

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

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## Anlage 2

(zu Nr. 3.2 BNBest-BMBF 98)

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

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

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

# Schlussbericht zum Teilprojekt

## L5- Carbon2PolymersII

FKZ: 03EW009C

Im Verbundvorhaben  
Carbon2Chem Phase II

Zuwendungsempfänger: RWTH Aachen University

### Ausführende Stellen:

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

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

### Projektleitung:

Univ.-Prof. Dr. Andreas Jupke

### Laufzeit:

01.06.2020 – 30.11.2024

## **(I) Kurze Darstellung**

### **1. zur ursprünglichen Aufgabenstellung und zum wissenschaftlichen und technischen Stand, an den angeknüpft wurde**

Das Verbundvorhaben Carbon2Chem verfolgt das Ziel, unvermeidliche kohlenstoffreiche Abgase aus Industriezweigen wie der Stahl-, Zement- und Kalkindustrie mithilfe erneuerbarer Energien als Rohstoff in der chemischen Industrie zu nutzen und dadurch fossile Kohlenstoffträger zu ersetzen. Die Vernetzung verschiedener Industriezweige soll eine zukünftige Produktion synthetischer Kraftstoffe, Kunststoffe und Basischemikalien auf Basis von Kohlenstoffmonoxid (CO), Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) ermöglichen. Damit leistet Carbon2Chem einen Beitrag zum Klimaschutz und unterstützt zugleich die wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit der beteiligten Branchen. Im Rahmen des Teilprojekts L-5 (Carbon2Polymers), das in die Gesamtstrategie von Carbon2Chem eingebettet ist und unter der Leitung von Covestro steht, werden neue Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten (PC) mithilfe von CO aus Konvertergasen der Stahlproduktion untersucht. Bis dato wurden Hüttengase hauptsächlich thermisch verwertet, jedoch nicht stofflich genutzt. Die Verwendung von CO aus Konvertergasen birgt jedoch Herausforderungen in Bezug auf die Reinheit von CO sowie das Vorhandensein von Inertgasen und Spurenelementen. Der Stand der Technik der Phosgenvereinigung sah bislang den Einsatz von reinem CO vor, was bei Konvertergasen eine aufwendige Reinigung und Gastrennung notwendig macht. Im Teilprojekt L-5 soll hingegen CO in Anwesenheit von Inertgasen wie Stickstoff dahingehend untersucht werden, ob es sich als Substitut für CO aus konventionellen Reformierungsprozessen eignet.

### **2. zum Ablauf des Vorhabens**

Zur Umsetzung des Projekts kooperieren die Partner Covestro AG, das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (MPI) in Mülheim, der Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik (RWTH, AVT.FVT) sowie der Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (RWTH, LTT). Der Beitrag der RWTH Aachen umfasst die modellbasierte Untersuchung eines Phosgenvereinigers (Arbeitspaket AP 1.4), in dem CO zum Intermediat Phosgen umgesetzt wird. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Herstellung von Phosgen unter Anwesenheit hoher Inertgas-Anteile (CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>), wie sie im Konvertergas erwartet werden. Darüber hinaus werden mithilfe quantenmechanischer Methoden potenziell schädliche Nebenreaktionen vorhergesagt, die bei der auf die Phosgenvereinigung folgenden Phosgenierung auftreten können (AP 2.2). Ergänzend erfolgt eine Bilanzierung verschiedener Prozessrouten. Diese werden im Hinblick auf ihre technische Machbarkeit, ihre Prozesskosten (AP 3.1 und 3.2) sowie ihre möglichen Umweltwirkungen (AP 3.3) bewertet. Um dabei den Projektfortschritt sicherzustellen und die Zusammenarbeit unter den beteiligten Institutionen zu fördern, fanden regelmäßige, an den Arbeitspaketen orientierte Meetings sowie halbjährliche Projekttreffen statt. Etwaige Verzögerungen konnten im Rahmen einer kostenneutralen Projektverlängerung um sechs Monate vollständig ausgeglichen werden, sodass die wesentlichen Projektziele erfolgreich erreicht wurden.

