Modell ist aus Abschnitt 2.4 und die Katalysatordynamik aus Abschnitt 2.4.4 formuliert. Die verwendeten Betriebsbedingungen wurden in Tabelle 5.1 zusammengefasst und die Modellparameter des vereinfachten kinetischen Modells können Kapitel 3 entnommen werden. Etwaige Änderungen an den Betriebsbedingungen sind an den entsprechenden Stellen gekennzeichnet.

5.1 MEHRZIEL-OPTIMIERUNG FÜR DEN STATIONÄREN BETRIEB

Als Referenz zur Quantifizierung des Potentials der erzwungenen periodischen Betriebsweise, wird zunächst die Pareto-Front für den optimalen stationären Betrieb ermittelt. Neben den in den vorherigen Abschnitten formulierten allgemeinen Neben-

bedingungen wird das Optimierungsproblem um folgende Nebenbedingungen erweitert:

$$y_{\text{CO},0,SS} + y_{\text{CO}_2,0,SS} + y_{\text{H}_2,0,SS} + y_{\text{N}_2,0,SS} = 1, \quad (5.1a)$$

$$y_{\text{CO},0,SS} + y_{\text{CO}_2,0,SS} \geq 0.01, \quad (5.1b)$$

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} y_{\text{CO},0,SS} \\ y_{\text{CO}_2,0,SS} \\ y_{\text{H}_2,0,SS} \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0.85 \end{bmatrix}.$$

Die erste Nebenbedingung stellt die Schließbedingung aller Komponenten im Reaktor-zulauf da. Die zweite Schließbedingung soll garantieren, dass immer mindestens ein Prozent an Kohlenstoffverbindungen im Zulauf ist, um den Ablauf der Methanolsynthese sicherzustellen. Weiterhin müssen die oberen und unteren Schranken der Komponenten im Zulauf, welche hier die Optimierungsvariablen sind, formuliert werden. Wir nehmen hier an, dass Wasserstoff im Überschuss vorhanden ist und im Zulauf nie unter 50% fällt. Die Pareto-Front und der zugehörige Verlauf der Optimierungsvariablen für den optimalen stationären Betrieb sind in allen folgenden Abbildungen schwarz hinterlegt. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse für den optimalen stationären Betrieb sind in den Tabellen C.1 und C.4 zu finden.

5.2 OPTIMIERUNG MIT HARMONISCHER ANREGUNG

Durch Analyse des Systems mit der NFR Methode wurde ermittelt, dass die simultane Anregung von Kohlenmonoxid und dem Volumenstrom am Reaktor-zulauf ein deutliches Verbesserungspotential im Vergleich zum stationären Betrieb hat (Nikolić et al., 2022a,b). Daher wurde diese Kombination der Eingänge ebenfalls für die numerische Optimierung ausgewählt. Die entsprechenden Eingänge lauten daher:

$$y_{\text{CO},0}(t) = y_{\text{CO},0,SS}(1 + A_{\text{CO}} \cos(\omega t)), \quad (5.2)$$

$$\dot{V}_0 = \dot{V}_{0,SS}(1 + A_F \cos(\omega t + \Delta\phi)). \quad (5.3)$$

Um die Nebenbedingung 5.1a für alle $y_{i,0}$ zu jeder Zeit t sicherzustellen, muss ein weiterer Eingang, hier das Inertgas N_2 , am Zulauf ebenfalls periodisch, aber gegenläufig zu Gleichung 5.2 angeregt werden

$$y_{\text{N}_2,0}(t) = y_{\text{N}_2,0,SS}(1 - A_{\text{N}_2} \cos(\omega t)). \quad (5.4)$$

Zusätzlich zu den vorher bereits formulierten allgemeinen Nebenbedingungen werden für den erzwungenen periodischen Betrieb folgende zusätzliche Nebenbedingungen formuliert.

$$y_{\text{CO},0,SS} + y_{\text{CO}_2,0,SS} + y_{\text{H}_2,0,SS} + y_{\text{N}_2,0,SS} - 1 = 0, \quad (5.5a)$$

$$y_{\text{CO},0,SS} + y_{\text{CO}_2,0,SS} \geq 0.01, \quad (5.5b)$$

$$A_{\text{CO}} y_{\text{CO},0,SS} - A_{\text{N}_2} y_{\text{N}_2,0,SS} = 0, \quad (5.5c)$$

$$y_i(0) - y_i(\tau) = 0, \quad (5.5d)$$

$$y_{\text{CH}_3\text{OH}}(t) + y_{\text{CO}}(t) + y_{\text{CO}_2}(t) + y_{\text{H}_2}(t) + y_{\text{H}_2\text{O}}(t) + y_{\text{N}_2}(t) - 1 = 0, \quad (5.5e)$$

$$\dot{V}(t) > 0. \quad (5.5f)$$

Die ersten beiden Nebenbedingungen sind analog zum stationären Fall. Die dritte Nebenbedingung ergibt sich aus der nötigen gegenläufigen Anregung des Stickstoffs am Zulauf, um die optimale Anregungsamplitude für Stickstoff zu ermitteln. Die vierte Nebenbedingung garantiert, dass die Lösung eine eingeschwungene periodische Lösung ist. Nebenbedingung 5.5e garantiert zulässige Werte für alle Komponenten mittels Schließbedingung.

Eine wichtige zusätzliche Nebenbedingung ist Gleichung 5.5f. Sie folgt aus der mol- und volumenreduzierenden Natur der Reaktionen 2.32a-2.32c. Zur Einhaltung des isothermen und isobaren Betriebs muss ein positiver Volumenstrom am Austritt zu jeder Zeit t sichergestellt werden.

Die oberen und unteren Schranken der Optimierungsvariablen lauten:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 18 \\ -\pi \\ 0 \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} y_{\text{CO},0,SS} \\ y_{\text{CO}_2,0,SS} \\ y_{\text{H}_2,0,SS} \\ A_{\text{F}} \\ A_{\text{CO}} \\ A_{\text{N}_2} \\ \tau \\ \Delta\varphi \\ y_i(t) \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0.85 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 3600 \\ \pi \\ 1 \end{bmatrix}$$

Das resultierende Optimierungsproblem hat acht Freiheitsgrade und weitere $8 \times N$ Optimierungsvariablen für die acht Zustände des Systems, wobei $N = 500$ die Anzahl der Diskretisierungspunkte ist. Die für dieses Problem verwendete Kollokationsmethode ist das Trapezverfahren nach Gleichung 4.31. Die Implementierung eines simultanen Verfahrens in *Julia* führt zu einer Steigerung der Robustheit der optimalen Lösungen. Dadurch konnte im Vergleich zum sequentiellen Verfahren aus Seidel et al. (2021)

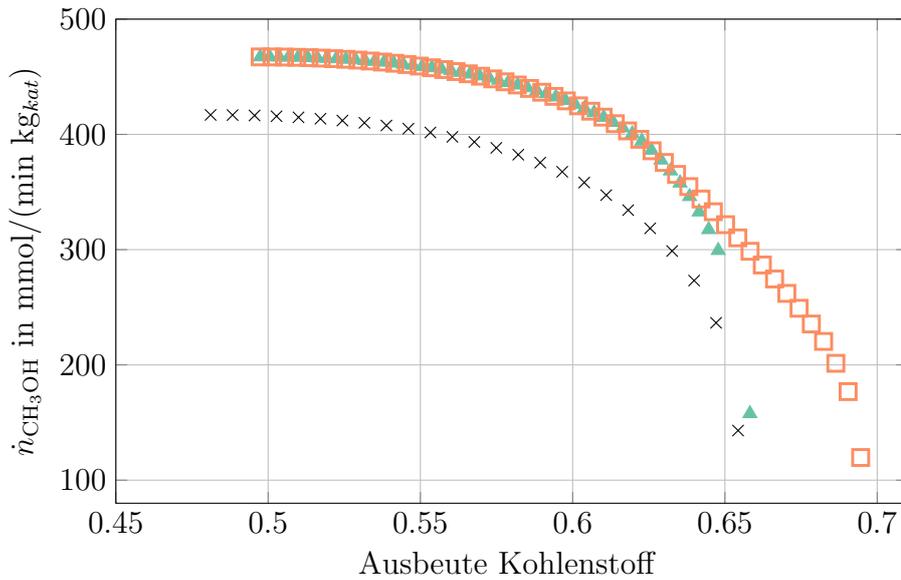


Abbildung 5.1: Pareto Fronten für den optimalen stationären Betrieb (\times) und für den optimalen periodischen Betrieb (\blacktriangle) aus Seidel et al. (2021), sowie dem zusätzlichen Lösungszweig (\square) aus Seidel et al. (2022). Die periodische Anregung erfolgt durch die simultane Modulation von CO und dem Volumenstrom am Reaktor-zulauf.

ein weiterer Lösungszweig der Pareto-Front identifiziert werden, wie in Abbildung 5.1 dargestellt (Seidel et al., 2022) wurde.

Beide Lösungszweige zeigen, wie von der NFR Analyse vorhergesagt, ein eindeutiges Verbesserungspotential gegenüber dem optimalen stationären Betrieb. Bei dem sequentiellen Ansatz wurden nur Lösungen mit kleinen Periodendauern gefunden, beim simultanen Ansatz dagegen auch Lösungen mit größeren Periodendauern (siehe C.1). In diesem neuen Lösungszweig sind deutlich höhere Ausbeuten möglich. Allerdings wird in Abbildung 5.2 auch deutlich, dass der mittlere Stoffmengenstrom des Inertgases N_2 bis zu einer Ausbeute von ca. 65% unter dem Stoffmengenstrom für N_2 des optimalen stationären Betriebs liegt. Für größere Ausbeuten kehrt sich das Verhältnis um und es befindet sich beim periodischen Betrieb im Mittel mehr Inertgas im Zulauf als im stationären Betrieb. Dadurch ist die Vergleichbarkeit dieser beiden Ergebnisse nur eingeschränkt möglich und weitere Untersuchungen sind nötig.

Um dieses Problem zu lösen, wird eine weitere zusätzliche Nebenbedingung, um die Vergleichbarkeit des stationären Betrieb mit dem erzwungenen periodischen Betriebs sicherzustellen, eingeführt:

$$\bar{n}_{N_2} - \dot{n}_{N_2,0,SS} = 0. \quad (5.6)$$

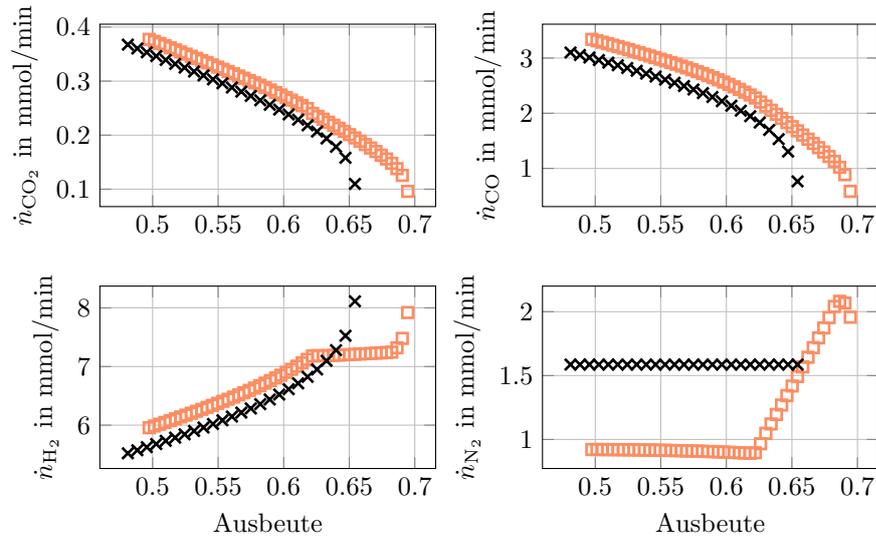


Abbildung 5.2: Der mittlere molare Zulaufstrom für alle Komponenten für den optimalen stationären Betrieb sowie den periodischen Betriebsweisen aus Abbildung 5.1.

Ohne diese Nebenbedingung kann eine Verbesserung durch einfache Erhöhung der Stoffmenge, beziehungsweise der Partialdrücke der Reaktanten erreicht werden, wie in Abbildung 5.2 zu sehen. Im periodischen Betrieb sinkt der mittlere Stoffmengenstrom des Inertgases um $\approx 49\%$ im Vergleich zum stationären Betrieb. Durch Implementierung der zusätzlichen Nebenbedingungen aus Gleichung 5.6 sowie der Einführung von $y_{\text{N}_2,0,SS}$ als freie Optimierungsvariable kann eine bessere Vergleichbarkeit erreicht werden, wie in den Abbildungen 5.3-5.4 zu sehen ist. Dadurch verschiebt sich der Bereich des Verbesserungspotentials durch den periodischen Betrieb in den Bereich hoher Ausbeuten ($\geq 60\%$). Zusätzlich steigt die optimale Periodendauer τ_{opt} und Phasenverschiebung $\Delta\phi$ deutlich an. Die Phasenverschiebung bewegt sich im Bereich $\approx \pi/2$ und steigt für hohe Ausbeuten auf bis zu $\approx 3/4\pi$ an, wie der Abbildung C.2

Tabelle 5.2: Ergebnisse für ausgewählte Punkte des stationären Betriebs und das Verbesserungspotential durch periodischen Betrieb aus Abbildung 5.3

Punkt	$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},SS}$	Y_{SS}	$\bar{\dot{n}}_{\text{CH}_3\text{OH},FPO}$	Y_{FPO}
	in $\frac{\text{mmol}}{\text{min}/\text{kg}_{\text{kat}}}$	in %	in $\frac{\text{mmol}}{\text{min}/\text{kg}_{\text{kat}}}$	in %
AP1	347	61.1	370(+6%)	63.2(+3.4%)
AP2	236	64.7	316(+34%)	68(+5.1%)
AP3	143	65.4	298(+108%)	70.1(+7.2%)

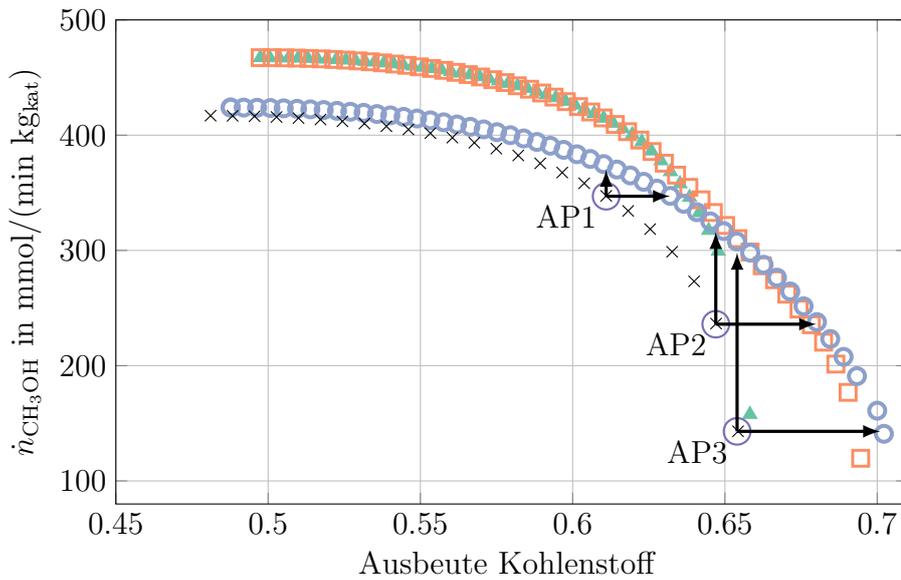


Abbildung 5.3: Pareto Fronten für den optimalen stationären Betrieb (×) und für den optimalen periodischen Betrieb (▲) aus Seidel et al. (2021), dem zusätzlichen Lösungszweig (□) und der Pareto-Front mit zusätzlicher Nebenbedingung für konstanten mittleren Stoffmengenstrom des Inertgases im Zulauf nach Gleichung 5.6 (○). Die periodische Anregung erfolgt durch die simultane Modulation des Volumenstroms und Kohlenmonoxid am Reaktorzulauf.

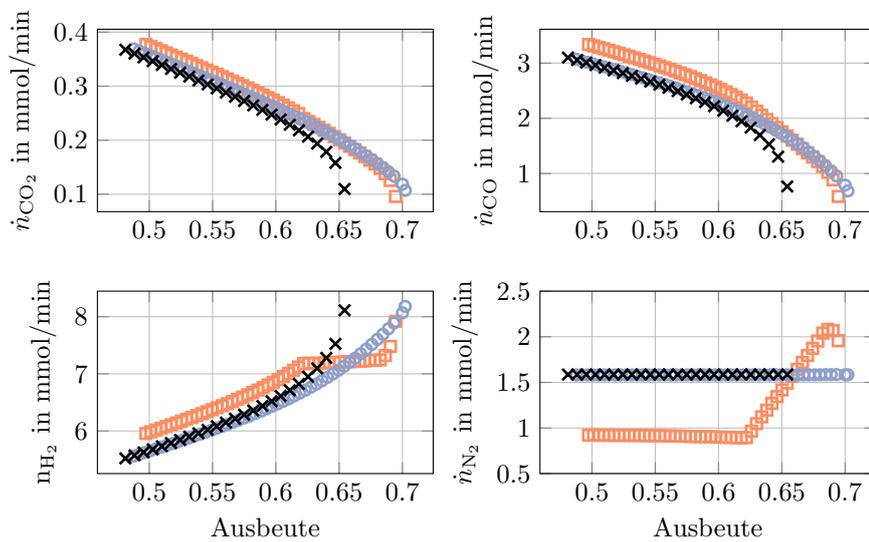


Abbildung 5.4: Der mittlere molare Zulaufstrom für alle Komponenten für den optimalen stationären Betrieb sowie dem periodischen Betrieb aus Abbildung 5.3.

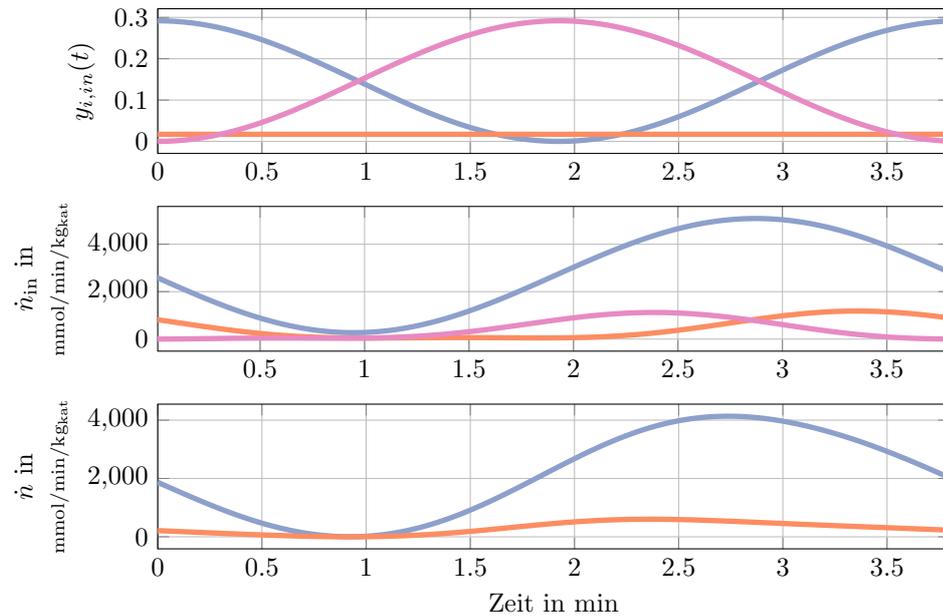


Abbildung 5.5: Der Zeitverlauf für einen Arbeitspunkt mit Verbesserung bezüglich der produzierten Stoffmenge $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 298 \text{ mmol/min/kg}_{\text{kat}}$ und Ausbeute von 65%. Oberes Bild: zeitliche Verläufe der Stoffmengenanteile CO (●), CO₂ (●) und N₂ (●). Mitte: die zeitlichen Verläufe des Gesamtstoffmengenstroms (●), Kohlenstoff (●) und N₂ (●) am Eingang. Der Anteil an Wasserstoff ergibt sich jeweils aus der Schließbedingung und ist hier nicht gezeigt. Unten: Gesamtstoffmengenstrom (●) und Anteil von Methanol (●) am Ausgang.

sowie der Tabelle C.2 entnommen werden kann.

Um das Potential zu quantifizieren, wurden drei Arbeitspunkte auf der Pareto-Front des stationären Betriebs gewählt und die Steigerung bezüglich der beiden Zielfunktionen in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Steigerungen von bis zu 108% für den Stoffmengenstrom des gebildeten Methanols und ca. 7% bezüglich der Ausbeute sind möglich. Die detaillierten Ergebnisse für alle ermittelten optimalen stationären und periodischen Betriebspunkte sind in den Tabellen C.1 & C.2 zu finden. Aus Abbildung 5.4 ist dann zu erkennen, dass im periodischen Betrieb eine höhere Ausbeute von bis zu 7% bei gleichem Einsatz von Wasserstoff erreicht werden kann. Der mittlere Stoffmengenstrom des Inertgases entspricht dem stationären Betrieb.

Der zeitliche Verlauf des optimalen periodischen Betriebs ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Das gezeigte Beispiel entspricht dabei dem gewählten Arbeitspunkt AP₃ und stellt das Verbesserungspotenzial bezüglich der Stoffmenge des Methanols dar. Dabei wird deutlich, dass in Phasen mit niedrigem Stoffmengenstrom am Zulauf der Anteil an CO hoch ist und in Phasen mit hohem Stoffmengenstrom einen geringeren Anteil aufweist. Durch die einhergehende Erhöhung der Verweilzeit bei geringem

Stoffmengenstrom steigt auch die Kontaktzeit der Kohlenstoffkomponenten am Katalysator. Dadurch verschiebt sich die Produktion von Methanol mehr in Richtung Gleichgewicht. In Phasen mit hohem Stoffmengenstrom wird das produzierte Methanol aus dem Reaktor getragen.

5.2.1 Szenario B: Simultane Modulation von CO/H₂ und Volumenstrom

Die im vorherigen Abschnitt präsentierte Methode setzt einen ausreichend hohen Anteil eines Inertgases zur Kompensation der Kohlenmonoxidvariation voraus. Im industriell relevanten Betrieb ist der Anteil des Inertgas im Zulauf gering oder gar null. Daher bietet sich stattdessen die Kompensation mit einem anderen Reaktanten an. Eine naheliegende Wahl ist es daher, Wasserstoff als größte Fraktion im Zulauf zur Kompensation heranzuziehen. Die periodisch angeregten Zuläufe lauten dann:

$$y_{CO,0}(t) = y_{CO,0,SS}(1 + A_{CO} \cos(\omega t)), \tag{5.7}$$

$$\dot{V}_0 = \dot{V}_{0,SS}(1 + A_F \cos(\omega t + \Delta\phi)). \tag{5.8}$$

$$y_{H_2,0}(t) = y_{H_2,0,SS}(1 - A_{H_2} \cos(\omega t)). \tag{5.9}$$

Wir nehmen in diesem Fall an, dass sich kein Inertgas im Zulauf befindet ($y_{N_2,0,SS} = 0$). Die Nebenbedingungen sind dann analog zum vorherigen Abschnitt:

$$y_{CO,0,SS} + y_{CO_2,0,SS} + y_{H_2,0,SS} - 1 = 0, \tag{5.10a}$$

$$y_{CO,0,SS} + y_{CO_2,0,SS} \geq 0.01, \tag{5.10b}$$

$$A_{CO}y_{CO,0,SS} - A_{H_2}y_{H_2,0,SS} = 0, \tag{5.10c}$$

$$y_i(0) - y_i(\tau) = 0, \tag{5.10d}$$

$$y_{CH_3OH}(t) + y_{CO}(t) + y_{CO_2}(t) + y_{H_2}(t) + y_{H_2O}(t) - 1 = 0, \tag{5.10e}$$

$$\dot{V}(t) > 0. \tag{5.10f}$$

Die oberen und unteren Schranken der Optimierungsvariablen lauten:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.35 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 18 \\ -\pi \\ 0 \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} y_{CO,0,SS} \\ y_{CO_2,0,SS} \\ y_{H_2,0,SS} \\ A_F \\ A_{CO} \\ A_{H_2} \\ \tau \\ \Delta\phi \\ y_i(t) \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 3600 \\ \pi \\ 1 \end{bmatrix}$$

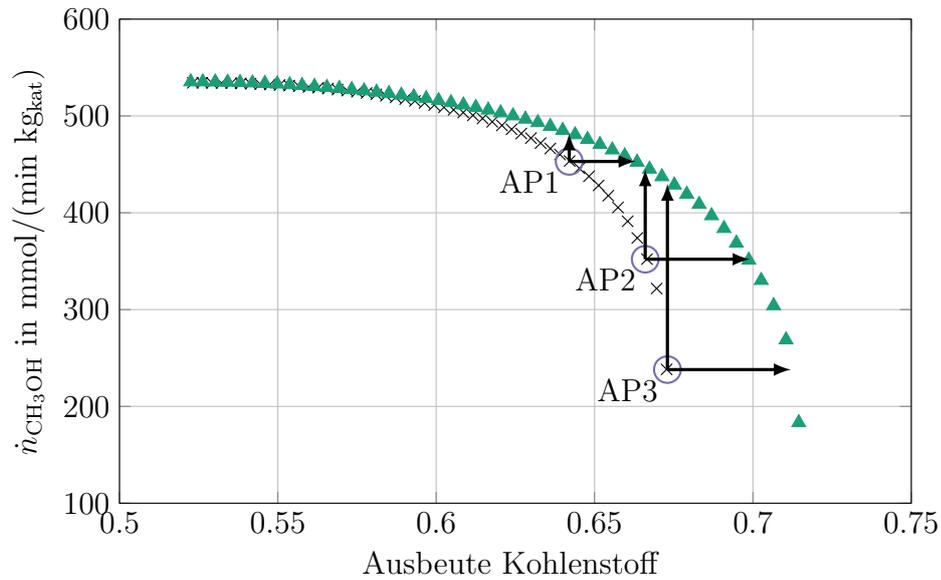


Abbildung 5.6: Pareto Fronten für den optimalen stationären Betrieb (\times) und für den optimalen periodischen Betrieb aus (\blacktriangle) Seidel et al. (2021). Die periodische Anregung erfolgt durch die simultane Modulation des Volumenstroms am Reaktorzulauf und Kohlenmonoxid mit gegenläufiger Kompensation durch Wasserstoff. Die detaillierten Ergebnisse für den optimalen stationären und periodischen Betrieb sind in den Tabellen C.4 & C.2 zu finden.

Als Referenz wird ein optimaler stationärer Betrieb mit $y_{N_2,0,SS} = 0$, analog zum vorherigen Abschnitt, ermittelt. Die entstehenden Pareto-Fronten für den optimalen stationären und periodischen Betrieb sind in Abbildung 5.6 und die Parameterverläufe in Abb. C.3 zusammengefasst. Eine allgemeine Steigerung von produzierter Stoffmenge Methanol und Ausbeute begründet sich in der erhöhten Stoffmenge an Reaktanten und durch die Vernachlässigung des Inertgases. Auch für diesen periodischen Betrieb bestätigt sich der Trend aus dem vorherigen Fall. Das Potential des periodischen Betriebs steigt entlang der Ausbeute deutlich. Für die Maximierung der Stoffmenge Methanol sind stationärer und periodischer Betrieb gleichwertig. Zur Verdeutlichung wurden für dieses Szenario ebenfalls drei Arbeitspunkte ausgewählt und deren Verbesserungspotential durch die erzwungene periodische Betriebsweise in Tabelle 5.3 festgehalten. Der Stoffmengenstrom an Methanol kann um bis zu 80% und die Ausbeute bis zu 5.8% gesteigert werden. Auch hier zeigt sich, dass eine Steigerung der Ausbeute mit einer effektiveren Nutzung des eingesetzten Wasserstoffs einhergeht (siehe Abbildung 5.7).

Tabelle 5.3: Ergebnisse für ausgewählte Punkte für den stationären Betrieb und das Verbesserungspotential durch periodischen Betrieb aus Abbildung C.2

Punkt	$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH,SS}}$	Y_{SS}	$\bar{\dot{n}}_{\text{CH}_3\text{OH,FPO}}$	Y_{FPO}
	in $\frac{\text{mmol}}{\text{min}/\text{kg}_{\text{kat}}}$	in %	in $\frac{\text{mmol}}{\text{min}/\text{kg}_{\text{kat}}}$	in %
AP1	453	64.2	482(+6%)	66.3(+3.2%)
AP2	352	66.6	445(+26%)	69.9(+5%)
AP3	238	67.3	430(+80%)	71.2(+5.8%)

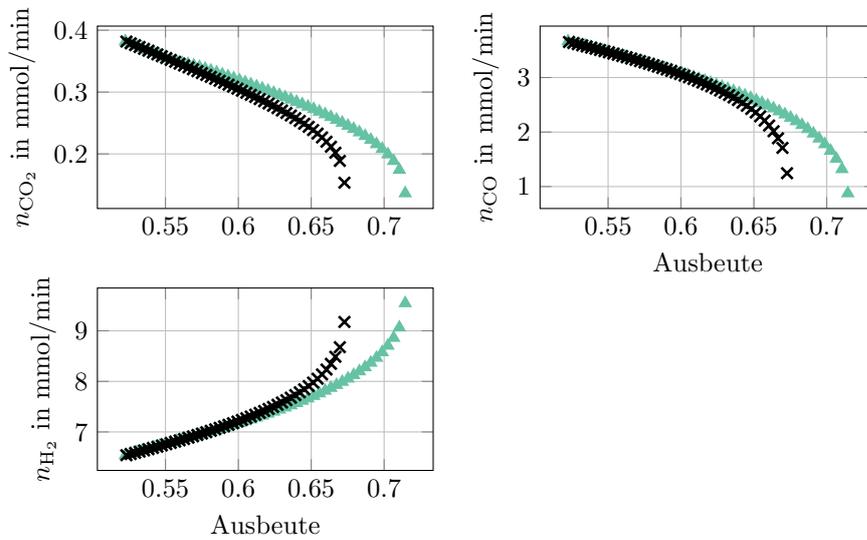


Abbildung 5.7: Der mittlere molare Zulaufstrom für alle Komponenten für den optimalen stationären Betrieb sowie dem periodischen Betrieb aus Abbildung 5.6.

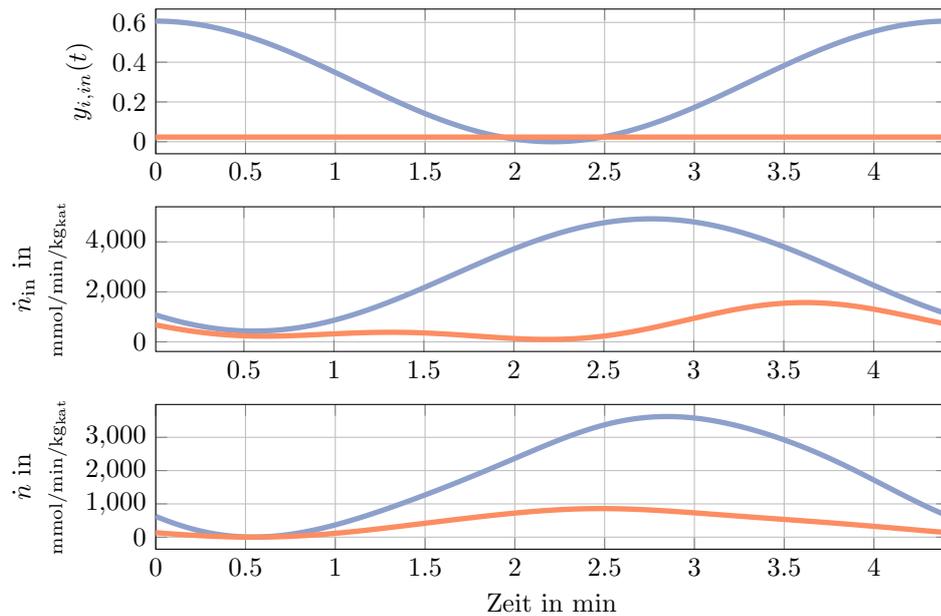


Abbildung 5.8: Der Zeitverlauf für einen Arbeitspunkt mit Verbesserung bezüglich der produzierten Stoffmenge $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 430 \text{ mmol/min/kg}_{\text{kat}}$ und Ausbeute von 67.5%. Oberes Bild: zeitliche Verläufe der Stoffmengenanteile CO (●) und CO₂ (●). Mitte: die zeitlichen Verläufe des Gesamtstoffmengenstrom (●) und Kohlenstoff (●) am Eingang. Der Anteil an Wasserstoff ergibt sich jeweils aus der Schließbedingung und ist hier nicht gezeigt. Unten: Gesamtstoffmengenstrom (●) und Anteil von Methanol (●) am Ausgang.

Der zeitliche Verlauf des optimalen periodischen Betriebs ist in Abbildung 5.8 dargestellt und entspricht dem Arbeitspunkt AP₃ aus Tabelle 5.3. Explizit hier wird die Verbesserung der Stoffmenge des Methanols, bei konstanter Ausbeute des Kohlenstoffs, dargestellt. Der positive Effekt des periodischen Betriebs wird auch hier durch die Manipulation der Verweilzeit und Anteil der Kohlenstoffkomponenten, analog zum vorherigen Beispiel, erreicht.

5.3 OPTIMIERUNG FÜR SPRUNGFÖRMIGE PERIODISCHE ANREGUNG

Wie in den Arbeiten von Nikolić et al. (2016, 2020) und Zuyev et al. (2017) bereits verdeutlicht, steigert die Anwendung einer sprungförmigen Funktion, wie eine Rechteckfunktion statt einer harmonischen Funktion, das Potential des periodischen Betriebs nochmals. Die in den vorherigen Abschnitten präsentierten Szenarien werden nochmals unter Annahme einer Anregung durch Rechteckfunktionen. untersucht. Die in

dieser Arbeit angenommenen Rechteckfunktionen werden mittels einer Fourierreihe approximiert:

$$f_{\text{Rechteck}}(t) = \frac{4h}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k-1} \sin((2k-1)\omega t). \quad (5.11)$$

Um eine möglichst exakte Approximation der Rechteckfunktion zu erhalten, wird die Fourierreihe bis zur Ordnung 200 bestimmt, um mögliche Überschwingungen zu reduzieren.

5.3.1 Szenario A: Simultane Modulation von CO/N₂ und Volumenstrom

Die Optimierung des erzwungenen periodischen Betriebs wird analog zu dem vorherigen Abschnitt durchgeführt. In Abbildung 5.9 sind die resultierenden Pareto-Fronten abgebildet und das Verbesserungspotential der gewählten Arbeitspunkte ist in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Wie deutlich zu erkennen ist bei Einsatz von Rechteckfunktionen eine Verbesserung der Ausbeute im Vergleich zu harmonischen Funktionen und dem stationären Betrieb von bis zu ca. 12% möglich. In Bezug auf den Stoffmengenstrom an Methanol, sind bei konstanter Ausbeute Verbesserungen bis 121% im Ver-

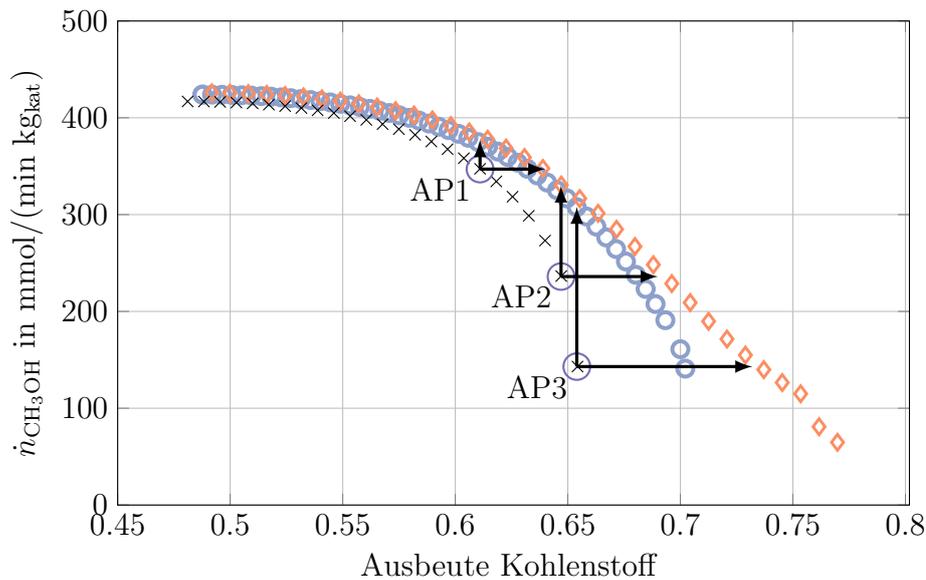


Abbildung 5.9: Pareto-Fronten für den optimalen stationären Betrieb (x) und für den optimalen periodischen Betrieb mit zusätzlicher Nebenbedingung für konstanten mittleren Stoffmengenstrom des Inertgases im Zulauf nach Gleichung 5.6 (o) für eine harmonische Anregung. Die Pareto-Front für den periodischen Betrieb durch eine Rechteckfunktion wird durch (d) dargestellt.

