

KIB Engeneering & Consulting GmbH
Hochschule München Fakultät 09 Wirtschaftsingenieurwesen

**Vorbereitende Untersuchungen
zur Entwicklung und Erprobung eines innovativen Prozesses
zur dezentralen Erzeugung von
grünem Methanol aus Wasserstoff
ResiConMe**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 38892/01-24/0 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr.-Ing. Robert Meier Staude & Dipl.-Ing. (FH) Markus Kirchenbauer

Dezember 2025

Inhalt

1	Einleitung	11
2	Entwicklungsstand Phase 1	15
2.1	Methanolsynthese (AP1B)	15
2.1.1	Stand des Wissens.....	15
2.1.2	1D Reaktormodellierung in Aveva Process Simulation (APS).....	19
2.1.3	2D Reaktormodellierung in Chemkin (ferner: CK)	20
2.1.4	Validierung Aveva Process Simulation gegen Slotboom Messwerte	24
2.1.5	Validierung Ansys Chemkin (2D) gegen Aveva Process Simulation (1D)	28
2.1.6	1D-Modellierung unterschiedlicher Kinetiken in APS	31
2.1.7	Sensitivitätsanalyse und Reaktorauslegung in Chemkin	33
2.2	Prozessentwicklung (AP1A)	39
2.2.1	Hochtemperatur-Co-Elektrolyse (AP2A)	41
2.2.2	Methanolsynthesereaktor (AP2A).....	43
2.2.3	Weitere Maschinen und Apparate (AP2A).....	45
2.2.3.1	Verdichter	45
2.2.3.2	Wärmeübertrager	46
2.2.3.3	Kühlung.....	47
2.2.4	Stoffintegration (AP1A)	48
2.2.5	Thermomanagement Gesamtsystem (AP2D)	51
2.2.6	Gesamtprozesswirkungsgrad (AP1A)	55
2.2.7	Optimierung der Betriebsparameter (AP1C)	57
2.2.8	Sensitivitätsanalyse (AP1C)	70
2.2.9	Dynamisches Betriebsverhalten (AP1A/D)	70
2.3	Reaktorentwicklung (AP2A)	73
2.3.1	Herstellungs- und Druckverfahren (AP2B)	77
2.3.2	Katalysatorauswahl und -verarbeitung (AP2C).....	78
2.3.2.1	Katalysatorauswahl	78
2.3.2.2	Evolution der CZA-Katalysatoren	79
2.3.2.3	Katalysatorlebensdauer.....	81
2.3.2.4	Katalysatorselektivität	84
2.3.2.5	Katalysatoraktivität.....	85
2.3.2.6	Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese über CZA-Katalysatoren.....	85
2.3.2.7	Zentrale Erkenntnisse zum Katalysator	87
2.3.2.8	Katalysatorschlämme.....	88

2.3.2.9	Katalysatorhaftung an der Filamentstruktur	89
2.3.2.10	Aufbereitung und Recycling	89
2.3.3	Thermomanagement Reaktor (AP2D)	90
2.3.3.1	Einzelfilament	91
2.3.3.2	Gesamtreaktor	95
2.3.4	Handlungsempfehlungen Laborreaktor (AP3A)	97
2.4	Ganzheitliche techno-ökonomisch-ökologische Bewertung (AP3B)	99
2.4.1	Technische Analyse	99
2.4.1.1	Technischer Entwicklungsstand	100
2.4.1.2	Technische Risiken und Herausforderungen	102
2.4.1.2	Fazit.....	105
2.4.2	Ökonomische Analyse	106
2.4.2.1	Marktperspektive: Attraktivität und Struktur des Marktes.....	106
2.4.2.2	Projektökonomie: Wirtschaftlichkeit der ResiConMe-Referenzanlage	106
2.4.2.3	Standort- und Strombeschaffungsökonomie	108
2.4.2.4	Geschäftsmodelle: Vergleich und strategische Einordnung	109
2.4.2.5	Risiko und Eintrittsbarrieren.....	110
2.4.2.6	Zusammenfassende ökonomische Einordnung	110
2.4.3	Ökologische Analyse	111
2.4.3.1	Treibhausgasminderungspotential	111
2.4.3.2	Kohlenstoffquelle	112
2.4.3.3	Wasserbedarf.....	113
2.4.3.4	Gefahrstoffe	114
2.4.3.5	Flächenbedarf.....	115
2.4.3.6	Betrieb	115
2.4.3.7	Recycling	115
3	Fazit	116
	Literaturverzeichnis	118
	Anhang A1 Produktstammbaum	125
	Anhang A2 Legende Prozessfließbild	126
	Anhang A3 Vereinfachtes Prozessfließbild	126
	Anhang A4 Prozessfließbild VOBZ	126
	Anhang A5 Prozesswirkungsgrad	126
	Anhang A6 Optimierung des Betriebszustands.....	126

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensfließbild (vereinfacht).....	12
Abbildung 2: Das ResiConMe-Projekt gliedert sich in 3 Phasen.....	12
Abbildung 3: Arbeitsplan.....	14
Abbildung 4 : Elementare Schritte und RDS aus Graaf et al. (1988), Van den Bussche und Froment (1996), Seidel et al. (2018) und Slotboom et al. (2020)	16
Abbildung 5: Vergleichende Gegenüberstellung der Methanolausbeute für Messwerte zu den Ergebnissen in APS	25
Abbildung 6: Gegenüberstellung der Methanolausbeute für Messwerte zu den Ergebnissen in APS.....	26
Abbildung 7: Residual Standard Error (RSE)	26
Abbildung 8: Simulationsergebnis der Methanolkonzentration als Funktion der Reaktorlänge...	28
Abbildung 9: Simulationsergebnis der Kohlenmonoxidkonzentration x_{CO} über der Reaktorlänge	29
Abbildung 10: Simulationsergebnis der Kohlendioxidkonzentration x_{CO_2} über der Reaktorlänge	29
Abbildung 11: Simulationsergebnis der Wasserstoffkonzentration x_{H_2} über der Reaktorlänge ...	30
Abbildung 12: Simulationsergebnis der Wasserkonzentration x_{H_2O} über der Reaktorlänge	30
Abbildung 13: Umsatzrate nach Graaf (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988)	32
Abbildung 14: Umsatzrate nach Graaf (Bisotti F. F., 2021)	32
Abbildung 15: Umsatzrate nach Graaf (Slotboom, et al., 2020)	33
Abbildung 16: Verlauf des Methanolanteils [mol/mol] bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke: 0.6 mm, Innenkreisradius: 5.34mm, Massenstrom:1.43E-05 kg/s.....	34
Abbildung 17: Temperaturverlauf der CK Simulation bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke 0.6mm, Innenkreisradius 5.34mm, Massenstrom: 1.43E-05 kg/s.....	34
Abbildung 18: Verlauf des Methanolanteils [mol/mol] bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke: 0.3 mm, Innenkreisradius: 4.27mm, 4000 Filamente	37
Abbildung 19: Verlauf des Methanolanteils [mol/mol] bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke: 0.3 mm, Innenkreisradius: 4.27mm, 10000 Filamente.....	37
Abbildung 20: Verlauf des Methanolanteils [mol/mol] bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke: 0.6 mm, Innenkreisradius: 5.34mm, 2000 Filamente	38
Abbildung 21: Vereinfachtes verfahrenstechnisches Fließbild (vgl. Anhang A2).....	39
Abbildung 22: SOEC-Modell (vgl. Anhang A4 Prozessfließbild VOBZ).....	41
Abbildung 23: Plug Flow Reactor Model (Wikipedia, 2025).....	44
Abbildung 24: Reaktormodellierung APS (vgl. Anhang A4 Prozessfließbild VOBZ).....	44
Abbildung 25: Modell Verdichtung (Anhang A4 Prozessfließbild VOBZ)	45
Abbildung 26: Modell Wärmeübertrager (vgl. Anhang A4 Prozessfließbild VOBZ)	46
Abbildung 27: Modell Tailgas-Rückführung (vgl. Anhang A4 Prozessfließbild VOBZ)	48
Abbildung 28: Modell Niederdruck-CO ₂ -Rückführung (vgl. Anhang A4 Prozessfließbild VOBZ) ..	49
Abbildung 29: T-Q -Diagramm der heißen Ströme im RBZ	53
Abbildung 30: T-Q -Diagramm der kalten Ströme im RBZ	54
Abbildung 31: Hot Composite Curve (HCC) und Cold Composite Curve (CCC) im RBZ.....	54
Abbildung 32: Gleichgewichtslage 210°C/ 40 bara (RBZ)	61
Abbildung 33: Gleichgewichtslage 230°C/ 40 bara (RBZ)	61
Abbildung 34: Gleichgewichtslage 250°C/ 40 bara (RBZ)	62
Abbildung 35: Gleichgewichtslage 210°C/ 50 bara (RBZ)	62
Abbildung 36: Gleichgewichtslage 230°C/ 50 bara (RBZ)	63
Abbildung 37: Gleichgewichtslage 250°C/ 50 bara (RBZ)	63