### **3. zu wesentlichen Ergebnissen und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtung**

Das Teilprojekt L-V profitierte von einer intensiven Zusammenarbeit, insbesondere mit den Teilprojekten bei Covestro, die experimentell sowohl die Phosgenvereinigung im Labormaßstab und im Miniplant-Betrieb als auch die Phosgenierung durchführten. Neben dem Abgleich von Simulationsmodellen mit experimentellen Daten sowie dem Entwurf neuer Versuche zur Generierung weiterer Validierungs- und Parametrisierungsdaten wurden auch gemeinsame Reaktionsnetzwerke erstellt. Für die Lebenszyklusanalyse (LCA) fand zudem ein regelmäßiger Austausch mit den anderen Leuchttürmen aus Carbon2Chem statt, um sowohl die Ergebnisse als auch die methodische Vorgehensweise abzustimmen und eine konsistente Bewertung zu gewährleisten.

Arbeitspaket (AP 1.4) begleitete die experimentellen Arbeiten von Covestro zur Phosgenvereinigung durch simulationsbasierte Analysen. Dabei ließen sich kinetische Modelle für die Phosgenvereinigung an Aktivkohle ableiten und die Reaktion in einem Rohrbündelreaktor abbilden. Insbesondere wurde der Einfluss von Inertgasen auf die Absenkung der „Hot-Spot“-Temperatur bei der exothermen Phosgenvereinigung quantifiziert. Im Rahmen der simulativen Untersuchungen zur Phosgenierung wurde in AP 2.2 ein neues Kraftfeld für die effiziente Simulation reaktiver Systeme mit den Elementen CHOCI entwickelt, da diese Elemente bei der Phosgenierung von Phenol relevant

sind, und an Modellsystemen validiert [1, 2]. Zusätzlich wurde eine neue Methode zur effizienten Exploration reaktiver Systeme erarbeitet und publiziert [3]. Anschließend wurden Reaktionsnetzwerke für die Hauptreaktionen der unkatalysierten Phosgenierung von Phenol sowie für die mit  $\text{TiCl}_4$  bzw. Pyridin katalysierte Phosgenierung aufgestellt. Beide Katalysatormoleküle wurden im Projekt diskutiert. Der Fokus der Kinetikrechnungen wurde anschließend auf die titankatalysierte Reaktion gelegt, weil damit die angestrebte Phosgenierung in der Schmelze möglich ist. Bei den Rechnungen zeigte sich, dass anharmonische Schwingungen die Ratenberechnung dominieren. Diese sind schwierig und nur mit hohem Aufwand zu modellieren. Das kinetische Modell wurde mit einem Reaktormodell kombiniert. Die resultierenden Ergebnisse stimmen innerhalb der für DFT-Rechnungen erwartbaren Genauigkeit mit den vorhandenen experimentellen Ergebnissen überein. Das prädiktive Modell gibt Hinweise darauf, wie wichtig die Entfernung des Nebenproduktes HCl ist, um eine hohe Produktivität des Reaktors beizubehalten. Zur quantitativen Parametrisierung des entwickelten Modells sollten weitere experimentelle Kinetikdaten generiert werden. Parallel wurden Reaktionsnetzwerke für die Phosgenierung mit einem Pyridinkatalysator sowie für Verunreinigungen mit Ammoniak als Modellsystem für Amine erstellt. Für diese Netzwerke wurden thermochemische Daten berechnet, es wurde in der Projektlaufzeit aber kein quantitatives Reaktionsmodell erstellt.