Tabelle 5.4: Ergebnisse für ausgewählte Punkte für des stationären Betriebs und das Verbesserungspotential durch periodischen Betrieb aus Abbildung 5.9

Punkt	$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH,SS}}$	Y_{SS}	$\bar{\dot{n}}_{\text{CH}_3\text{OH,FPO}}$	Y_{FPO}
	in $\frac{\text{mmol}}{\text{min}/\text{kg}_{\text{kat}}}$	in %	in $\frac{\text{mmol}}{\text{min}/\text{kg}_{\text{kat}}}$	in %
AP1	347	61.1	377(+9%)	64(+4.7%)
AP2	236	64.7	330(+40%)	69(+6.6%)
AP3	143	65.4	308(+121%)	73.2(+11.9%)

gleich zum stationären Betrieb möglich. Im Vergleich zum Betrieb mit harmonischen Anregungen sind relative Änderungen von bis 50% auf den Stoffmengenstrom des Methanols möglich. Bezüglich der Ausbeute sind dabei sogar bis zu 65% Verbesserung möglich. Die detaillierten Ergebnisse für die optimalen stationären und periodischen Betriebspunkte sind in den Tabellen C.1 & C.3 zu finden. Aus den Parameterverläufen, zu finden im Anhang unter Abbildung C.4, lässt sich schlussfolgern, dass die resultierende Pareto-Front aus der Überlagerung von verschiedenen Lösungszweigen entsteht. So lässt sich für die meisten Optimierungsvariablen ein Wertesprung im Bereich von 65% Ausbeute feststellen. Oberhalb dieser Ausbeute lässt sich auch für die mittleren Stoffmengen in Abbildung 5.10 eine effektivere Nutzung des Wasserstoffs feststellen. Ein ausgewählter zeitlicher Verlauf eines optimalen periodischen Betriebs ist in Ab-

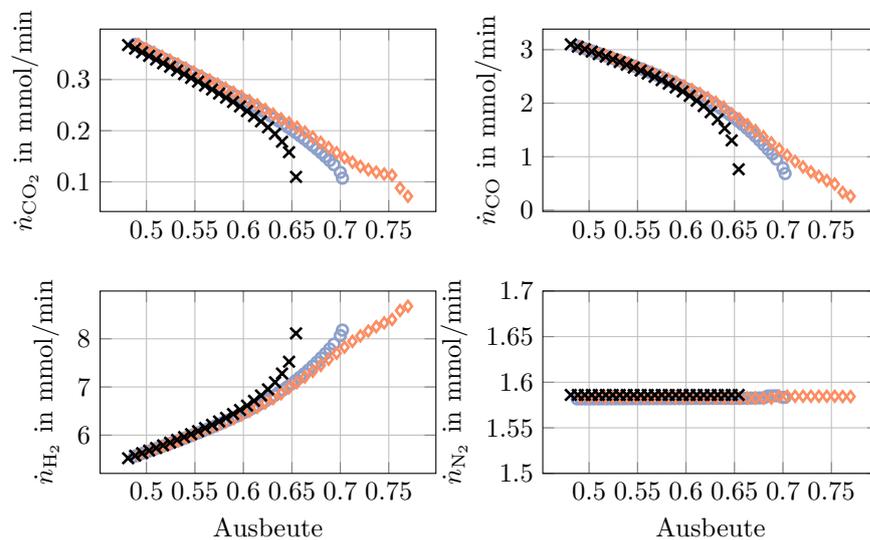


Abbildung 5.10: Der mittlere molare Zulaufstrom für alle Komponenten des optimalen stationären Betriebs sowie des periodischen Betriebs aus Abbildung 5.9.

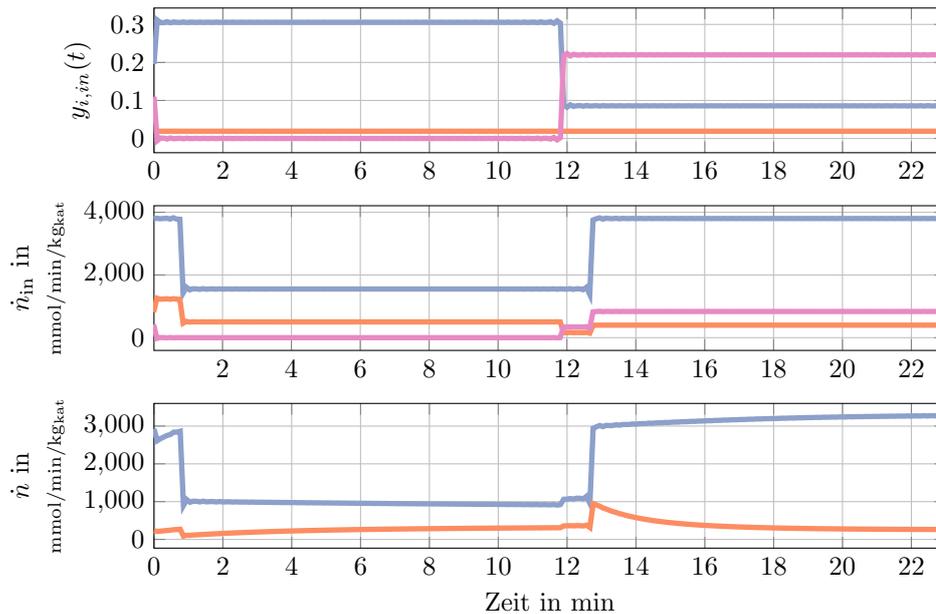


Abbildung 5.11: Der Zeitverlauf für einen Arbeitspunkt mit Verbesserung bezüglich der produzierten Stoffmenge von $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 308 \text{ mmol/min/kg}_{\text{kat}}$ und Ausbeute von 65% bei einer Anregung mit einer Rechteckfunktionen. Oberes Bild: zeitliche Verläufe der Stoffmengenanteile CO (●), CO₂ (●) und N₂ (●). Mitte: die zeitlichen Verläufe des Gesamtstoffmengenstroms (●), Kohlenstoff (●) und N₂ (●) am Eingang. Der Anteil an Wasserstoff ergibt sich jeweils aus der Schließbedingung und ist hier nicht gezeigt. Unten: Gesamtstoffmengenstrom (●) und Anteil von Methanol (●) am Ausgang.

bildung 5.11 dargestellt. Das gezeigte Szenario entspricht einer Verbesserung bezüglich der Stoffmenge an Methanol des Arbeitspunktes AP₃ aus Tabelle 5.4. Es wird eine Unterteilung in zwei Phasen deutlich. Die erste Phase kennzeichnet sich durch einen hohen CO Anteil im Zulauf bei niedrigem Gesamtstoffmengenstrom am Eingang (erzeugt durch die periodische Anregung des Volumenstroms). Die zweite Phase ist gekennzeichnet durch einen hohen Stoffmengenstrom bei reduziertem CO Anteil im Zulauf. Bei einer kurzen Überschneidung der Phasen erhöht sich die Stoffmenge an Methanol schlagartig, um anschließend abzuklingen. Eine mögliche Erklärung hier ist die Erhöhung der Verweilzeit im Reaktor in Phase eins, um die Methanolbildung möglichst nahe an das thermodynamische Gleichgewicht zu führen. In Phase zwei wird dann das gebildete Methanol durch den erhöhten Stoffmengenstrom ausgetragen. Die Trennung dieser Phasen ist beim Einsatz der Rechteckfunktion deutlich schärfer und führt daher vermutlich auch zur Ertragssteigerung gegenüber den harmonischen Anregungen.

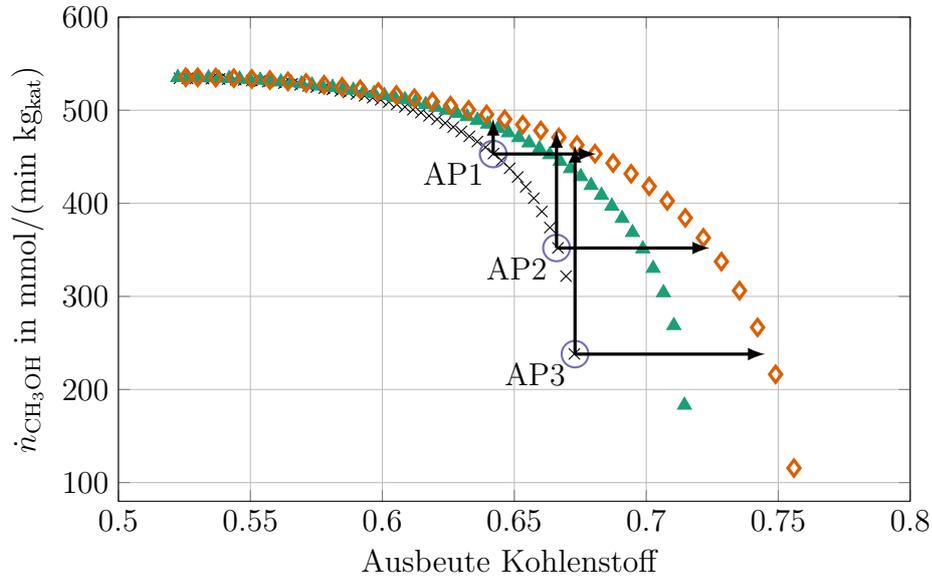


Abbildung 5.12: Pareto-Fronten für den optimalen stationären Betrieb (×) und für den optimalen periodischen Betrieb mit zusätzlicher Nebenbedingung für konstanten mittleren Stoffmengenstrom des Inertgases im Zulauf nach Gleichung 5.6 ▲ für eine harmonische Anregung. Die Pareto-Front für den periodischen Betrieb durch eine Rechteckfunktion wird durch ◇ dargestellt. Die periodische Anregung erfolgt durch die simultane Modulation des Volumenstroms am Reaktorzulauf und Kohlenmonoxid mit gegenläufiger Kompensation durch Wasserstoff. Die detaillierten Ergebnisse für den optimalen stationären und periodischen Betrieb sind in den Tabellen C.4 & C.6 zu finden.

5.3.2 Szenario B: Simultane Modulation von CO/H₂ und Volumenstrom

Analog wird auch das zweite Szenario ohne Inertgas im Reaktorzulauf mit einer Anregung durch Rechteckfunktionen untersucht. Die Gleichungsnebenbedingungen sind den vorherigen Abschnitten zu entnehmen. Die resultierende Pareto-Front ist in Abbildung 5.12, zusammen mit den vorherigen Ergebnissen, dargestellt. Deutlich wird, dass signifikante Verbesserungen im Bereich hoher Ausbeuten ($\geq 65\%$) möglich sind. An den ausgewählten Arbeitspunkten (siehe Tabelle 5.5) sind Verbesserungen von bis zu 94% für den Stoffmengenstrom Methanol und $\approx 10.7\%$ bezüglich der Ausbeute möglich. Relativ zur Anregung durch harmonische Funktionen lässt sich die Steigerung mit ca. 45% für Methanol und 84% bei der Ausbeute beziffern.

Die Verläufe der optimalen Parameter sind in Abbildung C.5 zusammengefasst. Dabei wird deutlich, dass sich die Parameter deutlich von der Anregung mit einer harmonischen Funktion unterscheiden. Dabei unterscheiden sich die mittleren Zuläufe von CO und H₂ deutlich von den anderen Szenarien. Außerdem ändert sich die optima-

Tabelle 5.5: Ergebnisse für ausgewählte Punkte des stationären Betriebs und das Verbesserungspotential durch periodischen Betrieb aus Abbildung 5.12

Punkt	$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH,SS}}$	Y_{SS}	$\bar{\dot{n}}_{\text{CH}_3\text{OH,FPO}}$	Y_{FPO}
	in $\frac{\text{mmol}}{\text{min}/\text{kg}_{\text{kat}}}$	in %	in $\frac{\text{mmol}}{\text{min}/\text{kg}_{\text{kat}}}$	in %
AP1	453	64.2	491(+8.4%)	68.1(+6.1%)
AP2	352	66.6	478(+38%)	72.4(+8.7%)
AP3	238	67.3	462(+94%)	74.5(+10.7%)

Die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ nur geringfügig entlang der Pareto-Front. Betrachtet man die mittleren Stoffströme in Abbildung 5.13, so verstärkt sich hier auch der Effekt, dass durch die periodische Prozessführung eine effektivere Nutzung von H_2 möglich ist. Der hier ausgewählte zeitliche Verlauf in Abbildung 5.14 zeigt ebenfalls den gewählten Punkt AP3 und sein Potenzial für die Ertragssteigerung von Methanol. Das Verhalten ist mit dem im vorherigen Abschnitt gezeigten Beispiel vergleichbar. In der ersten Phase wird ein hoher CO Anteil bei niedrigem Stoffmengenstrom dem Reaktor zugeführt, was zu einer hohen Verweilzeit führt. In der zweiten Phase wird durch einen hohen Stoffmengenstrom mit niedrigem CO Anteil das produzierte Methanol ausgeführt.

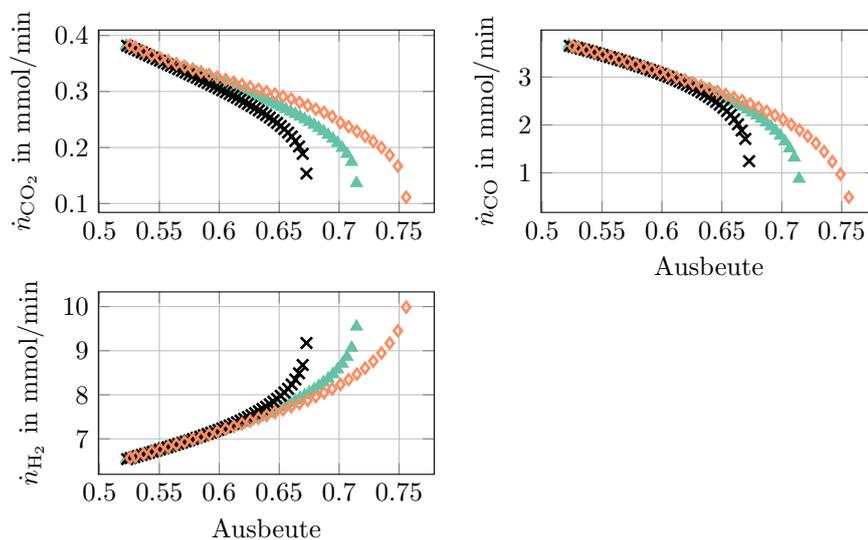


Abbildung 5.13: Der mittlere molare Zulaufstrom für alle Komponenten für den optimalen stationären Betrieb sowie den periodischen Betriebsweisen aus Abbildung 5.12.

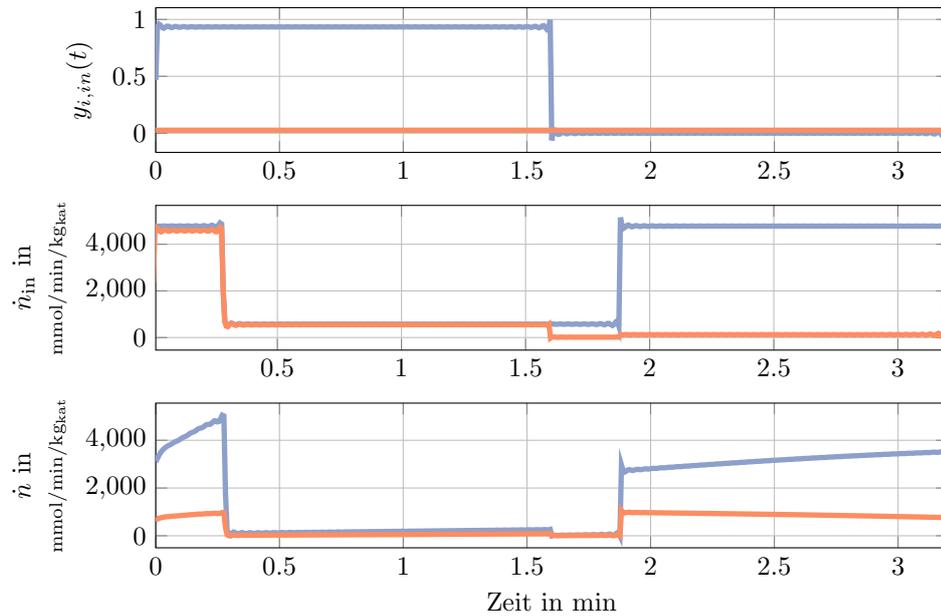


Abbildung 5.14: Der Zeitverlauf für einen Arbeitspunkt mit Verbesserung bei einer Anregung durch Rechteckfunktionen bezüglich der produzierten Stoffmenge $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 462 \text{ mmol/min/kg}_{\text{kat}}$ und Ausbeute von $\approx 67.3\%$. Oberes Bild: zeitliche Verläufe der Stoffmengenanteile CO (●) und CO₂ (●). Mitte: die zeitlichen Verläufe des Gesamtstoffmengenstroms (●) und Kohlenstoffs (●) am Eingang. Der Anteil an Wasserstoff ergibt sich jeweils aus der Schließbedingung und ist hier nicht gezeigt. Unten: Gesamtstoffmengenstrom (●) und Anteil von Methanol (●) am Ausgang.

5.4 OPTIMIERUNG FÜR FREIE PERIODISCHE TRAJEKTORIEN

In den vorangegangenen Abschnitten konnte das Potential der erzwungenen periodischen Prozessführung im Vergleich zum stationären Betrieb bereits verdeutlicht werden. Eine weitere Verbesserung ist erwartbar, wenn das Optimierungsproblem mit einer freien, ebenfalls zu optimierenden Anregungsfunktion und mit periodischen Zwangsbedingungen formuliert wird. Hierzu wird die Form der optimalen Trajektorien der Komponenten am Zulauf parametrisiert. In den hier präsentierten Beispielen werden die Verläufe für die Zustände und zeitabhängigen Eingänge als stückweise

linear angenommen.

Die Nebenbedingungen des neuen Optimalsteuerungsproblems lauten:

$$y_{\text{CO},0}(t) + y_{\text{CO}_2,0}(t) + y_{\text{H}_2,0}(t) - 1 = 0, \quad (5.12a)$$

$$\dot{n}_{\text{CO},0} + \dot{n}_{\text{CO}_2,0} \geq 100 \text{mmol/min/kg}_{\text{kat}}, \quad (5.12b)$$

$$y_{\text{CH}_3\text{OH}}(t) + y_{\text{CO}}(t) + y_{\text{CO}_2}(t) + y_{\text{H}_2}(t) + y_{\text{H}_2\text{O}}(t) - 1 = 0, \quad (5.12c)$$

$$y_i(0) - y_i(\tau) = 0, \quad (5.12d)$$

$$y_{i,0}(0) - y_{i,0}(\tau) = 0, \quad (5.12e)$$

$$\dot{V}_0(0) - \dot{V}_0(\tau), \quad (5.12f)$$

$$\dot{V}(t) \geq 0.1 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}, \quad (5.12g)$$

$$\dot{V}_0(t) \leq 2.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}, \quad (5.12h)$$

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{V}_0(t) dt = \dot{V}_{0,SS} \quad (5.12i)$$

Die Nebenbedingung 5.12b stellt sicher, dass immer ausreichend Stoffmenge in den Reaktor gelangt, um einen endlichen Ablauf der Methanolsynthese zu garantieren. Die Nebenbedingungen 5.12d-5.12f garantieren die Periodizität der Lösung. Die Bedingung 5.12g soll einen minimalen positiven Volumenstrom am Ausgang garantieren, wobei diese Grenze frei gewählt werden kann. Die Nebenbedingung 5.12h wiederum limitiert den maximalen Volumenstrom am Eingang, welcher hier auf das Doppelte des Referenzwertes (Tabelle 5.1) limitiert ist. Die letzte Nebenbedingung 5.12i fordert, dass der mittlere Volumenstrom über eine gesamte Periode τ gleich dem Referenzwert im stationären Betrieb ist.

Die oberen und unteren Schranken der Optimierungsvariablen lauten:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.35 \\ 60 \\ 0 \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} y_{\text{CO},0} \\ y_{\text{CO}_2,0} \\ y_{\text{H}_2,0} \\ \tau \\ y_{i,0} \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1600 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Das Optimierungsproblem wurde analog zu den vorherigen Beispielen in *Julia* mit dem Solver Ipopt im simultanen Verfahren und hier speziell mithilfe orthogonaler Kollokation und 100 äquidistanten Diskretisierungspunkten gelöst.

Zusätzlich besitzt das Optimierungsproblem einen weiteren Freiheitsgrad in Form des CO_2 Anteils im Gesamtstoffmengenstrom im Zulauf.

Als Referenzwert dient AP3 aus Tabelle 5.5 mit $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},\text{FPO}} = 238 \text{mmol/min/kg}_{\text{kat}}$ und $Y_{\text{FPO}} = 67.3\%$. In beiden Beispielen wird auf Inertgas verzichtet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.15 und 5.16 dargestellt. Dabei entspricht die Lösung in Abbildung 5.15 einer Verbesserung bezüglich der mittleren produzierten Stoffmenge von Methanol bei konstanter Ausbeute von 67.3%. Durch die zusätzlichen Freiheitsgrade

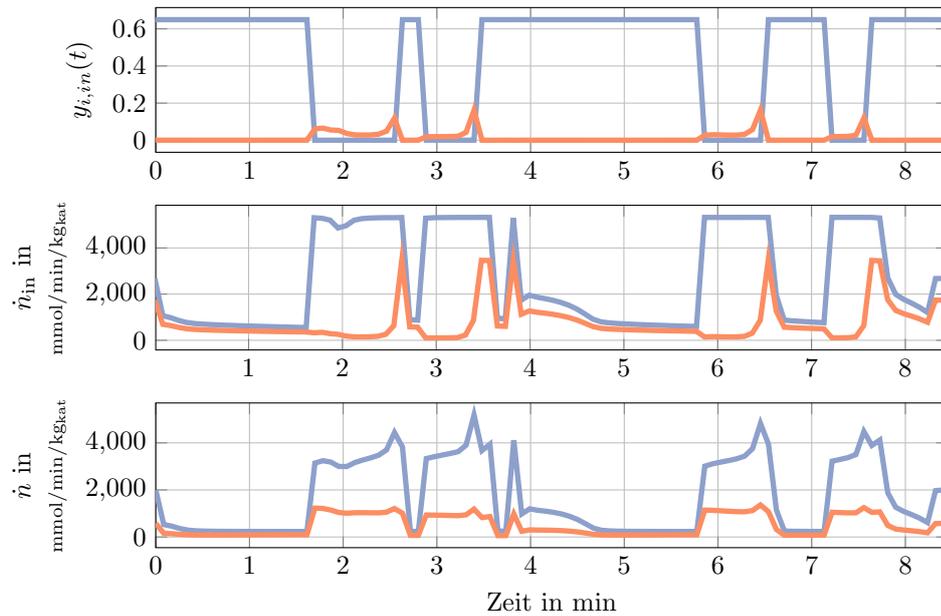


Abbildung 5.15: Der Zeitverlauf für eine optimale freie periodische Betriebsweise mit einer produzierten Stoffmenge $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 500 \text{ mmol/min/kg}_{\text{kat}}$ und Ausbeute von 67%. Oberes Bild: zeitliche Verläufe der Stoffmengenanteile CO (●) und CO₂ (●). Mitte: die zeitlichen Verläufe des Gesamtstoffmengenstroms (●) und Kohlenstoffs (●) am Eingang. Der Anteil an Wasserstoff ergibt sich jeweils aus der Schließbedingung und ist hier nicht gezeigt. Unten: Gesamtstoffmengenstrom (●) und Anteil von Methanol (●) am Ausgang.

kann die mittlere produzierte Stoffmenge an Methanol auf 500 mmol/min/kg_{kat} verbessert werden. Dies entspricht einer Steigerung von 110% bezüglich der Stoffmenge im Vergleich zum stationären Betrieb und $\approx 8\%$ Verbesserung zum optimalen Betrieb mit einer Rechteckfunktion (siehe Tabelle 5.5).

Bei Betrachtung der Lösung fällt auf, dass teilweise starke Änderungen an den Eingängen auftreten. Aus praktischer Sicht wäre es hier naheliegend einen zusätzlichen Strafterm zur Minimierung der Stellgrößenänderungen einzuführen. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch darauf verzichtet. Das zweite Beispiel (Abb. 5.16) zeigt eine Verbesserung der Ausbeute auf 82% bei konstanter mittlerer Stoffmenge von 238 mmol/min/kg_{kat} Methanol, was einer Verbesserung von $\approx 22\%$ im Vergleich zum optimalen stationären Betrieb bei dieser Ausbeute entspricht.

Zu beobachten ist bei beiden Beispielen der gleiche Effekt wie in den vorherigen periodischen Betrieben. In Phasen mit hohem CO-Anteil ist der Stoffmengenstrom, beziehungsweise Volumenstrom, am Reaktoreingang minimal. In Phasen mit gesteigertem Volumenstrom ist der Anteil an CO im Zulauf minimal und das zuvor gebildete Methanol wird ausgeführt. Interessant ist, dass es keine Zwangsbedingungen für einen

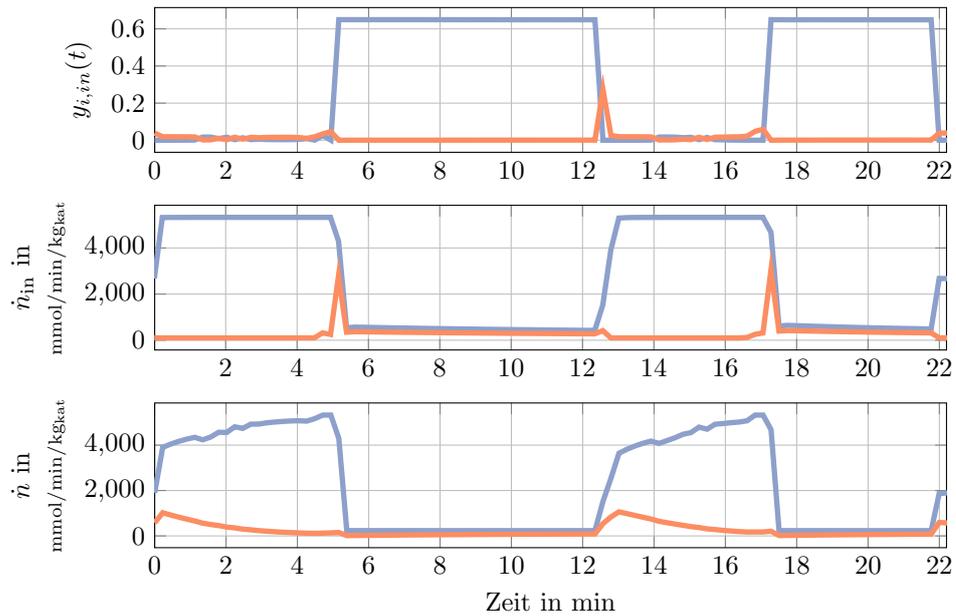


Abbildung 5.16: Der Zeitverlauf für eine optimale freie periodische Betriebsweise mit einer produzierten Stoffmenge $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 238 \text{ mmol/min/kg}_{\text{kat}}$ und Ausbeute von 82%. Oberes Bild: zeitliche Verläufe der Stoffmengenanteile CO (●) und CO₂ (●). Mitte: die zeitlichen Verläufe des Gesamtstoffmengenstroms (●) und Kohlenstoffs (●) am Eingang. Der Anteil an Wasserstoff ergibt sich jeweils aus der Schließbedingung und ist hier nicht gezeigt. Unten: Gesamtstoffmengenstrom (●) und Anteil von Methanol (●) am Ausgang

mittleren CO Anteil gibt, wie in den vorherigen Beispielen. Die periodischen Schwankungen bei den Kohlenstoffkomponenten ergeben sich damit vermutlich durch die Wahl der Ausbeute als Zielfunktion. Weiterhin fällt auf, dass die Schwankungen der Stellgrößen zwar deutlich geringer als in dem vorherigen Beispiel, jedoch durchaus existent sind (siehe Minute 0 bis 4 und 12 bis 18 im Zulauf für den CO₂ Anteil).

5.5 EINFLÜSSE AUF DIE PERIODISCHE BETRIEBSWEISE

5.5.1 Einfluss Betriebsbedingungen

Es ist naheliegend, dass die Wahl der Betriebsbedingungen einen deutlichen Einfluss auf das Verbesserungspotenzial der periodischen Prozessführung hat. Der Prozess sollte sich nach Möglichkeit im kinetisch limitierten Bereich befinden. Essentiell für den periodischen Betrieb ist die Variation des Volumenstroms und die damit verbundene Änderung der Verweilzeit im Reaktor. Befindet sich der Prozess bereits in oder nahe des thermodynamischen Gleichgewichts, kann durch die Variation der Verweilzeit nur eine minimale oder keine Verbesserung erreicht werden. Im hier betrachteten ideal durchmischten Rührkesselreaktor wird der Prozess durch folgende Änderungen der Betriebsbedingungen das thermodynamische Gleichgewicht verschoben:

- (i) Die Variation des (mittleren) Volumenstroms beeinflusst die Verweilzeit im Reaktor direkt und damit den Ertrag (siehe Abbildung C.8 & C.11). Eine Erhöhung kann die Limitierung durch Druck und Temperatur ausgleichen, allerdings unterliegt der Volumenstrom selbst technischen Beschränkungen.
- (ii) Die Erhöhung der Betriebstemperatur (siehe Abbildung C.6 & C.9). Daraus folgt ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und parallel eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts in Richtung der Edukte (siehe Abbildung 2.4).
- (iii) Die Verringerung des Drucks führt für die beiden Hydrierungsreaktionen ebenfalls zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts (Vollbrecht, 2007) (siehe Abbildung C.7 & C.10).

Ein weiterer Punkt wäre das Volumen des Reaktors, welches aber nur sehr eingeschränkt beeinflusst werden kann und daher nicht weiter berücksichtigt wird. Je nach Betriebsart oder Reaktortyp können sich die optimalen Betriebsbedingungen unterscheiden. So ist im Allgemeinen die Verweilzeit in einem Festbettreaktor deutlich kleiner als in einem Rührkesselreaktor. Die in dieser Arbeit verwendeten Betriebsbedingungen im periodischen Betrieb erheben keinen Anspruch darauf optimal zu sein, sondern wurden zur Vergleichbarkeit mit dem optimalen stationären Betrieb fixiert.

5.5.2 Einfluss Katalysatorkapazität

Wie schon in Abschnitt 2.2 anhand einer Beispielreaktion gezeigt (siehe Abbildung 2.2), sollte im dynamischen Betrieb die Adsorption in der festen Phase nicht vernachlässigt werden. Ebenfalls deutlich wird der Einfluss im dynamischen Betrieb für die hier betrachtete Methanolsynthese. Wie in Abbildung 5.17 dargestellt, ändern sich bei der Vernachlässigung der Stoffmenge auf dem Katalysator $n_i^S = 0$ bzw. $q_{\text{sat}} = 0 \text{ mol/kg}_{\text{kat}}$

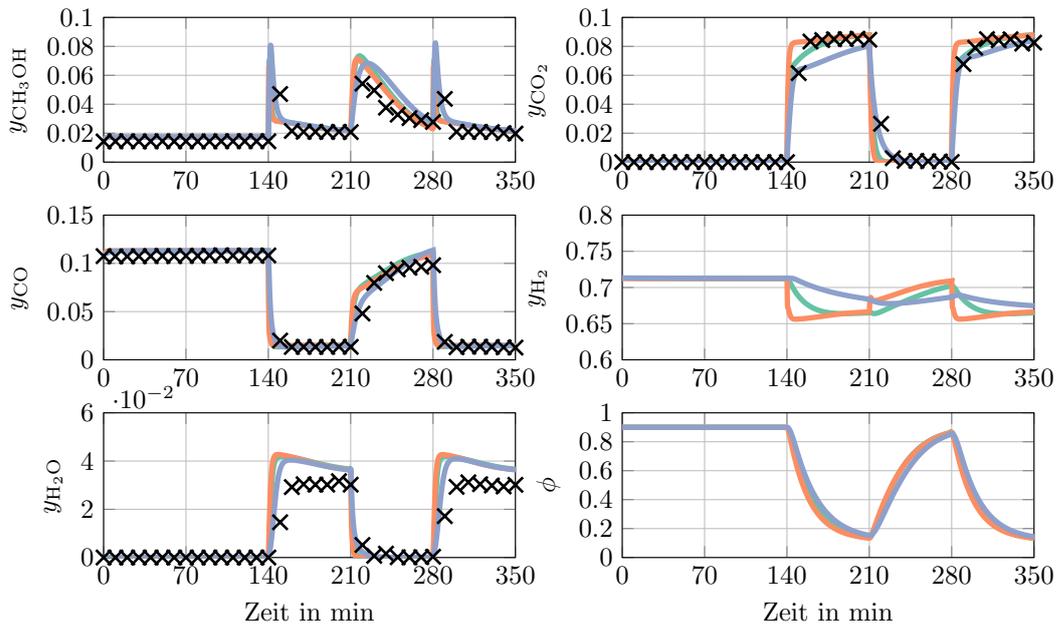


Abbildung 5.17: Einfluss der Katalysatorkapazität im dynamischen Betrieb für verschiedene Werte von q_{sat} : $\square = 0.0 \text{ mol/kg}$, $\square = 0.98 \text{ mol/kg}$, $\square = 5 \text{ mol/kg}$ und zum Vergleich die experimentellen Daten aus Vollbrecht (2007) (siehe Abbildung 3.7).

die Anteile in der Gasphase fast augenblicklich. Mit steigender Kapazität, wie zum Beispiel für $q_{\text{sat}} = 5 \text{ mol/kg}_{\text{kat}}$, ist die Änderung deutlich verzögert, was auf die größere Speicherkapazität der festen Phase zurückzuführen ist. In vielen makrokinetischen Modellen wird dieser Einfluss vernachlässigt. Im erzwungenen periodischen Betrieb wird besonders deutlich, wie groß der Einfluss dieses Speichers ist (siehe Abbildung 5.18). Eine Vernachlässigung führt zu einer deutlich zu großen Prädiktion, während ein zu großer Wert für die Katalysatorkapazität in einer zu konservativen Vorhersage resultiert. Die jeweils ermittelten optimalen Parameter unterscheiden sich deutlich von einander, wie in Abbildung C.12 dargestellt ist. Eine Vernachlässigung oder eine falsche Quantifizierung der Adsorption in der festen Phase wird daher zu einem suboptimalen Ergebnis führen.

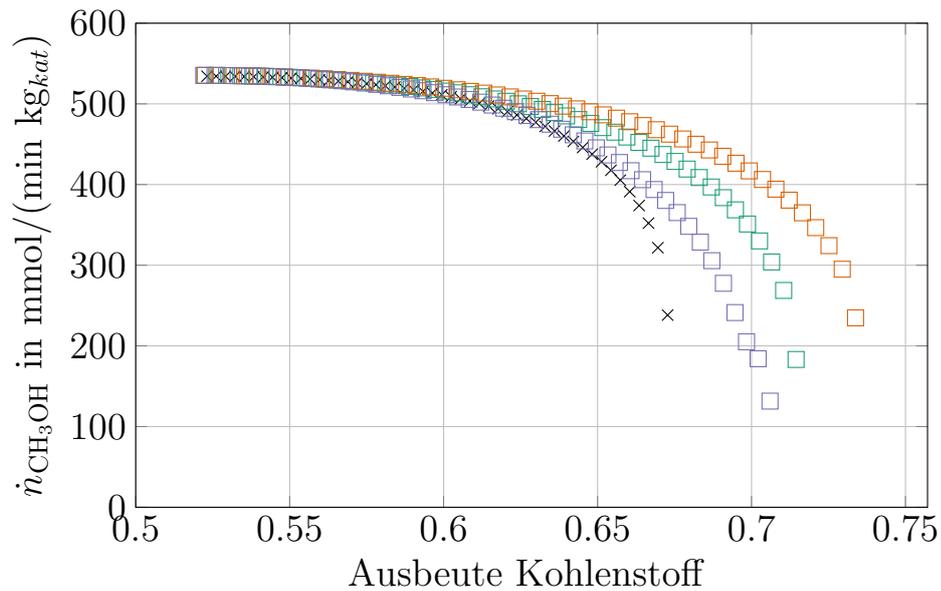


Abbildung 5.18: Pareto-Fronten für den stationären Betrieb (x) und für den periodischen Betrieb für verschiedene Werte von q_{sat} : $\square = 0.0 \text{ mol/kg}$, $\square = 0.98 \text{ mol/kg}$, $\square = 5 \text{ mol/kg}$ bei $T=473\text{K}$, $p=60\text{bar}$ und ohne Inertgas im Zulauf.

