

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Forschungszentrum Jülich GmbH

**HylInnoChem: Erforschung der dynamischen thermokatalytischen
Synthese von Methanol unter Nutzung von grünem Wasserstoff**

Verantwortliche Autor:innen: Lydia Becka, Prof. Ralf Peters

03ZU1115IB

„Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung, Technologie und Raumfahrt unter dem Förderkennzeichen 03ZU1115IB gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.“

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	iii
1. Kurzfassung	3
1.1. Stand der Technik	3
1.2. Wesentliche Projektergebnisse	3
2. Eingehende Darstellung der Ergebnisse	5
2.1. AP 5 – Dynamisch betriebene Methanolsynthese.....	5
2.1.1.AP 5.1: Konzeptionelle Auslegung Versuchsreaktor (M1-15; IET-4 5,7 PM).....	5
2.1.2.AP 5.2: Konstruktion und Fertigung des Versuchsreaktors (M9-24; IET-4 4,2 PM).....	8
2.1.3.AP 5.3: Experimentelle Verifikation des Versuchsreaktors (M24- 36; IET-4 4,7 PM)	9
2.1.4.AP 5.4: Systemintegration des entwickelten Reaktors (M4-36; IET-4 1,4 PM).....	18
3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	20
4. Angemessenheit und Notwendigkeit der geleisteten Aufwände.....	20
5. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse	20
6. Fortschritt des Stands der Technik während der Projektlaufzeit	21
7. Literaturverzeichnis	22

Abkürzungsverzeichnis (Erweiterung)

IFG	Interdisziplinäre Forschergruppen
KPI	Key Performance Indicator
CFD	Computational Fluid Dynamics
TRL	Technological Readiness Level

1. Kurzfassung

1.1. Stand der Technik

Die Integration erneuerbarer Energien in das Energiesystem stellt eine Herausforderung dar, da diese Quellen naturgemäß fluktuieren und die Speicherung von Energie, insbesondere in Form von Wasserstoff, mit hohen Kosten und technischen Einschränkungen verbunden ist. Eine vielversprechende Lösung zur effizienten Nutzung erneuerbarer Energien bietet die dynamische Methanolsynthese. Durch die Fähigkeit, Lastschwankungen aufzunehmen, könnte eine dynamische Synthese nicht nur zur Netzstabilität beitragen, sondern auch wirtschaftliche Vorteile generieren.

Konventionelle Gasphasenreaktoren stellen aufgrund der exothermen Natur der Methanolsynthese eine Herausforderung im dynamischen Betrieb dar. Ein unzureichender Wärmeübergang kann zu Überhitzung, Katalysatorschädigung und einer verringerten Prozessstabilität führen. Mehrphasenreaktoren mit einem zusätzlichen Wärmeträgermedium ermöglichen eine effizientere Temperaturkontrolle und könnten die Energieeffizienz des Prozesses verbessern.

Bisher wurde die Methanolsynthese in Mehrphasenreaktoren vor allem unter Verwendung von fossilem, CO-reichem Syngas untersucht. Die direkte Nutzung von CO₂ als Edukt wurde bislang nicht erforscht, obwohl sie eine Schlüsseltechnologie zur Defossilisierung chemischer Syntheseprozesse darstellt. Die Entwicklung geeigneter Reaktorkonzepte ist daher sowohl wissenschaftlich als auch wirtschaftlich von hoher Relevanz.

In diesem Projekt soll erstmals die CO₂-basierte Methanolsynthese in Mehrphasenreaktoren untersucht werden. Dabei werden zwei unterschiedliche Reaktorkonzepte – eine Blasensäule und ein Treibstrahlschlaufenreaktor – betrachtet. Eine gezielte Prozessintensivierung kann durch die Implementierung interner Schlaufenströmungen erreicht werden, wodurch sich der Stoff- und Wärmetransport verbessert und potenziell eine höhere Methanolausbeute erzielt werden kann.

Im Rahmen des Projekts sollen experimentelle und modellgestützte Untersuchungen durchgeführt werden, um ein detailliertes Verständnis der relevanten Mechanismen zu erlangen und eine belastbare Grundlage für die Skalierung sowie die industrielle Umsetzung der CO₂-basierten Mehrphasenmethanolsynthese zu schaffen.

1.2. Wesentliche Projektergebnisse

Mehrphasenreaktoren weisen eine komplexe Strömungsdynamik auf, die die Syntheseprozesse maßgeblich beeinflusst. Daher wurden zunächst eine CFD-Modellierung und Analyse vereinfachter Reaktormodelle ohne chemische Reaktion durchgeführt.

Untersucht wurden eine Blasensäule und ein Treibstrahlschlaufenreaktor mit interner Schlaufenströmung zur Prozessintensivierung, wobei Interphasenkräfte, Blasengrößenverteilung und Blasenverhalten analysiert wurden. Die Simulationen zeigten, dass eine monodisperse Modellierung der Blasengrößen nicht ausreicht, weshalb polydisperse Modelle entwickelt wurden, die Blasenkoaleszenz und -bruch berücksichtigen. Diese verbesserten Modelle ermöglichten genauere Vorhersagen der Strömungsgrößen, jedoch bleiben lokale Effekte insbesondere bei hohen Turbulenzen und Gasbelastungen nur eingeschränkt darstellbar. Die Modellierungstiefe im Vergleich zur Mehrphasenmethanolsynthese ist weiterhin gering, und die Simulationen sind sehr rechenintensiv. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf zur Weiterentwicklung der Modelle.

Begleitende experimentelle strömungsdynamische Untersuchungen an einem Glasreaktor, der sowohl als Blasensäule als auch als Treibstrahlschlaufenreaktor betrieben werden kann, bestätigten die Vorteile des Treibstrahlschlaufenreaktors hinsichtlich Gasverweilzeit und Stofftransport unter gleichen Bedingungen. Während die Strömung in der Blasensäule durch Blasenbewegung und blaseninduzierte Turbulenz geprägt ist, wird sie im Treibstrahlschlaufenreaktor hauptsächlich durch den Treibstrahl bestimmt.

Die experimentelle Untersuchung von Stofftransport und Reaktion bei der CO₂-basierten Mehrphasenmethanolsynthese erfolgte im Batch-Betrieb in einem Laborautoklaven. Dabei zeigten sich deutliche Stofftransportlimitierungen, insbesondere für Wasserstoff, sowie eine nur geringe Reaktivität. Die CO₂-basierte Synthese erfordert einen höheren Wasserstoffbedarf und führt zu einer verstärkten Wasserbildung am Katalysator, was den Katalysator negativ beeinflussen kann.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Aspen-Plus-Modell für den kontinuierlichen Prozess entwickelt, das die Herausforderungen durch zusätzliche Stofftransportlimitierungen verdeutlicht. Diese begrenzen auch die Dynamikfähigkeit der Mehrphasenmethanolsynthese. Die Entwicklung optimierter Flüssigphasen könnte die Leistungsfähigkeit des Prozesses verbessern und dessen Potenzial im Vergleich zur Gasphasensynthese steigern.

In der Gesamtbetrachtung stellt der dynamische Synthesebetrieb ein komplexes Optimierungsproblem mit zahlreichen Einflussfaktoren dar. Zwar kann er den Bedarf einer Zwischenspeicherung senken, erfordert jedoch größere, teurere Anlagen sowie eine anspruchsvollere Reaktionsführung. Sowohl Mehrphasen- als auch Gasphasenreaktoren besitzen nur eine begrenzte Dynamikfähigkeit, sodass eine gezielte Auslegung für den dauerhaften dynamischen Betrieb notwendig ist. Die Ergebnisse zeigen, dass eine dynamische Methanolsynthese grundsätzlich realisierbar ist, jedoch erhebliche Anpassungen an Reaktordesign und Katalysatorentwicklung erforderlich sind, bevor eine großtechnische Umsetzung möglich wird.

2. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

2.1. AP 5 – Dynamisch betriebene Methanolsynthese

Ein Power-to-Liquid Reaktor für die dynamische Methanolsynthese wird mit Unterstützung von CFD-Simulationen konstruiert und erprobt. Zu den Arbeitspaketen zählen die Auslegung des Reaktors mithilfe von CFD-Simulation (IET-4, AP 5.1), die Konstruktion und die Fertigung des Reaktors (IET-4, AP 5.2) die experimentelle Verifikation (IET-4, AP 5.3) und die Systemintegration (IET-4, NPP, AP 5.4).

