Sachbericht zum Verwendungsnachweis (Teil I, Kurzbericht)

Verbundvorhaben Carbon2Chem®-2 L4: C2+Alkohole, C2+Olefine, synthetische Kraftstoffkomponenten

Für:
PTJ Forschungszentrum Jülich GmbH
Nachhaltige Entwicklung und Innovation
Energie- und Wasserstoff-Forschung | Erneuerbare Energien, Industrieprozesse (EWF 3)
Herrn Dr. Philipp Knörzer
52425 Jülich

Vorgelegt von:

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-
und Energietechnik UMSICHT
Prof. Dr.-Ing. Christian Doetsch, Prof. Dr.-Ing. Manfred Renner
Osterfelder Str. 3
46047 Oberhausen

Projektteam:

Dr. rer. nat. Andreas Apfelbacher
Johannes Dahlhues
Dr.-Ing. Heiko Lohmann (Projektleitung)
Jael Pech
Martin Peters

Laufzeit: 01.06.2020–31.05.2024

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Förderkennzeichen 03EW0008E gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Oberhausen, 30.11.2024

Fraunhofer UMSICHT

Inhaltsverzeichnis

I	**Kurz-Darstellung des durchgeführten Projekts**	**2**
I.1	Ursprüngliche Aufgabenstellung und wissenschaftlicher/technischer Stand, an den angeknüpft wurde	2
I.2	Ablauf des Vorhabens	2
I.3	Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen	3
I.3.1	AP2: Katalysatoroptimierung/Scale-up	3
I.3.2	AP5: Testung in Pilotanlagen	3
I.3.3	AP7: Alkoholkondensation	3
I.4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	3

I Kurz-Darstellung des durchgeführten Projekts

I.1 Ursprüngliche Aufgabenstellung und wissenschaftlicher/technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Das Ziel des Verbundprojekts Carbon2Chem®-2 L4: C2+Alkohole, C2+Olefine, synthetische Kraftstoffkomponenten war die Entwicklung eines katalytischen Gesamtprozesses zur Nutzung von zu Synthesegas aufbereitetem Kuppelgas aus einem Stahlwerk zur anschließenden, direkten Umsetzung zu chemischen Wertprodukten: kurzkettigen Alkoholen, Olefinen und/oder synthetischen Kraftstoffen.

Das Projekt baut auf den Ergebnissen des vorangegangenen Verbundprojekts L4/Synalk (FKZ: 03EK3041) für die Direktsynthese höherer Alkohole auf, wo Katalysatoren, die auf Kupfer, Cobalt und Mangan basierten, entwickelt wurden. Im vorliegenden Projekt wurden durch den Projektpartner Evonik die Katalysatoren weiterentwickelt, um die für die Herstellung der Zielprodukte notwendigen katalytischen Funktionalitäten (bspw. Funktionalitäten für die Fischer-Tropsch- und Methanolsynthese) im notwendigen Verhältnis in den Katalysatoren bereitzustellen. Die Aufgaben von Fraunhofer UMSICHT umfassten die Testung von Katalysatoren des Projektpartners Evonik in Testanlagen mit unterschiedlichen Maßstäben sowie die Entwicklung von Downstream-Prozessen für die Weiterverarbeitung der erhaltenen kurzkettigen Alkohole durch Kondensation zu Produktgemischen, die als Kraftstoffe genutzt werden können.

I.2 Ablauf des Vorhabens

Die von Fraunhofer UMSICHT zu bearbeitenden Aufgaben waren in den Arbeitspaketen 2 (Katalysatoroptimierung/Scale-up), 5 (Testung in Pilotanlagen), 7 (Downstream-Prozessentwicklung) und 9 (Demonstration) definiert. Die ursprüngliche Planung der Arbeitspakete wurde im Projektverlauf an die Erfordernisse der iterativen Katalysatorentwicklung und -testung angepasst. Der Fokus in den Arbeitspaketen 2 und 5 lag auf der Katalysatortestung, die im Projektverlauf an bis zu drei Testanlagen stattfanden. Im Arbeitspaket 7 wurden Produktgemische erhalten, die dem Partner RWTH zur Bewertung und Testung als Kraftstoffe zur Verfügung gestellt wurden. Die Inhalte des Arbeitspakets 9, das die technische Demonstration der entwickelten Katalysatoren in der Methanol-Demonstrations-Anlage des Carbon2Chem®-Teilvorhabens L2 zum Gegenstand hatte, wurden im Projektverlauf nicht weiterverfolgt. Im Rahmen einer kostenneutralen Mittelumwidmung wurde stattdessen die Katalysatortestung intensiviert.

I.3 Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

I.3.1 Arbeitspaket 2: Katalysatoroptimierung/Scale-up

Im Rahmen der iterativen Katalysatorentwicklung konnten die Tests in AP2 zeigen, dass die Katalysatoren der vierten Generation die geforderte Produktselektivität von >55 % für die Zielprodukte C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine erreichten. Gleichzeitig zeigten die Katalysatoren der vierten Generation, dass sie unter den gewählten Reaktionsbedingungen in der eingesetzten Versuchsanlage stabil betrieben werden können.

I.3.2 Arbeitspaket 5: Testung in Pilotanlagen

Die Testung im Pilotmaßstab hat gezeigt, dass das Wärmemanagement der eingesetzten Versuchsanlage ein wichtiger Faktor ist, um die Katalysatoren im größeren Maßstab stabil betreiben zu können. Die Nutzung einer Versuchsanlage mit einem aktiven Wärmemanagement (Beheizung mit Thermalöl) verhinderte das thermische Durchgehen der Reaktion und damit einen zu starken Temperaturanstieg im Katalysatorbett. Die in AP 2 identifizierten Reaktionsbedingungen und Anfahrweisen für die Katalysatoren lassen sich prinzipiell durch ein aktives Wärmemanagement auf eine größere Versuchsanlage übertragen.

I.3.3 Arbeitspaket 7: Alkoholkondensation

Im Rahmen des AP7 konnte gezeigt werden, dass durch die Kombination von Ethanol und anderen höheren Alkoholen mit Methanol neue Produkte und Produktgemische aus der Alkoholkondensation gewonnen werden können. Diese Alkoholgemische können direkt als Kraftstoff eingesetzt werden oder aber mit Zeolithen zu Aromaten und Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Weiterhin wurden vielversprechende Ergebnisse zur Reaktion des Alkoholgemisches an Zeolithen erzielt. Es zeigt sich, dass auf diesem Weg sowohl gasförmige Produkte wie Alkane und Olefine, aber auch flüssige Kohlenwasserstoffe und Aromaten synthetisiert werden können.

I.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des AP 7 wurde mit dem Carbon2Chem®-Teilvorhabens L2 kooperiert, um Erkenntnisse über die Qualität des Methanols aus Hüttengase zu erhalten. Basierend auf den Erkenntnissen wurden die Versuche zur Alkoholkondensation und dem Upgrading mit Zeolithen angepasst. Innerhalb des Carbon2Chem®-Teilvorhabens L4 gab es über die Projektlaufzeit einen kontinuierlichen Austausch mit dem Projektpartner Evonik hinsichtlich der Katalysatortests in den APs 2 und 5. Ebenfalls wurden die Erkenntnisse aus den APs 2 und 5 mit den Projektpartner RUB und tkIS diskutiert. Kraftstoffgemische, die im AP 7 hergestellt wurden, wurden der RWTH für Tests zur Verfügung gestellt.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis (Teil II, eingehende Darstellung)

Verbundvorhaben Carbon2Chem®-2 L4: C2+Alkohole, C2+Olefine, synthetische Kraftstoffkomponenten

Für:
PTJ Forschungszentrum Jülich GmbH
Nachhaltige Entwicklung und Innovation
Energie- und Wasserstoff-Forschung | Erneuerbare Energien, Industrieprozesse (EWF 3)
Herrn Dr. Philipp Knörzer
52425 Jülich

Vorgelegt von:

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-
und Energietechnik UMSICHT
Prof. Dr.-Ing. Christian Doetsch, Prof. Dr.-Ing. Manfred Renner
Osterfelder Str. 3
46047 Oberhausen

Projektteam:

Dr. rer. nat. Andreas Apfelbacher
Johannes Dahlhues
Dr.-Ing. Heiko Lohmann (Projektleitung)
Jael Pech
Martin Peters

Laufzeit: 01.06.2020–31.05.2024

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Förderkennzeichen 03EW0008E gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Oberhausen, 30.11.2024

Fraunhofer UMSICHT

Inhaltsverzeichnis

I	**Ausführliche Darstellung der durchgeführten Arbeiten**	**2**
I.1	Aufgabenstellung	2
I.2	Darstellung der erzielten Ergebnisse	2
I.2.1	Arbeitspaket 2: Katalysatoroptimierung/Scale-up	2
I.2.2	Arbeitspaket 5: Testung in Pilotanlagen	14
I.2.3	Arbeitspaket 7: Alkoholkondensation	25
II	**Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**	**34**
III	**Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**	**34**
IV	**Des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**	**35**
V	**Veröffentlichungen**	**35**

I Ausführliche Darstellung der durchgeführten Arbeiten

I.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Verbundprojekts »Carbon2Chem®-2 L4: C2+Alkohole, C2+Olefine, synthetische Kraftstoffkomponenten« war die Entwicklung eines katalytischen Gesamtprozesses zur Nutzung von zu Synthesegas aufbereitetem Kuppelgas aus einem Stahlwerk zur anschließenden, direkten Umsetzung zu kurzkettigen Alkoholen, Olefinen und/oder synthetischen Kraftstoffen. Die Verwendung der Alkohole und Olefine als Treibstoffe sowie als Ausgangspunkt für andere Chemiebausteine reduziert den Primärrohstoffverbrauch, indem konventionelle Rohstoffquellen wie Erdgas ersetzt werden und durch die Fixierung von Kohlenstoff in den verwertbaren Produkten der spezifische CO_2 Ausstoß des Stahlwerks reduziert wird.

Die Aufgaben von Fraunhofer UMSICHT umfassten im Wesentlichen die Testung von heterogenen Katalysatoren des Projektpartners Evonik in Testanlagen mit unterschiedlichen Maßstäben sowie die Entwicklung von Downstream-Prozessen zu Weiterverarbeitung der erhaltenen kurzkettigen Alkohole durch Kondensation zu Produktgemischen, die als Kraftstoffe genutzt werden können.

Die getesteten Katalysatoren des Projektpartners Evonik sind Gegenstand von Schutzrechtsanmeldungen. Deshalb werden in der nachfolgenden Ergebnisdarstellung keine Details zur Zusammensetzung oder Herstellungsweise dieser Katalysatoren aufgeführt. Insgesamt hat der Projektpartner Evonik vier aufeinander aufbauende Katalysatorgenerationen entwickelt. Alle vier Katalysatorgenerationen wurden am Fraunhofer UMSICHT getestet.

I.2 Darstellung der erzielten Ergebnisse

I.2.1 Arbeitspaket 2: Katalysatoroptimierung/Scale-up

I.2.1.1 Eingesetzte Versuchsanlage

Für die Untersuchungen im Arbeitspaket wurde ein Parallelreaktorsystem eingesetzt. Es ist darauf ausgelegt, acht Katalysatoren parallel zu testen und stellt eine Zwischenstufe zwischen klassischer Einzeluntersuchung und High-Throughput Screening dar. Es können jeweils bis zu 400 mg Katalysator eingesetzt werden.

Abbildung 1:
Parallelreaktorsystem mit online-Gaschromatographie

Für Parameteruntersuchungen lassen sich Temperatur, Druck, Gaszusammensetzungen und Gasvolumenströme variieren. Separat ansteuerbare Massenflussregler ermöglichen variable Verweilzeitbedingungen für jeden einzelnen Reaktor. Die verwendete Analytik ermöglicht die Trennung und Quantifizierung der entstehenden Produktgemische. So werden neben den Alkoholen, Olefinen auch Alkane, Aldehyde und weitere Komponenten erfasst.

Tabelle 1: Technische Daten Parallelreaktorsystem

Technische Daten	
Max. Betriebstemperatur [°C]	400
Max. Betriebsdruck [bar]	70
Flussbereich [Nml/min]	10–50
Gasversorgung	CO, H_2, N_2
Analytik	online-Gaschromatographie (FID/ TCD/MS)
Reaktoren (elektrisch beheizt)	
Innendurchmesser [mm]	4
Katalysatormenge [mg]	200–400
Partikelfraktion [µm]	250

I.2.1.2 Interne Verdünnung der Katalysatoren

Die heterogen katalysierte Umwandlung von Synthesegas in C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine ist eine stark exotherme Reaktion. Deshalb müssen Maßnahmen ergriffen werden, um die

in den Katalysatorpartikel entstehende Wärme abzuführen und eine thermische Desaktivierung zu vermeiden.

Deshalb wurden im Rahmen von Arbeitspaket 2.1 die Katalysatoren CPC 9/3195–3200 getestet, in deren Katalysatorpartikel verschiedene Verdünnungsmaterialien (silica- und kohlenstoffbasierte Materialien) integriert waren. Zum Vergleich wurde das unverdünnte Muster CPC 9/3182 untersucht. Das Muster CPC 1710 mit bekannten Eigenschaften (Umsatz, Selektivitäten) wurde als Referenz verwendet, um die Funktionsfähigkeit der Testanlage nachzuweisen. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die in der Versuchsreihe 1 getesteten Katalysatoren.