Abbildung 38: Tailgas-Rückführung 20% (RBZ)	64
Abbildung 39: Tailgas-Rückführung 30% (RBZ)	64
Abbildung 40: Wasserstoffanteil Feedgas 50% (RBZ)	65
Abbildung 41: Wasserstoffanteil Feedgas 70% (RBZ)	65
Abbildung 42: Kühlendtemperatur 45°C (RBZ)	66
Abbildung 43: Gleichgewichtslage im vorläufig optimalen Betriebszustand (VOBZ)	67
Abbildung 44: Absoluter netto H ₂ O-Umsatz pro Zeiteinheit als Funktion von Reaktordruck und -temperatur – Bettvolumen: 0,98 m ³	69
Abbildung 45: Lokale normierte Sensitivitäten im vorläufigen optimalen Betriebszustand (VOBZ)	70
Abbildung 46: Stromproduktion aus erneuerbaren Energien 01.03. – 14.03.2025 Deutschland (Bundesnetzagentur, SMARD.de, 2025)	71
Abbildung 47: Kosten des Netzanpassungsmanagements (Bundesnetzagentur, SMARD.de, 2025)	72
Abbildung 48: Redispatchkosten (finanzieller Ausgleich an EE-Anlagen) (Bundesnetzagentur, SMARD.de, 2025)	72
Abbildung 49: Aufbau des Reaktors (drucktragende Hülle; Katalysatorträger als Einbauteil; (Neumüller, 2025))	75
Abbildung 50: Detail Einbauteil (Katalysatorträger; (Neumüller, 2025))	75
Abbildung 51: Filamentgeometrien	76
Abbildung 52: Umsätze in Abhängigkeit der Betriebszeit mit/ ohne SiO ₂ -Dotierung	83
Abbildung 53: Anordnung Filamente mit „Stern“	91
Abbildung 54: Symmetrieeigenschaften Filament	92
Abbildung 55: Randbedingungen Simulationsmodell	92
Abbildung 56: Strömungsgeschwindigkeit im Kühlspalt (flüssig; symmetrische Hälfte)	93
Abbildung 57: Temperaturprofil im Kühlspalt/ Filament (flüssig; symmetrische Hälfte)	93
Abbildung 58: Strömungsgeschwindigkeit im Kühlspalt (dampfförmig; symmetrische Hälfte) ...	94
Abbildung 59: Temperaturprofil im Kühlspalt/ Filament (dampfförmig; symmetrische Hälfte) ...	95
Abbildung 60: Strömungsgeschwindigkeitsprofil Vorderansicht	96
Abbildung 61: Strömungsgeschwindigkeitsprofil Draufsicht	96
Abbildung 62: Optimierte Strömungsgeschwindigkeitsprofil Vordersicht	97
Abbildung 63: Stoffflussdiagramm der Methanolherstellung	111
Abbildung 64: Vergleich CO ₂ -Umsatz im Prozesspfad A und Prozesspfad C	112
Abbildung 44: Produktstammbaum der chemischen Industrie	125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: In ResiConMe implementierte und validierte Modelle	18
Tabelle 2: Reaktionsgleichungen nach Bisotti (Bisotti F. F., 2021)	20
Tabelle 3: Parameter für ref-Graaf nach Bisotti (Bisotti F. F., 2021)	20
Tabelle 4: Reaktionsgleichungen nach Slotboom (Slotboom, et al., 2020)	21
Tabelle 5: Parameter und deren Werte für Reaktionsgleichungen (1)-(3) Slotboom (Slotboom, et al., 2020), (Graaf & Winkelman, 2106)	21
Tabelle 6: Binären Interaktionsparametern für die SRK-Zustandsgleichung	21
Tabelle 7: Hin- und Rückreaktionsterme, Slotboom-Kinetik	22
Tabelle 8: Hin- und Rückreaktionen, Slotboom-Kinetik	22
Tabelle 9: Kinetischen Eingabeparameter in Chemkin	23
Tabelle 10: FORD-Eingaben CO ₂ -Hydrierung	24
Tabelle 11: FORD-Eingaben RWGS	24
Tabelle 12: LANG-Eingaben: Adsorptionskonstanten	24
Tabelle 13: LANG-Eingaben: Fugazitäten-Potenzen	24
Tabelle 14: Studie zur Abhängigkeit der Reaktormodule (DN350) von der Schichtdicke in CK	35
Tabelle 15: Chemkin-Parameter als Funktion der Katalysatorschichtdicke	36
Tabelle 16: Randbedingungen Verdichtung	45
Tabelle 17: Kreislauf- und Recycling-Ströme	48
Tabelle 18: Vergleich Prozessdaten bei unterschiedlichen Tailgas-Anteilen	50
Tabelle 19: Betriebsdaten im RBZ	51
Tabelle 20: Wärmequellen/-senken	51
Tabelle 21: Temperaturen/ Leistungen der heißen/ kalten Ströme im RBZ.....	52
Tabelle 22: Aufteilung der Ströme mit Phasenwechsel im RBZ	52
Tabelle 23: Optimierungskriterien	57
Tabelle 24: Studien/ Variationsbereiche	58
Tabelle 25: Zusammenfassung der Ergebnisse Studie 7	66
Tabelle 26: Optimale Prozessparameterbereiche	67
Tabelle 27: Vorläufig optimaler Betriebszustand (VOBZ)	67
Tabelle 28: Prozessspezifische Kennwerte (VOBZ).....	68
Tabelle 29: Thermische Behandlungen zur Erzeugung einer Oxidschicht (Laguna, Centeno, & Odriozola)	89
Tabelle 30: Auslegungsdaten des Reaktors	90
Tabelle 31: Akzeptanzkriterien.....	99
Tabelle 32: Spezifischer Stromverbrauch	101
Tabelle 33: CAPEX Kosten	107
Tabelle 34: OPEX Kosten	107
Tabelle 35: Wirtschaftlichkeitsrechnung bei einer Investitionssumme von 18 mio. €, einer Anlagenlebensdauer von 20 Jahren, einer Auslastung von 70% und einem Preis von 2000,- €/t grünes Methanol	108
Tabelle 36: Gefahrstoffe/ Umweltauswirkungen	114

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
Lateinische Formelzeichen		
ΔH	Enthalpie	$\frac{kJ}{mol}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
c_i	Konzentration der Spezies i	$\frac{mol}{m^3}$
K	Adsorptionskonstante	
d_i	Innendurchmesser	mm
l	Länge	m/mm
p	Druck	Bar
T	Temperatur	K
P	Leistung	kW
P_{el}	Elektrische Leistung	kW
$P_{el,k}$	Summe Elektrische Leistung	kW
P_i	Chemische Leistung	kW
$P_{el0,ges}$	Kühlleistung	kW
η	Wirkungsgrad	
k	Geschwindigkeitskonstante (Arrhenius Gleichung)	$\frac{mol}{kg \cdot s}$ od. $\frac{m}{cm}$
f	Fugazität	Pa od. bar
R	Allgemeine Gaskonstante 8,314	$\frac{J}{mol \cdot K}$
q	Reaktionsrate	
k'	Kinetischer Vorfaktor	
ξ_i	Molanteil der Spezies	
A	Arrhenius-Vorfaktor	
E_a	Aktivierungsenergie	J/cal
r'	Reaktionsrate/Umsatzrate	$\frac{kmol}{s \cdot kg}$
SD	Katalysatorschichtdicke	mm
KD	Katalysatordichte	$\frac{kg}{m^3}$
n	Anzahl aktive Zentren	
x	Konzentration	
m	Massenstrom	$\frac{kg}{h}$
c_p	Mittlere spezifische Wärmekapazität	$\frac{kJ}{kg \cdot K}$
C_p	Wärmekapazitätsstrom	$\frac{kW}{K}$
F	Gesamtstoffmengenstrom	$\frac{mol}{s}$
Z_j	Anteile der Stoffe im Produktstrom	
M_j	Molare Masse	$\frac{kg}{mol}$
$H_{i,j}$	Unterer Heizwert	$\frac{kJ}{kg}$

Griechische Formelzeichen		
θ^*	Adsorptionsterm	
β	Stoffübergangskoeffizient	$\frac{m}{s}$
Tiefgestellte Formelzeichen		
<i>ads</i>	Adsorption	
<i>eq</i>	equilibrium	
<i>el</i>	elektrisch	
<i>in</i>	Eintritt	
<i>out</i>	Austritt	
<i>j</i>	Einzelkomponenten	
<i>ges</i>	gesamt	
<i>ver</i>	Verdichter	
Abkürzungen		
SOEC	Solid oxide electrolyzer cell	
APS	Aveva Process Simulaiton (Stoffdaten aus Fugazitäten)	
APSp	Aveva Process Simulaiton (Stoffdaten aus Partialdrücken)	
CK	IN Ansys Chemkin berechnet, 2D CFD Simulation	
IDG	Ideales Gasgesetz	
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt	
HT	Hochtemperatur	
THG	Treibhausgas	
rWGS	Reverse Water-Gas Shift	
FuE	Forschung und Entwicklung	
HT-Co-El.	Hochtemperatur-Kohlenstoff-Elektrolyse	
EE	Erneuerbare Energien	
PV	Photovoltaik	
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	
RDS	Rate-Determining-Step	
VBF	Van den Bussche und Froment	
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor	
SWR	Siedewasserreaktor	
CFD	Computational Fluid Dynamics	
DEN	Nenner (Denominator)	
SRK	Soave-Redlich-Kwong	
CSFR	Cylindrical Shear Flow Reactor	
LHPR	Langmuir-Hinshelwood Pressure Reference	
RSE	Residual Standard Error	
CNVR	Constant Net Volumetric Reaction rate	
AC	Alternating Current	
DC	Direct Current	
VOBZ	Vorläufig optimaler Betriebszustand	
RBZ	Referenzbetriebszustände	
KKS	Kraftwerks-Kennzeichensystem	
CCC	Cold Composite Curve	
HCC	Hot Composite Curve	
PVA	Polyvinylalkohol	
Tylose	Methylhydroxyethylcellulose	
PEG	Polyethylenglykol	

Chemische Abkürzungen		
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	
CH ₄	Methan	
H ₂ O	Wasser	
CO	Kohlenstoffmonoxid	
H ₂	Wasserstoff	
CH ₃ OH	Methanol	
MeOH	Methanol	
O ₂	Sauerstoff	
N ₂	Stickstoff	
e ⁻	Elektron	
γ-Al ₂ O ₃	Gamma-Aluminiumoxid	

Abstract

Das ResiConMe-Projekt adressiert den Klimawandel mit dem Ziel den CO₂ Ausstoß unserer Gesellschaft signifikant zu reduzieren. Dies geschieht in zweifacher Hinsicht:

- Das ResiConMe-Verfahren ermöglicht die Langzeitspeicherung negativer Residuallasten („Überschussstrom“) aus erneuerbaren Energien in Form von Methanol (CH₃OH). Es löst damit eine der Kern-Herausforderungen für das Erreichen der Energiewende.
- Methanol ist eines der wichtigsten Zwischenprodukte der chemischen Industrie. Heute wird Methanol praktisch ausschließlich aus fossilen Rohstoffen gewonnen.