2.1.1. AP 5.1: Konzeptionelle Auslegung Versuchsreaktor (M1-15; IET-4 5,7 PM)

Problemstellung und Ziel: Die grundlegende Auslegung des Versuchsreaktors muss anhand von zu definierenden Randbedingungen erfolgen und weiterführende Computational Fluid Dynamics (CFD) Analysen sollen die Konstruktion des Reaktors optimieren.

Bei der Mehrphasenmethanolsynthese wird das Feedgas in einem flüssigen Wärmeträgermedium dispergiert und gelöst, bevor es in der Flüssigphase am suspendiertem Katalysatorpulver reagiert. Für die Auslegung des Reaktors wurde zunächst eine Blasensäule betrachtet. Parallel dazu wurde die Eignung eines Treibstrahlschlaufenreaktors untersucht. Letzterer führt durch eine interne Zirkulation der Reaktionsmedien zu einer Prozessintensivierung. Beide Reaktortypen sind durch eine hochkomplexe Strömungsdynamik geprägt, die wesentliche Auswirkungen auf reaktionstechnische Prozesse wie Stofftransport und Reaktion hat. Daher wurden Modelle mithilfe von CFD für beide Reaktortypen entwickelt. Aufgrund der hohen Komplexität wurden zunächst Simulationsmodelle für ein vereinfachtes Reaktormodell erstellt, das ein zweiphasiges Wasser-Luft-System unter Vernachlässigung der Katalysatorpartikel berücksichtigte. Ziel war eine detaillierte Berechnung und Simulation der lokalen Strömungsdynamik, da Mehrphasenströmungen bislang vorwiegend global beschrieben sind. Eine lokale Charakterisierung und Berechnung ist jedoch notwendig, um weitere Reaktionsprozesse im Reaktor adäquat zu erfassen.

Der Stand der Technik zur CFD-Beschreibung von Mehrphasenströmungen basiert hauptsächlich auf einer monodispersen Modellierung der Blasengröße. Diese Annahme ist jedoch insbesondere bei hohen Gasvolumenströmen, wie sie für industrielle Anwendungen angestrebt werden, nicht geeignet. Daher wurde im Rahmen dieses Arbeitspakets eine Erweiterung der Modelle um eine polydisperse Blasengrößenverteilung vorgenommen, welche unterschiedliche Blasengrößen sowie Blaseninteraktionen wie Koaleszenz und Bruch berücksichtigt. Eine detaillierte Beschreibung der Modelle und ihrer Entwicklung kann den Zwischenberichten 2 und 3 entnommen werden.

Das Blasenverhalten wurde durch eine zusätzliche Differentialgleichung beschrieben, wobei empirische Modellgleichungen für Koaleszenz und Bruch inkludiert wurden. Die

Differentialgleichung wurde durch die Modellierung diskreter Blasengrößenklassen gelöst. Dadurch konnten das strömungsdynamische Verhalten sowie das Blasenverhalten genauer dargestellt werden als unter der Annahme einer monodispersen Blasengröße. Die Berechnungsergebnisse für die Blasensäule zeigen eine verbesserte Darstellung des lokalen Gasanteils durch die Berücksichtigung der polydispersen Blasengrößenverteilung in Abbildung 1 links. Der Sauterdurchmesser, der das Verhältnis von Blasenvolumen zu Blasenoberfläche beschreibt, kann durch die Modellerweiterung aktiv berechnet werden, wobei experimentelle Daten jedoch um bis zu 2 mm unterschätzt wurden, siehe Abbildung 1 rechts.

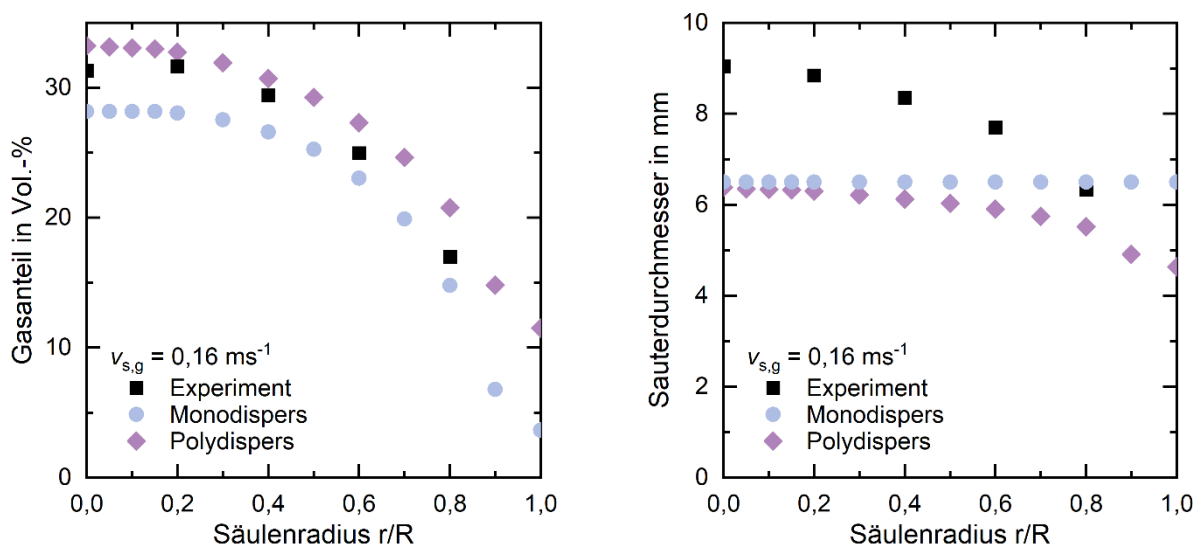


Abbildung 1: Vergleich des simulierten lokalen Gasanteils links und simuliertem Sauterdurchmesser rechts im Vergleich zu den experimentellen Vergleichsdaten für das monodisperse und polydisperse Blasensäulenreaktormodell. Abhängigkeit von der Gasleerrohrgeschwindigkeit $v_{s,g}$.

Ein analoges Vorgehen wurde für den Treibstrahlschlaufenreaktor angewendet. Hier ist die flüssige Phase in Bewegung, was zu einer Überlagerung der blaseninduzierten Turbulenz im Reaktor führt. Allerdings waren nur begrenzt Literaturdaten für die Modellentwicklung und Validierung verfügbar, sodass eigene Strömungsdaten ermittelt wurden, welche in Arbeitspaket 5.3 weiter behandelt werden. Die Erweiterung der Modelle um polydisperse Blasengrößen war auch hier erfolgreich und führt zu einer verbesserten Berechnung des lokalen Gasanteils (siehe Abbildung 2) bei moderaten Gasbelastungen. Mit steigender Gasbelastung nimmt die Modellgenauigkeit und die Stabilität der Simulation ab.

