

Abschlussbericht

zum Projekt

Die Konversion von CO₂ mit H₂ zu Methanol als nachhaltiger chemischer Energiespeicher.

Modellstudie - Scale Up - Implementierung

Aktenzeichen: 29629 - Referat 31

Albert-Ludwigs Universität (ALU), Freiburg:

Prof. Dr. Ingo Krossing (Projektkoordinator), Elias Frei, Jennifer Beck, Valentin Dybbert

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Freiburg:

Dr.-Ing. Achim Schaadt

Solvay GmbH:

Dr. rer. nat. Johannes Eicher

Projektlaufzeit:

Von 01.03.2012 bis 31.08.2014 (30 Monate)

Freiburg, Dezember 2014, mit Nachträgen im April 2015.

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	29629	Referat	31	Fördersumme	386.710,00 €
Antragstitel	Die Konversion von CO₂ mit H₂ zu Methanol als nachhaltiger chemischer Energiespeicher. Modellstudie - Scale Up - Implementierung				
Stichworte	Energie, Verfahren chemisches Verfahren, heterogene Katalyse, Fluorierung, Scale Up				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
30 Monate	01.03.2012	31.08.2014	Ende		
Zwischenberichte	1, schon geprüft				
Bewilligungsempfänger	Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (ALU) Lehrstuhl für Molekül- u. Koordinationschemie Institut für Anorganische u. Analytische Chemie Albertstr. 21			Tel	07 61/2 03-61 22
	79104 Freiburg			Fax	07 61/2 03-60 01
				Projektleitung	Prof. Dr. Ingo Krossing
Kooperationspartner	Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, 79110 Freiburg			Bearbeiter	Jennifer Beck Valentin Dybbert
	Solvay Fluor GmbH Hans-Böckler-Allee 20 30173 Hannover				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das abgeschlossene Projekt beschreibt unseren Ansatz, Kohlenstoffdioxid zur chemischen Energiespeicherung von Wasserstoff stofflich zu nutzen. Im Gegensatz zur etablierten Methanolproduktion aus Synthesegas, welches selbst aus fossilen Brennstoffen erhalten wird, ist der vorgestellte Prozess in Bezug auf die freigesetzten CO₂ Mengen als auch in Bezug auf die Gesamtenergiebilanz deutlich umweltfreundlicher. Innerhalb dieses Projekts wurde deshalb die Verwertung von Wasserstoff aus der Fluorproduktion der Firma Solvay GmbH untersucht. Dieser ist, aufgrund der Herstellungsmethode, mit bis zu 0.12 ppm durch Fluorwasserstoff (HF) verunreinigt und stellt deshalb besondere Anforderung an Katalysatoren und Reaktoren, welche in diesem Projekt untersucht wurden.

Im Rahmen dieses Projektes, wurden an der *Universität Freiburg* im Freiburger Materialforschungszentrum FMF besonders aktive geeignete heterogene Katalysatoren entwickelt, die eine Toleranz gegen die Verunreinigung aufweisen. Im Anschluss an die erfolgreiche Katalysatorentwicklung und -erststellung, sollte am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE (*Fraunhofer ISE*) in Freiburg ein Scale Up durchgeführt werden, an dessen Ende alle notwendigen Daten für den anschließend in Eigenregie der *Solvay Fluor GmbH* durchgeführter Bau einer Methanolanlage in Bad Wimpfen bereitstehen sollen. Durch Probleme beim Scale-up gab es bei den letzten beiden Zielen Probleme, die letztlich den Bau der Methanolanlage verhinderten.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Einzelnen wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Ausführliche Katalysatorstudie und Überprüfung der Fluorwasserstoff Toleranz (ALU)*
- Imprägnierung der Katalysatoren mit Ionischen Flüssigkeiten (ALU)*
- Scale Up der erhaltenen optimierten Katalysatoren (ALU)*
- CHEMCAD®-Simulationen (ISE)*
- Planung, Aufbau und Inbetriebnahme Miniplantanlage inklusive Rezyklierung (ISE)*
- Matlab-Simulationen (ISE)*
- Test der Miniplantanlage mit Rezyklierung (ISE)*
- Ermittlung der Einsparungen von Treibhausgasemissionen (ISE)*

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes konnte ein Katalysator-Benchmarksystem entwickelt werden, das in kleinem Testmaßstab mit den industriellen Katalysatoren vergleichbar und sogar besser aktiv ist. Dieses klassische heterogene Katalysatorsystem, synthetisiert über Kofällungsrouten unter strikter Kontrolle aller Parameter, diente zur Schaffung eines internen Benchmarksystems. Alle, auch die nachfolgend beschriebenen Katalysatoren, werden dabei vollständig mittels pXRD, FT-IR, MAS-NMR, TEM, SEM/EDX, Physi- und Chemisorptionsverfahren charakterisiert. Die abschließende Testung der Katalysatoren in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Anlage (0,5 bis 1 mL Katalysatorvolumen), ermöglichte die Bestimmung der Aktivität und Selektivität. Das abschließende Vergleichen mit den Charakterisierungsergebnissen ermöglichte die Aufstellung einer Struktur-Wirkungsbeziehung, welche letztendlich für die Verbesserung bestehender Systeme essentiell ist.

Basierend auf diesen Systemen und deren Ergebnissen, konnten neue und innovative Vergleichssysteme entwickelt werden. Die Steigerung der Katalysatoraktivität wurde mittels Gasphasen-Fluorierung erreicht. Durch die Fluorierung der oxidischen Katalysatoren konnten außergewöhnliche Ergebnisse erzielt werden, die eine Aktivitätssteigerung um bis zu 91% zur Folge hatten (200°C, 40 bar, 4000 GHSV). Durch diese Aktivitätssteigerung und Reaktivität dieses Katalysatorsystems gegenüber Fluorwasserstoff konnte gezeigt werden, dass dieses System sehr geeignet für den Einsatz in HF-Verunreinigten Produktgasen ist. Die Hochskalierung konnte lediglich im kleinen Maßstab (bis 100 g) ausreichend realisiert werden. Sowohl die Imprägnierung mit ionischen Flüssigkeiten als auch die konkurrierende Katalysatorsynthese über das Sol-Gel-Verfahren waren nicht zielführend und wurden aufgegeben.

Am Fraunhofer ISE wurde der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Miniplantanlage inklusive Rezyklierung realisiert. Das Betriebsverhalten der Anlage wurden durch Simulation unter Variation wesentlicher Parameter untersucht. Dadurch zeigte sich beispielsweise, dass die Rezyklatmenge bei diesem Anlagendesign ein Minimum bei der Eintrittstemperatur in Reaktor 2 von ca. 200°C aufweist. Durch die Simulation wurde ein optimaler Betriebspunkt für die Anlagenkonfiguration gefunden. Die Anlage konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden. Die Rezyklierung verläuft wie vorgesehen, da der Druckverlust gemäß der Auslegung sehr gering ist. Der Leistungsbedarf der Kompression beträgt nur etwa 0,2 % des Energiegehaltes des hergestellten Methanols. Die hergestellten, flüssigen Produkte bestanden nur aus Wasser und Methanol.

Innerhalb der Projektverlängerung konnten an der Albert-Ludwigs Universität ca. 100 g aktiven Katalysator hergestellt werden. Dieser wurde schon an das Fraunhofer ISE übergeben und dort demnächst in die Anlage eingebaut und getestet.

Die Optimierung der Hochskalierung wird auch noch die nächste Zeit Thema an der Albert-Ludwigs Universität sein, vor allem die Fluorierung im größeren Maßstab bedarf noch die Entwicklung eines geeigneten Benchmarksystems. Auch sind bei der Fluorierung grundlegende Fragen zu beantworten. Zukünftig soll, unterstützt durch Quantenmechanische Rechnungen und durch verschiedene in-situ Analyseverfahren, der Mechanismus der Methanolbildung aus CO₂ und H₂ verstanden werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse, welche im Rahmen dieser Projektierung generiert wurden, wurden auf mehreren Konferenzen vorgestellt. Darüber hinaus wurden Teile davon auf diversen Veranstaltungen, in Form von Posterpräsentationen im In- und Ausland der Öffentlichkeit vorgestellt. Es sind drei Publikationen, eine Dissertation und eine Patentanmeldung aus dem Projekt entstanden und diverse Abschlussarbeiten angefertigt worden:

“The Influence of the Precipitation/Ageing Temperature on a Cu/ZnO/ZrO₂ Catalyst for Methanol Synthesis from H₂ and CO₂.“

E. Frei, A. Schaadt, T. Ludwig, H. Hillebrecht, I. Krossing, *ChemCatChem* **2014**, 6, 1721–1730. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201300665>.

“Engineered high aspect ratio vertical nanotubes as a model system for the investigation of catalytic methanol synthesis over Cu/ZnO.“

Firat Güder, Elias Frei, Umut M. Kücükbayrak, Andreas Menzel, Ralf Thomann, Roman Luptak, Ingo Krossing, Margit Zacharias, *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, 6, 1576–1582. <http://dx.doi.org/10.1021/am4042959>.

"Novel Cu/ZnO-Based Catalysts for the Synthesis of Methanol by CO₂ Hydrogenation."

I. Krossing, M. Artamonova, E. Frei, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, 638, 1566.
<http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201203027>

Dissertation Elias Frei (**2013**): *Systematic Studies to the Synthesis and Characterization of Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts and Variations with Elemental Fluorine / Precipitations in HF / TEOS – Methanol Synthesis from CO₂ and H₂*. Dissertation unter Anleitung von **Prof. I. Krossing** Freiburg.

"Enhancing the Catalyst Performance for Methanol Synthesis from H₂ and CO₂ by Incorporation of Fluorine."

E. Frei, A. Schaadt, T. Ludwig, H. Hillebrecht, I. Krossing, J. Eicher, European Patent Application in Progress **2014**.

Diplom/M.Sc. Arbeiten auf dem Thema Methanol-Katalyse aus CO₂ und H₂ unterstützt durch das DBU Projekt am FMF/ALU: Jennifer Beck (2013), Valentin Dybbert (2013), Samuel Fehr (2014).

Bachelor/M.Sc. Arbeiten auf dem Thema und angefertigt @ AS/ISE: Martin Winkler (2012), Markus Jorgas (2013), Vitalis Weiß (2013), Matthias Urbanke (2014), Mohamed Ouda (2014).

Fazit

Die Ergebnisse der dieses Projektes dokumentieren, dass nahezu alle wissenschaftlichen Vorgaben erfüllt wurden. Teilweise wurden Ergebnisse erhalten, welche diese weit übertreffen. Durch die Fluorierung der oxidischen Katalysatoren konnten außergewöhnliche Ergebnisse erzielt werden die eine Aktivitätssteigerung um bis zu 91% zur Folge hatten (200°C, 40 bar, 4000 GHSV). Durch diese Aktivitätssteigerung und Reaktivität dieses Katalysatorsystems gegenüber Fluorwasserstoff konnte gezeigt werden, dass dieses System sehr geeignet für den Einsatz in HF-verunreinigten Produktgasen ist.

Am Fraunhofer ISE wurde eine zweistufige Miniplantanlage inklusive Rezyklierung zur Herstellung von einem Liter Methanol pro Stunde konzipiert, konstruiert, aufgebaut und erfolgreich getestet. Im gewählten Ansatz und durch die Selektivität der Katalyse reduzieren sich sowohl der Investitionsaufwand (CAPEX) als auch der Energieaufwand (OPEX) für die nachfolgende Destillation signifikant.

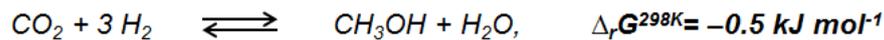
Das Fraunhofer ISE konnte zudem zeigen, dass die Treibhausgasemissionen mit diesem Ansatz prinzipiell deutlich gesenkt werden können, wenn der Strom überwiegend aus erneuerbaren Energien hergestellt wird. Im Detail gibt es jedoch zum detaillierten Umfang sowie der Zuordnung der Reduktion noch ungelöste wissenschaftliche Fragestellungen.

Die Hochskalierung der von ALU generierten neuen Katalysatorsysteme konnte lediglich im kleinen Maßstab (bis 100 g) ausreichend realisiert werden. Innerhalb der Projektverlängerung konnten an der Albert-Ludwigs Universität ca. 100 g aktiven Katalysator hergestellt werden. Dieser wurde schon an das Fraunhofer ISE übergeben und dort demnächst in die Anlage eingebaut und getestet. Die Verzögerungen in diesem Bereich führten dazu, dass keine Demonstrationsanlage in einem Werk der Firma Solvay aufgebaut werden konnte.

Die Optimierung der Hochskalierung wird auch noch in Zukunft Thema an ALU und ISE sein, vor allem die Fluorierung im größeren Maßstab bedarf noch einiger Entwicklung.

1. *Einleitung und Zielsetzung*

Methanol wird bereits als Basischemikalie und Energieträger mit 64,55 (Stand: 2013) Mio.-t Jahresproduktion produziert.¹ Der Bedarf steigt in beiden Sektoren kontinuierlich an, da die Verwendung des Methanols als Kraftstoff und Energiespeicher immer weiter vorangetrieben wird und ein thermodynamisch besonders hohes Potential bei der Herstellung aus Kohlendioxid (CO₂) besitzt.



Innerhalb dieses Projekts wurde deshalb die Verwertung von Wasserstoff aus der Fluorproduktion der Firma Solvay GmbH untersucht. Dieser ist, aufgrund der Herstellungsmethode, mit bis zu 0.12 ppm durch Fluorwasserstoff (HF) verunreinigt und stellt deshalb besondere Anforderung an Katalysatoren und Reaktoren, welche in diesem Projekt untersucht werden sollten. Im Rahmen dieses Projektes, sollten an der *Universität Freiburg* im Freiburger Materialforschungszentrum FMF besonders aktive geeignete heterogene Katalysatoren entwickelt werden, die eine Toleranz gegen die Verunreinigung² (0,12 ppm HF in H₂) aufweisen. Wissenschaftlich sollten diese Ziele durch Verwendung neuer fluoridbasierter/ fluoridoxidbasierter Katalysatoren ggf. mit Oberflächenbeschichtung durch robuste, unpolare ionische Flüssigkeiten z.B. auch mit Cu-Nanopartikel-Dotierung erreicht werden.