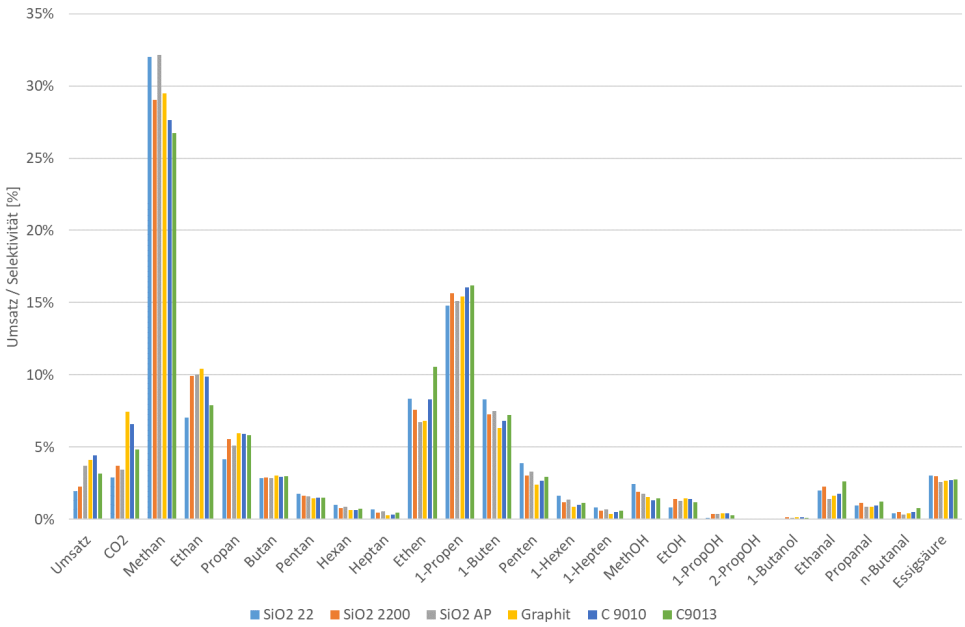
Tabelle 2: Versuchsreihe 1 mit Katalysatoren, die Verdünnungsmaterialien enthalten

Reaktor	Probe	Katalysatormenge	Verdünnungsmaterial (integriert im Katalysator)	Verdünnung Reaktorbett
1	CPC 9/3195	200 mg	SiO2 22	150 mg
2	CPC 9/3196		SiO2 2200	
3	CPC 9/3197		SiO2 AP	
4	CPC 9/3198		Graphit	
5	CPC 9/3199		C 9010	
6	CPC 9/3200		C 9013	
7	CPC 9/3182	100 mg	-	200 mg
8	CPC 1710	200 mg	-	unverdünnt

Die mit den Katalysatorproben CPC 9/3195-3200 erzielten Umsätze und Produktselektivitäten nach einer Versuchszeit von 180 h sind in **Abbildung 2** dargestellt. Im Vergleich zum unverdünnten Katalysator CPC 9/3182 zeigten die Katalysatorproben CPC 9/3195-3200 keine signifikante Änderung der Produktverteilung.

Alle Katalysatorproben bilden neben den Alkoholen (Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol) auch Aldehyde und Essigsäure als weitere sauerstoffhaltige organische Verbindungen. Im Vergleich zu 1-Propanol und 1-Butanol sind die Selektivitäten für Methanol und Ethanol deutlich größer. Betrachtet man die Produktfraktion der C_2+-Olefine, ist zu erkennen, dass die höchsten Selektivitäten für die C_2-C_4-Olefine erzielt werden, wobei die höchste Selektivität aller Olefine für 1-Propen ermittelt wurde.

Abbildung 2:
Umsatz und Selektivitäten der Katalysatorproben CPC 9/3195–3200
Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Volumenstrom pro Reaktor: 40 Nml/min; Temperatur: 280 °C; Druck: 60 bar; Time on stream: 180 h



Auf Basis dieser Versuchsreihe wurden im Anschluss die Verdünnungsmaterialien SiO_2 2200 und C 9013 aufgrund ihrer besseren Verarbeitbarkeit bei der Partikelformgebung für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Zudem wurde die Katalysatorherstellung angepasst, um die Selektivität zu Produkten wie Carbonsäuren und Aldehyden zu reduzieren und für die Zielprodukte zu steigern.

Deshalb wurden im Rahmen der Katalysatorpräparation die ausgewählten Verdünnungsmaterialien in den Katalysator CPC 9/3201 integriert. Diese so entstandenen Muster haben die Bezeichnung CPC 9/3202 und CPC 9/3203. Hinsichtlich Aktivkomponentenzusammensetzung und Herstellungsweise unterscheidet sich CPC 9/3201 (Generation 2) vom Muster CPC 9/3182 (Generation 1).

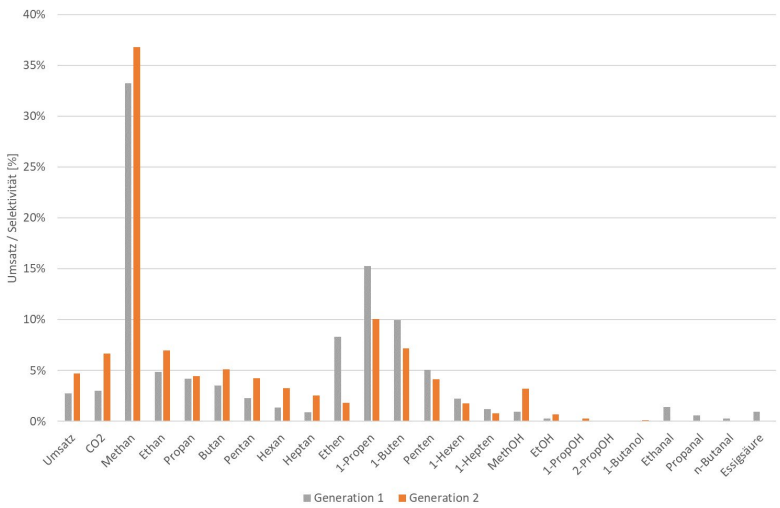
Tabelle 3 zeigt die durchgeführten Versuche in der Testreihe 2; der Katalysator CPC 1710 wurde wiederum als Referenzkatalysator verwendet.

Tabelle 3: Versuchsreihe 2 mit Katalysatoren, die Verdünnungsmaterialien enthalten

Reaktor	Probe	Katalysatormenge	Verdünnungsmaterial (integriert im Katalysator)	Verdünnung Reaktorbett
1	CPC 9/3201	200 mg	unverdünnt	150 mg
2	CPC 9/3201		unverdünnt	
3	CPC 9/3202		SiO_2 2200	
4	CPC 9/3202		SiO_2 2200	
5	CPC 9/3203		C 9013	
6	CPC 9/3203		C 9013	
7	CPC 1710	100 mg	-	unverdünnt
8	CPC 1710	200 mg	-	

In **Abbildung 3** werden exemplarisch die Ergebnisse der Katalysatorproben CPC 9/3196 (Generation 1) und CPC 9/3203 (Generation 2) nach 80 h Versuchsdauer miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, dass der Generation-2-Katalysator CPC 9/3203 durch eine Weiterentwicklung seiner Zusammensetzung weder Aldehyde noch Essigsäure produziert.

Abbildung 3: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten der Katalysatorproben CPC 9/3196 (Generation 1) und CPC 9/3203 (Generation 2). Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Volumenstrom pro Reaktor: 40 Nml/min; Temperatur: 280 °C; Druck: 60 bar; Time on stream: 80 h

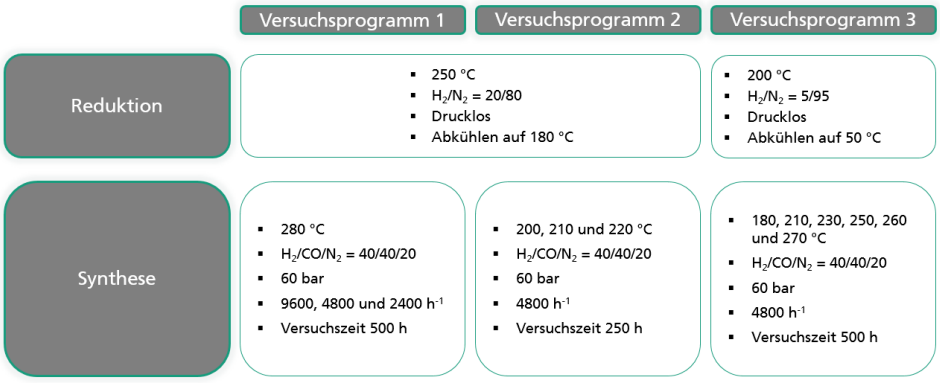


Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zwei Materialien für die interne Verdünnung der Katalysatorpartikel identifiziert wurden und durch die gleichzeitige Weiterentwicklung der Katalysatorzusammensetzung (von Katalysatorgeneration 1 zu Katalysatorgeneration 2) die Bildung unerwünschter Produkte wie Aldehyde und Essigsäure minimiert werden konnte.

I.2.1.3 Variation von Prozessparameter

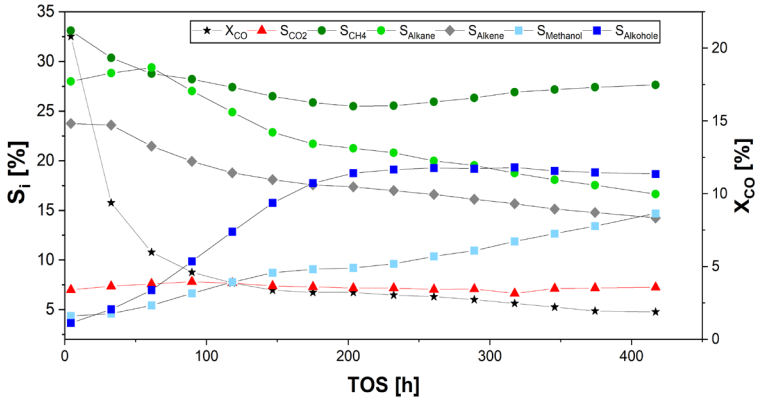
Neben der Katalysatorzusammensetzung haben die Prozessparameter Temperatur, Druck und Verweilzeit einen großen Einfluss auf die Kennzahlen und Stabilität eines Katalysators. Ebenso beeinflusst die Anfahrweise (bspw. die vorherige Reduktion mit Wasserstoff) die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren. Deshalb wurden drei Versuchsprogramme mit Katalysatoren der zweiten Generation (CPC 9/3201–3203) im Parallelreaktorsystem durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Anfahrweisen (Reduktion mit Wasserstoff) und der Prozessparameter während der Synthese der chemischen Wertprodukte auf die Kennzahlen der Katalysatoren untersucht (vergl. **Abbildung 4**).

Abbildung 4: Versuchsprogramme 1–3 zur Testung der Evonik-Katalysatoren der zweiten Generation im Parallelreaktorsystem



Das Versuchsprogramm 1 beinhaltet für Reduktion und Testung Werte für die Prozessparameter, die auch für die Testung der Katalysatoren für die ersten Generation verwendet wurden. Versuchsprogramm 1 umfasste auch eine Variation der Raumgeschwindigkeit. Nachfolgend werden die Ergebnisse des Katalysators CPC 9/3201 im Versuchsprogramm 1 bei einer GHSV von 9600 h^{-1} dargestellt (siehe **Abbildung 5**). Die Gesamtversuchsdauer war > 400 h.

Abbildung 5:
Versuchsprogramm 1: Ergebnisse des Katalysators CPC 9/3201.Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 280 °C; Druck: 60 bar; GHSV: 9600 h^{-1}.



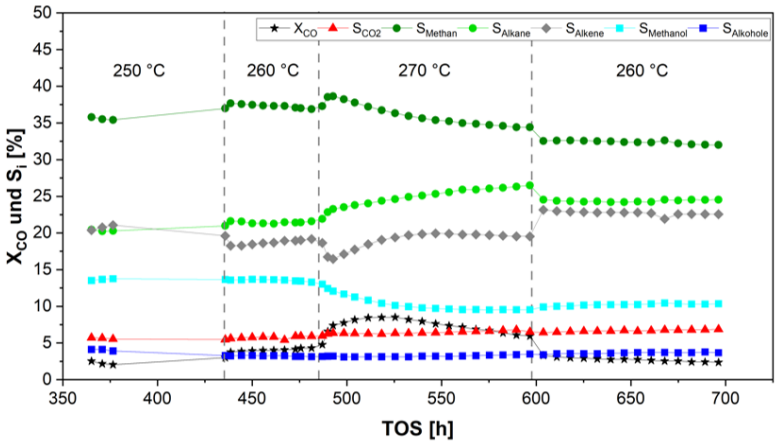
Unter den gewählten Testbedingungen war ein Umsatzrückgang in Abhängigkeit der Versuchsdauer zu beobachten. Es zeigte sich zudem, dass sich die Selektivitäten für die Zielprodukte Alkohole und Olefine mit zunehmender Versuchszeit weiter verändern. Die Selektivitäten für Methanol und C_{2+}-Alkohole stiegen weiter an, während die Selektivitäten für C_{2+}-Olefinen zurückgingen.

Anschließend wurden in den Versuchsprogrammen 2 und 3 der Einfluss der Testtemperatur auf Umsatz und Selektivitäten untersucht, um Hinweise auf eine mögliche thermische Desaktivierung zu erhalten. Exemplarisch werden die Ergebnisse des Versuchsprogramm 3 wieder anhand des Katalysators CPC 9/3201 näher erläutert (siehe auch **Abbildung 6**).