Das ResiConMe Verfahren ermöglicht eine Methanol-Produktion mit negativem CO₂-Fußabdruck für alle Verbraucher, insbesondere aber die chemische Industrie. Bei vollständiger Umstellung der Methanolsynthese auf biogenes CO₂ und erneuerbare Energien lässt sich daraus ein CO₂-Äquivalent von 231 mio.t/a berechnen.

Die ResiConMe Basisanlage ist für eine Jahresproduktion von 4000 t/a Methanol konzipiert. Dies entspricht einer Produktion von ca. 500 kg Methanol/h und einer elektrischen Anschlussleistung von 5 MW. Sie lässt sich prinzipiell mit jeder kommerziellen Windkraft- oder Photovoltaikanlage installieren (unter Voraussetzung des behördlichen Einverständnisses). Insbesondere geeignet sind Standorte bei Biogasanlagen (konzentrierte CO₂-Quelle). In Deutschland sind Stand 2024 circa 237 geeignete Biogasanlagen in Betrieb. Für eine Jahresproduktion von 4000 t/a ergibt sich eine Einsparung gegenüber konventioneller Herstellung von 8400 t CO₂e/a = 8,4 mio. kg CO₂e/a pro Jahr und Anlage.

Dafür wurde ein innovativer verfahrenstechnischer Prozess mit der Simulationssoftware Aveva Process Simulation (APS) modelliert. Zudem wurde ein neuartiges Reaktorkonzept entwickelt, welches im Juli zum Patent angemeldet wurde. Der Reaktor wurde auf Machbarkeit untersucht und die Kinetik mit Ansys Chemkin abgebildet. Ziel ist es einen hoch effizienten Prozess mit minimalem Wassergehalt im Methanol zu realisieren. Die Simulationen wurden mit modernsten Softwaretools durchgeführt und aufeinander abgestimmt.

Durch die Anpassung der Komponenten konnte ein Prozesswirkungsgrad von 61% und ein Methanolanteil im Produkt von 96% erzielt werden.

Es ist unbedingt erforderlich die Ergebnisse der Reaktorsimulation im Labormaßstab in der Phase 2 des Projektes zu validieren und ggf. die Simulationsmodelle zu adaptieren.

Die wesentlichen Arbeitspakete der Phase 2 sind:

- Experimenteller Nachweis der Leistungsfähigkeit des Reaktorkonzeptes im Labormaßstab
- Vorentwicklung (Basic Engineering) der Pilotanlage auf Basis der existierenden Prozess- und Reaktormodellierung
- Entwicklung von mindestens einem Pilotkunden, bei dem die Pilotanlage im Anschluss an die Phase 2 aufgebaut und betrieben werden kann

Das Projekt wurde finanziell von der DBU Deutsche Bundesstiftung Umwelt mit dem Aktenzeichen: 38892/02 unterstützt. Die formellen Aktivitäten wurden in Kooperation mit der Eura AG abgewickelt. Für die Kooperation zur Simulation erfolgte mit AVEVA durch die Bereitstellung von Lizenzen der Software AVEVA Process Simulation. Für die HT Elektrolyse besteht die Kooperation im Abgleich von technischen Eigenschaften mit der Firma Elcogen und IKTS Frauenhofer.

1 Einleitung

Die fortschreitende Klimakrise, die zunehmende Verknappung fossiler Ressourcen sowie die Notwendigkeit einer gesicherten Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Energien erfordern technologische Lösungen, die eine CO₂-neutrale Kreislaufwirtschaft ermöglichen. Insbesondere in der chemischen Industrie, die auf fossile Ausgangsstoffe wie Erdgas angewiesen ist, besteht dringender Handlungsbedarf zur Umstellung auf regenerative Rohstoffe. Grünes Methanol ist hierbei ein Schlüsselprodukt, da es nicht nur als Basischemikalie, sondern ideal auch als Energieträger erneuerbaren Energien eingesetzt werden kann und somit ein wichtiger Baustein zum Gelingen der Energiewende ist. Bisher wird Methanol nahezu ausschließlich aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Ein Paradigmenwechsel hin zur klimaneutralen Produktion ist dringend geboten.

Die weltweite Jahresproduktion von Methanol betrug 2022 ca. 111 mio. t/a bei einem geschätzten jährlichen Marktwachstum von 4 % (statista, 2025). Nach derzeitigem Stand der Technik werden vier Prozessvarianten unterschieden:

A) Konventionelle Methanol-Synthese aus Synthesegas aus fossilem Kohlenstoff

Charakteristisch ist, dass die Synthesegas-Erzeugung üblicherweise über Dampfreformierung aus Erdgas (fossiles Methan) erfolgt: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_g \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$.

B) Biogenes/blaues Methanol über CO₂-Hydrierung

Für die Synthesegas-Erzeugung wird CO₂ aus „CO₂-Punktquellen“ entnommen. In der Gesamtbilanz reagieren Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu einer Mischung aus Methanol und Wasser: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (erwünschte Hauptreaktion). Im Vergleich zu A entstehen ein geringerer apparativer Aufwand und eine bessere THG-Bilanz, aber durch die Nutzung von Wasserstoff aus Elektrolyse wird deutlich mehr elektrische Energie benötigt als bei der Dampfreformierung.

C) Biogenes/blaues Methanol aus grünem Synthesegas

Die Produktion von grünem Methanol erfolgt überwiegend durch CO-Hydrierung, aus grünem Synthesegas, das elektrochemisch aus biogenem Kohlenstoff, Wasser und erneuerbarer Energie erzeugt wird. Für die grüne Synthesegasproduktion stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

1. H₂ über Wasserelektrolyse + CO aus Reverse Water-Gas Shift (rWGS)

- Die Besonderheit ist, dass die rWGS-Gleichgewichts-Reaktion zur Synthesegas-Herstellung verwendet wird: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$

Durch den relativ hohen CO₂-Anteil im Synthesegas bildet sich bei der MeOH-Synthese viel Wasser, so dass eine Rektifikation nötig ist ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$)

2. Hochtemperatur- (HT-) Co-Elektrolyse von Wasser und CO₂ (FuE-Status)

- Die Besonderheiten sind, dass die Synthesegas-Erzeugung (H₂ und CO) gleichzeitig in einem Prozessschritt über HT-Elektrolyse und nur an einer Elektrode (Kathode) erfolgen. Die Gesamtreaktion lautet: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2$; An der Kathode erfolgt die Reduktion zu CO und H₂ (Synthesegas), an der Anode wird Sauerstoff gebildet.

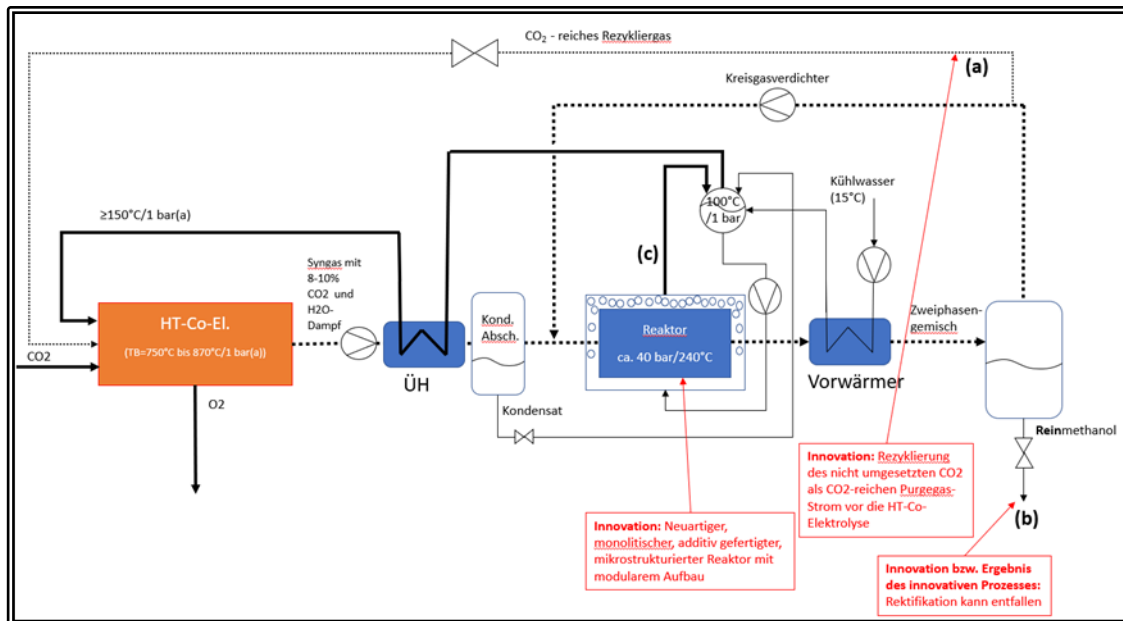


Abbildung 1: Verfahrensfließbild (vereinfacht)