Im Anschluss an die erfolgreiche Katalysatorentwicklung und -ersttestung, sollte am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE (*Fraunhofer ISE*) in Freiburg ein Scale Up durchgeführt werden, an dessen Ende alle notwendigen Daten für den anschließend in Eigenregie der *Solvay Fluor GmbH* durchgeführter Bau einer Methanolanlage in Bad Wimpfen bereitstehen sollen.

Als konkrete Projektziele sollte im Rahmen des „MethaKat“-Projekts die folgenden Punkte untersucht werden (Kopie aus dem bewilligten Antrag):

- Entwicklung neuer **robuster Katalysatoren** für die Methanolproduktion an der *Universität Freiburg* (=> geringere Edukteinheit gefordert, HF-Toleranz).

¹ M. Berggren, *Methanol as Energy – Adding Value in the High Priced Crude World*, Frankfurt am Main, **2014**.

² Gemäß GC-Analyse der *Solvay Fluor GmbH* vom 29.07.2011 (c/o Christoph Sommer in Bad Wimpfen), sind außer Spuren CO₂ und den genannten 0,12 ppm HF keine weiteren Verunreinigungen im Wasserstoff enthalten.

- Erreichung thermodynamisch günstigerer **niedriger Prozesstemperaturen** durch Einsatz der aktiveren neuen Katalysatoren (Energieeinsparung, höherer Umsatz). Dies führt auch zu einer **vollständigeren Umsetzung von CO₂** verbunden mit **weniger Rezyklierung**.
- Durchführung des **Scale Up der Methanol-Synthese** mit verunreinigtem H₂ (0,1 mg HF /m³) und den neuen Katalysatoren der *Universität Freiburg* am *Fraunhofer ISE* in Freiburg.
- Aufbau einer **Technikumsanlage** am Standort Bad Wimpfen durch die *Solvay Fluor GmbH*. Kapazität: mehr als 1 t MeOH/d
(außerhalb der Projektförderung).

2. *Ergebnisse*

2.1. *Ergebnisse der Albert-Ludwigs Universität Freiburg*

2.1.1. *Ausführliche Katalysatorstudie und Überprüfung der Fluorwasserstoff (HF) Toleranz (a, b, c)*

Zur Ermittlung einer geeigneten Syntheseroute für das Cu/ZnO/ZrO₂ Katalysatorsystem wurden unterschiedliche Präkursoren, Herstellungsbedingungen und -verfahren untersucht. Hierbei wurden vorrangig zwei Reaktionsvarianten untersucht: Die Kofällungs- und die Sol-Gel-Reaktion.

Das Sol-Gel-Verfahren wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Jennifer Beck und des Postdoktorates von Dr. Marina Artamonowa eingehend untersucht, insbesondere die hydrolytische und die fluorolytische Spaltung von Metallalkoxiden. Allerdings war abschließend nach über einem Jahr Arbeit klar zu erkennen, dass das Verfahren aufgrund der geringen erzielbaren Oberflächen und niedrigen katalytischen Aktivitäten, sowie der teilweise vorliegenden Kontamination mit Katalysatorgiften (Chlorid) nicht zielführend ist.³

Im Gegensatz dazu zeigte die bewährte Kofällungsreaktionsrouten erheblich bessere Resultate. Aufgrund dessen, wurden detaillierte Untersuchungen zu diesem System durchgeführt, wobei die Metallverhältnisse, Gegenionen (Sulfat, Nitrat, Chlorid, Acetat etc.),

³ J. Beck, *Diplomarbeit*, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, **2013**.

pH-Wert, Fällungs- / Alterungstemperatur, Fällungsmittel (Oxalate, Carbonat/Hydroxide, Formiate), Lösungsmittel (H₂O, Aceton, Acetonitril, Methanol, Ethanol) variiert und evaluiert wurden.

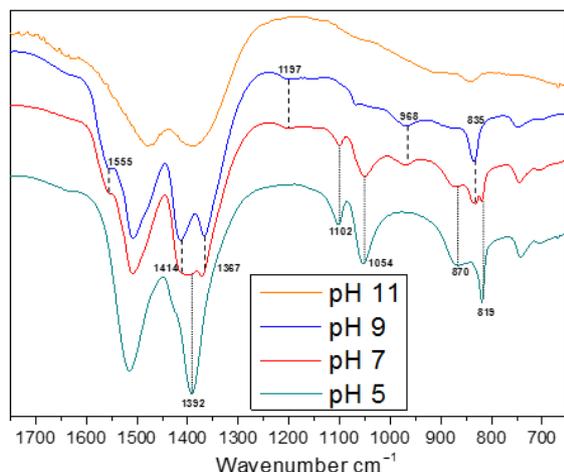
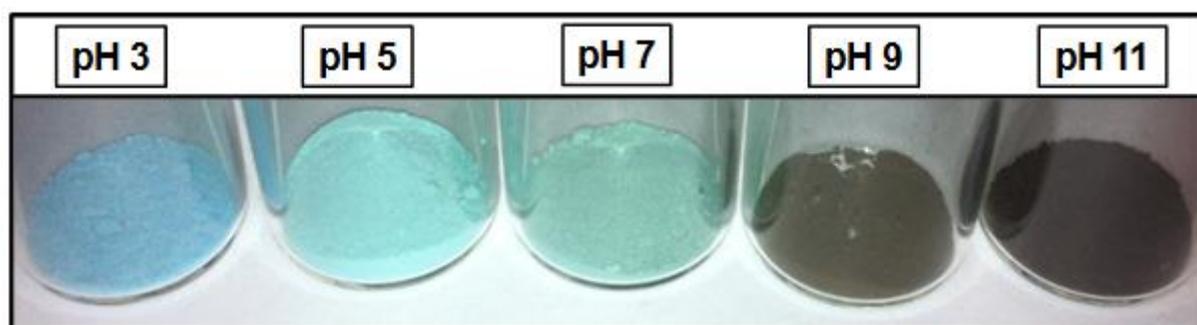


Abbildung 1: Untersuchung des Effekts des pH-Wertes während der Fällungsreaktion. Links: FT-ATR-MIR Spektrum der unterschiedlichen Proben. Unten: Optischer Farbeindruck der Proben.^[1]



Dabei stellte sich heraus, dass der Syntheseweg von Metallnitrat über die Metallcarbonate/hydroxide die besten Ergebnisse zeigte. Allerdings gibt es mehrere kristalline Phasen, die bei der Fällung entstehen können (z. B. Gerhardtite, Rosasit, Hydrozinkit), die zwei dominantesten und wichtigsten Vertreter sind Aurichalcit $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ und Malachit $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Die Phasenzusammensetzung vor der Kalzinierung (Austreibung des CO₂ und H₂O bei erhöhter Temperatur, in unserem Fall 300 °C) ist mit ausschlaggebend für die spätere katalytische Aktivität. Die Phasen unterscheiden sich sowohl in ihrer Mesostruktur als auch in der Menge an Zink, welche die Strukturen aufnehmen können. Kupfer/Zink Kontakte spielen eine wichtige Rolle bei der Bildung von katalytisch aktiven Zentren. Innerhalb dieses Projektes wurde in Abhängigkeit von der Fällungs- und Alterungstemperatur die Phasenzusammensetzung, spezifische Oberfläche und die spätere katalytische Aktivität bestimmt (s. Abbildung 2).^{4,5}

⁴ E. Frei, *Dissertation*, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, 2013.

⁵ E. Frei, A. Schaadt, T. Ludwig, H. Hillebrecht, I. Krossing, *ChemCatChem* 2014, 6, 1721-1730.

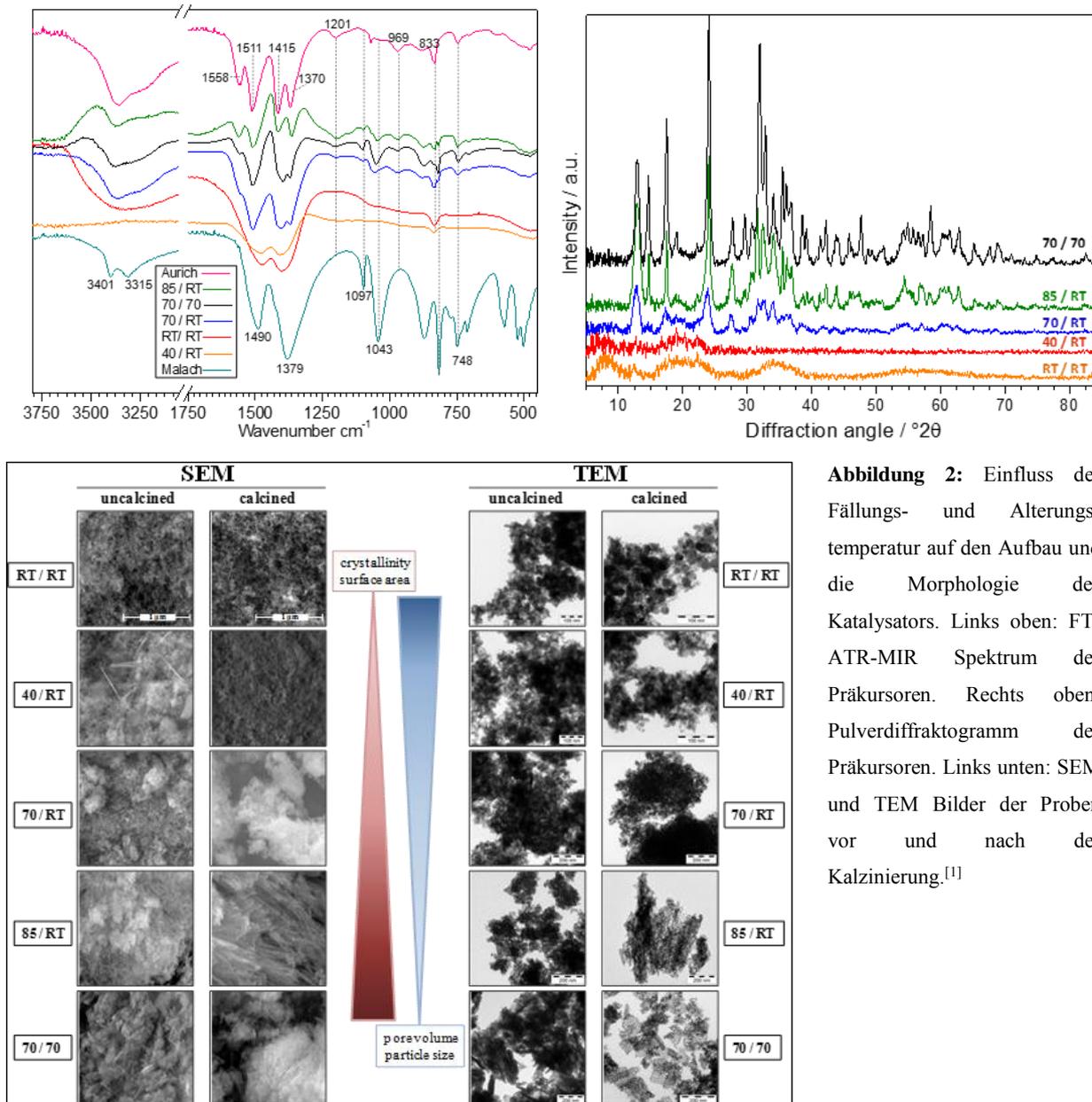


Abbildung 2: Einfluss der Fällungs- und Alterungs-temperatur auf den Aufbau und die Morphologie des Katalysators. Links oben: FT-ATR-MIR Spektrum der Präkursoren. Rechts oben: Pulverdiffraktogramm der Präkursoren. Links unten: SEM und TEM Bilder der Proben vor und nach der Kalzinierung.^[1]

Innerhalb der elektronenmikroskopischen Bilder ist die unterschiedliche Mesostruktur gut zu erkennen. Diese führt nach der Kalzinierung zu den Metalloxiden, welche allerdings unterschiedliche spezifischen Oberflächen und katalytischen Aktivitäten aufweisen (s. Abbildung 2 und Abbildung 3). Bei diesem Vorgang verändert sich der Katalysator morphologisch. Die Kristallnadeln brechen auf und es bilden sich kleine feinverteilte Nanopartikel (CuO und ZnO, 3 - 8 nm) in einer amorphen Matrix (ZrO₂) (s. Abbildung 2). Der endgültige Katalysator bildet sich letztendlich in-situ bei der Reduktion vor dem Katalyse-Experiment (Reaktion mit Wasserstoff 7 % in Stickstoff).

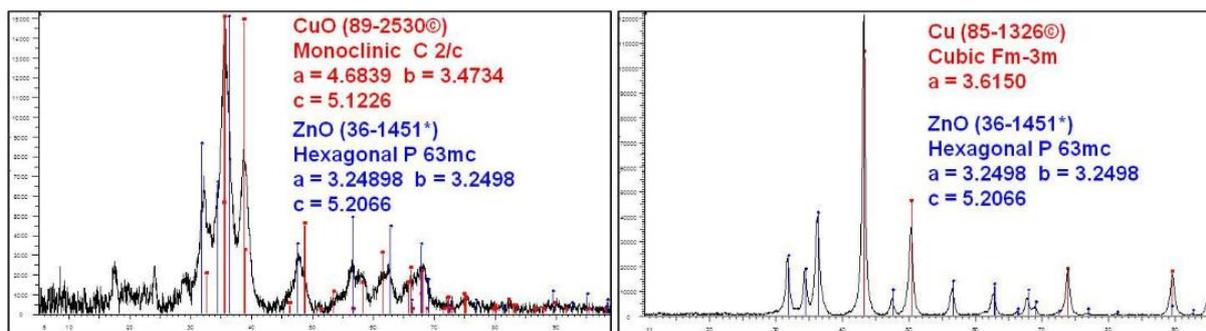


Abbildung 3: Pulverdiffraktometrische Messung vor (links) und nach (rechts) der Kalzinierung bei 300 °C in N₂-Atmosphäre.

