

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor/den Autoren.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Anlage 2

(zu Nr. 3.2 BNBest-BMBF 98)

Univ.-Prof. Dr. Andreas Jupke (AVT.FVT)

Prof. Dr. rer. nat. Kai Leonhard (LTT)

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt. Ing. Niklas von der Aßen(LTT)

Schlussbericht zum Teilprojekt

L5- Carbon2PolymersII

FKZ: 03EW009C

Im Verbundvorhaben
Carbon2Chem Phase II

Zuwendungsempfänger: RWTH Aachen University

Ausführende Stellen:

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen - Fakultät 4 - Maschinenwesen:

- 1) Aachener Verfahrenstechnik – Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik, Forckenbeckstraße 51, 52074 Aachen;
- 2) Lehrstuhl für technische Thermodynamik LTT, Schinkelstraße 8, 52062 Aachen

Projektleitung:

Univ.-Prof. Dr. Andreas Jupke

Laufzeit:

01.06.2020 – 30.11.2024

(II) Eingehende Darstellung

AP 1.4: Kohlenmonoxid (CO) reagiert in einem sogenannten Phosgenvereiner, in der Regel ein wassergekühlter Festbettreaktor, mit Chlor (Cl_2) zu Phosgen (COCl_2), das nach anschließender Abtrennung in der Phosgenierung zu Diphenylcarbonat (DPC) weiterverarbeitet wird. Das Ziel von AP 1.4 besteht darin, mithilfe der Modellierung der Phosgenvereinigung unter variierenden Anteilen an Inertgasströmen ein geeignetes Reaktorkonzept für den Einsatz von CO aus Konvertergas bei optimalen Betriebsbedingungen zu entwickeln.

Zu diesem Zweck wurde im Rahmen des Projektes ein Reaktormodell erstellt, welches sämtliche relevanten physikalisch-chemischen Phänomene bei der Phosgenvereinigung berücksichtigt. Im Fokus stehen dabei Massen- und Energiebilanzen zur Beschreibung von Adsorption und Oberflächenreaktionen, die gemeinsam mit Covestro und dem MPI-KOFO ausgearbeitet werden, um das Auftreten lokaler Temperaturspitzen („Hot-Spots“) im Phosgenvereiner zu beschreiben. Darüber hinaus erfolgte die Validierung anhand experimenteller Daten des Projektpartners Covestro, sodass eine anschließende Dimensionierung und die Identifizierung optimaler Betriebsbedingungen ermöglicht wurde.

Erstellung eines Reaktormodells zur Phosgenvereinigung:

Kern des Reaktormodells bildet die Thermodynamik und Kinetik der Phosgenvereinigung. Die Reaktion ist exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = -107,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Abbildung 1 verdeutlicht den Einfluss von Druck und Temperatur auf den Gleichgewichtsumsatz für ein äquimolares Gemisch der Edukte. Aufgrund der Exothermie der Reaktion liegt bei niedrigen Temperaturen das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der Produkte, wobei bei hohen Temperaturen eine schnelle Kinetik erwartbar ist, jedoch das Reaktionsgleichgewicht den Umsatz limitiert. Diese Erkenntnisse sind für die Reaktorauslegung essenziell, da im Projekt ein Reaktorkonzept angestrebt wird, bei dem Cl_2 im Reaktor vollständig umgesetzt werden soll. Den Daten aus der Abbildung zufolge muss die Austrittstemperatur daher möglichst niedrig ($<80^\circ\text{C}$) ausfallen. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Reaktionskinetik in diesem Temperaturbereich langsamer ist, was bei der Dimensionierung entsprechend berücksichtigt werden muss.

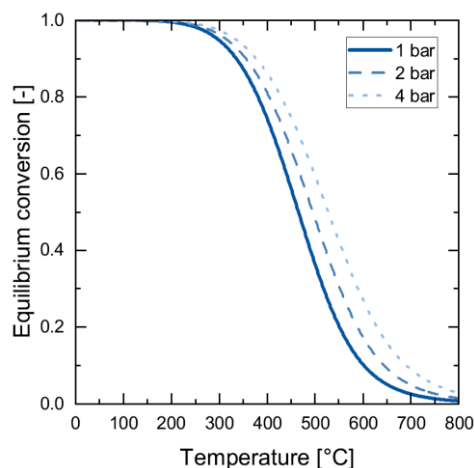


Abbildung 1: Druckabhängiges Reaktionsgleichgewicht der Phosgenvereinigung.

Bezüglich der Kinetik der Phosgenvereinigung liegen verschiedene mechanistische Studien vor (Mitchell et al. 2012; C. Potter 1951). Beispielsweise postulierten Potter et al. (C. Potter 1951) eine Reaktionsrate auf Basis des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes, der später von Mitchell et al. (Mitchell et al. 2012) modifiziert wurde. Allerdings erwiesen sich die in der Literatur dokumentierten kinetischen Parameter als unzureichend, um die im Labormaßstab bei Covestro gemessenen Umsätze abzubilden. Vor diesem Hintergrund wurde im Projekt eine Reaktionskinetik basierend auf dem Eley-Rideal-Mechanismus

parametrisiert, bei dem die Parameter k_1 und K_2 in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator angepasst wurden. Auf diese Weise lässt sich eine präzisere Simulation des isothermen Reaktionsumsatzes im Laborreaktor bei Covestro erzielen, dass sowohl thermodynamische als auch kinetische Effekte für die jeweiligen Katalysatoreigenschaften berücksichtigt.

$$R = \frac{k_1 K_2 (p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2} - \frac{p_{\text{COCl}_2}}{K_{\text{eq}}})}{1 + p_{\text{Cl}_2} K_2}$$

Der für die Miniplant bei Covestro parametrisierte kinetische Ausdruck dient der präzisen Beschreibung der Phosgenvereinigung unter nicht-isothermen Betriebsbedingungen. Zur Simulation der Miniplant wurde ein schnell zu lösendes eindimensionales pseudohomogenes Reaktormodell und ein zweidimensionales Reaktormodell in gPROMS implementiert und ein Initialisierungsverfahren entwickelt, sodass die Reaktorsimulation stabil konvergiert. Dies war insbesondere notwendig, um die in der Miniplant auftretenden Temperaturgradienten (sogenannte „hot-Spots“) zu berücksichtigen, da diese eine robuste und zuverlässige numerische Lösung erfordern.

Darüber hinaus wurde der Wärmetransport im Reaktor eingehend analysiert, um die von Covestro gemessenen Temperaturprofile möglichst genau abzubilden. Dabei wurden Literaturkorrelationen zur radialen Wärmeleitung sowie zum Wärmeübergang an der Reaktorwand herangezogen und sorgfältig bewertet, bevor geeignete Modelle ausgewählt wurden. Zudem wurde der Wärmetransport in ein Kühlmedium detailliert beschrieben, sodass verschiedene Kühlkonfigurationen, wie Gleich- und Gegenstromkühlung, aber auch eine Siedekühlung, modelliert werden konnten. Auf diese Weise können unterschiedliche Betriebsstrategien simuliert und hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Temperaturprofile und Reaktionsumsätze bewertet werden, was letztlich zu einer effektiveren Auslegung und Optimierung des Reaktorkonzepts beiträgt.

Validierung des Modells mit experimentellen Daten/statistische Versuchsplanung sowie Untersuchung von Inertgasen und Deaktivierungsmechanismen

Experimentelle Validierung:

Die Modellvalidierung wurde auf Basis umfangreicher experimenteller Daten des Projektpartners Covestro durchgeführt. Zunächst kamen isotherme Reaktionskinetikversuche im Labormaßstab zum Einsatz, um die kinetischen Parameter zuverlässig abzuleiten. Diese Versuche fanden über ein Temperaturbereich von bis zu 400 °C statt, wobei der oben eingeführte Eley-Rideal-basierte Kinetikterm den CO-Umsatz im Rahmen des experimentellen Fehlers abbilden konnte. Dabei wurde das experimentelle Design in enger Abstimmung mit Covestro iterativ weiterentwickelt, um sicherzustellen, dass alle relevanten Betriebsbereiche berücksichtigt werden. Die gewonnenen Ergebnisse legen nahe, dass der parametrisierte kinetische Ansatz eine realistische Vorhersage der Reaktionsrate erlaubt und somit eine solide Grundlage für weiterführende Untersuchungen schaffen.

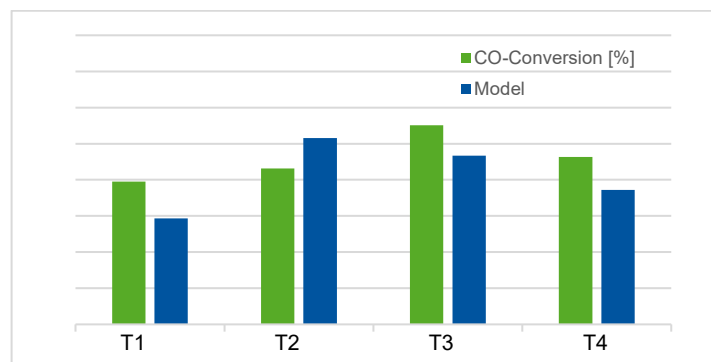


Abbildung 2: Simulation und Experimenteller CO-Umsatz für vier verschiedene Temperaturen

Da Stickstoff als inert gilt und nicht direkt an den Reaktionen teilnimmt, zeigt sich der Haupteffekt in der Absenkung von sogenannten „hot-Spot“-Temperaturen. Mit steigender Menge an N₂ wird die maximale Temperatur im Reaktor signifikant reduziert, was sich positiv auf die Prozessstabilität auswirken kann. Die Produktqualität wird jedoch durch Inertgase nicht negativ beeinflusst.

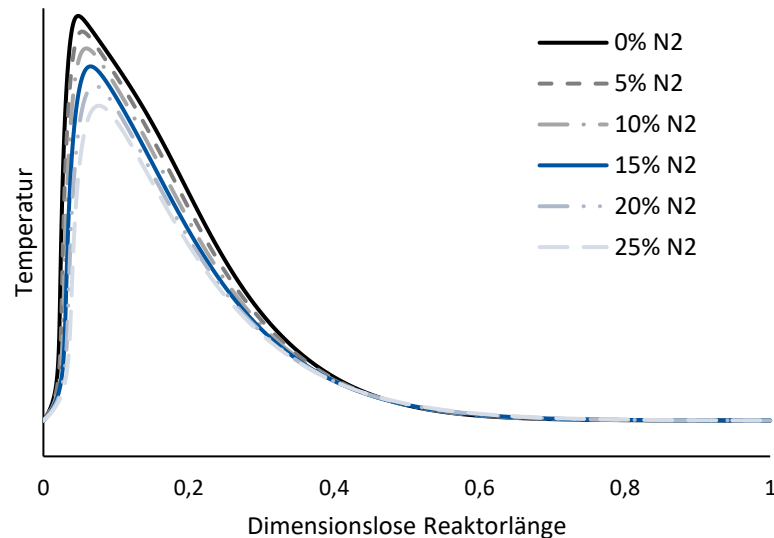


Abbildung 5: Einfluss von Stickstoff auf das Temperaturprofil.

Im Hinblick auf den Gesamtprozess wird im Abschnitt („Bestimmung von optimalen Betriebsbedingungen“) vor allem darauf eingegangen, inwieweit sich diese Befunde auf den Vollumsatz der Reaktanden auswirken.

Katalysatordeaktivierung

Hinsichtlich der Katalysatordeaktivierung wurden empirische und semi-empirische Ansätze im Reaktor-Modell aufgenommen. Ein empirischer Ansatz zur Deaktivierung beinhaltet auf Basis dieser Beobachtung einen Temperatur- und chlorkonzentrationsabhängigen Term, um die Aktivität des Katalysators zu beschreiben:

$$\frac{da(t)}{dt} = -k_{0d} e^{\frac{-E_{Ad}}{RT}} p_{Cl_2} a(t)$$

Ein weiterer Ansatz zur Deaktivierung integriert den erwarteten Mechanismus der temperaturabhängigen irreversiblen Chloradsorption: Das Modell wurde anhand experimenteller Daten von den Partnern (COV und MPI-KOFO) motiviert, bei denen Chlor als irreversible adsorbiertes Nebenprodukt identifiziert wurde.

$$\frac{\partial p_{Cl_2}}{\partial t} = -k_1 \cdot f(p_i, Ki) - k_{irr} \cdot p_{Cl_2}^1 \quad \text{mit} \quad k_1 = k_1^0 \cdot \frac{1}{1 + K_{C_{irr}}}$$

$$\frac{\partial c_{irr}}{\partial t} = k_{irr} p_{Cl_2}^1 \quad \text{mit} \quad k_{irr} = k_{irr}^0 \cdot \left(1 - \frac{c_{irr}}{c_{max}}\right)$$

Im Rahmen des Projektes wurden beide Ansätze modellseitig untersucht, da damit erwartbare experimentelle Phänomene modellseitig abbildbar sind. Zum einen kann die zeitabhängige Abnahme der „hot-spot“-Temperatur dargestellt werden sowie die Ausprägung eines zweiten Temperatur- „hot-spots“. Zum anderen kann die axiale „hot-spot“-Wanderung bei gleichzeitig abnehmender maximaler Temperatur abgebildet werden. Die experimentellen Untersuchungen beim Projektpartner Covestro zeigten, dass der eingesetzte Katalysator im Betrieb stabiler als ursprünglich erwartet war, was die Identifizierbarkeit der

Parameter erschwerte. Aus prozesstechnischer Sicht ist die gute Katalysator-Stabilität jedoch positiv zu bewerten.

Bestimmung von optimalen Betriebsbedingungen

Die Bestimmung optimaler Reaktionsbedingungen geht einher mit der Integration der Phosgenvereinigung in den Gesamtprozess. Um teure Investitionen zu vermeiden, werden im Folgenden zunächst bestehende Apparate-Dimensionen angenommen, sodass CO verunreinigt mit N₂ aus BOFG in den gleichen Reaktoren umgesetzt wird wie reines CO.

Um die gleiche Produktionsmenge mit CO aus BOFG zu gewährleisten, wird der Volumenstrom CO unabhängig vom N₂-Anteil je Reaktorrohr konstant gehalten, was eine moderate Druckerhöhung (je nach N₂-Gehalt) bedingt. Um die notwendige Produktqualität zu gewährleisten, ist es erforderlich Cl₂ vollständig umzusetzen. Die Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass ein CO-Überschuss von ca. 5 % ausreichend ist, wenn CO als Reinstoff verwendet wird. Bei gleicher Apparate-Dimensionierung resultiert aus der Verdünnung durch N₂ jedoch, dass durch die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit kein Vollumsatz erzielt werden kann. Die vollständige Umsetzung von Cl₂ unter den beschriebenen Voraussetzungen erfordert höhere Eintrittstemperaturen (schnellere Kinetik).

Unter den beschriebenen Randbedingungen können die optimalen Betriebsbedingungen für ein Reaktorkonzept mit Vor- und Nachvereiniger, wie es beispielsweise in (Kauth et al. 2009) dargestellt wird, in Abhängigkeit vom zu erwartenden Stickstoffanteil im CO (Φ) bestimmt werden. Abbildung 6 fasst Simulationsergebnisse für die Phosgenvereinigung zusammen. Dargestellt ist in Abbildung 6 (links) die notwendige Anpassung der Reaktoreintrittstemperatur und des Eintrittsdruckes für den Fall eines konstanten Volumenstroms pro Reaktorrohr in einem Rohrbündelreaktor.

Die Einschränkung gleicher Apparate-Dimensionen bedingt andere Verweilzeiten und dementsprechend andere Bedingungen bei denen der Katalysator funktionieren muss. Vergleichbare Katalysatorbedingungen können angenommen werden, wenn die WHSV (weight hourly space velocity) konstant gehalten wird. Dies bedingt eine Erweiterung/Umrüstung bestehender Rohrbündelreaktoren, um die gleiche Produktionsmenge Phosgen zu garantieren. Dieser Fall ist in Abbildung 6 (rechts) dargestellt. Abhängig vom Umsatz ist die relative Vergrößerung (mehr Rohrreaktoren) eines Rohrbündelreaktors abhängig vom Stickstoffanteil dargestellt.

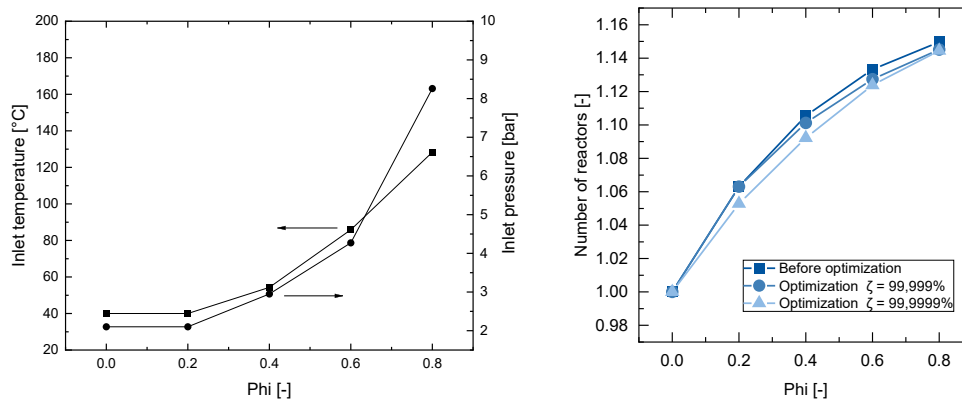


Abbildung 6: Änderung der Eintrittstemperatur und des Eintrittsdruckes abhängig vom Stickstoffanteil bei gleichbleibendem Eintrittsvolumenstrom (links) und relativ Vergrößerung des Rohrbündelreaktors abhängig vom Stickstoffanteil (rechts).

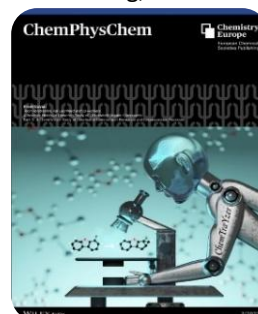
AP 2.2: Übergeordnetes Ziel dieses Arbeitspaketes ist die modelltechnische Untersuchung des Einflusses von Begleitstoffen auf die Phosgenierung. Es sollen mit Hilfe computergestützter Methoden unerwünschte Nebenreaktionen identifiziert werden, die bei der Polycarbonat-Synthese auf Phosgen-Basis potenziell

farbgebende Substanzen bilden. Darauf aufbauend sollen Maßnahmen zu deren Vermeidung abgeleitet werden.

Etablierung von Methoden zur Vorhersage von Reaktionskinetik und zur Generierung von Reaktionsnetzwerken:

Da die gesamten Reaktionsnetzwerke mit allen relevanten Katalyse- und Nebenreaktionen größer als ursprünglich antizipiert sind (s. nächste Abschnitte), ist eine vollständig manuelle Berechnung aller Elementarreaktionen kaum möglich. Aus diesem Grund wurden Methoden zur (teil-)automatisierten Unterstützung der Rechnungen entwickelt. Diese beruhen auf molekulardynamik-(MD)-Simulationen und statischen quantenmechanischen (QM) Rechnungen.

Da Standard-MD-Simulationen nur für sehr kurze Zeiträume und damit sehr schnelle Reaktionen geeignet sind, wurde die Beschleunigungsmethode ChemTraYzer-TAD entwickelt. Sie modifiziert die Newtonsche Dynamik so, dass keine weitere Rechenzeit für Reaktionen verwendet wird, die schon gefunden wurden. In Verbindung mit erhöhten Temperaturen erlaubt dieser Ansatz Beschleunigungsfaktoren bis zu 10^8 , siehe (Krep et al. 2022). Anschließend wurde ein C, H, O, Cl-Kraftfeld neu parametrisiert (Komissarov et al. 2023). So ein Kraftfeld ist zur Simulation der Phosgenierung von Alkoholen offensichtlich nötig, war bislang in der Literatur jedoch nicht zu finden. Mit dem neuen Kraftfeld lässt sich eine Vielzahl von Reaktionen in Systemen mit den genannten Elementen finden. Die resultierenden Ratenkonstanten sind jedoch nur als grobe Richtwerte anzusehen. Daher ist eine automatisierte Neuberechnung dieser Konstanten mit QM-Methoden nötig. Diese Automatisierung wurde in (Krep et al. 2023) deutlich verbessert, so dass jetzt etwa 50 % der gefundenen Reaktionen automatisch quantifiziert werden können. Aufgrund der äußerst positiven Reviewer-Kommentare ist diese Arbeit für das Front-Cover von ChemPhysChem ausgewählt worden.



