KMU-innovativ: Ressourceneffizienz und Klimaschutz

Entwicklung und Demonstration eines neuartigen Reaktorkonzeptes zur homogen-katalysierten Methanol-Produktion

Methanol-BSR

FKZ 033RK106A

01.04.2023 – 30.11.2024

C1 Green Chemicals AG

Sachbericht des KMU

Teil 1 Kurzbericht
Teil 2 Eingehende Darstellung

31.05.2025

Teil 1 Kurzbericht

Methanol wird aktuell großtechnisch über die heterogen katalysierte Umsetzung von Synthesegas hergestellt. Dieser Prozess ist durch zahlreiche Randbedingungen limitiert (Exothermie, Lage des chemischen Gleichgewichts, notwendige Temperaturen und Drücke, dadurch begrenzter Umsatz und Ausbeute, Trennaufwand für die Produkte, resultierende Kosten, begrenzte Ressourcen- und Energieeffizienz).

C1 hat ein neuartiges Konzept der Umsetzung der Reaktion mittels homogener Katalyse und einem dazu passenden Prozess entwickelt. Dadurch kann die Methanolsynthese in flüssiger Phase bei deutlich geringeren Drücken und Temperaturen realisiert werden. Grundlage dafür ist ein geeigneter homogener Katalysator. Dieser ermöglicht bei milderen Reaktionsbedingungen (geringerer Druck und Temperatur) höhere Ausbeuten und Selektivitäten bei zugleich geringerem apparativem Aufwand.

Im hier durchgeführten Projekt wurde die Reaktion unter Nutzung eines von C1 entwickelten Konzepts erstmalig in einem sogenannten Blasensäulenreaktor „BSR“ im Technikumsmaßstab realisiert. Ziel des Projektes war neben der Erprobung eines entsprechenden Technikumsreaktors die geeignete Integration des Reaktors in einen kontinuierlich betriebenen Prozess, um so die technische Reife des Verfahrens ebenso wie die dadurch erreichte Energie- und Ressourceneffizienz weiter zu verbessern.

Im Rahmen des Projektes wurden zunächst physikalisch-chemische Grunddaten der Reaktion validiert (AP1). Für die untersuchten Prozesse wurden Prozessmodelle der Methanolsynthese entwickelt (AP2). Parallel dazu wurde die Prozessentwicklung vorangetrieben um benötigte technische Komponenten zum Umbau der Technikumsanlage auszulegen (AP3). Benötigte Komponenten (Flash, Methanolkondensator) wurden beschafft, in der Anlage verbaut und der kontinuierliche Betrieb der Anlage mit Rührkesselreaktor etabliert (AP3).

Weiterhin wurden Blasensäulenreaktoren in zwei Größen ausgelegt und beschafft (AP4). Einer der Reaktoren wurde verwendet um Stofftransport, Hydrodynamik und eine Modellreaktion (Hydrierung) zu untersuchen (AP5). Unter Nutzung der Daten wurde ein Reaktormodell entwickelt (AP5). Ein weiterer Reaktor wurde in der Technikumsanlage für den Gesamtprozess verbaut und verschiedenen Betriebsmodi betrieben, um den Gesamtprozess der Methanolsynthese im Blasensäulenreaktor zu etablieren sowie entsprechende Parameterstudien durchzuführen (AP6).

Parallel dazu wurde eine detaillierte Produktanalytik durchgeführt und anhand der Daten eine Bewertung des Produktes für verschiedene Einsatzzwecke durchgeführt. Ebenso wurde das Alterungsverhalten des Katalysatorsystems als Funktion der Betriebszustände untersucht und die erwartete Wirtschaftlichkeit bewertet (AP 7). Unter Nutzung der gewonnenen experimentellen Daten wurde schließlich eine Optimierung des Prozesses und der Prozessführung realisiert. Diese erfolgte im Wesentlichen durch eine Simulation des Gesamtprozesses mittels ASPEN Hysis (AP8).

Die untersuchte Reaktion der homogen katalysierten Methanolsynthese wurde erfolgreich als Gesamtprozess unter Nutzung eines Blasensäulenreaktors realisiert. Der Betrieb dieses Prozesses war auch für längere Zeiträume im Technikumsmaßstab möglich. Eine kontinuierliche Prozeßführung wurde insbesondere durch Umsetzung einer geeigneten Produktabtrennung und Katalysatorrückführung ermöglicht. Der realisierte Prozess wird durch die entwickelten Prozeßmodelle hinreichend gut beschrieben, um eine Skalierung in den technischen Maßstab zu unterstützen. Er stellt eine gute Möglichkeit dar, um Synthesegas energie- und ressourceneffizient in Methanol umzusetzen.