Die katalytischen Aktivitäten der Katalysatoren wurden in einem Festbettreaktor bei 40 bar Druck und im Temperaturbereich von 200 – 250 °C über Gaschromatographie des Produktgasstroms bestimmt.

Tabelle 1: Oberflächencharakterisierung und katalytische Aktivität der unterschiedlichen Katalysatoren.

Katalysator	SA _{Cu} ^a	SA _{BET} ^b	Aktivität ^c
RT / RT	27.34	99	8.11
40 / RT	29.03	106	9.16
70 / RT	18.00	121	7.94
85 / RT	14.30	146	6.93
70 / 70	16.59	190	7.80

^a Kupferoberfläche, bestimmt über N₂O Chemisorptionsexperimente. ^b Gesamtoberfläche, bestimmt über N₂ Physisorptionsexperimente (BET). ^c katalytische Aktivität bei 513 K, 40 bar und GHSV von 8000 h⁻¹ (75 % H₂ / 25 % CO₂) in mmol(MeOH) g⁻¹(Kat) h⁻¹.

Die Messungen zeigen zwar keinen direkt proportionalen Zusammenhang zwischen der spezifischen Kupferoberfläche und der Aktivität zu erkennen ist, dass mit der spezifischen Oberfläche die Aktivität steigt.

Bestandteil dieses Projekts war es einen aktiven Katalysator für HF verunreinigte Gase zu finden, deshalb ist ein naheliegender Lösungsansatz die Fluorierung selbiger. Dieser Ansatz wurde über mehrere Verfahren verfolgt, zum einen über eine gemischte Kofällungsreaktion mit HF in der Reaktionslösung und zum anderen über direkte Gasphasenfluorierung der kalzinierten oxidischen Katalysatoren.

Relativ schnell zeigte sich, dass bei der Kofällungsreaktion mit HF hohe Fluorierungsgrade erzielt werden können (bis zu 35 % nach der Kalzinierung). Allerdings stellten sich vollkommen neue Phasenzusammensetzung der Präkursor- und Präkatalysatorstrukturen dar (s. Abbildung 4), welche teilweise noch unbekannt sind.

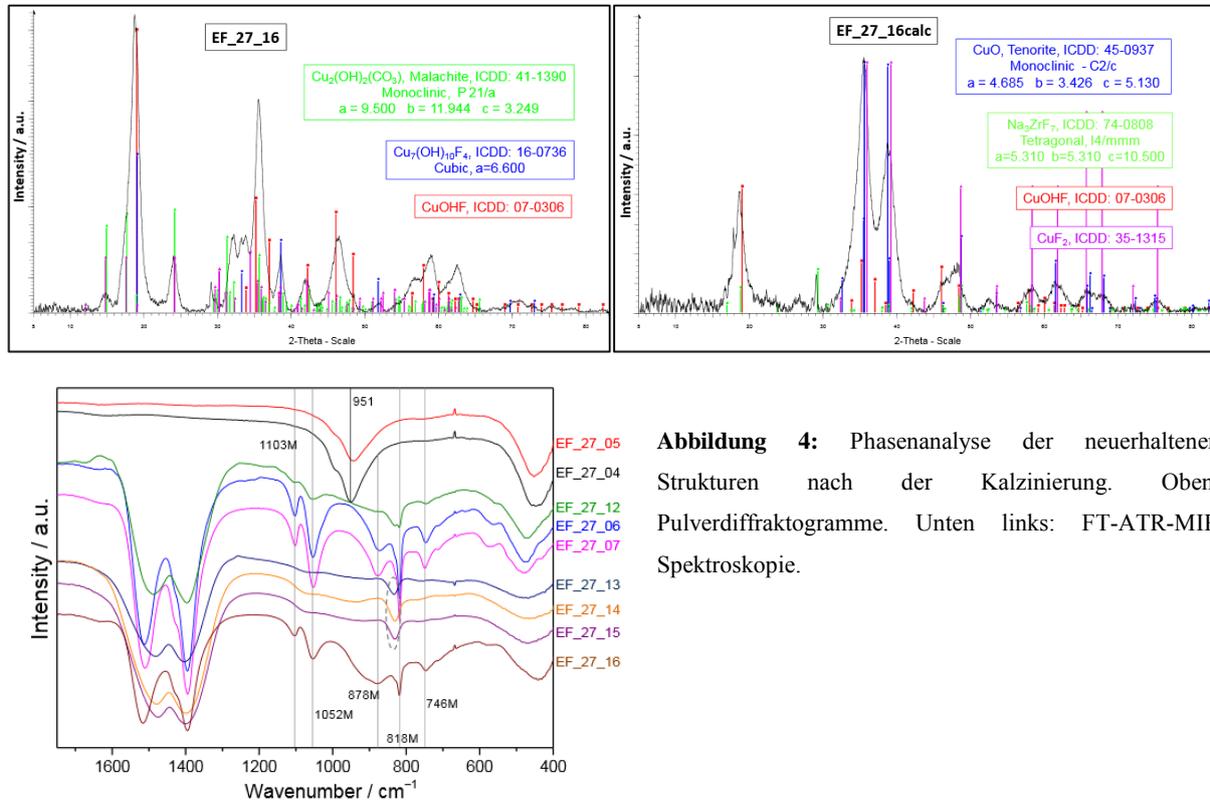


Abbildung 4: Phasenanalyse der neuerhaltenen Strukturen nach der Kalzinierung. Oben: Pulverdiffraktogramme. Unten links: FT-ATR-MIR Spektroskopie.

Das Katalysatorsystem zeigte jedoch verändertes Verhalten gegenüber der Reaktion mit Wasserstoff (Temperaturprogrammierte Reduktion, kurz TPR) und weist keine ersichtliche Korrelation zwischen der spezifischen Kupferoberfläche und der katalytischen Aktivität auf (s. Tabelle 2), weshalb davon auszugehen ist, dass es sich um ein neuartiges Katalysatorsystem handelt.

Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften der durch HF-Kofällung hergestellten Katalysatoren.

	EF_27_07calc	EF_27_15calc	EF_27_16calc
TPR ₁ , onset / TPR ₂ , onset ^a	413/410	413/418	431/460
TPR ₁ , max ₁ / TPR ₂ , max ₁ ^a	495 / 505	473 / 497	501 / 543
Integrals: TPR ₂ / TPR ₁	- 2.7 %	- 4.3	- 3.5
TPO max ^a	431	411	400
SA _{Cu} ^b	3.21	11.33	9.08
Aktivität ^c	8.33	8.04	5.53

^a in K

^b in m² g⁻¹

^c in in mmol(MeOH) g(Kat)⁻¹ h⁻¹ (513 K, 40 bar, 4000 NmL h⁻¹, 75 % H₂ and 25 % CO₂)

Wie zu erkennen ist zeigt das neuartige System durchaus mit dem klassischen System vergleichbare Ergebnisse. Das ist eine erstaunliche Tatsache, da bisher davon ausgegangen werden musste, dass sobald die Oberflächen „einbrechen“ es ebenfalls Auswirkungen auf die Katalyse haben müsste. Dieser Effekt zeigte sich zudem bei der Gasphasenfluorierung von kalzinierten Katalysatoren. Bei diesen Versuchen wurden der kalzinierte oxidische Präkatalysator mit elementarem Fluor, Fluorwasserstoff oder Difluorphosgen in einem Batch-Reaktor zur Reaktion gebracht (s. Abbildung 5).

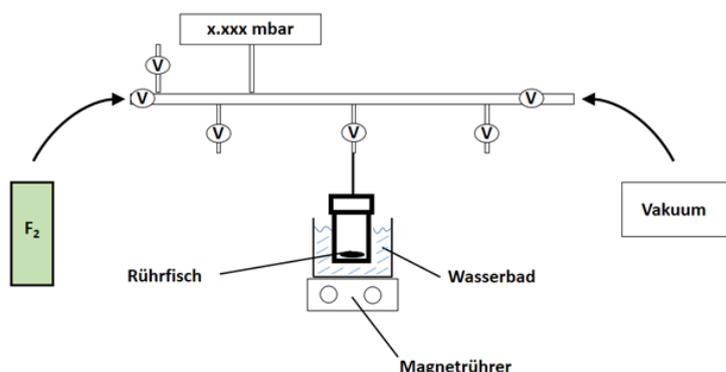


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Gasphasenfluorierungsexperimente mit elementarem Fluor, Difluorphosgen und Fluorwasserstoff.⁶

⁶ V. Dybbert, *Masterarbeit*, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, 2013.

Durch den jeweiligen Druck kann der gewünschte Fluorierungsgrad vorgegeben werden. Das Fluorierungsagens reagiert hierbei hauptsächlich mit Überresten der Präkursorstrukturen (Nachweis erfolgte mittels Gasphasen IR-Spektroskopie).^[2] Aufgrund der Herstellungsmethode ist der Katalysator in dieser Konstellation gut auf den basierenden Grundoxidkatalysator zu referenzieren (s. Abbildung 6). Hierbei war bei den Katalyse-Experimenten zu erkennen, dass die Aktivität durch die Fluorierung zunimmt. Allerdings ist es keine absolute Zunahme, denn die endgültige Aktivität ist zum einen abhängig von der Aktivität des oxidischen Basiskatalysators und zum anderen scheint es ein Optimum zwischen 5 - 10 Atom-% Fluor zu geben.

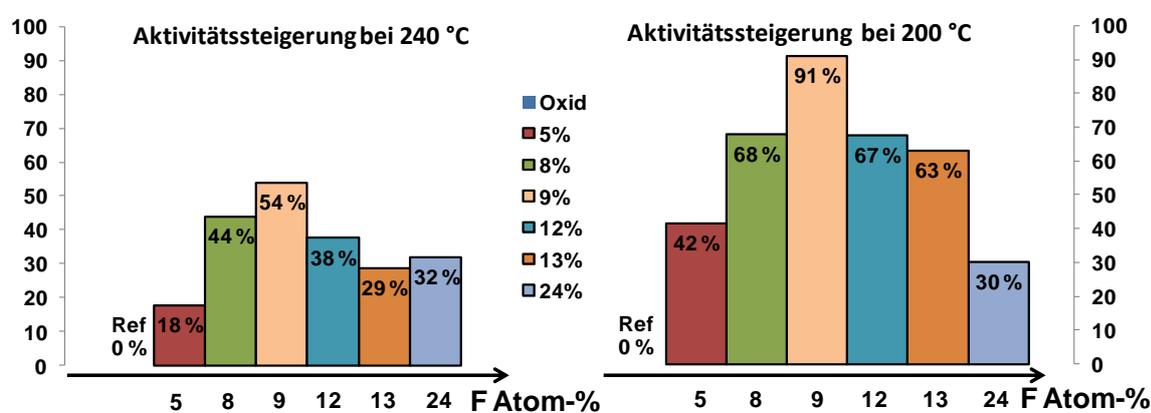


Abbildung 6: Aktivitätssteigerung der fluorierten Katalysatoren (mit elementarem Fluor) referenziert auf ihren basierenden oxidischen Katalysator bei 40 bar und einer GHSV von 4000 h⁻¹ (75 % H₂ / 25 % CO₂).⁷

Bislang konnte das Optimum noch nicht erklärt werden. Es gibt mehrere Theorien die sich mit der Abnahme der Präkursoranteile, elektronischen Effekten oder Oberflächeneffekten beschäftigen, aber noch keine wissenschaftlichen Daten hierzu. Des Weiteren kommt es durch die Fluorierung zum ersten Mal zur Kristallisation von ZrO₂, zum anderen verändert sich die Reaktivität gegenüber Wasserstoff (TPR) und zusätzlich wird ein komplett Carbonat-freier Katalysator erhalten (s. Abbildung 7).

⁷ V. Dybbert, *Masterarbeit*, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, 2013.