Untersuchung Reaktionskinetik der Phosgenierung unter Berücksichtigung erster möglicher Verunreinigungen

Im Projekt wurden zwei verschiedene Katalysatorsysteme untersucht. Zum einen Titan-tetrachlorid (TiCl_4), das sich in Voruntersuchungen als am vielversprechendsten für die lösungsmittelfreie Phosgenierung herausgestellt hatte sowie Pyridin, ein vielversprechender Katalysator für die Katalyse mit Lösungsmittel. Da sich der Fokus im Laufe des Projektes von der lösungsmittelfreien Phosgenierung zu der mit Lösungsmittel verschoben hat, wurden die Netzwerke beider Katalysatoren untersucht.

Katalysator Pyridin. Für die Pyridin-katalysierte Phosgenierung wurden sechs verschiedene Reaktionsmechanismen nach einer Literaturrecherche aufgestellt. Für die Mechanismen „Carbonylisierung“ und „Mechanismus 6“ (grün, Abbildung 7) konnten mit ab-initio Methoden stabile Intermediate sowie Übergangszustände gefunden werden. Für „Mechanismus 2“ und die „Steglich-Veresterung“ (gelb) wurden (bis auf den letzten Reaktionsschritt) stabile Intermediate sowie Übergangszustände gefunden. Für die restlichen beiden Mechanismen (rot) sind die Übergangskomplexe sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase nicht stabil. Diese sind damit für das hier vorliegende System nicht relevant.

Alle quantenmechanischen Berechnungen wurden mit der Software Gaussian und der DFT-Methode M05 mit einem TZVP-Basissatz erweitert um empirische Dispersion GD3 berechnet.

Für die Mechanismen „Carbonylisierung“ und „Mechanismus 6“ konnten über die DFT-Kalkulationen erste Energiepfade der Reaktionen aufgestellt werden. Jeder Mechanismus wird dabei auf den 1. Phosgenierungsschritt und auf den 2. Phosgenierungsschritt angewandt (siehe Abbildung 8).

Für die Flüssigphase wurden erste Berechnungen im Lösungsmittel Chlorbenzol mit der quantenmechanischen Software Gaussian gemacht. Da die Berechnung von zwei Katalysatorsystemen einschließlich aller Nebenreaktionen und Verunreinigungen im ursprünglichen Antrag nicht geplant war und

sich als zu aufwändig herausstellte, wurde beschlossen, die Arbeiten zum Pyridinkatalysator nicht weiter zu verfolgen und stattdessen den Fokus auf den Titankatalysator zu setzen.

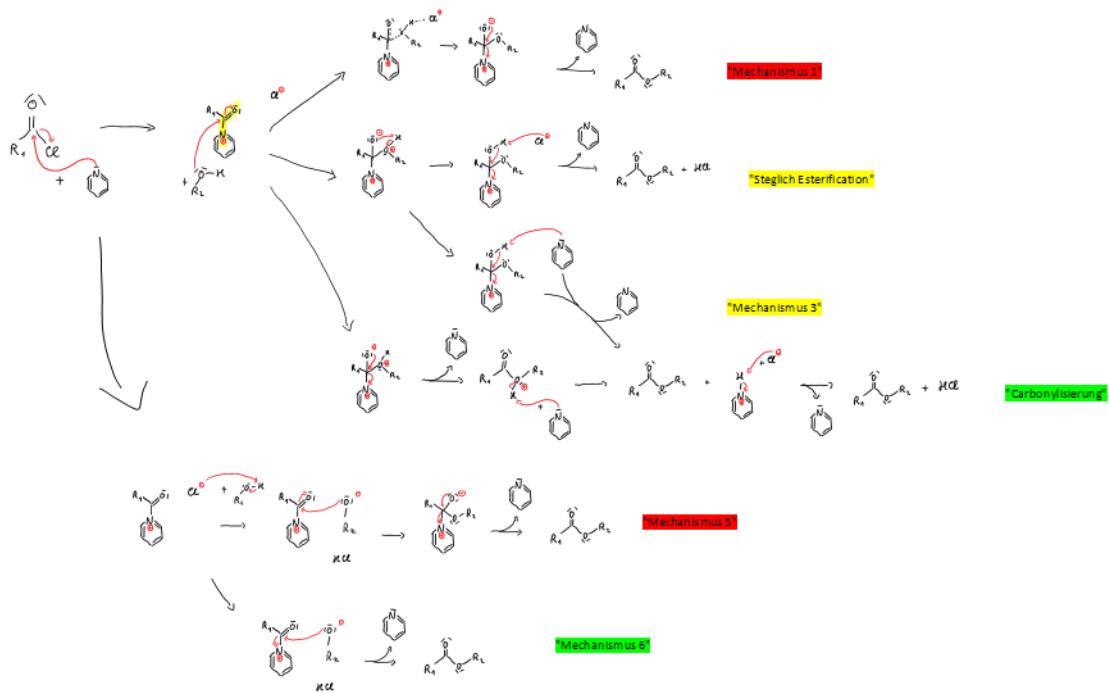


Abbildung 7: Postulierte Reaktionsmechanismen der Pyridin katalysierten Phosgenierung. Insgesamt sechs postulierte Reaktionspfade. Die roten Pfade wurden ausgeschlossen.

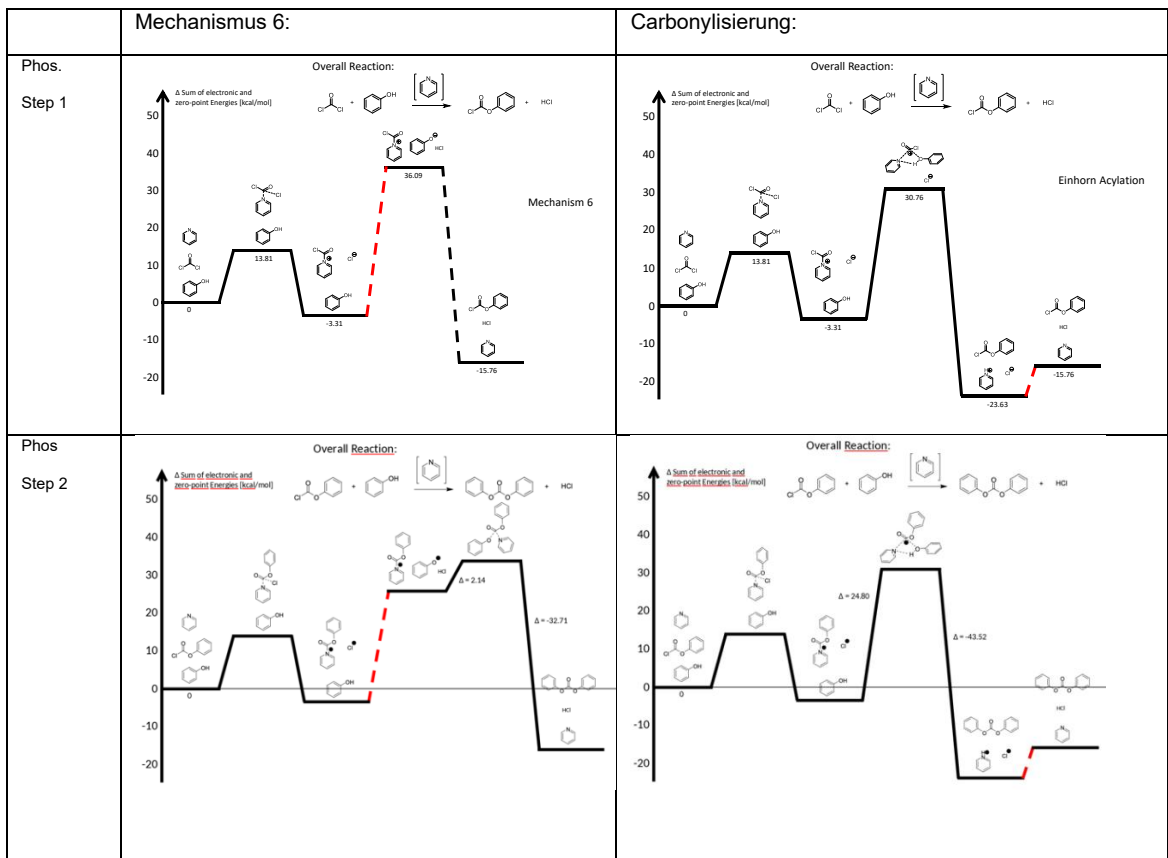


Abbildung 8 Energielevel der Reaktionsmechanismen „Carbonylisierung“ und „Mechanismus 6“ für die zwei Phosgenierungsschritte.

Katalysator Titan-tetrachlorid. Es wurden sowohl die Reaktionen des Katalysemechanismus, welche zu den gewünschten und bekannten Hauptprodukten führen als auch solche, die zu Nebenprodukten führen, untersucht. Dabei wurde insbesondere der Reaktionsmechanismus zum Nebenprodukt Salol analysiert. Dazu wurden mögliche Reaktionsnetzwerke aufgestellt, mit QM-Methoden energetisch relevante (Zwischen-)Spezies identifiziert und dann mit Hilfe der Theorie des aktivierten Übergangszustandes (Engl. Transition State Theory, TST) Ratenkonstanten für potenziell relevante Reaktionen berechnet und diese validiert, soweit dies mit den verfügbaren experimentellen Daten möglich war.

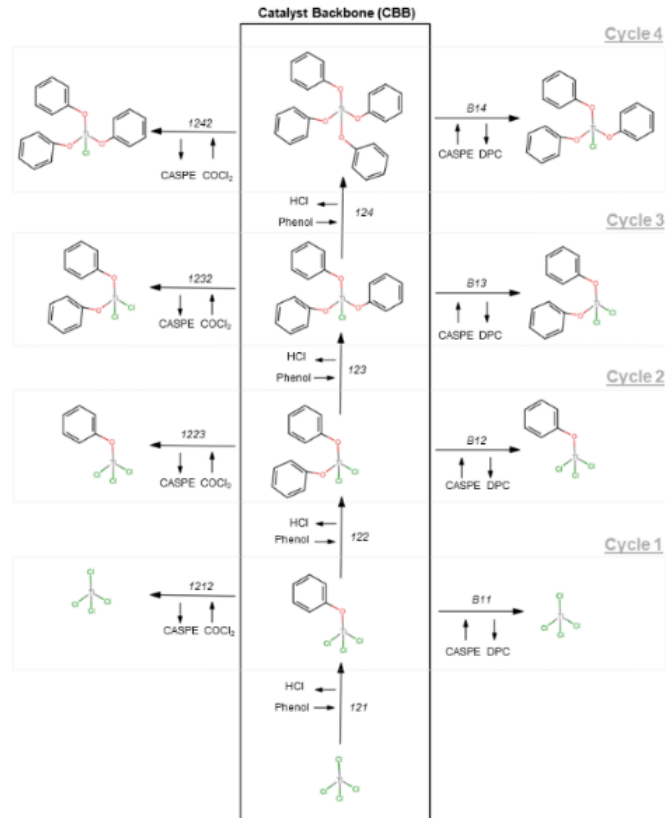


Abbildung 9: $TiCl_4$ -katalysierter Phosgenierungsmechanismus

Abbildung 9 zeigt die Reaktionspfade der Bildung der aktiven Katalysatorspezies (Mitte / Backbone) sowie die Phosgenierungsreaktionen (links und rechts). Abbildung 10 zeigt diejenigen untersuchten Pfade, die zum Nebenprodukt Salol führen können. Dabei stellten sich die Übergangszustände von „Cycle 3“ und „Cycle 4“ als besonders relevant und hochsensitiv für das Reaktor-Modell heraus (siehe unten).

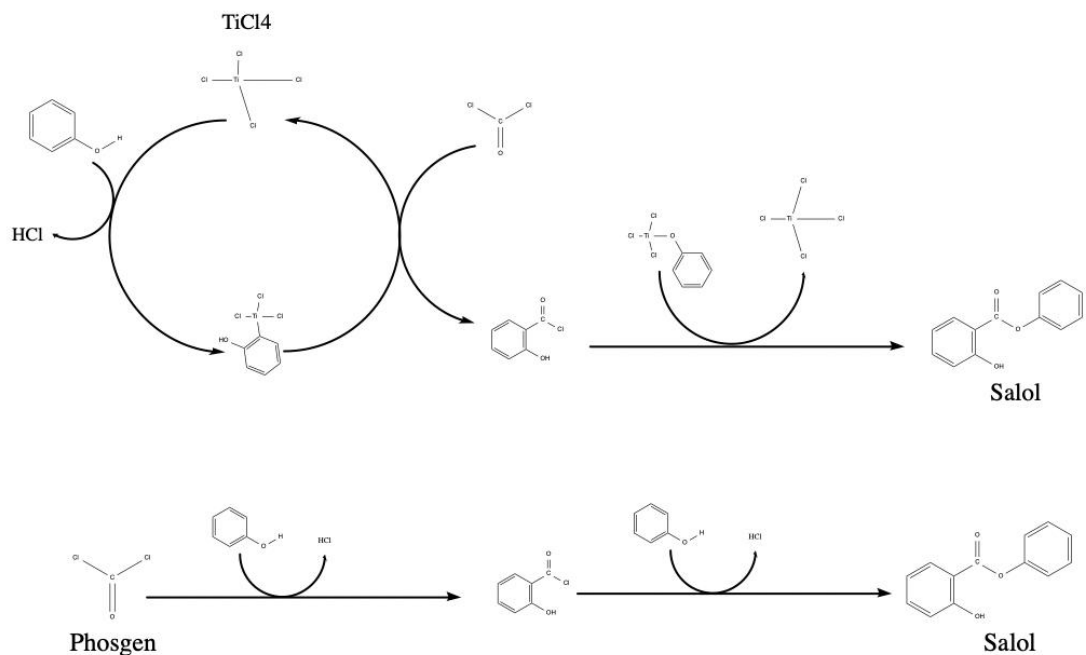


Abbildung 10 Oben TiCl₄-katalysierte Reaktionsmechanismus zum Nebenprodukt Salol. Unten der unkatalysierte Reaktionspfad zu Salol.

Abbildung 11 zeigt den Ablauf der quantenmechanischen Rechnungen für alle Spezies und Pfade in Abbildung 9. Zuerst wurden Minima und Übergangszustände mit DFT-Methoden in Gaussian optimiert (Step 1 und 2). Anschließend wurden CREST-xtb Konformationsensembles für sämtliche Moleküle und Übergangszustände generiert (Step 3). Die energetisch minimalen Geometrien der CREST-xtb Konformere wurden anschließend auf einem DFT-Level (pbe1pbe/tzvp) nachoptimiert (Step 4). Für sensitive Reaktionen des Modells wurden mehrere Konformerstrukturen der Übergangszustände untersucht, um die tatsächlich energetisch minimalen Konformere im Lösungsmittel für die Kalkulation der Reaktionsraten zu berücksichtigen. Da diese in der Realität dominieren, führt der genannte Ansatz zu einer Verbesserung der Genauigkeit der Vorhersagen.

Für die Bestimmung der Reaktionsraten-Konstanten in der Gasphase von Reaktionen ist das Python-Package TAMkin verwendet worden (Step 5). Es wurden damit die Reaktionsraten-Konstanten aller Reaktionen der katalysierten und unkatalysierten Pfade, mit Einbeziehung der Konformerstrukturen, in der Gasphase berechnet. Das Eckhart-Potential für den Tunneleffekt der Reaktionen wurde mit einbezogen. Da die Rechnungen sehr niedrige Frequenzen für einige Schwingungen ergaben, so dass das RRHO (Rigid Rotor-Harmonic Oscillator)-Modell keine gute Näherung mehr darstellt, wurde ebenfalls eine quasiharmonische Näherung untersucht (Step 6). In diesen Berechnungen wurde deutlich, dass es Moleküle und Übergangsstrukturen gibt, die eine höhere Symmetrie aufweisen können, als von den verwendeten quantenchemischen Programmen erfasst wird. Für komplexere Systeme kann es entscheidend sein, mögliche topologische Symmetrien zu berücksichtigen. Besonders hervorzuheben sind die Strukturen des mit Phenyl-beladenen Katalysators, insbesondere bei Ti(OPh)₄. In diesem Zusammenhang wurde nach einer Literaturrecherche für ähnliche Systeme die jeweilige topologische Symmetrie der Moleküle und Übergangszustände manuell in die Berechnung der Reaktionsratenkonstante einbezogen (Step 7).

Für den Transfer der Kinetiken in das Lösungsmittel wurde die COSMO-RS-Methode verwendet (Step 8). Diese Methode dient dazu, die freie Gibbs-Energie der energetisch optimierten Konformerstrukturen zu bestimmen. Für die Edukte und Produkte wurde COSMOConf eingesetzt, um die konformationellen Ensembles in der Flüssigphase zu identifizieren. Für die Übergangszustände wurde das Softwarepaket TURBOMOLE genutzt, um COSMO-Files zu berechnen. Anschließend wurde mit COSMOTerm die freie Gibbs-Energie im jeweiligen Lösungsmittel ermittelt. In diesem Zusammenhang wurde die freie Gibbs-

Energie sowohl für Phenol als auch für Mono-Chlorbenzol (MCB) als Lösungsmittel berechnet. Basierend auf den freien Gibbs-Energien konnten damit alle Reaktionsraten-Konstanten für beide Theorieansätze (inklusive topologischer Symmetrien) in beiden Lösungsmitteln für den experimentell relevanten Temperaturbereich zwischen 100°C und 160°C bestimmt werden. In Tabelle 1 werden exemplarisch die Ergebnisse für 130 °C in der Phenolschmelze gezeigt.

Die durchgeführten Berechnungen zeigen unabhängig vom Lösungsmittel, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung von Phosgen zu CASPE sowie von CASPE zu DPC mit der Beladung des Katalysators von Zyklus 1 bis Zyklus 4 signifikant zunimmt. Zusätzlich zur Geschwindigkeit begünstigt eine höhere Beladung des Katalysators auch das Gleichgewicht zugunsten des gewünschten Produkts erheblich.

Die Beladungsreaktionen des Katalysators von Zyklus 1 bis Zyklus 4, sowie deren Rückreaktionen mit HCl, sind die am schnellsten ablaufenden Reaktionen im System. Die Gleichgewichtskonstanten dieser „Backbone Reaktionen“ zeigen eine starke Tendenz zur einfachen Phenyl-Beladung des Katalysators. Besonders die Gleichgewichtskonstanten der dreifach und vierfach beladenen Katalysatoren zeigen eine deutliche Neigung zur Rückreaktion mit HCl. Daher entsteht ein Wechselspiel zwischen der Rückreaktionsgeschwindigkeit von HCl mit den verschiedenen Katalysatorvarianten und der Geschwindigkeit des HCl-Austritts aus der flüssigen Phase.

Aufgrund dieser Sensitivität der HCl-Konzentration im Lösungsmittel für die Dominanz des vorherrschenden Zyklus und damit der Wirkung des Katalysators auf die DPC-Produktion ist eine experimentelle Validierung mit genau bestimmter HCl-Konzentration von großer Bedeutung. Die Geschwindigkeit des HCl-Austritts aus dem Lösungsmittel und die HCl-Konzentration sind entscheidende Faktoren, die berücksichtigt werden müssen. Gemeinsam mit Covestro wurde ein Konzept erarbeitet, um dieses Problem durch ein experimentelles Setup anzugehen und damit die Validierung der Mechanismen und Kinetiken zu ermöglichen (mehr unter Reaktormodell).