Im Rahmen des Versuchsprogramms 3 wurde zunächst die Reduktion des Katalysators, im Vergleich zur Reduktion in den Versuchsprogrammen 1 und 2, unter milderen Bedingungen (geringerer Wasserstoffanteil, geringere Temperatur) durchgeführt. Der Katalysator wurde nach der Reduzierung zunächst auf 50 °C abgekühlt. Anschließend wurde die Testtemperatur stufenweise auf sechs Zieltemperaturen zwischen 180 °C und 270 °C erhöht.

Der CPC 9/3201 Katalysator zeigte unterhalb einer Temperatur von 250 °C geringe Umsätze. Oberhalb von 250 °C stieg der Umsatz zwischen 260 und 270 °C kurzzeitig auf > 5 % an. Der anschließende Umsatzrückgang bei 270 °C lässt darauf schließen, dass in diesem Temperaturbereich der Katalysator thermisch desaktiviert. Das erneute Anfahren von 260 °C führt weder zu einer Steigerung des CO-Umsatzes noch zu einer deutlichen Steigerung der Selektivitäten der Zielprodukte.

Abbildung 6:
Versuchsprogramm 3: Ergebnisse des Katalysators CPC 9/3201. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 180–270 °C; Druck: 60 bar; GHSV: 4800 h^{-1}



Auf Basis der Versuchsergebnisse der Versuchsprogramme 1–3 und Erkenntnissen seitens Evonik wurde die Prozessparameter für die Tests der Katalysatoren der dritten Generation angepasst (CPC 9/3242–3251). Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgte nun ohne Reduktion mit Wasserstoff; die Katalysatoren wurden direkt mit Synthesegas ($H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%) beaufschlagt.

Die Reaktoren wurden zunächst mit einer Temperaturrampe von 2K/h bei 30 bar auf 180 °C aufgeheizt. Anschließend erfolgte bei 50 bar das Aufheizen auf die Zieltemperatur von 220 °C. Die Testergebnisse der Katalysatoren sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Durch die angepassten Versuchsbedingungen und die Weiterentwicklung der Katalysatoren der dritten Generation konnten die CO-Umsätze signifikant gesteigert werden. In Abhängigkeit des Katalysatormusters (und dessen Herstellungsbedingungen) konnte die unerwünschte Bildung von Methan und CO_2 deutlich reduziert und die Selektivitäten für die Zielprodukte Alkohole und Olefine gesteigert werden.

Tabelle 4: Ergebnisse von Katalysatoren der dritten Generation (CPC 9/3242–51). Temperatur: 220 °C; Druck: 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1}. *Test bei 250 °C.

Katalysator	CO-Umsatz [%]	Selektivität [%] Methan	Selektivität [%] C_2–C_7 Alkane	Selektivität [%] CO_2	Selektivität [%] C_2–C_4 Alkohole	Selektivität [%] C_2–C_7 Olefine	Selektivität [%] C_2–C4 Aldehyde
CPC 9/3242	8,86	24,2	28,4	2,49	2,66	37,6	2,92
CPC 9/3243	10,55	21,8	26,73	1,3	8,6	31,9	6,86
CPC 9/3244	13,25	10,9	37,91	0,9	3,0	40,8	5,23
CPC 9/3245	8,0	26,0	26,9	2,2	3,2	35,6	4,05
CPC 9/3248*	13,0	22,7	29,7	3,3	4,6	33,8	4,85
CPC 9/3249*	9,4	17,4	34,34	2,8	4,4	35,2	4,90
CPC 9/3250*	8,5	21,1	29,9	2,7	2,6	39,1	3,99
CPC 9/3251*	9,6	16,9	36,1	3,94	9,3	28,9	4,03

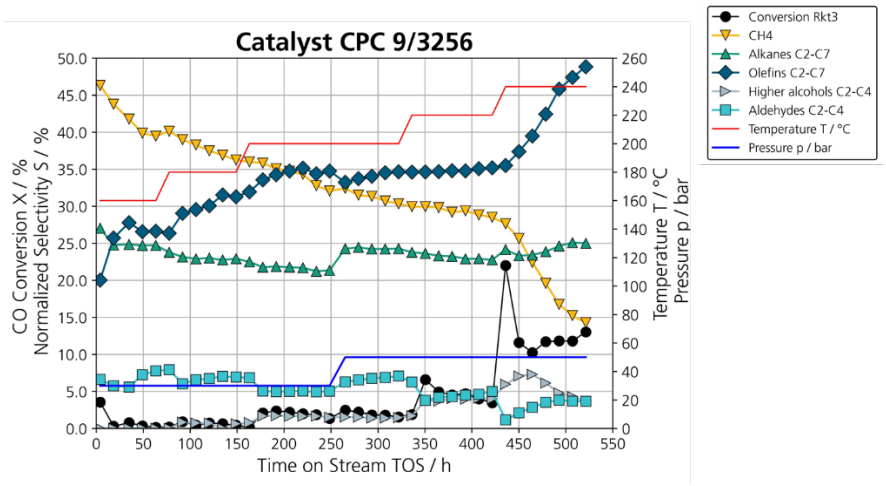
Das Muster CPC 9/3244 zeigte die beste Performance der getesteten Katalysatorvarianten. Es wies den höchsten CO-Umsatz mit 13,25 % auf, während die Selektivität zu Methan mit 10,9 % und zu CO_2 mit 0,9 % niedrig blieb. Besonders bemerkenswert war die hohe Selektivität für C_{2+}-Olefine von fast 41 %.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Muster CPC 9/3244 im nächsten Schritt näher untersucht und bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C der Einfluss des Drucks bei 30 bar bzw. 50 bar betrachtet. Es zeigte sich, dass der Umsatz mit steigendem Druck zunimmt. Gleichzeitig wurde die Bildung von CO_2 und Methan reduziert. Die Druckerhöhung verbesserte zudem die Bildung der Olefine. Auf Basis des Musters CPC 9/3244 wurde die Katalysatorentwicklung im Projekt fortgeführt.

I.2.1.4 Katalysatoroptimierung (Katalysatoren der vierten Generation)

Ziel der weiteren Katalysatorentwicklung war die Steigerung der Produktselektivität für die Zielprodukte C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine. Die Weiterentwicklung des Musters CPC 9/3244 mündete zunächst in das Musters CPC 9/3256. Für dieses Muster wurde zudem die Testdurchführung angepasst. Die Temperatur wurde schrittweise von 160 °C auf die Zieltemperatur von 240 °C angehoben. Bei einer Temperatur von 200 °C wurde der Druck von 30 bar auf 50 bar erhöht. Die Entwicklung des CO-Umsatzes und der Produktverteilung ist in **Abbildung 7** dargestellt.

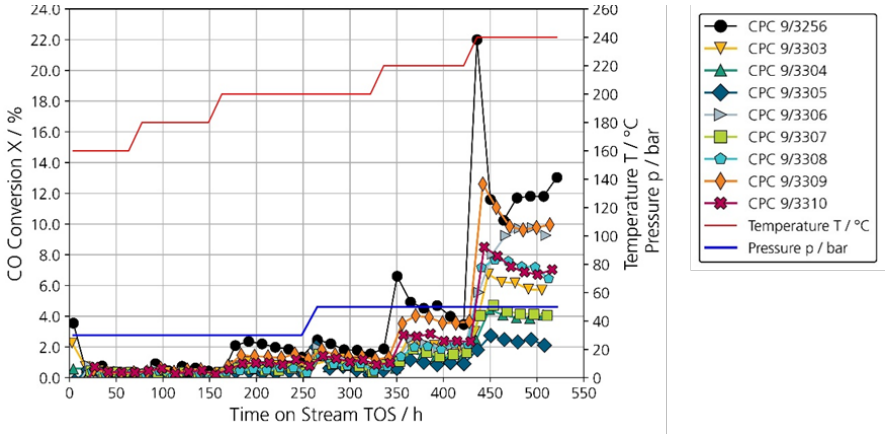
Abbildung 7:
Ergebnisse des Katalysators CPC 9/3256. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 30 und 50 bar; GHSV: 9600 h^{-1}; time on stream: 521 h



Es ist zu erkennen, dass der CO-Umsatz ab einer Temperatur von 240 °C deutlich anstieg und nach 521 h 13,0 % erreichte. Die Gesamtselektivität für die Zielprodukte (C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine) konnte für das Muster CPC 9/3256 auf 52,6 % gesteigert werden. Im Vergleich betrug für das Muster CPC 9/3244 die Gesamtselektivität (C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine) 44,3 %. Zudem kann beobachtet werden, dass die Selektivität für die Olefine am Versuchsende noch keinen stationären Wert erreicht hatte und bei längeren Versuchszeiten vermutlich noch weiter angestiegen wäre.

Auf Basis des Musters CPC 9/3256 wurden in der Katalysatorreihe CPC 9/3303–3310 weitere Anpassungen der Katalysatorzusammensetzung durchgeführt, um die Gesamtselektivität für die Zielprodukte weiter zu steigern. **Abbildung 8** zeigt die zeitliche Entwicklung des CO-Umsatzes der CPC 9/3303–3310 im Vergleich zum Katalysator CPC 9/3256. Auch bei den Katalysatoren CPC 9/3303–3310 konnte durch das Anheben der Reaktionstemperatur auf 240 °C ein Anstieg des CO-Umsatzes erzielt werden. Insbesondere die Muster CPC 9/3306 und CPC 9/3309 zeigten einen signifikanten CO-Umsatz von ca. 10 %. Alle Katalysatoren zeigten bei 240 °C einen stabilen CO-Umsatz.

Abbildung 8: CO-Umsatz für CPC 9/3256 und CPC 9/3303–3310. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 30 und 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1} bzw. 9600 h^{-1} (für CPC 9/3256), time on stream: >500 h



Nachfolgend ist die zeitliche Entwicklung der Selektivitäten für die Zielprodukte (C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine) dargestellt. In **Abbildung 9** ist zu erkennen, dass die Muster CPC 9/3303–3310 im Vergleich zu Muster CPC 9/3256 eine höhere Selektivität für C_2–C_4 Alkohole aufweisen. Am Ende der Versuchszeit wurde noch kein stationärer Zustand erreicht, so dass mit einem weiteren Anstieg der Alkoholbildung bei längerer Versuchszeit zu rechnen ist. Die Muster CPC 9/3306 und CPC 9/3308 zeigten die höchste Selektivität für C_2–C_4 Alkohole mit 19,2 % bzw. 17,05 %. Die Selektivitäten für Methanol (in **Abbildung 9** nicht dargestellt) der Muster CPC 9/3303–3310 lagen zwischen 3,22 % und 5,39 %.

Abbildung 9: Selektivitäten der C_2–C_4 Alkohole für CPC 9/3256 und CPC 9/3303–3310. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 30 und 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1} bzw. 9600 h^{-1} (für CPC 9/3256), time on stream: >500 h

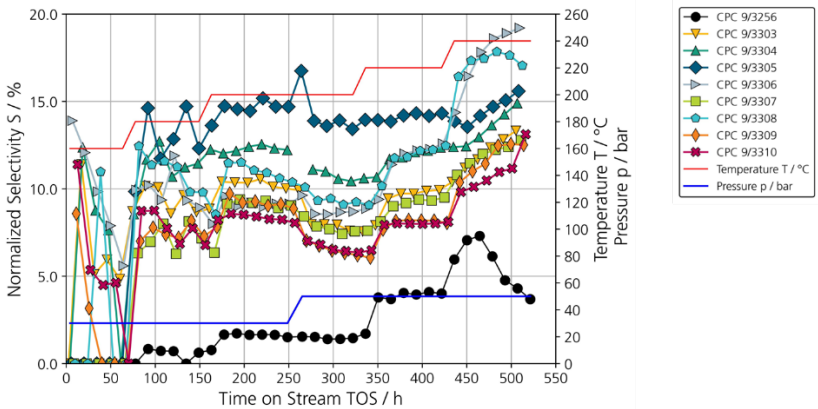


Abbildung 10 zeigt die Selektivitäten für C_2–C_7 Olefine der Katalysatoren CPC 9/3256 und CPC 9/3303–3310. Die Selektivitäten für C_2–C_7 Olefine der Muster CPC 9/3303–3310 zeigten bereits ab einem frühen Versuchszeitpunkt stabile Werte, die zum Versuchende zwischen ca. 30 % und 38 % lagen. Die höchsten Selektivitäten für Olefine aus der Reihe CPC 9/3303–3310 zeigten die Muster CPC 9/3306 und CPC 9/3308.