Teil 2 Eingehende Darstellung

Die nachfolgenden Abschnitte beschreiben wesentliche Ergebnisse des Projektes die beim Projektpartner C1 erzielt wurden und auf den Katalyse- und Prozess-Patenten von C1 aufbauen. Die Beschreibung erfolgt anhand der im Antrag genannten Arbeitspakete. Beim Projektpartner TU Berlin erzielte Ergebnisse sind in einem separaten Bericht dargelegt.

AP 1 Validierung und Messung physikalisch - chemische Grundlagen
Das Arbeitspaket 1 zur Validierung und Messung physikalisch-chemischer Grundlagen wurde erfolgreich durch den Projektpartner TU Berlin bearbeitet (siehe separater Bericht TU Berlin).

AP 2 Modellentwicklung RKR und kontinuierlich betriebener Prozess
Das Arbeitspaket 2 zur Modellentwicklung Rührkesselreaktor (RKR) im kontinuierlich betriebenen Prozess wurde erfolgreich durch den Projektpartner TU Berlin bearbeitet (siehe separater Bericht TU Berlin).

AP 3 Prozessentwicklung und kontinuierlicher Betrieb Technikums-RKR
Im Rahmen der C1-Prozeßentwicklung bzw. Prozeßumsetzung für eine kontinuierlich betriebene Technikumsanlage waren entsprechende Prozeßkomponenten auszulegen. Benötigt Komponenten wurden ausgelegt und beschafft (Rohrleitungen, Armaturen, Sensoren). Ein Konzept zur Abtrennung (Flash) und Rezyklierung des Lösemittels (Rückführung, Pumpe) wurde implementiert und in die Anlage integriert.

AP 4 Reaktorentwicklung BSR
Für die Untersuchungen zu Fluiddynamik und Stoffeigenschaften wurde ein erster Blasensäulenreaktor (BSR 1 Modell, ca. 4 L Volumen) als Modellreaktor ausgelegt und inkl. benötigter Anlagenkomponenten beschafft. Der Reaktor wurde druckfest mit Doppelmantel ausgeführt inklusive Temperaturkontrolle sowie der Möglichkeit der Anbindung von verschiedenen Sensoren. Eine entsprechende Versuchsanlage wurde erstellt und getestet.

Für einen kontinuierlichen Meßbetrieb in der Technikumsanlage wurde eine größerer angepasster Blasensäulenreaktor beschafft (BSR 2 Technikum, ca. 10 L) ebenso wie weitere für die kontinuierliche Prozessführung benötigte Anlagenkomponenten (u.a. Gaskompressor; Fluß-, Druck- und Temperaturmessung; Füllstandsmessung). Alle Komponenten wurden in die Technikumsanlage integriert und getestet.

AP 5 Modellentwicklung BSR
Unter Nutzung des Modell-BSR 1 wurden Experimente zum Stofftransport und Hydrodynamik durchgeführt. Als Prozessparameter wurden u.a. Gasvolumenstrom, Druck und Temperatur variiert. So wurden experimentell Blasengrößenverteilungen bestimmt sowie Koeffizienten, welche die Gaslöslichkeit und den Gas/Flüssigkeits-Stofftransport charakterisieren (Stoffübergangskoeffizienten k_La).

Weiterhin wurden im Modell-BSR Messungen mit einer Modellreaktion reduzierter Komplexität durchgeführt. Dabei handelte es sich um die katalytische Hydrierung von Formiaten. Anhand der Reaktion konnte die erfolgreiche Produktion von Methanol im Blasensäulenreaktor gezeigt werden.

Ebenso wurde ein mathematisches Modell des BSR entwickelt. Dieses Modell beinhaltet sowohl eine Beschreibung der Stoffeigenschaften als auch von Stofftransport und Reaktion. Das Modell beschreibt erfolgreich die experimentell ermittelten Trends.

AP 6 Prozessentwicklung und Betrieb BSR
AP 6 basiert auf den Erkenntnissen und Patenten von C1 und wurden für die in dem Projekt vorgesehene Prozessvariante überwiegend durch den Projektpartner TU Berlin umgesetzt. Unterstützung durch C1 erfolgte sowohl bei der Vorgabe zum Grundprozessdesign als auch

beim Testbetrieb und im kontinuierlichen Betrieb der Anlage, u.a. in der Versuchsplanung, beim Vorbereiten, Ansetzen und Bereitstellen benötigter Stoffe und Katalysatoren, der Methodenentwicklung, der Analytik von Stoffen und Produkten, sowie der Auswertung erhaltener Daten.

AP 7 Bewertung

Die eingesetzten Reaktionsstoffe wurden auf Reinheit und Verunreinigungen untersucht. Ebenso wurde das in den verschiedenen Versuchsreihen erhaltene Produkt (Roh-Methanol) auf Haupt- und Spurenkomponenten analysiert sowie destillativ aufgereinigt.