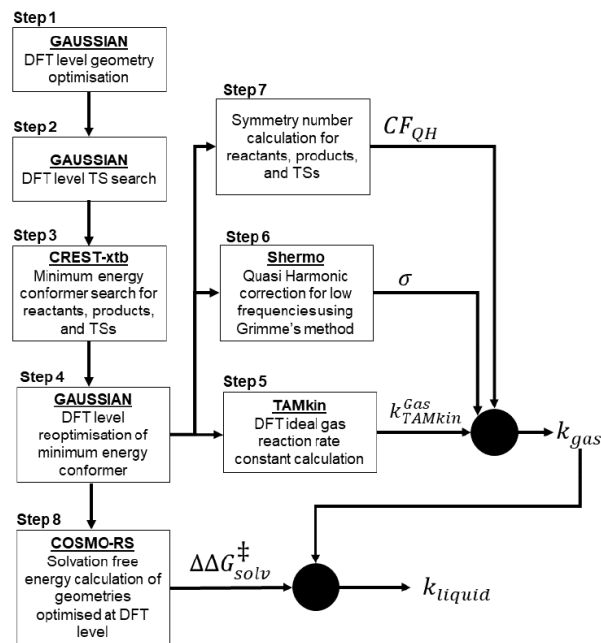


Abbildung 11: Methodik der quantenmechanischen Rechnungen.

Tabelle 1: Ratenkonstanten für die Reaktionen aus Abbildung 9 in Phenol.

Reactions	$k_{\text{liquid}} (130^{\circ}\text{C}) [\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_{\text{liquid}} (160^{\circ}\text{C}) [\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
121f	3.16E+00	1.08E+00
121b	9.42E-01	1.55E+00
122f	3.88E-02	5.06E-02
122b	2.09E+01	4.26E+01
123f	2.08E-03	4.64E-03
123b	1.24E+03	1.08E+03
124f	2.11E-03	2.60E-03
124b	2.14E+04	1.54E+04
B11f	6.06E-11	2.17E-10
B11b	2.80E-11	4.69E-11
B12f	6.81E-10	3.37E-09
B12b	1.74E-13	1.24E-12
B13f	1.84E-06	3.10E-06
B13b	4.25E-13	4.11E-12
B14f	4.56E-07	9.12E-07
B14b	6.17E-15	4.75E-14
1212f	2.57E-12	2.59E-11
1212b	3.94E-15	6.33E-14
1223f	1.39E-07	3.61E-07
1223b	2.68E-13	2.05E-12
1232f	2.95E-05	9.17E-05
1232b	1.78E-13	1.20E-12
1242f	1.64E-03	4.24E-03
1242b	6.43E-13	4.26E-12

Reaktormodell für die Titantetrachlorid-katalysierte Phosgenierung.

Es wurde ein Reaktormodell in gPROMS entwickelt, um die berechnete Kinetik zu validieren und anschließend die Betriebsparameter des Prozesses optimieren zu können. In Absprache mit Covestro wurde der dabei der Schwerpunkt auf die Validierung des Mechanismus von CASPE zu DPC gelegt. Dies bietet mehrere Vorteile: Zum einen wird das hochtoxische Phosgen umgangen, wodurch die experimentelle Umsetzung der Validierung erheblich vereinfacht wird. Zum anderen erleichtert die homogene Phase des Reaktionssystems die Simulation des Reaktors, was eine präzisere Validierung des Mechanismus und der damit verbundenen Kinetik ermöglicht. Diese Ergebnisse können dann das Fundament für ein robustes Modell bilden. Es wurde vereinbart, dass MCB (Monochlorbenzol) als Lösungsmittel verwendet wird, weil es die Durchführung der Experimente vereinfacht. Außerdem wird das System mit Stickstoff begast, um HCl aus dem Reaktionssystem zu entfernen. In diesem Ansatz wird das System offengehalten, während ein konstanter Stickstoffstrom eingeleitet wird. Durch die Integration des Stickstoffstroms kann der Austrag von HCl gesteuert und folglich die HCl-Konzentration im Lösungsmittel bestimmt werden. Diese Verbindung ermöglicht es, trotz der oben erwähnten Problematik, den Mechanismus und die Kinetik zu validieren. Das Reaktormodell ist in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2: Reaktormodell

Equations	#Equations	New Variables	#Variables	Assumptions/comments
$\frac{dN_{L,i}}{dt} = V_L \sum_{j=1}^{NR} v_{ij} r_j + N G_i - F_i$ $i = 1, \dots, c$ $j = 1, \dots, NR$	c	$N_{L,i}, r_j, V_L, F_i$	$NR + 2c + 1$	<ul style="list-style-type: none"> No nuclear reaction happening i.e., no mass created or destroyed Perfect mixing in the system No mass loss from the reactor Constant volume reactor Reactions happening only in the liquid Molar flow rate of the nitrogen stream N is known.
$r_j = k_j \cdot \prod_i (C_{L,i})^{\nu_{ij}}$ $\forall v_{ij} < 0$	NR	$C_{L,i}$	c	<ul style="list-style-type: none"> Reactions are irreversible Reaction rate constants are known and calculated using ab-initio method
$C_{L,i} = N_{L,i} / V_L$	c	None	—	Volume of the liquid is not constant
$V_L = m_{L,T} / \rho_L$	1	$m_{L,T}, \rho_L$	2	
$m_{L,T} = \sum_i m_{L,i}$	1	$m_{L,i}$	c	No mass loss in the system
$m_{L,i} = N_{L,i} \cdot M_{r,i}$	c	None	—	
$\rho_L = \sum_i \hat{x}_{L,i} \cdot \rho_i$	1	$\hat{x}_{L,i}$	c	<ul style="list-style-type: none"> Densities are additive Excess volume neglected
$\hat{x}_{L,i} = \frac{m_{L,i}}{m_{L,T}}$	c	None	—	
$F_i = 0 \quad \forall : i \neq HCl, N_2$ $F_{N_2} = N G_{N_2}$	c	$F_{HCl}, F_{Phosgene}, V_F$	3	<ul style="list-style-type: none"> Only HCl, Phosgene and N2 are volatile N2 is insoluble in liquid
$F_j = \frac{P_j \cdot V_F}{R \cdot T} : j = Phosgene, HCl$				
$P_j = H_j \cdot x_j \quad j = Phosgene, HCl$	2	$x_{HCl}, x_{Phosgene}$	2	
$x_j = \frac{N_{L,j}}{\sum_i N_{L,i}} : j = Phosgene, HCl$	2	None	0	
$V_F = \frac{V_{N_2}}{X_{N_2}}$	1	X_{N_2}	1	
$X_{N_2} = \frac{F_{N_2}}{F_{N_2} + F_{HCl}}$	1	None	0	
Full model DoF	NR + 5c + 6		NR + 5c + 6	
#Equations = #Variables Therefore DoF = 0				

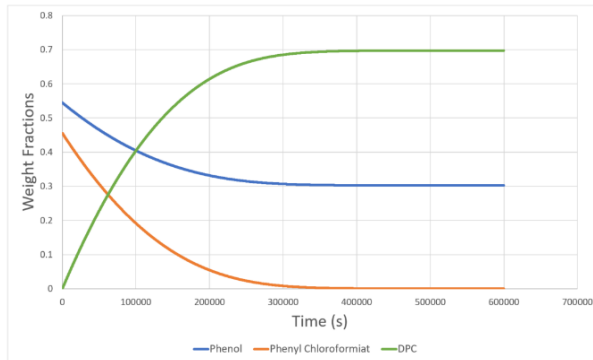


Abbildung 12: Massenanteile Phenol, Phenylchloroformiat und DPC laut Reaktormodell aufgetragen gegen die Zeit.

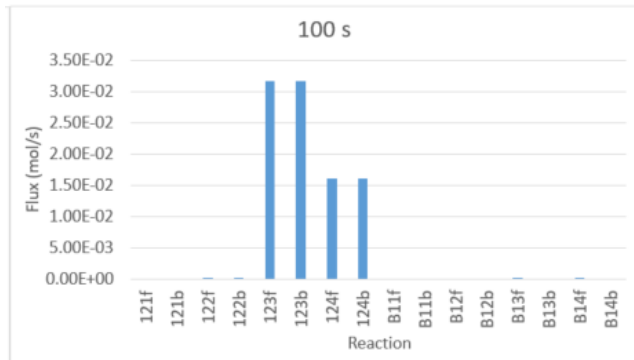


Abbildung 13: Flussanalyse für die Reaktionen aus Abbildung 9 nach 100 Sekunden.

Die Vorhersage des Verlaufs der Massenanteile der Hauptkomponenten mit dem Reaktormodell basierend auf quantenmechanischen Rechnungen (Abbildung 12) stimmt qualitativ mit dem erwarteten Verlauf und Messergebnissen von Covestro, die vor Projektbeginn aufgenommen wurden, überein. Die Analyse des Modells zeigt, dass der dritte und vierte Katalysezyklus (die obersten beiden in Abbildung 9) nach einer Aktivierungsphase des Katalysators dominieren (Abbildung 13). Ob der dritte oder vierte Zyklus dominiert, hängt von den Prozessbedingungen ab, vor allem von Temperatur und HCl-Partialdruck, der wiederum vom Gesamtdruck und vom Stickstoffmassenstrom zur Spülung abhängt. Solche Informationen sind allein aus Experimenten nur schwer oder gar nicht analytisch zugänglich, da die aktiven Katalysatorspezies nur in sehr kleiner Konzentration vorliegen und nicht langzeit-stabil sind. Das Modell trägt damit zum Verständnis des Prozesses bei und liefert Informationen, unter welchen Bedingungen Experimente in Zukunft durchgeführt werden sollten.

Reaktionsnetzwerks und Identifikation weiterer farbgebender Nebenprodukte

Neben der Fertigstellung der quantenmechanischen Kinetikberechnungen des Katalysemechanismus wurden durch Literaturrecherchen Mechanismen für potenzielle Nebenreaktionen bei der Verunreinigung mit Ammoniak identifiziert. Ammoniak dient dabei als Modellsystem für Amine, die als Verunreinigungen in Koppelgasen erwartet werden. In Abbildung 14 ist eine Gesamtübersicht dargestellt, um einen Überblick über das Ausmaß der Nebenreaktionen zu erhalten. Einzelne Mechanismen wurden im Zwischenbericht 2023 detaillierter erläutert.

Für sämtliche potenzielle Reaktionspfade, die dargestellt wurden, fanden quantenmechanische Berechnungen statt. Dabei wurden alle Nebenprodukte des Mechanismus auf dem DFT-Level (PBE1PBE/TZVP) geometrisch optimiert und es wurden DFT-Level Single Point Energy Rechnungen durchgeführt. Anschließend wurde die Gleichgewichtskonstante ermittelt, um die Stabilität der postulierten Produkte abzuschätzen. Zu instabile Produkte wurden daraufhin ausgeschlossen. Zudem wurden Übergangszustände für einige voraussichtlich auftretende Nebenreaktionen identifiziert.

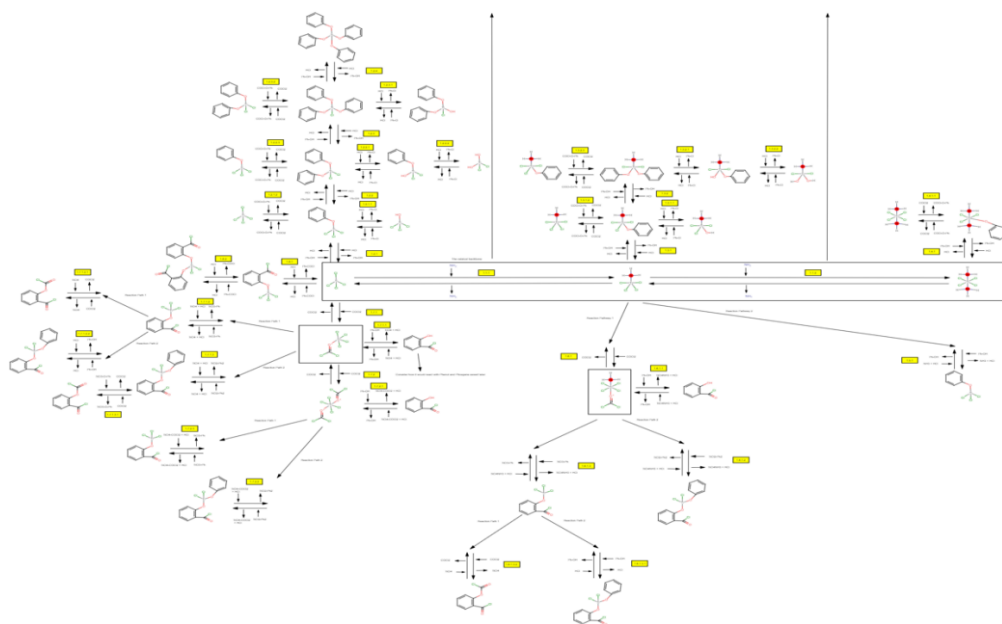


Abbildung 14: Übersicht über Nebenreaktionen durch Verunreinigung von Ammoniak.

AP3 Die techno-ökonomische und ökologische Bewertung unterschiedlicher, integrierte Gesamtprozesse zur Phosgen Produktion wurde in AP3 bearbeitet. Hierzu wurde zunächst das Trennproblem spezifiziert, eine Liste der relevanten Gaskomponenten (Begleitstoffe und Spurenkomponente) im Konvertergas erstellt und geeignete Abtrennverfahren identifiziert. Die Gasreinigung von kritischen Verunreinigungen ist notwendig für alle Prozesskonzepte. Die anschließende Gastrennung (siehe Abbildung 15) unterscheidet sich hinsichtlich der verwendeten Technologie und damit der Zusammensetzung des Gasmisches, welches anschließend für die Phosgen Produktion verwendet wird.

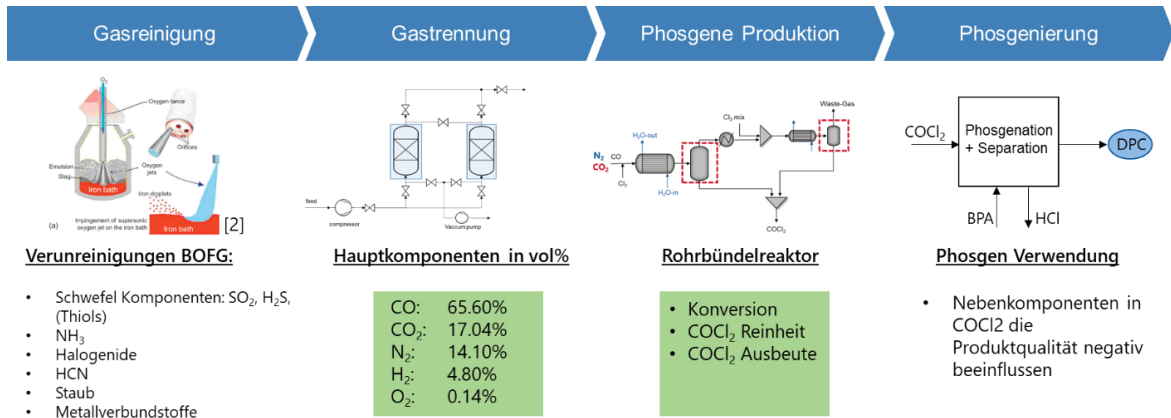


Abbildung 15 Prozessschritte zur integrierten Herstellung von DPC aus Konvertergas

AP3.1 In enger Abstimmung mit den Projektpartnern sowie durch die Sichtung von Literaturdaten wurden mögliche Begleitstoffe und Spurenelemente im Konvertergas identifiziert. Dabei wurden insbesondere die Herstellungsprozesse, wie das Linz-Donawitz-Verfahren (Seetharaman et al. 2014), sowie aktuelle Forschungsergebnisse berücksichtigt (Bender et al. 2018). Das Konvertergas (B.O.F-Gas) enthält als Hauptkomponenten Kohlenmonoxid (CO, 65 vol.-%), Kohlendioxid (CO₂, 17 vol.-%), Stickstoff (N₂, 14 vol.-%) und in geringem Maße Wasserstoff (H₂). Neben diesen Hauptbestandteilen können problematische Spurenkomponenten wie Wasserstoff, Sauerstoff, Halogenide, Metalle und verschiedene Schwefelverbindungen (Schwefeldioxid (SO₂), Schwefelwasserstoff (H₂S), organische Schwefelverbindungen wie Thiole) auftreten. Diese Komponenten erfordern gezielte Reinigungsverfahren, um eine effiziente Nutzung des Gases zu ermöglichen. Der auf Literaturdaten basierend erarbeitete Aufbereitungsprozess des Konvertergases gliedert sich in mehrere Schritte (siehe Abbildung 16):

- 1. Partikelentfernung:**
Zunächst erfolgt die Partikelentfernung mittels Zyklon oder Elektrofilter, wodurch das Gas von Staub befreit wird.
- 2. Entschwefelung (Nassverfahren):**
Zur Entfernung von Schwefelverbindungen wie SO₂ wird ein Nassverfahren eingesetzt, bei dem Gips als Nebenprodukt entsteht. Diese Methode basiert auf der Verwendung von Calciumcarbonat (CaCO₃) und Calciumoxid (CaO) (Benkó and Mizsey 2007).
- 3. Spurenentfernung (H₂S):**
Anschließend werden Spurenstoffe, insbesondere Schwefelwasserstoff, durch Adsorption an Aktivkohle oder durch den Einsatz von Kupfer-Zink-Katalysatoren entfernt. Diese Techniken ermöglichen eine effektive Reduktion von H₂S im Gasstrom.
- 4. H₂/O₂-Entfernung:**
In einem weiteren Schritt wird Wasserstoff und Sauerstoff mittels eines X-₃O₂TM-Systems (Deoxo-Prozess) eliminiert, wodurch das Gas weiter gereinigt wird (Ghasem 2020).
- 5. Trocknung:**
Abschließend erfolgt die Trocknung des Konvertergases durch Kondensation und Adsorption an einem Aluminium-Bett, um die verbleibende Feuchtigkeit aus dem Gasstrom zu entfernen.

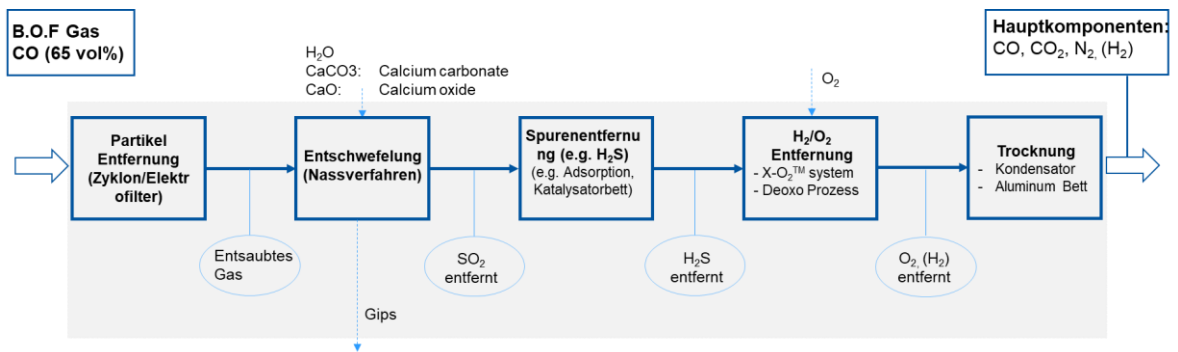


Abbildung 16 Notwendige Prozessschritte zur Abtrennung unerwünschter Verunreinigungen aus dem Konvertergas.