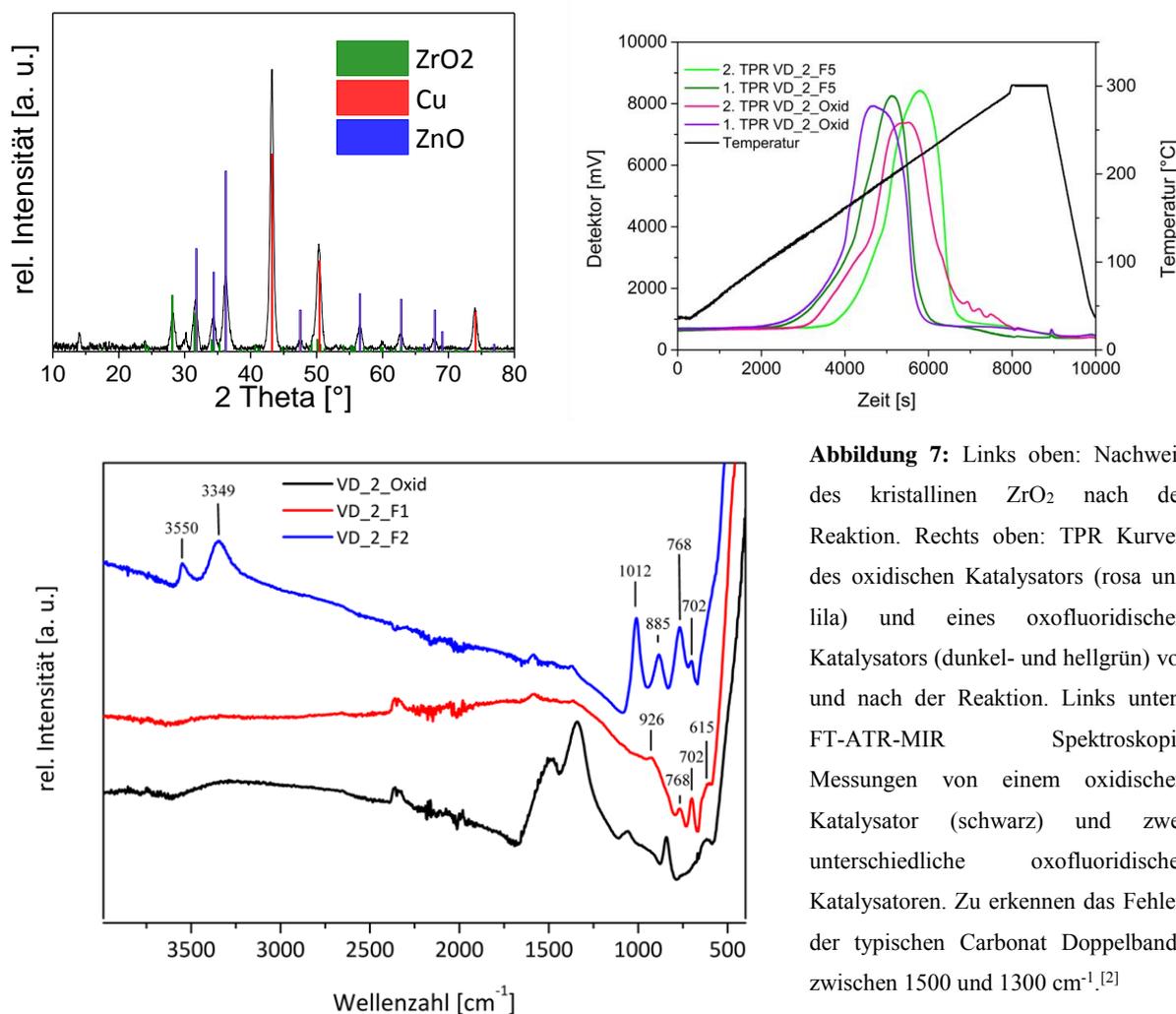


Abbildung 7: Links oben: Nachweis des kristallinen ZrO_2 nach der Reaktion. Rechts oben: TPR Kurven des oxidischen Katalysators (rosa und lila) und eines oxofluoridischen Katalysators (dunkel- und hellgrün) vor und nach der Reaktion. Links unten: FT-ATR-MIR Spektroskopie Messungen von einem oxidischen Katalysator (schwarz) und zwei unterschiedliche oxofluoridischer Katalysatoren. Zu erkennen das Fehlen der typischen Carbonat Doppelbande zwischen 1500 und 1300 cm^{-1} .^[2]

Alle aufgeführten Effekte besitzen durchaus das Potential die Aktivitätssteigerung zu verursachen; um das jedoch genauer zu analysieren wären weitere Experimente notwendig. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass zu keiner Zeit ein Fluorid-„Leaching“ der Katalysatoren festgestellt werden konnte. Dies wurde sowohl durch EDX- als auch IC-Messungen vor und nach der Katalyse nachgewiesen.

Die Verwendung anderer Fluorierungsagenzien (Fluorwasserstoff, COF_2) als elementarem Fluor führte ebenso zu einer Verbesserung der Aktivität, allerdings nicht in gleichem Ausmaß. Somit konnte gleichzeitig bewiesen werden, dass die Verunreinigung des Wasserstoffs keine negativen Auswirkungen auf den Katalysator hat. Um jedoch auszuschließen, dass das erhaltene Methanol nicht mit Fluorwasserstoff verunreinigt ist, wurde dieses sowohl massenspektrometrisch als auch ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht worden. Die Ergebnisse zeigten kein Anzeichen von Fluorid in den Proben. Nichtsdestotrotz

wurde die Aufnahmebereitschaft der Katalysatoren gegenüber HF ausgiebig getestet (s. Abbildung 8).

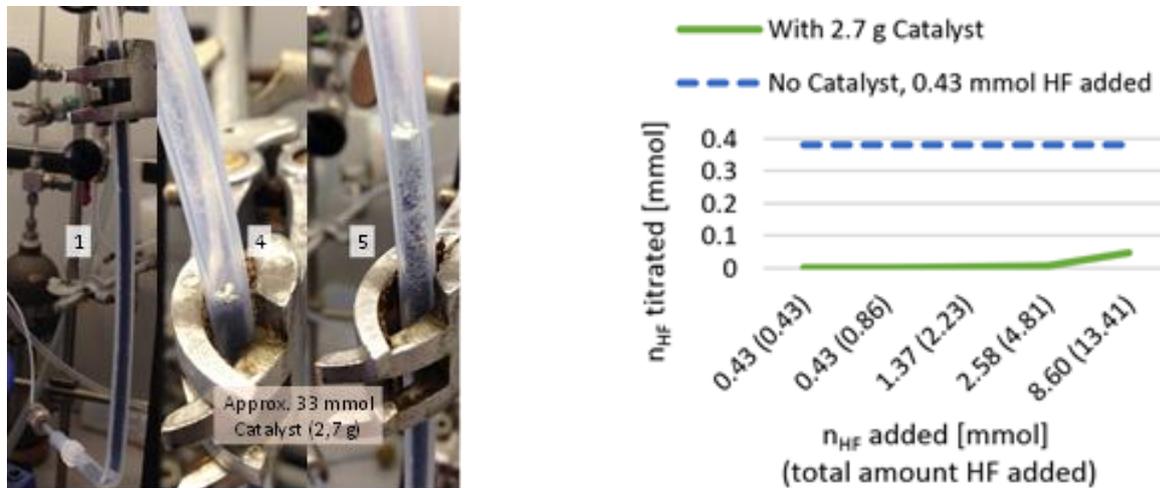


Abbildung 8: Links: Lichtbildaufnahme des Versuchsaufbaus. Rechts: Titrationsergebnisse.

Hierzu wurde der Katalysator innerhalb eines PFA Rohres (analog zu einem Festbettreaktor) fixiert. Der HF-Gasstrom wurde durch das Katalysatorbett in eine wässrige Lösung geleitet. Der Flusssäure-Gehalt der Lösung wurde anschließend durch Titration bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Katalysator sehr reaktiv gegenüber HF ist und die Menge, die der Katalysator aufnehmen kann so hoch ist, dass unter realen Bedingungen es nicht zu einem Austritt von HF kommen würde.

Zusammenfassung:

- Es konnte gezeigt werden, dass ausführliche Studien zu einem Katalysator-„Benchmarksystem“ durchgeführt wurden, das vergleichbar aktiv ist wie industrielle und wissenschaftlich publizierte Katalysatoren.
- Die Fluorierung der oxidischen Katalysatoren mit unterschiedlichen Fluorierungsagencien zeigen außergewöhnliche Ergebnisse und verursacht eine Aktivitätssteigerung von bis zu 91 % (200 °C, 40 bar, 4000 GHSV)!
- Die Kombination aus Aktivitätssteigerung und Reaktivität gegenüber Fluorwasserstoff verdeutlicht, dass das Katalysatorsystem sehr geeignet ist für den Einsatz in HF verunreinigten Edukt-Gasen.

2.1.2. Imprägnierung der Katalysatoren mit Ionischen Flüssigkeiten

Die Imprägnierung von heterogenen Katalysatoren ist ein relativ neues Arbeitsgebiet das bereits zu positiven Resultaten auf anderen Gebieten geführt hat.⁸ Innerhalb dieses Projekts soll die Ionische Flüssigkeit durch ihre Polarität den An- und Abtransport der Edukt- und Produktgase steuern (Unpolar: H₂ und CO₂, Polar: H₂O und MeOH). Aufgrund dessen, wurden die oxidischen Katalysatoren mit Ionischen Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität imprägniert.

Tabelle 3: Auswertung des Screenings der mit Ionischen Flüssigkeiten beschichteten Katalysatoren.

Katalysator	Menge an Ionischer Flüssigkeit [Gew.-%]	Aktivität [mmol g(Kat) h ⁻¹]	Veränderung [%]
Oxid	0	4.4	-
[P _{6,6,6,14}][NTf ₂] ^a	10	0.7	-85
[N _{1,1,1,8}][PF] ^b	1	4.1	-7
[BMIM][ES] ^c	1	4.0	-9

^a [P_{6,6,6,14}][NTf₂]: Trihexyltetradecylphosphoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid.

^b [N_{1,1,1,8}][PF]: Trimethyloctylammoniumtetrakis(nonafluoro-*tert*-butoxy)aluminat.

^c [BMIM][ES]: Butylmethylimidazoliumethylsulfat.

Die Imprägnierung wurde aus einer Dichlormethan-Suspension eines oxidischen Katalysators durch Hinzufügung der jeweiligen IL und anschließendem Entfernen des Dichlormethans unter vermindertem Druck durchgeführt. Die Rieselfähigkeit der Katalysatoren blieb bis zu einer Menge von 90 Gew.-% bestehen, jedoch wurde schnell ersichtlich, dass dies nicht förderlich für die katalytische Aktivität ist. Die Unversehrtheit der Ionischen Flüssigkeit bei diesen Temperaturen wurde sowohl über DSC als auch über FT-ATR-IR nachgewiesen. Bereits bei einer Beladung von 10 Gew.-% kommt es zu einem Einbruch der katalytischen Aktivität. Aus diesem Grund wurde die Beladung auf zunächst 1 Gew.-% verringert, wobei es selbst bei diesen Mengen zu einer Aktivitätsabnahme kam. Aus diesem Grund wurde die Imprägnierung des Cu/ZnO/ZrO₂-Katalysatorsystems nicht weiter verfolgt.

⁸ M. Kusche, F. Enzenberger, S. Bajus, H. Niedermeyer, A. Bösmann, A. Kaftan, M. Laurin, J. Libuda, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5028-5032.

2.1.3. „Scale-Up“ (d)

Im Rahmen dieses Projektes sollte darüber hinaus die Synthese großer Mengen („Scale Up“) des Katalysatorsystems Cu/ZnO/ZrO_2 an der Albert-Ludwigs Universität untersucht werden. Damit sollte die nächste Stufe zur Betreibung einer Modellanlage genommen werden. Nachdem ein passendes Katalysatorsystem im Labormaßstab synthetisiert werden konnte wurde nun versucht dieses Katalysatorsystem in größerem Umfang darzustellen. Hierzu wurde zunächst untersucht, inwiefern die Synthese im Labormaßstab skaliert werden konnte ohne eine Veränderung des Katalysatorsystems hervorzurufen. Dies war bereits bei Experimenten ab einer fünffachen Größe der Fall (Volumen **2 L**, Ausbeute: **~12 g**), weshalb diese Ansatzgrößen zunächst gewählt wurden.

Um das Verhalten dieses Katalysatorsystems unter möglichst realen Bedingungen zu untersuchen, wurde versucht eine ausreichende Menge Katalysator für die Miniplant-Anlage des Fraunhofer ISE zu synthetisieren. Dieser benötigte für akkurate Untersuchung zumindest die Befüllung des kleinen Reaktors, welcher ein Füllvolumen von ca. 600 mL benötigt. Für das Erreichen dieses Volumens wurden ca. **60 Ansätze** benötigt. Die Granulierung des Katalysators wurde von der Firma Solvay GmbH vorgenommen und mithilfe von Wasser und Saccharose durchgeführt. Allerdings stellte sich bei nachfolgenden Untersuchungen an der Albert-Ludwigs Universität heraus, dass der Katalysator letztendlich keine - mit dem Benchmarksystem vergleichbare - katalytische Aktivität aufwies. Aus diesem Grund wurde keine Evaluierung des Katalysators in der Miniplant-Anlage am Fraunhofer ISE durchgeführt. Untersuchungen ergaben letztendlich, dass die Wiederholung und Menge an Ansätzen zu diesem Einbruch geführt hat. Die leichte Veränderung von Experimentparametern, insbesondere bei Katalysatorsystemen, hat enormen Einfluss auf die spätere Zusammensetzung bzw. die katalytische Aktivität. Die hohe Anzahl von 60 Reaktionen innerhalb kurzer Zeit führte nun dazu, dass leichte Variation in der Reaktionsführung entstanden, welche letztlich zu einem inhomogenen System mit unzureichender Aktivität führten.

Aus diesem Grund wurde eine andere Herangehensweise gewählt, bei welcher die Synthese-Parameter sukzessive mit einem Skalierungsfaktor verändert wurde. Mit dem Skalierungsfaktor veränderten sich ebenfalls die Volumina der Reaktionsgefäße von 2 L, über 6 L, über 20 L auf 60 L (s. Abbildung 9).



Abbildung 9: Synthese in einem 50 L Reaktionsgefäß.

Die Hochskalierung der Reaktionsparameter führte allerdings zu anderen Problemen und Unterschieden im Endprodukt. Zur Evaluierung der entscheidenden Parametern wurde eine Reihe von Experimenten (s. Tabelle 4) mithilfe der statistischen Versuchsplanung entworfen und durchgeführt.

Tabelle 4: Rahmenbedingungen für die Versuchsreihe.