Das nachfolgend beschriebene Projekt „ResiConMe“ verfolgt, mit dem Ansatz nach C)2., das Ziel der Entwicklung einer neuen kleinindustriellen Methanol-Syntheseanlage, die standardisiert, modular und skalierbar ist und dezentral grünes Methanol aus biogenem CO₂, Wasser und EE-Strom herstellt. Die Bezeichnung des Projektes fasst die wesentlichen Ziele wie folgt zusammen:

- „**Resi**“: Nutzung negativer **Residu**allasten (Überschussstrom aus erneuerbaren Energiequellen)
- „**Con**“: **Con**tainerbasierte Anlage, die dezentral direkt am Erzeugungsort der erneuerbaren Energie betrieben wird. Dabei ist insbesondere wichtig, dass die Methanol-Reinheit von Methanol > 95 % ohne nachgeschaltete Rektifikation erreicht wird
- „**Me**“: Erzeugung von grünem **Me**thanol aus erneuerbarer Energie und biogenem CO₂

Das Projekt soll dabei in drei Phasen entwickelt werden:

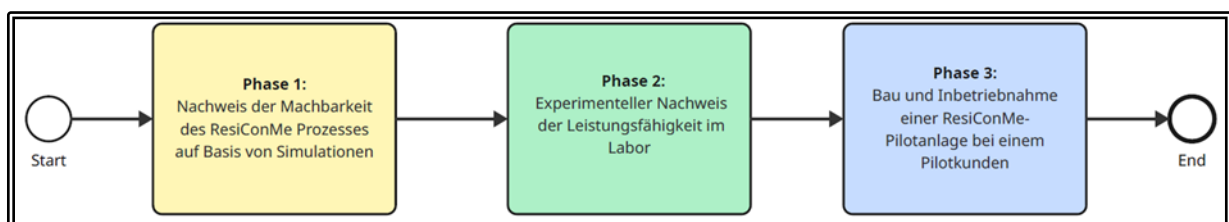


Abbildung 2: Das ResiConMe-Projekt gliedert sich in 3 Phasen

Das ResiConMe-Projekt adressiert den Klimawandel mit dem Ziel den CO₂ Ausstoß unserer Gesellschaft signifikant zu reduzieren. Dies geschieht in zweifacher Hinsicht:

- Das ResiConMe-Verfahren ermöglicht die Langzeitspeicherung negativer Residuallasten („Überschussstrom“) aus erneuerbaren Energien direkt an der erzeugenden Anlage in Form von Methanol (CH₃OH). Es löst damit eine der Kern-Herausforderungen für das Erreichen der Energiewende.

- Methanol ist eines der wichtigsten Zwischenprodukte der chemischen Industrie (siehe **Anhänge:**
- **A1**). Das ResiConMe Verfahren ermöglicht eine Methanol-Produktion mit negativem CO₂-Fußabdruck für alle Verbraucher, insbesondere aber die chemische Industrie.

Gegenüber der Erzeugung aus fossilen Rohstoffen lässt sich pro erzeugtem kg-Methanol mit dem ResiConMe Verfahren ein CO₂-Äquivalent von 2,1 kg CO₂e/kg CH₃OH einsparen. Bei vollständiger Umstellung der Methanolsynthese auf biogenes CO₂ und erneuerbare Energien lässt sich daraus ein CO₂-Äquivalent von 231 mio.t/a berechnen.

Das Basismodul ist, unter Voraussetzung des behördlichen Einverständnisses, prinzipiell mit/bei jeder Windkraft- oder PV-Anlage installierbar. Insbesondere geeignet sind Standorte mit oder in der Nähe von Biogasanlagen (Nutzung konzentrierter CO₂-Quellen). Grundsätzlich ist ResiConMe-Technologie unabhängig von der Art der CO₂-Quelle. ResiConMe-Anlagen könnten beispielsweise auch bei Zementwerken oder an Bioethanolproduktionsstätten eingesetzt werden. Das ResiConMe-Projekt fokussiert sich derzeit auf bestehende Biogas- bzw. Biomethananlagen unabhängig von den dort eingesetzten Substratzusammensetzungen. Im weiteren Projektverlauf sollen allerdings Standorte mit Substraten vorwiegend aus Rest- und Abfallstoffen bevorzugt betrachtet werden. Die ResiConMe Basisanlage ist für eine Jahresproduktion von 4000 t/a Methanol konzipiert. Dies entspricht einer Produktion von ca. 500 kg Methanol/h und einer elektrischen Anschlussleistung von **5 MW**. In Deutschland sind Stand 2024 circa 237 geeignete Biogasanlagen in Betrieb.

Die wesentlichen technischen Innovationen des Projektes sind:

- Entwicklung einer containerbasierten dezentralen Anlage, die in der Lage ist, dynamisch im netzdienlichen Betrieb zu arbeiten
- Direkte Nutzung und Langzeitspeicherung von anfallenden negativen Residuallasten direkt beim Erzeuger (Photovoltaik, Windkraft, ...)
- Entwicklung eines neuartigen Prozesses, der die effiziente Hochtemperatur-Co-Elektrolyse in die Praxis einführt und mit einem neuartigen mikrostrukturierten Methanol-Reaktor koppelt
- Entwicklung eines neuartigen mikrostrukturierten Methanol-Reaktors (Patentanmeldung ist im Juli 2025 erfolgt)
- Fertigung des Reaktorinnenteils im 3D-Druck.
- Signifikant erhöhter energetischer Wirkungsgrad gegenüber dem Stand der Technik

Gegenstand der Aufgabenstellung der Phase 1 sind:

- Auslegung und Optimierung der Gesamtanlage (siehe Abbildung 1)– stationär und transient /zeitabhängig mit Berücksichtigung von Lastwechseln
- Stoffstromführung, insbesondere innovative Rückführung von CO₂ vor die Elektrolyse
- Thermische Integration, insbesondere der MeOH-Synthese und der Elektrolyse
- Thermomanagement für alle Stoffströme/Abkühl-/Aufheizvorgänge (z.B. Kondensieren des überschüssigen Wasserdampfs nach der Elektrolyse)
- rechnergestützte Reaktorentwicklung

- Festigkeitsanalyse (Finite Elemente Methode) für kombinierte mechanische und thermische Beanspruchung
- Strömungsmechanik, konduktiver und konvektiver Wärmetransport in Reaktions- und Kühlströmung mittels CFD (Computational Fluid Dynamics)
- Thermodynamik: Bestimmung der Wärmefreisetzung aus Reaktionsenthalpien, chemischen GGW-Lagen und Kinetik
- Stöchiometrie aus Reaktionsgleichungen
- Reaktionskinetik bzw. Umsatzraten in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Katalysator (in Zusammenarbeit mit C2Cat)

Die oben genannten Aufgaben wurden in nachfolgenden Arbeitsplan umgesetzt. Die in Überschriften angegebenen Abkürzungen bezeichnen die im Arbeitsplan angegebenen Arbeitspaketen („APxx“).

Arbeitsplan ResiConMe Phase 1		PM		Projektjahr 1												PJ 2	
AP	Bezeichnung	KIB	HM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0	Projektkonzeption und technische Projektbegleitung	1,5	1,5														
A	Projektkonzeption (Pflichtenheft und Projektstartphase), Projekttreffen und Informationsaustausch	0,5	0,5														
B	Projektdokumentation und Abschlussbericht	1	1														
1	Modellbildung zur Simulation der modularen Methanolsynthese	8,5	8,5														
A	Entwicklung des virtuellen Gesamt-Prozessmodells (Process flowsheeting)	5,5	0														
B	Entwicklung eines virtuellen Reaktormodells für die Methanolsynthese	0	7,5														
C	Bewertung der Prozesse und Auswahl des optimalen Prozesses	1	1														
D	Iterative Anpassung der Simulation (des gewählten Prozesses)	2	0														
2	Untersuchung Systemansatz	4,5	2														
A	Untersuchung Einzelkomponenten	2	0														
B	Untersuchung des Herstellungs-/ Druckverfahrens	1	1														
C	Screening Katalysatorsysteme, Untersuchung Katalysatorauftrag/ -beschichtung	0,5	1														
D	Untersuchung und Aufstellung des Thermomanagements (Reaktor - Gesamtsystem)	1	0														
3	Bewertung der Ergebnisse und Erstellung Handlungsempfehlungen (Optimierungsansatz für Labormaßstab für Phase 2)	2	2														
A	Identifizieren der Handlungsempfehlungen für den Laborreaktor	1	1														
B	Ganzheitliche techno-ökonomisch-ökologische Bewertung des Verfahrens zur Umsetzung	1	1														
Summe:		16,5	14,0														
Projekt-Meilensteine																	
MS 1	Pflichtenheft																
MS 2	Bewertung der Prozesse und Auswahl des optimalen Prozesses																
MS 3	Detaillangaben zu den Einzelkomponenten und Darstellung des Herstellungsverfahrens																
MS 4	Auslegungsdaten Thermomanagement																
MS 5	Ganzheitliche Bewertung und Projektabschluss mit Handlungsempfehlungen und Antrag Phase 2																

Abbildung 3: Arbeitsplan

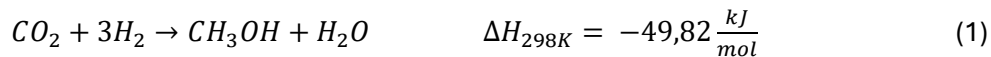
2 Entwicklungsstand Phase 1

2.1 Methanolsynthese (AP1B)

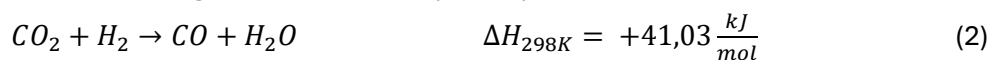
2.1.1 Stand des Wissens

Die Methanolsynthese kann mithilfe von drei Reaktionen dargestellt werden:

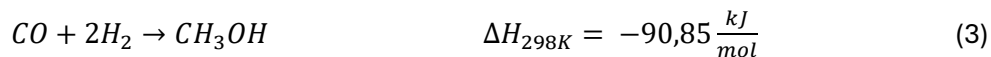
- CO₂-Hydrierung



- Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS)



- CO-Hydrierung



Die dahinter liegende Mikrokinetik ist deutlich komplexer, insbesondere, wenn eine heterogen katalytische Reaktion verfolgt wird. Mikrokinetische Ansätze werden im Rahmen dieses Projektes nicht verfolgt. Im Folgenden werden die wesentlichen makrokinetischen Modelle vorgestellt und diskutiert.