AP 3.2 Erarbeitung verschiedener Prozessrouten

Im Projektverlauf wurden diverse Prozesskonzepte entwickelt. Im Folgenden werden die zwei effizientesten Prozesse vorgestellt, welche zur ökologischen und ökonomischen Bewertung ausgewählt wurden. Die Prozesskonzepte unterscheiden sich hinsichtlich der Gastrennung und damit des in die Phosgenvereinigung eintretenden Gasstroms (siehe Abbildung 17).

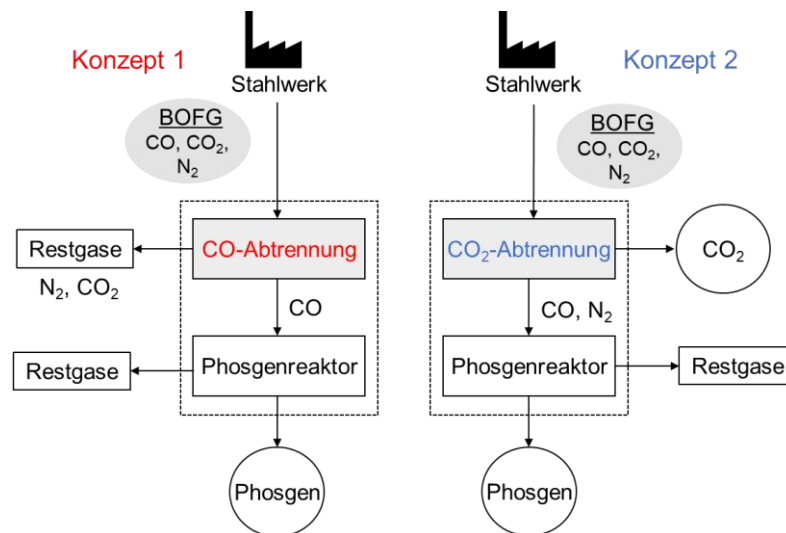


Abbildung 17 Schematische Darstellung der beiden erarbeiteten, integrierten Prozesskonzepte.

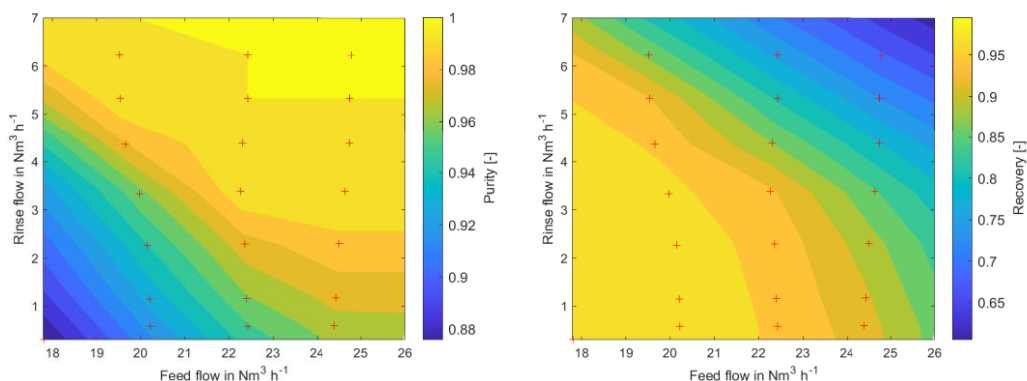
Der Phosgenvereinigungsprozess ist grundsätzlich für beide Konzepte identisch, unterscheidet sich lediglich in den optimierten Betriebsbedingungen. Das dafür in eine ASPEN Plus Simulation übersetzte Prozessmodell aus AP1.4 ergänzt die Gastrennung zu einem Gesamtprozess (siehe Abbildung 4, AP1.4). Der Prozess wurde in Anlehnung an (Kauth et al. 2009) entwickelt. Die eintretenden Stoffströme CO und Cl₂ werden zusammengeführt, verdichtet und dem Reaktor zugeführt. In Aspen Plus wird mit Hilfe eines Calculator Blocks sichergestellt, dass CO in einem Volumenüberschuss von 5 % zu Cl₂ dem Prozess hinzugefügt wird. In einem ersten mit Katalysator befülltem Phosgenvereiner reagiert CO mit Cl₂ zu Phosgen. Es wird Pfropfenströmung entlang des Reaktors angenommen. Das Reaktorbett ist mit Aktivkohle mit einem Partikeldurchmesser von 6 mm befüllt. Die Reaktionskinetik wird mit der Eley-Rideal-Gleichung abgebildet (siehe WP 1.4). Die Werte für die Gleichgewichtskonstante K_{eq} werden mit der Gibbs-Energie ΔG^0 bestimmt. Es wird angenommen, dass Cl₂ adsorbiert, mit CO reagiert und dann instantan desorbiert (Eley-Rideal-Mechanismus). Die Konstanten k_1 , k_2 und K_{eq} sind temperaturabhängige Exponentialfunktionen. K_2 ist ein Skalierungsfaktor, der die Aktivität des Katalysators berücksichtigt (Mitchell et al. 2012). Ein Design Spec Block wird in Aspen Plus

verwendet, um eine Austrittstemperatur aus dem Reaktor von 70°C sicherzustellen. Dazu wird die Menge an Kühlwasser, die zur Kühlung des Reaktors dient, variiert. Die aus dem Reaktor austretenden Stoffe werden einem Kondensator hinzugeführt, um Phosgen abzutrennen. Damit das auskondensierte Phosgen mit einer Reinheit von 99 % vorliegt, wird ein Design Specs Block in Aspen Plus verwendet. Dabei wird im Kondensator die Temperatur bei einem gegebenen Druckniveau in den vorgegebenen Grenzen variiert. Für die Phosgenvernichtung des gasförmigen Stroms, welcher den zweiten Kondensator verlässt wird ein mit Aktivkohle gefüllter Turm vorgesehen (Duembgen et al. 1980).

Eine genaue Beschreibung der Thermodynamik im Kondensator ist essenziell, da dieser hauptsächlich für die Reinheit der Zielkomponente Phosgen verantwortlich ist. Die Betriebsbedingungen im Kondensator haben Einfluss auf die Löslichkeit der gasförmigen Komponenten (CO, CO₂ und N₂) im auskondensierten Phosgen. Zur Bestimmung der Löslichkeiten der genannten Gase in Phosgen wurden in COSMO-RS prädiktiv die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Komponenten bestimmt. Diese Ergebnisse wurden verwendet, um Dampf-Flüssigkeit-Daten zu berechnen. Zur Abbildung der Thermodynamik im Simulationsmodell wird das Non-Random-Two-Liquid (NRTL) Modell verwendet, welches an die Dampf-Flüssigkeits-Daten gefittet wurde (siehe AP1.4).

Prozesskonzept (1): Reines Kohlenmonoxid über Vakuum-Druckwechseladsorption (englisch Vacuum Pressure Swing Adsorption, VPSA)

Erste Prozessvarianten wurden auf Basis des definierten Trennproblems und der Komponentenliste aus AP3.1 vorgeschlagen. In Zusammenarbeit mit AP1.4, dem LTT und COV wurde zuerst ein Prozess für die Abtrennung und Aufreinigung von CO aus dem Konvertergas entwickelt. Hierfür wurden verfügbare Technologien bewertet und hinsichtlich technischer Realisierbarkeit evaluiert: (1) Absorptive Verfahren basierend auf Chemisorption von CO wurden aufgrund einer geringen freiverfügbaren Datenbasis und umwelttechnischen Bedenken ausgeschlossen; (2) Kryogene Verfahren wurden aufgrund großer Stickstoffanteile als ungeeignet evaluiert; (3) Adsorptive Verfahren in Form eines Druckwechseladsorptions-Prozesses stellen eine vielversprechende Technologie dar. Ein Druckwechseladsorptionsprozess, bestehend aus drei, zyklisch verschalteten Betten wurde entwickelt und hinsichtlich Reinheit, Ausbeute, Produktivität und spezifischem Energiebedarf bewertet (siehe Abbildung 18). Die vorgeschlagene Prozessverschaltung erlaubt die Abtrennung von CO mit Reinheiten größer 99.9% bei Ausbeuten größer 90%. Eine genaue des simulierten Druckwechseladsorptionsprozesses findet sich in der aus diesem Projekt entstanden Veröffentlichung *Integrated Process Design and Life Cycle Assessment of Carbon Monoxide Provision from Basic Oxygen Furnace Gas* (Hense et al. 2022).



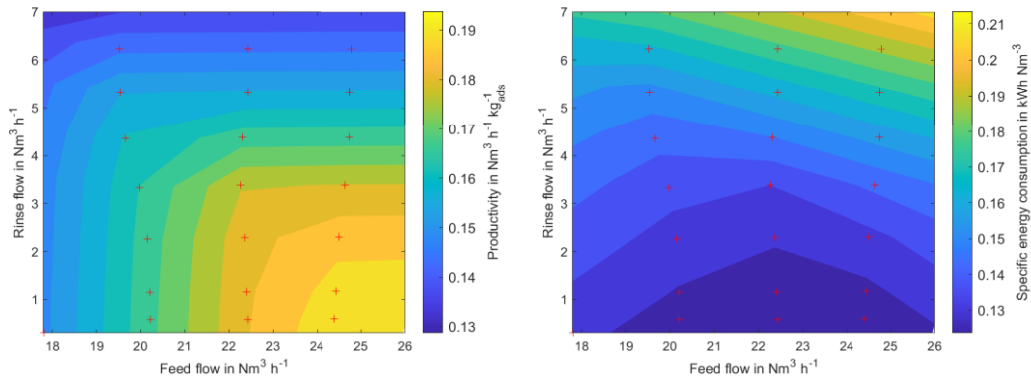


Abbildung 18 Darstellung erreichbarer Reinheiten, Ausbeuten, Produktivitäten, und benötigter spezifischer Energiebedarfe eines Druckwechseladsorptionsprozesses zur Abtrennung von CO aus Konvertergas.

Thermodynamische und kinetische Daten der Adsorption wurde aus Ref. [4] entnommen. Die Simulationen wurden mit Aspen Adsorption durchgeführt. Für die weitere Bewertung im Gesamtprozess ein optimierter Betriebspunkt der Adsorption mit einer CO-Reinheit von 99.9 % bei einer CO-Ausbeute von 95.7 % und einem spezifischen Energie-, Kupfer- (Cu) und Aktivkohle- (AC) bedarf von $0.174 \text{ kWh Nm}^{-3} \text{ CO}$, $0.145 \times 10^{-3} \text{ kg}_{\text{Cu}} \text{ Nm}^{-3} \text{ CO}$ und $0.326 \times 10^{-3} \text{ kg}_{\text{AC}} \text{ Nm}^{-3} \text{ CO}$ ausgewählt.

Prozesskonzept (2): Angereichertes Kohlenmonoxid Gas über Monoethanolamin-Wäsche (MEA)

Zudem wurde eine zweite Prozessvariante basierend auf dem Mitführen von Inertgasen entwickelt. Gase einer Konzentration von $>10\%$ im CO aus Konvertergas, die den Prozess der Phosgenherstellung negativ beeinflussen und entfernt werden müssen, wurden identifiziert und es wurden Konzepte zu deren Entfernung. Insbesondere CO_2 (17 % im Konvertergas) hat voraussichtlich negative Auswirkungen auf den Prozess der Phosgenherstellung. Basierend auf prädiktiven COSMO-RS Berechnungen weist CO_2 eine signifikante Löslichkeit in flüssigem Phosgen auf, weshalb Produktverunreinigung zu erwarten sind und eine vorherige CO_2 Abtrennung empfohlen wird. Zur Quantifizierung des CO_2 -Gehalts im Phosgen wurde das Modell der Phosgenvereinerung in AspenPlus vereinfacht abgebildet und um einen Nachvereinerer mit anschließender Phosgentrennung erweitert. Eine Sensitivitätsanalyse des Modells mit variierenden Anteilen von CO_2 und N_2 zeigt, dass der CO_2 Gehalt im Konvertergas signifikant gesenkt werden sollte, um die Produktabtrennung zu vereinfachen. Wenn N_2 im Gas enthalten ist, ist die Phosgentrennung energetisch aufwendiger im Vergleich zur Phosgenherstellung mit reinem CO, jedoch sind keine signifikanten Produktverunreinigungen zu erwarten. Außerdem ermöglicht die gezielte Abtrennung des CO_2 als konzentrierten Strom eine weitere Reduktion der CO_2 Emissionen durch permanente Speicherung in Form von Carbon Capture and Storage (CCS). Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die MEA-Absorption als geeignete Technologie zur CO_2 Trennung aus Konvertergas vorgeschlagen und modelltechnisch untersucht. Durch dynamische Simulationen sollen Rückschlüsse der Performance der CO_2 Trennung auf die Gesamtpformance abgebildet werden. In umfassenden Sensitivitätsanalysen wurde der Einfluss von Betriebsparametern auf die Indikatoren Energiebedarf, Reinheit, Ausbeute und, unter Berücksichtigung möglicher Energieintegrationspotentiale, auf die Gesamtpformance untersucht. Für die ökologische und ökonomische Performance des Prozesses ist ein minimaler Verlust des Absorptionsmittels essentiell. Da außerdem Grenzwerte für Abgase, Abwasser und CCS eingehalten werden müssen, wurden im Laufe der Prozessentwicklung weitere Prozessschritte, wie der HTC-Reclaimer oder eine Membran zu Gasreinigung implementiert (siehe Abbildung 19). Eine genaue Beschreibung aller Prozessschritte und verwendeten Literaturdaten sind in der im Rahmen des Projektes Carbon2Polymers erstellten Publikation *Integrated Phosgene and Steel Production: Combining Process Optimization and Life Cycle Assessment to Minimize Greenhouse Gas Emissions* zu finden (Eichwald et al. 2024b).

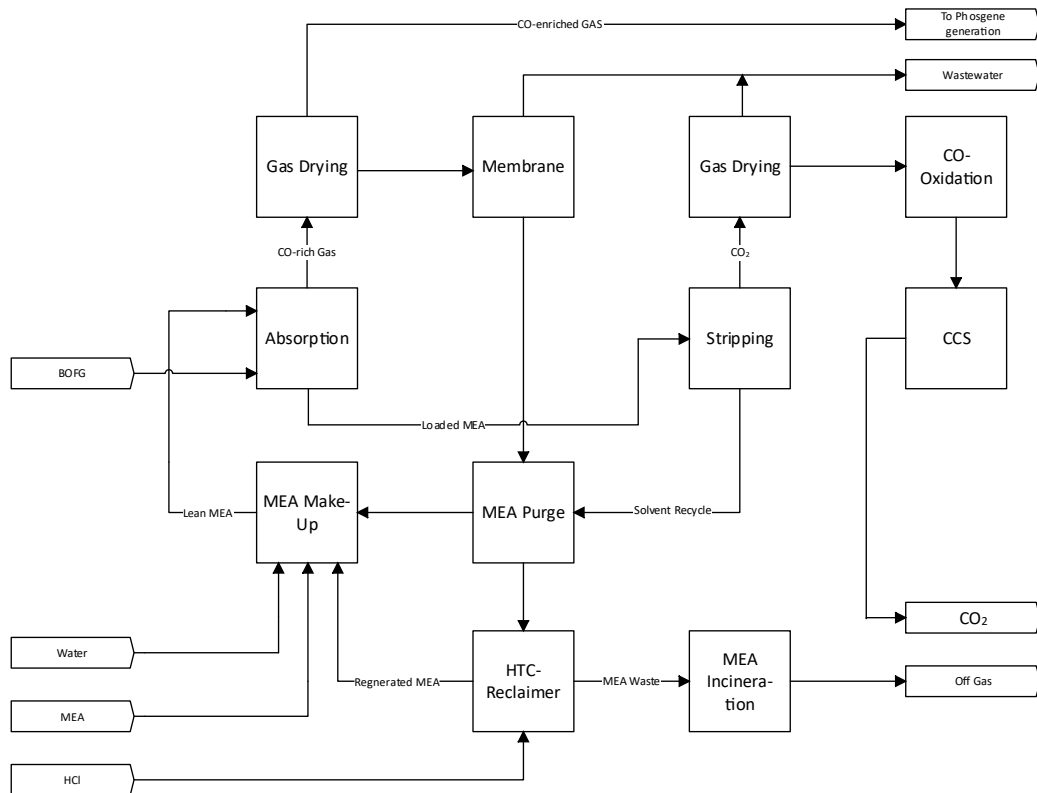


Abbildung 19 Prozesskonzept 2 zur Herstellung von Phosgen mittels CO/N₂ nach vorheriger CO₂ Abtrennung aus BOFG.

Da die Betriebsparameter innerhalb des CO₂-Absorptionsverfahren mit den Prozess- und Betriebsparametern in der Phosgenvereinigung gekoppelt sind, ist eine eindeutige Optimierung aus der Sensitivitätsanalyse nicht direkt ableitbar. Insbesondere bedingen sich Betriebsparameter in der CO₂-Absorption (Absorptionskolonnenhöhe und -durchmesser, Lösungsmittelsatz, Betriebsdrücke und -temperaturen) untereinander, beeinflussen aber vor allem den Energiebedarf für die Aufreinigung des Phosgens. Da die Modellstruktur eine deterministische Optimierung ausschließt, wurde ein Framework erarbeitet, das einen genetischen Algorithmus zur Optimierung einsetzt (siehe Abbildung 20). Der Algorithmus erlaubt die multivariate Optimierung mit Blackbox Modellen. Die Prozesssimulation stellt in diesem Fall das Blackbox Modell dar. Die Optimierungsvariablen sind durch alle manipulierbaren Betriebsparameter gegeben. Nebenbedingungen wie die Produktreinheit können im Algorithmus oder direkt im Prozessmodell verankert werden. Als Zielfunktion können sowohl ökonomische Kriterien wie die spezifischen Herstellungskosten als auch ökologische Kriterien wie die spezifischen CO₂-Emissionen verwendet werden.

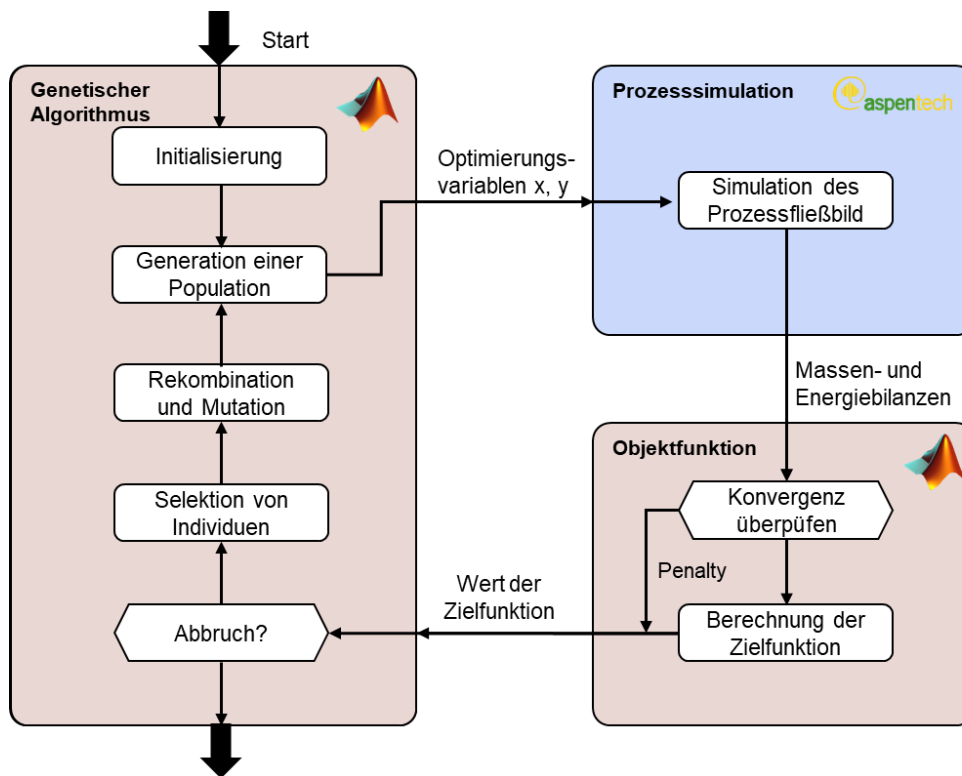


Abbildung 20 Struktur der Prozessoptimierung basierend auf genetischem Algorithmus.