Abbildung 10:
Selektivitäten der C_2–C_7 Olefine für CPC 9/3256 und CPC 9/3303–3310. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 30 und 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1} bzw. 9600 h^{-1} (für CPC 9/3256), time on stream: >500 h

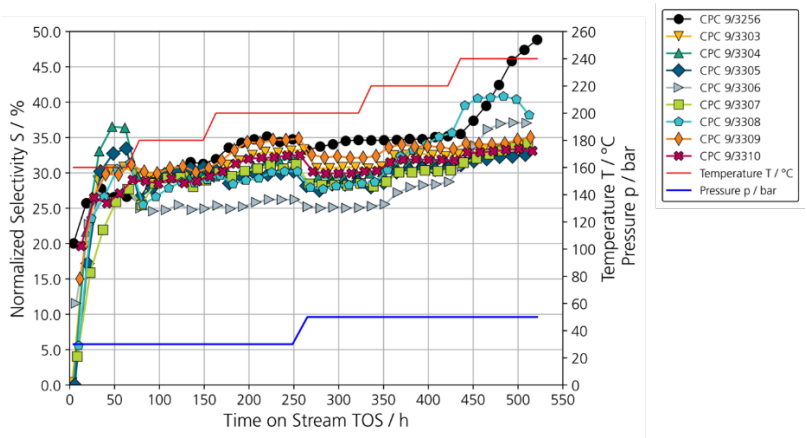
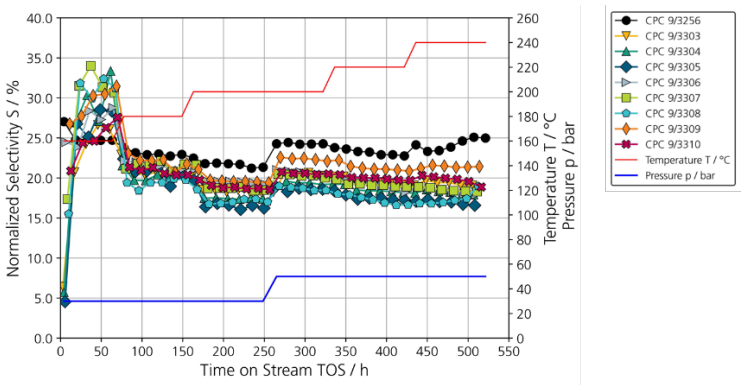


Abbildung 11 fasst die Selektivitäten für C_2–C_7 Alkane der Katalysatoren CPC 9/3256 und CPC 9/3303–3310 zusammen. Für die Katalysatoren CPC 9/3303–3310 liegen die Selektivitäten zwischen 16,6 % und 21,4 %. Anhand der Entwicklung der Selektivitätswerte während der betrachteten Versuchsdauer ist zu erwarten, dass bei längeren Versuchszeiten die Selektivtäten die Bildung der C_2–C_7 Alkane weiter abnehmen würde.

Abbildung 11:
Selektivitäten der C_2–C_7 Alkane für CPC 9/3256 und CPC 9/3303–3310. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 30 und 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1} bzw. 9600 h^{-1} (für CPC 9/3256), time on stream: >500 h



Fazit Arbeitspaket 2: In Tabelle 5 sind die erzielten Versuchsergebnisse für die Katalysatoren der vierten Generation am Ende der Versuchszeit aufgeführt. Im Vergleich zum Muster CPC 9/3256 konnten die Selektivitäten der Muster CPC 9/3303–3310 für die C_2–C_4 Alkohole deutlich gesteigert werden, während die Selektivitäten für die C_2–C_7 Olefine auf einem hohen Niveau gehalten werden konnten. Die Summe der Selektivitäten der Muster CPC 9/3306 und CPC 9/3308 für die Zielprodukte (C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine) betragen 56,25 % bzw. 55,23 %. Hierdurch wurde das im Projektantrag definierte Kriterium für die

Produktselektivität (>55 % für die Zielprodukte) erfüllt. Gleichzeitig zeigten die Katalysatoren der vierten Generation, dass sie unter den gewählten Reaktionsbedingungen in der eingesetzten Versuchsanlage stabil betrieben werden können.

Tabelle 5: Übersicht der Versuchsergebnisse der Katalysatoren der vierten Generation CPC 9/3303–3310 und CPC 9/3256, time on stream >500 h

Katalysator	Time on stream [h]	CO-Umsatz [%]	Selektivität [%] Methan	Selektivität [%] C_2–C_7 Alkane	Selektivität [%] CO_2	Selektivität [%] Methanol	Selektivität [%] C_2–C_4 Alkohole	Selektivität [%] C_2–C_7 Olefine	Selektivität [%] C_2–C_4 Aldehyde	∑ Selektivität C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine
CPC 9/3256	521,4	13,3	14,3	25,0	3,76	0,7	3,7	48,9	3,6	52,6
CPC 9/3303	505,3	5,7	21,83	19,08	2,76	4,24	13,32	34,11	3,46	47,42
CPC 9/3304	506,8	4,1	22,14	17,91	3,68	4,45	14,90	33,44	2,37	48,34
CPC 9/3305	508,2	2,1	22,03	16,57	4,87	5,39	15,59	32,57	1,88	48,16
CPC 9/3306	509,6	9,3	11,73	17,91	3,42	3,50	19,20	37,04	5,18	56,25
CPC 9/3307	511,1	4,1	22,67	18,30	2,67	3,73	12,78	34,18	4,62	46,97
CPC 9/3308	512,5	6,4	12,48	18,98	3,59	3,22	17,05	38,17	4,39	55,23
CPC 9/3309	513,9	10,0	17,92	21,42	2,0	3,46	12,51	35,04	6,13	47,55
CPC 9/3310	516,3	7,0	21,22	18,87	2,23	3,62	13,12	33,11	6,13	46,24

I.2.2 Arbeitspaket 5: Testung in Pilotanlagen

I.2.2.1 Eingesetzte Versuchsanlagen

Für die Katalysatortestung im größeren Maßstab wurde zunächst ein Einzelrohrreaktor-Testsystem verwendet, das über einen elektrisch beheizten Reaktor verfügt (siehe Tabelle 6). Mit dem Testsystem können bis zu etwa 20 g Katalysator mit einer Partikelgröße zwischen 250 und 3000 µm untersucht werden. Für Parameteruntersuchungen lassen sich Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Gasvolumenströme variieren. Die Variation der Gaszusammensetzung soll dazu genutzt werden, um unterschiedliche H_2/CO/CO_2/N_2-Verhältnisse in aufbereiteten Kuppelgasen abzubilden. Die verwendete Analytik ermöglicht die Trennung und Quantifizierung der entstehenden Produktgemische.

Tabelle 6: Technische Daten Einzelrohrreaktor-Testsystem (elektrisch beheizt)

Technische Daten	
Max. Betriebstemperatur [°C]	350
Max. Betriebsdruck [bar]	70
Flussbereich [Nml/min]	120–1200
Gasversorgung	CO, CO_2, He, H_2, N_2
Analytik	online-Gaschromatographie (FID/TCD)
Reaktor (elektrisch beheizt)	
Innendurchmesser [mm]	22
Katalysatormenge [g]	ca. 20
Partikelfraktion [µm]	250–3000

Im Verlauf des Projekts wurde ein weiteres Einzelrohrreaktor-Testsystem in Betrieb genommen (**Abbildung 12**). Diese Testsystem verfügt über eine Thermalöl-Beheizung des Reaktors, wodurch ein besseres Wärmemanagement des Reaktors möglich ist. Die maximale Reaktortemperatur wird durch den Siedepunkt des Thermalöls bestimmt. Die Anlage besitzt zudem einen Wendelkühler, mit dem bei Betriebsdruck längerkettige Reaktionsprodukte auskondensiert werden können. Es können größere Mengen Katalysator (ca. 20 g) im Reaktor eingesetzt werden und es besteht die Möglichkeit, nicht umgesetztes Synthesegas im Kreis zu fahren (vergl. Tabelle 7).

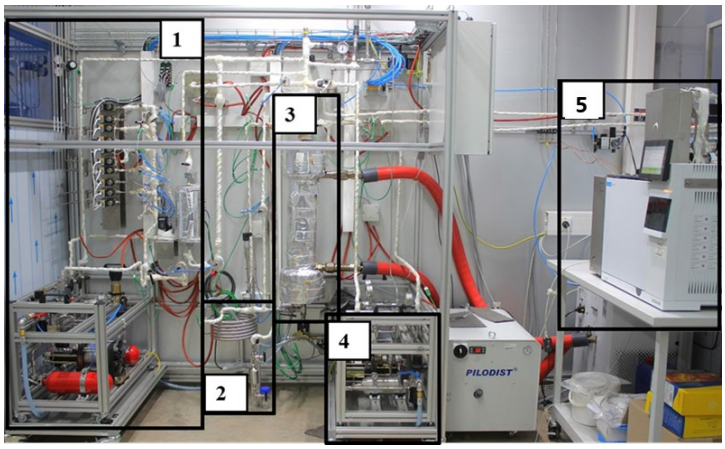


Abbildung 12: Einzelrohrreaktor-Testsytem (mit Thermalöl beheizt): 1) Gasdosierung, Kompressor und Gasmischer, 2) Wendelkühler und Kondensatbehälter, 3) Reaktor mit Heizmantel, 4) Recyclingkompressor, 5) Gaschromatograph

Tabelle 7: Technische Daten Einzelrohrreaktor-Testsystem (mit Thermalöl beheizt)

Technische Daten	
Max. Betriebstemperatur [°C]	280
Max. Betriebsdruck [bar]	70
Flussbereich [Nml/min]	120–1200
Gasversorgung	CO, CO_2, He, H_2, N_2
Analytik	online-Gaschromatographie (FID/TCD)
Reaktor (mit Thermalöl beheizt)	
Innendurchmesser [mm]	22
Katalysatormenge [g]	ca. 20
Partikelfraktion [µm]	250–3000

I.2.2.2 Variation von Prozessparametern im Pilotmaßstab

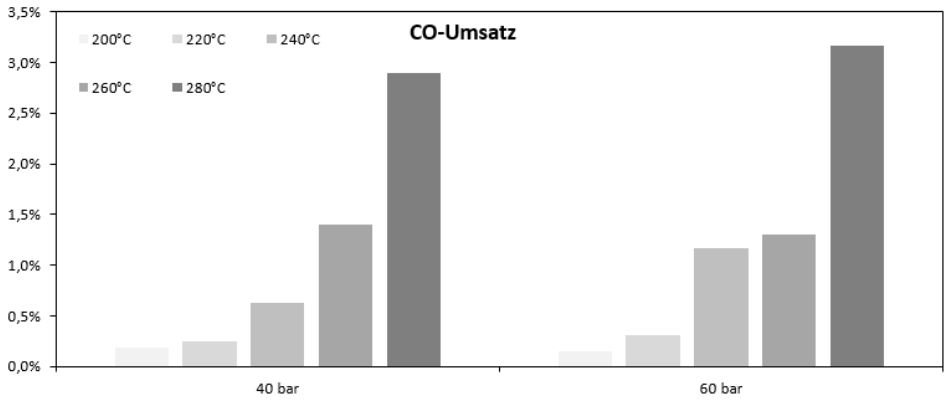
Parallel zu den Untersuchungen in Arbeitspaket 2 wurden mit ausgewählten Katalysatormustern Tests im größeren Maßstab im elektrisch beheizten Einzelrohrreaktor-Testsystem durchgeführt. Zunächst wurden die Prozessparameter variiert, um den Einfluss der Maßstabsvergrößerung auf den heterogen katalysierten Prozess näher zu betrachten. Nachfolgend werden exemplarisch die Ergebnisse einer Temperatur- und Druckvariation mit einem Katalysatormuster der ersten Generation (CPC 9/3185) dargestellt. Die Reaktionsbedingungen der Druck-Temperatur-Variation mit dem Katalysator CPC 9/3185 sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen für Druck-Temperatur-Variation mit Katalysator (CPC 9/3185)

Temperatur [°C]	Druck [bar]	Gesamtvolumen-strom [ml/min]
200	40 und 60	900
220	40 und 60	900
240	40 und 60	900
260	40 und 60	900
280	40 und 60	900

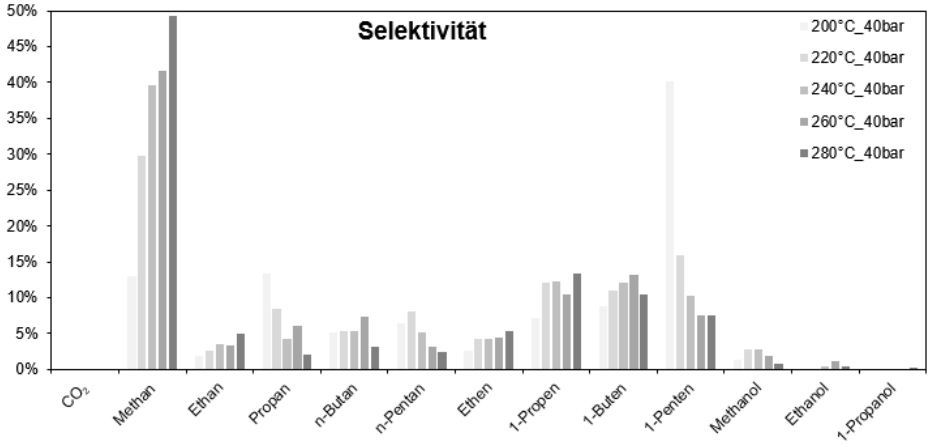
Der CO-Umsatz des Generation-1-Katalysators CPC 9/3185 nahm bei 40 bar bzw. 60 bar mit steigender Temperatur zu (siehe **Abbildung 13**). Der CO-Umsatz steigerte sich jeweils von ca. 0,25% bei 200 °C auf ca. 3% bei 280 °C, d.h. dass bei einer Temperatur von 280 °C beeinflusst eine Druckerhöhung von 40 bar auf 60 bar den CO-Umsatz nicht merklich.

Abbildung 13: CO-Umsatz des Generation-1-Katalysators CPC 9/3185 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur



Der Einfluss der Temperatur auf die Produktselektivität bei einem Druck von 40 bar bzw. 60 bar wird im Folgenden kurz vorgestellt. In **Abbildung 14** ist zu sehen, dass die Produktselektivität von Methan und Ethan bei 40 bar mit steigender Temperatur ansteigt.