5.6 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurde das Potential der erzwungenen periodischen Prozessführung für die Methanolsynthese untersucht. Durch die eingesetzten Optimierungsstrategien war es möglich, nicht nur die Verbesserung an einem bestimmten Arbeitspunkt zu ermitteln, wie es die NFR Methode oder das π -Kriterium vermögen, sondern den periodischen Betrieb vollständig zu optimieren. Wie deutlich wurde, können sich die Betriebsbedingungen, hier die Zuläufe der Komponenten, in beiden Fällen deutlich unterscheiden. Zusätzlich lassen sich im Gegensatz zu den beiden bereits erwähnten Methoden weitere Nebenbedingungen, wie Beschränkungen des Volumenstroms oder der Stoffmengenstrom von einzelnen Komponenten, unkompliziert einbauen. Wie schon in den Arbeiten Nikolić et al. (2022a,b) und Seidel et al. (2021) angedeutet, bringt der Einsatz von harmonischen Anregungsfunktionen bereits eine deutliche Ertragssteigerung im Vergleich zum optimalen stationären Betrieb. Angeregt wurden dabei Volumenstrom und Kohlenmonoxidkonzentration am Zulauf des Reaktors. Die Modulation dieser beiden Freiheitsgrade hat Einfluss auf das Reaktionsgleichgewicht und die Verweilzeit im Reaktor, was zu einer Steigerung des mittleren Stoffmengenstroms des Methanols und der Ausbeute bezüglich des gesamten eingesetzten Kohlenstoffs führte.

Zur Kompensation des fluktuierenden Kohlenmonoxids muss eine weitere Kompo-

Tabelle 5.6: Verbesserungspotenzial durch die Anregung mit harmonischen und Rechteckfunktionen bei Kompensation mit dem Inertgas (Szenario A) und Wasserstoff (Szenario B) im Vergleich zum stationären Betrieb und in Relation zueinander.

Punkt	\bar{n}_{harm}	Y_{harm}	$\bar{n}_{\text{Rechteck}}$	Y_{Rechteck}	$\Delta\bar{n}$	ΔY
Szenario A AP1	+6%	+3.4%	+9%	+4.7%	+50%	+38%
Szenario A AP2	+34%	+5.1%	+40%	+6.6%	+18%	+29%
Szenario A AP3	+108%	+7.2%	+121%	+11.9%	+12%	+65%
Szenario B AP1	+6%	+3.2%	+8.4%	+6.1%	+40%	+90%
Szenario B AP2	+26%	+5%	+38%	+8.7%	+45%	+74%
Szenario B AP3	+80%	+5.8%	+94%	+10.7%	+18%	+84%

Tabelle 5.7: Verbesserungspotenzial durch eine periodische Betriebsweise ohne Trajektorievorgabe im Vergleich zur Anregung durch Rechteckfunktionen im Vergleich zum stationären Betrieb und in Relation zueinander.

Punkt	$\bar{n}_{\text{Rechteck}}$	Y_{Rechteck}	\bar{n}_{frei}	Y_{frei}	$\Delta\bar{n}$	ΔY
AP3	+94%	+10.7%	+110%	+22%	+8%	+10%

nente gegenläufig moduliert werden. Hier wurden die Fälle der Kompensation mit Stickstoff (Szenario A) und mit Wasserstoff (Szenario B) präsentiert (Seidel et al., 2022). Szenario B besitzt dabei eine größere industrielle Relevanz, da im industriellen Synthesegase Inertanteile in der Regel nicht vorgesehen sind.

Erwartungsgemäß tritt eine weitere Verbesserung ein, wenn der periodische Prozess mit Rechteckfunktionen angeregt wird. Ein direkter Vergleich für beide Anregungsfunktionen in beiden Fällen ist in Tabelle 5.6 zu finden. In den beiden letzten Spalten ist die relative Steigerung von Rechteckfunktion zu harmonischen Funktionen dargestellt. Weiteres Verbesserungspotenzial liegt also nicht nur in der Wahl der angeregten Eingänge, sondern auch in der Form der Anregung. Daher wurde periodische Betrieb um ein Optimalsteuerungsproblem mit parametrisierten Eingängen umgewandelt. Die dadurch ermöglichten Steigerungen der Zielfunktionen sind beispielhaft für das Szenario B AP3 gezeigt (Tabelle 5.7). Dabei wird deutlich, dass hier noch einmal eine Steigerung der Erträge möglich ist.

Die hier präsentierten Fälle stellen nur einen Bruchteil der Möglichkeiten dar, die sich beim periodischen Betrieb der Methanolsynthese eröffnen. So können mit Druck, Temperatur und Volumenstrom noch weitere Freiheitsgrade hinzugefügt werden, welche bisher zur Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Betriebsweisen konstant gehalten wurden. So können im nichtisothermen Betrieb und im Festbettreaktor weitere sinnvolle Kombinationen von Anregungen hinzukommen. In Leipold (2022) wurde

der Fall A mit einer harmonischen Anregung bereits auf ein Modell eines isothermen Festbettreaktors angewandt und das Verbesserungspotential auch dort bestätigt. In künftigen Schritten wird der Ansatz auf den nichtisothermen Festbettreaktor erweitert und weitere Kandidaten zur Anregung ermittelt und evaluiert. Experimentelle Validierungen dieser theoretischen Ergebnisse sind im Rahmen des SPP2080 (2018) geplant.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

6.1 ZUSAMMENFASSUNG

Wie eingangs erwähnt, ist Methanol einer der wichtigsten Basischemikalien in der chemischen Industrie. Traditionell wird die Produktion in stationär betriebenen Festbettreaktoren durchgeführt. Aufgrund der jährlich produzierten Mengen von ca. 160 Millionen Tonnen Methanol, sind Ansätze zur Prozessintensifikation der Methanolsynthese von großem Interesse. Auch wenn in dieser Arbeit nicht explizit adressiert, so können die Prozesse der Methanolsynthese aus erneuerbaren Energien oder als Energiespeicher ebenfalls von optimierten, periodischen Betriebsbedingungen profitieren. Die bisher etablierten kinetischen Modelle sind allerdings ausgelegt für den stationären Betrieb der Methanolsynthese. In dynamischen Experimenten wurden asymmetrische Konzentrationsverläufe nach Umschaltexperimenten festgestellt, welche sich mit den bisherigen Modellen nicht erklären ließen (Vollbrecht, 2007). Zusammen mit dem Wissen, dass der bei der Methanolsynthese verwendete Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator sich mit den Betriebsbedingungen ändert, wurde in Kapitel 2 ein vereinfachtes kinetisches Modell abgeleitet, das in Kombination eines Modells für einen veränderlichen Katalysator in der Lage ist, die dynamischen Effekte abzubilden. Da die Forschung zur Methanolbildung selbst nach über 30 Jahren noch immer neue Erkenntnisse liefert, lässt sich das kinetische Modell, wie im Ausblick des Kapitels gezeigt wird, entsprechend anpassen.

Eine Parameteridentifikation des originalen kinetischen Modells aus Vollbrecht (2007) mit den vorhandenen Experimenten mit lokalen gradientenbasierten Ansätzen, lieferte keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Dieses Problem konnte in Kapitel 3 durch Einsatz eines deterministischen globalen Ansatzes und durch die Entwicklung eines vereinfachten Modells mit einer reduzierten Anzahl an Parametern gelöst werden.

Für zukünftige Experimente konnte gezeigt werden, dass durch die optimale Versuchsplanung dynamischer Experimente die Identifizierbarkeit der Parameter des vereinfachten Modells derart gesteigert werden können, sodass auch lokale Optimierungsansätze in akzeptablen Parameterverteilungen resultieren. Zum Abschluss von Kapitel 3 wurde dann eine adaptive Strategie zur Online-Planung der dynamischen Experimente vorgestellt. In mehreren Simulationsstudien konnte gezeigt werden, dass diese Strategie in der Lage ist, die Parameteridentifikation nochmals deutlich zu verbessern.

Das in Kapitel 3 identifizierte vereinfachte Modell bildet die Basis für die Optimierung der erzwungenen periodischen Betriebsweise im zweiten Teil der vorliegenden

Arbeit. Zunächst wurden in Kapitel 4 die verwendeten Methoden der Optimierung erläutert und in Kapitel werden die Potentiale der erzwungenen periodischen Prozessführung für verschiedene Fälle ausgewertet. Die angeregten Eingänge sind zunächst der Anteil an Kohlenmonoxid und der Gesamtvolumenstrom am Reaktorzufluss. Betrachtet werden dabei auch zwei unterschiedliche Arten der Kompensation der Anregungen, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Im ersten Fall wird das Inertgas gegenläufig zum Kohlenmonoxid angeregt und im zweiten Fall Wasserstoff. Dabei werden jeweils harmonische und sprungförmige Anregungsfunktionen untersucht. Im Rahmen von Mehrziel-Optimierungen werden jeweils die mittlere produzierte Stoffmenge Methanol und die Ausbeute bezüglich des eingesetzten Kohlenstoffs als Zielfunktionen verwendet. In allen Fällen steigt das Verbesserungspotential entlang der Ausbeute deutlich an. Im Falle einer harmonischen Anregungsfunktion können bei konstanter Ausbeute Steigerungen von bis zu 108% der produzierten Stoffmenge an Methanol erreicht werden. Die Ausbeute bezüglich des eingesetzten Kohlenstoffs kann bei konstanter Stoffmenge an Methanol um ca. 7% gesteigert werden. Bei Einsatz sprungförmiger Anregungen können äquivalent Verbesserungen von bis zu 121% für die produzierte Stoffmenge Methanol und ca. 12% für die Ausbeute erreicht werden. Abschließend wird das Optimierungsproblem erweitert, wobei auch die Form der Anregungsfunktion durch geeignete Parametrisierung optimiert wird. Die Resultate zeigen, dass mit diesem Ansatz größere Verbesserungen möglich sind als mit vorgegebener Anregung. Im ersten präsentierten Beispiel konnte die produzierte Stoffmenge an Methanol um weitere 8% gegenüber der Anregung mit einer Rechteckfunktion gesteigert werden. Im zweiten Beispiel konnte die Ausbeute gegenüber des periodischen Betriebs mit Rechteckanregung um 10% gesteigert werden.

6.2 AUSBLICK

Wie im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt wurde, kann die Forschung zur Kinetik der Methanolsynthese noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Zwar herrscht mittlerweile ein Konsens bei den Elementarreaktionsschritten der CO- und CO₂-Hydrierung. Allerdings hat die Erkenntnis, dass die reverse Wassergas-Shift Reaktion über die Bildung einer Carboxyspezies und nicht als Redoxreaktion abläuft, auch für die Methanolbildung neue Ansätze eröffnet. In zukünftigen kinetischen Untersuchungen wird der Einfluss von adsorbierten Hydroxylgruppen auf dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator auf bisher nicht betrachtete Bildungspfade für Methanol evaluiert werden.

Das zweite zentrale Thema bezüglich der Kinetik ist der dynamische Einfluss des Katalysators auf die Methanolsynthese. Mit dem erweiterten Wissen um die aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche und deren Veränderung unter dynamischen Betriebsbedingungen, kann das kinetische Modell in zukünftigen Schritten weiter verfeinert werden.

Eine weitere Fragestellung für zukünftige Arbeiten ist, welche zusätzlichen Messinfor-

mationen nötig sind um die detaillierten kinetischen Modelle vollständig zu identifizieren. Im Rahmen des SPP2080 sind dazu weitere Experimente geplant. Zur dafür nötigen Kalibrierung des kinetischen Modells, bietet sich die hier vorgestellte adaptive optimale Versuchsplanung für dynamische Experimente an. Alternativ könnte das kinetische Modell entweder vollständig oder teilweise durch hybride Modelle ersetzt werden, welche sich mit Hilfe von maschinellem Lernen parametrisieren lassen.

Die im zweiten Teil vorgestellten Methoden und Ergebnisse werden in zukünftigen Arbeiten experimentell evaluiert und dann schrittweise auf den nicht isothermen Festbettreaktor, wie er in der Industrie eingesetzt wird, erweitert. Dabei werden weitere Untersuchungen bezüglich der periodischen Anregungen von Zulauf- und Kühltemperatur von großem Interesse sein. Erste Ergebnisse dazu in Leipold (2022) sind vielversprechend.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Optimierungsmethoden lassen sich direkt auf andere Reaktionen, beispielsweise die CO₂-Methanisierung, übertragen.

Teil III

APPENDIX

MODELLIERUNG

A.1 ZUSÄTZLICHE MODELLGLEICHUNGEN ZUR BERÜCKSICHTIGUNG DER FESTEN PHASE

A.1.1 Partielle Ableitungen der Beispielreaktion $A + B \rightleftharpoons C$

Anhand eines Minimalbeispiels wird der Einfluss der Adsorptionskapazität in der festen Phase im dynamischen Betrieb gezeigt.

Tabelle A.1: Parameter der Beispielreaktion $A + B \rightleftharpoons C$

Parameter	Wert	Einheit
T	298	K
P	1×10^5	Pa
R	8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}$
V_{gas}	10.3×10^{-6}	m^3
m_{kat}	0.004	kg
q_{sat}	2	mol kg^{-1}
\dot{V}^N	3.95×10^{-6}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
T^N	273	K
P^N	1×10^5	Pa
k^+	2	s^{-1}
K_A	5	bar^{-1}
K_B	2	bar^{-1}
K_C	1	bar^{-1}
K_P	100	bar^{-1}

Benötigt werden die Langmuir-Isothermen aller Komponenten, welche in dieser Beispiel Reaktion lauten:

$$\Theta_A = K_A p_A \Theta \quad (\text{A.1})$$

$$\Theta_B = K_B p_B \Theta \quad (\text{A.2})$$

$$\Theta_C = K_C p_C \Theta \quad (\text{A.3})$$

Die partiellen Ableitungen der Langmuir Isothermen nach den jeweiligen Partialdrücken ($\partial\Theta/\partial p_i$) auf der linken Seite des Differentialgleichungssystems (Gleichung 2.26 & 2.28) lauten:

$$\frac{\partial\Theta_A}{\partial p_A} = (K_A\Theta - K_A^2 p_A) \Theta^2 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial\Theta_A}{\partial p_B} = (-K_A K_B p_A) \Theta^2 \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial\Theta_A}{\partial p_C} = (-K_A K_C p_A) \Theta^2 \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial\Theta_B}{\partial p_A} = (-K_A K_B p_B) \Theta^2 \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial\Theta_B}{\partial p_B} = (K_B\Theta - K_B^2 p_B) \Theta^2 \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial\Theta_B}{\partial p_C} = (-K_B K_C p_B) \Theta^2 \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial\Theta_C}{\partial p_A} = (-K_A K_C p_C) \Theta^2 \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial\Theta_C}{\partial p_B} = (-K_B K_C p_C) \Theta^2 \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial\Theta_C}{\partial p_C} = (K_C\Theta - K_C^2 p_C) \Theta^2 \quad (\text{A.12})$$

A.1.2 Erweiterte Modellgleichungen der Methanolsynthese

Um den Prozess der Methanolsynthese im dynamischen Betrieb zu simulieren, ist die Berücksichtigung der Adsorptionskapazität in der festen Phase zu berücksichtigen. In den Gleichungen 2.26 & 2.28 wird dies mit den partiellen Ableitungen der Langmuir-Isothermen der adsorbierten Stoffe $\frac{\partial\Theta_i}{\partial p_k}$ beschrieben. Θ_i bezeichnet die Belegung der Oberfläche mit der Komponente i . Für die dynamischen Untersuchungen wird das kinetische Modell aus Abschnitt 2.4 verwendet, in welchem angenommen wird, dass die folgenden Spezies an den jeweiligen Oberflächezentren adsorbieren:

- (i) \odot : CH_3OH , CO_2 , CO
- (ii) $*$: CH_3OH , CO_2 , H_2 , H_2O
- (iii) \otimes H_2

Dementsprechend lauten die Adsorptionsisothermen:

$$\Theta_i^{\ominus} = K_i^{\ominus} p_i \Theta^{\ominus}, \quad \text{for } i=\text{CH}_3\text{OH}, \text{CO}_2, \text{CO} \quad (\text{A.13})$$

$$\Theta_i^* = K_i^* p_i \Theta^*, \quad \text{for } i=\text{CH}_3\text{OH}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \quad (\text{A.14})$$

$$\Theta_{\text{H}} = \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \Theta^*, \quad \text{and} \quad (\text{A.15})$$

$$\Theta_{\text{H}}^{\otimes} = \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \Theta^{\otimes} \quad (\text{A.16})$$

mit den Oberflächenbelegungsgraden $\Theta^{\ominus}, \Theta^*, \Theta^{\otimes}$ nach Gleichungen (2.58)-(2.60). Aufgrund des Reaktionsmechanismus, wie in Seidel et al. (2018b) und Vollbrecht (2007) präsentiert, wird Wasserstoff bei Adsorption in seine atomare Form zerlegt und liegt daher als H vor, woraus die Wurzel in den Gleichungen A.15 & A.16 folgt. Die vollständige Oberflächenbelegung einer Spezies ergibt sich aus der Summe aller Oberflächenzentren, an denen die jeweilige Spezies adsorbieren kann. Für Methanol gilt das beispielsweise für Θ^{\ominus} und Θ^* und ergibt damit:

$$\Theta_{\text{CH}_3\text{OH}} = \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus} + \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \quad (\text{A.17})$$

Daher ist für für die vollständige partielle Ableitung die Summe über die einzelnen Oberflächenzentren nötig, wie hier für Methanol.

$$\frac{\partial \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\partial p_k} = \frac{\partial \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\ominus}}{\partial p_k} + \frac{\partial \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}{\partial p_k}, \quad \text{für alle } k \quad (\text{A.18})$$

A.2 TABELLEN WASSERGAS-SHIFT REAKTION

Tabelle A.2: Wassergas-Shift Reaktion als Redox-Reaktion nach Studt et al. (2015)

Elementarschritt	Quasi-Gleichgewicht/Geschwindigkeit
$\text{CO}_2 + * \rightleftharpoons \text{CO}_2^*$	$\Theta_{\text{CO}_2}^* = K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2} \Theta^*$ (J1)
$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}^\ominus + \ominus$	$r_{\text{J}_2} = k_{\text{J}_2}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^* - k_{\text{J}_2}^- \Theta_{\text{CO}}^\ominus \Theta^\ominus$ (RDS) (J2)
$\text{CO}^\ominus \rightleftharpoons \text{CO} + \ominus$	$\Theta_{\text{CO}}^\ominus = K_{\text{CO}}^\ominus p_{\text{CO}} \Theta^\ominus$ (J3)
$\text{H}_2 + 2\otimes \rightleftharpoons 2\text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^\otimes = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^\otimes$ (J4)
$2\text{H}\otimes + \ominus \rightleftharpoons \text{H}\otimes + \otimes$	$\Theta_{\text{H}}^\ominus = K_{\text{J}_5}^{-1} \Theta_{\text{H}}^\otimes \Theta^\ominus \Theta^\otimes$ (J5)
$\text{H}\otimes + \text{H}\otimes + \ominus \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{H}}^\ominus = K_{\text{J}_6}^{-1} \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^* \Theta^\ominus \Theta^\otimes \Theta_{\text{H}}^{\otimes-1}$ (J6)
$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + *$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^* = K_{\text{H}_2\text{O}}^* p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^*$ (J7)

Tabelle A.3: Reaktionsschritte der Wassergas-Shift-Reaktion über die Bildung einer Carboxyl Spezies nach Studt et al. (2014)

Elementarschritt	Quasi-Gleichgewicht/Geschwindigkeit
$\text{CO} + \ominus \rightleftharpoons \text{CO}^\ominus$	$\Theta_{\text{CO}_2}^* = K_{\text{CO}}^* p_{\text{CO}} \Theta^*$ (K1)
$\text{H}_2\text{O} + \otimes \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^\otimes$	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^\otimes$ (K2)
$\text{H}_2\text{O}^\otimes + \otimes \rightleftharpoons \text{OH}^\otimes + \text{H}\otimes$	$r_{\text{K}_3} = k_{\text{K}_3}^+ \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes \Theta^\otimes - k_{\text{K}_3}^- \Theta_{\text{OH}}^\otimes \Theta_{\text{H}}^\otimes$ (RDS) (K3)
$\text{CO}^* + \text{OH}^\otimes \rightleftharpoons \text{COOH}^* + \otimes$	$\Theta_{\text{OH}}^\otimes = K_{\text{K}_4}^{-1} \Theta_{\text{COOH}}^* \Theta_{\text{CO}}^{*-1} \Theta^\otimes$ (K4)
$\text{COOH}^* + \text{OH}^\otimes + \otimes \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + \text{OH}^\otimes + \text{H}\otimes$	$\Theta_{\text{COOH}}^* = K_{\text{K}_5}^{-1} \Theta_{\text{CO}_2}^* \Theta_{\text{H}}^\otimes \Theta^\otimes \Theta^\ominus$ (K5)
$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$	$\Theta_{\text{CO}_2}^* = K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2} \Theta^*$ (K6)
$2\text{H}\otimes \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\otimes$	$\Theta_{\text{H}}^\otimes = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^\otimes$ (K7)

A.3 HERLEITUNG AKTUALISIERTES KINETISCHES MODELL DER METHANOLSYNTHESE

A.3.1 Herleitung der aktualisierten CO-Hydrierung

$$\begin{aligned}
r_{\text{CO}} &= r_{\text{G4}} \\
&= k_{\text{G4}}^+ \Theta_{\text{HCO}}^- \Theta_{\text{H}}^{\otimes} - k_{\text{G4}}^- \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^- \Theta^{\otimes} \\
&= k_{\text{G4}}^+ K_{\text{G3}} \Theta_{\text{CO}}^- \Theta_{\text{H}}^{\otimes 2} \Theta^{\otimes -1} - k_{\text{G4}}^- K_{\text{G5}}^{-1} \Theta_{\text{H}_3\text{CO}} \Theta^{\otimes 2} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1} \\
&= k_{\text{G4}}^+ K_{\text{G3}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes} - k_{\text{G4}}^- K_{\text{G5}}^{-1} K_{\text{G6}}^{-1} \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^- \Theta^{\otimes 3} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -2} \\
&= k_{\text{G4}}^+ K_{\text{G3}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes} \\
&\quad - k_{\text{G4}}^- K_{\text{G5}}^{-1} K_{\text{G6}}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}} K_{\text{H}_2}^{-1} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes} \\
&= \left(k_{\text{G4}}^+ K_{\text{G3}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} - k_{\text{G4}}^- K_{\text{G5}}^{-1} K_{\text{G6}}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}} K_{\text{H}_2}^{-1} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes} \\
&= \tilde{k}_{\text{CO}}^+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \right) \Theta^{\ominus} \Theta^{\otimes} \tag{A.19}
\end{aligned}$$

Die einzelnen Gleichgewichtskonstanten sind damit nicht vollständig unabhängig, sondern gehen sowohl in die Geschwindigkeitskonstante \tilde{k}_{CO}^+ und Gleichgewichtskonstante der Reaktion $K_{\text{P,CO}}$ ein.

$$\text{mit } \tilde{k}_{\text{CO}}^+ = k_{\text{G4}}^+ K_{\text{G3}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}, \tag{A.20}$$

$$\text{und } K_{\text{P,CO}} = \frac{k_{\text{G4}}^+}{k_{\text{G4}}^-} K_{\text{G3}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{G5}} K_{\text{G6}} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{-1} \tag{A.21}$$

A.3.2 Herleitung der aktualisierten CO₂-Hydrierung

$$\begin{aligned}
r_{\text{CO}_2} &= r_{\text{I}_5} \\
&= k_{\text{I}_5}^+ \Theta_{\text{HCOOH}}^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes} - k_{\text{I}_5}^- \Theta_{\text{H}_2\text{COOH}}^* \Theta^{\otimes} \\
&= k_{\text{I}_5}^+ K_{\text{I}_4} \Theta_{\text{HCOO}}^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes 2} \Theta^{\otimes -1} - k_{\text{I}_5}^- K_{\text{I}_6}^{-1} \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^* \Theta_{\text{OH}}^{\otimes} \\
&= k_{\text{I}_5}^+ K_{\text{I}_4} K_{\text{I}_3} \Theta_{\text{CO}_2}^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes 3} \Theta^{\otimes -2} \\
&\quad - k_{\text{I}_5}^- K_{\text{I}_6}^{-1} K_{\text{I}_7}^{-1} \Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^* \Theta_{\text{OH}}^{\otimes} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -1} \Theta^{\otimes} \\
&= k_{\text{I}_5}^+ K_{\text{I}_4} K_{\text{I}_3} K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2} \Theta^* \Theta_{\text{H}}^{\otimes 3} \Theta^{\otimes -2} \\
&\quad - k_{\text{I}_5}^- K_{\text{I}_6}^{-1} K_{\text{I}_7}^{-1} K_{\text{I}_8}^{-1} \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \Theta_{\text{OH}}^{\otimes} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -2} \Theta^{\otimes 2} \\
&= k_{\text{I}_5}^+ K_{\text{I}_4} K_{\text{I}_3} K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{3/2} \Theta^* \Theta^{\otimes} \\
&\quad - k_{\text{I}_5}^- K_{\text{I}_6}^{-1} K_{\text{I}_7}^{-1} K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^* \Theta_{\text{OH}}^{\otimes} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -2} \Theta^{\otimes 2} \\
&= k_{\text{I}_5}^+ K_{\text{I}_4} K_{\text{I}_3} K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{3/2} \Theta^* \Theta^{\otimes} \\
&\quad - k_{\text{I}_5}^- K_{\text{I}_6}^{-1} K_{\text{I}_7}^{-1} K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^* \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} \Theta_{\text{H}}^{\otimes -3} \Theta^{\otimes 3} \\
&= k_{\text{I}_5}^+ K_{\text{I}_4} K_{\text{I}_3} K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{3/2} \Theta^* \Theta^{\otimes} \\
&\quad - k_{\text{I}_5}^- K_{\text{I}_6}^{-1} K_{\text{I}_7}^{-1} K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-3/2} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \Theta^* \Theta^{\otimes} \\
&= \tilde{k}_{\text{CO}_2}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{3/2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,CO}_2}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right) \Theta^* \Theta^{\otimes} \tag{A.22}
\end{aligned}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante \tilde{k}_{CO_2} und Gleichgewichtskonstante $K_{\text{P,CO}_2}$ ergeben sich analog zur CO-Hydrierung:

$$\text{mit } \tilde{k}_{\text{CO}_2}^+ = k_{\text{I}_5}^+ K_{\text{I}_4} K_{\text{I}_3} K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{3/2}, \tag{A.23}$$

$$\text{und } K_{\text{P,CO}_2} = \frac{k_{\text{I}_5}^+}{k_{\text{I}_5}^-} K_{\text{I}_4} K_{\text{I}_3} K_{\text{I}_6} K_{\text{I}_7} K_{\text{I}_8} K_{\text{I}_{10}} K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^3 K_{\text{CH}_3\text{OH}}^{*-1} K_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \tag{A.24}$$

A.3.3 Herleitung der aktualisierten reversen Wassergas-Shift Reaktion

$$\begin{aligned}
r_{\text{RWGS}} &= r_{\text{K}_4} \\
&= k_{\text{K}_4}^+ \Theta_{\text{CO}_2}^\ominus \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes - k_{\text{K}_4}^- \Theta_{\text{COOH}}^\ominus \Theta_{\text{OH}}^\otimes \\
&= k_{\text{K}_4}^+ K_{\text{CO}_2}^\ominus K_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^\ominus \Theta^\otimes - k_{\text{K}_4}^- K_{\text{K}_5}^{-1} \Theta_{\text{CO}}^\ominus \Theta_{\text{OH}}^\otimes \Theta^{\otimes-1} \\
&= k_{\text{K}_4}^+ K_{\text{CO}_2}^\ominus K_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^\ominus \Theta^\otimes - k_{\text{K}_4}^- K_{\text{I}_{10}}^{-2} K_{\text{K}_5}^{-1} \Theta_{\text{CO}}^\ominus \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes \Theta_{\text{H}}^\otimes \Theta^{\otimes-2} \\
&= k_{\text{K}_4}^+ K_{\text{CO}_2}^\ominus K_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^\ominus \Theta^\otimes - k_{\text{K}_4}^- K_{\text{I}_{10}}^{-2} K_{\text{K}_5}^{-1} K_{\text{CO}}^\ominus K_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_{\text{H}_2}^{-1} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}} \Theta^\ominus \Theta^\otimes \\
&= \tilde{k}_{\text{RWGS}}^+ p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{P,RWGS}}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \Theta^\ominus \Theta^\otimes \tag{A.25}
\end{aligned}$$

$$\text{mit } \tilde{k}_{\text{RWGS}}^+ = k_{\text{K}_4}^+ K_{\text{CO}_2}^\ominus K_{\text{H}_2\text{O}}^\otimes, \tag{A.26}$$

$$\text{und } K_{\text{P,RWGS}} = \frac{k_{\text{K}_4}^+}{k_{\text{K}_4}^-} K_{\text{K}_5}^2 K_{\text{I}_{10}}^2 K_{\text{CO}_2}^\ominus K_{\text{H}_2} K_{\text{CO}}^{\ominus-1} K_{\text{H}_2\text{O}}^{-2} \tag{A.27}$$

A.3.4 Bilanzierung der aktualisierten Oberflächenbelegungsgrade

METALLISCHES KUPFER Die Bilanz mit allen berücksichtigten Oberflächenspezies lautet:

$$\Theta^\ominus + \Theta_{\text{CO}}^\ominus + \Theta_{\text{HCO}}^\ominus + \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^\ominus + \Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^\ominus + \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ominus + \Theta_{\text{COOH}}^\ominus = 1 \tag{A.28}$$

Einsetzen aller Oberflächenspezies aus den Tabellen 2.10 und 2.12:

$$\begin{aligned}
&\Theta^\ominus + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \Theta^\ominus + K_{\text{G}_3} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{CO}}^{1/2} p_{\text{H}_2} \Theta^\ominus \\
&\quad + K_{\text{G}_5}^{-1} K_{\text{G}_6}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} \Theta^\ominus \\
&+ K_{\text{G}_6}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}} K_{\text{H}_2}^{-1/2} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \Theta^\ominus + K_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^\ominus \\
&\quad + K_{\text{K}_3} K_{\text{K}_5}^{-1} K_{\text{CO}}^\ominus K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-1/2} \Theta^\ominus = 1 \tag{A.29}
\end{aligned}$$

umgeformt nach dem Anteil der freien Oberfläche ergibt sich:

$$\Theta^{\ominus} = \left(\underbrace{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}_{\tilde{\beta}_{10}} + \underbrace{K_{\text{G3}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^{1/2}}_{\tilde{\beta}_{11}} + \underbrace{K_{\text{G5}}^{-1} K_{\text{G6}}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\tilde{\beta}_{12}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} \right. \\ \left. + \underbrace{K_{\text{G6}}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}} K_{\text{H}_2}^{-1/2}}_{\tilde{\beta}_{13}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\tilde{\beta}_{14}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} + \right. \\ \left. + \underbrace{K_{\text{I10}}^{-1} K_{\text{K5}}^{-1} K_{\text{CO}}^{\ominus} K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2}}_{\tilde{\beta}_{15}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-1/2} \right)^{-1} \quad (\text{A.30})$$

HETEROLYTISCHES ZENTRUM FÜR WASSERSTOFF Die Bilanz für dieses Zentrum beinhaltet Wasserstoff, Wasser und die Hydroxylgruppe:

$$\Theta^{\otimes} + \Theta_{\text{H}}^{\otimes} + \Theta_{\text{OH}}^{\otimes} + \Theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\otimes} = 1 \quad (\text{A.31})$$

Durch Einsetzen aller vorkommenden Oberflächenspezies aus den Tabellen 2.10, 2.11 und 2.12 und der anschließenden Umformung, kann der Anteil der freien Oberfläche dieses Zentrums bestimmt werden:

$$\Theta^{\otimes} + K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^{\otimes} + K_{\text{I10}}^{-1} \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}} \Theta^{\otimes} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^{\otimes} = 1 \quad (\text{A.32})$$

$$\Theta^{\otimes} = \left(1 + \underbrace{K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}_{\tilde{\beta}_7} + \underbrace{K_{\text{I10}}^{-1} \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}}_{\tilde{\beta}_8} + \underbrace{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}_{\tilde{\beta}_9} \right)^{-1} \quad (\text{A.33})$$

CU/ZN KONTAKTFLÄCHE Die Bilanz mit allen berücksichtigten Oberflächenspezies lautet:

$$\Theta^* + \Theta_{\text{CO}_2}^* + \Theta_{\text{HCOO}}^* + \Theta_{\text{HCOOH}}^* + \Theta_{\text{H}_2\text{COOH}}^* + \Theta_{\text{H}_2\text{CO}}^* + \Theta_{\text{H}_3\text{CO}}^* \\ + \Theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^* + \Theta_{\text{COOH}}^* = 1 \quad (\text{A.34})$$

Durch Einsetzen aller Oberflächenspezies aus den Tabellen 2.11 und 2.12 und anschließendem Umformen, kann der Anteil der freien Oberfläche dieses Zentrums bestimmt werden:

$$\begin{aligned}
\Theta^* &+ K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2} \Theta^* + K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \Theta^* \\
&+ K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} \Theta^* \\
&+ K_{\text{I}_6}^{-1} K_{\text{I}_7}^{-1} K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-3/2} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \Theta^* \\
&+ K_{\text{I}_7}^{-1} K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} \Theta^* \\
&+ K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1/2} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \Theta^* \\
&+ K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}} \Theta^* \\
&+ K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{K}_5}^{-1} K_{\text{CO}}^* K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-1/2} \Theta^* \\
&= 1
\end{aligned} \tag{A.35}$$

$$\begin{aligned}
\Theta^* &= \left(1 + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^* p_{\text{CO}_2}}_{\beta_{16}} + \underbrace{K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}_{\beta_{17}} \right. \\
&+ \underbrace{K_{\text{CO}_2}^* K_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}_{\beta_{18}} \\
&+ \underbrace{K_{\text{I}_6}^{-1} K_{\text{I}_7}^{-1} K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-3/2} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* K_{\text{H}_2\text{O}}}_{\beta_{19}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \\
&+ \underbrace{K_{\text{I}_7}^{-1} K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}_{\beta_{20}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} + \underbrace{K_{\text{I}_8}^{-1} K_{\text{H}_2}^{-1/2} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}_{\beta_{21}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \\
&\left. + \underbrace{K_{\text{CH}_3\text{OH}}^* p_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\beta_{22}} + \underbrace{K_{\text{I}_{10}}^{-1} K_{\text{K}_5}^{-1} K_{\text{CO}}^* K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2}^{-1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-1/2}}_{\beta_{23}} \right)^{-1}
\end{aligned} \tag{A.36}$$

A.4 ALTERNATIVER ANSATZ ZUR BESCHREIBUNG DER KATALYSATORDYNAMIK

Tabelle A.4: Parameter zur Berechnung des Anteils der Cu/Zn Zentren ϕ der Löslichkeit des Zinks in Kupfer X_{Zn} nach Kuld et al. (2016) und Oliveira Campos et al. (2021a,b)

Parameter	Wert	Einheit
ΔS_{seg}^0	7.1	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
ΔH_{seg}^0	27.01×10^3	J mol^{-1}
$\bar{\gamma}_{\text{ZnO}}$	0.74	J m^{-2}
$\bar{\gamma}_{\text{Cu}}$	1.95	J m^{-2}
M_{ZnO}	0.081 38	kg mol^{-1}
M_{Cu}	0.0635	kg mol^{-1}
d_{ZnO}	87×10^{-10}	m
d_{Cu}	88×10^{-10}	m
ρ_{ZnO}	5600	kg m^{-3}
ρ_{Cu}	8842	kg m^{-3}
γ_{Zn}	0.74	-

In der Arbeit von Kuld et al. (2016) wurde eine weitere Methode vorgestellt, um den Anteil von Zink auf dem Katalysator zu bestimmen, was äquivalent zu der Verfügbarkeit der Cu/Zn Kontaktfläche ist. Mittels *Density Functional Theory* (DFT) wurde die energetische Triebkraft des Zinks, auf Kupfer zu migrieren, berechnet. Dadurch lässt sich die Bedeckung mit Zink für verschiedene Drücke und Temperaturen abschätzen. Nach Kuld et al. (2016) lässt sich der Anteil von Zn in der Kupfer/Zink Legierung (X_{Zn}) mit der folgenden Gleichung beschreiben:

$$\ln(X_{Zn}) = -\frac{\Delta G_{\text{Zn,red}}^0(T)}{RT} - \ln(\gamma_{Zn}) + \ln\left(\frac{a_{\text{CO}}}{a_{\text{CO}_2}}\right) + 4\frac{\bar{\gamma}_{\text{ZnO}}M_{\text{ZnO}}}{d_{\text{ZnO}}\rho_{\text{ZnO}}RT} - 4\frac{\bar{\gamma}_{\text{Cu}}M_{\text{Cu}}}{d_{\text{Cu}}\rho_{\text{Cu}}RT}. \quad (\text{A.37})$$