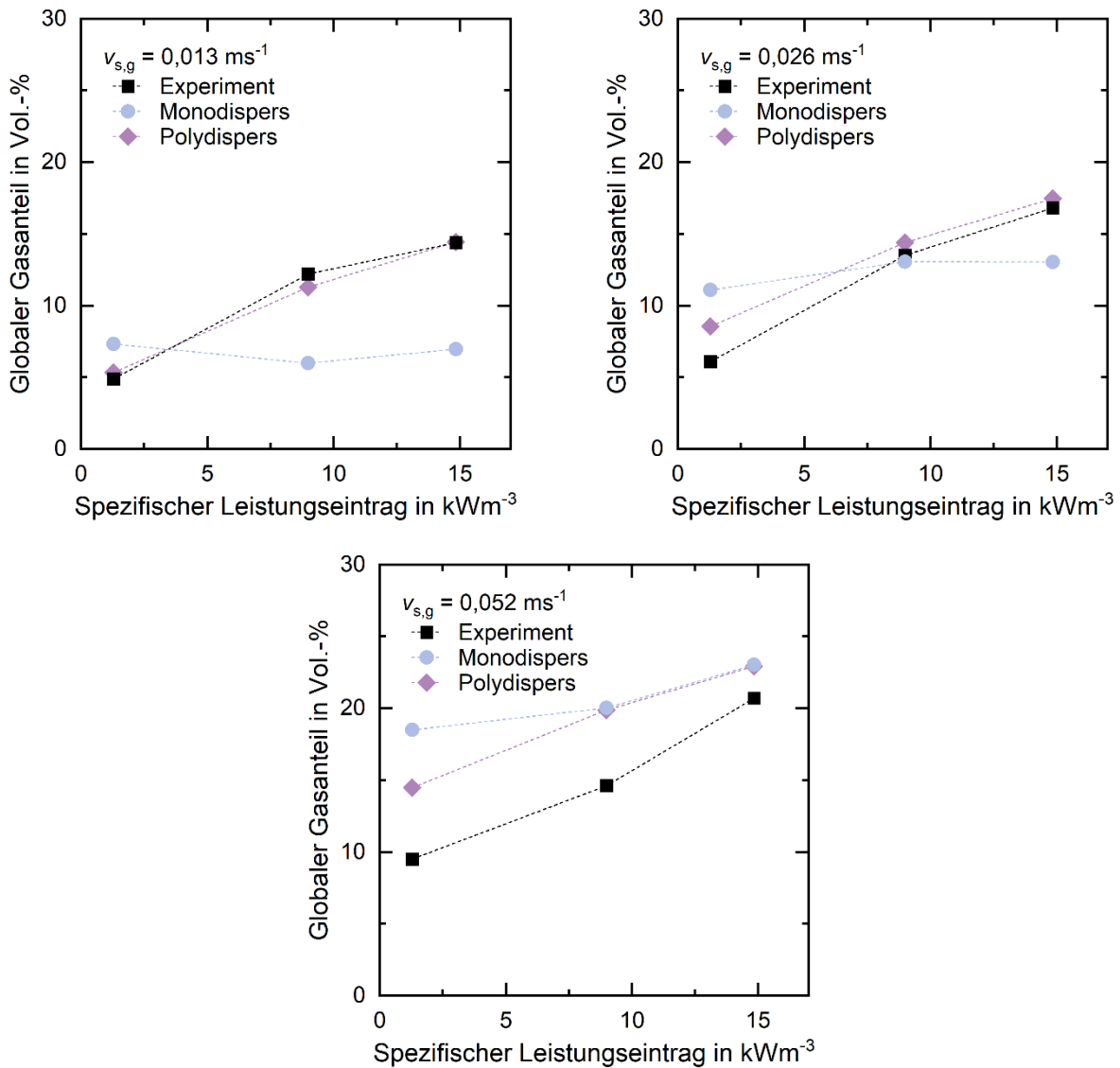


Abbildung 2: Vergleich des simulierten globalen Gasanteils im Vergleich zu den experimentellen Vergleichsdaten für das monodisperse und polydisperse Treibstrahlschlaufenreaktormodell in Abhängigkeit von der Gasrohrgeschwindigkeit $v_{s,g}$ und dem spezifischen Leistungseintrag P_{spez} durch den Treibstrahl.

Die Blaseninteraktionsphänomene Koaleszenz und Bruch konnten im Treibstrahlschlaufenreaktormodell nicht adäquat integriert werden, da sie zu numerischen Instabilitäten führten. Die Ursache liegt darin, dass der gewählte Modellierungsrahmen die erhöhte Turbulenz durch die Flüssigbewegung nicht hinreichend genau abbilden konnte. Zudem wurden die empirischen Modelle für Blaseninteraktion ursprünglich für Blasensäulenströmungen entwickelt und können nur begrenzt für Treibstrahlschlaufenströmungen verwendet werden. Daher ist die Berechnung der Treibstrahlschlaufenströmung bislang nur in vereinfachter globaler Form möglich, da weiterführende experimentelle Daten und Zusammenhänge fehlen.

Zusammenfassend konnten im Laufe des Arbeitspakets für die Blasensäule als auch den Schlaufenreaktor zunächst monodisperse und anschließend polydisperse Modelle entwickelt werden, die relevante Strömungsparameter unter bestimmten Einschränkungen hinreichend genau abbilden können. Im Vergleich zum Gesamtsystem der Mehrphasenmethanolsynthese ist die Modellierungstiefe jedoch gering.

Es sind nicht alle Phänomene in der Mehrphasenströmung abschließend geklärt und können bisher nur durch starke Vereinfachungen angenähert werden. Experimentelle Daten für andere Stoffsysteme und für die CO₂-basierte Mehrphasenmethanolsynthese sind in der Literatur noch nicht dokumentiert, was die Implementierung weiterer reaktionstechnischer Prozesse erschwert und weitere Entwicklungen einschränkt.

Gleichzeitig erfordern die Modelle bereits im stark vereinfachten System einen hohen Rechenaufwand. Die Berücksichtigung von Stofftransport und chemischer Reaktion würde diesen nochmals erheblich steigern, wodurch die fortführende Modellentwicklung zusätzlich erschwert wird. Eine weitere Parallelisierung ist aufgrund des transienten Charakters der Strömung nicht möglich, sodass die Rechenzeit nur begrenzt durch technische Anpassungen optimiert werden kann.

Insgesamt wurden in diesem Arbeitspaket zwar wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der Strömungsdynamik in Mehrphasenströmungen gewonnen, die Unsicherheiten hinsichtlich des Gesamtsystems der Mehrphasenmethanolsynthese sind jedoch derzeit noch zu groß, um eine Blasensäule oder einen Treibstrahlschlaufenreaktor im Demonstrationsmaßstab zu entwickeln und zu fertigen.

Daher sind weiterführende strömungsdynamische Untersuchungen an einem Glasreaktor sowie experimentelle Studien zur Mehrphasenmethanolsynthese in einem Laborautoklaven erforderlich, um grundlegende Informationen über Strömungsverhalten und Syntheseprozesse zu gewinnen.

Die komplexe Strömungsdynamik in Mehrphasenreaktoren hat einen erheblichen Einfluss auf Mehrphasenreaktionen. Zahlreiche Phänomene in Mehrphasenströmungen sind noch nicht vollständig verstanden, und aktuelle CFD-Technologien können diese Strömungen nur mit gewissen Einschränkungen abbilden.

Meilenstein 5.1: Proof-of-Concept dynamische Synthese

Auf Basis von AP 5.1 noch nicht möglich, wird im AP 5.3 erneut aufgegriffen.

2.1.2. AP 5.2: Konstruktion und Fertigung des Versuchsreaktors (M9-24; IET-4 4,2 PM)

Problemstellung und Ziel: Die Auslegungen zum Versuchsreaktor müssen in eine fertigungsgerechte Konstruktion überführt werden. Anschließend kann der Reaktor gefertigt werden.

Der Umfang der Modellierungsarbeiten in AP 5.1 erwies sich als größer als ursprünglich geplant. Dies führte dazu, dass bereits in der Konzeptionsphase begleitende Experimente notwendig wurden, um die Simulationsergebnisse hinsichtlich der wichtigsten Annahmen zu validieren und einen direkten Vergleich zwischen den Reaktorkonzepten Blasensäule und Treibstrahlschlaufenreaktor anhand eines Glasreaktors zu ermöglichen.

Das Arbeitspaket AP 5.3 wurde entsprechend erweitert, um zusätzliche Experimente zur Validierung der Modellierungsergebnisse durchzuführen. Im Rahmen von AP 5.2 wurde zudem der bestehende Glasreaktor weiterentwickelt und die Einleitung der Gasphase durch einen optimierten Begaser verbessert.

Da zur CO₂-basierten Methanolsynthese keine Vorarbeiten oder Literaturdaten vorlagen, wurden zunächst grundlegende Vorversuche an einem vereinfachten System durchgeführt. Daher wurde AP 5.3 um Vorversuche zur CO₂-basierten Mehrphasenmethanolsynthese in einem Laborautoklaven erweitert. Die Ergebnisse aus den Experimenten in AP 5.3 zeigen, dass die technologische Reife der CO₂-basierten Methanolsynthese weiterhin gering ist (TRL 2). Aufgrund dieser niedrigen Entwicklungsstufe wurde vorerst von der Konstruktion und Fertigung eines großskaligen Mehrphasenreaktors abgesehen. Daher konnte der Meilenstein 5.2 „Fertigstellung Synthesereaktor“ nicht erreicht werden. Weitere Arbeiten zur Optimierung der Reaktorauslegung und Validierung der Syntheseparameter sind notwendig, bevor eine Umsetzung im großtechnischen Maßstab in Betracht gezogen werden kann.