In AP 3.1 und AP 3.2 wurden Prozessrouten erarbeitet, um CO aus Konvertergasen für die Polycarbonat -Herstellung nutzbar zu machen. Es konnte festgestellt werden, dass die vorherige Abtrennung von  $\text{CO}_2$  prozesstechnische sinnvoll ist. Darauf aufbauend wurden Konzepte zur Abtrennung von CO mittels Druckwechseladsorption (PSA) und ein Konzept zur CO-Aufkonzentrierung mittels MEA-Wäsche entwickelt [4, 5]. Letztes umfasst die Herstellung von Phosgen mit hohen Anteilen von Stickstoff. Für beide Konzepte wurden Massen- und Energiebilanzen mittels Prozesssimulationen generiert. Die ökonomische Analyse zeigt, dass beide Prozessrouten vergleichbare Kosten und eine wettbewerbsfähige CO-Bereitstellung aufweisen. Auch die Auswirkungen auf die Phosgenvereinigung stellen kein wirtschaftliches Hindernis dar. Chlor- und Produktausbeute beeinflussen maßgeblich die Wirtschaftlichkeit. Anschließend wurde in AP 3.3 die ökobilanzielle Bewertung der Polycarbonat-Herstellung über neuartige Routen (AP 3.2) mit Hüttengasen als CO-Quelle gemäß den Normen DIN EN ISO 14040 und 14044 durchgeführt. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch die Nutzung von CO aus Hüttengasen die Klimawirkungen im Vergleich zur Benchmark-Route, bei der das CO aus der fossilen Dampfreformierung stammt, reduziert werden können. Weiterhin wurde gezeigt, dass in dekarbonisierten Energiesystemen und durch den Einsatz von grünem Wasserstoff weitere Emissionen vermieden werden können. Zusätzliche Reduktionen der Klimawirkung sind durch den Einsatz emissionsarmer Energiequellen für das Stahlwerk und für die Phosgenierung von Bisphenol A möglich. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von Bisphenol A den größten Anteil der Klimawirkung bei der Polycarbonat-Herstellung ausmacht. Daher haben alternative Produktionsrouten für Bisphenol A ein hohes Potential die gesamte Klimawirkung der Polycarbonat-Herstellung weiter zu reduzieren.

Zusätzlich wurde mittels Optimierung untersucht, welche Hüttengaskomponenten für welche chemischen Prozesse genutzt werden sollten, um die Klimawirkung zu minimieren. Dabei konnte gezeigt werden, dass neben dem Konvertergas (BOFG) auch die stoffliche Nutzung der Hüttengase Hochofengas (BFG) und Kokereigas (COG) zu einer Reduktion der Klimawirkung führen kann.

- 
- [1] Komissarov, L., Krep, L., Schmalz, F., Kopp, W. A., Leonhard, K., & Verstraelen, T. (2023). A Reactive Molecular Dynamics Study of Chlorinated Organic Compounds. Part I: Force Field Development. *ChemPhysChem*, 24(8), e202200786. <https://doi.org/10.1002/cphc.202200786>
  - [2] Krep, L., Schmalz, F., Solbach, F., Komissarov, L., Nevolianis, T., Kopp, W. A., ... & Leonhard, K. (2023). A Reactive Molecular Dynamics Study of Chlorinated Organic Compounds. Part II: A ChemTraYzer Study of Chlorinated Dibenzofuran Formation and Decomposition Processes. *ChemPhysChem*, 24(7), e202200783. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.202200783>
  - [3] Krep, L., Roy, I. S., Kopp, W., Schmalz, F., Huang, C., & Leonhard, K. (2022). Efficient reaction space exploration with chemtrayzer-tad. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 62(4), 890-902. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c01197>
  - [4] Hense, J., Bachmann, M., Polte, L., von der Aßen, N., & Jupke, A. (2022). Integrated Process Design and Life Cycle Assessment of Carbon Monoxide Provision from Basic Oxygen Furnace Gas. *Chemie Ingenieur Technik*, 94(10), 1524-1535. DOI: 10.1002/cite.202200029
  - [5] Eichwald, S., Polte, L., Hense, J., Nilges, B., Jupke, A., & von der Assen, N. (2024). Integrated Phosgene and Steel Production: Combining Process Optimization and Life Cycle Assessment to Minimize Greenhouse Gas Emissions. *Chemie Ingenieur Technik*, 96(9), 1256-1267. doi:10.1002/cite.202400052