Dabei beschreibt

$$\gamma_{Zn} = -0.736 - 2977/T \quad (\text{A.38})$$

den Aktivitätskoeffizienten für metallisches Zn. $\Delta G_{\text{Zn,red}}^0$ ist die Änderung der freien Gibbs-Energie der Reduktion von Zn durch CO bei einem Druck von 1 bar bei einer Temperatur T. Die Parameter $\bar{\gamma}_{\text{ZnO}}$ und $\bar{\gamma}_{\text{Cu}}$ beschreiben die Oberflächenenergie von

Zinkoxid und Kupfer. Die Werte dieser und weiter Parameter sind in Tabelle A.4 zusammengefasst.

$$\Delta G_{\text{Zn red.}}^0 = R \cdot [8411.4 - 8.3237T + 1.9335 \times 10^{-4}T^2 - 2.2728 \times 10^{-7}T^3 - 4.3047 \times 10^{-10}T^4 + 1.6777 \times 10^{-13}T^5 + 0.9824T \ln T] \quad (\text{A.39})$$

Das Reduktionspotential wird in Gleichung A.37 durch das Verhältnis von CO und CO₂ beschrieben. Der Einfluss von Wasserstoff und Wasser auf das Reduktionspotential wird vernachlässigt. Eine Berücksichtigung von Wasserstoff und Wasser führt zu deutlich höheren Reduktionspotentialen, als in Kuld et al. (2016) berücksichtigt (Oliveira Campos et al., 2021b). Daher wird Gleichung A.37 um ein effektives Reduktionspotential erweitert:

$$\left(\frac{a_{\text{CO}}}{a_{\text{CO}_2}} \right)_{\text{eff.}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{K_{\text{WGS}}(T)}. \quad (\text{A.40})$$

Zusätzlich wird die Aktivität von ZnO mit der folgenden Approximation berücksichtigt:

$$a_{\text{ZnO}} = 1 - \alpha X_{\text{Zn}} \quad (\text{A.41})$$

Daraus folgt die erweiterte Gleichung zur Bestimmung des Anteils von Zn in Cu mit

$$\ln(X_{\text{Zn}}) = -\frac{\Delta G_{\text{Zn red.}}^0(T)}{RT} - \ln(\gamma_{\text{Zn}}) + \ln\left(\frac{a_{\text{CO}}}{a_{\text{CO}_2}}\right)_{\text{eff.}} + 4 \frac{\bar{y}_{\text{ZnO}} M_{\text{ZnO}}}{d_{\text{ZnO}} \rho_{\text{ZnO}} RT} - 4 \frac{\bar{y}_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}}}{d_{\text{Cu}} \rho_{\text{Cu}} RT} + \ln(a_{\text{ZnO}}), \quad (\text{A.42})$$

welche nach X_{Zn} aufgelöst werden kann:

$$X_{\text{Zn}} = \left\{ \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}} \cdot K_{\text{RWGS}}(T) \cdot \gamma_{\text{Zn}} \cdot \exp\left[\frac{1}{RT} \left(\Delta G_{\text{Zn red.}}^0(T) - 4 \frac{\bar{y}_{\text{ZnO}} M_{\text{ZnO}}}{d_{\text{ZnO}} \rho_{\text{ZnO}}} + 4 \frac{\bar{y}_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}}}{d_{\text{Cu}} \rho_{\text{Cu}}} \right) + \alpha \right] \right\}^{-1} \quad (\text{A.43})$$

Um die Segregation von Zink aus dem Kupfer auf der Oberfläche des Katalysators zu beschreiben, wurde von Kuld et al. (2016) mittels DFT Rechnungen die Änderung der Enthalpie einer Cu (211) Facette in Abhängigkeit von der Bedeckung mit einem Zn Monolayer (ϕ_{Zn}) ermittelt. Die folgende Gleichung approximiert die Änderung der Enthalpie als Funktion von ϕ_{Zn} :

$$\Delta H_{\text{seg}}^0 = -27.01 (1 - \phi_{\text{Zn}}) \quad (\text{A.44})$$

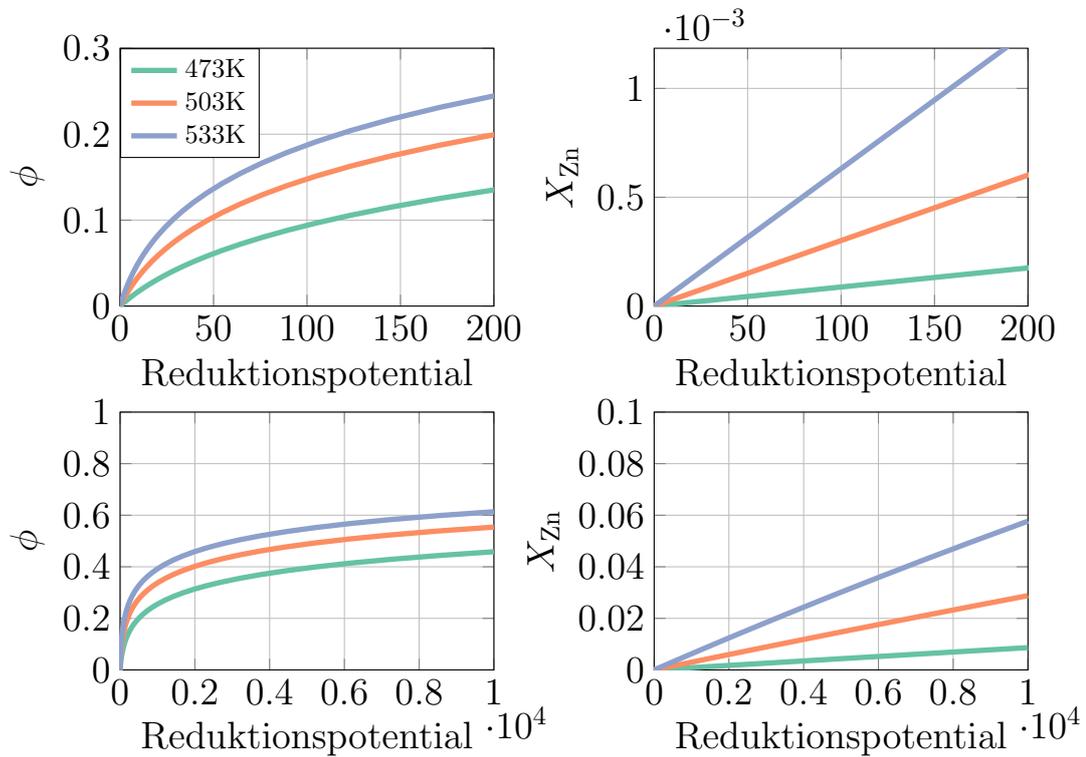


Abbildung A.1: Anteil der Cu/Zn Zentren ϕ und der Löslichkeit des Zinks in Kupfer (X_{Zn}) in Abhängigkeit von dem Reduktionspotential der Gasumgebung und der Temperatur.

Zusätzlich muss für den Segregationsprozess noch die Änderung der Entropie berücksichtigt werden (Kuld et al., 2016). Damit lässt sich unter der Annahme, dass die Segregation von Zink auf der Katalysatoroberfläche im Gleichgewicht stattfindet, folgende Gleichung aufstellen:

$$K_{\text{seg}} = \frac{\phi_{Zn} (1 - X_{Zn})}{X_{Zn} (1 - \phi_{Zn})} = \exp \left[\frac{- \left(\Delta H_{\text{seg}}^0 - T \Delta S_{\text{seg}}^0 \right)}{RT} \right] \quad (\text{A.45})$$

Die Gleichungen A.45, A.44 und A.43 lassen sich damit als Gleichungssystem lösen, um ϕ_{Zn} für beliebige endliche Reduktionspotentiale zu bestimmen. Der Parameter α beschreibt eine obere Schranke der Löslichkeit und damit auch der Oberflächenbedeckung des Katalysators mit Zn. Ein Wert von 1.5 korrespondiert mit einem maximalen ϕ_{Zn} von 0.9 (Oliveira Campos et al., 2021a,b). Auch hier ist entscheidend, wieviel metallisches katalytisch aktives Kupfer bei der maximalen Reduktion des Katalysators bleibt. In Abbildung A.1 ist die Entwicklung von ϕ_{Zn} in Abhängigkeit des Reduktionspotentials durch die Gasumgebung dargestellt. Deutlich wird, dass ϕ_{Zn} auch für

sehr hohe Reduktionspotentiale deutlich vom möglichen Maximum $\phi_{Zn} = 0.9$ entfernt bleibt. Theoretisch kann ein Wert von $\phi_{Zn} = 0$ erreicht werden, aber unter der Beachtung von Gleichung A.40 würde sich für einen reinen $CO_2/H_2/N_2$ Zufluss von 13.25/71.46/15.29% eine stationäre Zusammensetzung von $CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_3OH = 1.43/19.94/68.44/2.52/1\%$ einstellen. Das entspricht nach Gleichung A.40 einem Reduktionspotential von ≈ 300 und damit einem $\phi > 0.15$ für alle Temperaturen.

Zur Erweiterung dieses Modells auf den nicht stationären Fall, lässt sich die Gleichung A.45 erweitern:

$$K_{seg} = \frac{k_{dyn}^+}{k_{dyn}^-} \tag{A.46}$$

Damit lässt sich ein Ausdruck zur dynamischen Änderung von ϕ ableiten:

$$\frac{d\phi}{dt} = k_{dyn}^+ X_{Zn}(1 - \phi) - k_{dyn}^- (1 - X_{Zn})\phi \tag{A.47}$$

$$= k_{dyn}^+ \left(X_{Zn}(1 - \phi) - \frac{1}{K_{seg}(\phi, T)}(1 - X_{Zn})\phi \right) \tag{A.48}$$

Die Hinreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{dyn}^+ lässt sich aus dynamischen Experimenten bestimmen.

PARAMETERSCHÄTZUNG

B.1 STATIONÄRE EXPERIMENTE NACH VOLLBRECHT(2007)

Tabelle B.1: Experimentelle stationäre Daten zur Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese, entnommen aus Vollbrecht (2007)

Nr.	Bedingungen				Feed-Molanteile				Austrittsmolanteile						Volumen-	
	$t_e - t_0$ d	T °C	P bar	\dot{V}_{in} $\frac{m^3}{min}$	y_{i0}				y_i						-kontraktion	
					CO %	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CH ₃ OH %	H ₂ O %	N ₂ -	CH ₃ OH -
1	3.899	230	30	240	0	13.25	71.46	15.29	1.43	10.94	68.44	15.67	0.99	2.52	0.976	0.98
2	3.949	240	30	240	0	13.25	71.46	15.29	1.71	10.53	68.01	15.76	1.1	2.9	0.97	0.978
3	3.985	250	30	240	0	13.25	71.46	15.29	2.01	10.31	67.84	15.69	1.08	3.07	0.975	0.979
4	4.281	260	30	240	0	13.25	71.46	15.29	2.33	10.19	67.46	15.73	0.95	3.34	0.972	0.981
5	4.067	230	40	240	0	13.25	71.46	15.29	1.36	10.75	67.89	15.87	1.34	2.79	0.964	0.974
6	4.115	240	40	240	0	13.25	71.46	15.29	1.58	10.42	67.36	15.85	1.56	3.22	0.964	0.97
7	4.16	250	40	240	0	13.25	71.46	15.29	1.82	10.18	66.89	15.99	1.62	3.49	0.956	0.969
8	4.232	260	40	240	0	13.25	71.46	15.29	2.11	10.04	66.81	15.9	1.49	3.65	0.962	0.971
9	4.451	230	50	240	0	13.25	71.47	15.28	1.31	10.73	67.53	15.9	1.66	2.87	0.961	0.968
10	4.38	240	50	240	0	13.25	71.47	15.28	1.46	10.35	66.9	16.05	2.02	3.22	0.953	0.961
11	3.33	250	50	240	0	13.25	71.47	15.28	1.66	10.05	66.51	16	2.16	3.62	0.955	0.959
12	5.13	250	50	240	0	13.25	71.47	15.28	1.66	10.06	65.91	15.89	2.17	4.3	0.962	0.958
13	4.32	260	50	240	0	13.25	71.47	15.28	1.91	9.91	66.19	16.08	2.09	3.83	0.951	0.96
14	4.87	230	60	240	0	13.25	71.47	15.28	1.25	10.61	67.07	15.86	2.02	3.19	0.963	0.961
15	4.94	240	60	240	0	13.25	71.47	15.28	1.36	10.22	66.32	16.16	2.43	3.51	0.946	0.954
16	5.02	250	60	240	0	13.25	71.47	15.28	1.53	10.03	66.01	16.26	2.6	3.57	0.94	0.951
17	5.07	260	60	240	0	13.25	71.47	15.28	1.73	9.74	65.7	16.15	2.61	4.07	0.946	0.95
18	7.28	230	30	246	0	7.76	76.69	15.55	1.01	5.86	74.12	16.06	0.95	2	0.968	0.981
19	7.22	240	30	246	0	7.76	76.69	15.55	1.2	5.64	73.87	16.06	1.04	2.18	0.968	0.98
20	7.17	250	30	246	0	7.76	76.69	15.55	1.41	5.48	73.64	16.07	0.99	2.4	0.967	0.981
21	7.112	260	30	246	0	7.76	76.69	15.55	1.66	5.39	73.82	15.79	0.85	2.5	0.985	0.983
22	7.421	230	40	246	0	7.76	76.69	15.55	0.94	5.68	73.75	16.17	1.25	2.21	0.962	0.976
23	7.867	240	40	246	0	7.76	76.69	15.55	1.08	5.48	73.25	16.2	1.43	2.56	0.96	0.972
24	7.906	250	40	246	0	7.76	76.69	15.55	1.25	5.32	73.09	16.18	1.45	2.72	0.961	0.972
25	8.232	230	50	246	0	7.78	76.56	15.67	0.87	5.55	73.29	16.21	1.58	2.49	0.966	0.969
26	8.131	240	50	246	0	7.78	76.56	15.67	0.96	5.26	72.88	16.27	1.84	2.8	0.963	0.965
27	8.093	250	50	246	0	7.78	76.56	15.67	1.09	5.07	72.63	16.32	1.9	2.99	0.96	0.963
28	7.979	260	50	246	0	7.78	76.56	15.67	1.29	4.99	72.73	16.15	1.78	3.06	0.97	0.966
29	8.199	230	60	246	0	7.78	76.56	15.67	0.8	5.38	72.98	16.18	1.89	2.78	0.968	0.964
30	8.165	240	60	246	0	7.78	76.56	15.67	0.86	5.06	72.47	16.29	2.23	3.09	0.962	0.957
31	8.05	250	60	246	0	7.78	76.56	15.67	0.96	4.85	72.26	16.33	2.34	3.25	0.959	0.955
32	8.012	260	60	246	0	7.78	76.56	15.67	1.13	4.79	72.2	16.28	2.25	3.36	0.962	0.957
33	0.31	230	30	237	8.22	5.69	69.61	16.47	5.42	5.46	66.43	17.77	4.14	0.79	0.927	0.924
34	1.558	230	30	237	8.26	5.78	69.37	16.59	5.53	5.56	66.32	17.84	4.02	0.73	0.93	0.926
35	0.174	240	30	237	8.22	5.69	69.61	16.47	5.6	5.44	67.08	17.15	3.92	0.81	0.96	0.927

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle B.1: Experimentelle stationäre Daten zur Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese, entnommen aus Vollbrecht (2007)

Nr.	Bedingungen				Feed-Molanteile				Austrittsmolanteile					Volumen-		
	$t_e - t_0$ d	T °C	P bar	\dot{V}_{in}^N $\frac{ml}{min}$	$y_{i,0}$				y_i					N ₂	CH ₃ OH	
					CO %	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CH ₃ OH %	H ₂ O %	-	CH ₃ OH -
36	0.261	250	30	237	8.22	5.69	69.61	16.47	6	5.36	66.97	17.5	3.38	0.79	0.941	0.937
37	0.885	230	40	237	8.22	5.69	69.61	16.47	4.44	5.45	65.24	18.32	5.58	0.97	0.899	0.9
38	0.943	240	40	237	8.22	5.69	69.61	16.47	4.58	5.51	65.2	18.29	5.43	0.99	0.901	0.902
39	0.993	250	40	237	8.22	5.69	69.61	16.47	5.02	5.46	65.44	18.21	4.88	0.99	0.905	0.911
40	1.062	230	50	237	8.32	5.8	69.37	16.51	3.65	5.44	64.18	18.68	6.86	1.2	0.884	0.879
41	1.108	240	50	237	8.32	5.8	69.37	16.51	3.74	5.43	64.18	18.7	6.75	1.2	0.883	0.881
42	1.153	250	50	237	8.32	5.8	69.37	16.51	4.14	5.45	64.45	18.52	6.24	1.2	0.891	0.889
43	1.344	230	60	237	8.32	5.8	69.37	16.51	3.07	5.46	63.32	19.04	7.8	1.3	0.867	0.865
44	1.286	240	60	237	8.32	5.8	69.37	16.51	3.1	5.41	63.13	19.1	7.83	1.43	0.864	0.865
45	1.199	250	60	237	8.32	5.8	69.37	16.51	3.43	5.38	63.53	18.85	7.4	1.42	0.876	0.871
46	24.966	260	30	240	11.59	3.16	69.48	15.77	8.97	3.18	67.1	17.04	3.47	0.23	0.926	0.935
47	25.113	250	30	240	11.59	3.16	69.48	15.77	8.52	3.17	66.72	17.21	4.11	0.26	0.917	0.924
48	25.252	240	30	240	11.59	3.16	69.48	15.77	8.23	3.18	66.46	17.34	4.53	0.26	0.909	0.917
49	25.406	230	30	240	11.59	3.16	69.48	15.77	8.2	3.19	66.44	17.35	4.57	0.26	0.909	0.916
50	25.59	240	30	240	11.59	3.16	69.48	15.77	8.23	3.19	66.46	17.33	4.52	0.26	0.91	0.917
51	25.73	250	30	240	11.59	3.16	69.48	15.77	8.54	3.2	66.62	17.24	4.11	0.28	0.915	0.924
52	25.883	260	30	240	11.59	3.16	69.48	15.77	9.03	3.2	66.94	17.11	3.5	0.23	0.922	0.935
53	24.359	230	40	240	11.59	3.16	69.48	15.77	7.2	3.23	65.15	17.86	6.23	0.33	0.883	0.889
54	24.527	240	40	240	11.59	3.16	69.48	15.77	7.09	3.25	65.16	17.89	6.3	0.32	0.882	0.888
55	24.666	250	40	240	11.59	3.16	69.48	15.77	7.32	3.24	65.46	17.78	5.87	0.32	0.887	0.895
56	24.826	260	40	240	11.59	3.16	69.48	15.77	7.78	3.23	65.97	17.56	5.16	0.31	0.898	0.906
57	23.885	260	50	240	11.59	3.16	69.48	15.77	6.71	3.23	64.75	18.19	6.75	0.37	0.867	0.881
58	24.017	250	50	240	11.59	3.16	69.48	15.77	6.25	3.27	64.2	18.34	7.56	0.38	0.86	0.869
59	24.157	240	50	240	11.59	3.16	69.48	15.77	6.01	3.25	63.94	18.46	7.95	0.39	0.854	0.863
60	24.31	230	50	240	11.59	3.16	69.48	15.77	6.16	3.24	64.07	18.39	7.76	0.39	0.857	0.866
61	23.299	230	60	240	11.59	3.16	69.48	15.77	5.16	3.22	63.2	18.78	9.19	0.45	0.84	0.845
62	23.446	240	60	240	11.59	3.16	69.48	15.77	5.04	3.23	63.07	18.84	9.36	0.47	0.837	0.842
63	23.585	250	60	240	11.59	3.16	69.48	15.77	5.27	3.26	63.3	18.73	8.98	0.46	0.842	0.848
64	23.697	258	60	240	11.59	3.16	69.48	15.77	5.66	3.27	63.74	18.48	8.4	0.45	0.853	0.856
65	5.898	230	30	240	20.82	2.56	60.59	16.03	17.54	2.79	55.44	18.15	5.88	0.2	0.883	0.895
66	5.539	240	30	240	20.82	2.56	60.59	16.03	17.45	2.85	55.72	18.09	5.72	0.16	0.886	0.897
67	6.111	260	30	240	20.82	2.56	60.59	16.03	17.94	2.89	56.87	17.66	4.48	0.16	0.908	0.918
68	5.945	230	40	240	20.82	2.56	60.59	16.03	16.19	2.94	53.49	18.88	8.22	0.27	0.849	0.859
69	5.988	240	40	240	20.82	2.56	60.59	16.03	16.06	3	53.45	18.93	8.35	0.21	0.847	0.857
70	6.031	250	40	240	20.82	2.56	60.59	16.03	16.2	3.02	54.03	18.76	7.77	0.21	0.854	0.866
71	6.067	260	40	240	20.82	2.56	60.59	16.03	16.61	3.07	54.91	18.4	6.8	0.2	0.871	0.88
72	6.261	230	50	240	20.82	2.56	60.59	16.03	14.84	3.06	52.05	19.4	10.45	0.21	0.826	0.827
73	6.215	240	50	240	20.82	2.56	60.59	16.03	14.61	3.1	51.75	19.55	10.75	0.24	0.82	0.823
74	6.179	250	50	240	20.82	2.56	60.59	16.03	14.78	3.19	52.11	19.43	10.25	0.24	0.825	0.83
75	6.144	250	50	240	20.82	2.56	60.59	16.03	14.78	3.19	52.11	19.43	10.25	0.24	0.825	0.83
76	6.317	230	60	240	20.82	2.56	60.59	16.03	13.64	3.15	50.32	20.11	12.55	0.23	0.797	0.799
77	6.374	240	60	240	20.82	2.56	60.59	16.03	13.28	3.22	49.98	20.25	13.01	0.26	0.791	0.794
78	6.429	250	60	240	20.82	2.56	60.59	16.03	13.35	3.26	50.8	20.07	12.3	0.22	0.799	0.803
79	6.903	260	60	240	20.82	2.56	60.59	16.03	13.77	3.31	51.78	19.69	11.23	0.23	0.814	0.817
80	16.108	230	30	244	20.19	0	64.24	15.57	19.83	0.0067	63.89	15.79	0.47	0.01	0.986	0.991
81	16.297	240	30	244	20.19	0	64.24	15.57	19.6	0.0166	63.68	15.91	0.79	0	0.979	0.984
82	16.436	250	30	244	20.19	0	64.24	15.57	19.27	0.0374	63.32	16.09	1.28	0	0.968	0.975

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle B.1: Experimentelle stationäre Daten zur Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese, entnommen aus Vollbrecht (2007)

Nr.	Bedingungen				Feed-Molanteile				Austrittsmolanteile					Volumen-		
	$t_e - t_0$ d	T °C	P bar	\dot{V}_{in}^N $\frac{ml^N}{min}$	$y_{i,0}$				y_i					N ₂	CH ₃ OH	
					CO %	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CH ₃ OH %	H ₂ O %	-	CH ₃ OH -
83	16.608	260	30	244	20.19	0	64.24	15.57	18.87	0.0809	62.91	16.27	1.87	0.01	0.957	0.964
84	15.808	230	40	244	20.19	0	64.24	15.57	19.75	0.0067	63.86	15.76	0.62	0	0.988	0.988
85	15.341	240	40	244	20.19	0	64.24	15.57	19.5	0.0169	63.51	15.94	1.03	0	0.977	0.98
86	15.145	250	40	244	20.19	0	64.24	15.57	19.08	0.038	63.01	16.18	1.7	0	0.963	0.967
87	14.95	260	40	244	20.19	0	64.24	15.57	18.57	0.0759	62.33	16.49	2.53	0	0.944	0.952
88	12.93	260	50	244	20.19	0	64.24	15.57	18.28	0.08	61.59	16.7	3.32	0.04	0.933	0.938
89	12.993	250	50	244	20.19	0	64.24	15.57	18.96	0.0374	62.33	16.45	2.21	0.01	0.947	0.958
90	13.063	240	50	244	20.19	0	64.24	15.57	19.49	0.0161	63.05	16.09	1.35	0	0.968	0.974
91	13.147	230	50	244	20.19	0	64.24	15.57	19.8	0.0068	63.39	15.99	0.8	0.01	0.974	0.984
92	13.307	240	50	244	20.19	0	64.24	15.57	19.47	0.0163	63.05	16.13	1.33	0	0.966	0.974
93	13.44	250	50	244	20.19	0	64.24	15.57	18.97	0.0358	62.47	16.37	2.14	0.01	0.951	0.959
94	13.6	260	50	244	20.19	0	64.24	15.57	18.33	0.0752	61.67	16.7	3.2	0.03	0.932	0.94
95	13.844	260	60	244	20.19	0	64.24	15.57	18.06	0.073	61.33	16.7	3.79	0.04	0.933	0.93
96	14.018	250	60	244	20.19	0	64.24	15.57	18.85	0.0336	62.29	16.35	2.47	0.01	0.953	0.953
97	14.151	240	60	244	20.19	0	64.24	15.57	19.42	0.0147	62.98	16.08	1.5	0	0.968	0.971
98	14.339	230	60	244	20.19	0	64.24	15.57	19.73	0.0066	63.5	15.85	0.9	0	0.982	0.982
99	14.563	240	60	244	20.19	0	64.24	15.57	19.34	0.015	63.09	16.08	1.48	0	0.969	0.971
100	14.702	250	60	244	20.19	0	64.24	15.57	18.78	0.0326	62.41	16.35	2.4	0.03	0.953	0.954
101	14.881	260	60	244	20.19	0	64.24	15.57	18.04	0.0694	61.47	16.74	3.65	0.03	0.93	0.932
102	19.542	230	30	240	16.43	0	67.78	15.79	16	0.005	67.81	15.8	0.39	0	0.999	0.992
103	19.703	240	30	240	16.43	0	67.78	15.79	15.79	0.0113	67.56	15.99	0.65	0	0.987	0.987
104	19.964	260	30	240	16.43	0	67.78	15.79	15.18	0.0542	66.92	16.29	1.5	0.06	0.969	0.971
105	20.117	250	30	240	16.43	0	67.78	15.79	15.54	0.0252	67.29	16.1	1.04	0	0.981	0.98
106	20.257	240	30	240	16.43	0	67.78	15.79	15.89	0.0113	67.55	15.9	0.64	0	0.993	0.987
107	20.41	230	30	240	16.43	0	67.78	15.79	16.08	0.005	67.61	15.91	0.39	0	0.992	0.992
108	19.04	260	40	240	16.43	0	67.78	15.79	14.88	0.0502	66.31	16.75	2	0.01	0.942	0.962
109	19.192	250	40	240	16.43	0	67.78	15.79	15.36	0.0241	67.02	16.21	1.36	0.02	0.974	0.973
110	19.332	240	40	240	16.43	0	67.78	15.79	15.72	0.0108	67.36	16.08	0.84	0	0.982	0.983
111	19.485	230	40	240	16.43	0	67.78	15.79	15.94	0.005	67.59	15.95	0.51	0	0.989	0.99
112	17.458	260	50	240	16.43	0	67.78	15.79	14.4	0.0536	66.19	16.63	2.7	0.03	0.949	0.949
113	17.625	250	50	240	16.43	0	67.78	15.79	15.07	0.0235	66.92	16.24	1.74	0	0.972	0.966
114	17.765	240	50	240	16.43	0	67.78	15.79	15.53	0.0106	67.34	16.05	1.07	0	0.984	0.979
115	17.925	230	50	240	16.43	0	67.78	15.79	15.85	0.0049	67.54	15.93	0.66	0.01	0.991	0.987
116	18.008	230	60	240	16.43	0	67.78	15.79	15.81	0.0049	67.49	15.9	0.77	0.02	0.993	0.985
117	18.217	240	60	240	16.43	0	67.78	15.79	15.53	0.0105	67.17	16.06	1.22	0.01	0.983	0.976
118	18.357	250	60	240	16.43	0	67.78	15.79	15.01	0.0225	66.61	16.36	1.97	0.02	0.965	0.962
119	18.531	260	60	240	16.43	0	67.78	15.79	14.31	0.0465	65.97	16.67	2.99	0.02	0.947	0.944
120	11.051	230	30	238	11.35	0	72.91	15.74	11.07	0.004	72.55	15.98	0.4	0	0.985	0.992
121	11.094	240	30	238	11.35	0	72.91	15.74	10.86	0.0085	72.45	16.04	0.64	0	0.981	0.987
122	11.974	250	30	238	11.35	0	72.91	15.74	10.55	0.0178	72.39	16.06	0.99	0	0.98	0.981
123	12.008	260	30	238	11.35	0	72.91	15.74	10.19	0.0385	72.14	16.2	1.41	0.02	0.972	0.972
124	11.003	230	40	238	11.35	0	72.91	15.74	10.98	0.0038	72.55	15.95	0.52	0	0.987	0.99
125	11.128	240	40	238	11.35	0	72.91	15.74	10.73	0.0085	72.43	15.98	0.86	0	0.985	0.983
126	11.922	250	40	238	11.35	0	72.91	15.74	10.33	0.0171	72.25	16.1	1.3	0	0.977	0.975
127	12.09	260	40	238	11.35	0	72.91	15.74	9.82	0.0369	71.9	16.3	1.93	0.01	0.965	0.963
128	10.963	230	50	238	11.35	0	72.91	15.74	10.88	0.0038	72.6	15.87	0.65	0	0.992	0.987
129	11.16	240	50	238	11.35	0	72.91	15.74	10.61	0.0082	72.29	16.05	1.05	0	0.981	0.979

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle B.1: Experimentelle stationäre Daten zur Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese, entnommen aus Vollbrecht (2007)

Nr.	Bedingungen				Feed-Molanteile				Austrittsmolanteile						Volumen-	
	$t_e - t_0$ d	T °C	P bar	\dot{V}_{in} $\frac{m^3}{min}$	$y_{i,0}$				y_i						- - - -	
					CO %	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CH ₃ OH %	H ₂ O %	N ₂ -	CH ₃ OH -
130	10.331	250	50	238	11.35	0	72.91	15.74	9.99	0.0176	72.25	16.04	1.69	0.01	0.981	0.967
131	11.641	250	50	238	11.35	0	72.91	15.74	10.1	0.0168	72.09	16.2	1.58	0	0.971	0.969
132	11.374	260	50	238	11.35	0	72.91	15.74	9.5	0.0353	71.47	16.54	2.41	0.05	0.952	0.954
133	10.919	230	60	238	11.35	0	72.91	15.74	10.79	0.0042	72.49	15.91	0.79	0.01	0.989	0.984
134	10.496	240	60	238	11.35	0	72.91	15.74	10.4	0.0081	72.39	16	1.2	0	0.984	0.977
135	10.393	250	60	238	11.35	0	72.91	15.74	9.8	0.0171	72.04	16.16	1.98	0	0.974	0.962
136	10.428	260	60	238	11.35	0	72.91	15.74	9.04	0.0362	71.37	16.57	2.94	0.04	0.95	0.944
137	11.201	230	70	238	11.35	0	72.91	15.74	10.76	0.0041	72.5	15.82	0.91	0	0.995	0.982
138	11.245	240	70	238	11.35	0	72.91	15.74	10.39	0.0072	72.23	16.03	1.35	0	0.982	0.974
139	11.296	250	70	238	11.35	0	72.91	15.74	9.72	0.0166	71.68	16.34	2.22	0.03	0.963	0.958
140	11.339	260	70	238	11.35	0	72.91	15.74	8.9	0.0337	71.1	16.65	3.29	0.04	0.945	0.938

B.2 ALTERNATIVER PARAMETERSATZ

Tabelle B.2: Identifizierte Parameter des vereinfachten Modells Gl.(2.49)-(2.60) mithilfe globaler Optimierung nach Seidel et al. (2018b).

Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
β_1	-4.7636	-	β_8	0	bar^{-1}
β_2	26.1883	-	β_9	0.0297	bar^{-1}
β_3	-3.4112	-	β_{10}	1.6×10^3	-
β_4	3.4470	-	β_{11}	0.147	bar^{-1}
β_5	-5.7239	-	β_{12}	0	bar^{-1}
β_6	23.4744	-	β_{13}	0	bar^{-1}
β_7	1.1665	$\text{bar}^{-1/2}$	β_{14}	0.04712	bar^{-1}
ΔG_1	-7.6925×10^3	J/mol	ΔG_2	11.3483×10^3	J/mol
k_1^+	4.06×10^{-4}	1/s	k_2^+	3.94×10^{-4}	1/s

Zur Identifikation dieses Parametersatzes wurde das gleiche Verfahren wie in Abschnitt 3.2 mit der Gleichung 3.3 verwendet (Seidel et al., 2018b, 2020b).

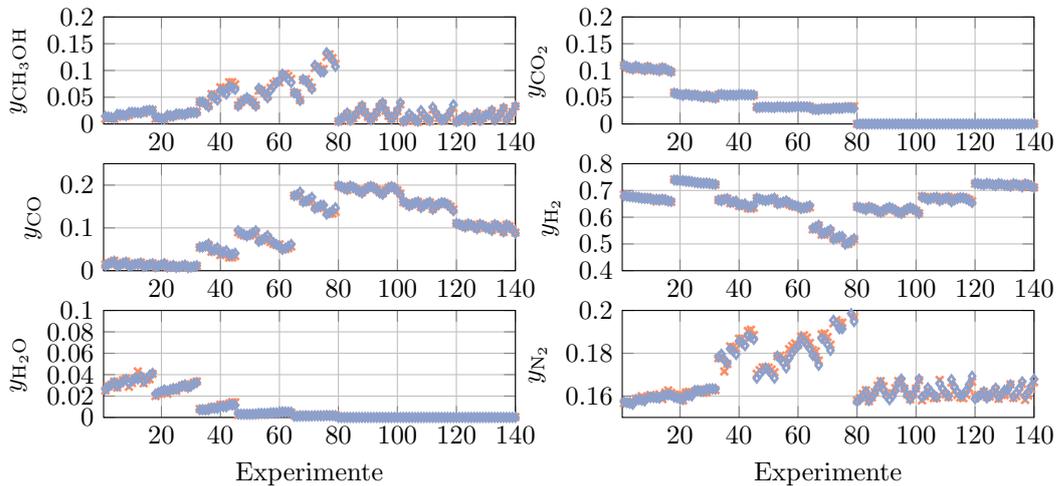


Abbildung B.1: Ergebnisse der stationären Optimierung mit dem vereinfachten Modell \diamond und den experimentellen Ergebnissen \times aus Seidel et al. (2018b).

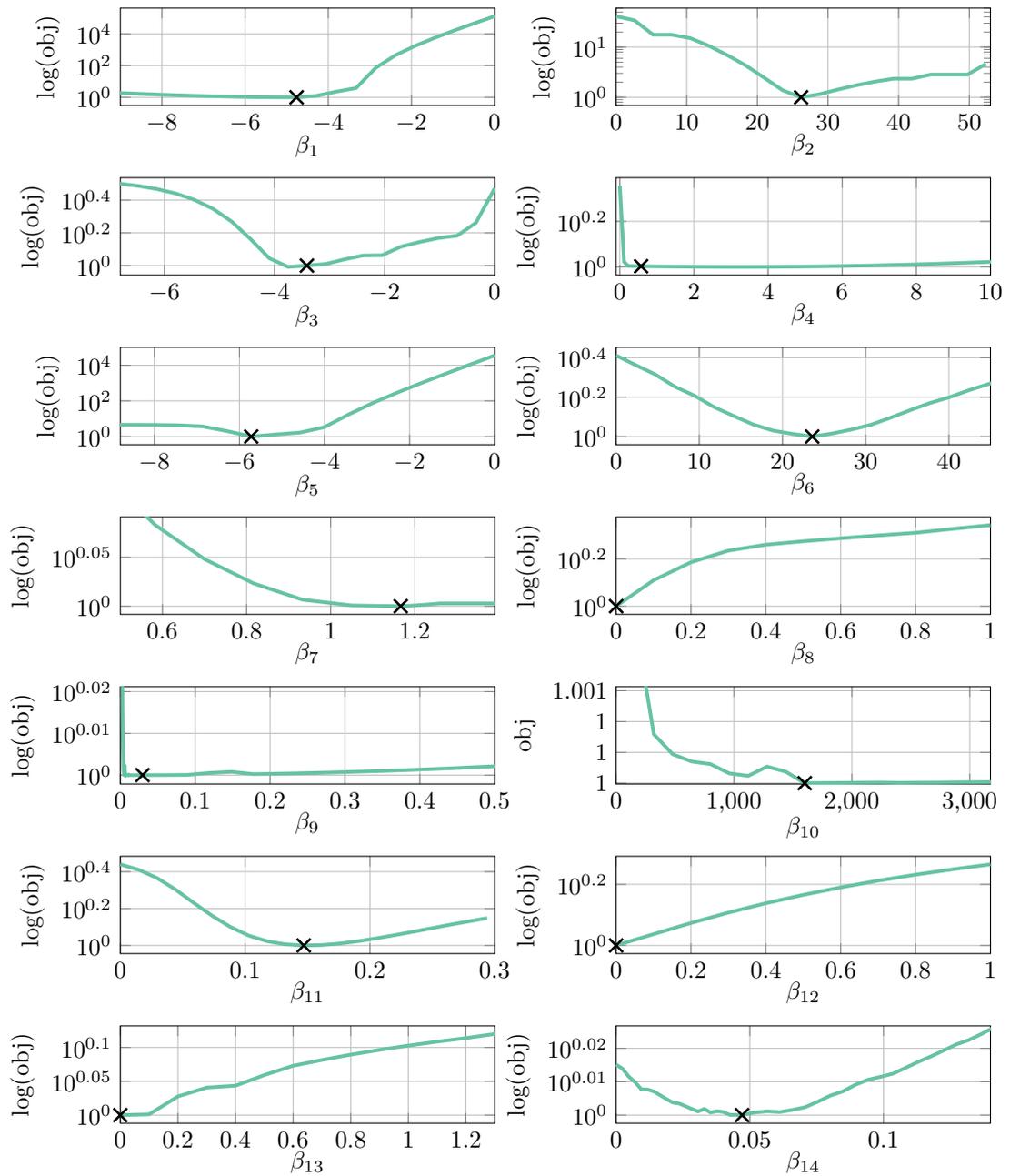


Abbildung B.2: Profile Likelihoods der identifizierten Parameter aus Seidel et al. (2018b). Die Werte der Zielfunktion sind normiert.