Es bestehen erhebliche Unsicherheiten im Zusammenhang mit Mehrphasenreaktoren und der CO₂-basierten Mehrphasensynthese. Daher sind weitere grundlegende experimentelle Untersuchungen erforderlich.

Meilenstein 5.2: Fertigstellung Synthesereaktor

Nicht erreichbar auf Basis der durchgeführten Untersuchungen.

2.1.3. AP 5.3: Experimentelle Verifikation des Versuchsreaktors (M24- 36; IET-4 4,7 PM)

Problemstellung und Ziel: Die experimentelle Verifikation des Synthesereaktors schließt die Erprobung des Synthesereaktors unter relevanten Betriebsbedingungen in Anlehnung an AP 5.1 ein.

Aufgrund der hohen Komplexität und der starken Wechselwirkungen der Prozesse im Mehrphasenreaktor erwies sich die grundlegende Beschreibung des Systems als weitaus umfangreicher als zunächst angenommen. Daher wurden zusätzliche Experimente erforderlich, um weitere Erkenntnisse über die Mehrphasenströmung und die

Methanolsynthese zu gewinnen. Die ursprünglich geplante Verifikation des Synthesereaktors unter Lastwechseln konnte nicht durchgeführt werden, da die Konstruktion und Fertigung eines großskaligen Mehrphasenreaktors aufgrund der geringen technologischen Reife zunächst ausgesetzt wurde. Vor diesem Hintergrund wurde das Arbeitspaket entsprechend angepasst und um strömungsdynamische Untersuchungen am Glasreaktor sowie Syntheseversuche im Laborautoklaven erweitert, um spezifische Aspekte der Mehrphasenmethanolsynthese detaillierter zu analysieren.

Strömungsdynamische Untersuchungen am Glasreaktor

Die Untersuchungen am Glasreaktor dienten sowohl der Generierung von Validierungsdaten als auch dem Vergleich unterschiedlicher Reaktorkonzepte. Der Glasreaktor konnte dabei sowohl als Blasensäule als auch als Treibstrahlschlaufenreaktor betrieben werden. Die experimentellen Ergebnisse verdeutlichten den Vorteil des Treibstrahlschlaufenreaktorkonzepts. Unter identischen geometrischen Bedingungen und Gasleerrohrgeschwindigkeiten konnten für den Treibstrahlschlaufenreaktor bereits bei einem geringen spezifischen Leistungseintrag durch den Treibstrahl höhere Gasanteile erreicht werden, siehe Abbildung 3 links. In industriellen Syntheseprozessen sind hohe Gasanteile entscheidend, um die Methanolausbeute zu maximieren.

Der Treibstrahl begünstigt zudem den Zerfall größerer Gasblasen und erhöht die Turbulenz im System. Dadurch ergibt sich im Treibstrahlschlaufenreaktor ein kleinerer Sauterdurchmesser im Vergleich zur Blasensäule. Kleinere Gasblasen besitzen eine größere spezifische Oberfläche, was den Stofftransport innerhalb des Mehrphasensystems fördert und dessen Effizienz verbessert.

Die spezifische Phasengrenzfläche für die Blasensäule und den Treibstrahlschlaufenreaktor ist in Abhängigkeit vom spezifischen Leistungseintrag in Abbildung 3 rechts dargestellt. Im Treibstrahlschlaufenreaktor ist die spezifische Phasengrenzfläche deutlich höher als in der Blasensäule und nimmt mit steigendem Leistungseintrag des Treibstrahls weiter zu.

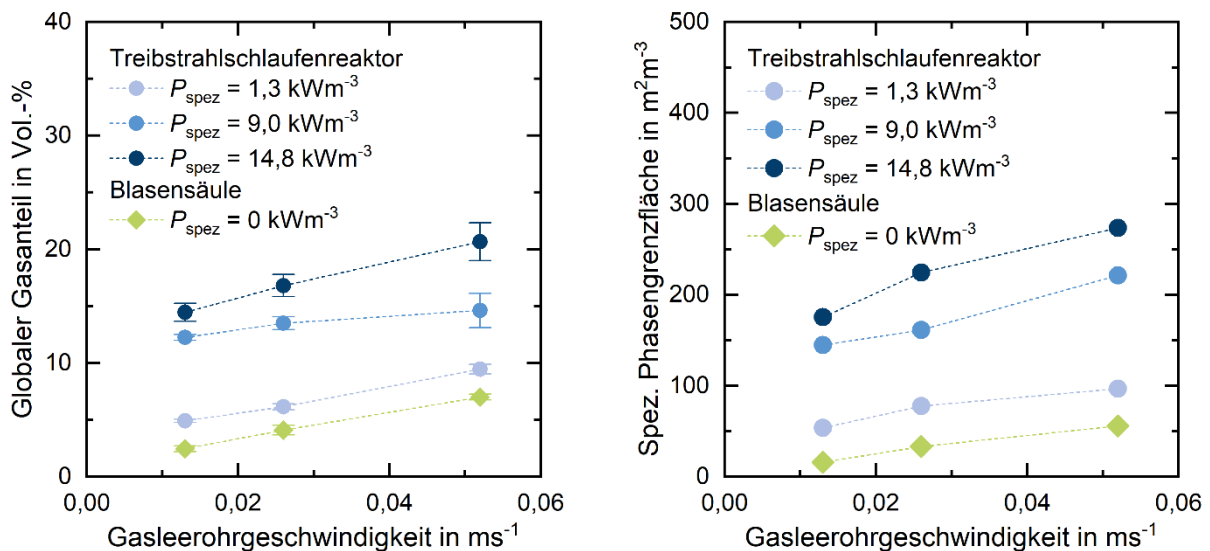


Abbildung 3: Globaler Gasanteil links und spezifische Phasengrenzfläche rechts der Treibstrahlschlaufenreaktor- und Blasensäulenkonfiguration des Glasreaktors in Abhängigkeit von der Gasleerrohrgeschwindigkeit $v_{s,g}$ und dem spezifischen Leistungseintrages P_{spez} durch den Treibstrahl.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen zeigt sich der Treibstrahlschlaufenreaktor als vorteilhafter gegenüber der Blasensäule. Dennoch ist das Mehrphasensystem im Treibstrahlschlaufenreaktor deutlich komplexer als in der Blasensäule und experimentell bislang nur unzureichend untersucht. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um eine umfassende Bewertung des Reaktorkonzepts und seiner Skalierbarkeit vorzunehmen.

CO₂-basierte Mehrphasenmethanolsynthese im Laborautoklav

Die Versuche zur CO₂-basierten Mehrphasenmethanolsynthese umfassten eine systematische Untersuchung des Gas-Flüssig-Kontakts sowie der sich überlagernden Syntheseprozesse in einem kleinskaligen Laborautoklav. Dabei wurden die Parameter Druck, Temperatur und Rührerdrehzahl analysiert. Die CO₂-basierte Flüssigphasenmethanolsynthese stellt ein neuartiges Konzept dar, da bisherige Arbeiten in der Literatur vorwiegend CO-haltiges Syngas untersuchten. Die Zusammensetzung des Feedgases beeinflusst das Phasengleichgewicht zwischen Feedgas und Flüssigphase sowie die katalysierte Reaktion. Ein zentrales Problem ist die vermehrte Bildung von Wasser als Nebenprodukt, das den Katalysator direkt oder auf lange Sicht schädigen oder deaktivieren kann.

Der Autoklav wurde im Batchbetrieb betrieben, wobei als Flüssigphase leichtes Mineralöl eingesetzt wurde. Die Versuche zur Bestimmung der Stofftransportparameter basierten auf vereinfachten Berechnungen mittels des idealen Gasgesetzes und des Henry-Gesetzes. Die Ergebnisse zeigten, dass CO₂ eine höhere Löslichkeit in der Flüssigphase aufweist als H₂. Die

Löslichkeit von H_2 steigt mit zunehmendem Druck und Temperatur, während die Löslichkeit von CO_2 mit steigender Temperatur abnimmt und mit steigendem Druck zunimmt. Daher sind hohe Temperaturen und ein hoher Druck vorteilhaft, und ein hohes H_2/CO_2 -Verhältnis sollte angestrebt werden. Die Drehzahl des Rührers, als Maß für die Durchmischung, hatte den größten Einfluss auf den Stofftransport. Der volumetrische Stoffübergangskoeffizient erhöhte sich signifikant mit steigender Rührerdrehzahl, während Temperatur und Druck nur einen geringeren Einfluss zeigten.