Die hier berücksichtigten globalen Kinetikmodelle sind LHHW (oder Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) Modelle sowie ein Power-Law-Ansatz nach Peter. LHHW Modelle werden aus der Stoßtheorie und Elementarschritten der heterogenen Katalyse abgeleitet. Folgende Reaktionsschritte werden berücksichtigt:

- Adsorption an ein aktives Zentrum,
- Heterogen katalysierte Oberflächenreaktion(-en),
- Desorption

Reaktionsraten können aus der Stoßtheorie mithilfe der Edukt- oder Produkt-Spezies, sowie dem Verhältnis an freien aktiven Zentren hergeleitet werden. Hougen und Watson entwickelten einen allgemeinen Ansatz zur Bestimmung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit für heterogen katalysierte Reaktionen:

$$r = \frac{(\text{kinetischer Term}) \cdot (\text{Potentialterm})}{\text{Adsorptionsterm}} \quad (4)$$

mit $\text{Adsorptionsterm} = \left(1 + \sum_{i=1}^N K_{\text{ads},i} C_i\right)^n$

und n : Anzahl der am RDS = Rate-Determining-Step beteiligten aktiven Zentren.

LHHW-Modelle beinhalten Annahmen, um das System von gekoppelten Gleichungen lösen zu können. Am häufigsten ist die Annahme eines „Rate-Determining-Step“ (RDS). Eine Reaktion wird im Verhältnis zu anderen als limitierend angenommen. In der Regel ist dies die Oberflächenreaktion (Emig, Klemm, & Freund, 2024).

Das bekannteste Kinetikmodell für die Methanolsynthese wurde 1988 von Graaf et al. (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988) entwickelt. Dieses Modell gilt bis heute als Referenz. Alle drei wesentlichen chemischen Reaktionen werden abgebildet (siehe Gleichung 1 - 3).

Dieses Modell ist ein LHHW-Modell mit zwei aktiven Zentren: an dem ersten aktiven Zentrum adsorbieren CO und CO₂ kompetitiv. An dem zweiten aktiven Zentrum adsorbieren H₂ und H₂O dissoziativ. Eine detailliertere Darstellung der angenommenen Reaktionsschritte zeigt Abbildung 4 (Slotboom, et al., 2020).

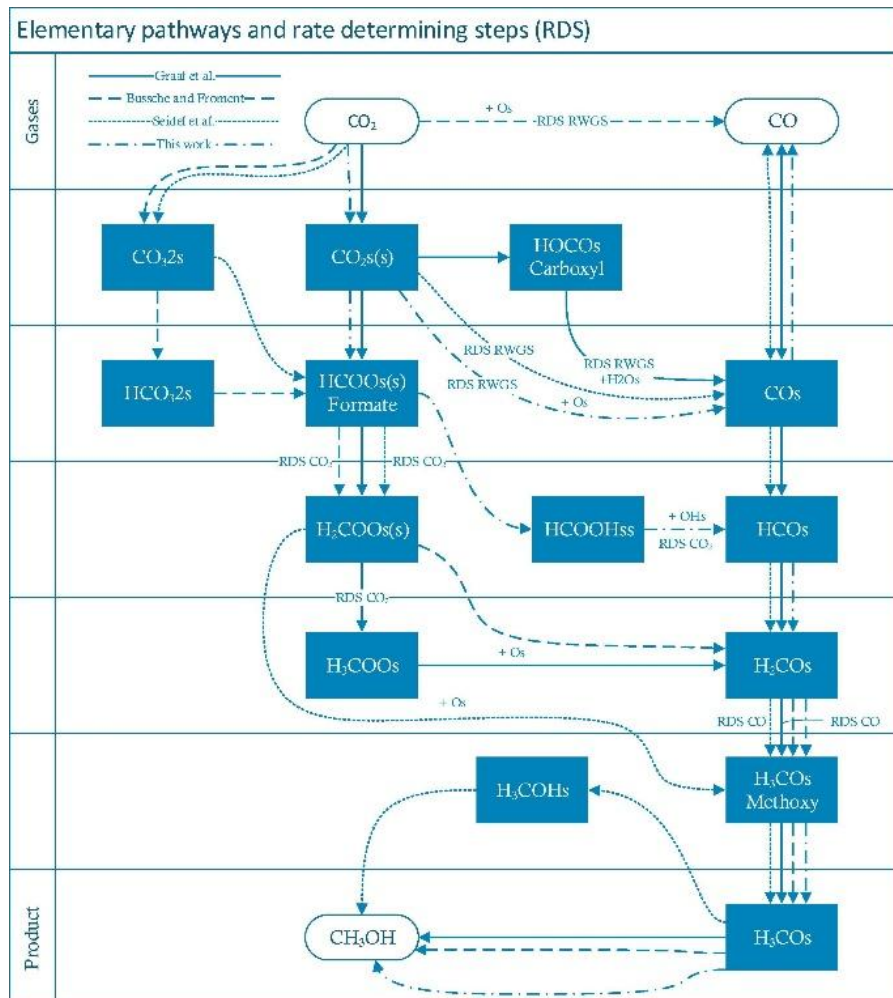


Abbildung 4 : Elementare Schritte und RDS aus Graaf et al. (1988), Van den Bussche und Froment (1996), Seidel et al. (2018) und Slotboom et al. (2020)

Graaf et al. haben die Versuche zur Reaktionskinetik in einem „Spinning Basket“ Reaktor (Abmessungen: Durchmesser x Länge = 70mm x 70 mm) durchgeführt. Die Reaktionsgleichgewichte wurden in einem zylindrischen Festbettreaktor (Innendurchmesser x Länge = $d_i \times l_i = 4,6 \text{ mm} \times 2500 \text{ mm}$, Katalysatormasse: 55 g) ermittelt. Versuchsergebnisse im Temperaturbereich zwischen $473 \text{ K} < T < 553 \text{ K}$ und im Druckbereich zwischen $10 \text{ bar} < p < 80 \text{ bar}$ sind publiziert.

Van den Bussche und Froment (Vanden Bussche & Froment, 1996) (im Folgenden: VBF) haben 1996 ein weiteres LHHW-Kinetikmodell vorgestellt. Hier werden aber nur die Methanolsynthese aus CO₂ (Gleichung 1) sowie die Reverse Watergas Shift-Reaktion (Gleichung 2) abgebildet. Die Hydrierung von CO wird als untergeordnet eingestuft.

VBF haben Versuche im Temperaturbereich zwischen $453 \text{ K} < T < 553 \text{ K}$ und einem Druck bis $p < 51 \text{ bar}$ durchgeführt. Dabei kam ebenfalls ein zylindrischer Festbettreaktor ($d_i \times l_i = 15,8 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$) zum Einsatz.

M. Peter et al. (Peter, et al., 2012) vergleicht drei verschiedene Modelle:

- ein Potenzansatz-Modell („Power Law“),
- das VBF-Modell, sowie
- ein Mikrokinetikmodell von Ovesen et al. (Ovesen, Stoltze, Nørskov, & Campbell, 1992).

Alle Modelle wurden mit experimentellen Daten gefittet. Die Experimente fanden statt bei $463 \text{ K} < T < 523 \text{ K}$ und $5 \text{ bar} < p < 60 \text{ bar}$. Die Abmessungen des Festbettreaktor sind: $d_i \times l_i = 8 \text{ mm} \times 17 \text{ mm}$.

Seidel et al. (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018) haben 2018 ein weiteres LHHW-Kinetikmodell vorgestellt, welches auf dem Modell von Vollbrecht et al. (Vollbrecht, 2007) basiert. Dieses Modell geht von drei aktive Zentren aus und die Morphologie der Katalysatoroberfläche (Oxidation und Reduktion aktiver Zentren) wird berücksichtigt. Die drei postulierten aktiven Zentren sind:

- Aktives Zentrum Kupfer oxidiert: CO-Hydrierung findet statt
- Aktives Zentrum Kupfer reduziert: CO₂-Hydrierung findet statt
- Aktives Zentrum für heterolytische Zersetzung von H₂

Seidel et al. haben für die Anpassung ihrer Modellparameter experimentelle Daten unter folgenden Bedingungen benutzt:

- Temperatur: $503 \text{ K} < T < 533 \text{ K}$,
- Druck: $30 \text{ bar} < p < 60 \text{ bar}$,
- Reaktor: Rührkesselreaktor (CSTR) vom Typ „Micro-Berty“ (genaue Beschreibung bei Vollbrecht > Berty, 1999).