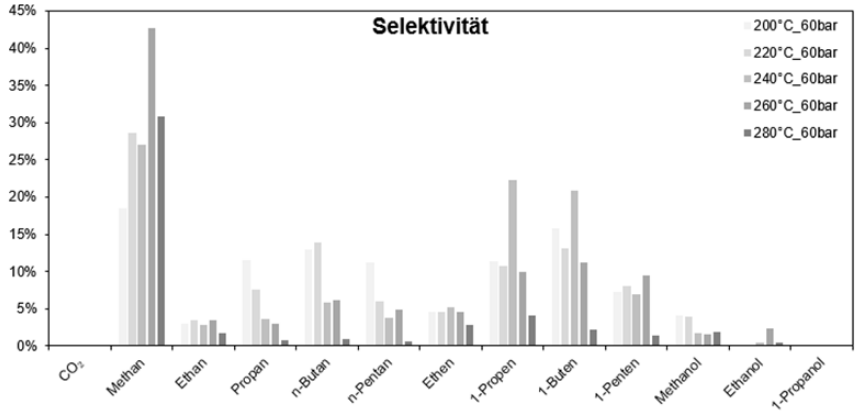
Abbildung 14:
Selektivität des Generation-1-Katalysators CPC 9/3185 in Abhängigkeit von steigender Temperatur bei konstantem Druck von 40 bar



Im Gegensatz dazu nimmt die Selektivität der C_3-C_5-Alkane ab. Die Selektivität der C_2-C_4-Olefine nimmt zu, während die Selektivität von 1-Penten abnimmt. Die Selektivität der C_{2+}-Alkohole nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab.

Auch bei 60 bar nimmt die Selektivität von Methan mit steigender Temperatur zu, während die Selektivität der C_2-C_5-Alkane mit steigender Temperatur abnimmt. Die Selektivität der C_2-C_5-Olefine nimmt mit steigender Temperatur und einem konstanten Druck von 60 bar ab. Die Selektivität der Alkohole Methanol und Ethanol nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Temperatur- und Druckvariation des Generation-1-Katalysators CPC 9/3185 zeigte, dass sich niedrigere Temperaturen auch im Pilotmaßstab positiv auf die Selektivität der C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine auswirken.

Abbildung 15:
Selektivität des Generation-1-Katalysators CPC 9/3185 in Abhängigkeit von steigender Temperatur bei konstantem Druck von 60 bar



I.2.2.3 Untersuchungen mit CO_2-haltigem Synthesegas im Pilotmaßstab

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte der Frage nachgegangen werden, inwiefern sich ein CO_2-Anteil im Synthesegas auf die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren auswirkt. Dies ist wichtig, um abzuklären, welche Konditionierungsschritte ggf. notwendig sind, um die Kuppelgase aus den Stahlwerksprozessen in geeignete Synthesegase umzuwandeln.

Beispielhaft für diese Untersuchungen werden die Ergebnisse für die Muster CPC 9/3238 und CPC 9/3257 vorgestellt, die mit dem elektrisch beheizten Einzelrohrreaktor-Testsystem erzielt wurde.

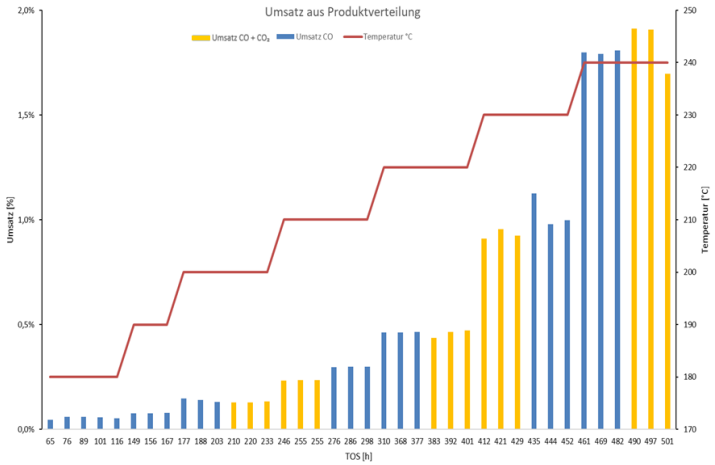
Die Katalysatoren CPC 9/3238 und CPC 9/3257 wurden nach vorheriger Reduktion mit Wasserstoff im Temperaturbereich 180–240 °C (Heizrate: 2 K/h) abwechselnd mit zwei unterschiedlichen Synthesegasmischungen getestet:

- $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%
- $H_2/CO/CO_2/N_2$: 40 Vol.%/32 Vol.%/8 Vol.%/20 Vol.%

Die CO_2-Konzentration von 8 Vol.% wurde anhand von Erfahrungen mit der Synthese von Methanol im Carbon2Chem® Projekt L2 ausgewählt, da die hier zu testenden Katalysatoren auch über eine Methanolfunktionalität verfügen, auf die sich höhere CO_2-Konzentrationen wahrscheinlich negativ auswirken.

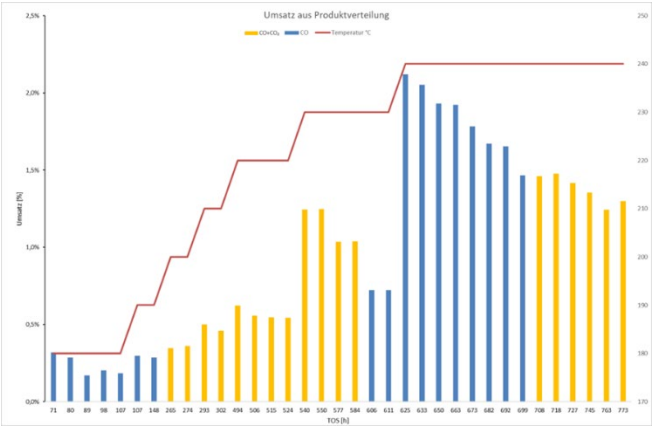
In **Abbildung 16** sind der CO bzw. CO + CO_2 Umsatz des Katalysators CPC 9/3228 dargestellt. Ein Einfluss des CO_2-haltigen Synthesegases auf den Katalysatorumsatz ist nicht zu erkennen. Die Umsatzwerte liegen bei den einzelnen Temperaturstufen unabhängig von der Synthesegaszusammensetzung jeweils auf einem ähnlichen Niveau. Der Umsatz steigt mit steigender Temperatur an und erreicht den höchsten Wert bei 240 °C.

Abbildung 16:
CO bzw. CO + CO_2 Umsatz des Katalysators CPC 9/3238. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.% bzw. $H_2/CO/CO_2/N_2$: 40 Vol.%/32 Vol.%/8 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 180–240 °C; Druck: 60 bar; GHSV: 3600 h^{-1}; time on stream: 501 h



Auch für den Katalysator CPC 9/3257 (**Abbildung 17**) konnte kein eindeutiger Trend hinsichtlich des CO_2-Anteils im Synthesegas festgestellt werden. Ab 240 °C wurde zudem ein Umsatzrückgang beobachtet, der ein Hinweis auf eine thermische Desaktivierung des Katalysators ist. Bei beiden Katalysatoren konnte auch kein eindeutiger Einfluss des CO_2-Anteils auf die Produktverteilung (Selektivität) festgestellt werden.

Abbildung 17:
CO bzw. CO + CO_2 Umsatz des Katalysators CPC 9/3257. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.% bzw. $H_2/CO/CO_2/N_2$: 40 Vol.%/32 Vol.%/8 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 180–240 °C; Druck: 60 bar; GHSV: 3600 h^{-1}; time on stream: 773 h



Auffällig für beide Katalysatoren sind die geringe Umsatzraten von max. 2 %. Das Muster CPC 9/3257 ist in der Zusammensetzung vergleichbar mit dem im Parallelreaktorsystem getesteten Muster CPC 9/3256.

Das Muster CPC 9/3256 wies im Parallelreaktorsystem einen höheren Umsatz (13,3 %) auf als das Muster CPC 9/3257 in dem elektrisch beheizten Einzelrohrreaktor-Testsystem. Der Katalysator CPC 9/3256 zeigte zudem kein Anzeichen von thermischer Desaktivierung.

Diese Beobachtungen weisen auf einen Einfluss der eingesetzten elektrisch beheizten Versuchsanlage auf den katalysierten Prozess hin.

Im Folgenden werden ausgewählte Versuche vorgestellt, die den Einfluss des Wärmemanagements der Versuchsanlage im Pilotmaßstab auf den Katalysator veranschaulichen sollen.

I.2.2.4 Einfluss des Wärmemanagements im Pilotmaßstab

Die thermische Stabilität von Katalysatormuster in der elektrisch beheizten Einzelrohrreaktor-Testsystem wurde in Abhängigkeit von unterschiedlich starken internen Verdünnungsverhältnissen (Inertmaterial zu Katalysator) getestet.

Interne Verdünnung bedeutet, dass das Inertmaterial bereits bei der Katalysatorherstellung hinzugegeben wurde. Nachfolgend werden die Erkenntnisse zu den drei Katalysatormuster CPC 9/3275 (unverdünnt), CPC 9/3288 (50:50) und CPC 9/3289 (80:20) kurz vorgestellt.

Abbildung 18: Temperatur- und druckverlauf des Katalysators CPC 9/3275. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1}; time on stream: 446 h

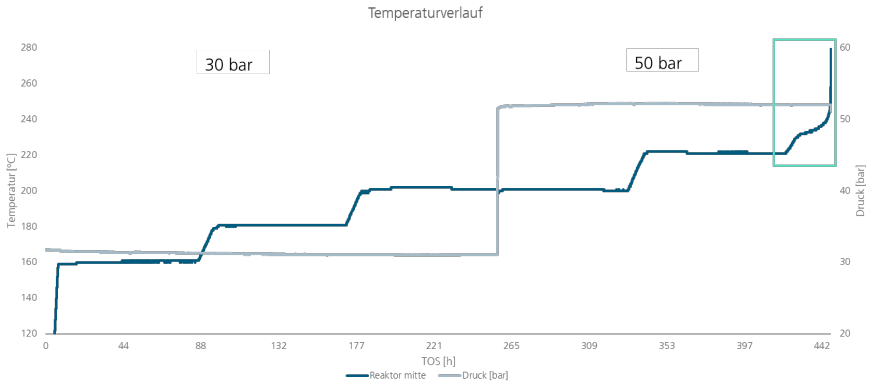


Abbildung 18 zeigt exemplarisch den Temperatur- und Druckverlauf des unverdünnten Katalysators CPC 9/3275. Es ist zu sehen, dass die Zieltemperatur von 240 °C nicht stabilisiert werden konnte. Ab 230 °C steigt die Reaktortemperatur stark an. Dies wird durch thermisches Durchgehen der Reaktion verursacht. Die starke Überhitzung des Katalysatorbetts aufgrund einer sich selbst verstärkenden exothermen Reaktion führte zur thermischen Desaktivierung des Katalysators.

Auch das Muster CPC 9/3288, das im Verhältnis 50:50 intern verdünnt wurde, zeigte ein thermisches Durchgehen der Reaktion und einen damit verbundenen starken Temperaturanstieg ab 240 °C. Erst ein sehr hohes Verdünnungsverhältnis (80:20) beim Muster CPC 9/3289 führte zu einer leichten Verbesserung der thermischen Stabilität. Insgesamt war ein stabiler Betrieb der drei Katalysatormuster in der elektrisch beheizten Versuchsanlage nicht möglich.

Ein Merkmal des Reaktordesigns der bisher genutzten Testanlage wirkte sich dabei auf das thermische Durchgehen der Katalysatoren bei stark exothermer Reaktion aus: Die elektrische Beheizung des Reaktors durch eine Heizmanschette. Durch die Nutzung einer Heizmanschette (die häufig im Bereich der Katalysatortestung zur Reaktorbeheizung verwendet wird) ist eine aktive Wärmeabfuhr nicht möglich, was die Wahrscheinlichkeit eines Durchgehens einer stark exothermen Reaktion erhöht. Durch die Art der Temperaturregelung (ausgelegt auf die Heizmanschette) kam es zu größeren Temperaturdifferenzen entlang der Schüttung, was zu einer lokalen Überhitzung des Katalysators und damit ein thermisches Durchgehen führen kann.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde eine zusätzliche Testanlage für Versuche im Pilotmaßstab in Betrieb genommen und im weiteren Projektverlauf genutzt. Kernstück der Anlage ist ein Doppelrohrreaktor, der mit Thermalöl beheizt wird und dessen Temperaturregelung auf die Reaktorschüttung ausgelegt ist. Hierdurch wurden ein aktives Wärmemanagement und eine gleichmäßige Beheizung der Reaktorschüttung ermöglicht.

I.2.2.5 Versuch im Pilotmaßstab mit angepasstem Wärmemanagement

Nach der Inbetriebnahme des mit Thermalöl beheizten Einzelrohrreaktor-Testsystems wurde ein Katalysator der vierten Generation (CPC 9/3318) im Pilotmaßstab getestet. Der Katalysator CPC 9/3318 ist vergleichbar mit den Muster CPC 9/3306.