Diese Ergebnisse werfen die Frage nach der optimalen Flüssigphase auf. In einem simulativen Vergleich zwischen Alkanen mit verschiedenen Kettenlängen, verzweigten Alkanen und Cycloalkanen zeigte sich, dass Hexadecan eine der höchsten H_2 -Löslichkeiten aufweist. Hexadecan wurde daher für die weiteren Prozesssimulationen als Flüssigphase gewählt.

Die Eigenschaften der Flüssigphase können somit gezielt genutzt werden, um Einfluss auf die Synthese zu nehmen. In der Literatur wird zwischen inerten Kohlenwasserstoffen, wie hier verwendet, und neuartigen reaktiven Flüssigphasen, wie Alkohol- oder Alkohol-Amin-Mischungen unterschieden.

Zur Durchführung der Synthese wurde ein kommerzieller $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysator mechanisch zerkleinert und unter reiner H_2 -Atmosphäre in der Flüssigphase reduziert. Der Syntheseprozess wurde zunächst mit einem H_2/CO_2 -Partialdruckverhältnis von 90/10, einem Systemdruck von 50 bar und einer Temperatur von 200 °C durchgeführt, was den Maximalwerten des Autoklavs entspricht. Aufgrund des geringen Reaktionsvolumens konnte zunächst keine katalytische Aktivität gemessen werden. Daraufhin wurde kontinuierlich Wasserstoff zugeführt, bis eine Aktivität messbar war. Dieser Vorgang wurde fortgesetzt, bis keine weitere Aktivität mehr nachweisbar war. Anschließend konnte Methanol sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase detektiert werden, wobei Nebenprodukte wie Methylformiat und Aceton identifiziert wurden. Anschließend wurde Methanol sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase nachgewiesen. Nebenprodukte waren Methylformiat und Aceton. Die berechnete Methanolausbeute blieb jedoch aufgrund der limitierten Löslichkeiten des Feedgases in der Flüssigphase vergleichsweise gering.

Die Betrachtung des industriell relevanten kontinuierlichen Prozesses erfolgte auf Basis von Aspen-Plus-Simulationen. Aufgrund von Softwareeinschränkungen wurde die Modellierung der Mehrphasenmethanolsynthese angelehnt an die experimentellen Untersuchungen modular durchgeführt, wobei die Prozesse des Stofftransports und der Reaktion in der Flüssigphasensynthese getrennt voneinander modelliert wurden. Zunächst stellt sich ein Phasengleichgewicht zwischen Feedgas und Flüssigphase ein, anschließend erfolgt die Reaktion des gelösten Feedgases in der Flüssigphase als Gleichgewichtsreaktion. Nach der Reaktion tritt die Flüssigphase wieder in Kontakt mit dem Feedgas und es stellt sich erneut ein

Phasengleichgewicht ein. Beide Teilschritte sind im Aspen-Plus-Fließbild in Abbildung 4 gekennzeichnet.

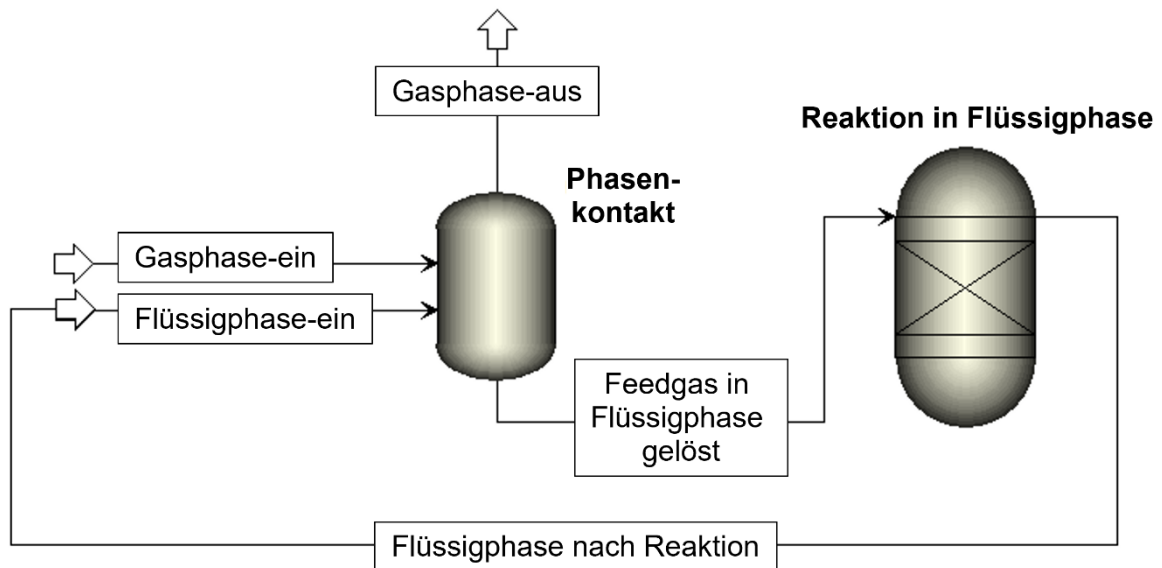


Abbildung 4: Modulares Aspen Plus Modell zur CO₂-basierten Mehrphasensynthese, Aufteilung der Prozessschritte des Phasenkontakts zwischen Feedgas und Flüssigphase sowie Reaktion in der Flüssigphase.

Dynamische Schwankungen während der Synthese können hinsichtlich der Zusammensetzung oder Menge des Feedgases auftreten. Um den Einfluss der Feedgaszusammensetzung zu untersuchen, wurden mit dem Modell verschiedene Feedgaszusammensetzungen im Bereich von 10 bis 25 Mol-% CO₂ und folglich 90 bis 75 Vol-% H₂ analysiert. Da keine Synthesedaten zur CO₂-basierten Methanolsynthese in der Flüssigphase existieren, wurden die Modellergebnisse alternativ mit den publizierten Werten des Syngas-basierten LPMeOH-Demonstrationsprojekts [1] validiert. Die Feedgaszusammensetzung in diesem Projekt betrug 30 Mol-% CO, 10 Mol-% CO₂ und 60 Mol-% H₂. In Abbildung 5 sind der molare Anteil von Methanol im Auslass-Gasstrom (links) sowie die erzielte Kohlenstoffkonversion (rechts) in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung und der Betriebsbedingungen dargestellt. Zudem sind die Feedgaszusammensetzung sowie die zugehörigen Daten aus dem Demonstrationsprojekt dargestellt, um eine Validierung der Ergebnisse zu ermöglichen.

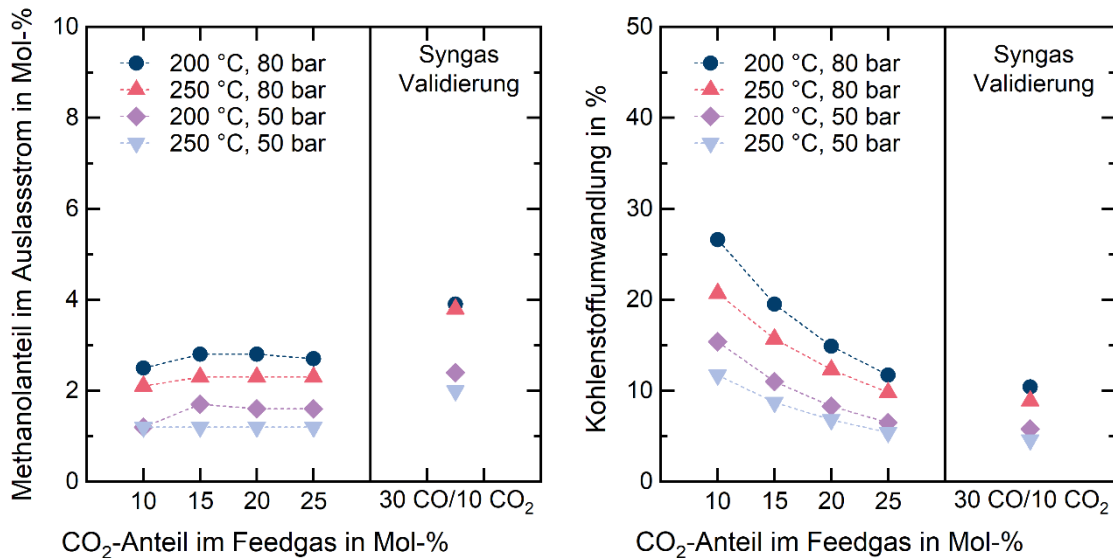


Abbildung 5: Berechnete Ergebnisse des molaren Anteils von Methanol im Auslass-Gasstrom (links) sowie der erzielten Kohlenstoffumwandlung (rechts) in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung und der Betriebsbedingungen.