Slotboom et al. (Slotboom, et al., 2020) haben ein mit VBF verwandtes Modell entwickelt. Analog zu Seidel et al. (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018) werden drei aktive Zentren angenommen. Zusätzlich wurde ein Refit folgender Modelle gemacht: Graaf et al. (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988), VBF (Vanden Bussche & Froment, 1996), Seidel et al. (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018), Ma et al. (Ma, 2009), Villa et al. (Villa, 1985). Die aufgelisteten Modelle wurden mit dem Modell von Slotboom verglichen.

Dem Vergleich nach, ist das in der Veröffentlichung Slotboom et al. (Slotboom, et al., 2020) entwickelte Modell am genauesten. Weniger genau sind der Refit des Modells nach Seidel (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018) sowie der Refit des Modells nach Graaf (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988).

Slotboom et al. haben den Refit mit 140 experimentellen Punkten aus (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018) und zusätzlich 94 eigenen experimentellen Punkten gemacht. Die Versuche fanden in einem Temperaturbereich zwischen $503 \text{ K} < T < 533 \text{ K}$ und einem Druckbereich zwischen $30 \text{ bar} < p < 60 \text{ bar}$ statt. Es wurden zwei zylindrische Festbettreaktoren eingesetzt: $d_i \times l_i = 6,35 \text{ mm} \times 31,6 \text{ mm}$ und $d_i \times l_i = 3 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$.

Bisotti et al. (Bisotti F. F., 2021) haben das Graaf-Modell mit 159 Experimentellen Punkten neu parametrisiert. Sie haben zudem Ausreißer aus bestehenden experimentellen Untersuchungen identifiziert und aus der Reparametrierung ausgeschlossen. Ein wesentlicher Punkt dabei ist, dass heutige Katalysatoren leistungsfähiger sind als Katalysatoren von 1988. Die verwendeten experimentellen Punkte stammen aus Graaf et al. (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988), Park et al. (Park, Modeling and analysis of a methanol synthesis process using a mixed reforming reactor: perspective on methanol production and CO₂ utilization, 2014 a) (Park, kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption, 2014 b) sowie Previtali et al. (Previtali, 2020). Die Versuchsbedingungen sind:

- Temperatur $483\text{ K} < T < 573\text{ K}$,
- Druck: $20\text{ bar} < p < 80\text{ bar}$.
- Previtali et al. (Previtali, 2020) verwendet einen Festbettreaktor („packed bed“),
- Park et al. . (Park, Modeling and analysis of a methanol synthesis process using a mixed reforming reactor: perspective on methanol production and CO₂ utilization, 2014 a) (Park, kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption, 2014 b) verwendet einen kontinuierlich betriebenen rohrförmigen Festbettreaktor.

Die experimentellen Daten wurden von Ausreißern gefiltert.

Das reparametrisierte Graaf-Modell wurde anschließend mit dem ursprünglichen Graaf-Modell, sowie dem VBF-Modell verglichen. Dieser Vergleich hatte ergeben, dass „der Relativfehler des Refits zum Großteil kleiner als 25% ist“ (Bisotti F. F., 2021). Das von Bisotti reparametrisierte Graaf-Modell wird von Bisotti selbst als „ref-Graaf“ bezeichnet. In dieser Arbeit wird an vielen Stellen vereinfachend von „Bisotti“ gesprochen. Es handelt sich aber immer um das von Bisotti reparametrisierte Graaf-Modell.

In einer weiteren Veröffentlichung haben F. Bisotti et al. mithilfe einer ASPEN HYSIS (V.11) Simulation untersucht, wie gut ref-Graaf für verschiedene industriellen Reaktoren vorhersagen kann. Diese Ergebnisse wurden mit dem ursprünglichen Graaf Modell, sowie VBF verglichen. Für einen Siedewasserreaktor (Lurgi-SWR) bei $T = 255^\circ\text{C} = 528\text{ K}$ und $p = 66.7\text{ bar}$ liefert ref-Graaf deutlich genauere Ergebnisse als Graaf oder VBF. Die größte Abweichung für den Molanteil an CO (Lurgi-SWR) für ref-Graaf betrug -8.13% im Vergleich zu -15.48% (VBF) und -100.90% (Graaf) (Bisotti, et al., 2022). Alle anderen Spezies wurden mit besserer Genauigkeit berechnet.

Im ResiConMe Projekt wurden mehrere der vorgestellten Ansätze in zwei verschiedenen Simulationsumgebungen implementiert. Die Ergebnisse wurden gegen die Literatur sowie untereinander validiert (Tabelle 1).

Simulationsumgebung	Modell, Mechanismus [Quelle]
Aveva Process Simulation	Graaf, LHHW [1] Slotboom, LHHW (Slotboom, et al., 2020) Ref-Graaf = Bisotti, LHHW (Bisotti F. F., 2021) (Bisotti, et al., 2022)
Ansys Chemkin	Slotboom, LHHW (Slotboom, et al., 2020) Peter, Potenz-Ansatz (Power-Law) (Peter, et al., 2012)

Tabelle 1: In ResiConMe implementierte und validierte Modelle

Das Graaf-Modell und das von Bisotti et al. neu gefittete Graaf-Modell lassen sich aufgrund der mathematischen Formulierung des LHHW-Nenners nicht in Chemkin implementieren. Deshalb ist in Chemkin kein Vergleich mit dem Modell nach Slotboom et al. möglich.

2.1.2 1D Reaktormodellierung in Aveva Process Simulation (APS)

Für die Prozessmodellierung wurde die von Bisotti et al. 2022 (Bisotti, et al., 2022) reparametrierte Graaf Kinetik „ref-Graaf“ (oder vereinfachend „Bisotti“) implementiert und verwendet. Zudem implementiert wurden das ursprüngliche Graaf-Modell sowie das Modell nach Slotboom et al. (Slotboom, et al., 2020). Folgende Überlegungen liegen der Entscheidung zugrunde:

- Das Kinetik-Modell nach Graaf wird von allen Wissenschaftlern als Referenzmodell verwendet.
- Das Modell ist heuristisch fundiert.
- Das Modell verfügt über einen umfassenden Parametersatz. Dadurch lässt sich das Modell bei ausreichender Datenlage gut an die bestehenden experimentellen Ergebnisse anpassen. Alle neueren Ansätze folgen der gleichen Modellierungslogik: Erstellen eines heuristischen Modells, anschließend anpassen an experimentelle Ergebnisse.
- ref-Graaf stellt einen Refit des Graaf-Modells durch Bisotti dar.
- ref-Graaf basiert auf einer breiten experimentellen Basis, die von Ausreißern bereinigt wurde.
- Die experimentellen Daten sind sowohl aus Graaf et al. (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988), aber auch aus Park. et al. (Park, Modeling and analysis of a methanol synthesis process using a mixed reforming reactor: perspective on methanol production and CO₂ utilization, 2014 a) (Park, kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption, 2014 b) und Previtali et al. (Previtali, 2020) entnommen. Diese Daten sind also mit aktuellen Katalysatoren gewonnen.

Die Modellierung in Aveva erfolgt als 1-dimensionaler Plug-Flow-Reactor (Pfropfenströmung). Dies sollte für das angedacht Reaktorkonzept (siehe Abschnitt 2.2.2) eine gute Näherung darstellen. Diese Annahme wird durch die 2-dimensionale CFD-Simulation in Chemkin bestätigt (ausführliche Diskussion unten).

Tabelle 2 zeigt die verwendete Formulierung des *ref-Graaf*-Modells (im Folgenden oft vereinfacht *Bisotti*). Tabelle 3 zeigt den verwendeten Parametersatz nach Re-Parametrierung durch Bisotti.

Reaktionen	Reaktionsraten
(1) $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	$r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} = \frac{k_1 K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^{\frac{3}{2}} K_{eq,CO_2}} \right)}{DEN}$
(2) $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$r_{RWGS} = \frac{k_2 K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{(f_{H_2O} f_{CO})}{K_{eq,RWGS}} \right)}{DEN}$
(3) $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	$r_{CO \rightarrow CH_3OH} = \frac{k_3 K_{CO} \left(f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{f_{H_2}^2 K_{eq,CO}} \right)}{DEN}$
$DEN = \left(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) * f_{H_2O} \right)$	

Tabelle 2: Reaktionsgleichungen nach Bisotti (Bisotti F. F., 2021)

Parameter	Werte
k_1	$9.205 * 10^1 e^{-\frac{45889}{RT}}$
k_2	$4.241 * 10^{13} e^{-\frac{149856}{RT}}$
k_3	$2.240 * 10^7 e^{-\frac{106729}{RT}}$
K_{CO_2}	$1.540 * 10^{-3} e^{-\frac{14936}{RT}}$
K_{CO}	$8.206 * 10^{-9} e^{-\frac{76594}{RT}}$
$K_{H_2O}/K_{H_2}^{\frac{1}{2}}$	$3.818 * 10^{-9} e^{-\frac{97350}{RT}}$
$\log_{10}(K_{eq,CO_2})$	$\frac{3066}{T} - 10.592$
$\log_{10}(K_{eq,RWGS})$	$-\frac{2073}{T} - 2.029$
$\log_{10}(K_{eq,CO})$	$\frac{5139}{T} - 12.621$

Tabelle 3: Parameter für ref-Graaf nach Bisotti (Bisotti F. F., 2021)

2.1.3 2D Reaktormodellierung in Chemkin (ferner: CK)

Zur Abbildung von Wärmetransportphänomenen, sowie Diffusion quer zur Strömungsrichtung wird Chemkin verwendet. Aufgrund der Struktur des Nenners (siehe Tabelle 2: *DEN*) kann das Graaf Modell nicht ohne Programmierung von Fortran-Routinen in Chemkin implementiert werden. Es wird stattdessen das Power-Law Modell nach Peter (Peter, et al., 2012) sowie die LHHW Kinetik nach Slotboom (Slotboom, et al., 2020) mit 6 Parametern in Chemkin implementiert. Hauptsächlich eingesetzt und validiert wird im weiteren Verlauf das Modell von Slotboom. Dieses Kinetikmodell musste für Chemkin geringfügig mithilfe algebraischer Umformungen umgestaltet werden. Da Reaktionen (1)-(3) Gleichgewichtsreaktionen sind, haben die Reaktionsgleichungen eine Differenz im Zähler.