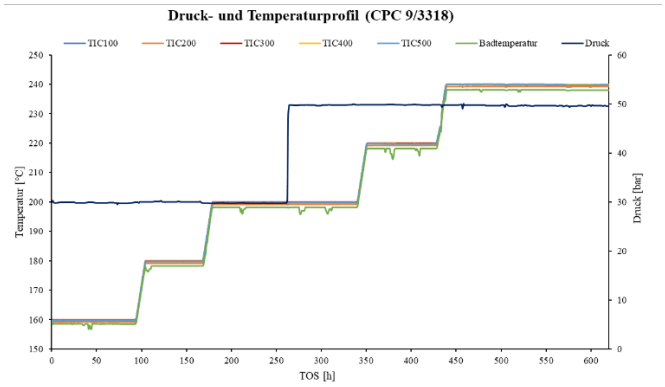


Abbildung 19: Druck- und Temperaturverlauf während des Versuchs mit Katalysator CPC 9/3318. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 30 und 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1}; time on stream: 620 h

In **Abbildung 19** ist der Druck- und Temperaturverlauf während des Versuchs mit dem Katalysator CPC 9/3318 dargestellt. Die Thermoelemente TIC 100–500 sind in Strömungsrichtung des Eduktgases angeordnet. Das TIC 100 befindet sich vor dem Reaktoreintritt, das TIC 500 nach dem Reaktoraustritt. Die Thermoelemente TIC 200–400 sind in der Katalysatorschüttung eingebracht.

Es ist zu erkennen, dass keine Temperaturspitzen und kein thermisches Durchgehen bei der Zieltemperatur des Katalysators von 240 °C zu beobachten sind. Es wurde eine gleichmäßige Beheizung der Katalysatorschüttung erreicht; die max. Temperaturdifferenz zwischen der Badtemperatur des Thermalöls und der Temperatur in der Katalysatorschüttung betrug 5 K.

Abbildung 20: CO-Umsatz des Katalysators CPC 9/3318. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 30 und 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1}; time on stream: 620 h

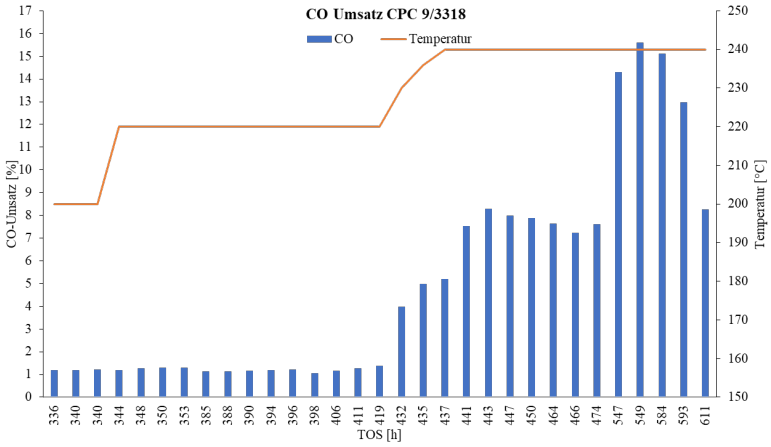


Abbildung 20 zeigt ausschnittsweise den CO-Umsatz des Katalysators CPC 9/3318 ab einer Reaktionstemperatur von 200 °C (TOS: 336 h). Es zeigt sich, dass bei der Zieltemperatur von 240 h in einem Zeitraum von 46 h (TOS: 547–593 h) Umsätze bis max. 15,6 % erreicht werden. Danach ist ein Umsatzrückgang auf 8,2 % zum Ende des Versuchs zu erkennen. Insgesamt liegen die Umsatzdaten bei 240 °C in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei den Katalysatormuster der vierten Generation, die im Parallelreaktorsystem getestet wurden.

Abbildung 21: Produktverteilung des Katalysators CPC 9/3318. Testbedingungen: $H_2/CO/N_2$: 40 Vol.%/40 Vol.%/20 Vol.%; Temperatur: 160–240 °C; Druck: 30 und 50 bar; GHSV: 4800 h^{-1}; time on stream: 620 h

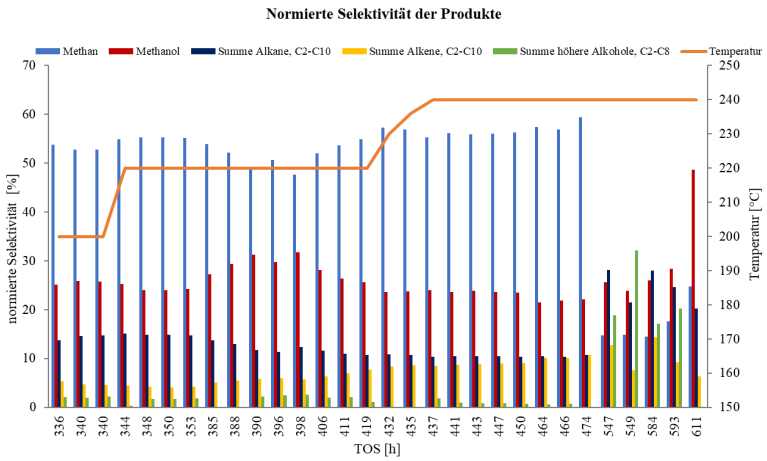


Abbildung 21 zeigt die Produktverteilung des Katalysators CPC 9/3318 ab einer Reaktionstemperatur von 200 °C (TOS: 336 h). Bis zu einer TOS von 547 h ist die Produktverteilung verhältnismäßig konstant. Als Hauptprodukte wurden Methan und Methanol mit Selektivitäten von bis zu 59 % bzw. 31 % gebildet. Ab einer TOS von 547 h, korrespondierend mit dem deutlichen Anstieg des CO-Umsatzes zu diesem Zeitpunkt, verändert sich die Produktverteilung. Die Selektivität zu Methan wird deutlich auf bis ca. 14,4 % reduziert, während sich die Selektivität zu Methanol am Versuchsende auf ca. 48,6 % steigert.

Auch die Selektivität zu den C_{2+}-Alkoholen und C_{2+}-Olefinen wird gesteigert. Für die Selektivität der C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefinen wurden Werte von max. 32,2 % bzw. 14,4 % erzielt. Die schwankende Produktverteilung im Zeitraum 547–593 h und der tendenzielle Rückgang der CO-Umsatzes am Versuchsende deuten auf strukturelle Änderungen des Katalysators hin.

Fazit Arbeitspaket 5:

Die Testung im Pilotmaßstab hat gezeigt, dass das Wärmemanagement der eingesetzten Versuchsanlage ein wichtiger Faktor ist, um die Katalysatoren stabil betreiben zu können. Die Nutzung einer Versuchsanlage mit einem aktiven Wärmemanagement (Beheizung mit Thermalöl) verhindert das thermische Durchgehen der Reaktion und damit einen zu starken Temperaturanstieg im Katalysatorbett.

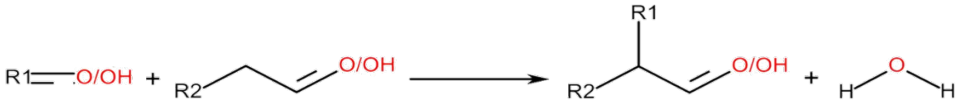
Die in Arbeitspaket 2 identifizierte Reaktionstemperatur von 240 °C und Anfahrweisen für die Katalysatoren lassen sich prinzipiell durch ein aktives Wärmemanagement auf eine größere Versuchsanlage übertragen. Zukünftig wären weitere Versuche im Pilotmaßstab sinnvoll, um die aussichtsreichen Katalysatoren der vierten Generation über einen längeren Zeitraum (>1000 h) mit einem aktiven Wärmemanagement zu testen und den Einfluss eines Langzeitbetriebs auf die Katalysatoren zu bestimmen. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte zudem der Einfluss des CO_2-Anteils im Synthesegas weiter betrachtet werden.

I.2.3 Arbeitspaket 7: Alkoholkondensation

Im Fokus von Arbeitspaket 7 stand die Entwicklung eines Downstream-Prozesses, um die Zusammensetzung der Produktgemische, die über die heterogen katalysierte Route aus Synthesegas hergestellt werden, für Kraftstoffanwendungen zu optimieren.

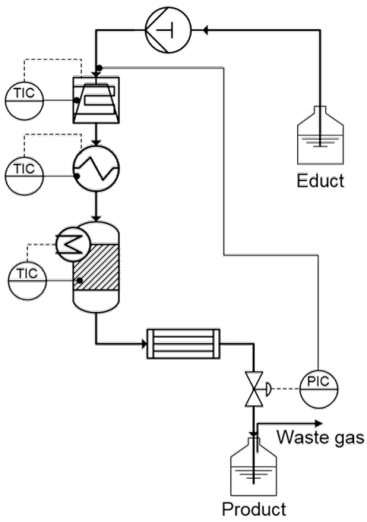
Alkohole wie Methanol oder Ethanol, die in diesen Produktgemischen enthalten sind, werden in kraftstoffgeeignete Komponenten (u.a. höhere lineare Alkohole oder methylverzweigte Produkte) umgewandelt. Der grundlegende Ablauf einer Kondensationsreaktion zeigt **Abbildung 22**:

Abbildung 22:
Ablauf Kondensationsreaktion



Hierzu wurde eine katalytische Gasphasenreaktion am Fraunhofer UMSICHT weiterentwickelt, die eine kontinuierliche Betriebsweise bei 350–450 °C und bis zu 30 bar Prozessdruck ermöglicht. Als Katalysator wird ein kommerziell verfügbarer, edelmetallfreier Aktivkohle-Katalysator eingesetzt, der gegen Wasser, das bei der Reaktion entsteht, tolerant ist. **Abbildung 23** veranschaulicht den Prozess der Alkoholkondensation. Das bei Raumtemperatur flüssige Produktgemisch wird verdampft und in den Festbettreaktor geleitet, der den Aktivkohle-Katalysator enthält. Die nach dem Reaktor erhaltenen Produkte werden auskondensiert und von den gasförmigen Komponenten abgetrennt.

Abbildung 23:
Vereinfachtes Fließbild zur Alkoholkondensation (katalytische Gasphasenreaktion)



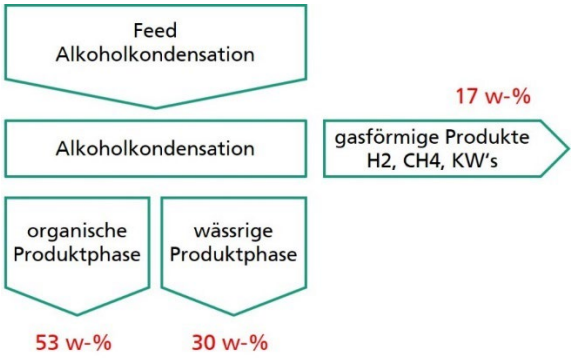
Ausgehend von der Zusammensetzung eines realen Produktgemisches, das aus der heterogen katalysierten Umsetzung von Synthesegas erhalten wurde, wurden zunächst Versuche mit Modellgemischen geplant und durchgeführt.

Es wurde davon ausgegangen, dass etwa 55 w-% des Produktgemisches, das aus der heterogen katalysierten Umsetzung von Synthesegas stammt, als Feed für die Alkoholkondensation genutzt werden kann, während ein Anteil von ca. 45 w-%, der aus überwiegend Kohlenwasserstoffe besteht und nicht für die Kondensationsreaktion verwendet werden kann, vor der Alkoholkondensation entfernt wird.

Auf Basis dieser Daten wurde ein Modell-Produktgemisch bestehend aus 39 w-% Methanol, 30 w-% Ethanol, 9 w-% 1-Propanol und 9 w-% 1-Butanol hergestellt. Die übrigen 13 w-% entfallen auf n-Octan, welches als Modellsubstanz für alle abzutrennenden Kohlenwasserstoffe steht.

Die Alkoholkondensation, durchgeführt bei 370 °C und 3,5 mmol g^{-1} h^{-1}, liefert, wie in **Abbildung 24** dargestellt, ein zweiphasiges flüssiges Produkt. Die organische Produktphase beträgt 53 w-%, während die wässrige Phase einen Massenanteil von 30 w-% aufteilt. Des Weiteren werden gasförmige Nebenprodukte wie Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und kurzkettige Kohlenwasserstoffe gebildet (17 w-%).

Abbildung 24:
Produktverteilung nach Alkoholkondensation mit einem Modell-Feed (39 w-% Methanol, 30 w-% Ethanol, 9 w-% 1-Propanol, 9 w-% 1-Butanol und 13 w-% n-Octan)



Die anschließende Analyse der organischen Produktphase mittels GC-FID gab Aufschluss über die Verteilung der Produkte. Ein Chromatogramm der organischen Phase ist in **Abbildung 25** dargestellt. Die Identifikation der einzelnen Peaks zeigt deutlich, dass eine Vielzahl verschiedener Substanzen gebildet wird. Auffällig ist jedoch, dass die Peaks mit den größten Flächen auf Alkohole und Aldehyde mit Methylverzweigungen entfallen. Es konnte außerdem ermittelt werden, dass die Umsätze von Ethanol, Propanol und Butanol im Bereich von 90 % lagen, während Methanol einen deutlich geringeren Umsatz aufwies.