Um den Trade-off zwischen CAPEX und OPEX in der Prozessbewertung abzubilden, wurde eine Methode zur Berechnung der spezifischen Phosgenherstellungskosten entwickelt und implementiert. Dazu erfolgt basierend auf dem Fließbild und den erzeugten Massen- und Energiebilanzen eine automatisierte Dimensionierung aller Hauptapparate, welche eine Abschätzung der Anschaffungskosten ermöglicht (Seider 2017). Daraus lassen sich nach der Methode von Peters et al. die annualisierten Gesamtinvestitionskosten berechnen (Peters et al. 2004). Die Evaluierung der Betriebskosten berücksichtigt Rohstoffe, Hilfsmittel, Abwasserbehandlung, Personal, Instandhaltung, Betriebsgemeinkosten, Grundsteuer und Versicherung. Eine Wärmeintegration basierend auf der Pinch Methode liefert die benötigten Kühl- und Wärmeströme. Die so ermittelten spezifischen Produktionskosten dienen als Zielfunktion, um die Betriebsparameter zu optimieren. Durch die Optimierung konnte die spezifischen Betriebskosten für das Prozesskonzept 2 um etwa 10% gesenkt werden (siehe Abbildung 21), allerdings stammt die initialen Betriebsbedingungen als Start der Optimierung schon aus einer Optimierung der Absorption hinsichtlich der CO₂ Ausbeute. Die Anzahl der Betriebsparameter und damit die Anzahl der Optimierungsvariablen ist für das Prozesskonzept deutlich geringer, da der Gastrennprozess vorgelagert optimiert wurde. Im Zuge der Gesamtprozessoptimierung wurde hier lediglich die Phosgenvereinigung und -trennung optimiert. Die optimierten, spezifischen Produktionskosten für Prozesskonzept 1 liegen etwa 8% unter denen für Prozesskonzept 2. Ein industrieller Marktpreis für Phosgen ist nicht verfügbar. Werden aus den optimierten Prozessen allerdings die Bereitstellungskosten für CO₂ abgeleitet, sind beide Prozesse wettbewerbsfähig.

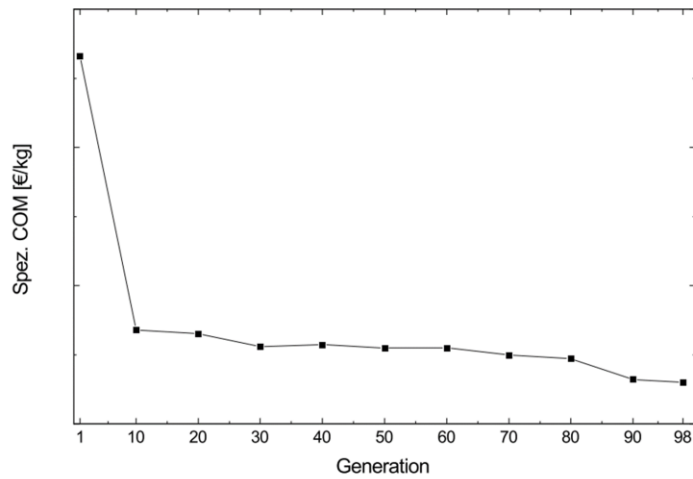


Abbildung 21: Verlauf der spezifischen COM für die Herstellung von Phosgen über den Fortschritt der Optimierung

Die Prozesssimulationen und das Framework zur Prozessoptimierung sind die Grundlage für die ökologische Bewertung und Optimierung in AP3.3.

AP 3.3 Definition der Zielsetzung

Das Ziel der ökologischen Bewertung (englisch Life Cycle Assessment, LCA) im Projekt ist es, die Umweltauswirkungen der Herstellung von Polycarbonat (PC) unter Verwendung von Kohlenmonoxid aus Konvertergasen (BOFG) mit der PC-Herstellung aus konventionellen Kohlenmonoxid Quellen zu vergleichen. Hierfür wurde die LCA anhand der DIN ISO-Norm 14040/14044 durchgeführt (DIN EN ISO 14040; DIN EN ISO 14044).

Die im Projekt betrachtete phosgenbasierte PC-Herstellung lässt sich in zwei grundlegende Teilschritte unterteilen:

1. Phosgenvereinigung aus Kohlenmonoxid und Chlor
2. Phosgenierung von Bisphenol A (BPA) zu PC

Für die Phosgenierung von BPA zu Polycarbonat sollten ursprünglich zwei Prozesskonzepte untersucht werden: (i) das konventionelle, lösungsmittelbasierte Konzept und (ii) ein neues, lösungsmittelfreies Konzept. Simulationen ergaben jedoch, dass das lösungsmittelfreie Prozesskonzept hohe Drücke und Temperaturen erfordert, was erhebliche Zweifel an der industriellen Umsetzbarkeit aufkommen ließ. Daher wurde dieses Prozesskonzept in Absprache mit dem Projektträger nicht weiterverfolgt, wodurch der Schwerpunkt verstärkt auf die detaillierte Modellierung und Bewertung der Phosgenvereinigung aus Kohlenmonoxid und Chlor gelegt wurde. Dabei stand die ökologisch optimierte Abtrennung von Kohlenmonoxid aus BOFG für Phosgen im Fokus, was im Folgenden detaillierter beschrieben wird. Die folgenden Inhalte basieren auf bereits veröffentlichten Arbeiten, welche im Rahmen des Projektes Carbon2Polymers erstellt wurden (Eichwald et al. 2024a; Hense et al. 2022).

Durch das Entfallen der lösemittelfreien Phosgenierung ergibt sich das konkretisierte Ziel in Abstimmung mit AP 3.1 und 3.2 wie folgt: (1) Optimierung zweier Produktionsrouten zur Phosgenvereinigung aus BOFG (integrierte Systeme) sowie die Optimierung der Referenzroute (Referenzsystem) hinsichtlich minimaler Klimawirkung und (2) die ökologische Bewertung der optimierten Produktionsrouten. Das Referenzsystem dient als Benchmark für die ökologische Bewertung der integrierten Systeme. Die zwei integrierten Systeme zur Phosgenvereinigung aus BOFG sind: (1) Reines Kohlenmonoxid über Vakuum-Druckwechseladsorption (englisch Vacuum Pressure Swing Adsorption, VPSA) und (2) angereichertes Kohlenmonoxid Gas über Monoethanolamin-Wäsche (MEA) (siehe AP 3.2). Die Referenzroute verwendet Kohlenmonoxid aus der Dampfreformierung von fossilem Methan (englisch Steam-Methane Reforming Prozess, SMR-Prozess). Zunächst wird die Modellierung und Bewertung der Phosgenrouten beschrieben und diskutiert. Da im Projekt die Umweltwirkungen der PC-Herstellung bewertet werden, wird anschließend untersucht, wie sich diese alternativen Phosgenrouten auf die Umweltwirkungen der PC-Herstellung mittels Phosgenierung von BPA auswirken.

Systemgrenze und funktionelle Einheit

Eine LCA ist eine ganzheitliche Methode, die die Umweltauswirkungen des gesamten Lebenszyklus (Cradle-to-Grave) berücksichtigt (DIN EN ISO 14040; DIN EN ISO 14044). Jedoch können bei vergleichenden LCAs identische Lebenszyklusphasen vernachlässigt werden, da sie identische Umweltauswirkungen verursachen (Zimmerman et al. 2020). Für Phosgen sind die Lebenszyklusphasen der Nutzung und der Entsorgung von Phosgen für beide Produktionsrouten identisch. Daher werden diese Lebenszyklusphasen in der vergleichenden Bewertung der Phosgenrouten vernachlässigt, was zu einer Cradle-to-Gate Systemgrenze führt (siehe Abbildung 22).

Für einen fairen Vergleich der Produktionsrouten muss eine Basis für den Vergleich quantifiziert werden, die sogenannte funktionelle Einheit. In einer LCA quantifiziert die funktionelle Einheit die Funktion der untersuchten Systeme und ermöglicht einen fairen Vergleich zwischen den Alternativen. Da der Fokus dieser Studie die Untersuchung von alternativen Phosgenrouten ist, wird die funktionelle Einheit auf 1 kg

Phosgen festgelegt. Alle drei untersuchten Produktionsrouten sind jedoch multifunktionale Systeme, was eine Herausforderung für den ökologischen Vergleich darstellt. Im folgenden Abschnitt wird die Multifunktionalität sowie die ökologische Modellierung für die Optimierung detailliert erläutert.

Datenerhebung und Detaillierung der Modellierung

In diesem Abschnitt werden die erhobenen Daten sowie die ökologische Modellierung einschließlich der Multifunktionalität beschrieben. Dabei wird zwischen Vordergrund- und Hintergrundsystemen unterschieden. Das Vordergrundsystem steht im Fokus der Studie und umfasst Prozesse, die direkt an der Produktion des Produkts beteiligt sind. Prozesse im Vordergrundsystem werden häufig eigenständig modelliert. Das Hintergrundsystem besteht aus externen Prozessen, die das Vordergrundsystem unterstützen. Daten für das Hintergrundsystem werden häufig aus Lebenszyklusdatenbanken bezogen.

In einer LCA können die notwendigen Daten zur Bestimmung von Umweltwirkungen eingesetzter Stoffe über verschiedene Methoden erhoben werden. Dabei hängt die Unsicherheit der Daten von der Methode ab, mit der sie bestimmt wurden. Für erste Abschätzungen der Umweltwirkungen eingesetzter Stoffe können beispielsweise neuronale Netze auf Basis der Molekülstruktur genutzt werden. Ein solches neuronales Netz wurde im Rahmen des Projektes entwickelt, und die Ergebnisse wurden in einer öffentlich zugänglichen Dissertation veröffentlicht (Kleinekorte 2022a). Allerdings sind neuronale Netze zur ökologischen Bewertung mit großen Unsicherheiten behaftet (Köck et al. 2023). Typische Lebenszyklusdatenbanken liefern generell robustere Daten, sofern diese verfügbar sind (Bossek et al. 2021). In Carbon2Polymers konnten die Umweltwirkungen der verwendeten Stoffe direkt mithilfe von Lebenszyklusdatenbanken sowie der Literatur modelliert und anschließend für die ökologische Optimierung verwendet werden. Zusätzlich nutzt die ökologische Optimierung Daten aus der in AP 3.2 erstellten Prozesssimulation, wie den Energiebedarf, direkte Emissionen (z. B. CO₂) sowie die Mengen der eingesetzten Stoffe wie Chlor und Kohlenmonoxid (CO). Durch die CO-Bereitstellung wird das Referenzsystem sowie beide integrierten Systeme multifunktional, was im Folgenden beschrieben wird. Zudem wird dargestellt, wie alle Stoffströme für die Phosgensynthese modelliert wurden.

Im Referenzsystem wird das CO für die Phosgenvereinigung aus einem SMR-Prozess bezogen, der auch Wasserstoff (H₂) in einem typischen molaren Verhältnis von 3:1 (H₂:CO) produziert (siehe Abbildung 22). Für die konventionelle Phosgensynthese werden hohe CO-Reinheitsgrade benötigt. Um hohe Reinheitsgrade von CO zu erhalten, wird ein nachfolgender Synthesegas-Trennprozess modelliert, der spezifisch H₂ von CO trennt. Daten für den SMR-Prozess und den Synthesegas-Trennprozess werden aus der Literatur entnommen (Hense et al. 2022). Da im Referenzsystem neben Phosgen auch H₂ als Nebenprodukt entsteht, stellt das Referenzsystem ein multifunktionales Prozesssystem dar.

Um mit der Multifunktionalität umzugehen, bietet die ISO-Norm 14040/14044 eine Hierarchie von Lösungen (DIN EN ISO 14040; DIN EN ISO 14044). Gemäß den ISO-Normen 14040/14044 wird die Substitution als die geeignetste Lösung für die Bestimmung produktspezifischer Umweltauswirkungen, wie pro Kilogramm Phosgen, angewendet. Beim Substitutionsansatz wird eine Gutschrift für die zusätzlichen Funktionen in den untersuchten Systemen vergeben. Diese Gutschrift repräsentiert die vermiedenen Umweltbelastungen durch konventionelle Prozesse, die sonst zur Erfüllung dieser zusätzlichen Funktionen erforderlich wären.

Im Referenzsystem wird eine Gutschrift für das Kuppelprodukt H₂ aus dem SMR-Prozess gegeben. Die H₂-Gutschrift wird durch den SMR-Prozess und die nachfolgende Water-Gas Shift Reaktion (WGS) modelliert (Hense et al. 2022), was derzeit die konventionelle Methode zur H₂-Produktion ist. Als Alternative kann eine Gutschrift für H₂ vergeben werden, das mittels Wasserelektrolyse produziert wird (siehe Abbildung 22). Für die Modellierung des Elektrolyseprozesses werden Inventardaten von (Bareißen et al. 2019) verwendet. Es wird angenommen, dass der Co-produzierte Sauerstoff aus der Wasserelektrolyse in die

Atmosphäre freigesetzt wird, anstatt genutzt oder verkauft zu werden. Dies stellt eine konservative Annahme hinsichtlich des Reduktionspotenzials der integrierten Systeme dar.

In beiden integrierten Systemen resultiert die Multifunktionalität aus der Verwendung von BOFG als alternative CO-Quelle. Konventionell wird BOFG verbrannt und die erzeugte Wärme im Stahlwerk genutzt. In den integrierten Systemen wird BOFG jedoch als CO-Quelle für die Phosgensynthese genutzt. Aufgrund der alternativen BOFG-Behandlung in den integrierten Systemen muss der Energiebedarf des Stahlwerks durch andere Energieträger gedeckt werden. Die zusätzliche Energiebereitstellung muss in die Systemgrenze einbezogen werden (siehe Abbildung 22). Insgesamt erfüllen die integrierten Systeme mehrere Funktionen: die Produktion von Phosgen, die Behandlung von BOFG aus dem Stahlwerk und die Wärmebereitstellung für das Stahlwerk. Im integrierten System wird eine Gutschrift für die konventionelle BOFG-Behandlung durch Verbrennung gegeben, wobei von einer vollständigen Verbrennung von BOFG ausgegangen wird. Durch diese Gutschrift werden beide zusätzlichen Funktionen des integrierten Systems substituiert: die Behandlung von BOFG und die Bereitstellung von Wärme für das Stahlwerk.

Die Menge des zu behandelnden BOFG für die Phosgensynthese ist ein direktes Ergebnis der in **AP 3.2** beschriebenen Prozesssimulation. Im Rahmen des Projektes wird der Fokus auf die Hauptkomponenten von BOFG (68 % CO, 14 % CO₂ und 14 % N₂) (Oles et al. 2018) gelegt, wobei angenommen wird, dass Spurenschubstanzen und Spurenmengen an H₂ aufgrund ihrer minimalen Präsenz vernachlässigbar sind.

Um die Änderungen der Energieträger im Stahlwerk infolge der alternativen BOFG-Behandlung zu berücksichtigen, wird Wärme für das Stahlwerk durch die Verbrennung von Erdgas bereitgestellt. Diese Annahme für die integrierten Systeme ist eher konservativ, da auch andere kohlenstoffarme Technologien - wie elektrische Heizungen oder synthetisches Erdgas aus sauberen Energiequellen - potenziell zur Energieversorgung des Stahlwerks beitragen könnten. Für die Verbrennung wird angenommen, dass die durch Erdgas bereitgestellte Energie dem Heizwert vom BOFG (LHV) multipliziert mit der Menge des alternativ verwendeten BOFG entspricht. Der LHV von BOFG wird durch die durchschnittliche Zusammensetzung von BOFG berechnet (Oles et al. 2018).

Die zwei integrierten Systeme und das Referenzsystem werden in zwei Szenarien analysiert. Im „Status-quo“-Szenario wird der durchschnittliche europäische Strommix sowie die H₂-Produktion mittels SMR mit nachgeschalteter WGS angenommen. Im „Renewable“-Szenario werden Windenergie und die H₂-Produktion durch Elektrolyse angenommen, um das maximale Potenzial zur Reduktion der Klimawirkung in den integrierten Systemen zu bestimmen. Allerdings wird die tatsächlich erzielte Reduktion geringer ausfallen, da zur Integration der schwankenden Windenergie zusätzlich Energiespeichersysteme erforderlich sind.

Des Weiteren wird der Bau der Chemieanlage für alle drei Systeme vernachlässigt, da ihr Beitrag zu den gesamten Umweltwirkungen chemischer Prozesse gering ist und daher nur vernachlässigbare Unterschiede im Vergleich zwischen den drei Systemen zu erwarten sind (Rolf Frischknecht et al. 2007).

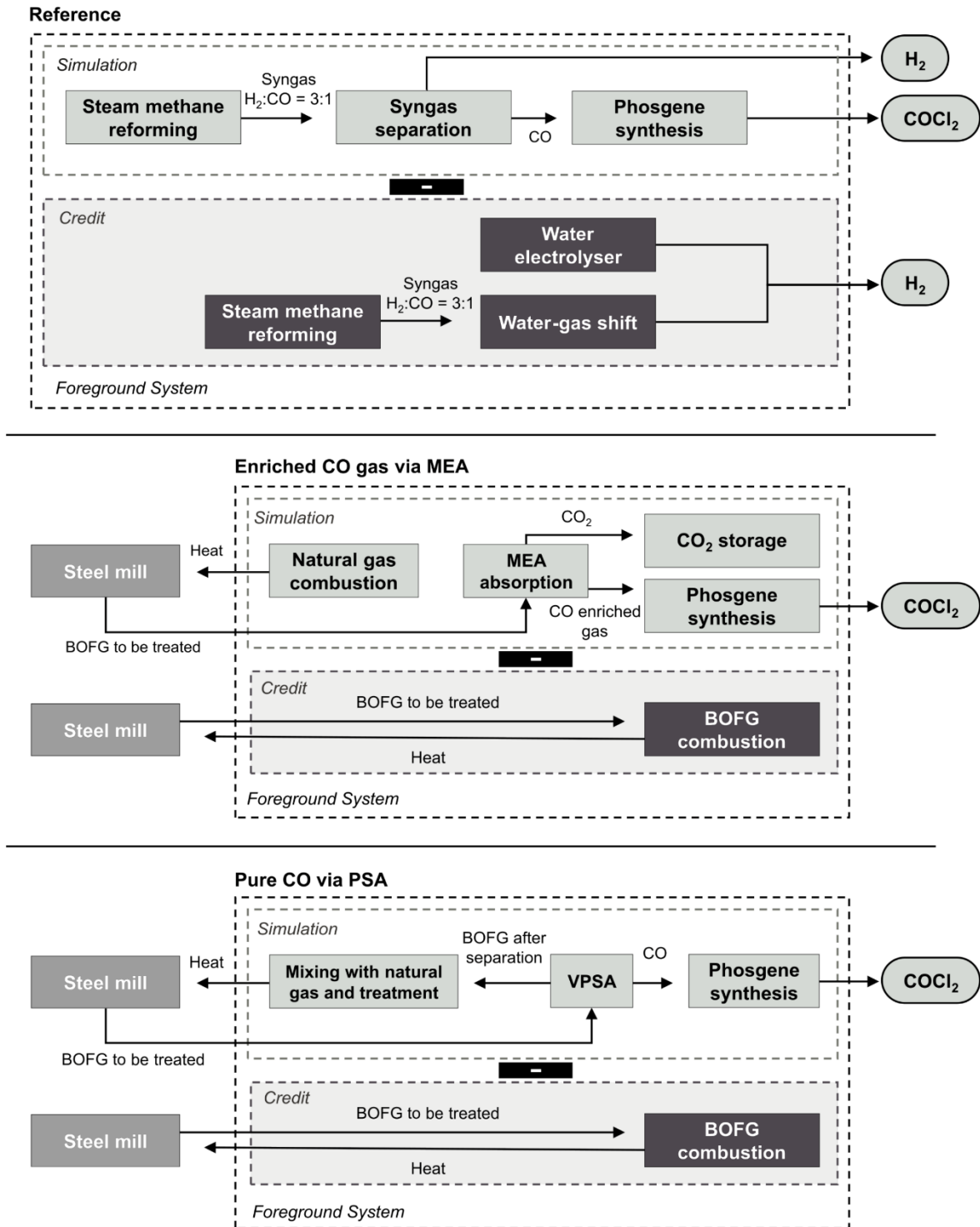


Abbildung 22 Cradle-to-Gate-Systemgrenzen des Referenzsystems und der beiden integrierten Systeme. Zur besseren Übersicht sind nur die wichtigsten Stoff- und Energieströme dargestellt. (Eichwald et al. 2024a)

Die erforderlichen Prozesse des Hintergrundsystems, welche Produkte für die Prozesse des Vordergrundsystems bereitstellen, werden mithilfe der LCA-Datenbank ecoinvent Version 3.9.1 modelliert. Ecoinvent liefert umfassende Lebenszyklusinventardaten für über 20.000 Aktivitäten in Bereichen wie Chemikalien, Energie, Verkehr und vielen anderen. Zusätzlich bietet die Datenorganisation von ecoinvent den Vorteil gegenüber GaBi, dass sich die ecoinvent-Daten einfacher in die Prozesssimulation zur ökologischen Optimierung integrieren lassen. Daher wurden für die Modellierung

der Phosgensynthese ecoinvent-Daten verwendet. Detaillierte Informationen zu den genutzten ecoinvent-Datensätzen sind in Tabelle 3 zu finden.