Parameter	Untere Grenze	Obere Grenze
Endkonzentration der Lösung [g L ⁻¹]	8	36
Konzentration der Metallnitratlösung [g L ⁻¹]	126	337
Waschvorgang [Anzahl der Wdh.]	1	3
Trocknungstemperatur [°C]	60	100
Zugabegeschwindigkeit [mmol h ⁻¹]	50	250
Fällungstemperatur [°C]	40	70
Rührgeschwindigkeit	niedrig	hoch

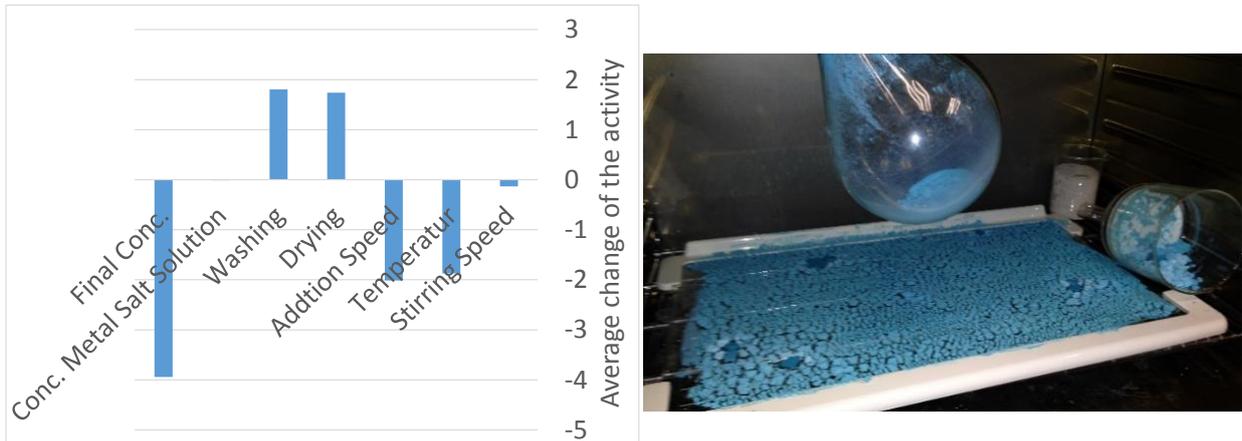


Abbildung 10: Links: Die Einflüsse der einzelnen Reaktionsparameter auf die katalytische Aktivität. Rechts: Untersuchung des Trocknungsschrittes mithilfe unterschiedlicher Verfahren.

Die Auswertung der Versuchsreihe zeigt, dass die Synthese von einer Großzahl der Parameter abhängt, aber von der Endkonzentration maßgebend bestimmt wird. Andererseits ist zu erkennen, dass der Waschschrift und die anschließende Trocknung einen großen Einfluss haben, dies ist bei Reaktionen im Labormaßstab nicht so ausgeprägt der Fall. Aufgrund dessen wurde vor allem der Trocknungsschritt genauer untersucht.

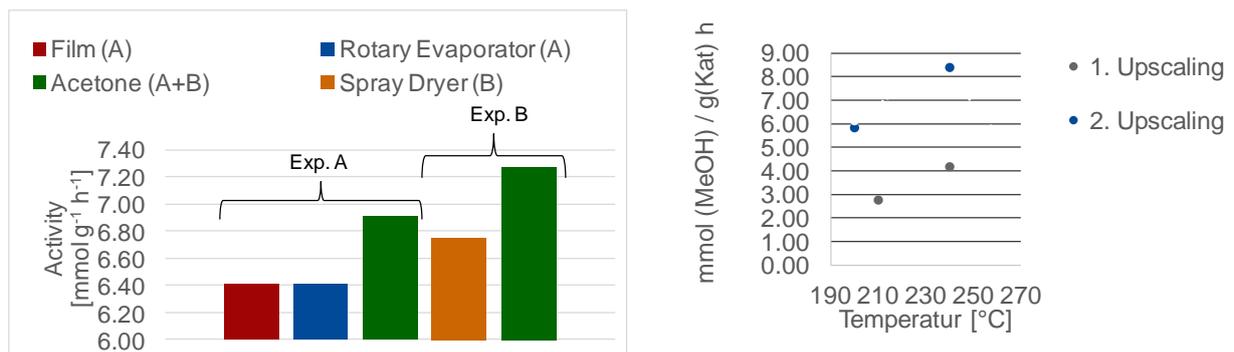


Abbildung 11: Links: Ergebnisse der unterschiedlichen Trocknungsverfahren. Rechts: Katalytische Aktivität zwischen 190 und 250 °C bei 40 bar und einer GHSV von 8000 h⁻¹. 1. Upscaling: Vor Optimierung, 2. Upscaling: Nach Optimierung.

Hierzu wurden drei unterschiedliche Verfahren verglichen (s. Abbildung 11):

- 1 „Film“: Der Katalysator wurde als dünner Film auf eine Metallplatte verstrichen und in einem Ofen bei 100 °C getrocknet.
- 2 „Rotary Evaporator“: Das Produkt wurde unter vermindertem Druck und erhöhter Temperatur an einem Rotationsverdampfer getrocknet.
- 3 „Acetone“: Zusätzlich zu den Waschsritten mit Wasser wurde ein abschließender Waschschrift mit Aceton durchgeführt.
- 4 „Spray Dryer“: Statt die wässrige Produkt Suspension abzufiltrieren wurde diese durch Sprühtrocknung vom Lösungsmittel befreit.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Methoden verdeutlicht, dass es zu erheblichen Unterschieden sowohl in der Struktur als auch in der katalytischen Aktivität führt. Die besten Ergebnisse konnte die Trocknung mit Aceton vorweisen. Erstaunlicherweise scheint diese der Sprühtrocknung, welche industriell verwendet wird, überlegen zu sein. Nach der Optimierung dieses Parameters wurden Katalysatoren (Ansatzgröße: ~ 100 g oxidischen Katalysators) erhalten, welche in ihrer katalytischen Aktivität mit denen des Labormaßstabs vergleichbar sind (s. Abbildung 11). **Das Problem konnte schließlich erst in der Verlängerung des Projektes gelöst werden, weshalb die ersten Versuche in einem kleineren Reaktor der Miniplant-Anlage des Fraunhofer ISE erst in den nächsten Wochen durchgeführt werden.**

Analog zur Synthese der oxidischen Katalysatoren wurden Versuche zur Hochskalierung (von 2 g auf 20 g) der Gasphasenfluorierung durchgeführt. Die bisherigen Versuche im Labormaßstab fanden in einer Autoklavenreaktion statt. Allerdings zeigte sich, dass diese für eine Erhöhung des Umsatzes nicht geeignet sind, da es zu keinem homogenen Ergebnis führte. Stattdessen wurde ein rotierender Durchflussreaktor konstruiert und gebaut (s. Abbildung 12).

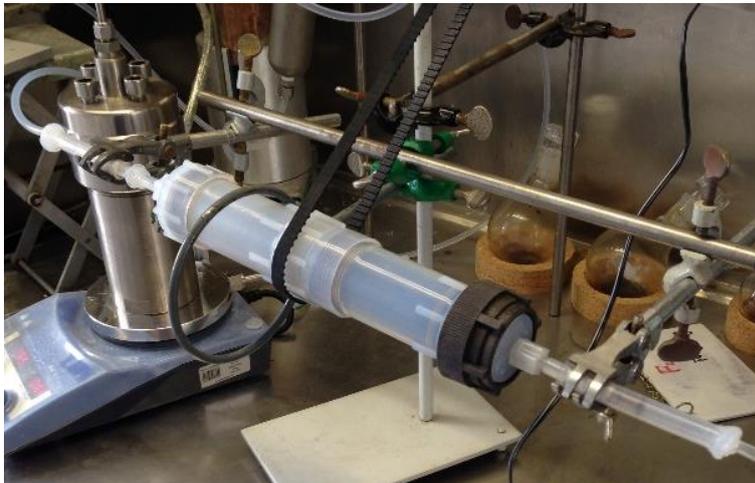


Abbildung 12: Oben: Aufnahme des rotierenden Durchfluss-reaktors. Unten: Schematische Darstellung.



Die Verwendung des rotierenden Durchflussreaktors führte zu homogeneren Ergebnissen, welche jedoch noch nicht vergleichbar mit den Versuchen im Labormaßstab sind. Ein großes

Problem ist die sehr hohe Reaktivität von elementarem Fluor selbst in verdünnten Medien. Deshalb wurden Untersuchungen mit dem Fluorierungsmittel Difluorphosgen durchgeführt, welche vielversprechende Ergebnisse zeigten. Die Reaktion des Katalysators findet erst bei erhöhten Temperaturen statt, weshalb die Reaktion wesentlich besser zu kontrollieren ist. Das Ergebnis ist leider nicht vollständig homogen, da kein Temperaturgradient an die bisher verwendete Heizung angelegt werden konnte.

Zusammenfassung

- Die Hochskalierung zeigte in unterschiedlichen Bereichen diverse Probleme, welche lediglich im kleinen Maßstab ausreichend gelöst werden konnten (bis 100 g). Diese Probleme und die Verzögerung, die daraus entstand führten dazu, dass keine Demonstrationsanlage in einem Werk der Firma Solvay GmbH aufgebaut werden konnte.
- Innerhalb der Verlängerung der Projektlaufzeit konnten ausreichende Katalysatormengen für das Fraunhofer ISE produziert und übergeben werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen stehen noch aus.
- Es wurden erste Untersuchungen zu einer Hochskalierung der Gasphasenfluorierungsreaktionen durchgeführt. Die Ergebnisse mit Difluorphosgen wirken sehr vielversprechend.

2.2. Ergebnisse des Fraunhofer ISE

2.2.1. CHEMCAD®-Simulationen

Ziel war es, die Hydrogenolyse von CO₂ zu Methanol am Fraunhofer ISE in einer Laboranlage, unter Verwendung der Katalysatoren der Universität Freiburg, zu untersuchen. Angestrebt wurde dabei eine Methanolproduktion von ca. 1 Liter pro Stunde. Zur Erreichung dieser Ziele wurden zu Beginn des Projekts wie geplant zunächst stationäre Prozess-Simulationen mit der kommerziellen Software CHEMCAD® durchgeführt. Der verwendete Reaktortyp war der Gibbs-Reaktor, der die Gibbs'sche Energie minimiert und angibt, welche Produktzusammensetzung unter den eingestellten Bedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht erhalten werden kann. Als Ergebnis wurden z. B. auch die zu übertragenden Wärmemengen, die effektiven Volumenströme/Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturen an den jeweiligen Positionen des Prozesses erhalten, d. h. für die Auslegung des Prozesses sehr wichtige Daten.

In Abbildung 13 ist das vereinfachte Grundfließschema, das nur die wesentlichsten Komponenten der Anlage enthält, dargestellt. Eine Besonderheit der Methanolsynthese ist es, dass unter den üblichen Prozessbedingungen (ca. 50 bar, 250 °C) nur ein kleiner Teil der Edukte (links dargestellt) umgesetzt wird. Die nicht umgesetzten Edukte werden als Rezyklat mit den frischen Edukten vermischt und dem Reaktor erneut zugeführt. Um eine Methanolproduktion von 1 L/h zu gewährleisten, müssen bei stöchiometrischem Umsatz ca. 1.800 NL/h Wasserstoff und 600 NL/h Kohlendioxid zugegeben werden. Die Edukte werden zusammen mit dem Rezyklat durch einen Wärmeübertrager (WÜ) vor dem Reaktor von Raumtemperatur auf die Prozesstemperatur erwärmt. Dazu ist eine Leistung von ca. 1,1 kW notwendig wenn die Wärme des Produktstroms, wie bei solchen Anlagen üblich, nicht genutzt wird. Die Reaktion selbst ist exotherm. Bei einem Druck von 30 bar und einer Betriebstemperatur von 230 °C wird eine Wärmemenge von 0,4 kW freigesetzt. Nach dem Reaktor muss das Produktgemisch unter Druck auf möglichst geringe Temperaturen abgekühlt werden (ca. 20 °C), um die flüssigen Produkte Methanol und Wasser abzuscheiden. Je besser diese Abscheidung gelingt, umso günstiger ist dies für den Prozess, da die Produkte Methanol und Wasser sonst das Gleichgewicht bei einem erneuten Reaktordurchgang auf die Eduktseite verlagern würden. Die Abkühlung des Produktgases erfordert jedoch eine Kälteleistung von ca. 1,5 kW. In einer späteren industriellen Anlage würde man natürlich das

heiße Produktgas verwenden, um die kalten Edukte aufzuwärmen und die benötigten Heiz- und Kühlleistungen deutlich reduzieren. In dem hier vorliegenden noch recht kleinen Maßstab ist eine Wärmeintegration jedoch nicht sinnvoll. Der Rezyklatstrom ist stark abhängig von den Prozessbedingungen, aber in jedem Fall deutlich größer als der Eduktgasstrom. Um das Rezyklat erneut durch den Reaktor zu fördern, ist der Druckverlust der dazwischenliegenden Komponenten zu überwinden.

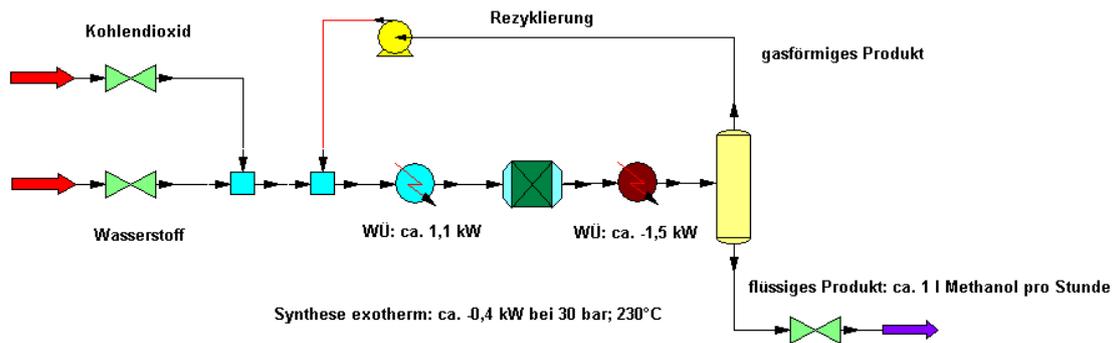


Abbildung 13: Vereinfachtes Grundfließschema der Methanolanlage

2.2.2 Voruntersuchungen

Da das Fraunhofer ISE über viele Jahre Erfahrung auf dem Gebiet von Hochdruckprozessen verfügt, bestand kurzfristig die Möglichkeit, einen vorhandenen Hochdruckteststand an die Erfordernisse der Methanolsynthese anzupassen und erste Voruntersuchungen ohne Rezyklierung durchzuführen. Das Verfahrenfließschema des Prozesses ist in Abbildung 14 dargestellt.