Reaktionen	Reaktionsraten
(1) $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	$r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} = k_{CO_2} f_{CO_2} f_{H_2}^2 \left(1 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_{pCO_2}^0(T) f_{H_2}^3 f_{CO_2}} \right) \theta^{*2}$
(2) $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$r_{RWGS} = k_{RWGS} f_{CO_2} f_{H_2}^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{f_{CO} f_{H_2O}}{K_{pRWGS}^0(T) f_{CO_2} f_{H_2}} \right) \theta^*$
$\theta^* = \left(f_{H_2}^{\frac{1}{2}} k_{H_2} + f_{H_2O} k_{\frac{H_2O}{9}} + f_{CH_3OH} \right)^{-1}$	

Tabelle 4: Reaktionsgleichungen nach Slotboom (Slotboom, et al., 2020)

Parameter	Werte
k_{CO_2}	$7.414 * 10^{14} \exp\left(-\frac{166000}{RT}\right)$
k_{RWGS}	$1.111 * 10^{19} \exp\left(-\frac{203700}{RT}\right)$
$k_{H_2O/9}$	126.4
k_{H_2}	1.099
$K_{pCO_2}^0(T = 503.15K)$	$K_{pCO}^0(T = 503.15K) * K_{pRWGS}^0(T = 503.15K) = 3.215 * 10^{-5}$
$K_{pCO}^0(T = 503.15K)$	$4.06 * 10^{-3}$
$K_{pRWGS}^0(T = 503.15K)$	$7.92 * 10^{-3}$

Tabelle 5: Parameter und deren Werte für Reaktionsgleichungen (1)-(3) Slotboom (Slotboom, et al., 2020), (Graaf & Winkelmann, 2106)

Das nichtideale Gasverhalten wird über die SRK-Zustandsgleichung abgebildet mit Binären Interaktionskoeffizienten nach (Bisotti, et al., 2022).

	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	O ₂	CH ₃ OH
CO		0.1164	-7.00×10^{-4}	-0.5594	2.04×10^{-2}	1.30×10^{-2}	0	0
CO ₂	0.1164		0.1164	-0.12155	9.56×10^{-2}	-1.71×10^{-2}	9.75×10^{-2}	1.70×10^{-2}
H ₂	-7.00×10^{-4}	0.1164		-0.7544	1.00×10^{-4}	-1.00×10^{-3}	0	0
H ₂ O	-0.5594	-0.12155	-0.7544		0.5	-0.69648	0	-9.00×10^{-2}
CH ₄	2.04×10^{-2}	9.56×10^{-2}	1.00×10^{-4}	0.5		3.12×10^{-2}	0	-3.50×10^{-2}
N ₂	1.30×10^{-2}	-1.71×10^{-2}	-1.00×10^{-3}	-0.69648	3.12×10^{-2}		-1.40×10^{-2}	-0.2141
O ₂	0	9.75×10^{-2}	0	0	0	-1.40×10^{-2}		0
CH ₃ OH	0	1.70×10^{-2}	0	-9.00×10^{-2}	-3.50×10^{-2}	-0.2141	0	

Tabelle 6: Binären Interaktionsparametern für die SRK-Zustandsgleichung

Die kritischen thermodynamischen Größen und die azentrischen Faktoren für die SRK-Zustandsgleichung (SRK = Soave-Redlich-Kwong) sind aus [The Properties of Gases & Liquids. 5th ED] entnommen.

Für die 2-D-Simulation in Chemkin wurde das Cylindrical Shear Flow Reactor-Modell (CSFR - zylindrischer Scherströmungsreaktor) verwendet.

In der Simulation wird ein Filament gerechnet (siehe Abschnitt 2.1.7). Das tatsächliche Filament im Reaktor ist voraussichtlich sechseckig. Das CSFR-Modell ist ein zweidimensionales Modell für eine zylindrische Rohrströmung (Strömung in x-Richtung und Diffusion sowie Wärmeleitung in radialer Richtung werden aufgelöst). In Chemkin wird ein zylinderförmiges Filament mit dem Innenkreisradius eines Sechsecks simuliert.

Im Folgenden wird die Implementierung der Kinetik nach Slotboom (Slotboom, et al., 2020) in Chemkin beschrieben. Es werden alle erforderlichen Umformungen und Parameter erläutert. Die Validierung der Implementierung wird in Abschnitt 2.1.4 und 2.1.5 beschrieben.

Die allgemeine Syntax der Definition der Reaktionsrate q in Chemkin ist:

$$q = k' \frac{\prod_i [X_i]^{l_i}}{(1 + \sum_i K_i [X_i]^{n_i})^m} \quad (5)$$

mit

- K_i : Adsorptions- oder Desorptionskonstanten,
- k' : "lumped rate constant" = „kinetischer Vorfaktor“
- Molanteil der Spezies X_i

Die Form entspricht der allgemeinen Hougen-Watson-Form (siehe oben).

K und k' sind in CK definiert als: $K = AT^\beta \exp(-\frac{H}{RT})$ (H ist die Aktivierungsenergie E_a). (ANSYS, Inc., 2024)

Der Nenner θ^* (siehe Tabelle 4), muss in Chemkin gesondert definiert werden.

Um die Slotboom-Kinetik auf diese Form zu bringen, sind die folgenden Schritte notwendig:

- 1) Reaktionsgleichungen der CO_2 -Hydrierungsreaktion und RWGS werden algebraisch umgeschrieben:

$$r_{\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}} = \left(k_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^2 - k_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^2 \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p_{\text{CO}_2}}^0(T) f_{\text{H}_2}^3 f_{\text{CO}_2}} \right) \theta^{*2}$$

$$r_{\text{RWGS}} = \left(k_{\text{RWGS}} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} - k_{\text{RWGS}} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p_{\text{RWGS}}}^0(T) f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}} \right) \theta^*$$

- 2) CO_2 -Hydrierungsreaktion und RWGS werden beide gesondert als eine Hin- und eine Rückreaktion umschrieben (Der Adsorptions-Nenner θ^* wird später separat definiert). Die Kinetik dieser 4 Reaktionen folgt dann den Gleichungen in Tabelle 7 und Tabelle 8.

Reaktion	Hinreaktionsterm	Rückreaktionsterm
CO_2 -Hydrierung	$k_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^2$	$k_{\text{CO}_2} \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p_{\text{CO}_2}}^0(T) f_{\text{H}_2}^3 f_{\text{CO}_2}}$
RWGS	$k_{\text{RWGS}} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}$	$k_{\text{RWGS}} \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p_{\text{RWGS}}}^0(T) f_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}$

Tabelle 7: Hin- und Rückreaktionsterme, Slotboom-Kinetik

mit den entsprechenden Reaktionen:

Reaktion	Hinreaktion	Rückreaktion
CO_2 -Hydrierung	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
RWGS	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Tabelle 8: Hin- und Rückreaktionen, Slotboom-Kinetik

Chemkin erwartet für jede Reaktion (Reaktionsrate) einen Arrhenius-Vorfaktor A sowie eine Aktivierungsenergie E_a .

Alle Faktoren, die nicht Fugazitäten sind, werden im jeweiligen Term in A zusammengefasst.

Der in k_{CO_2}, k_{RWGS} enthaltene Faktor $\exp\left(-\frac{166000}{RT}\right)$ bzw. $\exp\left(-\frac{203700}{RT}\right)$ wird in der Aktivierungsenergie E_a abgebildet. E_a wird in der Chemkin in [cal] angegeben.

Reaktion	A, [mol/kg*s] ¹	E_a , [J]	E_a , [cal]
CO ₂ -Hydrierung-Hin	k_{CO_2}	166000	39675.95
CO ₂ -Hydrierung-Rück	$\frac{k_{CO_2}}{K_{pCO_2}^0(T)}$		
RWGS-Hin	k_{RWGS}	203700	48685.47
RWGS-Rück	$\frac{k_{RWGS}}{K_{pRWGS}^0(T)}$		

Tabelle 9: Kinetischen Eingabeparameter in Chemkin

Die heterogene Katalyse wird als Oberflächenreaktion definiert. Die Schichtdicke des Washcoats wird über die verfügbare Filamentoberfläche in der Kinetik abgebildet.

Die Reaktionsraten in Slotboom-Kinetik haben die Einheit [mol/kg*s], Chemkin benötigt die Einheit: [mol/cm²*s]. Analog zur Umrechnung für ref-Graaf (vgl. Kap. 5 internes Dokument „P3000_Zusammenfassung_Rev01_Kapitel_5.docx“), wird ein Umrechnungsfaktor eingeführt, der sich aus dem Quotienten geometrischer Oberfläche des Katalysators zur Katalysatormasse zusammensetzt und die Einheit [cm²/kg] besitzt. Für die Berechnung dieses Faktors wird die Katalysatordichte aus Graaf Graaf (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988), und die angenommene Schichtdicke verwendet. Der Arrhenius-Vorfaktor A wird durch den Umrechnungsfaktor geteilt. Man erhält die von Chemkin erwartete Einheit [mol/cm²*s].