Die CO₂-basierte Methanolsynthese in der Flüssigphase zeigt sich nicht sensitiv gegenüber dem CO₂-Anteil im Feedgas. Es wird nur ein geringer Methanolanteil im Auslassstrom von 1,2 bis 2,8 Mol-% erreicht, abhängig von den Betriebsbedingungen. Die höchsten Werte treten bei 200 °C und 80 bar auf, entsprechend dem Prinzip von Le Chatelier für volumenabnehmende und exotherme Reaktionen. Der löslichkeitssteigernde Effekt der Temperatur auf H₂ scheint hier keinen dominanten Einfluss auszuüben. Die Kohlenstoffumwandlung sinkt aufgrund der konstanten Methanolausbeute mit steigendem CO₂-Anteil. Bei einem CO₂-Anteil von 10 Mol-% im Feedgas wird trotz deutlichem H₂-Überschuss lediglich 26,6 % des Kohlenstoffs umgewandelt. Dieser niedrige Wert resultiert daraus, dass das Feedgas zunächst in der Flüssigphase gelöst werden muss; ein Teil des Feedgases nimmt daher gar nicht an der Synthese teil. Kompetitive Effekte der Löslichkeit sind ebenfalls nicht auszuschließen.

Für die Berechnung mit Syngas ergibt sich für jeden Betriebspunkt ein höherer Methanolanteil im Auslassstrom, die Kohlenstoffumwandlung liegt zwischen 4,6 und 10,4 %. Das Demonstrationsprojekt zur Syngas-basierten Mehrphasenmethanolsynthese gibt für eine Temperatur von 250 °C und einen Druck von 50 bar eine Einzel-Kohlenstoffumwandlung (*single pass conversion*) von 20 bis 33 % an, was deutlich über den berechneten Werten liegt. Dabei ist anzumerken, dass die Berechnungen auf idealisierten Gleichgewichtsbetrachtungen beruhen und somit höhere Werte liefern als in der Realität. In der Praxis folgt die Reaktion einer effektiven Reaktionskinetik, die über verschiedene Systemwirkungsgrade beschrieben werden kann. Dadurch ist die Differenz zwischen Simulations- und experimentellen Daten in der Realität noch größer als hier dargestellt.

Die hohen Umwandlungswerte aus dem Demonstrationsprojekt können durch das entwickelte Modell nicht vollständig erklärt werden, was darauf hindeuten könnte, dass neben der

Synthese in der Flüssigphase auch eine Gasphasensynthese an der Dreiphasengrenze stattfindet. Im hochturbulenten System treffen Katalysatorpartikel auf Gasblasen, was eine zusätzliche Reaktion ermöglichen könnte, visualisiert in Abbildung 6. Die zugrunde liegenden Mechanismen hängen stark mit der Strömungsdynamik zusammen und können zum aktuellen Zeitpunkt nicht vollständig erfasst werden. Dies unterstreicht die Notwendigkeit umfassender strömungsdynamischer Untersuchungen des Mehrphasensystems.

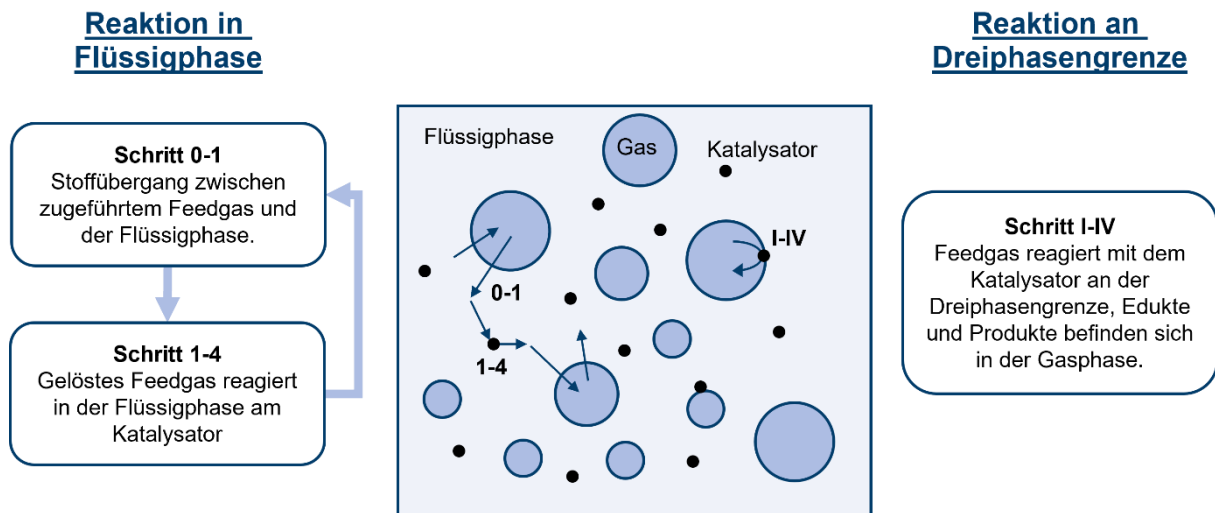


Abbildung 6: Darstellung der Prozesse bei der Mehrphasenmethanolsynthese, bei der neben der Reaktion in der Flüssigphase durch die hoch turbulente Strömung zusätzlich eine Synthese an der Dreiphasengrenzfläche initiiert wird.

Das entwickelte Aspen-Plus-Modell der Flüssigphasensynthese in der vorliegenden Form scheint zwar nicht alle relevanten Prozesse bei der Mehrphasensynthese abzubilden, jedoch wurde es zur weiteren Machbarkeitsanalyse und Potenzialabschätzung der CO₂-basierten Mehrphasenmethanolsynthese um eine Phasentrennung und ein Recycle für unreakiertes Feedgas erweitert. Analog wurde ein Gasphasenmodell unter gleichen Bedingungen entwickelt und beide Modelle miteinander verglichen.

Im direkten Vergleich zeigt sich der Gasphasenprozess als vorteilhafter, exemplarisch für einen Betriebspunkt dargestellt in Abbildung 7. Der Flüssigphasenprozess weist eine geringere Methanolausbeute auf, erfordert aufgrund der geringeren Umsätze ein deutlich größeres Anlagenvolumen und kann je nach Betriebsbedingungen zu einem Verlust der

Flüssigphase führen, die in die Gasphase übergeht und zurückgewonnen werden muss. Dies erhöht den Aufwand für die Produktaufreinigung erheblich.