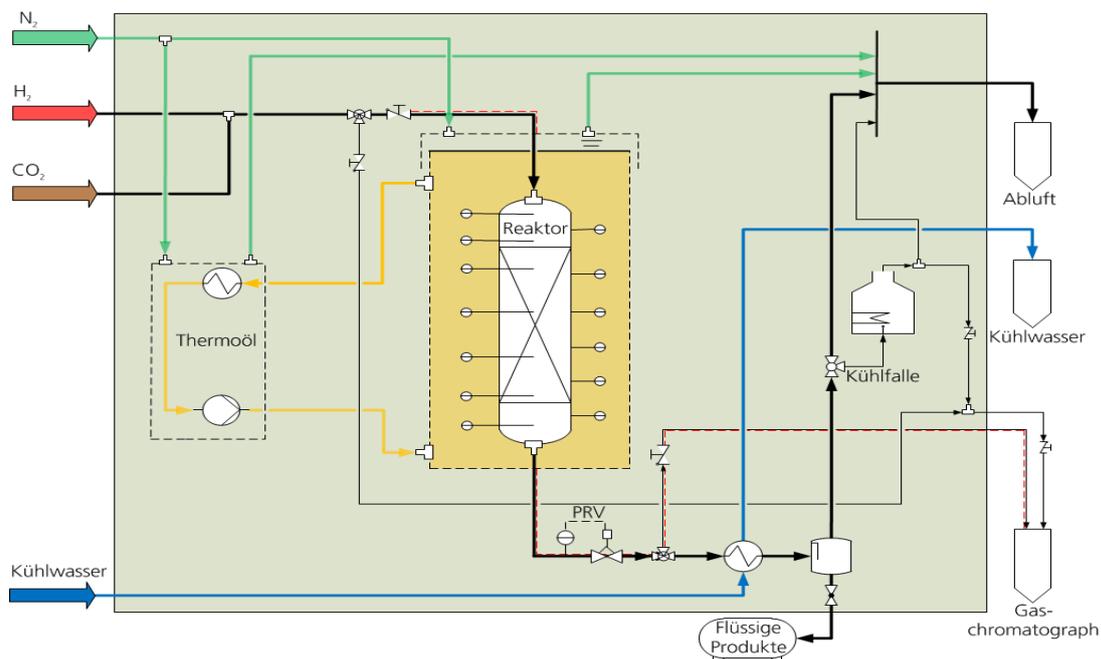


Abbildung 14: Verfahrensfließschema der Methanolanlage für Voruntersuchungen

Auch in Abbildung 14 sind links die Edukte und rechts die Produkte dargestellt. Während eines Tests diente Stickstoff auch als interner Standard, um über die gaschromatographische (GC)-Analyse den Gesamtproduktvolumen zu ermitteln. Ferner hatte Stickstoff die Aufgabe, eine Oxidation des heißen Thermoöls zu verhindern. Das Thermoöl diente dazu, den in ein Thermoölbad getauchten Reaktor zu Beginn aufzuheizen und die Reaktionswärme während der Methanolsynthese abzuführen. Durch die hohe Flussrate des Thermoöls herrschte überall an der Reaktorwand die gleiche Temperatur. Somit sind reproduzierbare Versuchsbedingungen gewährleistet. Zur Einstellung des Prozessdrucks diente ein Prozessregelventil (PRV). Direkt nach dem PRV wurde auf der drucklosen Seite ein kleiner Produktgasstrom für die GC-Analyse abgezweigt. Eine beheizte Rohrleitung verhinderte, dass die flüssigen Produkte auskondensieren konnten.

In Abb. 15 ist der Reaktor dargestellt, wie er gerade in den Thermoölbehälter eingeführt wurde. Der Reaktor war auf beiden Seiten mit Thermoelementen bestückt, wodurch es möglich war, ein axiales Temperaturprofil über die Katalysatorschüttung zu ermitteln. Für diese Voruntersuchungen wurde eine Katalysatorschüttung mit einem Volumen von 300 mL verwendet. Der eingesetzte Katalysator enthielt neben CuO auch ZnO und ZrO₂ als weitere Bestandteile.



Abb. 15: Thermoölbehälter mit Reaktor.

Als Regelungs- und Steuerungsplattform kam das graphische Programmiersystem LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) zum Einsatz, mit dessen Hilfe dem System die gewünschten Soll-Werte vorgegeben und relevante Parameter

wie Drücke, Temperaturen und Volumenströme überwacht werden konnten. Die eigens dafür entwickelte Benutzeroberfläche für die durchgeführte Methanolsynthese zeigt Abbildung 16.

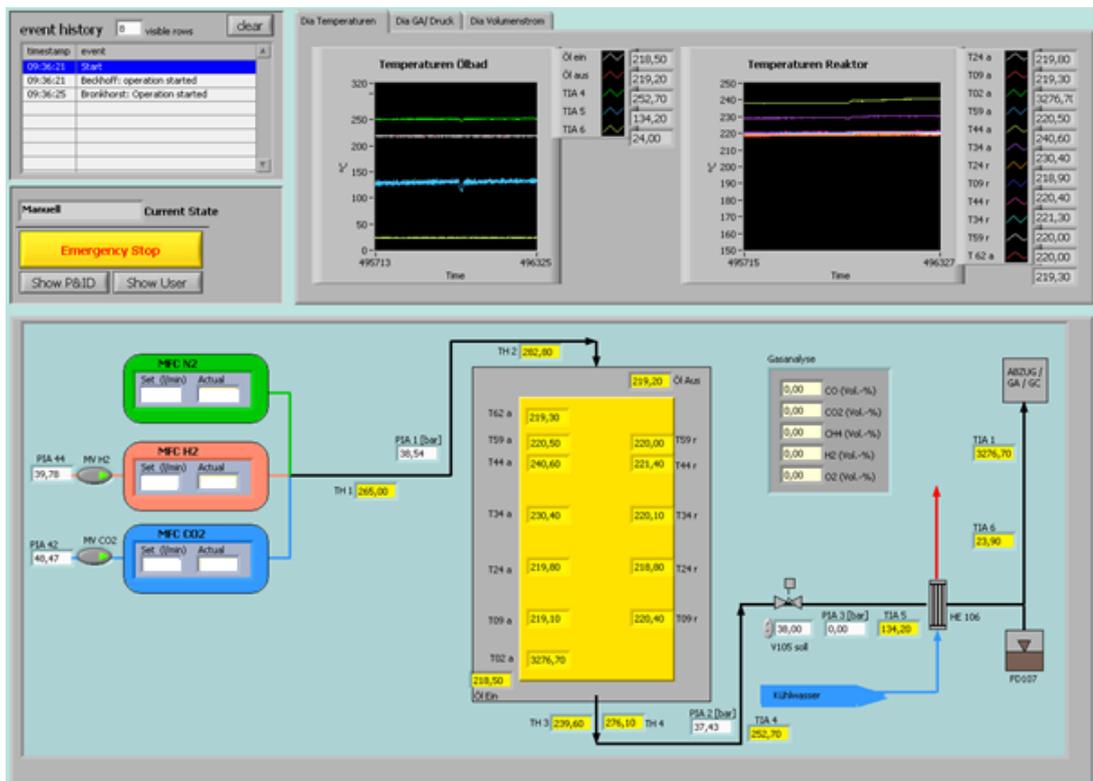


Abb. 16: Benutzeroberfläche von LabVIEW.

Bei der Synthese von CO_2 und H_2 zu Methanol ist Kupfer eine aktive Komponente des Katalysators, welches in elementarer Form vorliegen muss. Bei dem von der Universität gelieferten Katalysator lag das Kupfer jedoch als Kupferoxid und somit in einem deaktivierten Zustand vor. Aus diesem Grund bedurfte es einer Aktivierung des Katalysators, die über die Zugabe von Wasserstoff (nur wenige Volumenprozent H_2 verdünnt mit Stickstoff) bei erhöhter Temperatur (ca. $180\text{ }^\circ\text{C}$) erfolgte und mit einer Reduktion des Kupferoxids zu elementarem Kupfer einherging.

Der Katalysator der Universität wurde einer Versuchsreihe unterzogen, bei der Druck, Temperatur, und Feedzusammensetzung variiert wurden. Es wurde meist ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlendioxid zugegeben. Allerdings gab es auch einige Tests, die auch bzw. ausschließlich Kohlenmonoxid statt Kohlendioxid enthielten. Damit war es möglich, das Rezyklat zu simulieren. Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Raumgeschwindigkeit (GHSV: Gas hourly space velocity). Diese spiegelt das Verhältnis des eingeleiteten Volumenstroms zum Katalysatorvolumen wider und ist gleichzeitig der Kehrwert der

Verweilzeit τ . Anders ausgedrückt gibt die Raumgeschwindigkeit an, wie oft das eingesetzte Katalysatorvolumen pro Zeiteinheit von Eduktgas durchströmt wird.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Voruntersuchungen war, dass außer CO, Wasser und Methanol keine weiteren Nebenprodukte nachgewiesen werden konnten. Trotz einer Katalysatorpartikelgröße von 0,3 - 0,7 mm und hohen Raumgeschwindigkeiten war der Druckverlust über die Katalysatorschüttung nur sehr gering. Obwohl das thermodynamische Gleichgewicht nicht ganz erreicht werden konnte, lieferten diese Voruntersuchungen wertvolle Erkenntnisse für die Planung der späteren Laboranlage am ISE. Es konnte im Rahmen der Testdauer (ca. 25 Betriebsstunden Methanolproduktion) keinerlei Degradation des Katalysators festgestellt werden.

2.2.3 Planung, Aufbau und Inbetriebnahme Miniplantanlage inklusive Rezyklierung

Für die Konzeption der neuen Anlage wurde zunächst ein morphologischer Kasten erstellt, der zusammenfasste, welche Möglichkeiten für die einzelnen Prozess-Schritte wie z. B. Vorwärmung, Reaktortyp, Abfuhr der Reaktionswärme, Abkühlung zur Verfügung stehen. Aus der Vielzahl an Möglichkeiten wurden insgesamt 5 Verfahrenskonzepte entwickelt und jeweils in einem Verfahrensflißbild dargestellt. Im nächsten Schritt wurden Bewertungskriterien erarbeitet, die mit der Methode des paarweisen Vergleichs gewichtet wurden. Schließlich wurden die verschiedenen Konzepte anhand dieser Kriterien bewertet. Das Konzept, das am besten abschnitt, war ein zweistufiger Hordenreaktor.

Auf Basis der Voruntersuchungen und dem gewählten Anlagenkonzept wurde die CHEMCAD-Simulation an den zweistufigen Prozess angepasst. Es wurde ein sogenanntes Rohleitungs- und Instrumentenfließschema (R&I-Fließschema) erstellt welches im nächsten Schritt einer Sicherheitsanalyse unterzogen wurde (PAAG-Verfahren: **P**rognose, **A**uffinden der Ursache, **A**bschätzen der Auswirkungen, **G**egenmaßnahmen).

Die Berechnung der Katalysatorvolumina beider Reaktoren erfolgte mittels einer reaktionstechnischen Auslegung für einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator. Für die Reaktionskinetik wurde das Modell von Bussche und Froment⁹ zu Grunde gelegt, da dieses

⁹ K. M. Vanden Bussche and G. F. Froment: A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃, Journal of Catalysis 161, S. 1-10, 1996.

den Anwendungsbereich für 50 bar erfüllt und ferner von CO₂ als der Hauptkohlenstoffquelle für Methanol ausgeht.

Um auf die Reaktorlänge und somit auf das Katalysatorvolumen schließen zu können, wurden aufgrund des geforderten adiabaten Betriebes und der parallel ablaufenden Reaktionen beide Reaktoren schrittweise berechnet. Dabei wurden die in der CHEMCAD-Simulation ermittelten Stoffeingangsgrößen in das Modell eingesetzt und die Stoffausgangsgrößen der Simulation unter Berücksichtigung des Temperaturverlaufs angenähert. Dies erfolgte mit dem Plugflow-Modell mit Differenzen, wobei die Schrittweite vorgegeben wurde. Die Berechnung eines Inkrements wird nach dem in Abbildung 17 dargestellten Berechnungsalgorithmus durchgeführt.

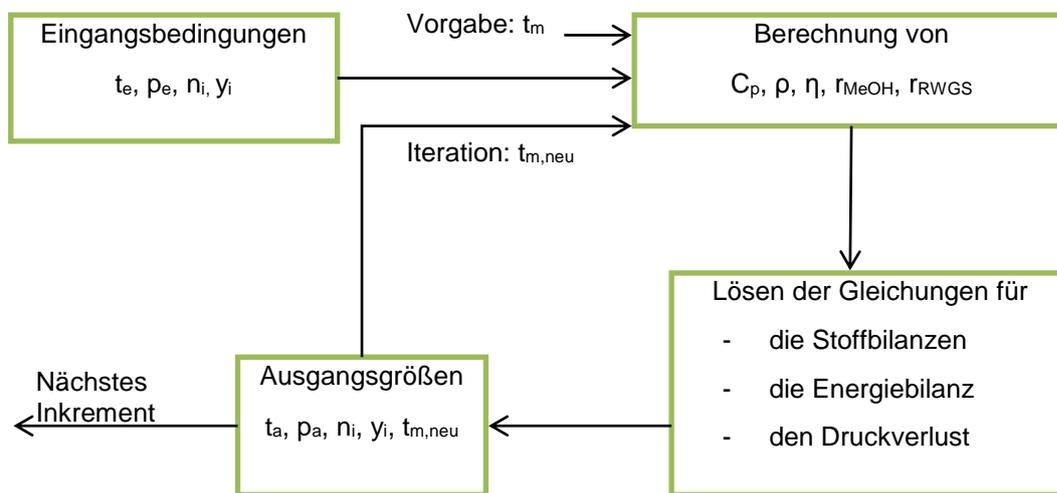


Abbildung17: Berechnungsalgorithmus für ein Inkrement

Die angestrebte Methanolproduktion lag bei 1 L/h. Um dies zu erreichen, ist nach diesen Berechnungen für den zunächst durchströmten größeren Reaktor ein Katalysatorvolumen von 2,2 Liter und für den kleineren zweiten Reaktor eine Katalysatorschüttung von 0,6 Liter notwendig. Ein Sicherheitszuschlag ist in diesem Volumen bereits einkalkuliert.