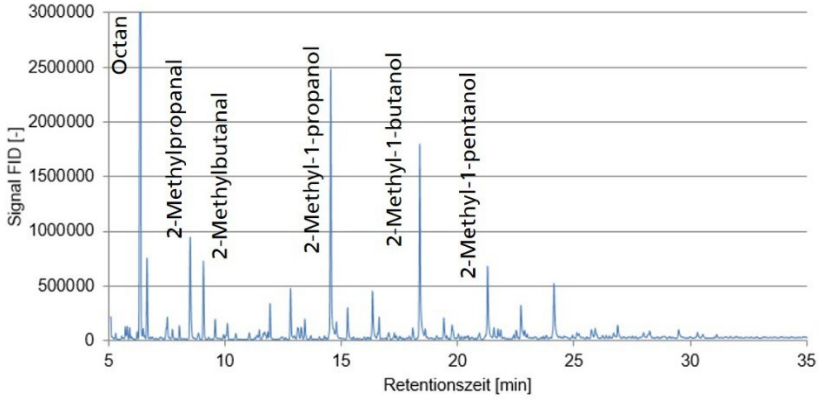


Abbildung 25: Produktverteilung in der organischen Phase nach Alkoholkondensation mit einem Modell-Feed (39 w-% Methanol, 30 w-% Ethanol, 9 w-% 1-Propanol, 9 w-% 1-Butanol und 13 w-% n-Octan)

Insgesamt konnte der Sauerstoffgehalt des Produktgemisches zu Gunsten der Bildung methyl-verzweigter Moleküle und durch die Abspaltung von Wasser verringert werden. Die breite Verteilung des Molekülspektrums bis hin zu Hexanolen macht eine Nutzung des Gemisches als Blendkraftstoff bzw. Kraftstoffkomponente interessant.

Danach stand die Kondensationsreaktion von C_{2+}-Alkoholen mit Methanol im Fokus. Diese Arbeiten untersuchten mögliche Verwertungspfade in Richtung nachhaltiger Kraftstoffe, indem Methanol, das im Carbon2Chem®-Teilvorhaben L2 hergestellt wird, mit C_{2+}-Alkoholen aus dem Teilvorhaben L4 als Feed für die Alkoholkondensation genutzt wird. Dazu wurde die Kondensation von Ethanol und Methanol systematisch untersucht. Ethanol stellt dabei zunächst eine Modellsubstanz für die C_{2+}-Alkohole dar und ermöglicht eine präzisere Bilanzierung der Versuchsergebnisse. Folgende Erkenntnisse wurden gewonnen:

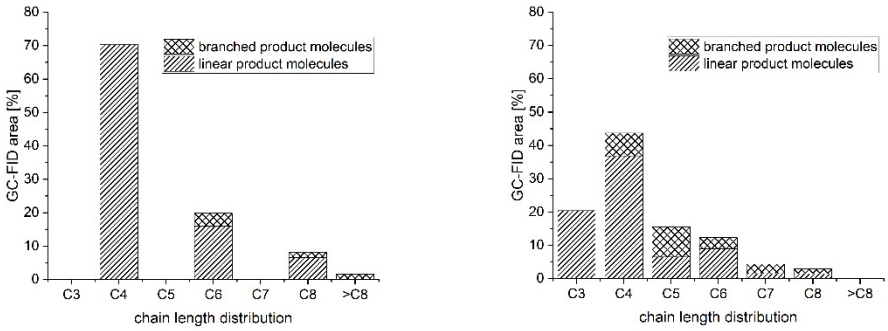
- Eine Kondensation von Ethanol und Methanol ist im Bereich von 50–75 mol-% Ethanol zwischen 355 und 385 °C möglich.
- Die Kombination aus Ethanol und Methanol führt zu einer Mischung aus Produkten, die sowohl eine gerade als auch ungerade Anzahl an C-Atomen aufweisen, während bei Verwendung von reinem Ethanol nur Produkte mit einer geraden Anzahl an C-Atomen erhalten wurden (**Abbildung 26**).
- Der Anteil verzweigter Moleküle kann von ca. 7 % (Nutzung von reinem Ethanol) auf bis zu 50 % beim Einsatz von Ethanol-Methanol-Mischungen gesteigert werden.
- Eine Steigerung des Reaktordrucks von 1 bar_{abs} auf 9 bar_{abs} führt zu höheren Umsätzen und zur einer höheren durchschnittlichen Kohlenstoffkettenlänge. Die Energieausbeute wird jedoch im Zuge gasförmiger Nebenprodukte verringert.
- In den Produkten werden Heizwerte von bis zu 37 MJ/kg erreicht, was - verglichen mit dem Edukt - einer Zunahme von 43 % entspricht.

- Neben den Alkoholen werden geringe Mengen der korrespondierenden Aldehyde gebildet. Je nach Prozessbedingungen liegt das molare OH/CHO-Verhältnis bei Butanol und Butanal zwischen 2,5 und 12.

Für das erhaltene Produktgemisch sind verschiedene Anwendungszwecke denkbar: Zunächst kann das Produktgemisch aufgrund des weiten Siedebereichs als nachhaltiger Kraftstoff bzw. Blend für Benzin eingesetzt werden. Dazu ist eine milde Hydrierung notwendig, die die Aldehyde reduziert und das Produkt lagerstabil macht.

Weiterhin kann die Alkoholmischung als Syntheserohstoff zur Erzeugung von nachhaltigen Olefinen eingesetzt werden, die einen weiten Anwendungsbereich in der technischen Chemie haben. Hier ist ebenfalls die Herstellung von Turbinenkraftstoff nach dem Vorbild des GEVO®-Verfahrens denkbar, welches sonst Isobutanol zu Isobuten und weiter zu C12- und C16-Oligomeren umsetzt. Der Einsatz des Gemischs könnte sich positiv auf die Eigenschaften des daraus hergestellten Turbinenkraftstoffs auswirken und zu einer höheren Blendquote führen.

Abbildung 26:
Kohlenstoffkettenverteilung im Produktgemisch der katalytischen Kondensation bei reinem Ethanol (links) und einer Ethanol-Methanol-Mischung (rechts) als Feed.



Im nächsten Schritt wurde das Produktgemisch (auf Basis der Ausgangsstoffe Methanol und Ethanol) im Pilotmaßstab umgesetzt. Aus den vorherigen Versuchen konnten zwei relevante Parameterkombinationen identifiziert werden, mit denen die Synthese von jeweils ca. 2 L Produktgemisch durchgeführt wurden:

1) Reaktionstemperatur 355 °C, Katalysatorbelastung: 4,5 mmol g_{Kat}^{-1} h^{-1}, Reaktionsdruck 1 bar_{abs}

2) Reaktionstemperatur 355 °C, Katalysatorbelastung: 4,5 mmol g_{Kat}^{-1} h^{-1}, Reaktionsdruck 13 bar_{abs}

In beiden Ansätzen wurden Gemische aus 75 mol-% Ethanol und 25 mol-% Methanol für die Alkoholkondensation verwendet. Wie erwartet wurde, lassen sich Umsätze von Ethanol und Methanol sowie die Ausbeuten der verzweigten Produkte um etwa 40 % steigern, wodurch sich die Eigenschaften des Produktgemisches in Richtung verschiedener Kraftstofffraktionen steuern lassen.

Die beiden Muster wurden durch Destillation für Tests am Lehrstuhl für Thermodynamik mobiler Energiewandlungssysteme (TME) der RWTH Aachen vorbereitet. Die Versuche zum Zündverhalten zeigten, dass die auftretenden kurzen Zündverzüge typisch sind für einen Kraftstoff, dessen Eigenschaften tendenziell in Richtung Diesel gehen, jedoch in einem Bereich zwischen typischen Diesel und Benzin liegen. Deshalb wurden Versuche durchgeführt, um die bereits getesteten Gemische weiter aufzutrennen und so jeweils zwei Fraktionen herzustellen, die den jeweiligen Eigenschaften der Kraftstoffarten Diesel und Benzin entsprechen.

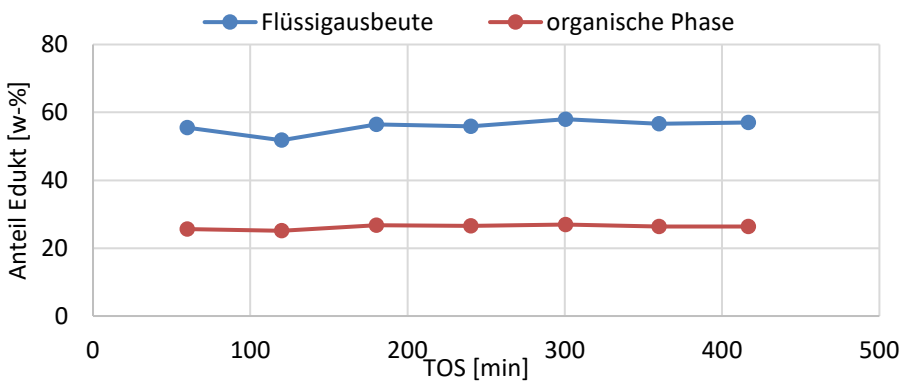
Zusätzlich zu den Versuchen zur Kondensation von Methanol und Ethanol wurden Untersuchungen zur Umsetzung höherer Alkohole durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Gemische höherer Alkohole an einem H-ZSM 5 Zeolithen als Katalysator umgesetzt. Der dafür eingesetzte Katalysator ist in **Abbildung 27** auf der linken Seite dargestellt. Über die Versuchsdauer zeigt sich eine grau-schwarze Verfärbung des Katalysators, die vermutlich auf die Abscheidung von Kohlenstoff zurückzuführen ist. Auf der rechten Seite ist in **Abbildung 27** zusätzlich ein Eduktgemisch und ein zweiphasiges Produkt dargestellt. Es zeigt, dass in der Reaktion zum einen Wasser abgespalten wird, und zum anderen, dass die organischen Produkte nur noch schlecht mit Wasser mischbar sind. Das gebildete Wasser trennt sich so von den organischen Produkten.

Abbildung 27:
H-ZSM 5 Katalysator vor (hell) und nach (dunkel) Gebrauch für die Umsetzung höhere Alkohole (links) sowie das Eduktgemisch und das zweiphasige Produkt eines Versuches (rechts).

Die beispielhafte Reaktion eines Gemisches aus 10 mol-% Wasser, 25 mol-% 1-Propanol, 20 mol-% Isobutanol und 25 mol-% 1-Butanol weist die in **Abbildung 28** dargestellte Massenbilanz auf. Etwa 57–60 w-% des Eduktes fallen als flüssiges Produkt an. Der übrige

Teil wird zu gasförmigen Produkten umgewandelt. Etwa die Hälfte des flüssigen Produktes entfällt auf die organische Phase, die somit etwa 25–27 w-% des Eduktes entspricht.

Abbildung 28: Massenbilanz für einen Vorversuch zur Reaktion höherer Alkohole an H-ZSM 5.



Im Vergleich zu reinem Ethanol als Edukt zeigt der Einsatz von Gemischen höherer Alkohole verschiedene Vorteile. Zum einen ist die Flüssigausbeute höher und zum anderen lässt sich das entstandene Reaktionswasser durch Phasentrennung entfernen. Zusätzlich sind die gasförmigen Produkte hier wertvoller, da sie sich aus den Olefinen der Edukte zusammensetzen. Die vielversprechenden Versuche werden mit dem Ziel fortgesetzt, sowohl gasförmige als auch flüssige Komponenten bzw. Ausgangsstoffe mit dem Ziel Jetfuel herzustellen.

Im Anschluss wurde der Fokus der Arbeiten auf die Synthese von Kraftstoffintermediaten gelegt. Ausgangspunkt sind Gemische, die höhere bzw. methylverzweigte Alkohole enthalten. Die Synthese der Kraftstoffintermediate aus den Gemischen der Alkoholkondensation wurde mit Zeolithen bzw. ähnlichen Gerüststrukturen durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchungen wurden systematische Tests mit drei Gerüst-Alumosilikaten und Silicoaluminophosphaten durchgeführt:

1) H-ZSM-5: Pentasil-Zeolith, der in der Wasserstoffform vorliegt und daher saure Eigenschaften hat. Dieser wird bereits seit 1977 wegen seiner hohen Stabilität in der Kraftstoffproduktion eingesetzt. Er weist eine Käfigweite von etwa 5 Å auf.
2) H-Beta: Der H-Beta Zeolith liegt ebenfalls in der Wasserstoffform vor. Er weist eine Käfiggröße von etwa 6 Å auf und ist in der Literatur insbesondere für die Gewinnung von Aromaten aus Methanol beschrieben.
3) H-SAPO-34: Bei diesem Material handelt es sich um ein Silicoaluminophosphat in der Wasserstoffform. Es ist in der Literatur als Mittel der Wahl zur Synthese von

Ethen und Propen aus Methanol beschrieben. Auch wenn es zusätzlich aus Phosphat-Einheiten besteht, verfügt es trotzdem über eine gerüstartige Struktur mit etwa 4 Å Porenweite.

Die drei Katalysatoren wurden systematisch mit drei verschiedenen synthetischen Edukten getestet, die an die Produkte bzw. die Downstreamprocessing-Möglichkeiten der Alkoholkondensation angelehnt sind:

1) »DopOH«: Die Eduktmischung enthält die Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol und 2-Methyl-1-propanol. Das Gemisch der Alkohole entspricht dem Produkt aus der Alkoholkondensation von Methanol und Ethanol ohne eine weitere Aufbereitung. Da bei der Alkoholkondensation Wasser als Nebenprodukt gebildet wird, wird dieses dem Alkoholgemisch zugegeben.
2) »HiOH«: Dieses Gemisch enthält nur die höheren Alkohole 1-Propanol, 1-Butanol und 2-Methyl-1-propanol. Im Gegensatz zu »DopOH« wird bei diesem Gemisch eine Stofftrennung angenommen, die nicht umgesetztes Ethanol und Methanol in der Alkoholkondensation im Kreislauf führt. In die Zeolith-Reaktion kommen dann nur die höheren Alkohole, die während der Alkoholkondensation gebildet werden. Zusätzlich wurde Wasser
3) »MeHOH«: Das Gemisch besteht nur aus Methanol und Wasser und stellt das Basisszenario zum Vergleich dar, da die Katalysatoren üblicherweise für Methanol-Folgechemie eingesetzt werden.