Anhand der gewonnenen Analytikdaten wurde die Eignung des aufgereinigten Methanols für verschiedene Anwendungen bewertet. Die homogen umgesetzte Katalyse erweist sich als hoch selektiv. Aufgrund der erzielten hohen Reinheit und der Art und geringen Menge an Nebenprodukten eignet sich das im Technikumsmaßstab produzierte Methanol sowohl als Brennstoff als auch als typischer Chemieeinsatzstoff.

Das eingesetzte Katalysatorsystem wurde sowohl im frischen Zustand, als auch nach Durchführung der Reaktion physiko-chemisch untersucht. Das unter Prozeßbedingungen beobachtete Alterungsverhalten in diesem Prozesssetup entsprach dabei Beobachtungen, die zuvor durch Untersuchungen bei C1 im kleinen Maßstab erhalten wurden. Der Prozess konnte über mehrere Tage stabil betrieben werden. In Summe erweisen sich die Ergebnisse als vielversprechend in Hinblick auf einen wirtschaftlichen Betrieb in der Skala einer möglichen Produktionsanlage.

AP 8 Optimierung der Prozesse und der Prozessführung

Zum Zwecke der simulationsgestützten Prozeßoptimierung erfolgte die Erstellung von Reaktormodellen für Rührkesselreaktor und Blasensäulenreaktor als eigene Neuimplementierung (eigene Software C1). Die Modelle wurden anhand der Meßdaten validiert und genutzt, um modellgestützte Parameterstudien durchzuführen. Die Modelle erlaubten jeweils die Identifikation von optimierten Betriebsfenstern für den Prozess.

Weiterhin wurden Prozessmodelle erstellt mittels ASPEN HYSIS als Gesamt-prozesssimulationen für den kontinuierlichen Betrieb, sowohl mittels Rührkessel- als auch mittels Blasensäulenreaktor. Anhand der Modelle wurden sowohl Betriebsparameter optimiert als auch die Effizienz des Gesamtprozesses abgeschätzt. Beide Reaktorkonzepte erscheinen vielversprechend, wobei je nach Einsatzzwecke die Vorteile der verschiedenen Reaktortypen überwiegen können.

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wesentlichen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises umfassen Kosten für Personal, Material sowie projektbezogene Abschreibungen. Als Personal eingesetzt wurden je nach Projektphase ein erfahrener Ingenieur sowie ein chemisch erfahrener Techniker. Wesentliche Posten im Bereich Material waren die Kosten für die Bereitstellung von Katalysator sowie der für die Reaktion nötigen Chemikalien. Für den Aufbau und Umbau der im Projekt verwendeten Anlagen wurden durch C1 entsprechendes Material und Geräte beschafft, die als "vorhabenspezifische Abschreibungen" angesetzt wurden.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die im Projektantrag beschriebenen Arbeiten wurden im Projektverlauf umgesetzt. Die Projektziele wurden erreicht. Die Arbeiten waren notwendig und angemessen.

Fortgeschriebener Verwertungsplan

Das im Projekt erarbeitete Wissen wird genutzt, um den durch C1 entwickelten Prozess der homogen katalysierten Methanolsynthese und die hier erprobte Prozessführung weiter zu verbessern. Eine Möglichkeit dazu ist die Nutzung von Blasensäulenreaktoren in einem skalierten industriellen Prozess, wie sie im C1 Prozesspatent beschrieben und hier nun

technisch erprobt wurde. Die dadurch mögliche Verbesserung der Skalierung und Ökonomie eines industriellen Prozesses wird derzeit evaluiert.
Folgender Zeithorizont wird angestrebt:
6 M Entscheidung ob Blasensäulenreaktoren Bestandteil einer Demonstrationsanlage sein werden.
30 M Inbetriebnahme einer Demonstrationsanlage
36 M erste Lizenzierung der Technologie

Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen
Das Vorhaben adressiert die Untersuchung einer homogen katalysierten Methanolsynthese in Blasensäulenreaktoren. Hierbei wurde bestätigt, dass alle von C1 entwickelten Konzepte der Reaktion mittels Strahl-Schlaufen-Reaktoren, Rührkesseln als auch Blasensäulenreaktoren mit kontinuierlicher Prozessführung und Methanolabtrennung technisch umgesetzt werden können. Dies ermöglicht eine größere Flexibilität in der Auswahl geeigneter Komponenten für eine kommerzielle Anlage. Auf den genannten Gebieten wurden während der Durchführung des Vorhabens keine Fortschritte anderer bekannt.

Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen
Die Ergebnisse des Projektes wurden im Zuge des Annual Meeting of Process Engineering and Materials Technology (PEMT, DECHEMA) im November 2024 präsentiert. Darüber hinaus sind zwei Veröffentlichungen in internationalen Zeitschriften in Arbeit.