Ferner wurden verschiedene verfahrenstechnische Umsetzungsmöglichkeiten zur Rezyklierung evaluiert mit dem Ergebnis, dass die gefundene Lösungsmöglichkeit darauf basiert, den Anlagendruckverlust (Katalysatorschicht, Verrohrung) soweit wie irgendwie möglich zu senken. Neben dem Druckverlust mussten weitere Kriterien bei der Anlagenplanung berücksichtigt werden wie z. B. Benutzerfreundlichkeit (z. B. bzgl.

Katalysatorwechsel), Gefälle für die Kondensatleitungen, Positionierung der Messtechnik (Ventile, Drucksensoren, Thermolemente, etc.) und der Länge von Aufheiz- und Abkühlstrecken. Dies mündete letztlich in eine Rohrleitungsplanung/Komponentenanordnung, die dem eigentlichen Aufbau vorausging.

Parallel wurden die beiden Reaktoren nach AD (Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter)-Merkblatt ausgelegt, wobei die Reaktoren überdimensioniert wurden, um genügend Sicherheit für den späteren Betrieb zu bieten. Des Weiteren erfolgte auf Grundlage der CHEMCAD-Simulation die Auslegung des Kondensators als im Gegenstrom betriebener Doppelrohrwärmeübertrager. Für die Wasser-Methanolabscheidung wurde ein Zyklonabscheider gewählt, dessen Auslegung und Herstellung durch einen externen Hersteller erfolgte.

Nach Beschaffung der Komponenten erfolgte der verfahrenstechnische Neuaufbau der Anlage, d. h. diese Anlage ist eine andere als diejenige, die für die Voruntersuchungen genutzt wurde. Da es sich um eine neue Anlage handelte, musste auch die LabView-Programmierung angepasst und ein neuer Schaltschrank bestückt und verdrahtet werden.

Sobald die verfahrenstechnischen und messtechnischen Komponenten eingebaut waren, wurden sie im Rahmen der Inbetriebnahme (IBN) Funktionstests unterworfen. Die Inbetriebnahme beinhaltete Festigkeitsprüfungen bis 150 bar, Leckagetests mit Stickstoff und Wasserstoff, das Aufnehmen von Anlagen- und Verdichterkennlinien, das Kalibrieren der Gasanalyse, sowie die Inbetriebnahme aller elektrischen Komponenten mit allen Sensoren, Aktoren und Hezelementen. Bis auf kleinere Probleme beim Wärmeübertrager, der Rezyklierung und der Flüssigkeitsabtrennung verlief diese reibungslos.



Abb. 18: Foto mit Ausschnitt der Anlage.

2.2.4 Ergebnisse der Matlab-Simulationen

Parallel zur Auslegung, Fertigung, Beschaffung und Aufbau der verfahrenstechnischer Komponenten sowie der Realisierung von Steuerung und Regelung wurde das Betriebsverhalten der Anlage durch Simulation unter Variation wesentlicher Parameter untersucht. Um dies zu ermöglichen, wurde ein Programm zur Simulation mit der Software Matlab® programmiert, welches das Modell von Bussche und Froment aufgrund des großen Anwendungsbereich beinhaltet. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen beispielhaft einige Ergebnisse. In Abbildung 19 ist der Molenbruch von Methanol über die Schütthöhe des Katalysators für verschiedene Drücke dargestellt. Demnach erfolgt zunächst ein rascher Anstieg der Methanolkonzentration, der relativ druckunabhängig ist. Erst in der zweiten Hälfte des Katalysators zeigt sich die erwartete Druckabhängigkeit, dass mit höherem Druck das Gleichgewicht stärker auf die Seite von Methanol verschoben wird.

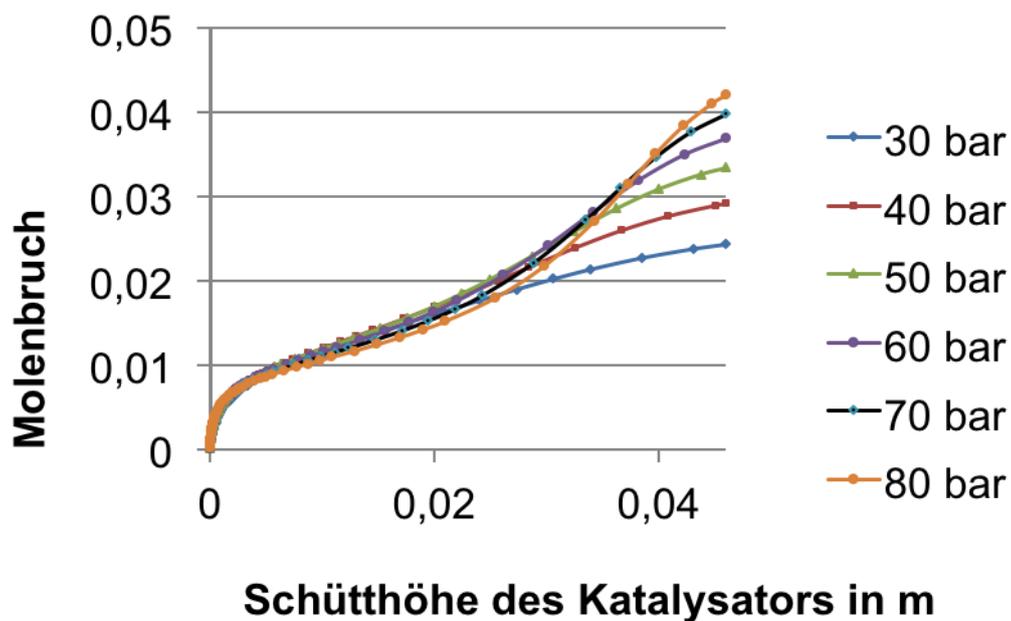


Abb. 19: Methanolkonzentration über die Katalysatorschüttung.

In einer weiteren Simulation zeigte sich, dass die Rezyklatmenge bei unserem Anlagendesign ein Minimum bei einer Eintrittstemperatur in Reaktor 2 von ca. 220 °C aufweist.

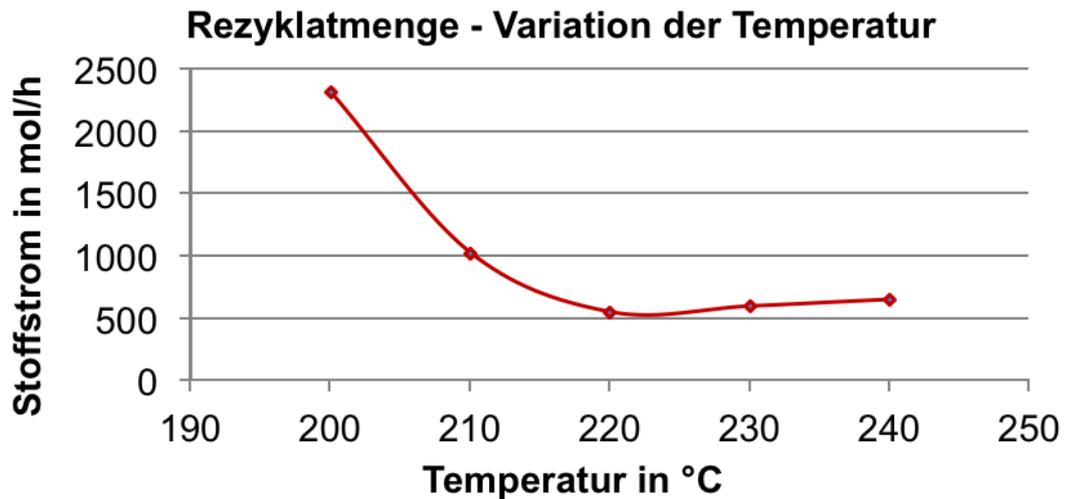


Abb. 20: Temperaturabhängige Rezyklatmenge bei 50 bar.

Die Simulationen hatten das Ziel, die wesentlichen Einflussgrößen zu untersuchen. Mit den Simulationsergebnissen ist es möglich, das spätere Anlageverhalten abschätzen zu können. Ebenso wurde ein optimaler Betriebspunkt für die Anlagenkonfiguration gefunden.

2.2.5 Test der Miniplantanlage mit Rezyklierung

Wie bereits ausgeführt, erwies sich der von der Universität Freiburg in größerer Menge hergestellte Katalysator als weit weniger aktiv als angenommen und wurde somit nicht in der Miniplantanlage eingesetzt. Stattdessen wurde ein anderer Katalysator verwendet, den das ISE in das Projekt einbrachte. Allerdings verfügte das ISE nur über ein Katalysatorvolumen, um zumindest den kleineren Reaktor wie geplant zu befüllen (ca. 0,6 L). Der größere Reaktor blieb dagegen ungefüllt, jedoch wurde er beheizt, um ein Auskondensieren zu vermeiden. Der Katalysator wurde analog zu den Voruntersuchungen aktiviert. Abb. 21 zeigt beispielhaft einen Versuchstag inklusive der Aufheizzeit. Die Rezyklierung funktioniert wie vorgesehen, da der Druckverlust gemäß der Auslegung sehr gering ist. Der Leistungsbedarf der Kompressoren beträgt nur etwa 0,2 % des Energieinhalts des hergestellten Methanols. Während der Testdauer wurden 7 verschiedene Betriebszustände angesteuert. Dargestellt sind die Verläufe der sechs Thermoelemente, von denen sich jeweils zwei (jeweils zentriert und außen) in einer der drei Schichten befinden sowie der Systemdruck und der Methanolgehalt im Analysestrom.

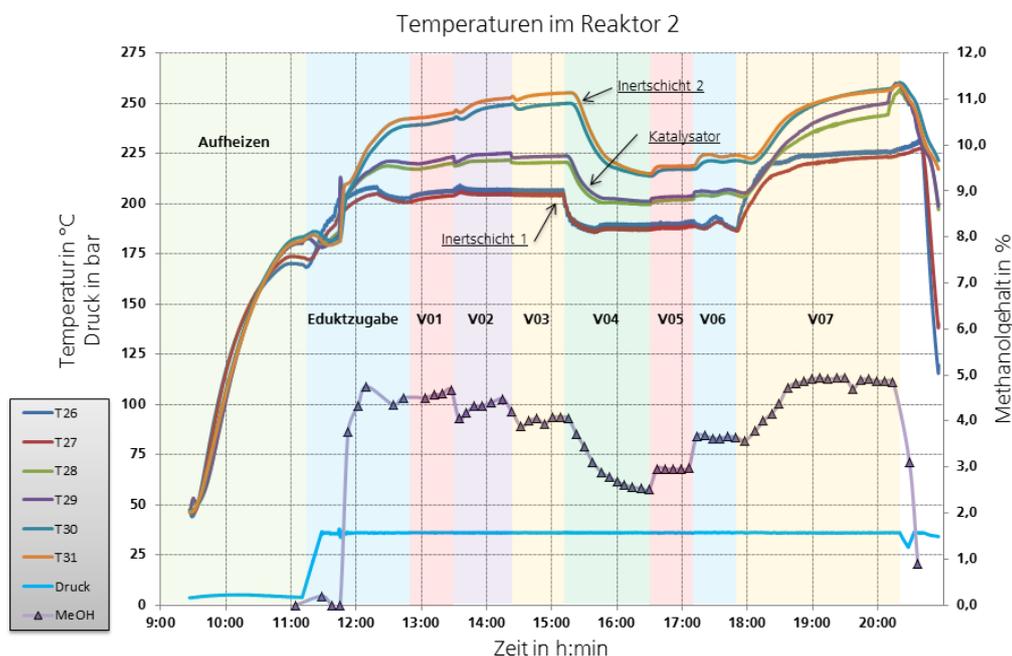


Abb. 21: Temperaturverlauf und Methanolkonzentration während des Tests bei einem konstanten Druck von 35 bar

Zur Charakterisierung des kommerziell verfügbaren Katalysators wurden zahlreiche Tests unter Variation der Einflussgrößen Temperatur, Druck und Raumgeschwindigkeit durchgeführt. Die Betriebsdauer lag bei über 100 h. Wie erwartet, steigt der Umsatz mit zunehmendem Druck und abnehmender Katalysatoraustrittstemperatur. Allerdings sinkt die Ausbeute, wenn die Katalysatoreintrittstemperatur unter 200 °C sinkt aufgrund der dann reduzierten Katalysatoraktivität. Aufgrund der nun kleineren Prozess-Ströme (nur ein Reaktor befüllt), konnte nicht ganz die gewünschte Menge Methanol produziert werden. Jedoch wurde trotz des deutlich geringeren Katalysatorvolumens ein Methanolstrom von bis zu 0,4 L/h erzeugt (bis ca. 13,5 mmol Methanol/g Katalysator h). Dieser Wert wurde allerdings bei einer Raumgeschwindigkeit von ca. 11.000 h⁻¹ und einem Druck von 45 bar erreicht. Bei den Prozessbedingungen, die an der Universität bevorzugt eingesetzt werden (40 bar, Raumgeschwindigkeit 8.000 h⁻¹) erreichten wir am ISE mit der Universität vergleichbare Ausbeuten. Eine höhere Raumgeschwindigkeit erhöht die Ausbeute, sie erhöht aber auch den Rezyklatstrom und vermindert den Umsatz.