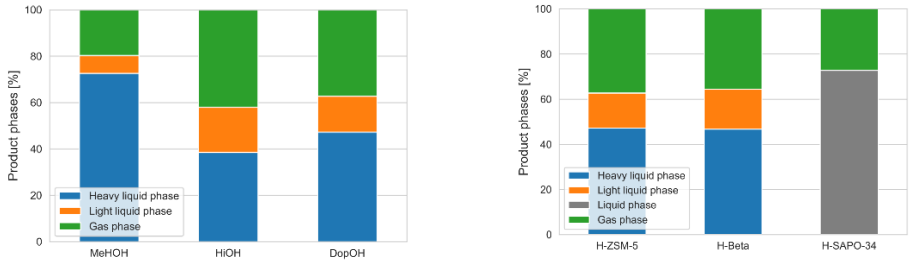
Nach diesen Versuchen wurde ein Proof of Concept mit einem realen Produkt aus der Alkoholkondensation durchgeführt. Die systematischen Versuche geben einen Aufschluss darüber, welche Vorteile sich aus den verschiedenen Katalysatoren und Eduktgemischen ergeben.

Das linke Diagramm in **Abbildung 29** zeigt die Zusammensetzung der Produkte bezogen auf die eingesetzte Eduktmasse für die drei verschiedenen synthetischen Edukte. In den Säulen wird zwischen Gasphase (grün), leichte organische Phase (orange) und schwere wässrige Phase (blau) unterschieden. Hier zeigt sich deutlich, dass ein Anteil höherer Alkohole zu einer Änderung in der Produktzusammensetzung führt. Während der Anteil der wässrigen Phase abnimmt, steigt der Anteil der leichten organischen Phase und der Anteil der Gasphase.

Auch zwischen den verschiedenen Katalysatoren zeigen sich unterschiede in den Produkten. Das rechte Diagramm in **Abbildung 29** zeigt diese Unterschiede für die Verwendung des Eduktes »DopOH«. Während die Produktzusammensetzungen für H-ZSM-5 und H-Beta vergleichbar sind, wird beim H-SAPO-34 lediglich eine organische Phase gebildet. Eine Trennung in eine wässrige und eine organische Phase bleibt somit aus. Das legt nahe,

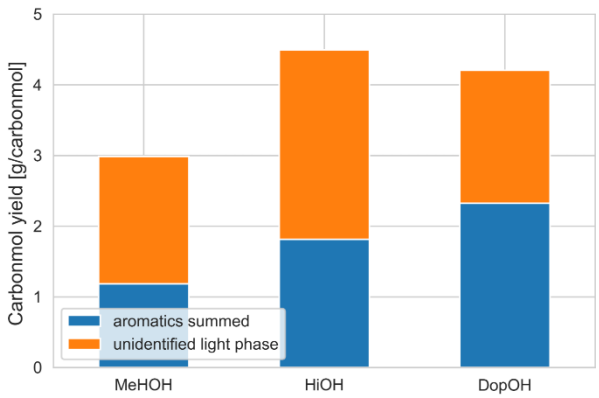
dass hier lediglich polare Komponenten gebildet werden und nicht wie gewünscht unpolare Kohlenwasserstoffe und Aromaten. Auch der Anteil gasförmiger Komponenten ist etwas geringer.

Abbildung 29:
Produktzusammensetzung der Reaktion mit H-ZSM-5 bei 400 °C, WHSV 5/h und 1 bar_{abs} für die unterschiedlichen Eduktgemische (links) sowie die Produktzusammensetzung für das Edukt »DopOH« nach Reaktion an den drei unterschiedlichen Katalysatoren (rechts).



Ziel der Synthese war das Upgrading der Alkohole zu Aromaten und Kohlenwasserstoffen, um diese als Chemikalien oder in Kraftstoffen nutzen zu können. Hier zeigt der Einsatz eines Gemisches aus höheren Alkoholen einen deutlichen Vorteil gegenüber einem Feed aus reinem Methanol. In **Abbildung 30** ist die Kohlenstoffausbeute der leichten organischen Phase dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Ausbeute für die Edukte »HiOH« und »DopOH« etwa 30 % höher liegen. Auch die Ausbeute der Aromaten steigt und hat ein Maximum bei »DopOH«. Insgesamt zeigt sich der Einsatz eines Gemisches aus höheren Alkoholen sowie Ethanol und Methanol als vorteilhaft, um einen hohen Anteil an flüssigen Produkten zu erhalten. Gleichzeitig sorgt die Auswahl des Zeolithen dafür, dass die Produkte mechanisch vom Wasser durch Phasentrennung abgetrennt werden können.

Abbildung 30:
Kohlenstoffausbeute für die Produkte der leichten Phase mit H-ZSM-5 bei 400 °C, WHSV 5/h und 1 bar_{abs} bei den unterschiedlichen Eduktgemischen.



Der Proof of Concept mit dem realen Eduktgemisch, welches aus der Alkoholkondensation erhalten wurde, wurde an allen drei Katalysatoren durchgeführt. Zusätzlich wurden die Produktzusammensetzung mit dem des synthetischen Gemischs »DopOH« und einem Ethanol-Methanol-Gemisch verglichen. Dieser Vergleich ist in **Abbildung 31** oben zu finden. Alle drei Produktzusammensetzungen sind ähnlich. Es zeigt sich jedoch, dass der Anteil der gasförmigen Produkte beim realen Edukt (Proof of Concept) etwas höher ist als bei »DopOH«. Beim Ethanol-Methanol-Gemisch (»MeEt«) ist der Anteil noch etwas höher. Entscheidend ist jedoch, dass der Anteil der leichten Phase beim Proof of Concept mit dem H-ZSM-5 im Vergleich zu »MeEt« und »DopOH« am höchsten ist. Der Anteil nutzbarer Kohlenwasserstoffe und Aromaten ist hier somit am höchsten und auch im Vergleich zum »MeEt«-Gemisch deutlich besser.

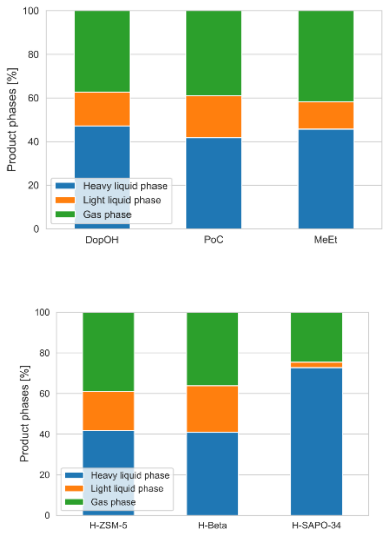


Abbildung 31: Produktzusammensetzung für die Vergleichsmessung von »DopOH«, realem Edukt sowie einem Ethanol-Methanol-Gemisch bei 400 °C, WHSV 5/h und 1 bar_{abs} (oben) an H-ZSM-5. Vergleich der der Produktzusammensetzung für das reale Edukt bei Synthese mit den unterschiedlichen Katalysatoren (unten).

Der Vergleich unter den Katalysatoren ist in **Abbildung 31** unten dargestellt. Hier zeigt sich das Bild, was bereits in **Abbildung 29** beobachtet wurde. Die Katalysatoren H-ZSM-5 und H-Beta zeigen eine vergleichbare Produktzusammensetzung, währen der H-SAPO-34 nur eine minimale leichte Phase zeigt.

Die Ergebnisse zu den Zeolith-Reaktionen zeigen, dass sowohl H-Beta, als auch H-ZSM-5 für das Upgrading von höheren Alkoholen geeignet sind. Eine vorherige Kondensation der kurzkettigen Einsatzstoffe wie Methanol und Ethanol, die üblicherweise auch ohne Kondensation in Methanol-to-X-Prozessen eingesetzt werden, zeigt darüber hinaus Vorteile in der Ausbeute gasförmiger Produkte sowie der nutzbaren leichten Produktphase.

Fazit Arbeitspaket 7:

Zusammenfassend kann man sagen, dass wesentliche Ziele und erwartete Ergebnisse des Projektes erreicht wurden. In einigen Bereichen besteht jedoch weiterer Forschungs- und Optimierungsbedarf. Die Prozesskette aus Alkoholkondensation zur Synthese längerer Alkohole und die nachfolgende Reaktion an Zeolithen scheint geeignet, um ein Upgrade der höheren Alkohole zu wertvollen Chemikalien und Kraftstoffen zu erzielen.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Gemisch höherer Alkohole im Vergleich zu Ethanol und Methanol ein abweichendes und interessanteres Produktbild erzielt. Dieses Upgrading konnte im Rahmen des Projektes jedoch nur angeschnitten werden und benötigt weitere Untersuchungen und Optimierungen, um z.B. eine optimierte Produktzusammensetzung für die stoffliche Nutzung zu erhalten. Innerhalb der Versuche zur Kondensation konnte auch gezeigt werden, dass die Co-Kondensation von Methanol, wie es in LII synthetisiert wird, mit anderen Alkoholen zu einem wertvollen, methyl-verzweigten Alkoholgemisch umgesetzt wird.

Ein derartiges Alkoholgemisch wurde im Rahmen des Projektes auf seine Eigenschaften als Kraftstoff getestet. Grundsätzlich eignet sich das Produkt als Kraftstoff, jedoch ist auch hier weiterer Optimierungsbedarf gegeben, um entsprechende Spezifikationen einzuhalten und ein noch wertvolleres Produkt zu erzielen.

II Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis für Fraunhofer UMSICHT erfolgt über die Verwaltung der Fraunhofer-Gesellschaft in München und wird dem Projektträger gesondert zugesandt.

III Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen. Entsprechend der Zielstellung und den Erfordernissen einer iterativen Katalysatorentwicklung wurden Katalysatoren des Projektpartners Evonik in insgesamt drei Versuchsanlagen getestet. Die reine Testdauer der einzelnen Versuchsreihen betrugen typischerweise ≥500 h.

Hierdurch konnten im AP2 Katalysatoren der vierten Generation identifiziert werden, die die geforderte Summenselektivität für die Zielprodukte von >55 % erfüllten. Zudem wurden in AP 5 gezeigt, dass ein aktives Wärmemanagement der Versuchsanlage notwendig ist, um den stabilen Betrieb dieser Katalysatoren im größeren Maßstab zu ermöglichen.

In AP 7 wurden aussichtsreiche Downstreaming-Prozesse betrachtet, um aus den alkoholhaltigen Gemischen der heterogen katalysierten Synthesegasroute durch Alkoholkondensation Kraftstoffgemische herzustellen. Diese Produktgemische wurden dem Projektpartner RWTH für Kraftstofftests zur Verfügung gestellt.

Die Inhalte des AP 9, welches die technische Demonstration der entwickelten Katalysatoren in der Methanol-Demonstrations-Anlage des Carbon2Chem®-Teilvorhabens L2 zum Gegenstand hatte, wurde im Projektverlauf nicht weiterverfolgt. Im Rahmen einer kostenneutralen Mittelumwidmung wurde stattdessen die Arbeiten zur Katalysatortestung intensiviert.

Die im Rahmen des Projekts geplante Beschaffung einer weiteren Anlage zur Katalysatortestung verzögerte sich; dennoch konnte die Versuchsanlage zum Ende der Projektlaufzeit erfolgreich in Betrieb genommen werden und steht für die geplante dritte Phase des Carbon2Chem®-Verbundprojekts zur Verfügung (vergl. Erfolgskontrollbericht).

IV Des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Herstellung der Zielprodukte C_{2+}-Alkohole und C_{2+}-Olefine aus CO_2-haltigem Synthesegas ist ein aktuelles Forschungsthema, das weltweit von verschiedenen Arbeitsgruppen bearbeitet wird. Schwerpunkt dieser Untersuchungen ist die Entwicklung und Optimierung von verschiedenen Katalysatorsystemen im Labormaßstab. Es ist dem ZE nicht bekannt, dass ein entsprechender Prozess im technischen Maßstab bisher realisiert wurde.

Hinsichtlich des Themas Alkoholkondensation gibt es technische Verfahren, die jedoch ausschließlich Isobutanol und Ethanol als Eingangsstoffe einsetzen. Technische Verfahren, die Produktgemische verwenden, wie sie im vorliegenden Projekt untersucht wurden, sind dem ZE nicht bekannt.

V Veröffentlichungen

T. Wiesmann, J. Grunwald: Testprozedere Katalysator – Ein Einblick in unsere Testung im Teilprojekt L-IV, Carbon2Chem® Konferenz, 4. Konferenz zur nachhaltigen chemischen Konversion in der Industrie am 24.11.2021

M. Peters, A. Menne, H. Gielisch; Synthesis of Sustainable Fuels and Intermediates from Ethanol and Methanol; peer-reviewed Paper, Chemie Ingenieur Technik, Volume 94, Issue 10, Special Issue: Carbon2Chem® Teil 3, October 2022.
https://doi.org/10.1002/cite.202200020

J. Dahlhues, H. Lohmann, A. Wilmsen, D. Wolf: Influence of Temperature and Pressure on the Synthesis of Olefins and Alcohols using Co-based Catalysts, Carbon2Chem® Konferenz, 5. Konferenz zur nachhaltigen chemischen Konversion in der Industrie am 28.11.2022

Beabsichtige Promotion von *Herrn Johannes Dahlhues* in Q1 2025 mit dem vorläufigen Titel »Kinetische Untersuchung edelmetallfreier Katalysatoren zur Synthese von Olefinen und höheren Alkoholen«