Die Phosgenrouten werden hinsichtlich minimaler Klimawirkung, gemessen in Treibhausgasemissionen (THG-Emissionen), optimiert. Zur Bestimmung der Klimawirkung sowie weiterer Umweltwirkungen wird die Life Cycle Impact Assessment Methode „Environmental Footprint 3.0“ verwendet, welche von der Europäischen Kommission empfohlen wird (European Commission Joint Research Centre 2011).

Tabelle 3 Hintergrunddaten für das LCA-Modell. Ref = Referenzsystem; PSA = Reines CO über PSA; MEA = angereichertes CO-Gas über MEA. (Eichwald et al. 2024a)

Fluss	Technologie	Region	Verwendet im System	Quelle
Propylene	Steam cracking	Europe	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Activated Carbon	Technology mix	Global	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Chlorine	Technology mix	Europe	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Water, completely softened	Ion exchange, from surface water	Europe	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Potassium hydroxide	Potassium chloride electrolysis	Europe	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Cooling energy	Absorption chiller	Global	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Heat for phosgene synthesis	Natural gas combustion	Europe	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Monoethanolamin	Reaction of ammonia with ethylene oxide	Global	MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Waste water	Technology mix	Europe	MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Oxygen	Air separation	Europe	MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)

Gold	Technology mix	Global	MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Electricity	Grid mix	Europe	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
	Wind Onshore	Europe (Germany als Proxy)	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)
Carbon monoxide	Steam methane reforming and synthesis gas separation	Europe	Ref	(Hense et al. 2022) (Hense et al. 2022)
	Via PSA from BOFG	Europe	PSA	(Hense et al. 2022)
Hydrogen	Steam methane reforming and synthesis gas separation	Europe	Ref	(Hense et al. 2022)
	Steam methane reforming and water gas shift	Europe	Ref	(Hense et al. 2022)
	Water electrolysis	Europe	Ref	(Bareiß et al. 2019)
Heat for steel mill	Natural gas combustion	Europe	Ref, PSA, MEA	Ecoinvent (Wernet et al. 2016)

Detaillierte Modellierung und Nachhaltigkeitsbewertung

In diesem Abschnitt wird die Klimawirkung der optimierten integrierten Systeme im Vergleich zum optimierten Referenzsystem bewertet. Anschließend wird untersucht, wie sich diese Phosgenrouten auf die Umweltwirkungen der PC-Herstellung mittels Phosgenierung von BPA auswirken.

Die Klimawirkung des Referenzsystems und der integrierten Systeme für das „Status-quo“- und das „Renewable“-Szenario sind in Abbildung 23 dargestellt. In dieser Abbildung sind für alle drei Systeme sowohl positive Beiträge zur Klimawirkung (aus der Bereitstellung von Zwischenprodukten) als auch negative Beiträge (durch die Gutschrift zur Lösung der Multifunktionalität) dargestellt. Zudem wird die gesamte Klimawirkung als Summe aus positiven und negativen Beiträgen dargestellt (schwarze Raute).

Der Beitrag der „Phosgensynthese exkl. CO“ umfasst die Klimawirkung der für die Phosgensynthese eingesetzten Hilfsstoffe, der Energiebereitstellung und der Chlorbereitstellung. Der Beitrag der „Phosgensynthese exkl. CO“ ist in allen Systemen weitgehend konstant und wird maßgeblich durch die Chlorbereitstellung dominiert. Dennoch zeigen die Ergebnisse eine Reduktion der Klimawirkung in beiden integrierten Systemen im Vergleich zum Referenzsystem. Diese Reduktion ist hauptsächlich auf die Nutzung von BOFG als alternative CO-Quelle zurückzuführen. In Abbildung 23 sind alle Beiträge zur Klimawirkung der CO-Bereitstellung zuzuordnen, mit Ausnahme des Beitrags der „Phosgensynthese exkl. CO“. Die Klimawirkung der CO-Bereitstellung wird im Folgenden detaillierter beschrieben.

Im Referenzsystem werden die Klimawirkung der CO-Bereitstellung aus den Emissionen des SMR-Prozesses zur Herstellung von CO und H₂ berechnet, abzüglich der Gutschrift für das Kuppelprodukt H₂. In den integrierten Systemen ergibt sich die Klimawirkung des gereinigten CO aus den Emissionen der BOFG-Aufbereitung und den zusätzlichen Emissionen aus der Erdgasverbrennung, abzüglich der Gutschrift für die konventionelle BOFG Behandlung durch Verbrennung. Die Emissionen der BOFG-Aufbereitung umfassen sowohl die Emissionen aus der Bereitstellung von Hilfsstoffen für die CO-Reinigung mittels VPSA oder MEA, als auch die aus dem BOFG freigesetzten CO₂-Emissionen.

Im „Status-quo“-Szenario wird die größte Reduktion der Klimawirkung mit dem angereicherten CO-Gas über das MEA-Konzept erzielt. Obwohl die Prozesseffizienz im MEA-Konzept durch den hohen Anteil an Inertgasen verringert wird, führt die BOFG-Aufbereitung zu einer signifikanten Reduktion der Emissionen. Im MEA-Konzept wird durch die BOFG-Aufbereitung reines CO₂ abgeschieden und permanent gespeichert (**siehe AP3.2**). Vor allem durch die permanente Speicherung des abgeschiedenen CO₂ wird die Klimawirkung durch das MEA-Konzept um 70 % im Vergleich zum Referenzsystem reduziert, von 0,46 auf 0,14 kg CO₂-eq. pro Kilogramm Phosgen.

Das reine CO über VPSA-Konzept erzielt die zweitgrößte Reduktion der Klimawirkung. Während das VPSA-Konzept im Vergleich zum MEA-Konzept höhere Emissionen bei der BOFG-Aufbereitung aufweist, da das CO₂ aus dem BOFG in die Atmosphäre emittiert wird, führt der insgesamt geringere Energieverbrauch zu einer Reduktion der Emissionen aus der Energiebereitstellung. Der reduzierte Energieverbrauch ergibt sich aus zwei Faktoren: (1) Der VPSA-Prozess ist weniger energieintensiv als die MEA-Wäsche und (2) das Fehlen von Inertgasen im Phosgensyntheseprozess verbessert die Phosgenabtrennung. Dadurch wird die Klimawirkung durch das VPSA-Konzept um 48 % im Vergleich zum Referenzsystem reduziert, auf 0,24 kg CO₂-eq. pro Kilogramm Phosgen.

Im Renewable-Szenario verringert sich die Klimawirkung der integrierten Systeme nur geringfügig, um 3 % für das VPSA-Konzept und um 1 % für das MEA-Konzept, da Strom durch emissionsärmere Windenergie bereitgestellt wird. Die Reduktion der Klimawirkung im Vergleich zum Referenzsystem hängt jedoch maßgeblich von der Gutschrift für das Kuppelprodukt H₂ aus dem SMR-Prozess im Referenzsystem ab.

Im Renewable-Szenario ist die H₂-Produktion durch Elektrolyse mit Strom aus Windenergie deutlich weniger treibhausgasintensiv, wodurch der ökologische Vorteil des Kuppelprodukts H₂ aus dem SMR-Prozess signifikant abnimmt. Infolgedessen verringert sich die damit verbundene Gutschrift für das Referenzsystem, was zu einem Anstieg der Klimawirkung des Referenzsystems auf 1,20 kg CO₂-eq pro Kilogramm Phosgen führt. Dadurch kann in den integrierten Systemen eine Reduktion der Klimawirkung um 80-89 % erreicht werden.

Mit der fortschreitenden Dekarbonisierung des Energiesystems werden auch die Vorteile alternativer Energieträger für das Stahlwerk - wie elektrische Heizsysteme oder synthetisches Erdgas - im Vergleich zur derzeit angenommenen Erdgasverbrennung in den integrierten Systemen zunehmend deutlicher. Daraus ergeben sich zusätzliche Potenziale zur Reduktion der Klimawirkung in den integrierten Systemen.

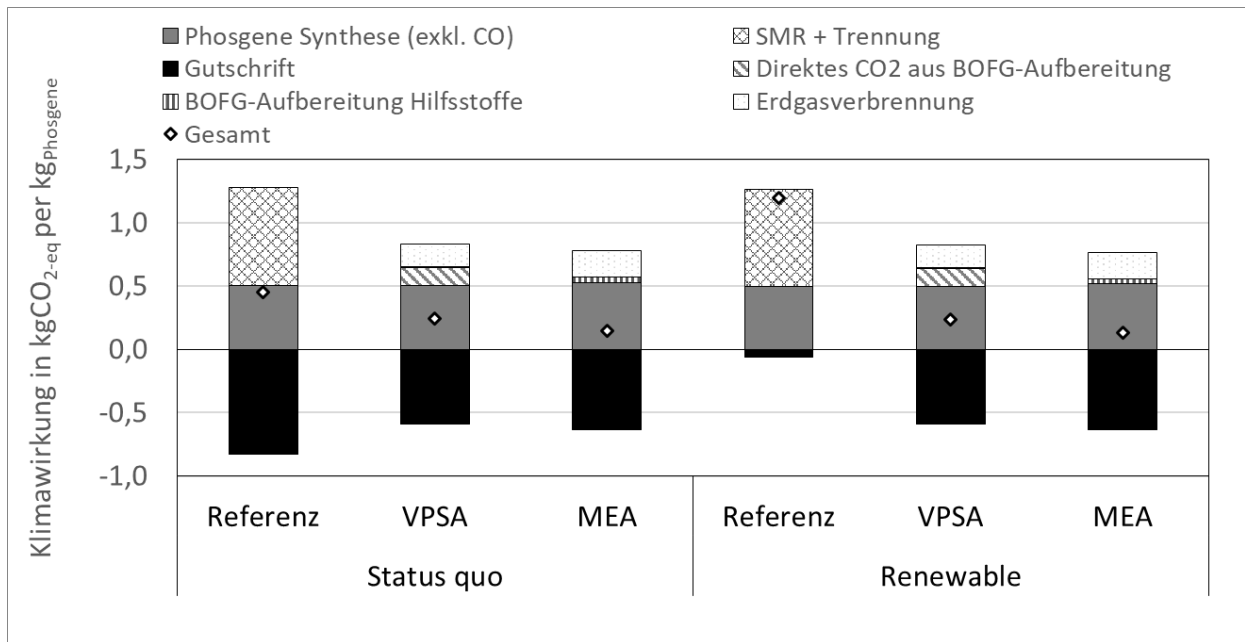


Abbildung 23 Beitragsanalyse zur Klimawirkung (gemessen in THG-Emissionen-Äquivalenten) pro Kilogramm Phosgen für das „Status-quo“- und das „Renewable“-Szenario. Im „Status-quo“-Szenario erfolgt die Stromversorgung über Netzstrom, während Wasserstoff durch den „Steam Methane Reforming“-Prozess (SMR) mit nachgeschalteter „Water-Gas-Shift“-Reaktion (WGS) bereitgestellt wird. Im „Renewable“-Szenario wird Windenergie genutzt, und Wasserstoff wird mittels Wasserelektrolyse produziert. Das Referenzsystem nutzt CO aus dem SMR-Prozess, während in den integrierten Systemen CO aus Konvertergas (BOFG) durch VPSA oder MEA gereinigt wird. Bei der MEA-Wäsche wird CO₂ permanent gespeichert (Carbon Capture and Storage). Der Beitrag „Phosgen Synthese (exkl. CO)“ in Abbildung 24 beschreibt die THG-Emissionen der Phosgenproduktion, wobei die Emissionen aus der CO-Bereitstellung nicht berücksichtigt werden (Eichwald et al. 2024a)

Im Projekt wird Phosgen zur Herstellung von PC durch die Phosgenierung von BPA verwendet. Im Folgenden wird untersucht, wie sich die alternativen Phosgenrouten auf die Umweltwirkungen der PC-Herstellung auswirken. Hierfür wird auf das Modell aus der vorherigen Projektphase zurückgegriffen, das die konventionelle, lösungsmittelbasierte Phosgenierung von BPA abbildet. Um die alternativen Phosgenrouten aus dieser Projektphase zu integrieren, wurde das Phosgensynthese-Modell aus der ersten Projektphase durch das detaillierte, ökologisch optimierte Modell dieser Projektphase ausgetauscht. Zunächst werden die Ergebnisse für die Umweltwirkung „Klimawirkung“ bewertet und anschließend die 15 weiteren Umweltwirkungen von „Environmental Footprint 3.0“ diskutiert.

Die Klimawirkung pro Kilogramm PC in Abhängigkeit der Phosgenroute und dem betrachteten Szenario („Status Quo“ oder „Renewable“) ist in Abbildung 25 dargestellt. Der Beitrag „BPA-Produktion“ umfasst die gesamte Produktionskette zur Herstellung von BPA, während der Beitrag „Phosgen-Produktion“ die in diesem Bericht beschriebenen, ökologisch optimierten Phosgenrouten beinhaltet. Der Beitrag „Phosgenierung von BPA“ umfasst alle Hilfsstoffe wie beispielsweise Energie, Katalysatoren und Lösungsmittel, welche für die Phosgenierung benötigt werden. Abbildung 25 zeigt, dass innerhalb eines Szenarios die Beiträge der BPA-Produktion sowie der Phosgenierung identisch sind, da sie durch die alternativen Phosgenrouten nicht beeinflusst werden.

Der größte Beitrag zur Klimawirkung entsteht in allen Routen durch die Produktion von BPA, welches überwiegend über die Reaktion von fossilem Aceton und Phenol produziert wird (Falcke et al. 2018). Der zweitgrößte Beitrag entfällt auf die Phosgenierung von BPA, wobei die Bereitstellung von Wärme, die Produktion von Natronlauge sowie der Strombedarf die Haupttreiber sind. Im „Renewable“-Szenario reduziert sich der Beitrag der Phosgenierung leicht durch die Nutzung von Windstrom. Der geringste Beitrag zur Klimawirkung entfällt für alle Routen auf die Produktion von Phosgen. Durch die integrierten

Phosgenrouten können die Treibhausgasemissionen im Status-quo Szenario um 2,5–3,7 % und im Renewable Szenario um 11,46–12,61 % pro Kilogramm Polycarbonat reduziert werden.

Alternative Produktionsrouten für BPA bieten ein großes Potenzial zur weiteren Reduktion der Klimawirkung bei der PC-Herstellung. Es konnte gezeigt werden, dass alternative Rohstoffe, wie beispielsweise CO₂-basierte oder bio-basierte Kohlenwasserstoffe, als Basis für Aceton und Phenol (die Ausgangsmaterialien von BPA), die Klimawirkung reduzieren können (Bachmann et al. 2022). Darüber hinaus bieten kohlenstoffarme Technologien zur Wärmebereitstellung für die Phosgenierung von BPA ein weiteres Potenzial zur Reduktion der Klimawirkung.

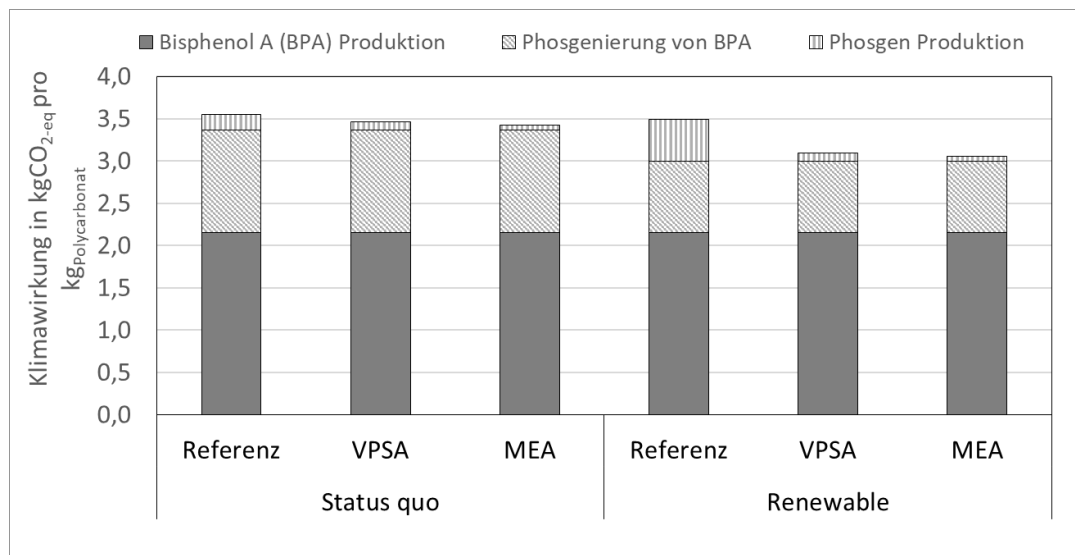


Abbildung 25 Beitragsanalyse zur Klimawirkung (gemessen in THG-Emissionen-Äquivalenten) der Polycarbonat-Herstellung pro Kilogramm Polycarbonat im Status-quo- und im Renewable-Szenario. Die Referenzroute verwendet Phosgen aus dem Referenzsystem. VPSA nutzt Phosgen aus dem VPSA-Konzept. MEA basiert auf Phosgen aus dem MEA-Konzept. Der Beitrag der „Phosgenierung von BPA“ umfasst alle Prozesse der Phosgenierung, einschließlich Hilfsstoffe, Energie und Katalysatoren, jedoch ohne die Produktion von Bisphenol A (BPA) und Phosgen selbst. Die Produktion von BPA und Phosgen wird in der Abbildung in separaten Beiträgen dargestellt.

Entsprechend dem ganzheitlichen Ansatz einer LCA wurden neben der Klimawirkung auch alle weiteren 15 Umweltwirkungen von „Environmental Footprint 3.0“ betrachtet. Die Ergebnisse sind normiert auf die Umweltwirkungen der Referenz und sind prozentual in Abbildung 26 dargestellt. Exemplarisch wird das Status-quo Szenario gezeigt, da die Ergebnisse des Renewable Szenarios ähnlich ausfallen.