B.2.1 Ergebnisse unter Berücksichtigung der Boudouard Reaktion

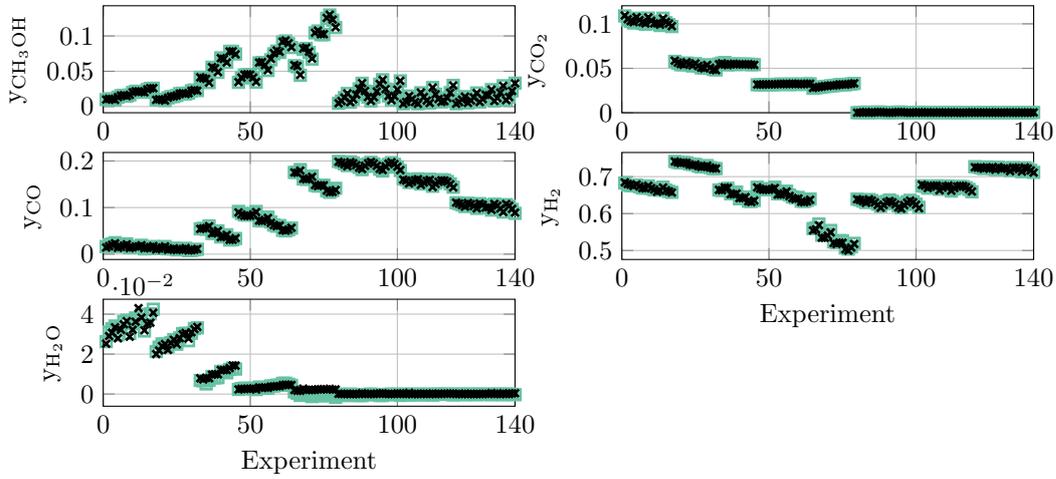


Abbildung B.3: Erwartete stationäre Ergebnisse mittels der stöchiometrischen Überprüfung ohne Berücksichtigung der Boudouard Reaktion (\square) im Vergleich mit experimentellen Daten (x).

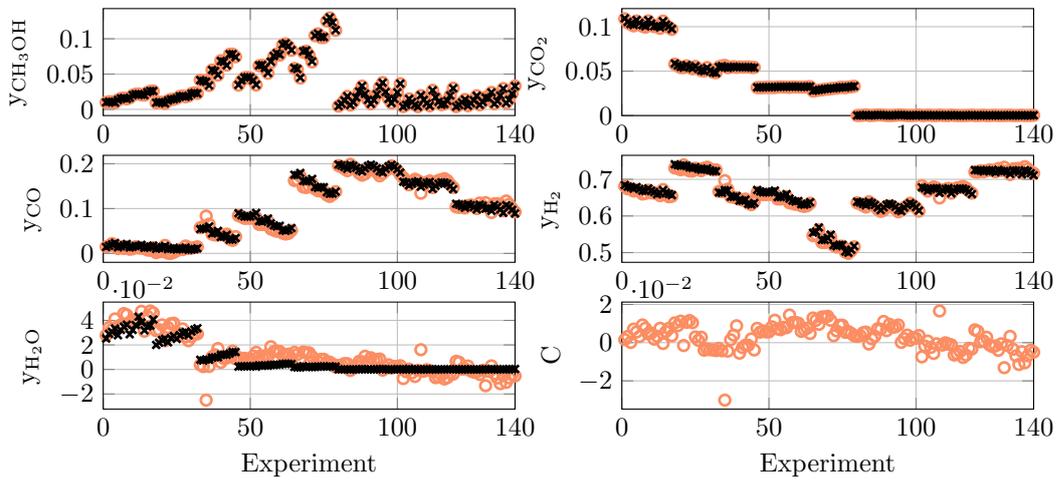
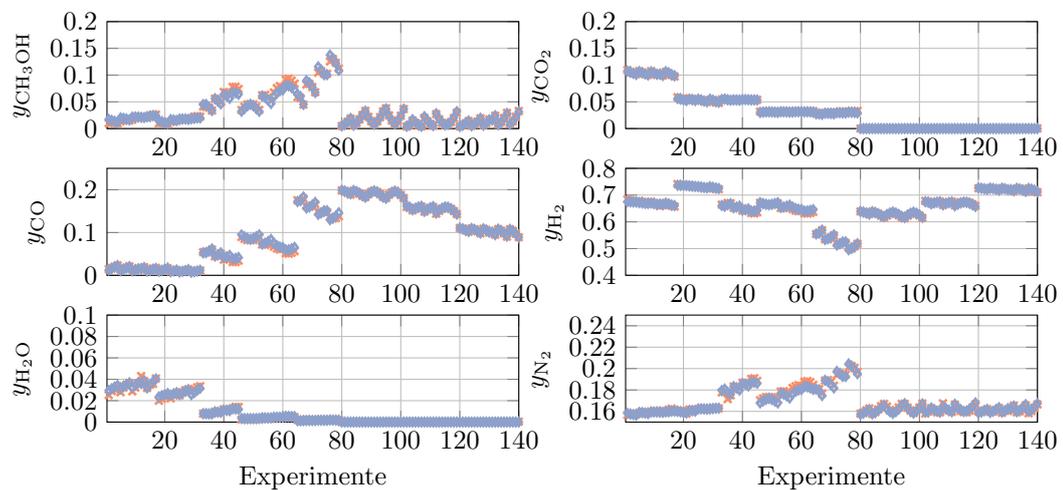


Abbildung B.4: Erwartete stationäre Ergebnisse mittels der stöchiometrischen Überprüfung unter Berücksichtigung der Boudouard Reaktion (\circ) im Vergleich mit experimentellen Daten (x).

B.2.2 Ergebnisse Katalysatordeaktivierung

Tabelle B.3: Identifizierte Parameter aus Seidel et al. (2018b) ohne Katalysatordeaktivierung, mit Deaktivierungsmodell nach Vollbrecht (2007) und nach Hanken (1995).

Name	Vollbrecht Modell	Hanken Modell	keine Deaktivierung	Einheit
β_1	-4.5543	-4.5144	-4.7636	-
β_2	26.7823	26.2079	26.1883	-
β_3	-2.8991	-3.0118	-3.4112	-
β_4	6.0614	5.3356	3.4470	-
β_5	-5.3857	-5.5203	-5.7239	-
β_6	23.2372	22.5643	23.4744	-
β_7	1.2075	1.2446	1.1665	bar ^{-1/2}
β_8	0	0	0	bar ⁻¹
β_9	0.0043	0.0043	0.0297	bar ⁻¹
β_{10}	1.5018×10^4	1.4297×10^4	1.60×10^3	-
β_{11}	0.1284	0.1362	0.1362	bar ⁻¹
β_{12}	0.0514	0.000	0	bar ⁻¹
β_{13}	0	0	0	bar ⁻¹
β_{14}	0.0725	0.06	0.04712	bar ⁻¹

Abbildung B.5: Ergebnisse der stationären Optimierung mit dem vereinfachten Modell \diamond und den experimentellen Ergebnissen \times aus Seidel et al. (2018a) mit dem Deaktivierungsmodell nach Vollbrecht (2007).

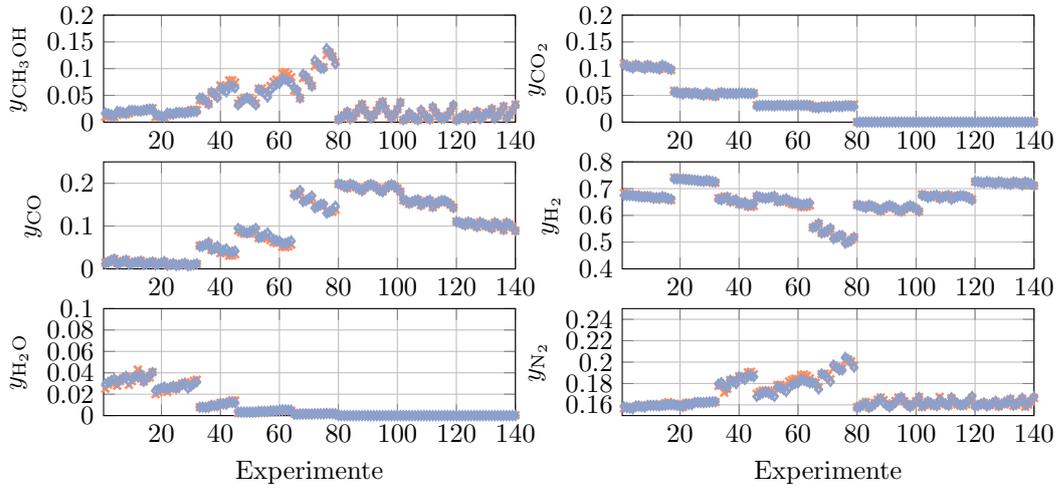


Abbildung B.6: Ergebnisse der stationären Optimierung mit dem vereinfachten Modell \diamond und den experimentellen Ergebnissen \times aus Seidel et al. (2018a) mit dem Deaktivierungsmodell nach Hanken (1995).

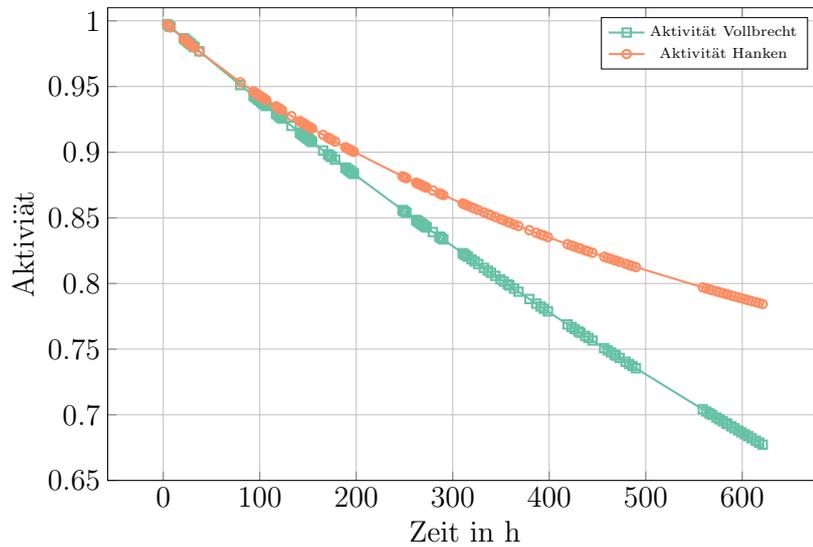


Abbildung B.7: Änderung der Aktivität des Katalysators während der Betriebsdauer. Jeder Marker bezeichnet dabei das Ende eines Experiments und die damit einhergehende Analyse des Ausflusses.

B.3 OPTIMALES DESIGN DYNAMISCHER EXPERIMENTE

In diesem Abschnitt sind die optimalen ermittelten Eingänge für das detaillierte und vereinfachte kinetische Modell dargestellt, welche in Abschnitt 3.3 ermittelt wurden. Das Problem der Parameteridentifikation wurde jeweils in drei Teilprobleme zur Identifikation der einzelnen Reaktionen aufgeteilt.

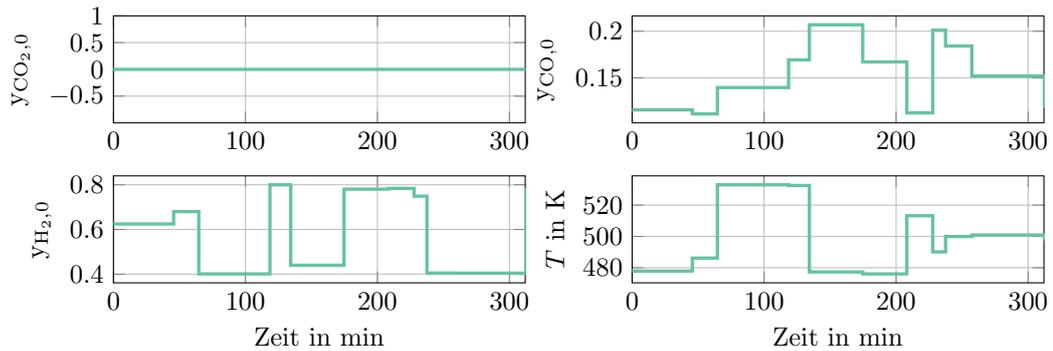


Abbildung B.8: Optimales Profil der Zuläufe der Reaktanten und Temperatur für das vereinfachte Modell zur Maximierung der Parametersensitivitäten für die CO-Hydrierung.

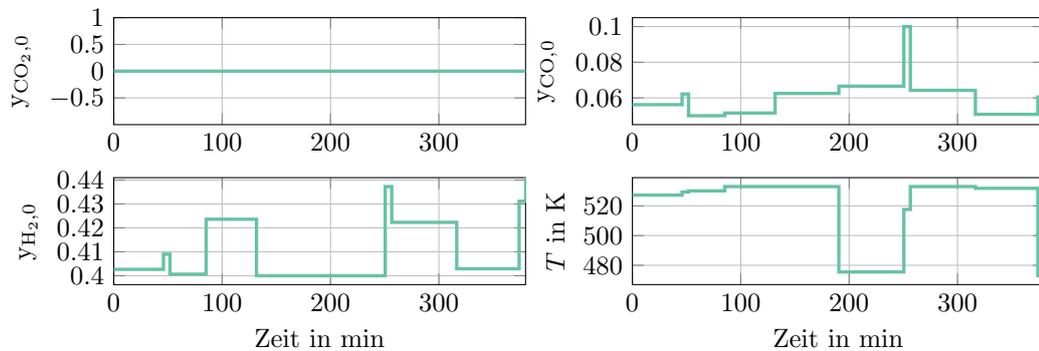


Abbildung B.9: Optimales Profil der Zuläufe der Reaktanten und Temperatur für das detaillierte Modell nach Vollbrecht zur Maximierung der Parametersensitivitäten für die CO-Hydrierung.

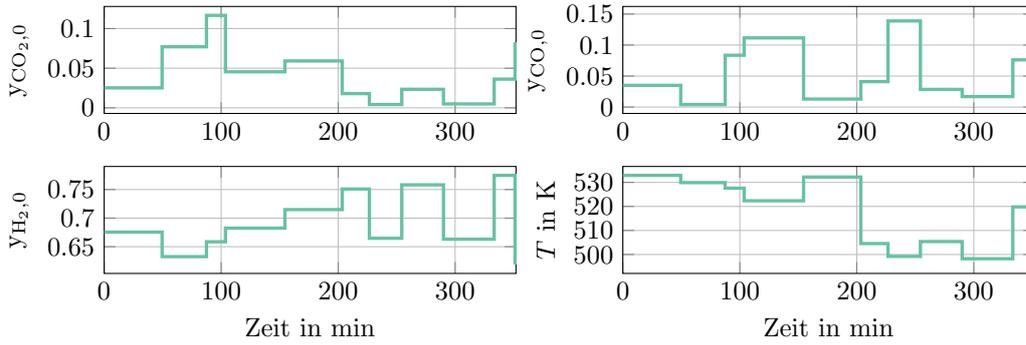


Abbildung B.10: Optimales Profil der Zuläufe der Reaktanten und Temperatur für das vereinfachte Modell zur Maximierung der Parametersensitivitäten für die CO₂-Hydrierung.

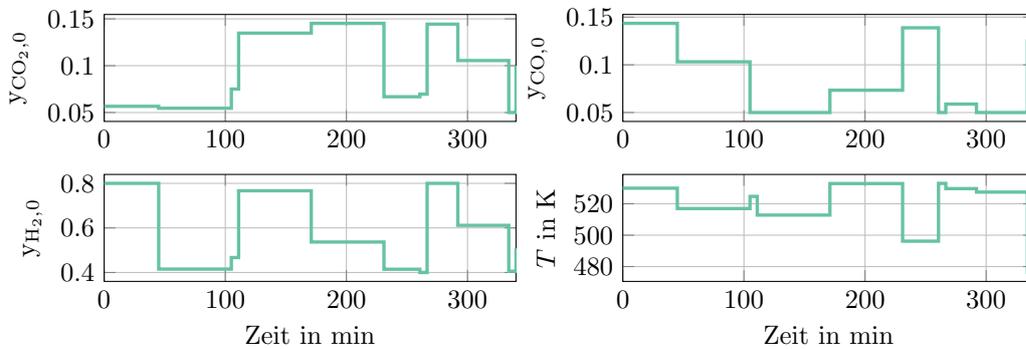


Abbildung B.11: Optimales Profil der Zuläufe der Reaktanten und Temperatur für das detaillierte Modell nach Vollbrecht zur Maximierung der Parametersensitivitäten für die CO₂-Hydrierung.

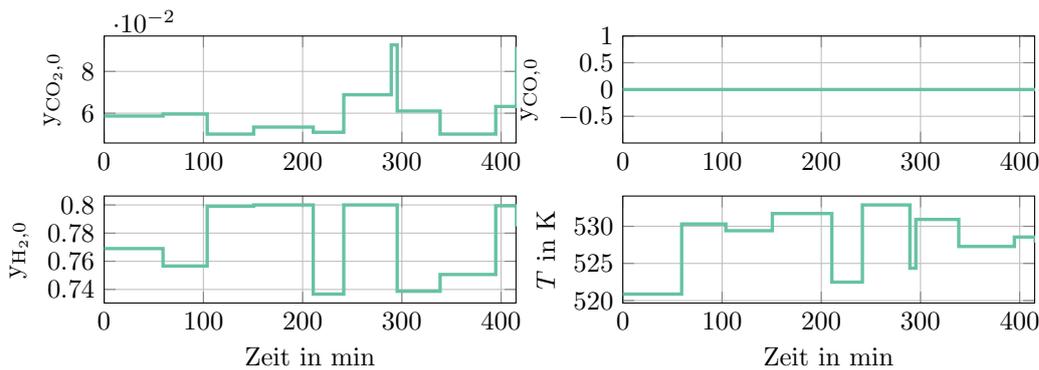


Abbildung B.12: Optimales Profil der Zuläufe der Reaktanten und Temperatur für das vereinfachte Modell zur Maximierung der Parametersensitivitäten für die RWGS.

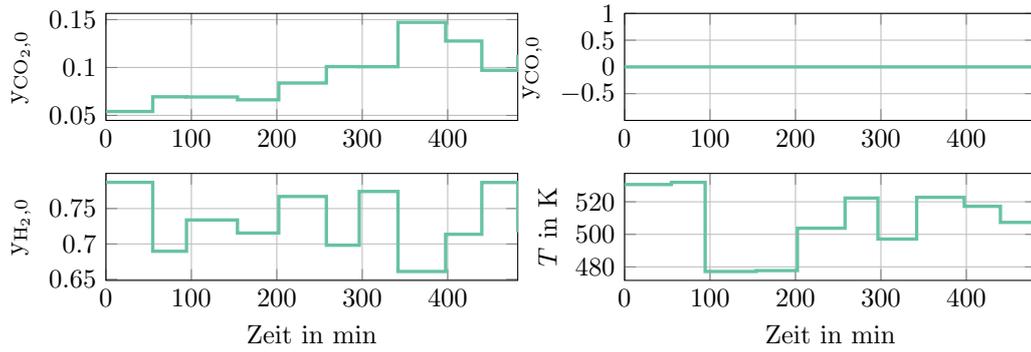


Abbildung B.13: Optimales Profil der Zuläufe der Reaktanten und Temperatur für das detaillierte Modell nach Vollbrecht zur Maximierung der Parametersensitivitäten für die RWGS.

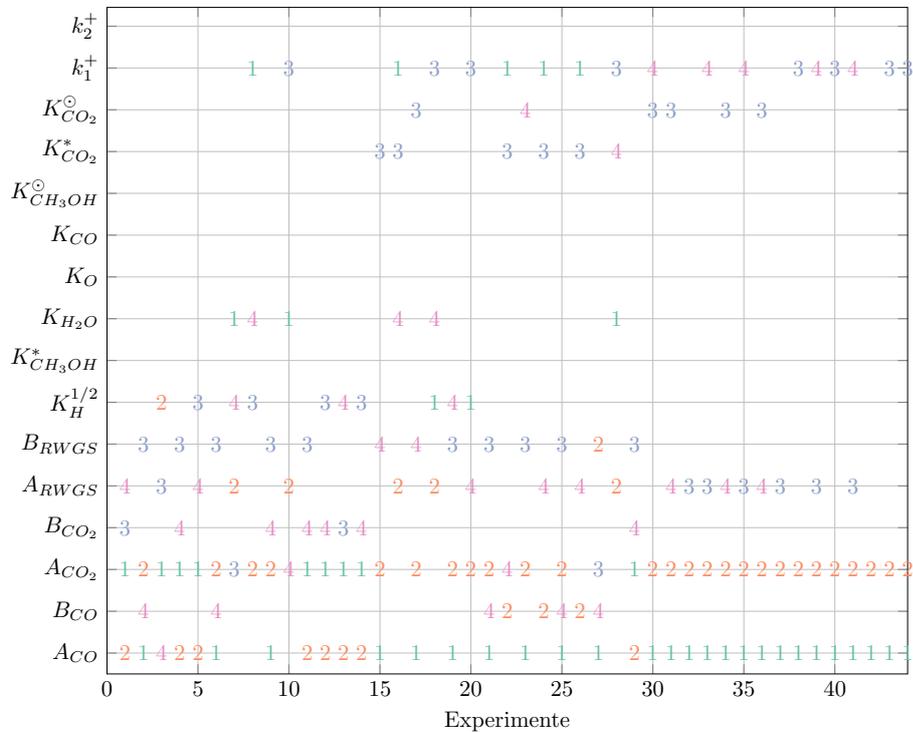


Abbildung B.14: Beispielhafte Auswahl der Parameter mit der höchsten Sensitivität. Beispielhaft für die ersten vier Parameter.

B.4 ADAPTIVES OPTIMALES DESIGN

Tabelle B.4: Optimale Eingänge und Betriebsbedingungen ermittelt durch das adaptive optimale Design der Experimente ohne Messfehler.

Nr.	CO _{2,in}	CO _{in}	H _{2,in}	Druck in bar	Temperatur in K	Dauer in h
1	0.0211	0.1850	0.6439	60.00	523.15	1.0000
2	0.0000	0.1815	0.6685	60.00	523.15	0.5000
3	0.0884	0.0000	0.7616	60.00	523.15	0.9674
4	0.0000	0.0770	0.7730	60.00	523.15	0.6671
5	0.0012	0.0488	0.8000	60.00	523.15	0.9609
6	0.0000	0.3500	0.5000	60.00	523.15	0.5892
7	0.0630	0.0213	0.7657	60.00	523.15	0.7200
8	0.3500	0.0000	0.5000	30.00	523.15	0.8728
9	0.0000	0.0500	0.8000	32.23	523.15	1.0000
10	0.0625	0.0005	0.7870	72.00	523.15	0.5792
11	0.0000	0.0895	0.7605	72.00	523.15	0.5000
12	0.2085	0.0631	0.5784	72.00	523.15	0.9702
13	0.0075	0.0800	0.7625	30.00	523.15	0.8697
14	0.2165	0.0211	0.6124	72.00	523.15	1.0000
15	0.0000	0.1774	0.6726	60.00	473.00	0.4444
16	0.0500	0.0000	0.8000	60.00	473.00	0.7317
17	0.0000	0.0989	0.7511	60.00	473.00	0.6152
18	0.2670	0.0066	0.5764	60.00	473.00	0.9286
19	0.0000	0.2428	0.6072	60.00	511.39	0.1542
20	0.3290	0.0210	0.5000	60.00	473.00	0.3090
21	0.0000	0.3500	0.5000	60.00	533.00	0.2859
22	0.0287	0.0460	0.7753	60.00	473.00	0.9091
23	0.0000	0.2903	0.5597	55.39	502.87	0.7411
24	0.0602	0.0172	0.7727	72.00	473.00	0.8446
25	0.0000	0.2004	0.6496	31.63	533.00	0.5975
26	0.0902	0.0246	0.7352	72.00	479.11	0.6399
27	0.0000	0.3500	0.5000	30.00	533.00	0.5000
28	0.0445	0.0055	0.8000	72.00	473.00	0.7537
29	0.0000	0.0500	0.8000	56.38	533.00	0.6309
30	0.0000	0.3500	0.5000	30.00	523.15	0.2468
31	0.0000	0.0500	0.8000	30.00	523.15	0.9027
32	0.0000	0.1066	0.7434	54.94	523.15	0.1020
33	0.0000	0.0500	0.8000	72.00	523.15	0.2483
34	0.0000	0.1426	0.7074	48.06	523.15	1.0000
35	0.0000	0.0500	0.8000	72.00	523.15	0.3738
36	0.0000	0.0500	0.8000	30.00	523.15	1.0000
37	0.0000	0.0509	0.7991	30.00	523.15	0.1000
38	0.0000	0.1265	0.7235	60.00	473.00	0.1129
39	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	533.00	0.1921
40	0.0000	0.3500	0.5000	60.00	473.00	0.1632
41	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	533.00	0.3696
42	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	473.00	0.1429
43	0.0000	0.0742	0.7758	60.00	473.00	0.2313
44	0.0000	0.3500	0.5000	60.00	473.00	0.2720
45	0.0000	0.3500	0.5000	60.00	473.00	0.2720

Tabelle B.5: Optimale Eingänge und Betriebsbedingungen ermittelt durch das adaptive optimale Design der Experimente mit Messfehler von 10%.

Nr.	CO _{2,in}	CO _{in}	H _{2,in}	Druck in bar	Temperatur in K	Dauer in h
1	0.0211	0.185	0.6439	60.00	523.15	1
2	0.0009	0.0491	0.8	60.00	523.15	0.9894
3	0	0.35	0.5	60.00	523.15	0.5618
4	0.008	0.042	0.8	60.00	523.15	0.992
5	0	0.05	0.8	60.00	523.15	0.4909
6	0.35	0	0.5	60.00	523.15	1
7	0.0001	0.2718	0.5781	60.00	523.15	0.4397
8	0.0465	0.0973	0.7062	60.00	523.15	0.9066
9	0	0.3484	0.5016	39.87	523.15	0.4013
10	0.0985	0.0403	0.7112	72.00	523.15	0.7186
11	0.35	0	0.5	30.00	523.15	0.6969
12	0	0.05	0.8	53.47	523.15	0.9
13	0.35	0	0.5	72.00	523.15	0.9635
14	0.0465	0.0035	0.8	30.00	523.15	0.9607
15	0	0.0635	0.7865	30.00	523.15	0.3343
16	0.0494	0.0006	0.8	60.00	473.00	0.5099
17	0	0.05	0.8	60.00	518.48	0.2557
18	0.0446	0.2876	0.5178	60.00	515.07	0.2896
19	0.05	0	0.8	60.00	491.72	0.1131
20	0.2031	0.0628	0.5841	60.00	486.45	0.1397
21	0.1186	0.2314	0.5	60.00	533.00	0.5
22	0.0274	0.0362	0.7865	60.00	510.04	0.2988
23	0.138	0	0.712	72.00	527.86	0.1228
24	0.0169	0.1422	0.6909	30.00	533.00	0.2435
25	0	0.3446	0.5054	30.00	533.00	0.1399
26	0	0.35	0.5	72.00	533.00	0.8691
27	0.0759	0.0112	0.7628	71.34	473.09	0.9622
28	0.0005	0.1948	0.6547	57.81	485.67	0.2217
29	0.333	0.017	0.5	72.00	473.00	0.5965
30	0	0.05	0.8	58.70	523.15	0.1915
31	0	0.05	0.8	59.56	523.15	0.1
32	0	0.05	0.8	30.61	523.15	0.3453
33	0	0.35	0.5	30.00	523.15	0.1135
34	0	0.05	0.8	30.00	523.15	0.5408
35	0	0.35	0.5	44.09	523.15	0.3092
36	0	0.05	0.8	61.88	523.15	0.9791
37	0	0.35	0.5	53.12	523.15	0.2576
38	0	0.05	0.8	56.06	523.15	0.9836
39	0	0.35	0.5	46.53	523.15	0.2826
40	0	0.05	0.8	30.00	523.15	0.9611
41	0	0.35	0.5	30.00	523.15	0.1
42	0	0.05	0.8	30.00	523.15	0.2199
43	0	0.35	0.5	30.00	523.15	0.1
44	0	0.05	0.8	30.00	523.15	0.6594

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle B.5: Optimale Eingänge und Betriebsbedingungen ermittelt durch das adaptive optimale Design der Experimente mit Messfehler von 10%.

Nr.	CO _{2,in}	CO _{in}	H _{2,in}	Druck in bar	Temperatur in K	Dauer in h
45	0	0.05	0.8	72.00	523.15	0.2789
46	0	0.1015	0.7485	48.13	523.15	1
47	0	0.05	0.8	52.90	523.15	1
48	0	0.35	0.5	60.00	473.00	0.6892
49	0	0.05	0.8	60.00	533.00	0.1
50	0	0.05	0.8	60.00	473.00	0.1276
51	0	0.05	0.8	60.00	533.00	0.1818
52	0	0.35	0.5	60.00	473.00	0.2319
53	0	0.05	0.8	60.00	473.00	0.9262
54	0	0.05	0.8	60.00	473.00	0.9262

B.4.1 Alternative Startwerte

Um zu zeigen, dass die adaptive optimale Versuchsplanung robust gegenüber den gewählten Startwerten ist, wird hier die Versuchsplanung ohne Messrauschen mit anderen Startwerten wiederholt. Der alternative Vektor der Startwerte lautet hier:

$$\theta_0 = [5, 0, 5, 20, 5, 0, 2, 1, 1, 1, 1, 15, 5, 5, 1, 1]$$

Wie man anhand von Abbildung B.16 sieht, konvergieren die Parameter in einer vergleichbaren Anzahl an Experimenten.

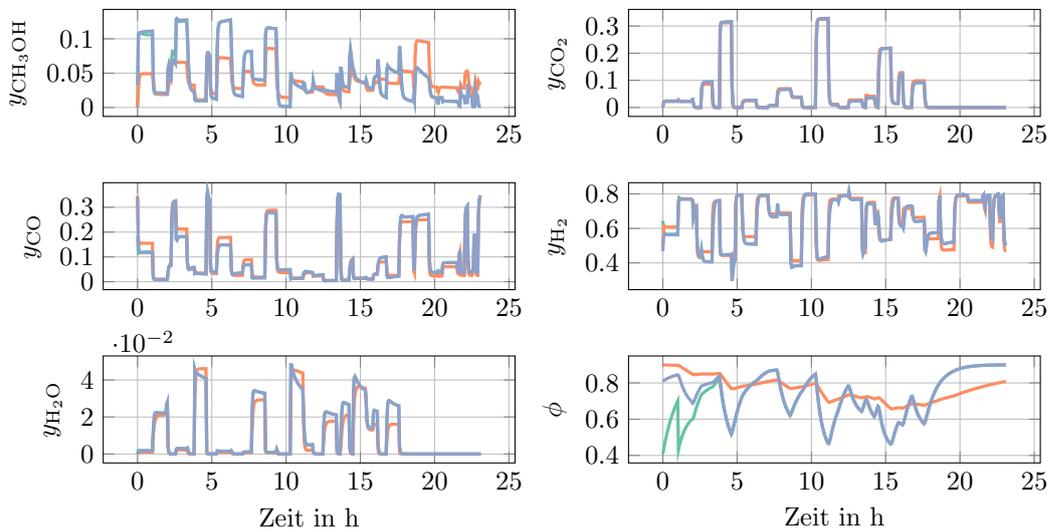


Abbildung B.15: Zeitverläufe der dynamischen Experimente (●), der Simulation nach 5 Experimenten (●) und die Simulation mit dem finalen Parametersatz ausgehend von einem alternativen initialen Parametersatz.

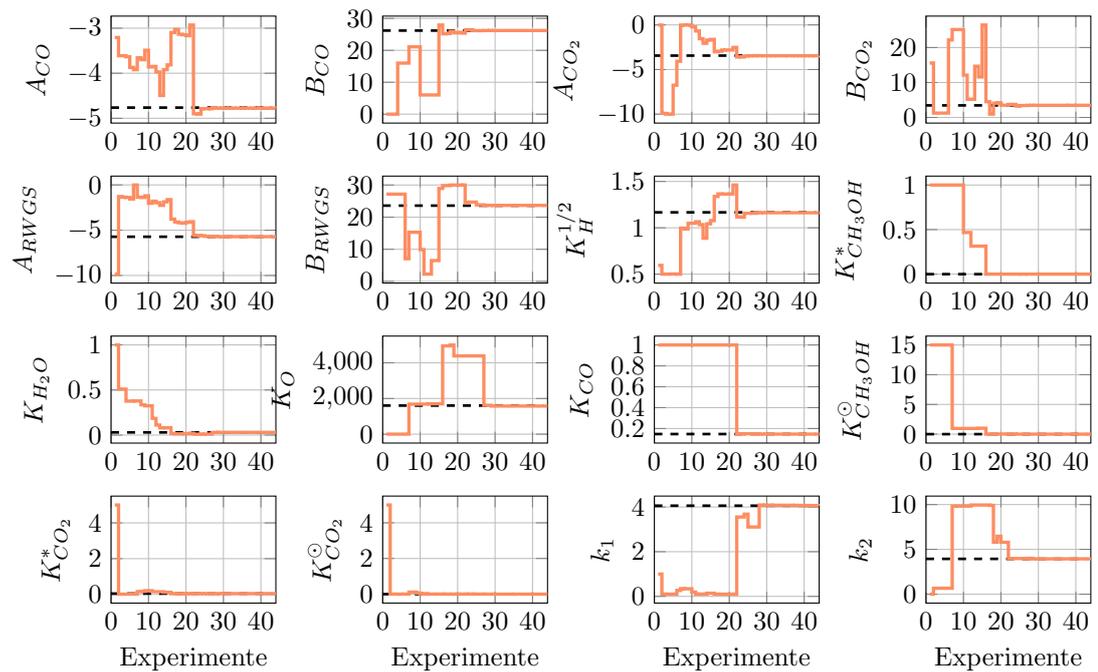


Abbildung B.16: Verlauf der identifizierten Parameter über die Experimente ohne Berücksichtigung von Messfehlern und einem alternativen initialen Parametersatz. Die Referenzwerte der Parameter sind mit schwarz markiert.

Tabelle B.6: Optimale Eingänge und Betriebsbedingungen ermittelt durch das adaptive optimale Design ohne Messfehler mit alternativen initialen Parametersatz.