Eine Herausforderung war die Durchführung der Bilanzierung aufgrund der vielen Prozess-Ströme (Edukte, flüssige Produkte, Rezyklat, Produktgasbypass für Gasanalyse). Die Gewichtszunahme des Produktbehälters wurde in LabView aufgezeichnet. Für die

Massenbilanzierung wurde nach dem Reaktor in den Produktstrom für die Analyse ein definierter Stickstoffstrom als interner Standard hinzugegeben, um den Volumenstrom des entnommenen Gases zu bestimmen. Gleichzeitig wird der Volumenstrom des Rezyklats über einen Durchflussmesser aufgezeichnet. In Kombination mit der gaschromatographischen Analyse kann damit die Massenbilanzierung geschlossen werden.

Die an dieser Anlage hergestellten flüssigen Produkte wurden an der Universität Freiburg auf ihre Nebenbestandteile untersucht mit dem Ergebnis, dass praktisch nur Wasser und Methanol darin enthalten waren. Es ließen sich nur nicht quantifizierbare Spuren von Acetaldehyd nachweisen. Ketone, die bei der konventionellen Methanolsynthese in nachweisbaren Mengen entstehen¹⁰, erschweren die nachfolgende Methanolaufreinigung mittels Rektifikation. Das Methanol-Downstream-Processing könnte also unter Verwendung von CO₂ als Kohlenstoffquelle deutlich vereinfacht werden. Eigene Simulationen mittels CHEMCAD® haben gezeigt, dass der Energieverbrauch bei der Methanolrektifikation im besten Fall um 28 % gesenkt werden könnte.

2.2.6 Einsparungen von Treibhausgasemissionen

Ferner wurde am ISE begonnen, eine Treibhausgasbilanzierung durchzuführen, um zu ermitteln, wie viel CO₂-Emissionen im Vergleich zur konventionellen Methanolsynthese eingespart werden können. So zeigen die Recherchen, dass bei der konventionellen Methanolsynthese große Mengen CO₂ freigesetzt werden (> 0,27 t CO₂Aquivalente/t Methanol). Die Höhe der Emissionen hängt stark davon ab, welcher Feedstock und welche Verfahrensvariante angewandt werden. Die Spanne reicht bis zu 0,67 t CO₂Aquivalente/t (IPCC 2006). Diese große Spanne macht es schwierig, einen Referenzfall festzulegen, da nicht bekannt ist, wie hoch die Emissionen im Durchschnitt sind. Da derzeit das Wachstum der Methanolproduktion praktisch ausschließlich durch China generiert wird, das auf Kohle setzt, ist eher davon auszugehen, dass er bei ca. 0,5 t CO₂Aquivalente/t liegen wird

Die weltweit größte Methanolanlage in Island, die auf Carbon Capture and Usage (CCU) basiert, wurde von der ISCC zertifiziert mit 90 %-Einsparungen bezogen auf den fossilen

¹⁰ H. Göhna, P. König (1994): *Chemtech*, 24 (6), 36-39.

Referenzfall unter Zugrundelegung der europäischen Richtlinie 2009/28/EC. Demnach schneidet der CCU-Prozess besser ab als alle Biokraftstoffe.

Conventional biofuels will have problems reaching rising GHG emission thresholds

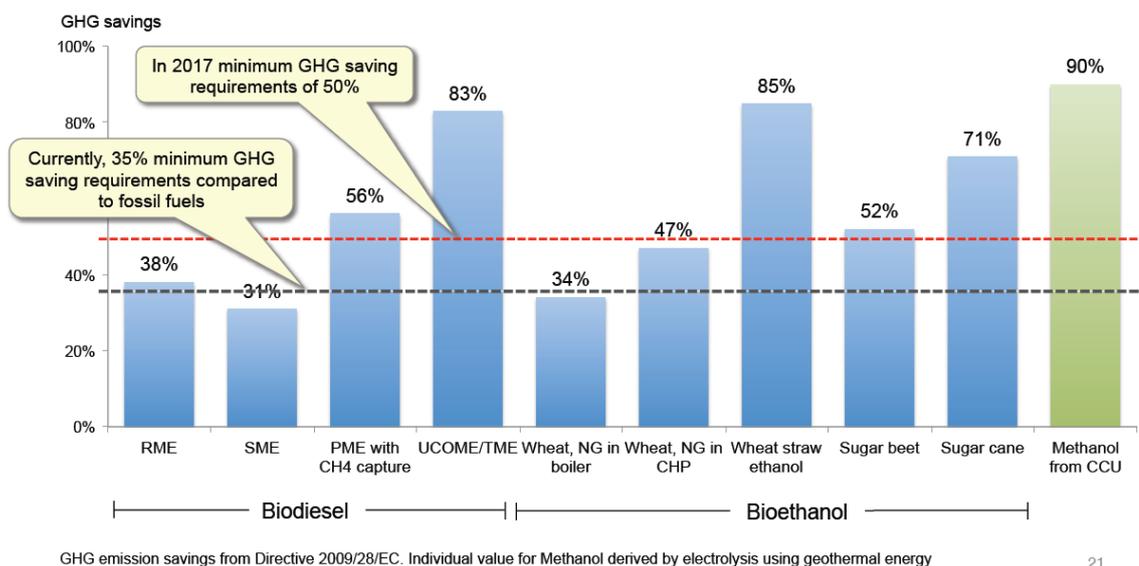


Abb. 17: Norbert Schmitz (2013) 2nd Conference on CO₂ as Feedstock for Chemistry and Polymers.

Die Berechnungen am Fraunhofer ISE haben aber auch gezeigt, dass die Emissionen bei einem CCU-Prozess höher wären als bei der konventionellen Methanol-Synthese, wenn der klassische deutsche Strommix verwendet werden würde. Entscheidend bei dieser Bilanzierung ist die Art der Stromerzeugung. Ein weiterer Faktor ist der Strombedarf eines CCU-Prozesses. Eine konventionelle Methanol-Anlage ist in der Lage, ihren benötigten Strom selbst zu erzeugen und zwar z. B. dadurch, dass die Exothermie der Reaktion genutzt wird, um Hochdruckdampf zu erzeugen, der über eine Dampfturbine Strom erzeugt. Da der Methanolprozess unter Verwendung von CO₂ bei deutlich geringeren Temperaturen ablaufen muss, um die Rezyklierung zu begrenzen, ist noch unklar, ob es eine solche Dampfturbine für diesen Prozess geben würde. Niedrigere Dampftemperaturen führen tendenziell zu einer vermehrten Bildung von Wassertröpfchen, die die Schaufeln der Dampfturbine schädigen. Eine weitere Schwierigkeit ist die Verwendung von Methanol in vielfältigen Märkten. Je nachdem wann das im Methanol gespeicherte Kohlendioxid wieder freigesetzt wird, ist ein unterschiedliches Treibhausgaspotential anzusetzen. Ein weiterer Punkt, der gerade in der wissenschaftlichen Szene diskutiert wird¹¹, ist die Allokation, die man dann machen muss,

¹¹ Von der Assen, N.; Jung, J.; Bardow, A. (2013) Life-cycle Assessment of Carbon Dioxide Capture and Utilization: Avoiding the Pitfall, Energy Environ. Sci, 6, 2721.

wenn, wie hier, eine produktspezifische Bilanzierung notwendig wird da es verschiedene Akteure gibt. Der Lieferant von Kohlendioxid und der Produzent von Methanol sind normalerweise zwei unterschiedliche Unternehmen, die sich die Einsparungen der Treibhausgasemissionen aufteilen müssen. Es gibt hierzu verschiedene Ansätze, wie dies geschehen sollte (Exergie, Ökonomie). Ferner ist noch nicht ganz klar, ob CO₂ als Wert- oder Abfallstoff angesehen wird. Dies hängt letztlich damit zusammen, welchen Preis man für das Kohlendioxid zahlen müsste, um daraus z. B. Methanol zu gewinnen. Auch der zukünftige Preis der CO₂-Zertifikate würde ggf. eine wichtige Rolle spielen. Da diese zentralen Fragen noch nicht geklärt sind, lässt sich nicht belastbar sagen, wie hoch die Treibhausgaseinsparungen wirklich sein würden. Das Potential, wie die Anlage in Island zeigt, ist auf jeden Fall sehr hoch.

3. Veröffentlichungen und Vorträge

- **Schaadt, A.**; Aicher, T.; **Krossing, I.**; Präsentation über das „Power-to-Liquid“-Konzept am „ProcessNet Jahrestagung“ in Aachen, 01.10.2014.
- E. Frei, „*Systematic Studies to the Synthesis and Characterization of Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts and Variations with Elemental Fluorine / Precipitations in HF / TEOS Methanol Synthesis from CO₂ and H₂*“, Inauguraldissertation, **2013**.
- **Frei, E.**; **Schaadt, A.**; **Ludwig, T.**; **Hillebrecht, H.**; **Krossing, I.** (2014): *The Influence of the Precipitation/Ageing Temperature on a Cu/ZnO/ZrO₂ Catalyst for Methanol Synthesis from H₂ and CO₂*. ChemCatChem (6), 1721–1730. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201300665>.
- **Krossing, I.**; **Artamonova, M.**; **Frei, E.** (2012): *Novel Cu/ZnO-Based Catalysts for the Synthesis of Methanol by CO₂ Hydrogenation*. Z. anorg. allg. Chem. 638 (10), 1566. DOI: 10.1002/zaac.201203027.
- Güder, F.; **Frei, E.**; Kücükbayrak, U. M.; Menzel, A.; Thomann, R.; Luptak, R. Hollaender, B.; **Krossing, I.**; Zacharias, M. (2014): *Engineered high aspect ratio vertical nanotubes as a model system for the investigation of catalytic methanol synthesis over Cu/ZnO*. ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (3), 1576–1582. DOI: 10.1021/am4042959.
- **Diplom/M.Sc. Arbeiten** auf dem Thema und angefertigt @ IAAC/ALU: Jennifer Beck (2013), Valentin Dybbert (2013), Samuel Fehr (2014).

- **Bachelor/M.Sc. Arbeiten** auf dem Thema und angefertigt @ AS/ISE: Martin Winkler (2012), Markus Jorgas (2013), Vitalis Weiß (2013), Matthias Urbanke (2014), Mohamed Ouda (2014).
- **Patent Application: Frei, E.; Schaadt, A.; Ludwig, T.; Hillebrecht, H.; Krossing, I., Eicher, J.;** (2014): *Enhancing the Catalyst Performance for Methanol Synthesis from H₂ and CO₂ by Incorporation of Fluorine*. European Patent Application.

4. *Fazit und Ausblick*

Das entwickelte Katalysator –„Benchmarksystem“ ist vergleichbar aktiv zu industriellen Katalysatoren. Durch die Fluorierung der oxidischen Katalysatoren konnten außergewöhnliche Ergebnisse erzielt werden die eine Aktivitätssteigerung um bis zu 91% zur Folge hatten (200°C, 40 bar, 4000 GHSV). Durch diese Aktivitätssteigerung und Reaktivität dieses Katalysatorsystems gegenüber Fluorwasserstoff konnte gezeigt werden, dass dieses System sehr geeignet für den Einsatz in HF-Verunreinigten Produktgasen ist. Die Hochskalierung konnte lediglich im kleinen Maßstab (bis 100 g) ausreichend realisiert werden. Die Verzögerungen in diesem Bereich führten dazu, dass keine Demonstrationsanlage in einem Werk der Firma Solvay aufgebaut werden konnte.

Am Fraunhofer ISE wurde eine zweistufige Miniplantanlage inklusive Rezyklierung zur Herstellung von einem Liter Methanol pro Stunde konzipiert, konstruiert, aufgebaut und erfolgreich getestet. Das Betriebsverhalten der Anlage wurde im Vorfeld der experimentellen Tests durch Prozess-Simulationen (CHEMCAD®, Matlab ®) unter Variation wesentlicher Parameter (T, p, GHSV, Feedverhältnis) untersucht. Durch die Simulation wurde ein optimaler Betriebspunkt für die Anlagenkonfiguration gefunden. Die Anlage konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden. Beispielsweise funktionierte die Rezyklierung wie vorgesehen da der Druckverlust gemäß der Auslegung sehr gering ist. Der Leistungsbedarf der Kompression beträgt nur etwa 0,2 % des Energiegehaltes des hergestellten Methanols. Die hergestellten, flüssigen Produkte bestanden nur aus Wasser und Methanol wie eine Analyse der Universität Freiburg ergab. Dadurch reduzieren sich sowohl der Investitionsaufwand (CAPEX) als auch der Energieaufwand (OPEX) für die nachfolgende Destillation signifikant.

Das Fraunhofer ISE konnte zeigen, dass die Treibhausgasemissionen mit diesem Ansatz prinzipiell deutlich gesenkt werden können, wenn der Strom überwiegend aus erneuerbaren

Energien hergestellt wird. Im Detail gibt es jedoch zum detaillierten Umfang sowie der Zuordnung der Reduktion noch ungelöste wissenschaftliche Fragestellungen.

Innerhalb der Projektverlängerung konnten an der Albert-Ludwigs Universität ca. 100 g aktiven Katalysator hergestellt werden. Dieser wurde schon an das Fraunhofer ISE übergeben und dort demnächst in die Anlage eingebaut und getestet. Die Optimierung der Hochskalierung wird auch noch die nächste Zeit Thema an der Albert-Ludwigs Universität sein, vor allem die Fluorierung im größeren Maßstab bedarf noch die Entwicklung eines geeigneten Benchmarksystems. Auch sind bei der Fluorierung grundlegende Fragen zu beantworten. Zukünftig soll, unterstützt durch Quantenmechanische Rechnungen und durch verschiedene in-situ Analyseverfahren, der Mechanismus der Methanolbildung aus CO₂ und H₂ verstanden werden.