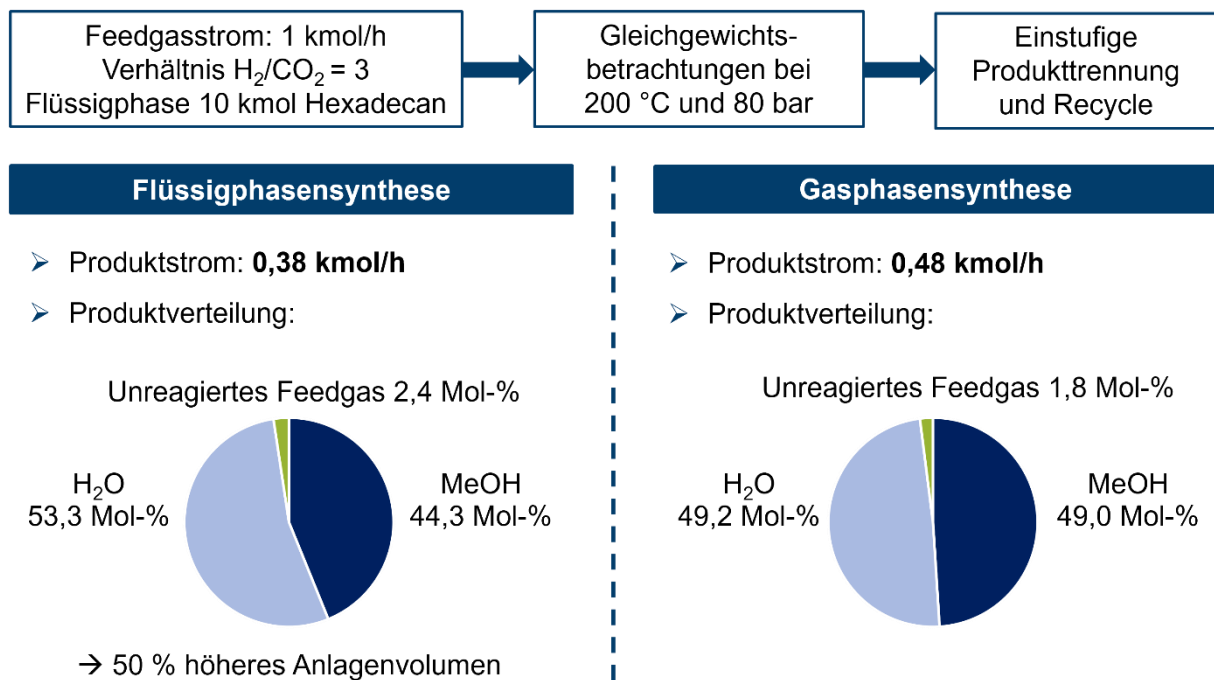


Abbildung 7: Exemplarischer Vergleich der Performance-Daten der Flüssigphasen- und Gasphasenmethanolsynthese mit einstufiger Produkttrennung und Recycle bei 200 °C und 80 bar.

Abbildung 8 zeigt den molaren Anteil von Methanol im Produktstrom für den Flüssigphasenprozess und den Gasphasenprozess in Abhängigkeit vom CO_2 -Anteil im Feedgas bei 200 °C und 80 bar unter ansonsten gleichen Bedingungen. Der Gasphasenprozess erreicht höhere Werte als der Flüssigphasenprozess. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Mehrphasenmethanolsynthese mit dieser vereinfachten Modellierung möglicherweise nicht vollständig erfasst wird. Ebenfalls in der Abbildung 8 erkennbar ist das Plateau bei den Flüssigphasensynthesedaten: Bis zu einem CO_2 -Anteil von 20 Mol-% steigt der Methanolanteil im Produktstrom an, danach bleibt er konstant, was auf die Stofftransportlimitierung zurückzuführen ist.

Die Stofftransportlimitierung wirkt auch limitierend, wenn dynamische Schwankungen hinsichtlich der Menge des Feedgases auftreten. Die Flüssigphase im Mehrphasenreaktor hat ein fest definiertes Volumen und damit eine begrenzte Löslichkeit. Wenn die

Löslichkeitsgrenze erreicht ist, kann kein weiteres Gas mehr gelöst werden. Das Feedgas reagiert dann nicht und wird unreaktiert zurückgeführt.

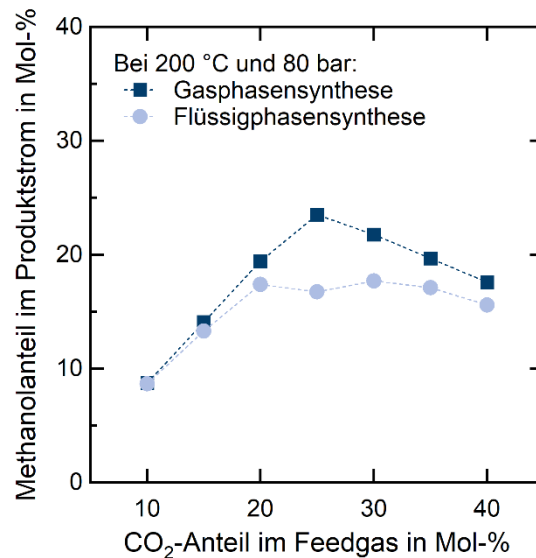


Abbildung 8: Berechnete Methanolanteile im Produktstrom für die Flüssigphasen- und Gasphasenmethanolsynthese mit einstufiger Produkttrennung und Recycle bei 200 °C und 80 bar.

Die Mehrphasen-Methanolsynthese ist durch zusätzliche Transportlimitierungen beeinflusst. Die Entwicklung optimierter Flüssigphasen trägt zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit gegenüber der konventionellen Gasphasensynthese bei.

Meilenstein 5.1: Proof-of-Concept dynamische Synthese

Der Proof-of-Concept für die CO₂-basierte Flüssigphasensynthese wurde erbracht, da in den Autoklav-Versuchen die Methanolbildung nachgewiesen werden konnte. Allerdings waren die erzielten Umsätze aufgrund von Stofftransportlimitierungen gering, und es bestehen Unsicherheiten hinsichtlich der Langzeitstabilität des Katalysators. Zudem konnte die dynamische Synthese in diesem experimentellen Rahmen nicht untersucht werden.

Die Analyse der Mehrphasenströmung in AP 5.1 und AP 5.3 ergab, dass sich in den untersuchten Reaktorkonfigurationen innerhalb weniger Sekunden ein stabiler Strömungszustand einstellt. Parallel dazu zeigten die Aspen-Plus-Simulationen, dass die Flüssigphasenmethanolsynthese weitgehend unempfindlich gegenüber Änderungen in der Feedgaszusammensetzung und -menge ist. Dies liegt am konstanten Flüssigphasenvolumen und der begrenzten Gaslöslichkeit. Eine dynamische Betriebsweise scheint zwar möglich, bietet jedoch keinen Vorteil, da nicht gelöstes Feedgas lediglich in der Anlage rezirkuliert wird.

2.1.4. AP 5.4: Systemintegration des entwickelten Reaktors (M4-36; IET-4 1,4 PM)

Problemstellung und Ziel: In diesem Arbeitspaket soll die Systemfähigkeit des entwickelten Reaktors herausgearbeitet werden. Dabei stehen die Analysen bezüglich der Anwendbarkeit innerhalb eines Oxyfuel-Systems und mit direkter Verbindung zu Windparks und Biomasseanlagen mit wechselnder Biogasqualität im Vordergrund.

Im Arbeitspaket 5.4 wird die Integration eines dynamisch betriebenen Methanolreaktors in die Power-to-Liquid-Synthese untersucht. Dabei liegt der Fokus auf der Eduktversorgung, insbesondere der Kopplung mit einer Biogasanlage als CO₂-Quelle und einer Windkraftanlage zur Bereitstellung von Wasserstoff. Ziel ist es, die Dynamikfähigkeit des Gesamtprozesses zu bewerten, die Auswirkungen fluktuierender Betriebsbedingungen auf die Methanolsynthese zu analysieren und technische sowie wirtschaftliche Herausforderungen zu identifizieren und zu quantifizieren.

Realdaten aus bestehenden Biogasanlagen zeigen, dass die Biogasproduktion nur geringen Schwankungen unterliegt und somit eine weitgehend konstante CO₂-Quelle darstellt. Die Verflüssigung von CO₂ bei moderatem Druck ermöglicht zudem eine effiziente Speicherung, wodurch eine flexible und bedarfsgerechte Einspeisung in den Syntheseprozess gewährleistet wird. Im Arbeitspaket 5.3 wurden verschiedene Zusammensetzungen des Feedgases untersucht, um optimale Bedingungen für die Methanolsynthese zu bestimmen. Dabei zeigte sich, dass eine präzise Zusammensetzung des Gasmisches für eine effiziente Umsetzung entscheidend ist. Ein leichter Wasserstoffüberschuss verbessert die Reaktionskinetik und erhöht die Methanolausbeute, indem er die Konversionsrate steigert und die Katalysatoraktivität stabilisiert. Große Schwankungen in der Feedgas-Zusammensetzung sind jedoch problematisch, da sie unerwünschte Nebenreaktionen fördern, die Methanolausbeute verringern und die Prozesssteuerung erschweren. Daher sollte die Zusammensetzung des Feedgases innerhalb eines engen Toleranzbereichs gehalten und die Zufuhr von H₂ als auch CO₂ kontrolliert werden, um eine gleichbleibende Prozessstabilität sicherzustellen. Die notwendige Flexibilität des Systems sollte primär über die Anpassung der absoluten Feedgasmenge erfolgen, während die qualitative Zusammensetzung möglichst konstant bleibt.