Nr.	CO _{2,in}	CO _{in}	H _{2,in}	Druck in bar	Temperatur in K	Dauer in h
1	0.0211	0.1850	0.6439	60.00	523.15	1.0000
2	0.0427	0.0073	0.8000	60.00	523.15	0.9360
3	0.0558	0.0000	0.7942	60.00	523.15	0.1335
4	0.0000	0.1028	0.7472	60.00	523.15	0.2766
5	0.0000	0.3452	0.5048	60.00	523.15	0.3465
6	0.0776	0.2437	0.5287	60.00	523.15	0.7989
7	0.0000	0.0776	0.7724	60.00	523.15	0.5000
8	0.3500	0.0000	0.5000	30.00	523.15	0.8230
9	0.0003	0.3497	0.5000	43.42	523.15	0.2533
10	0.0000	0.0504	0.7996	30.00	523.15	0.4536
11	0.0226	0.2179	0.6094	64.22	523.15	0.9716
12	0.0000	0.0500	0.8000	68.86	523.15	0.8312
13	0.0073	0.1278	0.7149	72.00	523.15	0.6139
14	0.0926	0.0209	0.7364	72.00	523.15	0.9300
15	0.0318	0.3182	0.5000	60.00	533.00	0.7966
16	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	473.00	0.9676
17	0.3434	0.0066	0.5000	60.00	477.56	0.8587
18	0.0138	0.0544	0.7817	60.00	473.00	0.6822
19	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	533.00	0.7112
20	0.0442	0.0058	0.8000	60.00	473.00	0.9360
21	0.0002	0.3498	0.5000	60.00	473.00	0.2705
22	0.0599	0.0075	0.7826	71.98	476.55	0.6443
23	0.0000	0.1321	0.7179	70.18	516.83	0.2842
24	0.2363	0.0138	0.5999	72.00	473.00	0.8863
25	0.0276	0.0224	0.8000	71.50	527.04	0.5000
26	0.1344	0.0488	0.6668	52.65	473.48	0.3370
27	0.0000	0.1117	0.7383	53.58	498.51	0.6208
28	0.1071	0.0418	0.7011	72.00	475.95	0.8540
29	0.0000	0.2664	0.5836	66.01	485.38	0.9552
30	0.0000	0.0500	0.8000	30.00	523.15	0.1033
31	0.0000	0.2900	0.5600	72.00	523.15	0.9561
32	0.0000	0.0500	0.8000	67.87	523.15	0.5550
33	0.0000	0.0500	0.8000	30.00	523.15	0.1000
34	0.0000	0.0500	0.8000	72.00	523.15	0.2627
35	0.0000	0.0845	0.7655	30.00	523.15	1.0000
36	0.0000	0.0500	0.8000	34.61	523.15	0.1468
37	0.0000	0.1347	0.7153	60.00	473.00	0.1050
38	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	533.00	0.3484
39	0.0000	0.3097	0.5403	60.00	496.45	0.2246
40	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	533.00	0.3171
41	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	473.00	0.1000
42	0.0000	0.2068	0.6432	60.00	473.00	0.1083
43	0.0000	0.0500	0.8000	60.00	533.00	0.2137
44	0.0000	0.3500	0.5000	60.00	473.00	0.2191
45	0.0000	0.3500	0.5000	60.00	473.00	0.2191

WEITERE ERGEBNISSE DER OPTIMIERUNG

C.1 PARAMETERVERLÄUFE HARMONISCHE ANREGUNG

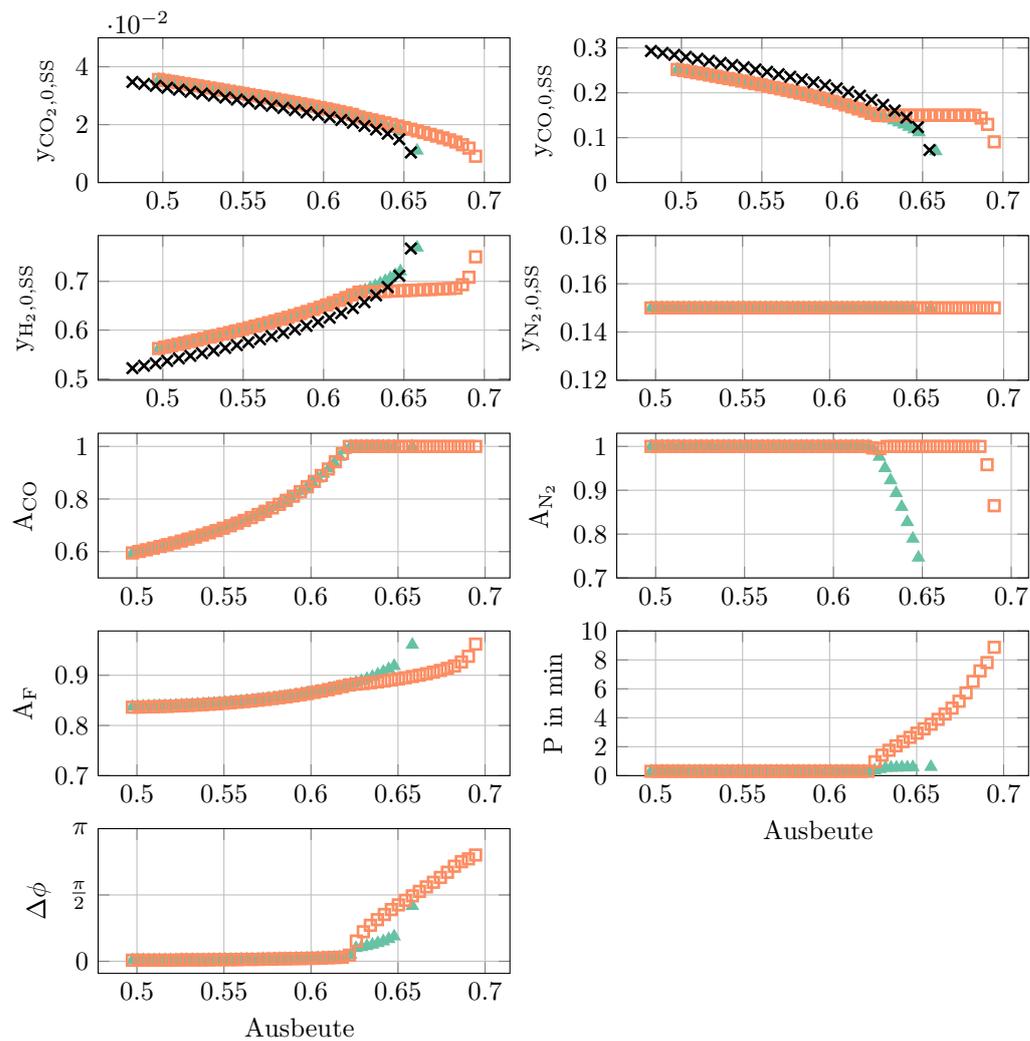


Abbildung C.1: Verläufe der optimalen Parameter zu den Paretofronten aus Abbildung 5.1 dargestellt als Verlauf über die Ausbeute bezüglich der Kohlenstoffkomponenten im Reaktorzulauf.

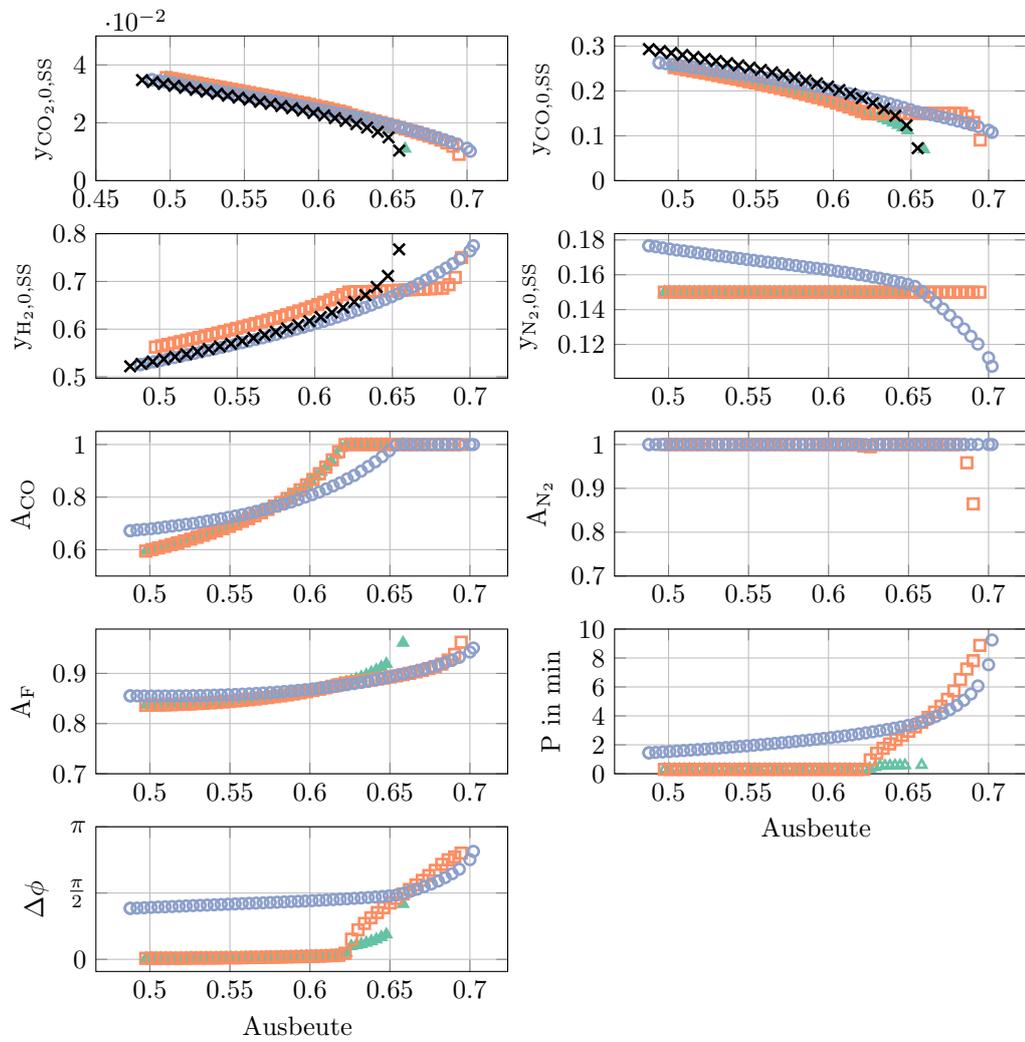


Abbildung C.2: Verläufe der optimalen Parameter zu den Paretofronten aus Abbildung 5.3 dargestellt als Verlauf über die Ausbeute bezüglich der Kohlenstoffkomponenten im Reaktorzulauf.

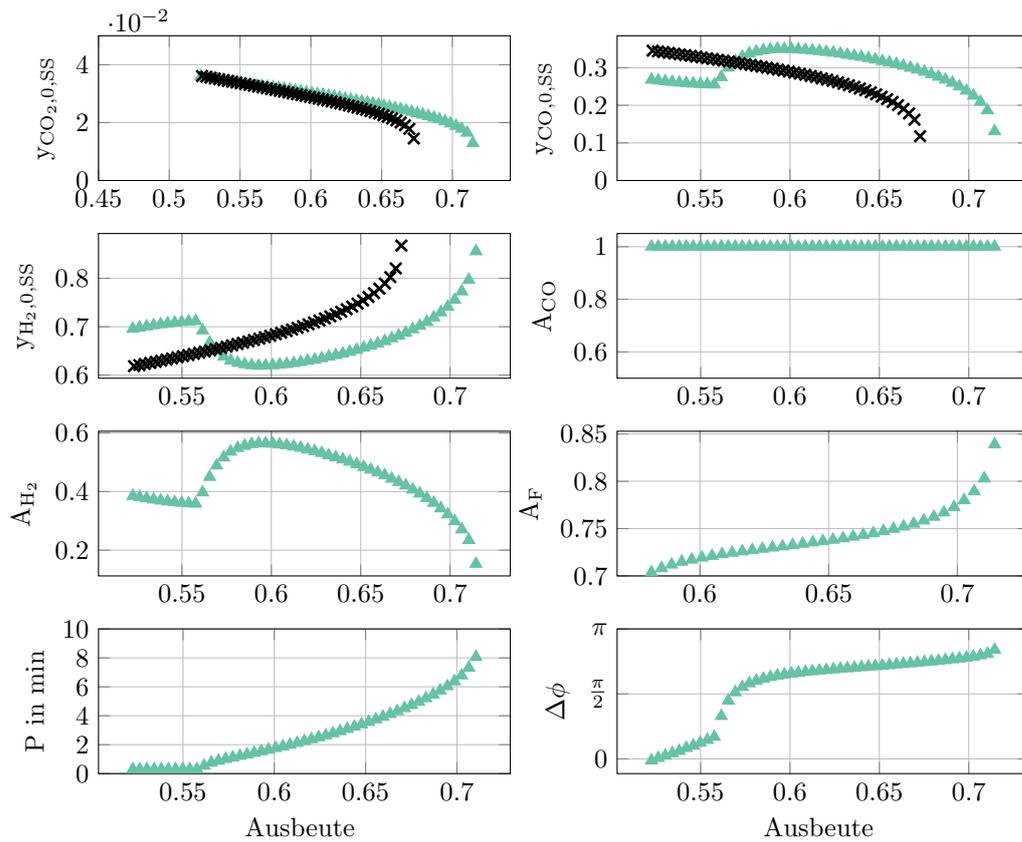


Abbildung C.3: Verläufe der optimalen Parameter zu den Paretofronten aus Abbildung 5.6 dargestellt als Verlauf über die Ausbeute bezüglich der Kohlenstoffkomponenten im Reaktorzulauf.

C.2 PARAMETERVERLÄUFE SPRUNGFÖRMIGE ANREGUNG

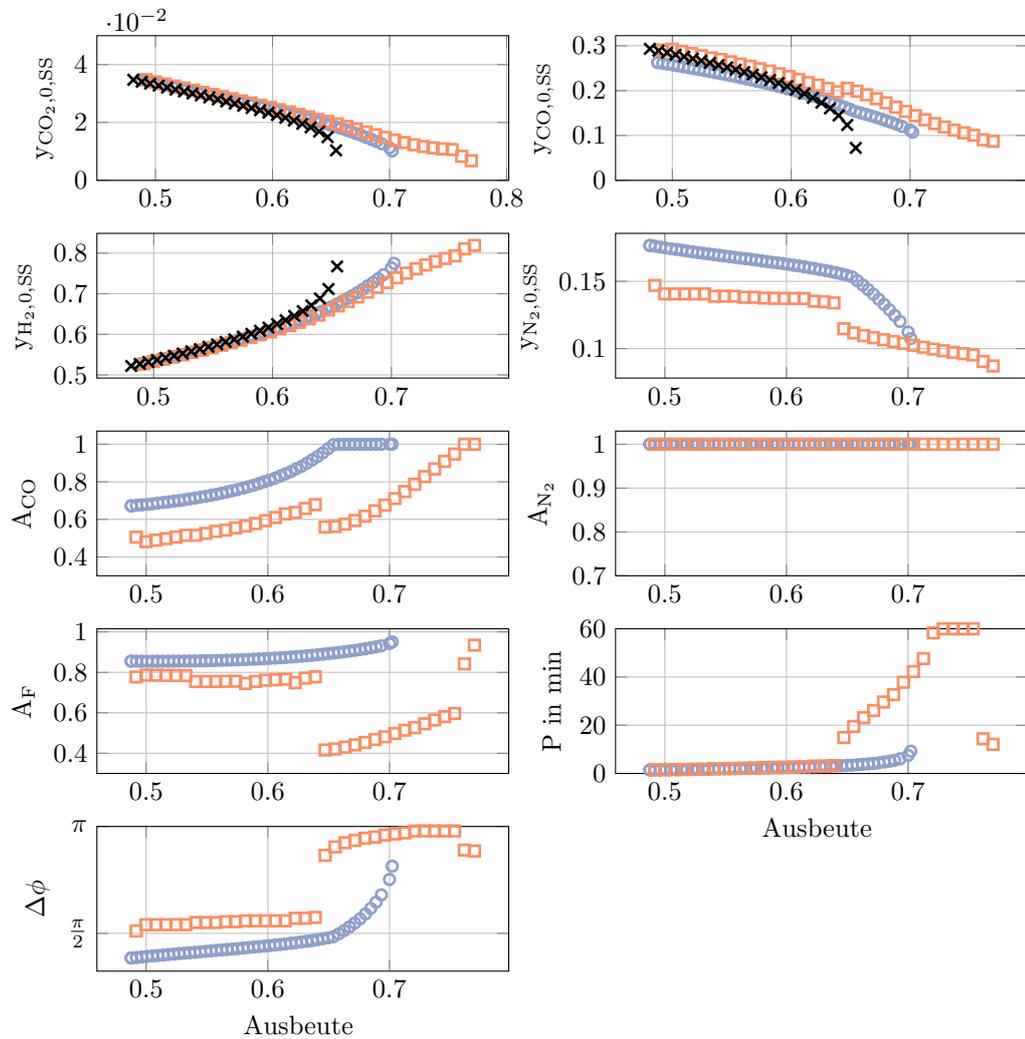


Abbildung C.4: Verläufe der optimalen Parameter zu den Paretofronten aus Abbildung 5.9 dargestellt als Verlauf über die Ausbeute bezüglich der Kohlenstoffkomponenten im Reaktorzulauf.

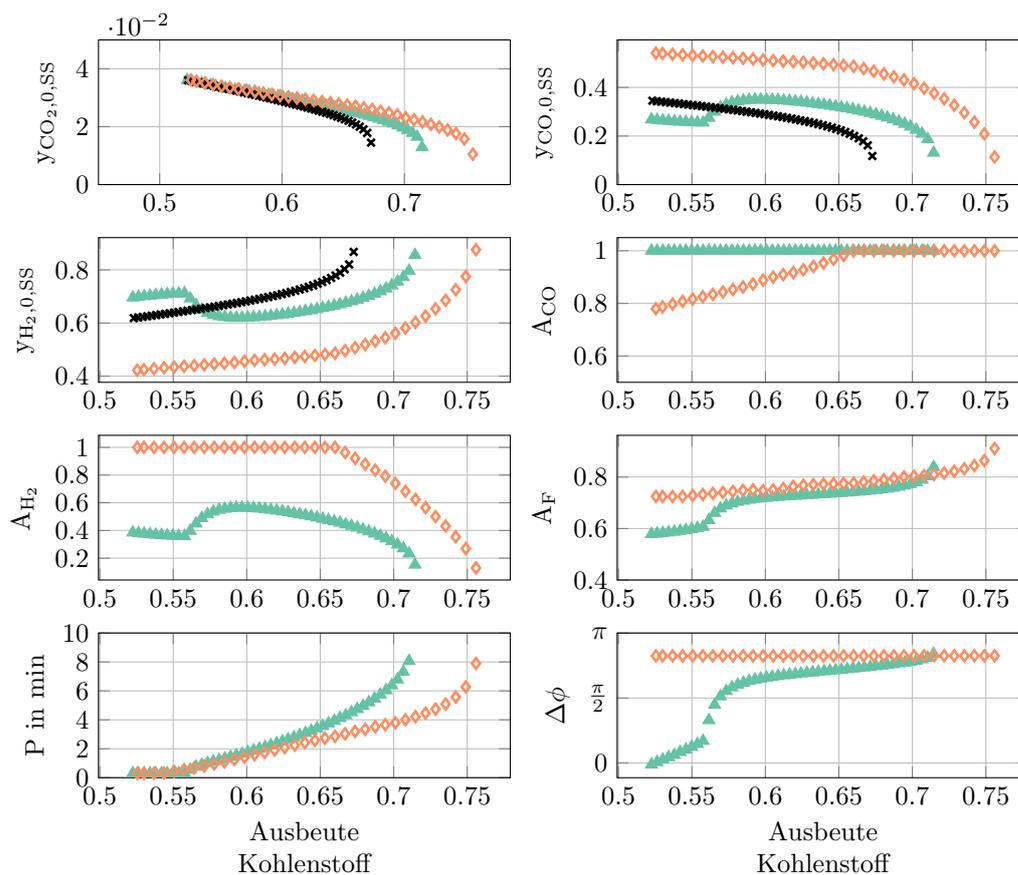


Abbildung C.5: Verläufe der optimalen Parameter zu den Paretofronten aus Abbildung 5.12 dargestellt als Verlauf über die Ausbeute bezüglich der Kohlenstoffkomponenten im Reaktorzulauf.

C.3 EINFLUSS BETRIEBSBEDINGUNGEN UND KATALYSATORKAPAZITÄT

In diesem Abschnitt sind die Paretofronten und die optimalen Parameter für verschiedene Betriebsbedingungen von Druck, Temperatur und Volumenstrom am Eingang dargestellt. Als Grundlage diente dabei Szenario B, die simultane Anregung von CO/H₂ und Volumenstrom durch Rechteckfunktionen. Die Referenzwerte lauten T=473K, p=60bar und $1.15 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

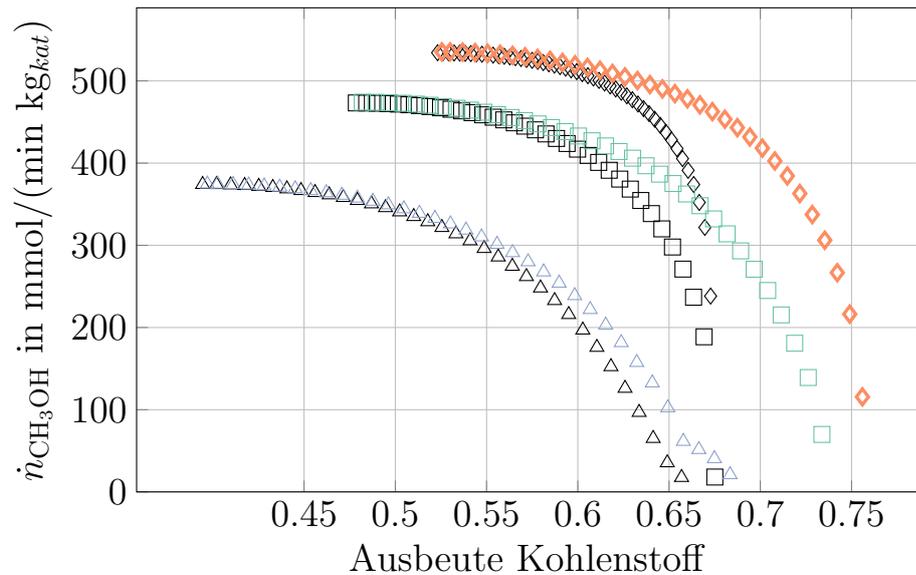


Abbildung C.6: Paretofronten für verschiedene Temperaturen im stationären und periodischen Betrieb. Die Verläufe \diamond sind bei T = 473K, \square bei T = 503K und \triangle bei T = 533K aufgenommen. Die schwarzen Marker sind jeweils die stationären Ergebnisse.

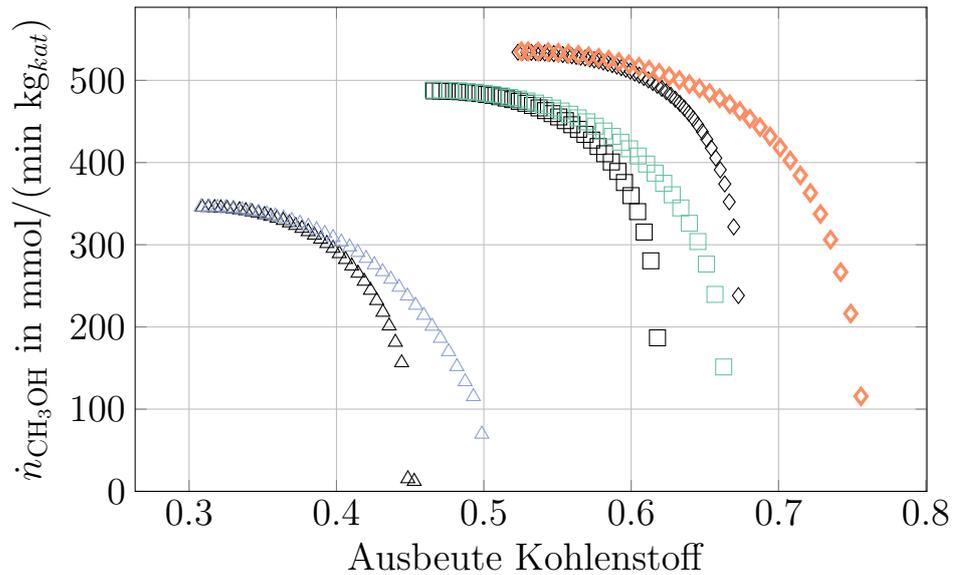


Abbildung C.7: Paretofronten für verschiedene Drücke im stationären und periodischen Betrieb. Die Verläufe \diamond sind bei $p = 60\text{bar}$, \square bei $p = 50\text{bar}$ und \triangle bei $p = 30\text{bar}$ aufgenommen. Die schwarzen Marker sind jeweils die stationären Ergebnisse.

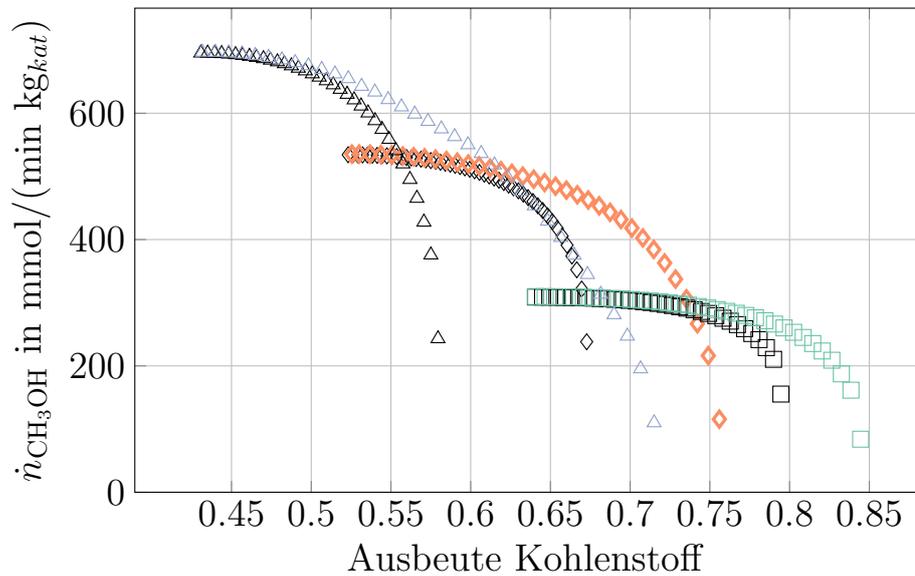


Abbildung C.8: Paretofronten für verschiedene Drücke im stationären und periodischen Betrieb. Die Verläufe \diamond sind bei $1,14 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$, \square bei $0,57 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ und \triangle bei $1,71 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ aufgenommen. Die schwarzen Marker sind jeweils die stationären Ergebnisse.

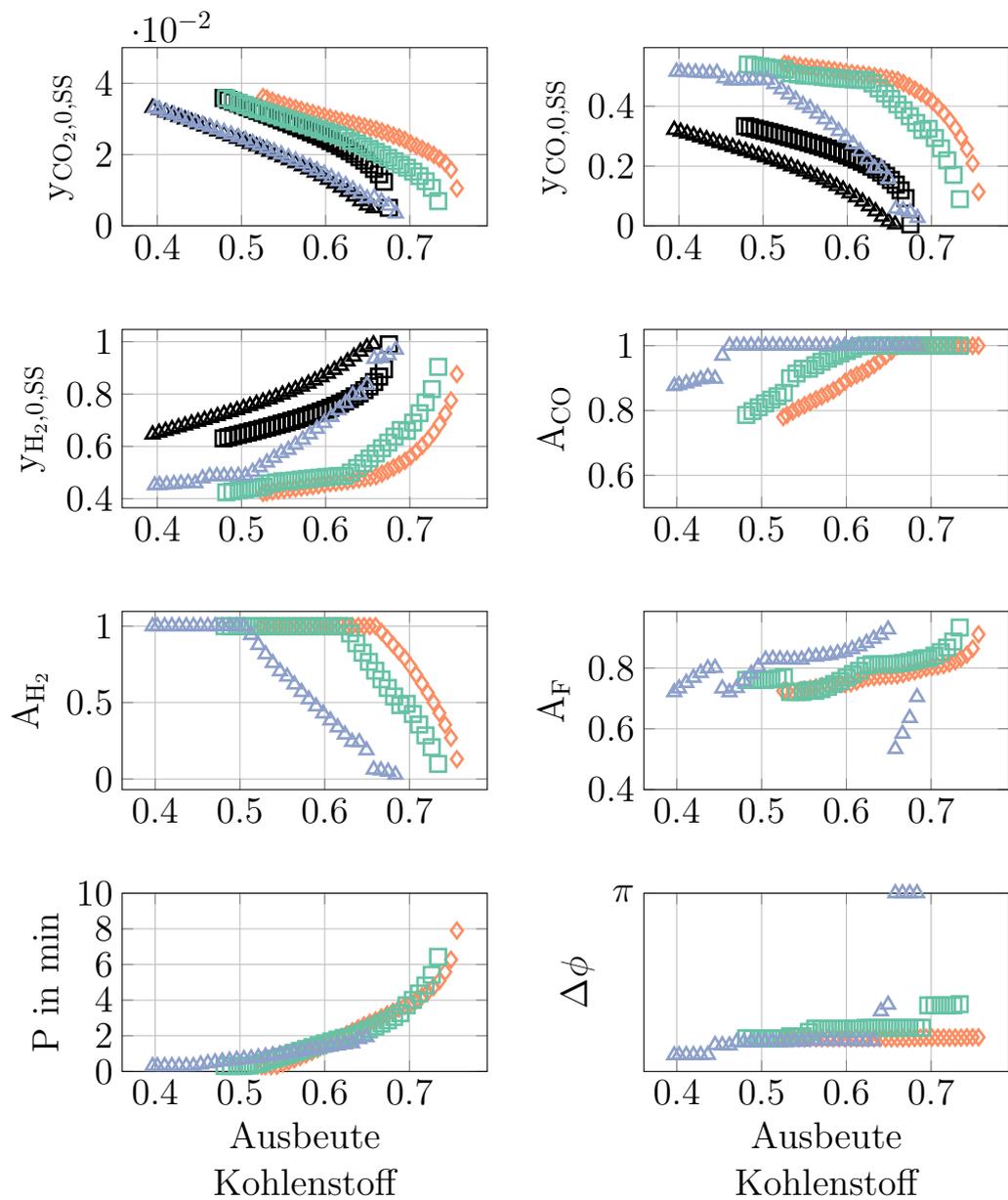


Abbildung C.9: Parameterverläufe über die Ausbeute für verschiedene Temperaturen im stationären und periodischen Betrieb. Die Verläufe \diamond sind bei $T = 473K$, \square bei $T = 503K$ und \triangle bei $T = 533K$ aufgenommen. Die schwarzen Marker sind jeweils die stationären Ergebnisse.

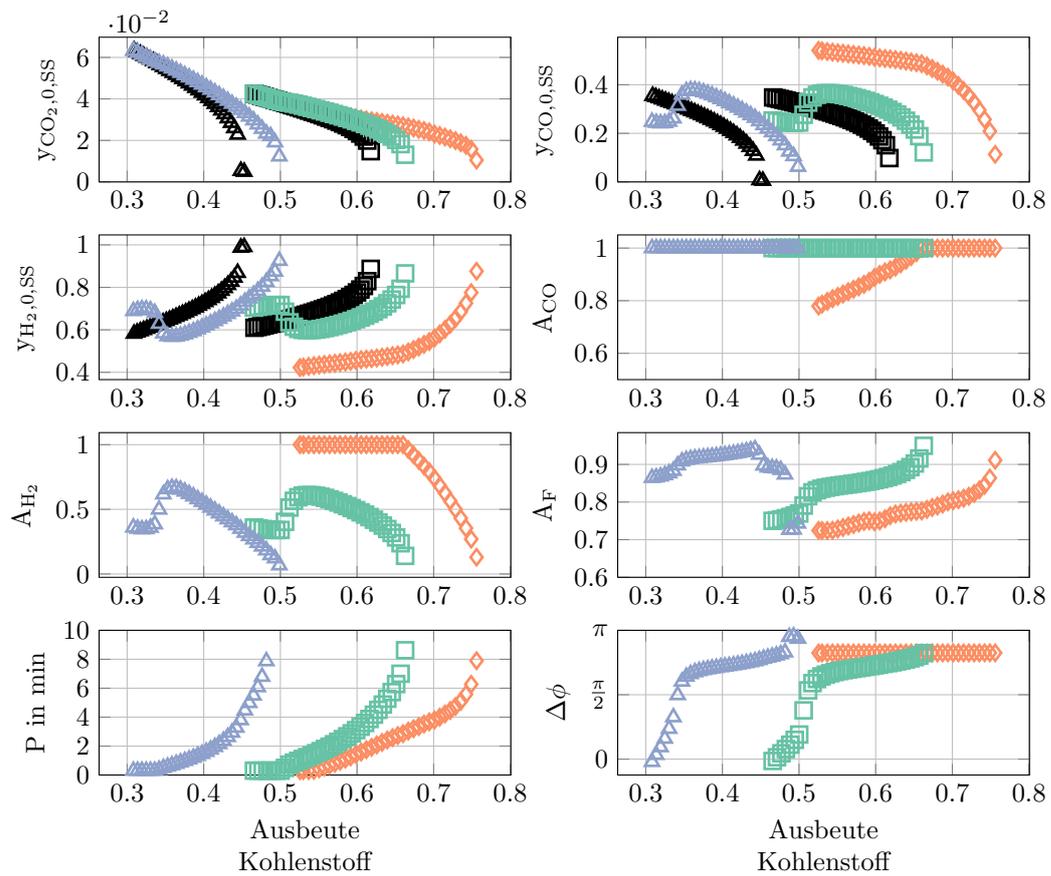


Abbildung C.10: Parameterverläufe über die Ausbeute für verschiedene Temperaturen im stationären und periodischen Betrieb. Die Verläufe \diamond sind bei $p = 60\text{bar}$, \square bei $p = 50\text{bar}$ und \triangle bei $p = 30\text{bar}$ aufgenommen. Die schwarzen Marker sind jeweils die stationären Ergebnisse.

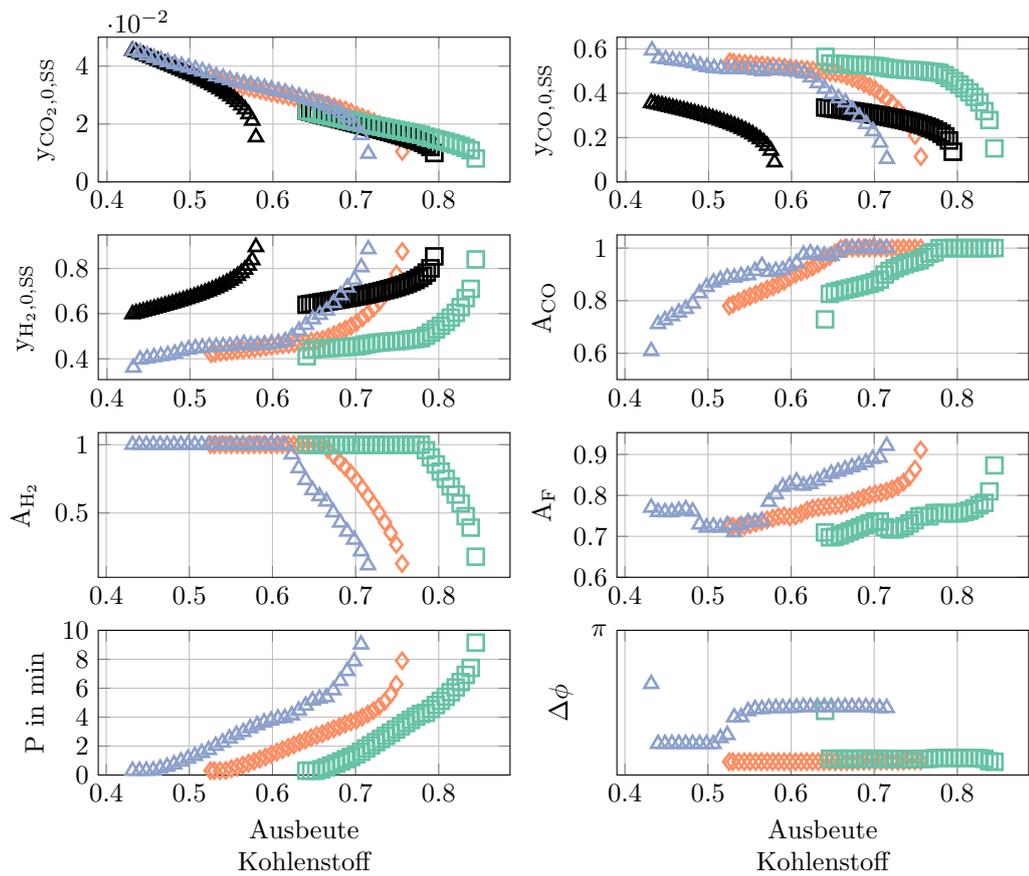


Abbildung C.11: Parameterverläufe über die Ausbeute für verschiedene Temperaturen im stationären und periodischen Betrieb. Die Verläufe \diamond sind bei $1,15 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, \square bei $0,57 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ und \triangle bei $1,71 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ aufgenommen. Die schwarzen Marker sind jeweils die stationären Ergebnisse.