Für 15 der 16 Umweltwirkungen zeigen sich lediglich geringe Unterschiede im Vergleich zum Referenzfall, ähnlich wie bei der Klimawirkung. Eine Ausnahme bildet die Umweltwirkung „Resource use, minerals and metals“, die bei der PC-Herstellung mit Phosgen über das MEA-Konzept um 595 % höher ausfällt als der Referenzfall. Die erhöhte Umweltwirkung resultiert aus der Nutzung von Kaliumhydroxid, dem benötigten Neutralisationsmittel, das zur Zersetzung überschüssigen Phosgens erforderlich ist. Durch den hohen Inertgasanteil im MEA-Konzept enthält das Abgas größere Mengen an Phosgen, wodurch im Vergleich zu den anderen Prozesskonzepten eine höhere Menge an Kaliumhydroxid benötigt wird. Kaliumhydroxid trägt signifikant zur Umweltwirkung in der Kategorie „Resource use, minerals and metals“ bei, da es aus natürlich vorkommendem Kaliumchlorid gewonnen wird, dessen Abbau für die hohen Umweltwirkungen in dieser Kategorie verantwortlich ist.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Nutzung von CO aus BOFG eine Reduktion der Klimawirkung ermöglicht, insbesondere in der Phosgenproduktion. Zusätzlich ermöglichen treibhausgasärmere Energiesysteme weitere Emissionsreduktionen. Allerdings trägt Phosgen nur in geringem Maße zu der gesamten Klimawirkung der PC-Herstellung bei, während die BPA-Produktion den größten Beitrag

ausmacht. Um die Klimawirkung der PC-Herstellung weiter zu senken, könnten alternative Rohstoffe für die BPA-Produktion einen besonders wirkungsvollen Hebel darstellen. Zusätzlich zeigt die Untersuchung weiterer Umweltwirkungen, dass sich für 15 von 16 Wirkungskategorien keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zum Referenzfall ergeben. Eine Ausnahme stellt die Kategorie „Resource use, minerals and metals“ im MEA-Konzept dar. Die in diesem Konzept erhöhte Umweltwirkung resultiert aus dem höheren Verbrauch von Kaliumhydroxid zur Zersetzung von Phosgen im Abgas.

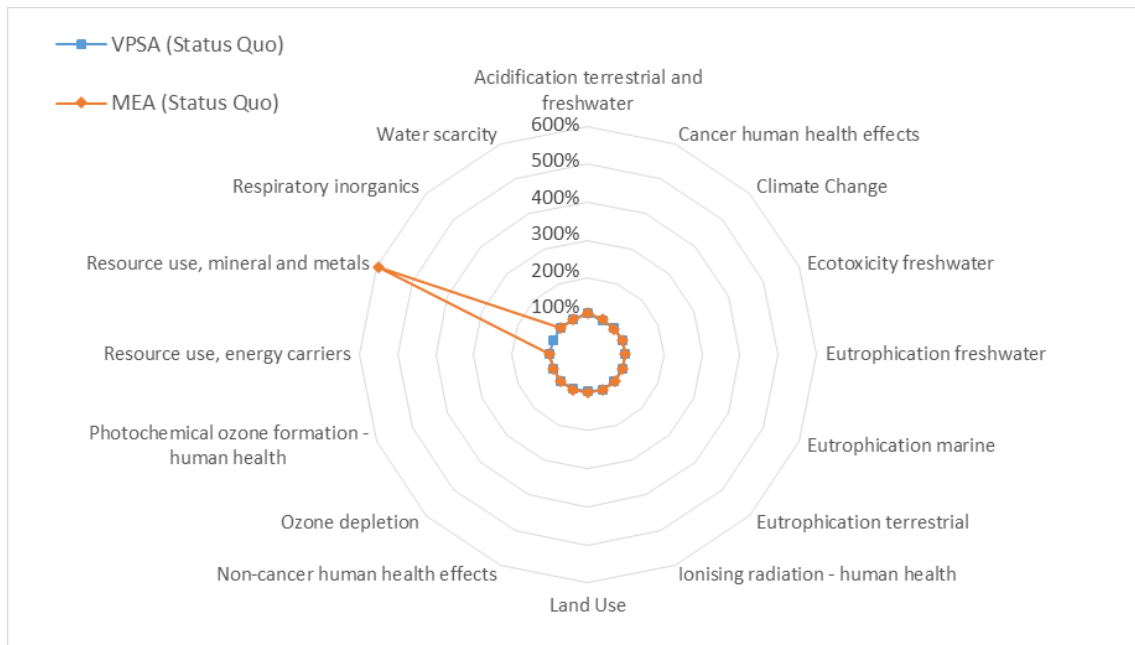


Abbildung 26 Vergleich der drei Herstellungsrouten für Polycarbonat für alle 16 Umweltwirkungen von „Environmental Footprint 3.0“ normiert auf die Umweltwirkungen der Referenzroute

Interpretation der Nachhaltigkeit im Gesamtverbund

Neben BOFG existieren weitere Hüttengase, wie das Kokereigas (COG) und das Hochofengas (BFG). Diese Hüttengase enthalten ebenfalls signifikante Mengen wertvoller Komponenten wie H₂, CO und CH₄, die gegenwärtig auch im Stahlwerk zur Energiebereitstellung verbrannt werden. Zur Reduktion der Klimawirkung können die Komponenten aller drei Hüttengase stofflich zur Herstellung von Chemikalien genutzt werden, anstatt sie zu verbrennen. Um die stoffliche Nutzung von Hüttengasen zu bestimmen, die zu minimaler Klimawirkung führt, wurde ein Optimierungsproblem formuliert, welches im Folgenden beschrieben wird. Wesentliche Teile dieses Kapitels wurden mit Genehmigung der American Chemical Society aus einer im Rahmen des Projekts veröffentlichten Arbeit angepasst und reproduziert (Kleinekorte et al. 2022). Darüber hinaus sind die folgenden Inhalte in einer öffentlich zugänglichen Dissertation veröffentlicht, die ebenfalls im Rahmen des Projekts erstellt wurde (Kleinekorte 2022a).

Für das Optimierungsproblem wurden zwei Modelle miteinander kombiniert:

1. Ein großskaliges, lineares Modell, das 357 CO-, CO₂-basierte und konventionelle chemische Prozesse umfasst. Dieses Modell berücksichtigt die globale Nachfrage nach kohlenstoffbasierten Chemikalien und ermöglicht es, die weltweit anfallenden Hüttengase entweder energetisch im Kraftwerk oder stofflich in der chemischen Industrie zu verwenden.
2. Ein detaillierteres, nichtlineares Modell gemäß (Ghanbari et al. 2013), das speziell die Abtrennung der Hüttengase für deren stoffliche Nutzung in der Chemieindustrie beschreibt.

Durch die Kombination der Modelle kann die Trennung der Hüttengase in Abhängigkeit der nachgeschalteten Chemieindustrie optimiert werden.

Für die Optimierung werden zwei Szenarien betrachtet:

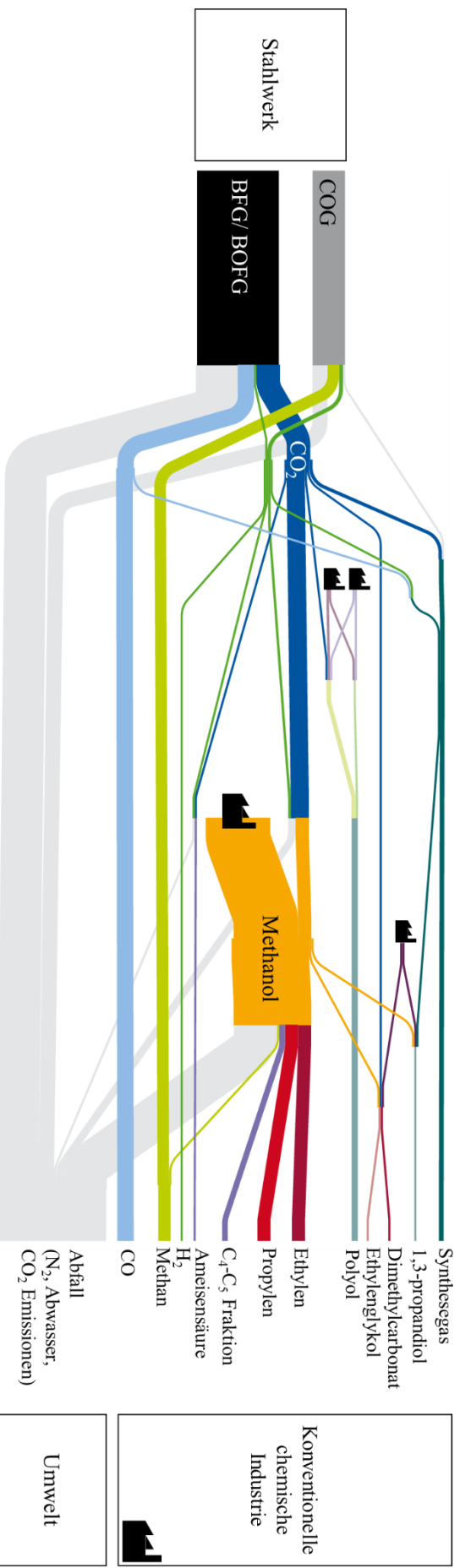
1. **Benchmark:** Aktuelle fossil-basierte Chemieindustrie und das Stahlwerk ohne Integration der Hüttengase.
2. **Polygeneration:** Die Chemieindustrie kann Hüttengase als Rohstoff verwenden. Die dadurch entfallende Energieproduktion im Kraftwerk des Stahlwerks wird durch Energiebereitstellung aus der Chemieindustrie kompensiert.

Weitere Annahmen sowie eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Daten sind in der Publikation von (Kleinekorte et al. 2022) als auch in der öffentlich zugänglichen Dissertation von (Kleinekorte 2022a) dokumentiert, welche beide im Rahmen des Projekts Carbon2Polymers erstellt wurden.

In Abbildung 28 wird das Polygenerations-Szenario mit dem Benchmark verglichen. Die Hüttengase COG (grauer Fluss) sowie BFG/BOFG (schwarzer Fluss) werden in CO, CO₂, CH₄ und H₂ getrennt. Aus COG werden mittels Druckwechseladsorption 4,8 Mio. Tonnen H₂ pro Jahr und 16 Mio. Tonnen CH₄ pro Jahr aufgetrennt. Aus BFG/BOFG werden zunächst 20 Mio. Tonnen CO pro Jahr mittels Temperaturwechseladsorption abgetrennt. Anschließend erfolgt die Abtrennung von 29 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr durch chemische Absorption. Abschließend werden 27.000 Tonnen H₂ pro Jahr durch PSA abgetrennt.

Im Polygenerations-Szenario werden alle gewonnenen Komponenten (CO, CO₂, CH₄, H₂ und Synthesegas) als Rohstoffe für die chemische Industrie eingesetzt. 36 % des aus den Hüttengasen gewonnenen Wasserstoffs ersetzen den gesamten Wasserstoffbedarf aus dem SMR-Prozess, während die restlichen 64 % als Rohstoff für die Produktion von CO₂-basiertem Methanol und Ameisensäure genutzt werden. Das aus Hüttengasen gewonnene CO ersetzt die konventionelle CO-Bereitstellung über den SMR-Prozess. 1,5 Mio. Tonnen CH₄ pro Jahr aus dem COG werden gemeinsam mit 4,2 Mio. Tonnen abgeschiedenem CO₂ pro Jahr aus dem BFG/BOFG zur Produktion von jährlich 5,7 Mio. Tonnen Synthesegas umgesetzt. Dieses Synthesegas wird ebenfalls als Rohstoff für die konventionelle chemische Industrie verwendet. Obwohl der chemischen Industrie Synthesegas in unterschiedlichen Verhältnissen von H₂ und CO bereitgestellt wird, sind diese aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 28 zu einem einzigen Synthesegasstrom zusammengefasst. Die verbleibenden 89 % des CH₄ aus Hüttengasen werden als Ersatz für fossiles CH₄ aus Erdgas genutzt. Das abgeschiedene CO₂ wird als Rohstoff zur Herstellung von Methanol, Ameisensäure, Polyolen und Dimethylcarbonat verwendet. Das CO₂-basierte Methanol ersetzt fossil-basiertes Methanol und dient außerdem als Ausgangsstoff für den Methanol-to-Olefin-Prozess zur Herstellung von Ethen und Propen sowie zur CO₂-basierten Produktion von Dimethylcarbonat und 1,3-Propanediol.

Insgesamt werden durch das Polygeneration-Szenario jährlich 107 Mio. Tonnen Treibhausgasemissionen vermieden. Dies entspricht einer Reduktion von 1,9 % gegenüber den 5,6 Gt jährlichen Treibhausgasemissionen der getrennten Stahl- und Chemieindustrie im Benchmark-Szenario. Es gilt jedoch zu beachten, dass mit fortschreitender Dekarbonisierung des Energiesektors alternative Routen ökologisch vorteilhafter werden könnten. Beispielsweise könnte die Nutzung von CO₂ als Rohstoff in Verbindung mit grünem H₂ künftig vorteilhafter sein als die stoffliche Nutzung der Hüttengase. Solche möglichen zukünftigen Entwicklungen der Chemieindustrie sollten bei der Integration der Hüttengase berücksichtigt werden, werden jedoch im Rahmen dieses Berichtes nicht weiter beleuchtet. Für detaillierte Informationen zur zukünftigen Entwicklung der Chemieindustrie und deren Einfluss auf die Integration der Hüttengase wird auf die im Rahmen des Projektes erstellte Publikation von (Kleinekorte et al. 2022) und die Dissertation von (Kleinekorte 2022a) verwiesen.




Skala: 

Abbildung 27: Sankey-Diagramm der Stoffströme im Polygeneration-Szenario: Das Polygeneration-Szenario mit Nutzung von Hüttengasen wird mit dem Benchmark verglichen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur Stoffströme dargestellt, die im Vergleich zum Benchmark ohne Nutzung von Hüttengasen zusätzlich auftreten oder verstärkt sind. Ein Referenzstrom von 3 x 5 Mio. Tonnen pro Jahr dient unten links als Skala. Rohstoffströme, die vom Fabrikssymbol ausgehen, werden von der konventionellen chemischen Industrie bereitgestellt. (Kleinkorte et al. 2022)

- die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die größte Position des zahlenmäßigen Nachweises sind Beschäftigungsentgelte (POS 0812) für Doktoranden, die ihre Dissertation anfertigen. Unterstützend wurden wissenschaftlichen Hilfskräfte (POS 0822) beschäftigt. Des Weiteren wurde im Projekt die Modellierungs-Software gPROMS beschafft (POS 0850) und wissenschaftliche Ergebnisse wurden auf nationalen und internationalen Tagungen präsentiert (POS 0846).

Auf Grund von Verzögerungen in den APs (1.4; 2.2; 3.2; 3.3) musste eine kostenneutrale Verlängerung bis zum 31.11.2024 beantragt werden. Durch die Neuverteilung der Kosten (Einsparungen bei Reisen, Mehrkosten im Personal) konnte dennoch das Projekt im vollen Umfang bearbeitet werden. Detaillierte Erläuterungen und Begründungen sowie entsprechende Budgetmodifizierungen sind den gestellten und bewilligten Anträgen sowie den Zwischenberichten zu entnehmen.

- der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Projekt wurden durch die Partner der RWTH in Kooperation mit Covestro und dem MPI für Kohlenforschung Arbeitspakete bearbeitet, deren Ziel es war, neue Reaktions- und Prozessrouten zur Herstellung von Polycarbonaten unter Verwendung von Kohlenmonoxid (CO) aus Hüttengasen zu entwickeln und zu optimieren. Wie bereits im Antrag verdeutlicht, war das Vorhaben mit erheblichen technischen und wirtschaftlichen Risiken verbunden. Zum einen erfordert die Nutzung gasförmiger, mit Begleitstoffen und Inertgasen verunreinigter CO-Quellen für die Phosgenvereinigung eine zuverlässige Lösung für das Handling großer Inertgas-Anteile sowie für die Katalysatorsysteme, deren Aktivität beispielsweise durch Verunreinigungen beeinträchtigt werden kann. Zum anderen sind langfristig innovative Reaktions- und Prozessrouten nötig, die erst nach umfangreichen Prozesssimulationen, Laborversuchen und Miniplant-Untersuchungen zuverlässig auf den großtechnischen Maßstab übertragbar sind. Ohne öffentliche Förderung wäre das Forschungsvorhaben, das ein mehrjähriges Zusammenwirken akademischer Expertise und industriellem Betreiber-Know-how erfordert, nicht realisierbar gewesen. Nur durch die Kooperationen der Partner konnte eine solide Basis geschaffen werden, um sowohl technische als auch wirtschaftliche Aspekte der Prozessentwicklung zu erproben und zu bewerten.

Um ein tragfähiges Konzept für die Polycarbonat-Herstellung unter Verwendung von Kohlenmonoxid aus BOFG als Rohstoff zu entwickeln, war es notwendig Prozessrouten zunächst simulativ zu bewerten und zudem den Einfluss von bspw. Stickstoff auf das Apparateverhalten simulativ zu bewerten. Zudem war ein zentrales Teilziel des Vorhabens die ökologische Bewertung der Polycarbonatproduktion. Da die Abtrennung von Kohlenmonoxid aus Hüttengasen zur Phosgenvereinigung nach aktuellem Kenntnisstand bislang nicht untersucht wurde, war es notwendig, verschiedene Verfahren zur Aufkonzentrierung von CO aus Hüttengasen zu simulieren. Da die optimalen Betriebsparameter nicht bekannt waren, wurde eine ökologische Optimierung des Betriebs durchgeführt. Um einen Vergleich zur konventionellen Herstellung zu gewährleisten, musste auch die Referenzroute modelliert und ökologisch optimiert werden.

Zur Ermittlung eines ökologisch optimalen Produktionsnetzwerks im Gesamtverbund von Stahl- und Chemieindustrie wurde ein Modell erstellt, das auch weitere kohlenstoffbasierte Chemikalien einbezieht. Zu Bestimmung der optimalen Verwendung der Hüttengase war es notwendig, ein Optimierungsproblem zu formulieren, das sowohl die globale Nachfrage nach kohlenstoffbasierten Chemikalien als auch die weltweit anfallenden Hüttengase berücksichtigt. Dabei können die Hüttengase entweder energetisch im Kraftwerk oder stofflich in der chemischen Industrie genutzt werden. Da die optimale Auftrennung der Hüttengaskomponenten nicht bekannt ist, musste ergänzend ein nichtlineares Modell aufgesetzt werden, das speziell die Abtrennung der Hüttengase zur stofflichen Nutzung in der chemischen Industrie beschreibt. Die Kombination beider Modelle ermöglicht es, die Trennung der Hüttengase in Abhängigkeit von der nachgelagerten Chemieindustrie zu optimieren. Die beschriebenen Arbeiten zur ökologischen Bewertung der Polycarbonat-Herstellung sowie zur Optimierung im Gesamtverbund waren erforderlich, um die im Projektantrag definierten Ziele zu erreichen.

Ein weiteres Hauptaugenmerk lag auf der Erforschung der Reaktionsmechanismen und Kinetiken, um die komplexen Phosgenierungsreaktionen sowohl katalysiert als auch unkatalysiert zu beschreiben (Arbeitspaket 2.2). Ziel war es, die Reaktionsmechanismen sowie kinetische Daten für die beabsichtigten, katalysierten und unkatalysierten Phosgenierungsreaktionen sowie Reaktionen von Verunreinigungen zu erhalten, um damit später Prozessoptimierungen durchführen zu können. Aufgrund der Komplexität der Netzwerke war es nötig, neue Methoden zur Generierung von Reaktionsnetzwerken und zur Vorhersage von deren Reaktionskinetik zu etablieren. Da im Laufe des Projektes zwei unterschiedliche Phosgenierungsverfahren (lösungsmittelfrei mit Titankatalysator und mit Lösungsmittel mit Pyridinkatalysator) untersucht und diskutiert wurden, mussten diese Arbeiten für beide Verfahren durchgeführt werden, um einen Vergleich der Kinetik beider Verfahren durchführen zu können. Darüber hinaus war es nötig, die Reaktionsmechanismen und Kinetiken von Modellmolekülen als Verunreinigungen zu untersuchen, da die konkreten Verunreinigungen lange nicht genau bekannt waren, es aber dennoch klar war, dass sie einen großen Einfluss haben können.