Die Dynamik der Windstromerzeugung hängt von verschiedenen Faktoren ab. Kurzfristig betrachtet zeigen Windkraftanlagen mit geringer Nabenhöhe stärkere Schwankungen, da sie durch thermische Effekte und lokale Bodenstrukturen beeinflusst werden. Dies führt zu einer ausgeprägten Korrelation mit dem Solarprofil. Moderne Windkraftanlagen mit höheren Nabenhöhen liefern hingegen eine stabilere Leistung, da sie weniger anfällig für lokale Wittereinflüsse sind und so eine gleichmäßigere Stromversorgung für die Elektrolyse ermöglichen. Auf längeren Zeitskalen treten jedoch saisonale Schwankungen auf: In den

Wintermonaten steht typischerweise mehr Windenergie zur Verfügung, während die Produktion im Sommer aufgrund geringerer Windgeschwindigkeiten abnimmt. Da dieses saisonale Profil gegenläufig zur Solarstromerzeugung verläuft, könnte eine kombinierte Nutzung von Wind- und Solarenergie die Erzeugungsdynamik glätten. Allerdings stellt eine saisonale Anpassung der Methanolsynthese eine große Herausforderung dar, da eine stark reduzierte Reaktorlast über mehrere Monate hinweg sowohl aus prozesstechnischer als auch wirtschaftlicher Sicht kritisch ist. Eine mögliche Lösung könnte in der Parallelerschaltung mehrerer Reaktoren bestehen, um Kapazitätsanpassungen an die saisonale Energieverfügbarkeit zu ermöglichen, indem einzelne Reaktoren zeitweise deaktiviert werden. Ein dynamischer Betrieb erfordert in der Regel eine Überdimensionierung der Prozesskomponenten, was erhöhte Investitionskosten mit sich bringt. Bis zu einer gewissen Größenordnung lassen sich diese durch Skaleneffekte kompensieren, da größere Anlagen geringere spezifische Kosten pro produzierter Methanoleinheit aufweisen. Dennoch führt die Notwendigkeit einer flexiblen Auslegung aller Bauteile zu höheren Gesamtkosten. Ein weiteres zentrales Problem stellt die Destillation dar, die für die Aufreinigung des Methanol-Wasser-Gemisches erforderlich ist. Während andere Prozessschritte eine gewisse Dynamik zulassen, muss dieser Schritt in einem festen Lastpunkt betrieben werden, für den die Kolonne ausgelegt wurde. Eine praktikable Lösung könnte in der Zwischenlagerung des Methanol-Wasser-Gemisches bestehen, sodass die Destillation in einem stabilen Betriebsmodus erfolgen kann. Neben den technischen Herausforderungen steigt auch die Komplexität der Prozesssteuerung und des Supply-Chain-Managements. Eine präzise Abstimmung aller Prozesskomponenten – von der Energieerzeugung über die Elektrolyse bis hin zur Speicherung und Synthese – ist essenziell, um die Effizienz und Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage zu optimieren. Gleichzeitig ist die Unvorhersehbarkeit erneuerbarer Energiequellen problematisch, da kurzfristige Schwankungen nur begrenzt steuerbar sind.

Gegenwärtig sind kommerziell verfügbare Katalysatoren und Reaktordesigns nicht für dauerhaft schwankende Betriebsbedingungen optimiert. Neuartige Reaktorkonzepte, wie die in diesem Projekt untersuchten Mehrphasenreaktoren, bieten durch die zusätzliche Flüssigphase eine verbesserte Wärmeabfuhr und eine schnellere Anpassung an dynamische Änderungen. Allerdings bringt ihre komplexe Auslegung neue Herausforderungen mit sich, insbesondere hinsichtlich verstärkter Stofftransportlimitierungen.

Die Implementierung eines dynamischen Methanolreaktors innerhalb einer Power-to-Liquid-Synthese bietet sowohl Herausforderungen als auch Potenziale. Während eine prozesstechnische Realisierung möglich ist, sind spezifische Anpassungen erforderlich, um eine wirtschaftlich tragfähige Umsetzung sicherzustellen. Weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sind notwendig, insbesondere zur Optimierung von Reaktorkonzepten

und Katalysatoren, um langfristig eine effiziente und flexible Methanolsynthese zu ermöglichen.

Eine dynamische Methanolsynthese ist unter geeigneten Bedingungen grundsätzlich umsetzbar. Für eine wirtschaftlich attraktive Umsetzung ist jedoch eine präzise Abstimmung aller Prozessparameter erforderlich. Dabei müssen sämtliche Prozesskomponenten gezielt für den dynamischen Betrieb ausgelegt werden.

3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Position 0813 (Materialkosten): 3.752,72 €

Position 0837 (Personalkosten): 138.701,30 €

Position 0838 (Reisekosten): 100,98 €

Gesamtkosten: 142.555,00€

4. Angemessenheit und Notwendigkeit der geleisteten Aufwände

Die CO₂-basierte Mehrphasenmethanolsynthese war zu Beginn des Projekts noch nicht wissenschaftlich dokumentiert. Zudem existiert bislang keine vollständige und konsistente Beschreibung der relevanten Prozesse in einem Mehrphasenreaktor. Die Erweiterung der strömungsdynamischen Modellierung im Rahmen von Arbeitspaket 5.1 sowie die experimentellen Voruntersuchungen in Arbeitspaket 5.3 waren daher essenziell, um grundlegende Zusammenhänge zu identifizieren. Diese Arbeiten ermöglichten eine erste systematische Analyse der Prozessmechanismen und legten die Basis für weiterführende Optimierungs- und Skalierungsstrategien. Die geleisteten Aufwände waren somit sowohl aus wissenschaftlicher als auch aus technischer Sicht erforderlich und zielführend.

5. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die erzielten Fortschritte in der Modellentwicklung sowie die Identifikation weiterer Forschungsbedarfe im Bereich der CFD-Simulation, Mehrphasenreaktoren und Mehrphasenströmung haben nicht nur für die Methanolsynthese, sondern auch darüber hinaus eine hohe wissenschaftliche Relevanz. Die entwickelten Modelle und Methoden sind auf weitere Mehrphasensysteme übertragbar und bieten eine Grundlage für weiterführende Untersuchungen in verwandten Forschungsbereichen.

Ein Machbarkeitsnachweis für die CO₂-basierte Flüssigphasenmethanolsynthese wurde erbracht. Neben einer grundlegenden Systembeschreibung konnten wesentliche Prozesscharakteristika identifiziert und eine erste Potenzialabschätzung vorgenommen werden. Diese Erkenntnisse sind essenziell für die Weiterentwicklung und Optimierung dieses Synthesewegs.

Zukünftig wird die dynamische Methanolsynthese in der Gasphase weiter untersucht. Der Fokus liegt dabei auf der Temperaturentwicklung im Rohrreaktor, die mithilfe eines angepassten Thermoelementesystems im Reaktor präziser erfasst und analysiert werden soll.

6. Fortschritt des Stands der Technik während der Projektlaufzeit

Während der Projektlaufzeit wurden einige wenige experimentelle Studien zur CO₂-basierten Flüssigphasenmethanolsynthese in reaktiver Flüssigphase publiziert. Diese Untersuchungen erfolgten vorwiegend im kleinskaligen Labormaßstab, wobei auch hier vergleichsweise geringe Umsätze beobachtet wurden. Besonders betont wurde in diesen Arbeiten der Einfluss der Flüssigphaseneigenschaften auf die Reaktionskinetik und die Methanolausbeute [2]. Die aktuelle Forschung zeigt somit, dass die Potenziale dieses Syntheseverfahrens noch nicht vollständig ausgeschöpft sind und weiterer Forschungsbedarf besteht.

7. Literaturverzeichnis

- [1] E. C. u. D. B. W. u. L. R. D. Heydorn, „Commercial-scale demonstration of the liquid phase methanol (LPMEOH) process,“ Air Products Liquid Phase Conversion Company, LP (US), 2003.
- [2] C. J. T. Lange, „Untersuchungen zur katalytischen CO₂-Hydrierung in Dreiphasensystemen.,“ 2023.