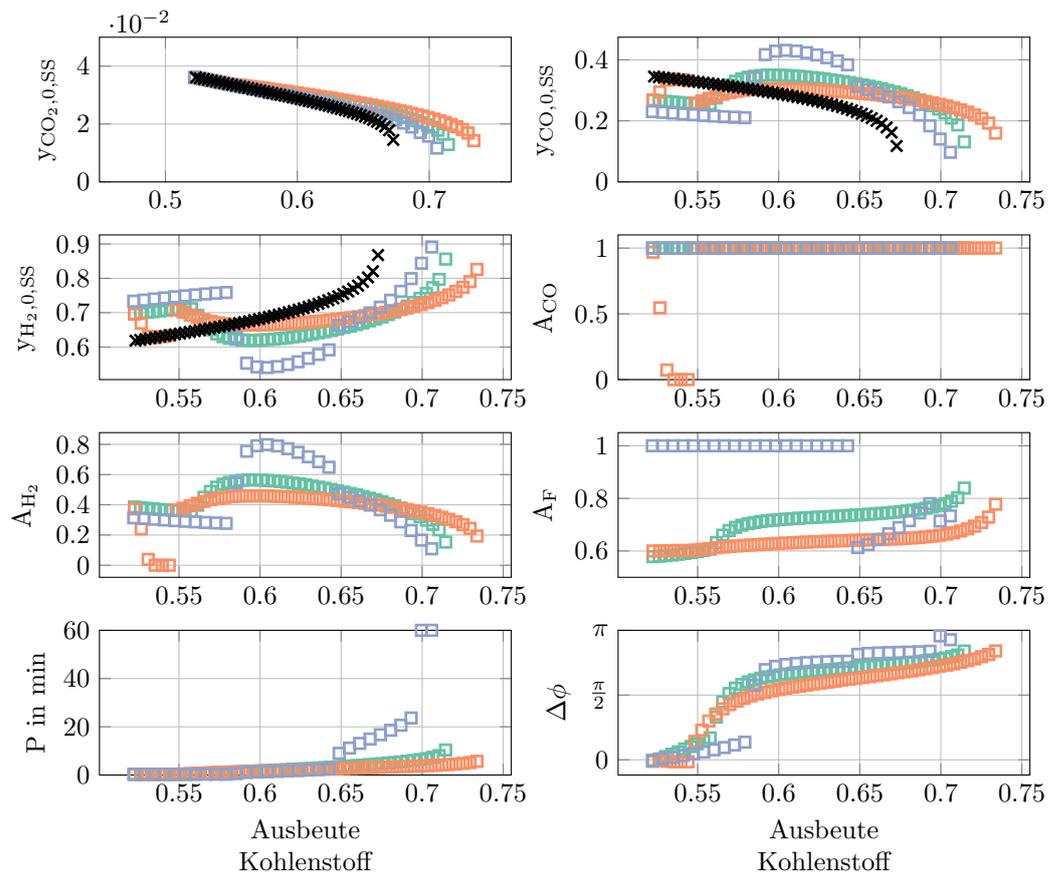


Abbildung C.12: Parameterverläufe für den stationären Betrieb (\times) und für den periodischen Betrieb für verschiedene Werte für q_{sat} dargestellt über die Ausbeute bezüglich der Kohlenstoffkomponenten. \square = 0.98 mol/kg, \square = 0.0 mol/kg, \square = 5 mol/kg .

C.4 TABELLEN ERGEBNISSE

Tabelle C.1: Ergebnisse der optimalen stationären Betriebsweise mit konstantem Stoffmengenstrom des Inertgases.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$
416.89	48.11	0.0348	0.2932	0.5220	0.15
416.77	48.83	0.0341	0.2890	0.5270	0.15
416.39	49.55	0.0334	0.2846	0.5320	0.15
415.75	50.28	0.0328	0.2802	0.5370	0.15
414.82	51.00	0.0321	0.2758	0.5421	0.15
413.58	51.72	0.0314	0.2713	0.5473	0.15
412.00	52.44	0.0307	0.2666	0.5526	0.15
410.06	53.16	0.0301	0.2619	0.5581	0.15
407.72	53.88	0.0294	0.2570	0.5636	0.15
404.94	54.61	0.0287	0.2520	0.5693	0.15
401.67	55.33	0.0280	0.2468	0.5752	0.15
397.85	56.05	0.0273	0.2414	0.5813	0.15
393.43	56.77	0.0265	0.2358	0.5877	0.15
388.30	57.49	0.0258	0.2299	0.5944	0.15
382.38	58.21	0.0250	0.2236	0.6014	0.15
375.52	58.94	0.0242	0.2169	0.6088	0.15
367.55	59.66	0.0234	0.2098	0.6168	0.15
358.25	60.38	0.0225	0.2020	0.6254	0.15
347.31	61.10	0.0216	0.1935	0.6349	0.15
334.27	61.82	0.0206	0.1840	0.6454	0.15
318.47	62.54	0.0195	0.1732	0.6573	0.15
298.80	63.27	0.0183	0.1604	0.6712	0.15
273.18	63.99	0.0169	0.1447	0.6884	0.15
236.52	64.71	0.0149	0.1234	0.7117	0.15
143.07	65.43	0.0104	0.0724	0.7672	0.15

Tabelle C.2: Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise mit konstantem Stoffmengenstrom des Inertgases und harmonischer Anregung.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$	A_F	A_{CO}	A_{N_2}	P in min	$\Delta\varphi$ in π
140.89	70.22	0.0101	0.1074	0.7750	0.1074	0.9505	1.0000	1	9.24	0.8142
160.96	70.00	0.0112	0.1124	0.7641	0.1124	0.9425	1.0000	1	7.53	0.7521
190.93	69.33	0.0126	0.1202	0.7469	0.1202	0.9320	1.0000	1	6.07	0.6799
207.63	68.90	0.0134	0.1247	0.7373	0.1247	0.9265	1.0000	1	5.51	0.6458
223.20	68.46	0.0141	0.1289	0.7281	0.1289	0.9215	1.0000	1	5.08	0.6168
237.81	68.02	0.0148	0.1328	0.7195	0.1328	0.9169	1.0000	1	4.72	0.5909
251.53	67.58	0.0155	0.1367	0.7111	0.1367	0.9126	1.0000	1	4.43	0.5683
264.38	67.14	0.0162	0.1404	0.7030	0.1404	0.9087	1.0000	1	4.18	0.5480
276.39	66.71	0.0168	0.1439	0.6954	0.1439	0.9050	1.0000	1	3.96	0.5297
287.59	66.27	0.0174	0.1473	0.6881	0.1473	0.9017	1.0000	1	3.76	0.5130
298.03	65.83	0.0180	0.1505	0.6811	0.1505	0.8986	1.0000	1	3.59	0.4976
307.73	65.39	0.0186	0.1537	0.6744	0.1533	0.8956	0.9978	1	3.44	0.4843
316.78	64.96	0.0191	0.1583	0.6680	0.1545	0.8926	0.9761	1	3.33	0.4789
325.24	64.52	0.0197	0.1630	0.6619	0.1555	0.8897	0.9540	1	3.24	0.4746
333.12	64.08	0.0202	0.1674	0.6560	0.1564	0.8870	0.9343	1	3.14	0.4704
340.46	63.64	0.0207	0.1716	0.6504	0.1573	0.8844	0.9165	1	3.06	0.4663
347.29	63.21	0.0212	0.1758	0.6450	0.1580	0.8820	0.8990	1	2.97	0.4630
353.64	62.77	0.0217	0.1798	0.6398	0.1587	0.8797	0.8824	1	2.90	0.4600
359.56	62.33	0.0222	0.1835	0.6348	0.1595	0.8776	0.8691	1	2.82	0.4562
365.06	61.89	0.0226	0.1874	0.6299	0.1601	0.8756	0.8544	1	2.75	0.4538
370.17	61.45	0.0231	0.1908	0.6253	0.1608	0.8737	0.8426	1	2.68	0.4505
374.92	61.02	0.0235	0.1943	0.6207	0.1614	0.8720	0.8309	1	2.62	0.4478
379.34	60.58	0.0240	0.1977	0.6164	0.1620	0.8703	0.8192	1	2.56	0.4454
383.45	60.14	0.0244	0.2009	0.6121	0.1626	0.8688	0.8094	1	2.50	0.4426
387.26	59.70	0.0249	0.2039	0.6080	0.1632	0.8674	0.8003	1	2.44	0.4399
390.80	59.27	0.0253	0.2071	0.6040	0.1637	0.8661	0.7905	1	2.39	0.4378
394.09	58.83	0.0257	0.2101	0.6000	0.1642	0.8649	0.7815	1	2.33	0.4357
397.14	58.39	0.0261	0.2129	0.5962	0.1647	0.8637	0.7737	1	2.28	0.4333
399.96	57.95	0.0266	0.2157	0.5925	0.1653	0.8627	0.7664	1	2.23	0.4309
402.58	57.51	0.0270	0.2184	0.5888	0.1658	0.8617	0.7591	1	2.18	0.4287
404.99	57.08	0.0274	0.2210	0.5853	0.1664	0.8609	0.7528	1	2.14	0.4262
407.22	56.64	0.0278	0.2237	0.5817	0.1668	0.8600	0.7458	1	2.09	0.4243
409.27	56.20	0.0282	0.2263	0.5783	0.1672	0.8593	0.7392	1	2.05	0.4224
411.15	55.76	0.0286	0.2287	0.5749	0.1678	0.8586	0.7334	1	2.01	0.4203
412.87	55.33	0.0290	0.2311	0.5716	0.1683	0.8580	0.7281	1	1.97	0.4180
414.45	54.89	0.0294	0.2335	0.5683	0.1688	0.8575	0.7230	1	1.93	0.4158
415.88	54.45	0.0298	0.2358	0.5650	0.1694	0.8570	0.7182	1	1.89	0.4136
417.17	54.01	0.0302	0.2381	0.5618	0.1699	0.8566	0.7136	1	1.85	0.4114
418.34	53.58	0.0306	0.2403	0.5587	0.1704	0.8562	0.7091	1	1.81	0.4093
419.38	53.14	0.0310	0.2426	0.5555	0.1709	0.8559	0.7044	1	1.77	0.4073
420.30	52.70	0.0314	0.2448	0.5524	0.1714	0.8556	0.7000	1	1.74	0.4054
421.10	52.26	0.0318	0.2469	0.5494	0.1720	0.8554	0.6967	1	1.70	0.4029

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle C.2: Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise mit konstantem Stoffmengenstrom des Inertgases und harmonischer Anregung.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$	A_F	A_{CO}	A_{N_2}	P in min	$\Delta\varphi$ in π
421.80	51.82	0.0322	0.2490	0.5463	0.1725	0.8552	0.6929	1	1.67	0.4007
422.40	51.39	0.0325	0.2510	0.5433	0.1732	0.8551	0.6898	1	1.63	0.3983
422.89	50.95	0.0329	0.2530	0.5403	0.1737	0.8550	0.6865	1	1.60	0.3961
423.29	50.51	0.0333	0.2552	0.5373	0.1742	0.8550	0.6826	1	1.57	0.3943
423.59	50.07	0.0337	0.2571	0.5344	0.1748	0.8550	0.6798	1	1.54	0.3919
423.80	49.64	0.0341	0.2590	0.5314	0.1754	0.8551	0.6773	1	1.51	0.3894
423.92	49.20	0.0345	0.2609	0.5285	0.1761	0.8552	0.6751	1	1.47	0.3868
423.96	48.77	0.0349	0.2628	0.5257	0.1767	0.8553	0.6724	1	1.44	0.3846
423.96	48.77	0.0349	0.2629	0.5257	0.1766	0.8553	0.6718	1	1.45	0.3849

Tabelle C.3: Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise mit konstantem Stoffmengenstrom des Inertgases und Anregung durch Rechteckfunktionen.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$	A_F	A_{CO}	A_{N_2}	P in min	$\Delta\varphi$ in π
64.79	76.98	0.0068	0.0871	0.8191	0.0871	0.9344	1.0000	1	12.05	0.8854
80.89	76.16	0.0083	0.0904	0.8108	0.0904	0.8420	1.0000	1	14.38	0.8898
114.92	75.34	0.0107	0.1006	0.7934	0.0953	0.5966	0.9477	1	60.00	0.9792
126.50	74.53	0.0109	0.1059	0.7870	0.0962	0.5813	0.9087	1	60.00	0.9792
139.83	73.71	0.0112	0.1120	0.7795	0.0973	0.5642	0.8684	1	60.00	0.9793
154.90	72.89	0.0117	0.1189	0.7710	0.0984	0.5454	0.8276	1	60.00	0.9794
171.46	72.07	0.0123	0.1266	0.7615	0.0996	0.5266	0.7868	1	58.29	0.9791
189.79	71.25	0.0131	0.1350	0.7509	0.1010	0.5139	0.7485	1	47.65	0.9701
209.07	70.44	0.0139	0.1441	0.7395	0.1024	0.4975	0.7107	1	42.26	0.9652
228.75	69.62	0.0148	0.1537	0.7277	0.1038	0.4814	0.6757	1	37.82	0.9602
248.23	68.80	0.0158	0.1631	0.7158	0.1053	0.4679	0.6453	1	32.71	0.9506
267.06	67.98	0.0167	0.1728	0.7038	0.1066	0.4534	0.6171	1	29.65	0.9450
284.81	67.16	0.0177	0.1820	0.6922	0.1081	0.4414	0.5942	1	26.11	0.9349
301.34	66.35	0.0186	0.1908	0.6809	0.1097	0.4298	0.5749	1	23.12	0.9241
316.57	65.53	0.0195	0.1987	0.6701	0.1117	0.4207	0.5620	1	19.49	0.9043
330.55	64.71	0.0204	0.2051	0.6598	0.1148	0.4160	0.5596	1	14.90	0.8651
347.71	63.89	0.0211	0.1974	0.6475	0.1340	0.7783	0.6785	1	3.28	0.5747
358.96	63.07	0.0219	0.2050	0.6382	0.1348	0.7716	0.6578	1	3.13	0.5706
368.70	62.26	0.0228	0.2124	0.6296	0.1353	0.7491	0.6370	1	3.07	0.5705
377.84	61.44	0.0236	0.2180	0.6211	0.1372	0.7663	0.6293	1	2.84	0.5586
385.36	60.62	0.0244	0.2249	0.6134	0.1373	0.7635	0.6102	1	2.73	0.5586
391.97	59.80	0.0252	0.2315	0.6060	0.1373	0.7612	0.5931	1	2.62	0.5586
397.77	58.98	0.0260	0.2377	0.5990	0.1374	0.7552	0.5781	1	2.52	0.5586
402.84	58.17	0.0267	0.2435	0.5922	0.1376	0.7451	0.5648	1	2.45	0.5585
407.35	57.35	0.0275	0.2488	0.5855	0.1381	0.7565	0.5552	1	2.31	0.5546
411.14	56.53	0.0282	0.2544	0.5792	0.1382	0.7557	0.5430	1	2.22	0.5546
414.48	55.71	0.0290	0.2591	0.5730	0.1389	0.7550	0.5363	1	2.13	0.5506
417.23	54.90	0.0297	0.2644	0.5670	0.1389	0.7547	0.5256	1	2.04	0.5506
419.52	54.08	0.0304	0.2695	0.5611	0.1390	0.7546	0.5156	1	1.96	0.5506
421.58	53.26	0.0312	0.2729	0.5552	0.1407	0.7842	0.5154	1	1.82	0.5402
423.05	52.44	0.0319	0.2779	0.5496	0.1407	0.7846	0.5063	1	1.75	0.5402
424.17	51.62	0.0326	0.2827	0.5440	0.1407	0.7852	0.4976	1	1.68	0.5402
424.94	50.81	0.0333	0.2875	0.5385	0.1407	0.7859	0.4892	1	1.61	0.5402
425.40	49.99	0.0340	0.2923	0.5331	0.1407	0.7868	0.4813	1	1.55	0.5402
425.84	49.18	0.0348	0.2907	0.5275	0.1470	0.7774	0.5056	1	1.53	0.5113

Tabelle C.4: Ergebnisse der optimalen stationären Betriebsweise ohne Inertgas.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$
238.21	67.28	0.0145	0.1178	0.8677	0
321.73	66.96	0.0178	0.1616	0.8205	0
352.15	66.65	0.0191	0.1783	0.8026	0
373.95	66.35	0.0200	0.1905	0.7895	0
391.19	66.04	0.0208	0.2005	0.7787	0
405.48	65.74	0.0214	0.2090	0.7696	0
417.66	65.43	0.0220	0.2164	0.7616	0
428.26	65.13	0.0226	0.2231	0.7544	0
437.61	64.82	0.0231	0.2291	0.7478	0
445.94	64.52	0.0235	0.2347	0.7418	0
453.43	64.21	0.0240	0.2398	0.7362	0
460.19	63.91	0.0244	0.2446	0.7310	0
466.35	63.60	0.0248	0.2491	0.7261	0
471.96	63.30	0.0252	0.2534	0.7215	0
477.11	62.99	0.0256	0.2574	0.7171	0
481.84	62.69	0.0259	0.2612	0.7129	0
486.20	62.38	0.0263	0.2649	0.7088	0
490.23	62.08	0.0266	0.2684	0.7050	0
493.95	61.77	0.0270	0.2718	0.7013	0
497.40	61.47	0.0273	0.2750	0.6977	0
500.59	61.16	0.0276	0.2781	0.6942	0
503.56	60.85	0.0279	0.2812	0.6909	0
506.32	60.55	0.0283	0.2841	0.6876	0
508.87	60.24	0.0286	0.2870	0.6845	0
511.25	59.94	0.0289	0.2897	0.6814	0
513.46	59.63	0.0292	0.2925	0.6784	0
515.51	59.33	0.0295	0.2951	0.6754	0
517.41	59.02	0.0298	0.2977	0.6725	0
519.17	58.72	0.0301	0.3002	0.6697	0
520.81	58.41	0.0304	0.3027	0.6669	0
522.32	58.11	0.0307	0.3051	0.6642	0
523.71	57.80	0.0310	0.3075	0.6615	0
525.00	57.50	0.0313	0.3098	0.6589	0
526.18	57.19	0.0316	0.3121	0.6563	0
527.26	56.89	0.0319	0.3144	0.6537	0
528.25	56.58	0.0321	0.3166	0.6512	0
529.15	56.28	0.0324	0.3188	0.6487	0
529.97	55.97	0.0327	0.3210	0.6463	0
530.70	55.66	0.0330	0.3232	0.6438	0
531.36	55.36	0.0333	0.3253	0.6414	0
531.94	55.05	0.0336	0.3274	0.6391	0
532.45	54.75	0.0339	0.3295	0.6367	0
532.89	54.44	0.0341	0.3315	0.6344	0

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle C.4: Ergebnisse der optimalen stationären Betriebsweise ohne Inertgas.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$
533.27	54.14	0.0344	0.3335	0.6320	0
533.58	53.83	0.0347	0.3356	0.6297	0
533.83	53.53	0.0350	0.3376	0.6274	0
534.02	53.22	0.0353	0.3396	0.6252	0
534.15	52.92	0.0355	0.3415	0.6229	0
534.23	52.61	0.0358	0.3435	0.6207	0
534.25	52.32	0.0361	0.3454	0.6185	0

Tabelle C.5: Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise ohne Inertgas und harmonischer Anregung.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$	A_F	A_{CO}	A_{H_2}	P in min	$\Delta\varphi$ in π
183.17	71.45	0.0129	0.1311	0.8560	0	0.8390	1	0.1532	10.38	0.8400
268.74	71.04	0.0165	0.1868	0.7967	0	0.8030	1	0.2344	8.06	0.8094
304.03	70.65	0.0179	0.2093	0.7729	0	0.7894	1	0.2707	7.31	0.7970
330.11	70.26	0.0189	0.2255	0.7556	0	0.7799	1	0.2985	6.78	0.7865
351.07	69.87	0.0197	0.2388	0.7415	0	0.7728	1	0.3221	6.38	0.7787
368.64	69.48	0.0204	0.2500	0.7296	0	0.7671	1	0.3427	6.04	0.7717
383.75	69.09	0.0211	0.2598	0.7191	0	0.7625	1	0.3614	5.74	0.7660
396.98	68.69	0.0217	0.2683	0.7100	0	0.7585	1	0.3779	5.46	0.7600
408.69	68.30	0.0222	0.2759	0.7018	0	0.7551	1	0.3932	5.20	0.7546
419.19	67.91	0.0227	0.2827	0.6946	0	0.7521	1	0.4069	4.96	0.7489
428.65	67.52	0.0232	0.2892	0.6875	0	0.7497	1	0.4206	4.74	0.7448
437.24	67.13	0.0237	0.2947	0.6815	0	0.7472	1	0.4325	4.52	0.7394
445.08	66.74	0.0241	0.2999	0.6759	0	0.7451	1	0.4437	4.31	0.7345
452.25	66.34	0.0246	0.3052	0.6702	0	0.7433	1	0.4554	4.12	0.7310
458.85	65.95	0.0250	0.3097	0.6653	0	0.7415	1	0.4654	3.93	0.7263
464.93	65.56	0.0254	0.3138	0.6608	0	0.7397	1	0.4749	3.75	0.7216
470.55	65.17	0.0258	0.3177	0.6566	0	0.7381	1	0.4838	3.57	0.7170
475.76	64.78	0.0262	0.3217	0.6522	0	0.7367	1	0.4932	3.40	0.7134
480.58	64.38	0.0265	0.3254	0.6481	0	0.7354	1	0.5021	3.24	0.7098
485.06	63.99	0.0269	0.3286	0.6446	0	0.7339	1	0.5097	3.08	0.7053
489.23	63.60	0.0272	0.3315	0.6412	0	0.7325	1	0.5170	2.93	0.7008
493.10	63.21	0.0276	0.3343	0.6381	0	0.7311	1	0.5239	2.79	0.6963
496.71	62.82	0.0279	0.3373	0.6347	0	0.7300	1	0.5315	2.65	0.6929
500.07	62.43	0.0283	0.3399	0.6318	0	0.7287	1	0.5379	2.51	0.6886
503.20	62.03	0.0286	0.3420	0.6294	0	0.7272	1	0.5433	2.37	0.6835
506.12	61.64	0.0289	0.3442	0.6269	0	0.7259	1	0.5491	2.25	0.6792
508.83	61.25	0.0292	0.3460	0.6247	0	0.7244	1	0.5539	2.12	0.6741
511.35	60.86	0.0296	0.3476	0.6228	0	0.7229	1	0.5581	2.00	0.6689
513.70	60.47	0.0299	0.3486	0.6215	0	0.7211	1	0.5609	1.88	0.6625
515.88	60.07	0.0302	0.3496	0.6203	0	0.7194	1	0.5636	1.76	0.6562
517.90	59.68	0.0305	0.3498	0.6197	0	0.7172	1	0.5645	1.65	0.6487
519.78	59.29	0.0308	0.3499	0.6193	0	0.7150	1	0.5650	1.54	0.6408
521.51	58.90	0.0311	0.3486	0.6203	0	0.7119	1	0.5619	1.43	0.6300
523.12	58.51	0.0314	0.3462	0.6224	0	0.7081	1	0.5563	1.32	0.6169
524.59	58.12	0.0317	0.3430	0.6253	0	0.7038	1	0.5485	1.22	0.6017
525.96	57.72	0.0319	0.3379	0.6301	0	0.6980	1	0.5363	1.12	0.5818
527.21	57.33	0.0322	0.3297	0.6381	0	0.6896	1	0.5166	1.01	0.5532
528.36	56.94	0.0324	0.3177	0.6499	0	0.6779	1	0.4888	0.89	0.5121
529.43	56.55	0.0326	0.3002	0.6672	0	0.6602	1	0.4499	0.75	0.4476
530.44	56.16	0.0328	0.2749	0.6923	0	0.6325	1	0.3971	0.55	0.3296
531.40	55.77	0.0329	0.2553	0.7117	0	0.6066	1	0.3588	0.30	0.1693
532.26	55.37	0.0333	0.2558	0.7109	0	0.6020	1	0.3598	0.30	0.1457

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle C.5: Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise ohne Inertgas und harmonischer Anregung.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$	A_F	A_{CO}	A_{H_2}	P in min	$\Delta\varphi$ in π
532.99	54.98	0.0336	0.2566	0.7098	0	0.5978	1	0.3615	0.30	0.1238
533.62	54.59	0.0340	0.2576	0.7084	0	0.5940	1	0.3636	0.30	0.1022
534.13	54.20	0.0343	0.2590	0.7067	0	0.5907	1	0.3664	0.30	0.0838
534.54	53.81	0.0347	0.2604	0.7049	0	0.5874	1	0.3693	0.30	0.0613
534.86	53.41	0.0350	0.2621	0.7029	0	0.5847	1	0.3729	0.30	0.0431
535.08	53.02	0.0354	0.2639	0.7007	0	0.5823	1	0.3767	0.30	0.0248
535.20	52.63	0.0357	0.2660	0.6983	0	0.5802	1	0.3809	0.30	0.0063
535.24	52.25	0.0361	0.2681	0.6958	0	0.5785	1	0.3852	0.30	-0.0123

Tabelle C.6: Ergebnisse der optimalen erzwungenen periodischen Betriebsweise ohne Inertgas und Anregung durch Rechteckfunktionen.

J_1 in $\frac{\text{mmol}}{\text{min kg}_{\text{kat}}}$	J_2 in %	$\text{CO}_{2,\text{in}}$	CO_{in}	$\text{H}_{2,\text{in}}$	$\text{N}_{2,\text{in}}$	A_F	A_{CO}	A_{H_2}	P in min	$\Delta\varphi$ in π
115.60	75.59	0.0105	0.1136	0.8759	0.0000	0.9111	1.0000	0.1297	7.90	0.1317
216.27	74.90	0.0158	0.2089	0.7754	0.0000	0.8639	1.0000	0.2694	6.27	0.1045
266.70	74.22	0.0176	0.2572	0.7252	0.0000	0.8445	1.0000	0.3546	5.58	0.0929
306.21	73.53	0.0189	0.2957	0.6854	0.0000	0.8322	1.0000	0.4314	5.09	0.0848
337.38	72.85	0.0199	0.3268	0.6533	0.0000	0.8226	1.0000	0.5003	4.74	0.0790
362.96	72.16	0.0208	0.3532	0.6260	0.0000	0.8154	1.0000	0.5643	4.46	0.0743
384.36	71.48	0.0216	0.3762	0.6022	0.0000	0.8101	1.0000	0.6248	4.22	0.0703
402.55	70.79	0.0224	0.3967	0.5809	0.0000	0.8062	1.0000	0.6830	4.00	0.0666
418.21	70.11	0.0231	0.4154	0.5615	0.0000	0.8034	1.0000	0.7398	3.79	0.0632
431.78	69.43	0.0241	0.4313	0.5446	0.0000	0.8004	1.0000	0.7920	3.67	0.0612
443.15	68.74	0.0248	0.4438	0.5314	0.0000	0.7946	1.0000	0.8350	3.52	0.0587
453.36	68.06	0.0253	0.4557	0.5190	0.0000	0.7894	1.0000	0.8781	3.34	0.0557
462.62	67.37	0.0260	0.4670	0.5071	0.0000	0.7855	1.0000	0.9209	3.20	0.0533
470.85	66.69	0.0265	0.4775	0.4960	0.0000	0.7805	1.0000	0.9626	3.03	0.0505
478.24	66.01	0.0271	0.4868	0.4861	0.0000	0.7762	0.9985	1.0000	2.86	0.0476
484.50	65.32	0.0275	0.4905	0.4820	0.0000	0.7754	0.9826	1.0000	2.73	0.0455
490.24	64.64	0.0279	0.4940	0.4781	0.0000	0.7742	0.9677	1.0000	2.58	0.0430
495.53	63.95	0.0283	0.4974	0.4743	0.0000	0.7726	0.9537	1.0000	2.42	0.0403
500.41	63.27	0.0287	0.5006	0.4707	0.0000	0.7706	0.9403	1.0000	2.25	0.0376
504.93	62.58	0.0291	0.5037	0.4672	0.0000	0.7684	0.9276	1.0000	2.08	0.0347
509.09	61.90	0.0295	0.5062	0.4643	0.0000	0.7637	0.9171	1.0000	1.91	0.0319
512.93	61.22	0.0299	0.5081	0.4620	0.0000	0.7556	0.9094	1.0000	1.75	0.0292
516.43	60.53	0.0303	0.5103	0.4594	0.0000	0.7498	0.9001	1.0000	1.59	0.0264
519.62	59.85	0.0307	0.5132	0.4560	0.0000	0.7474	0.8886	1.0000	1.42	0.0237
522.50	59.16	0.0312	0.5171	0.4517	0.0000	0.7504	0.8734	1.0000	1.25	0.0209
525.07	58.48	0.0316	0.5200	0.4484	0.0000	0.7483	0.8623	1.0000	1.10	0.0183
527.34	57.79	0.0321	0.5224	0.4455	0.0000	0.7443	0.8528	1.0000	0.95	0.0158
529.31	57.11	0.0325	0.5248	0.4427	0.0000	0.7402	0.8435	1.0000	0.81	0.0135
531.00	56.43	0.0330	0.5272	0.4398	0.0000	0.7363	0.8343	1.0000	0.68	0.0113
532.41	55.74	0.0335	0.5295	0.4370	0.0000	0.7324	0.8253	1.0000	0.55	0.0092
533.55	55.06	0.0340	0.5318	0.4342	0.0000	0.7286	0.8164	1.0000	0.43	0.0072
534.42	54.37	0.0345	0.5341	0.4314	0.0000	0.7249	0.8076	1.0000	0.32	0.0053
535.02	53.69	0.0351	0.5369	0.4280	0.0000	0.7243	0.7973	1.0000	0.30	0.0050
535.33	53.00	0.0357	0.5397	0.4246	0.0000	0.7244	0.7867	1.0000	0.30	0.0050
535.39	52.55	0.0361	0.5416	0.4223	0.0000	0.7247	0.7798	1.0000	0.30	0.0050

LITERATURVERZEICHNIS

- Achterberg, T. (2007). „Constraint integer programming“. Dissertation. Technische Universität Berlin. DOI: [10.14279/depositonce-1634](https://doi.org/10.14279/depositonce-1634).
- Álvarez, A., A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon und F. Kapteijn (2017). „Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO₂ hydrogenation processes“. In: *Chemical reviews* 117.14, S. 9804–9838. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00816](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816).
- Asinger, F. (1986). *Methanol - Chemie und Energierohstoff*. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer. ISBN: 978-3-642-70763-6. DOI: [10.1007/978-3-642-70763-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-70763-6).
- Askgaard, T., J. Norskov, C. Ovesen und P Stoltze (1995). „A kinetic model of methanol synthesis“. In: *Journal of Catalysis* 156.2, S. 229–242. DOI: [10.1006/jcat.1995.1250](https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1250).
- Asprey, S. P. und S. Macchietto (2000). „Statistical tools for optimal dynamic model building“. In: *Computers & Chemical Engineering* 24.2-7, S. 1261–1267.
- Baily, J. E. (1973). „Periodic operation of chemical reactors: A review“. In: *Chem. Eng. Commun.* 1, S. 111–124. DOI: [10.1080/00986447408960421](https://doi.org/10.1080/00986447408960421).
- Bansode, A. und A. Urakawa (2014). „Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products“. In: *Journal of Catalysis* 309, S. 66–70. DOI: [10.1016/j.jcat.2013.09.005](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.005).
- Barz, T. und G. Wozny (2014). „Calibration of Dynamic Models through Adaptive Optimal Input Designs“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86.7, S. 953–965. DOI: [10.1002/cite.201400026](https://doi.org/10.1002/cite.201400026).
- Bauer, I., H. G. Bock, S. Körkel und J. P. Schlöder (2000). „Numerical methods for optimum experimental design in DAE systems“. In: *Journal of Computational and Applied Mathematics* 120.1-2, S. 1–25.
- Bellman, R. (1966). „Dynamic programming“. In: *Science* 153.3731, S. 34–37. DOI: [10.1126/science.153.3731.34](https://doi.org/10.1126/science.153.3731.34).
- Bellman, R. und K. J. Åström (1970). „On structural identifiability“. In: *Mathematical biosciences* 7.3-4, S. 329–339. DOI: [10.1016/0025-5564\(70\)90132-X](https://doi.org/10.1016/0025-5564(70)90132-X).
- Benker, H. (2005). „Differentialgleichungen mit MATHCAD und MATLAB“. In: Springer. Kap. Numerische Lösung von Randwertaufgaben gewöhnlicher Differentialgleichungen, S. 157–178. DOI: [10.1007/b139081](https://doi.org/10.1007/b139081).
- Berty, J. M. (1974). „Reactor for vapor-phase catalytic studies“. In: *Chemical Engineering Progress* 70.5, S. 78–85.
- Berty, J. M. (1999). *Experiments in catalytic reaction engineering*. Bd. 124. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier. ISBN: 9780080531427.

- Bezanson, J., A. Edelman, S. Karpinski und V. B. Shah (2017). „Julia: A fresh approach to numerical computing“. In: *SIAM review* 59.1, S. 65–98. URL: [10.1137/141000671](https://doi.org/10.1137/141000671).
- Biegler, L. T. (2007). „An overview of simultaneous strategies for dynamic optimization“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46.11. Special Issue on Process Optimization and Control in Chemical Engineering and Processing, S. 1043–1053. ISSN: 0255-2701. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.06.021>.
- Bittanti, S., G. Fronza und G. Guardabassi (1973). „Periodic control: A frequency domain approach“. In: *IEEE Transactions on Automatic Control* 18.1, S. 33–38. DOI: [10.1109/TAC.1973.1100225](https://doi.org/10.1109/TAC.1973.1100225).
- Carey, G. und B. A. Finlayson (1975). „Orthogonal collocation on finite elements“. In: *Chemical Engineering Science* 30.5-6, S. 587–596. DOI: [10.1016/0009-2509\(75\)80031-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(75)80031-5).
- Chanchlani, K. G., R. R. Hudgins und P. L. Silveston (1985). „Methanol synthesis under periodic operation: An experimental investigation“. In: *Can. J. Chem. Eng.* 63, S. 963–970. DOI: [10.1002/cjce.5450720416](https://doi.org/10.1002/cjce.5450720416).
- Chanchlani, K., R. Hudgins und P. Silveston (1992). „Methanol synthesis from H₂, CO, and CO₂ over Cu/ZnO catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 136.1, S. 59–75. DOI: [10.1016/0021-9517\(92\)90106-R](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90106-R).
- Chinchen, G. C., P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer und D. A. Whan (1987). „Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants“. In: *Applied Catalysis* 30.2, S. 333–338. DOI: [10.1016/S0166-9834\(00\)84123-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84123-8).
- Choi, Y, K Futagami, T Fujitani und J Nakamura (2001a). „The difference in the active sites for CO₂ and CO hydrogenations on Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts“. In: *Catalysis letters* 73.1, S. 27–31. DOI: [10.1023/A:1009074219286](https://doi.org/10.1023/A:1009074219286).
- Choi, Y, K Futagami, T Fujitani und J Nakamura (2001b). „The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts—morphology effect or active site model?“ In: *Applied Catalysis A: General* 208.1, S. 163–167. DOI: [10.1016/S0926-860X\(00\)00712-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00712-2).
- Chorkendorff, I. und J. W. Niemantsverdriet (2017). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH. ISBN: 9783527602650.
- Clausen, B. S., J. Schiøtz, L. Gråbæk, C. V. Ovesen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov und H. Topsøe (1994). „Wetting/non-wetting phenomena during catalysis: Evidence from in situ on-line EXAFS studies of Cu-based catalysts“. In: *Topics in catalysis* 1.3-4, S. 367–376. DOI: [10.1007/BF01492289](https://doi.org/10.1007/BF01492289).
- Cobelli, C. und J. J. Distefano 3rd (1980). „Parameter and structural identifiability concepts and ambiguities: a critical review and analysis“. In: *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology* 239.1, R7–R24. DOI: [10.1152/ajpregu.1980.239.1.R7](https://doi.org/10.1152/ajpregu.1980.239.1.R7).
- Collatz, L. (1960). *The Numerical Treatment of Differential Equations*. Bd. 60. Springer Verlag Berlin. DOI: doi.org/10.1007/978-3-662-05500-7.
- Cruz Bournazou, M. N., T. Barz, D. Nickel, D. C. Lopez Cárdenas, F. Glauche, A. Knepfer und P. Neubauer (2017). „Online optimal experimental re-design in robotic par-

- allel fed-batch cultivation facilities". In: *Biotechnology and bioengineering* 114.3, S. 610–619. DOI: [10.1002/bit.26192](https://doi.org/10.1002/bit.26192).
- Curry, H. B. (1944). „The method of steepest descent for non-linear minimization problems". In: *Quarterly of Applied Mathematics* 2.3, S. 258–261. DOI: [10.1090/qam/10667](https://doi.org/10.1090/qam/10667).
- Das, I. und J. E. Dennis (1997). „A closer look at drawbacks of minimizing weighted sums of objectives for Pareto set generation in multicriteria optimization problems". In: *Structural Optimization* 14.1, S. 63–69. ISSN: 09344373. DOI: [10.1007/BF01197559](https://doi.org/10.1007/BF01197559).
- Diehl, M., H. G. Bock, H. Diedam und P.-B. Wieber (2006). „Fast direct multiple shooting algorithms for optimal robot control". In: *Fast motions in biomechanics and robotics*. Springer, S. 65–93. DOI: [10.1007/978-3-540-36119-0_4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-36119-0_4).
- Diehl, M. und S. Gros (2017). „Numerical optimal control".
- Douglas, J. M. und D. W. T. Rippin (1966). „Unsteady state process operation". In: *Chem. Eng. Sci.* 21, S. 305–315. DOI: [10.1016/0009-2509\(66\)85023-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85023-6).
- Dunning, I., J. Huchette und M. Lubin (2017). „JuMP: A Modeling Language for Mathematical Optimization". In: *SIAM Review* 59.2, S. 295–320. DOI: [10.1137/15M1020575](https://doi.org/10.1137/15M1020575).
- Ehrgott, M. (2005). *Multicriteria optimization: Second edition*. Springer Science & Media, S. 1–323. ISBN: 3540213988. DOI: [10.1007/3-540-27659-9](https://doi.org/10.1007/3-540-27659-9).
- Felder, R. M. und R. W. Rousseau (1986). *Elementary principles of chemical processes*. John Wiley und Sons, New York, NY. ISBN: 978-1-119-49863-6.
- Felischak, M., L. Kaps, C. Hamel, D. Nikolić, M. Petkovska und A. Seidel-Morgenstern (2021). „Analysis and experimental demonstration of forced periodic operation of an adiabatic stirred tank reactor: Simultaneous modulation of inlet concentration and total flow-rate". In: *Chem. Eng. J.* 410, S. 128197. DOI: [10.1016/j.cej.2020.128197](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128197).
- Finlayson, B. A. (1974). „Orthogonal collocation in chemical reaction engineering". In: *Catalysis Reviews Science and Engineering* 10.1, S. 69–138. DOI: [10.1080/01614947408079627](https://doi.org/10.1080/01614947408079627).
- Frei, E., A. Gaur, H. Lichtenberg, L. Zwiener, M. Scherzer, F. Girgsdies, T. Lunkenbein und R. Schlögl (2020). „Cu- Zn alloy formation as unfavored state for efficient methanol catalysts". In: *ChemCatChem* 12.16, S. 4029–4033. DOI: [10.1002/cctc.202000777](https://doi.org/10.1002/cctc.202000777).
- Fujitani, T und J Nakamura (1998). „The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity". In: *Catalysis letters* 56.2-3, S. 119–124. DOI: [10.1023/A:1019000927366](https://doi.org/10.1023/A:1019000927366).
- GAMS (2013). GAMS Development Corporation. Washington, DC, USA. URL: <http://www.gams.com/dd/docs/bigdocs/GAMSUsersGuide.pdf>.
- Galvanin, F., S. Macchietto und F. Bezzo (2007). „Model-based design of parallel experiments". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.3, S. 871–882.
- Gill, P. E., W. Murray und M. A. Saunders (2005). „SNOPT: An SQP algorithm for large-scale constrained optimization". In: *SIAM review* 47.1, S. 99–131. DOI: [10.1137/S0036144504446096](https://doi.org/10.1137/S0036144504446096).