Insgesamt zeigte sich, dass sämtliche durchgeführten Arbeiten beginnend bei der Simulation verschiedener Trenntechnologien über die ökologische Bewertung bis hin zur detaillierten Untersuchung der Reaktionsmechanismen und Kinetiken sowohl notwendig als auch angemessen waren, um die im Projektantrag gesteckten Ziele zu erreichen. Die Risiken für die technische Umsetzung konnten durch die Zusammenarbeit reduziert werden. Gleichzeitig entstand eine fundierte Basis, um zukünftig auch andere CO-basierte Produktionsprozesse basierend auf Hüttengasen für die chemische Industrie effizienter zu gestalten.

- des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Gemäß des Verwertungsplans wurden die Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 1.4/3.1/3.2/3.3 in drei Fachpublikationen (Kleinekorte et al. 2022; Hense et al. 2022; Eichwald et al. 2024b) sowie in Teilen einer öffentlich zugänglichen Dissertation (Kleinekorte 2022b) veröffentlicht und damit einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Darüber hinaus wurden Teilergebnisse auf verschiedenen Konferenzen (u.a. der ProcessNet) präsentiert. Im Rahmen einer Master-Abschlussarbeit erfolgte eine vertiefte Auseinandersetzung mit der ökologischen Optimierung; zudem konnte eine studentische Hilfskraft ihre Kenntnisse der Thermodynamik erweitern und Methoden der Ökobilanzierung erlernen. Zusätzlich wurden Abschlussarbeiten im Bereich der Modellierung eines Druckwechseladsorptionsprozesses, der MEA-Wäsche als auch der detaillierten Modellierung der Phosgenverreinigung betreut. Unterstützt wurden die Arbeiten in diesen Bereichen ebenfalls von studentischen Hilfskräften. Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse wurden in Vorlesungen des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik integriert, sodass Forschung und Lehre praxisnah verzahnt werden konnten. Entsprechend dem Verwertungsplan fanden auch die Ergebnisse aus Arbeitspaket 2.2 Eingang in drei Publikationen (Krep et al. 2022; Komissarov et al. 2023; Krep et al. 2023) und in Teile einer öffentlich zugänglichen Dissertation (Krep 2023). Eine Master-Abschlussarbeit widmete sich darüber hinaus den Reaktionskinetik-Berechnungen, während eine weitere studentische Hilfskraft die Gelegenheit erhielt, ihr Wissen in der Thermodynamik und in rechnergestützter Chemie zu vertiefen. Ebenso wurden Erkenntnisse aus diesem Arbeitspaket in die Lehre eingebunden und steigerten damit den wissenschaftlichen Austausch. Patentanmeldungen erfolgten nicht. Das Projekt trug jedoch maßgeblich zur Ausbildung von Doktorandinnen und Doktoranden bei und bot zusätzlich zahlreichen Studierenden die Möglichkeit, Bachelor- und Masterarbeiten in diesem Themenfeld anzufertigen. Dadurch wurde eine nachhaltige Weitergabe des im Projekt generierten Wissens sichergestellt und die Vernetzung zwischen Forschung und industrieller Anwendung weiter gestärkt.

- des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE (Zahlungsempfänger) bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Nach Kenntnisstand der Projektpartner gibt es in der neuen wissenschaftlichen Literatur keine bei Antragsstellung unbekanntes Ansätze hinsichtlich der Nutzung von CO aus Konvertergas für die Herstellung von Polycarbonaten. Dies umfasst, dass weder Simulationsstudien zur Phosgenvereinerung mit hohen Inertgasanteilen noch ökonomische und ökobilanzielle Bewertungen zur Nutzung von Hüttengasen für die Polycarbonat-Herstellung noch Reaktionsmechanismen und Kinetiken der Phosgenierung von Phenol sowie von dabei möglichen Verunreinigungen von anderen Seiten geworden bekannt sind.

- der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Anlage Nr. 6

Die Ergebnisse wurden im Rahmen folgender Veröffentlichungen präsentiert:

- Kleinekorte, J., Leitl, M., Zibunas, C., & Bardow, A. (2022). What shall we do with steel mill off-gas: polygeneration systems minimizing greenhouse gas emissions. *Environmental science & technology*, 56(18), 13294-13304. DOI: 10.1021/acs.est.2c02888
- Hense, J., Bachmann, M., Polte, L., von der Aßen, N., & Jupke, A. (2022). Integrated Process Design and Life Cycle Assessment of Carbon Monoxide Provision from Basic Oxygen Furnace Gas. *Chemie Ingenieur Technik*, 94(10), 1524-1535. DOI: 10.1002/cite.202200029
- Eichwald, S., Polte, L., Hense, J., Nilges, B., Jupke, A., & von der Assen, N. (2024). Integrated Phosgene and Steel Production: Combining Process Optimization and Life Cycle Assessment to Minimize Greenhouse Gas Emissions. *Chemie Ingenieur Technik*, 96(9), 1256-1267. doi:10.1002/cite.202400052
- Kleinekorte, J. (2022). Predictive life cycle assessment for chemical processes using machine learning (Doctoral dissertation, Dissertation, RWTH Aachen University, 2022).
- Krep, L., Roy, I. S., Kopp, W., Schmalz, F., Huang, C., & Leonhard, K. (2022). Efficient reaction space exploration with ChemTraYzer-TAD. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 62(4), 890-902. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c01197>
- Komissarov, L., Krep, L., Schmalz, F., Kopp, W. A., Leonhard, K., & Verstraelen, T. (2023). A Reactive Molecular Dynamics Study of Chlorinated Organic Compounds. Part I: Force Field Development. *ChemPhysChem*, 24(8), e202200786. <https://doi.org/10.1002/cphc.202200786>
- Krep, L., Schmalz, F., Solbach, F., Komissarov, L., Nevolianis, T., Kopp, W. A., ... & Leonhard, K. (2023). A Reactive Molecular Dynamics Study of Chlorinated Organic Compounds. Part II: A ChemTraYzer Study of Chlorinated Dibenzofuran Formation and Decomposition Processes. *ChemPhysChem*, 24(7), e202200783. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.202200783>
- Krep, L. (2023). Novel acceleration methods and improved transition state finding approaches for the automatic exploration of reaction networks (Doctoral dissertation, Dissertation, RWTH Aachen University, 2022). ISBN: 978-3-95886-480-1

Folgende Poster / Präsentationen wurden vorgestellt / gehalten:

- Kleinekorte, J; Leitl, M; Zibunas, C; Bardow, A (2020): Hüttengas-to-X: Life-Cycle Assessment zum Potenzial der Sektorenkopplung von Stahl und Chemie. Präsentiert auf: ProcessNet 2020 (Präsentation)

- Hense, J; Polte, L; Bähr, A; Harun, T; Jupke, A (2021): Utilization of CO from steel mills for sustainable production of polycarbonates. Präsentiert auf: 4. chemische Konferenz zur nachhaltigen Energiekonversion, Düsseldorf (Poster)
- Polte, L; Hense, J; Jupke, A (2022): BOFG as a source for CO: Process Design and LCA. Präsentiert auf: 5. chemische Konferenz zur nachhaltigen Energiekonversion, Düsseldorf (Poster)
- Polte, L; Hense, J; Eichwald, S; von der Aßen, N; Jupke, A (2023): From Pollutant to Raw Material: Sustainable Polycarbonate from BOFG. Präsentiert auf: 6. chemische Konferenz zur nachhaltigen Energiekonversion, Düsseldorf (Poster)
- Ahmed, R; Grandke, B; Krep, L; Leonhard, K (2024) An ab-initio study of the Ti-catalysed phosgenation in a two-phase reactor system. Präsentiert auf: 33. European Symposium on Applied Thermodynamics, (Poster)
- Ahmed, R; Grandke, B; Krep, L; Leonhard, K (2022) An ab-initio study of the Ti-catalysed phosgenation in a two-phase reactor system. Präsentiert auf: Annual Meeting on Reaction Engineering and ProcessNet Subject Division Heat and Mass Transfer, Frankfurt (Poster)
- Ahmed, R; Grandke, B; Krep, L; Leonhard, K (2023) An ab-initio study of the Ti-catalysed phosgenation in a two-phase reactor system. Präsentiert auf: Carbon2Chem Conference, Düsseldorf (Poster)
- Ahmed, R; Grandke, B; Krep, L; Leonhard, K (2023) An ab-initio study of the Ti-catalysed phosgenation in a two-phase reactor system. Präsentiert auf: Thermodynamics Colloquium, Hannover (Poster)
- Kopp, W; Schmalz, F; Krep, L; Huang, C; Leonhard, K (2022); Reaktive MD Analyse für niedrige Temperaturen und nicht-ideale Zustände. Präsentiert auf: Thermodynamik-Kolloquium, Chemnitz (Poster)
- Krep, L; Huang, C; Kopp, W; Leonhard, K (2021); Reaktive MD Analyse für niedrige Temperaturen und nicht-ideale Zustände. Präsentiert auf: 10. European Combustion Meeting, online (Poster)
- Kopp, W; Schmalz, F; Krep, L; Huang, C; Leonhard, K (2023); Low-temperature and non-ideal kinetics from reactive molecular dynamics analysis. Präsentiert auf: International Workshop on Molecular Modeling and Simulation, Frankfurt (Präsentation)(Kleinekorte et al. 2022)

Publication bibliography

- Bachmann, Marvin; Marxen, Annika; Schomäcker, Reinhard; Bardow, André (2022): High performance, but low cost and environmental impact? Integrated techno-economic and life cycle assessment of polyoxazolidinone as a novel high-performance polymer. In *Green Chem* 24 (23), pp. 9143–9156. DOI: 10.1039/D2GC02400D.
- Bareiß, Kay; La Rua, Cristina de; Möckl, Maximilian; Hamacher, Thomas (2019): Life cycle assessment of hydrogen from proton exchange membrane water electrolysis in future energy systems. In *Applied Energy* 237 (2), pp. 862–872. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.01.001.
- Bender, Michael; Roussiere, Thomas; Schelling, Heiner; Schuster, Sabine; Schwab, Ekkehard (2018): Coupled Production of Steel and Chemicals. In *Chemie Ingenieur Technik* 90 (11), pp. 1782–1805. DOI: 10.1002/cite.201800048.
- Benkő, Tamás; Mizsey, Péter (2007): Comparison of flue gas desulphurization processes based on life cycle assessment. In *Pol. Chem. Eng.* 51 (2), p. 19. DOI: 10.3311/pp.ch.2007-2.04.
- Bey, Oliver (1998): Strömungsverteilung und Wärmetransport in Schüttungen. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 1998 (Nicht für den Austausch). Als Ms. gedr. Düsseldorf: VDI-Verl. (Fortschritt-Berichte / VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik, 570).
- Borkink, J.G.H. (1991): Heat transport in wall-cooled packed beds of low tube-to-particle diameter ratio: University Library/University of Twente.
- Bossek, David; Goermer, Marcel; Bach, Vanessa; Lehmann, Annekatrin; Finkbeiner, Matthias (2021): Life-LCA: the first case study of the life cycle impacts of a human being. In *Int J Life Cycle Assess* 26 (9), pp. 1847–1866. DOI: 10.1007/s11367-021-01924-y.
- C. Potter, S. Baron (1951). In *Chem. Eng. Prog.* 1951 (47), pp. 473–481.
- Duembgen, Gerd; Voelkl, Efried; Pforr, Gerhard (1980): Verfahren zur Vernichtung von Phosgen - European Patent Office. Applied for by BASFAktiengesellschaft on 5/2/1980. App. no. 80102380.5. Patent no. EP 0019160 B1.
- Eichwald, Stefan; Polte, Lukas; Hense, Janik; Nilges, Benedikt; Jupke, Andreas; Aßen, Niklas Vincenz von der (2024a): Integrated Phosgene and Steel Production: Combining Process Optimization and Life Cycle Assessment to Minimize Greenhouse Gas Emissions. *Chemie - Ingenieur - Technik* : CIT 96(9), 1256-1267 (2024). doi:10.1002/cite.202400052 special issue: "Special Issue: Carbon2Chem® Teil 4 / Issue Edited by: Görges Deerberg, Markus Oles, Robert Schlögl" / pages 1256-1267. DOI: 10.18154/RWTH-2024-07679.
- Eichwald, Stefan; Polte, Lukas; Hense, Janik; Nilges, Benedikt; Jupke, Andreas; Assen, Niklas von der (2024b): Integrated Phosgene and Steel Production: Combining Process Optimization and Life Cycle Assessment to Minimize Greenhouse Gas Emissions. In *Chemie Ingenieur Technik* 96 (9), pp. 1256–1267. DOI: 10.1002/cite.202400052.
- DIN EN ISO 14040, 2021: Environmental management—Life cycle assessment— Principles and framework, 14040.
- DIN EN ISO 14044, 2021: Environmental management—Life cycle assessment— Requirements and guidelines, 14044.
- European Commission Joint Research Centre (2011): Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context. - based on existing environmental impact assessment models and factors. First edition. Luxembourg: Publications Office (EUR, Scientific and technical research series, 24571).
- Falcke, Heino; Holbrook, Simon; Clenahan, Iain; Lopez, Carretero Alfredo; Sanalan, Ahmet; Brinkmann, Thomas et al. (2018): Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). In *1831-9424*. DOI: 10.2760/77304.
- G. Ganzer (2020): Modellierung stark exothermer, heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen am Beispiel der Partialoxidation von Propen zu Acrolein.
- Ghanbari, Hamid; Saxén, Henrik; Grossmann, Ignacio E. (2013): Optimal design and operation of a steel plant integrated with a polygeneration system. In *AIChE J* 59 (10), pp. 3659–3670. DOI: 10.1002/aic.14098.
- Ghasem, Nayef (2020): CO₂ removal from natural gas. In : *Advances in Carbon Capture*, vol. 101: Elsevier, pp. 479–501.
- Hense, Janik; Bachmann, Marvin; Polte, Lukas; Aßen, Niklas von der; Jupke, Andreas (2022): Integrated Process Design and Life Cycle Assessment of Carbon Monoxide Provision from Basic Oxygen Furnace Gas. In *Chemie Ingenieur Technik* 94 (10), pp. 1524–1535. DOI: 10.1002/cite.202200029.
- Kauth, Hermann; Blaschke, Ulrich; Kaschube, Wilfried; Kebler, Klaus; Kords, Christian; Elsner, Thomas (2009): Verfahren zur Herstellung von Phosgen mit reduzierter CO-Emission. Applied for by Bayer MaterialScience AG. App. no. 08020136.1. Patent no. EP2067742 A1.
- Kleinekorte, Johanna (2022a): Predictive life cycle assessment for chemical processes using machine learning Johanna Kleinekorte. 1. Auflage. Aachen: Wissenschaftsverlag Mainz GmbH (Aachener Beiträge zur technischen Thermodynamik, Band 38).
- Kleinekorte, Johanna (2022b): Predictive Life Cycle Assessment for Chemical Processes using Machine Learning. Dissertationsschrift. RWTH Aachen University, Aachen.
- Kleinekorte, Johanna; Leitl, Matthias; Zibunas, Christian; Bardow, André (2022): What Shall We Do with Steel Mill Off-Gas: Polygeneration Systems Minimizing Greenhouse Gas Emissions. In *Environmental science & technology* 56 (18), pp. 13294–13304. DOI: 10.1021/acs.est.2c02888.

- Köck, Bianca; Friedl, Anton; Serna Loaiza, Sebastián; Wukovits, Walter; Mihalyi-Schneider, Bettina (2023): Automation of Life Cycle Assessment—A Critical Review of Developments in the Field of Life Cycle Inventory Analysis. In *Sustainability* 15 (6), p. 5531. DOI: 10.3390/su15065531.
- Komissarov, Leonid; Krep, Lukas; Schmalz, Felix; Kopp, Wassja A.; Leonhard, Kai; Verstraelen, Toon (2023): A Reactive Molecular Dynamics Study of Chlorinated Organic Compounds. Part I: Force Field Development. In *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 24 (8), e202200786. DOI: 10.1002/cphc.202200786.
- Krep, Lukas (2023): Novel acceleration methods and improved transition state finding approaches for the automatic exploration of reaction networks Lukas Krep. 1. Auflage. Aachen: Wissenschaftsverlag Mainz GmbH (Aachener Beiträge zur technischen Thermodynamik, Band 40).
- Krep, Lukas; Roy, Indu Sekhar; Kopp, Wassja; Schmalz, Felix; Huang, Can; Leonhard, Kai (2022): Efficient Reaction Space Exploration with ChemTraYzer-TAD. In *Journal of chemical information and modeling* 62 (4), pp. 890–902. DOI: 10.1021/acs.jcim.1c01197.
- Krep, Lukas; Schmalz, Felix; Solbach, Florian; Komissarov, Leonid; Nevolianis, Thomas; Kopp, Wassja A. et al. (2023): A Reactive Molecular Dynamics Study of Chlorinated Organic Compounds. Part II: A ChemTraYzer Study of Chlorinated Dibenzofuran Formation and Decomposition Processes. In *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 24 (7), e202200783. DOI: 10.1002/cphc.202200783.
- Martin, Holger; Nilles, Michael (1993): Radiale Wärmeleitung in durchströmten Schüttungsrohren. In *Chemie Ingenieur Technik* 65 (12), pp. 1468–1477. DOI: 10.1002/cite.330651206.
- Mitchell, Christopher J.; van der Borden, Willem; van der Velde, Klaas; Smit, Mark; Scheringa, Remy; Ahrika, Khalid; Jones, Don H. (2012): Selection of carbon catalysts for the industrial manufacture of phosgene. In *Catal. Sci. Technol.* 2 (10), p. 2109. DOI: 10.1039/c2cy20224g.
- Oles, Markus; Lüke, Wiebke; Kleinschmidt, Ralph; Büker, Karsten; Weddige, Hans-Jörn; Schmöle, Peter; Achatz, Reinhold (2018): Carbon2Chem® – A Cross-Industry Approach to Reduce Greenhouse Gas Emissions. In *Chemie Ingenieur Technik* 90 (1-2), pp. 169–178. DOI: 10.1002/cite.201700112.
- Peters, Max Stone; Timmerhaus, Klaus D.; West, Ronald Emmett (2004): Plant design and economics for chemical engineers. 5. ed, international ed. 2004. Boston: McGraw-Hill (McGraw-Hill chemical engineering series). Available online at <http://www.loc.gov/catdir/description/mh031/2002032568.html>.
- Peters, Patrick E.; Schiffino, Rinaldo S.; Harriott, Peter (1988): Heat transfer in packed-tube reactors. In *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (2), pp. 226–233. DOI: 10.1021/ie00074a003.
- Rolf Frischknecht; Hans-Jörg Althaus; Christian Bauer; Gabor Doka; Thomas Nemecek (2007): The Environmental Relevance of Capital Goods in Life Cycle Assessments of Products and Services. In *The International Journal of Life Cycle Assessment* 12 (1). DOI: 10.1065/lca2007.02.309.
- Seetharaman, Seshadri; McLean, Alex; Guthrie, Roderick I. L.; Sridhar, Seetharaman (Eds.) (2014): Treatise on process metallurgy. Amsterdam: Elsevier.
- Seider, Warren D. (2017): Product and process design principles. Synthesis, analysis and evaluation. Fourth edition. Hoboken, New Jersey: Wiley.
- Wernet, Gregor; Bauer, Christian; Steubing, Bernhard; Reinhard, Jürgen; Moreno-Ruiz, Emilia; Weidema, Bo (2016): The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. In *Int J Life Cycle Assess* 21 (9), pp. 1218–1230. DOI: 10.1007/s11367-016-1087-8.
- Zimmerman, Arno; Müller, Leonard; Wang, Yuan (2020): Techno-Economic Assessment & Life Cycle Assessment Guidelines for CO2 Utilization (Version 1.1).