- Graaf, G. H., P. J. J. M. Sijtsema, E. J. Stamhuis und G. E. H. Joosten (1986). „Chemical Equilibria in Methanol Synthesis“. In: *Chemical Engineering Science* 41.11, S. 2883–2890. DOI: [10.1016/0009-2509\(86\)80019-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)80019-7).
- Graaf, G. H., E. J. Stamhuis und A. A. C. M. Beenackers (1988). „Kinetics of low-pressure methanol synthesis“. In: *Chemical Engineering Science* 43.12, S. 3185–3195. DOI: [10.1016/0009-2509\(88\)85127-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85127-3).
- Grabow, L. und M Mavrikakis (2011). „Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation“. In: *Acs Catalysis* 1.4, S. 365–384. DOI: [10.1021/cs200055d](https://doi.org/10.1021/cs200055d).
- Grunwaldt, J.-D., A. M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H Topsøe und B. S. Clausen (2000). „In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 194.2, S. 452–460. DOI: [10.1006/jcat.2000.2930](https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2930).
- Guardabassi, G. und N. Schiavoni (1975). „Boundary optimal constant control versus periodic operation“. In: *IFAC Proceedings Volumes* 8.1, S. 396–401. DOI: [10.1016/S1474-6670\(17\)67764-4](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)67764-4).
- Guillou, A. und J. L. Soulé (1969). „La résolution numérique des problèmes différentiels aux conditions initiales par des méthodes de collocation“. In: DOI: [10.1051/M2AN/196903R300171](https://doi.org/10.1051/M2AN/196903R300171).
- Haimes, Y. V., L. S. Lasdon und D. A. W. DAs (1971). „On a bicriterion formation of the problems of integrated system identification and system optimization“. In: *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*. ISSN: 00189472. DOI: [10.1109/TSMC.1971.4308298](https://doi.org/10.1109/TSMC.1971.4308298).
- Hairer, E. und L. C. Wanner Gerhard (2006). *Geometric Numerical Integration Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations*. Springer Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3642051579.
- Hammer, P. C. und J. W. Hollingsworth (1955). „Trapezoidal methods of approximating solutions of differential equations“. In: *Mathematics of Computation* 9, S. 92–96. DOI: [10.2307/2002064](https://doi.org/10.2307/2002064).
- Hanken, L. (1995). „Optimization of methanol reactor“. Masterthesis. The Norwegian University of Science und Technology.
- Hedengren, J. D., R. A. Shishavan, K. M. Powell und T. F. Edgar (2014). „Nonlinear modeling, estimation and predictive control in APMonitor“. In: *Computers & Chemical Engineering* 70, S. 133–148. DOI: [10.1016/j.compchemeng.2014.04.013](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.04.013).
- Hengl, S., C. Kreutz, J. Timmer und T. Maiwald (2007). „Data-based identifiability analysis of non-linear dynamical models“. In: *bioinformatics* 23.19, S. 2612–2618. DOI: [10.1093/bioinformatics/btm382](https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btm382).
- Hindmarsh, A. C., P. N. Brown, K. E. Grant, S. L. Lee, R. Serban, D. E. Shumaker und C. S. Woodward (2005). „SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers“. In: *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)* 31.3, S. 363–396. DOI: [10.1145/1089014.1089020](https://doi.org/10.1145/1089014.1089020).

- Hines, K. E., T. R. Middendorf und R. W. Aldrich (2014). „Determination of parameter identifiability in nonlinear biophysical models: A Bayesian approach“. In: *Journal of General Physiology* 143.3, S. 401–416. DOI: [10.1085/jgp.201311116](https://doi.org/10.1085/jgp.201311116).
- Holland, J. H. (1992). „Genetic algorithms“. In: *Scientific american* 267.1, S. 66–73. DOI: [10.1038/scientificamerican0792-66](https://doi.org/10.1038/scientificamerican0792-66).
- Holmström, K. (1998). „TOMLAB—A General Purpose, Open MATLAB Environment for Research and Teaching in Optimization“. In: DOI: [10.1.1.30.4290](https://doi.org/10.1.1.30.4290).
- Horn, F. (1964). „Attainable and non-attainable regions in chemical reaction technique“. In: *Third European Symposium on Chemical Reaction Engineering*. Pergamon Press London, S. 1–10.
- Horn, F. und R. Lin (1967). „Periodic processes: a variational approach“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 6.1, S. 21–30. DOI: doi.org/10.1021/i260021a005.
- Horst, R. und H. Tuy (1993). *Global Optimization - Deterministic Approaches*. Berlin: Springer. DOI: [978-0387560946](https://doi.org/978-0387560946).
- Joshi, M., A. Seidel-Morgenstern und A. Kremling (2006). „Exploiting the bootstrap method for quantifying parameter confidence intervals in dynamical systems“. In: *Metabolic Engineering*. ISSN: 10967176. DOI: [10.1016/j.ymben.2006.04.003](https://doi.org/10.1016/j.ymben.2006.04.003).
- Julier, S. und J. K. Uhlmann (1996). *A General Method for Approximating Nonlinear Transformations of Probability Distributions*. Techn. Ber. University of Oxford. DOI: [10.1.1.46.6718](https://doi.org/10.1.1.46.6718).
- Kalz, K. F., R. Kraehnert, M. Dvoyashkin, R. Dittmeyer, R. Gläser, U. Krewer, K. Reuter und J.-D. Grunwaldt (2017). „Future challenges in heterogeneous catalysis: Understanding catalysts under dynamic reaction conditions“. In: *ChemCatChem* 9.1, S. 17–29. ISSN: 1867-3899. DOI: [10.1002/cctc.201600996](https://doi.org/10.1002/cctc.201600996).
- Kattel, S., P. J. Ramírez, J. G. Chen, J. A. Rodriguez und P. Liu (2017). „Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts“. In: *Science* 355.6331, S. 1296–1299. DOI: [10.1126/science.aal3573](https://doi.org/10.1126/science.aal3573).
- Kelly, M. (2017). „An introduction to trajectory optimization: How to do your own direct collocation“. In: *SIAM Review* 59.4, S. 849–904. DOI: [10.1137/16M1062569](https://doi.org/10.1137/16M1062569).
- Klier, K., V. Chatikavanij, R. Herman und G. Simmons (1982). „Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂: IV. The effects of carbon dioxide“. In: *Journal of Catalysis* 74.2, S. 343–360. DOI: [10.1016/0021-9517\(82\)90040-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90040-9).
- Kravaris, C., S. Thompson und J. Schwank (2002). „Higher-order corrections to the pi criterion using center manifold theory“. In: *Proceedings of the 41st IEEE Conference on Decision and Control, 2002*. Bd. 3. IEEE, S. 2500–2505. DOI: [10.3166/ejc.18.5-19](https://doi.org/10.3166/ejc.18.5-19).
- Kuld, S., M. Thorhauge, H. Falsig, C. F. Elkjær, S. Helveg, I. Chorkendorff und J. Sehested (2016). „Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis“. In: *Science* 352.6288, S. 969–974. DOI: [10.1126/science.aaf0718](https://doi.org/10.1126/science.aaf0718).
- Kunde, C. (2017). „Global optimization in conceptual process design“. Dissertation. Otto-von-Guericke Universität Magdeburg. DOI: [10.25673/4619](https://doi.org/10.25673/4619).

- Laudenschleger, D., H. Ruland und M. Muhler (2020). „Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts“. In: *Nature communications* 11.1, S. 1–10. DOI: [10.1038/s41467-020-17631-5](https://doi.org/10.1038/s41467-020-17631-5).
- Le Valant, A., C. Comminges, C. Tisseraud, C. Canaff, L. Pinard und Y. Pouilloux (2015). „The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu+ ZnO mechanical mixtures“. In: *Journal of catalysis* 324, S. 41–49. DOI: [10.1016/j.jcat.2015.01.021](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.021).
- Leipold, J. (2020). „Entwurf und Umsetzung einer adaptiven optimalen Versuchsplanung zur Parameterschätzung einer Reaktionskinetik“. Bachelor Thesis. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- Leipold, J. (2022). „Entwurf und Optimierung einer erzwungen periodischen Betriebsweise der Methanolsynthese in Julia“. Master Thesis. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- MATLAB (2014). *version 8.4.0.150421 (R2014b)*. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.
- MATLAB (2018). *version 9.5.0.944444 (R2018b)*. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.
- Mangold, M., R. Schenkendorf und A. Kremling (2009). „Optimal experimental design with the sigma point method“. In: *IET Systems Biology* 3.1, S. 10–23. ISSN: 1751-8849. DOI: [10.1049/iet-syb:20080094](https://doi.org/10.1049/iet-syb:20080094).
- Marler, R. T. und J. S. Arora (2010). „The weighted sum method for multi-objective optimization: New insights“. In: *Structural and Multidisciplinary Optimization*. ISSN: 1615147X. DOI: [10.1007/s00158-009-0460-7](https://doi.org/10.1007/s00158-009-0460-7).
- Martynenko, A. und A. Bück (2018). *Intelligent control in drying*. Bd. 3. CRC Press Boca Raton, FL, USA: ISBN: 9781498732758.
- Maußner, J. (2020). „Single- and Multi-Objective Reactor Design Under Uncertainty“. Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU).
- McNeil, M. A., C. J. Schack und R. G. Rinker (1989). „Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst: II. Development of a phenomenological rate expression“. In: *Applied Catalysis* 50.1, S. 265–285. ISSN: 0166-9834. DOI: [10.1016/S0166-9834\(00\)80841-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80841-6).
- McRae, G. J., J. W. Tilden und J. H. Seinfeld (1982). „Global sensitivity analysis - a computational implementation of the Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST)“. In: *Computers and Chemical Engineering*. ISSN: 00981354. DOI: [10.1016/0098-1354\(82\)80003-3](https://doi.org/10.1016/0098-1354(82)80003-3).
- Meeker, W. Q. und L. A. Escobar (1995). „Teaching about approximate confidence regions based on maximum likelihood estimation“. In: *The American Statistician* 49.1, S. 48–53. DOI: [10.1080/00031305.1995.10476112](https://doi.org/10.1080/00031305.1995.10476112).

- Misener, R. und C. A. Floudas (2014). „ANTIGONE: algorithms for continuous/integer global optimization of nonlinear equations“. In: *Journal of Global Optimization* 59.2, S. 503–526. DOI: [0.1007/s10898-014-0166-2](https://doi.org/10.1007/s10898-014-0166-2).
- Muhler, M., E. Törnqvist, L. P. Nielsen, B. S. Clausen und H. Topsøe (1994). „On the role of adsorbed atomic oxygen and CO₂ in copper based methanol synthesis catalysts“. In: *Catalysis letters* 25.1-2, S. 1–10. DOI: [10.1007/BF00815409](https://doi.org/10.1007/BF00815409).
- Murphy, S. A. und A. W. Van der Vaart (2000). „On profile likelihood“. In: *Journal of the American Statistical Association* 95.450, S. 449–465. DOI: [10.1080/01621459.2000.10474219](https://doi.org/10.1080/01621459.2000.10474219).
- Myung, I. J. (2003). „Tutorial on maximum likelihood estimation“. In: *Journal of Mathematical Psychology*. ISSN: 00222496. DOI: [10.1016/S0022-2496\(02\)00028-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2496(02)00028-7).
- Nakamura, J., Y. Choi und T. Fujitani (2003). „On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts“. In: *Topics in catalysis* 22.3-4, S. 277–285. DOI: [10.1023/A:1023588322846](https://doi.org/10.1023/A:1023588322846).
- Nakamura, J., J. M. Campbell und C. T. Campbell (1990). „Kinetics and mechanism of the water-gas shift reaction catalysed by the clean and Cs-promoted Cu (110) surface: a comparison with Cu (111)“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86.15, S. 2725–2734. DOI: [10.1039/FT9908602725](https://doi.org/10.1039/FT9908602725).
- Nappi, A. O., L. Fabbicino, R. R. Hudgins und P. L. Silveston (1994). „Influence of forced feed composition cycling on catalytic methanol synthesis“. In: *Can. J. Chem. Eng.* 72, S. 657–671. DOI: [10.1002/cjce.5450630613](https://doi.org/10.1002/cjce.5450630613).
- Neale, M. C. und M. B. Miller (1997). „The use of likelihood-based confidence intervals in genetic models“. In: *Behavior genetics* 27.2, S. 113–120. DOI: [10.1023/A:1025681223921](https://doi.org/10.1023/A:1025681223921).
- Nestler, F., A. Schütze, M. Ouda, M. Hadrich, A. Schaadt, S. Bajohr und T. Kolb (2020). „Kinetic modelling of methanol synthesis over commercial catalysts: A critical assessment“. In: *Chemical Engineering Journal* 394, S. 124881. DOI: [10.1016/j.cej.2020.124881](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124881).
- Nikolić, D., A. Seidel-Morgenstern und M. Petkovska (2015). „Nonlinear frequency response analysis of forced periodic operation of non-isothermal CSTR with simultaneous modulation of inlet concentration and inlet temperature“. In: *Chem. Eng. Sci.* 137, S. 40–58. DOI: [10.1016/j.ces.2015.06.018](https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.018).
- Nikolić, D., A. Seidel-Morgenstern und M. Petkovska (2016a). „Periodic operation with modulation of inlet concentration and flow rate. Part I: Nonisothermal continuous stirred-tank reactor“. In: *Chem. Eng. Technol.* 39, S. 2020–2028. DOI: [10.1002/ceat.201600185](https://doi.org/10.1002/ceat.201600185).
- Nikolić, D., A. Seidel-Morgenstern und M. Petkovska (2016b). „Periodic operation with modulation of inlet concentration and flow rate. Part II: Adiabatic continuous stirred-tank reactor“. In: *Chem. Eng. Technol.* 39, S. 2126–2134. DOI: [10.1002/ceat.201600187](https://doi.org/10.1002/ceat.201600187).

- Nikolić, D., C. Seidel, M. Felischak, T. Milicić, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern und M. Petkovska (2022a). „Forced periodic operations of a chemical reactor for methanol synthesis - The search for the best scenario based on the nonlinear frequency response method. Part I Single input modulations“. In: *Chemical Engineering Science* 248, S. 117134. DOI: [10.1016/j.ces.2021.117134](https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117134).
- Nikolić, D., C. Seidel, M. Felischak, T. Milicić, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern und M. Petkovska (2022b). „Forced periodic operations of a chemical reactor for methanol synthesis - The search for the best scenario based on the nonlinear frequency response method. Part II Simultaneous modulation of two inputs“. In: *Chemical Engineering Science* 248, S. 117133. DOI: [10.1016/j.ces.2021.117133](https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117133).
- Nikolić, D. und M. Petkovska (2016). „Evaluation of performance of periodically operated reactors for single input modulations of general waveforms“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 88.11, S. 1715–1722. DOI: [10.1002/cite.201600060](https://doi.org/10.1002/cite.201600060).
- Nikolić, D., A. Seidel-Morgenstern und M. Petkovska (2020). „Nonlinear frequency response analysis of forced periodic operations with simultaneous modulation of two general waveform inputs with applications on adiabatic cstr with square-wave modulations“. In: *Chemical Engineering Science* 226, S. 115842. DOI: [10.1016/j.ces.2020.115842](https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115842).
- Olah, G., A. A. Goeppert und G. S. Prakash (2009). *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Second Updated and Enlarged Edition*. Wiley-VCH. ISBN: 9783527324224. DOI: [10.1002/9783527627806](https://doi.org/10.1002/9783527627806).
- Oliveira Campos, B. L. de, K. H. Delgado, S. Wild, F. Studt, S. Pitter und J. Sauer (2021a). „Correction: Surface reaction kinetics of the methanol synthesis and the water gas shift reaction on Cu/ZnO/Al₂O₃“. In: *Reaction Chemistry & Engineering* 6.8, S. 1483–1486. DOI: [10.1039/D1RE90031E](https://doi.org/10.1039/D1RE90031E).
- Oliveira Campos, B. L. de, K. H. Delgado, S. Wild, F. Studt, S. Pitter und J. Sauer (2021b). „Surface reaction kinetics of the methanol synthesis and the water gas shift reaction on Cu/ZnO/Al₂O₃“. In: *Reaction Chemistry & Engineering* 6.5, S. 868–887. DOI: [10.1039/D1RE00040C](https://doi.org/10.1039/D1RE00040C).
- Oliveira Campos, B. Lacerda de, K. Herrera Delgado, S. Pitter und J. Sauer (2021c). „Development of Consistent Kinetic Models Derived from a Microkinetic Model of the Methanol Synthesis“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. DOI: [10.1021/acs.iecr.1c02952](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02952).
- Ott, J., V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss und C. Witte (2012). „Methanol“. In: *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 9783527303854. DOI: [10.1002/14356007.a16_465.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a16_465.pub3).
- Ovesen, C. V., B. S. Clausen, J. Schiøtz, P. Stoltze, H. Topsøe und J. K. Nørskov (1997). „Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 168.2, S. 133–142. DOI: [10.1006/jcat.1997.1629](https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1629).

- Ovesen, C., P Stoltze, J. Nørskov und C. Campbell (1992). „A kinetic model of the water gas shift reaction“. In: *Journal of catalysis* 134.2, S. 445–468. DOI: [10.1016/0021-9517\(92\)90334-E](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90334-E).
- Pandit, L., A. Boubnov, G. Behrendt, B. Mockenhaupt, C. Chowdhury, J. Jelic, A.-L. Hansen, E. Saraci, E.-J. Ras, M. Behrens et al. (2021). „Unravelling the Zn-Cu Interaction during Activation of a Zn-promoted Cu/MgO Model Methanol Catalyst“. In: *ChemCatChem* 13.19, S. 4120–4132. DOI: [10.1002/cctc.202100692](https://doi.org/10.1002/cctc.202100692).
- Park, N., M.-J. Park, K.-S. Ha, Y.-J. Lee und K.-W. Jun (2014a). „Modeling and analysis of a methanol synthesis process using a mixed reforming reactor: perspective on methanol production and CO₂ utilization“. In: *Fuel* 129, S. 163–172. DOI: [10.1016/j.fuel.2014.03.068](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.068).
- Park, N., M.-J. Park, Y.-J. Lee, K.-S. Ha und K.-W. Jun (2014b). „Kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption“. In: *Fuel Processing Technology* 125, S. 139–147. DOI: [10.1016/j.fuproc.2014.03.041](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.041).
- Peter, M., M. B. Fichtl, H. Ruland, S. Kaluza, M. Muhler und O. Hinrichsen (2012). „Detailed kinetic modeling of methanol synthesis over a ternary copper catalyst“. In: *Chemical engineering journal* 203, S. 480–491. DOI: [10.1016/j.cej.2012.06.066](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.066).
- Petkovska, M., D. Nikolić und A. Seidel-Morgenstern (2018). „Nonlinear frequency response method for evaluating forced periodic operations of chemical reactors“. In: *Israel J. Chem.* 58, S. 663–681. DOI: [10.1002/ijch.201700132](https://doi.org/10.1002/ijch.201700132).
- Petkovska, M. (2001). „Nonlinear frequency response of nonisothermal adsorption systems“. In: *Nonlinear Dynamics* 26.4, S. 351–370. DOI: [10.1023/A:1013314705269](https://doi.org/10.1023/A:1013314705269).
- Petkovska, M. und D. Do (1998). „Nonlinear frequency response of adsorption systems: Isothermal batch and continuous flow adsorbers“. In: *Chemical engineering science* 53.17, S. 3081–3097. DOI: [10.1016/S0009-2509\(98\)00126-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00126-2).
- Prašnikar, A., D. L. Jurković und B. Likozar (2021). „Reaction Path Analysis of CO₂ Reduction to Methanol through Multisite Microkinetic Modelling over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 292, S. 120190. DOI: [10.1016/j.apcatb.2021.120190](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120190).
- Pulsipher, J. L., W. Zhang, T. J. Hongisto und V. M. Zavala (2022). „A unifying modeling abstraction for infinite-dimensional optimization“. In: *Computers & Chemical Engineering* 156. ISSN: 0098-1354. DOI: [10.1016/j.compchemeng.2021.107567](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107567). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135421003458>.
- Rackauckas, C., M. Innes, Y. Ma, J. Bettencourt, L. White und V. Dixit (2019). „Diffeq-flux.jl-A julia library for neural differential equations“. In: *preprint arXiv:1902.02376*. DOI: [10.48550/arXiv.1902.02376](https://doi.org/10.48550/arXiv.1902.02376).
- Rackauckas, C., Y. Ma, J. Martensen, C. Warner, K. Zubov, R. Supekar, D. Skinner und A. Ramadhan (2020). „Universal Differential Equations for Scientific Machine Learning“. In: *arXiv preprint arXiv:2001.04385*. DOI: [10.48550/arXiv.2001.04385](https://doi.org/10.48550/arXiv.2001.04385).

- Rackauckas, C. und Q. Nie (2017). „DifferentialEquations.jl—a performant and feature-rich ecosystem for solving differential equations in julia“. In: *Journal of Open Research Software* 5.1, S. 15. DOI: [10.5334/jors.151](https://doi.org/10.5334/jors.151).
- Raue, A., C. Kreutz, T. Maiwald, J. Bachmann, M. Schilling, U. Klingmüller und J. Timmer (2009). „Structural and practical identifiability analysis of partially observed dynamical models by exploiting the profile likelihood“. In: *Bioinformatics* 25.15, S. 1923–1929. DOI: [10.1093/bioinformatics/btp358](https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btp358).
- Revels, J., M. Lubin und T. Papamarkou (2016). „Forward-Mode Automatic Differentiation in Julia“. In: *arXiv:1607.07892 [cs.MS]*. DOI: [10.48550/arXiv.1607.07892](https://doi.org/10.48550/arXiv.1607.07892). URL: <https://arxiv.org/abs/1607.07892>.
- SPP2080 (2018). DFG Schwerpunktprogramm 2080 „Katalysatoren und Reaktoren unter dynamischen Betriebsbedingungen für die Energiespeicherung und -wandlung“. URL: <https://www.itcp.kit.edu/spp2080/index.php> (besucht am 05.08.2022).
- Schenkendorf, R, A Kremling und M Mangold (2009). „Optimal experimental design with the sigma point method“. In: *IET systems biology* 3.1, S. 10–23. DOI: [10.1049/iet-syb:20080094](https://doi.org/10.1049/iet-syb:20080094).
- Schwaab, M., L. P. Lemos und J. C. Pinto (2008). „Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations“. In: *Chemical Engineering Science* 63.11, S. 2895–2906. DOI: [10.1016/j.ces.2008.03.010](https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.03.010).
- Schwaab, M. und J. C. Pinto (2007). „Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant“. In: *Chemical Engineering Science* 62.10, S. 2750–2764. DOI: [10.1016/j.ces.2007.02.020](https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.020).
- Seidel, C. und A. Kienle (2020a). *Methanol Kinetics from Optimal Dynamic Experiments*. Bd. 48. DOI: [10.1016/B978-0-12-823377-1.50002-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50002-1).
- Seidel, C., A. Jörke, B. Vollbrecht, A. Seidel-Morgenstern und A. Kienle (2018a). „Kinetic Modeling of Methanol Synthesis - Impact of Catalyst Deactivation“. In: *Computer Aided Chemical Engineering*. Bd. 43, S. 85–90. ISBN: 9780444642356. DOI: [10.1016/B978-0-444-64235-6.50017-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50017-6).
- Seidel, C., A. Jörke, B. Vollbrecht, A. Seidel-Morgenstern und A. Kienle (2018b). „Kinetic modelling of methanol synthesis from renewable resources“. In: *Chemical Engineering Science* 175, S. 130–138. DOI: [10.1016/j.ces.2017.09.043](https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.09.043).
- Seidel, C., A. Jörke, B. Vollbrecht, A. Seidel-Morgenstern und A. Kienle (2020b). „Corrigendum to ‘Kinetic modeling of methanol synthesis from renewable resources’ (Chem. Eng. Sci. 175 (2018) 130–138)“. In: *Chemical Engineering Science* 223, S. 115724. DOI: [10.1016/j.ces.2020.115724](https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115724).
- Seidel, C., D. Nikolić, M. Felischak, M. Petkovska, A. Seidel-Morgenstern und A. Kienle (2021). „Optimization of Methanol Synthesis under Forced Periodic Operation“. In: *Processes* 9.5. ISSN: 2227-9717. DOI: [10.3390/pr9050872](https://doi.org/10.3390/pr9050872). URL: <https://www.mdpi.com/2227-9717/9/5/872>.

- Seidel, C., D. Nikolić, M. Felischak, M. Petkovska, A. Seidel-Morgenstern und A. Kienle (2022). „Forced Periodic Operation of Methanol Synthesis in an Isothermal Gradientless Reactor“. In: *Chemical Engineering & Technology* 45.12, S. 2261–2272. DOI: [10.1002/ceat.202200286](https://doi.org/10.1002/ceat.202200286).
- Silveston, P. L. und R. R. Hudgins (2013). *Periodic Operation of Reactors*. Amsterdam: Elsevier. ISBN: 9780323282130.
- Singer, A. B., J. W. Taylor, P. I. Barton und W. H. Green (2006). „Global dynamic optimization for parameter estimation in chemical kinetics“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 110.3, S. 971–976. DOI: [10.1021/jp0548873](https://doi.org/10.1021/jp0548873).
- Skrzypek, J., J. Sloczyński und S. Ledakowicz (1994). *Methanol Synthesis: Science and Engineering*. Warschau, Polen: Polish Scientific Publishers. ISBN: 9788301114909.
- Slotboom, Y., M. J. Bos, J. Pieper, V. Vrieswijk, B. Likozar, S. R. Kersten und D. Brilman (2020). „Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst“. In: *Chem. Eng. J.* 389. DOI: [10.1016/j.cej.2020.124181](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124181).
- Spencer, M. (1999). „The role of surface oxygen on copper metal in catalysts for the synthesis of methanol“. In: *Catalysis letters* 60.1, S. 45–49. DOI: [10.1023/A:1019017931794](https://doi.org/10.1023/A:1019017931794).
- Statista (2022). *Global methanol production capacity*. URL: <https://www.statista.com/statistics/1065891/global-methanol-production-capacity/> (besucht am 02.09.2022).
- Studt, F., M. Behrens und F. Abild-Pedersen (2014). „Energetics of the Water–Gas–Shift Reaction on the Active Sites of the Industrially Used Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst“. In: *Catalysis letters* 144.11, S. 1973–1977. DOI: [10.1007/s10562-014-1363-9](https://doi.org/10.1007/s10562-014-1363-9).
- Studt, F., M. Behrens, E. L. Kunkes, N. Thomas, S. Zander, A. Tarasov, J. Schumann, E. Frei, J. B. Varley, F. Abild-Pedersen et al. (2015). „The mechanism of CO and CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-based catalysts“. In: *ChemCatChem* 7.7, S. 1105–1111. DOI: [10.1002/cctc.201500123](https://doi.org/10.1002/cctc.201500123).
- Tawarmalani, M. und N. V. Sahinidis (2005). „A polyhedral branch-and-cut approach to global optimization“. In: *Mathematical Programming* 103, S. 225–249. DOI: [10.1007/s10107-005-0581-8](https://doi.org/10.1007/s10107-005-0581-8).
- Thrane, J., S. Kuld, N. D. Nielsen, A. D. Jensen, J. Sehested und J. M. Christensen (2020). „Methanol-Assisted Autocatalysis in Catalytic Methanol Synthesis“. In: *Angewandte Chemie* 132.41, S. 18346–18350. DOI: [10.1002/anie.202006921](https://doi.org/10.1002/anie.202006921).
- Tisseraud, C., C. Comminges, T. Belin, H. Ahouari, A. Soualah, Y. Pouilloux und A. Le Valant (2015). „The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 330, S. 533–544. DOI: [10.1016/j.jcat.2015.04.035](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.035).

- Vanden Bussche, K. M. und G. F. Froment (1996). „A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst“. In: *Journal of Catalysis* 161.1, S. 1–10. DOI: [10.1006/jcat.1996.0156](https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0156).
- Velardi, S. A. und A. A. Barresi (2002). „Methanol synthesis in a forced unsteady-state reactor network“. In: *Chemical Engineering Science* 57.15, S. 2995–3004. ISSN: 0009-2509. DOI: [10.1016/S0009-2509\(02\)00181-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00181-1).
- Venzon, D. und S. Moolgavkar (1988). „A method for computing profile-likelihood-based confidence intervals“. In: *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)* 37.1, S. 87–94. DOI: [10.2307/2347496](https://doi.org/10.2307/2347496).
- Vesborg, P. C. K., I. Chorkendorff, I. Knudsen, O. Balmes, J. Nerlov, A. M. Molenbroek, B. S. Clausen und S. Helveg (2009). „Transient behavior of Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 262.1, S. 65–72. DOI: [10.1016/j.jcat.2008.11.028](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.028).
- Villadsen, J. und W. E. Stewart (1967). „Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation“. In: *Chemical Engineering Science* 22.11, S. 1483–1501. DOI: [10.1016/0009-2509\(67\)80074-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80074-5).
- Vollbrecht, B. (2007). „Zur Kinetik der Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator“. Dissertation. Otto-von-Guericke Universität Magdeburg. ISBN: 9783939665267.
- Wächter, A. und L. T. Biegler (2006). „On the implementation of an interior-point filter line-search algorithm for large-scale nonlinear programming“. In: *Mathematical programming* 106.1, S. 25–57. DOI: [10.1007/s10107-004-0559-y](https://doi.org/10.1007/s10107-004-0559-y).
- Walter, E., L. Pronzato und J. Norton (1997). *Identification of parametric models from experimental data*. Bd. 1. 2. Springer. ISBN: 978-1849969963.
- Weiner, D. D. und J. F. Spina (1980). *Sinusoidal analysis and modeling of weakly nonlinear circuits: with application to nonlinear interference effects*. Van Nostrand Reinhold Company. ISBN: 978-0442260934.
- Wieland, F.-G., A. L. Hauber, M. Rosenblatt, C. Tönsing und J. Timmer (2021). „On structural and practical identifiability“. In: *Current Opinion in Systems Biology* 25, S. 60–69. DOI: [10.1016/j.coisb.2021.03.005](https://doi.org/10.1016/j.coisb.2021.03.005).
- Wilhelm, M. E. und M. D. Stuber (2020). „EAGO.jl: easy advanced global optimization in Julia“. In: *Optimization Methods and Software*, S. 1–26. DOI: [10.1080/10556788.2020.1786566](https://doi.org/10.1080/10556788.2020.1786566).
- Wilmer, H. und O. Hinrichsen (2002). „Dynamical changes in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts“. In: *Catalysis letters* 82.1-2, S. 117–122. DOI: [10.1023/A:1020560628950](https://doi.org/10.1023/A:1020560628950).
- Wright, K. (1970). „Some relationships between implicit runge-kutta, collocation and lanczos methods, and their stability properties“. In: *BIT Numerical Mathematics* 10.2, S. 217–227. DOI: [10.1007/BF01936868](https://doi.org/10.1007/BF01936868).
- Wulff, G. (1901). „Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums unter Auflösung der Kristallflächen“. In: *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie* 34, S. 449–530. DOI: [10.1524/zkri.1901.34.1.449](https://doi.org/10.1524/zkri.1901.34.1.449).

- Xu, D., P. Wu und B. Yang (2019). „Essential role of water in the autocatalysis behavior of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu: a combined DFT and microkinetic modeling study“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.14, S. 8959–8966. DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b12460](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12460).
- Xu, J. und G. F. Froment (1989). „Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics“. In: *AIChE Journal* 35.1, S. 88–96. DOI: [10.1002/aic.690350109](https://doi.org/10.1002/aic.690350109).
- Yang, Y., J. Evans, J. A. Rodriguez, M. G. White und P. Liu (2010). „Fundamental studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu (111), Cu clusters, and Cu/ZnO (0001 [combining macron])“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.33, S. 9909–9917. DOI: [10.1039/C001484B](https://doi.org/10.1039/C001484B).
- Zhao, Y.-F., Y. Yang, C. Mims, C. H. Peden, J. Li und D. Mei (2011). „Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu (111): Complex reaction network and the effects of H₂O“. In: *Journal of Catalysis* 281.2, S. 199–211. DOI: [10.1016/j.jcat.2011.04.012](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.012).
- Živković, L. A., T. Vidaković-Koch und M. Petkovska (2020). „Computer-aided nonlinear frequency response method for investigating the dynamics of chemical engineering systems“. In: *Processes* 8.11, S. 1354. DOI: [10.3390/pr8111354](https://doi.org/10.3390/pr8111354).
- Zuyev, A., A. Seidel-Morgenstern und P. Benner (2017). „An isoperimetric optimal control problem for a non-isothermal chemical reactor with periodic inputs“. In: *Chemical Engineering Science* 161, S. 206–214. DOI: [10.1016/j.ces.2016.12.025](https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.025).

EHRENERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Verwendete fremde und eigene Quellen sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe insbesondere nicht wissentlich:

- Ergebnisse erfunden oder widersprüchliche Ergebnisse verschwiegen,
- statistische Verfahren absichtlich missbraucht, um Daten in ungerechtfertigter Weise zu interpretieren,
- fremde Ergebnisse oder Veröffentlichungen plagiiert,
- fremde Forschungsergebnisse verzerrt wiedergegeben.

Mir ist bekannt, dass Verstöße gegen das Urheberrecht Unterlassungs- und Schadensersatzansprüche des Urhebers sowie eine strafrechtliche Ahndung durch die Strafverfolgungsbehörden begründen kann.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die Dissertation ggf. mit Mitteln der elektronischen Datenverarbeitung auf Plagiate überprüft werden kann.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, den 22. Dezember 2022

Carsten Seidel