Der Umrechnungsfaktor (geom. Oberfläche/Kat. Masse) wird Folgendermaßen berechnet:

$$= \frac{1}{0.01^2 * SD * 0.001 * KD}$$

mit

- SD – Katalysatorschichtdicke [mm],
- KD – Katalysatordichte [kg/m³].

3) Chemkin erwartet genau den in Gleichung (5) angegebenen Ausdruck. Im Adsorptionsterm nach Slotboom fehlt die 1 vor der Summe. Hierfür wird Stickstoff hinzugefügt.

Die Fugazität von Stickstoff wird an alle Hin- und Rückreaktionsterme multipliziert, und mit der Potenz 0 versehen.

Im Adsorptionsterm θ^* wird eine Adsorptionskonstante K_1 mit -1 definiert, und die Fugazität von Stickstoff wird mit 0 potenziert. (vgl. Tabellen 10, 11, 12, 13)

Der Adsorptionsterm wird an die CK-Form angepasst, ohne die Slotboom-Kinetik zu verändern.

Die Potenzen der Fugazitäten müssen noch berücksichtigt werden, sowie der Adsorptionsterm (Nenner θ^*).

¹ Die Einheit von A errechnet sich aus den Einheiten von k und Exponenten von f. Da jedes k und K eine unterschiedliche Einheit hat [mol/kg*s*bar^(...)], wird die Einheit vereinfacht mit [mol/kg*s*bar^(...)] angegeben

Dafür stehen in Chemkin die folgenden Befehle zur Verfügung: FORD, LANG, LDHE.

- Mit FORD können die Exponenten der Fugazitäten im Potentialterm (Zähler) angepasst werden.
- Mit LANG können die Exponenten der Fugazitäten im Adsorptionsterm, sowie die Werte der Adsorptionskonstanten angepasst werden. Die Adsorptionskonstanten haben die bereits oben beschriebene Form.
- Mit LHDE wird die Anzahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (RDS) beteiligten aktiven Zentren n verändert (vgl. Gleichung (4)). LHDE für beide CO₂-Hydrierungsreaktionen ist $n = 2$, für die RWGS $n = 1$.

Über LHPR wird die Einheit [bar] der Konzentrationsterme bestimmt.

Reaktion	CO ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	N ₂
CO ₂ -Hin	1	2	0	0	0
CO ₂ -Rück	0	-1	1	1	0

Tabelle 10: FORD-Eingaben CO₂-Hydrierung

Reaktion	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CO	N ₂
RWGS-Hin	1	0.5	0	0	0
RWGS-Rück	0	-0.5	1	1	0

Tabelle 11: FORD-Eingaben RWGS

K ₁			k_{H_2}			$k_{H_2O/9}$		
A, [-]	β , [-]	E _a , [cal]	A, [-]	β , [-]	E _a , [cal]	A, [-]	β , [-]	E _a , [cal]
-1	0	0	1.099	0	0	126.4	0	0

Tabelle 12: LANG-Eingaben: Adsorptionskonstanten

CO ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	N ₂
0	0.5	1	1	0

Tabelle 13: LANG-Eingaben: Fugazitäten-Potenzen

2.1.4 Validierung Aveva Process Simulation gegen Slotboom Messwerte

Neben Daten von Seidel et al. (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018), haben Slotboom et al. (Slotboom, et al., 2020) Messungen von Stoffkonzentrationen bzw. Stoffumsätzen in insgesamt 94 selbst durchgeführten Experimenten zur Kalibrierung ihrer Kinetikmodelle verwendet. Davon wurden 11 Experimente an einem Versuchsaufbau in Twente, und 83 Messungen an einem zweiten Aufbau in Ljubljana durchgeführt. In beiden Fällen wurde der gleiche Katalysator (Johnson Matthey, CP-488) fein gemahlen und das Katalysatorbett beheizt. Die Autoren gingen aufgrund der geringen Bettabmessungen von isothermen Bedingungen aus. Interne und externe Stofftransportlimitierungen wurden durch Überprüfung des Weisz-Prater- und des Mears-Kriterium ausgeschlossen. Daher wurden die Versuchsreaktoren als einfache ideale Strömungsrohrreaktoren („Plug Flow Reaktor“, PFR) mit pseudohomogenem Ansatz modelliert. Das Modell geht von vollständiger Vermischung quer zur Strömungsrichtung und keiner axialen Rückvermischung aus. Konzentrationsgradienten treten nur in axialer Richtung auf. Es handelt sich folglich um eine 1D-Modellierung. „Pseudohomogener Ansatz“ bedeutet, dass die je Volumen zur Verfügung stehende Katalysatormasse über die Bettporosität („void fraction“) und die Katalysatordichte berechnet wird. Die Geometrie der Katalysatorschüttung wird durch das Rechengitter nicht aufgelöst.

Zur Überprüfung der Implementierung des 6-Parameter-Modells von Slotboom et al. in APS wurden die o.g. Messungen analog zum Vorgehen von Slotboom et al. nachgerechnet. Dafür wurden die z.T. zwischen den Versuchen in Ljubljana variierenden Bettporositäten aus den veröffentlichten Dichten der Katalysatorschüttungen ((Slotboom, et al., 2020); Supporting Information), den Bettabmessungen (Slotboom, et al., 2020) und der Dichte des Katalysators (Bos, Slotboom, Kersten, & Brilman, 2019) berechnet.

Abbildung 5 zeigt auf der linken Seite den Parity-Plot der Nachrechnung von Slotboom et al (Slotboom, et al., 2020). für die Komponente Methanol. Auf der rechten Seite ist der entsprechende Parity-Plot unserer Nachrechnungen der von Slotboom et al. selbst durchgeführten Experimente zu sehen. Im Vergleich zur linken Seite fehlen die Daten von Seidel et al.. Aufgetragen sind jeweils die je Experiment vorausberechneten über den gemessenen Molanteilen.

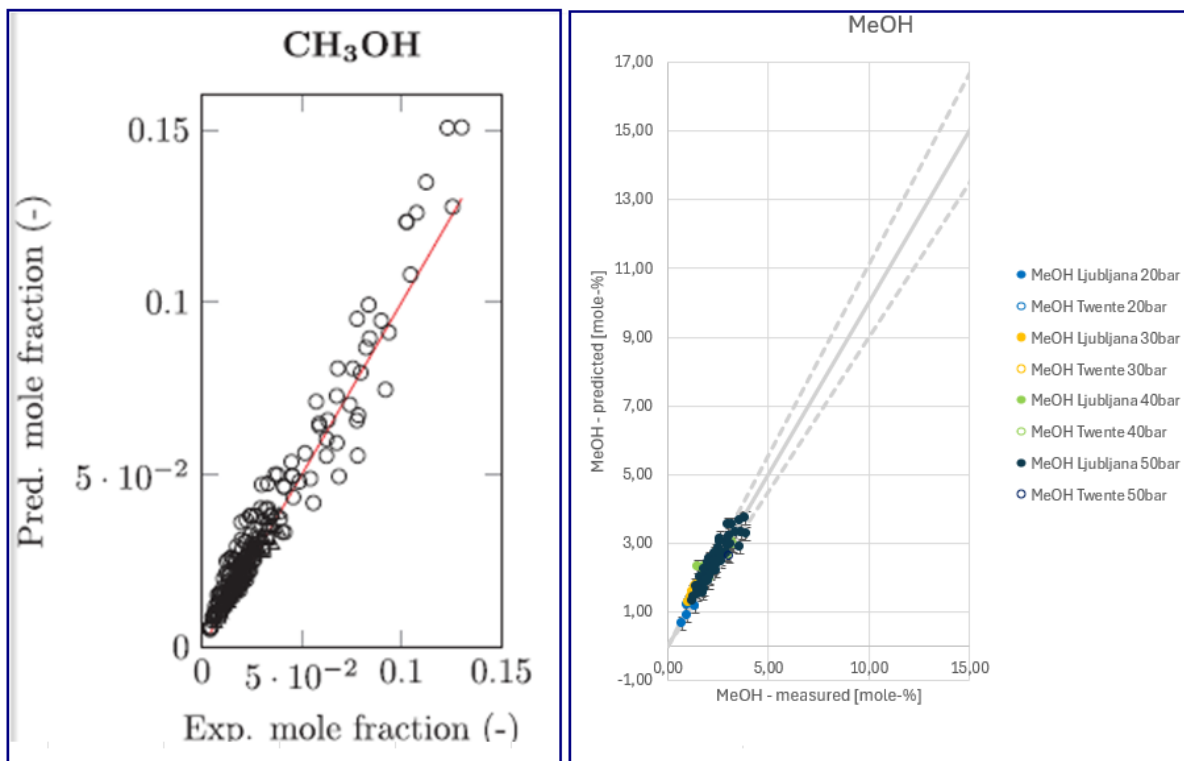


Abbildung 5: Vergleichende Gegenüberstellung der Methanolausbeute für Messwerte zu den Ergebnissen in APS

Je weiter ein Punkt von der Winkelhalbierenden entfernt liegt, desto größer ist die Ungenauigkeit der Berechnung. Unsere Nachrechnung ist ähnlich genau, wie die Berechnungen von Slotboom et al. (vgl. Abbildung 6).

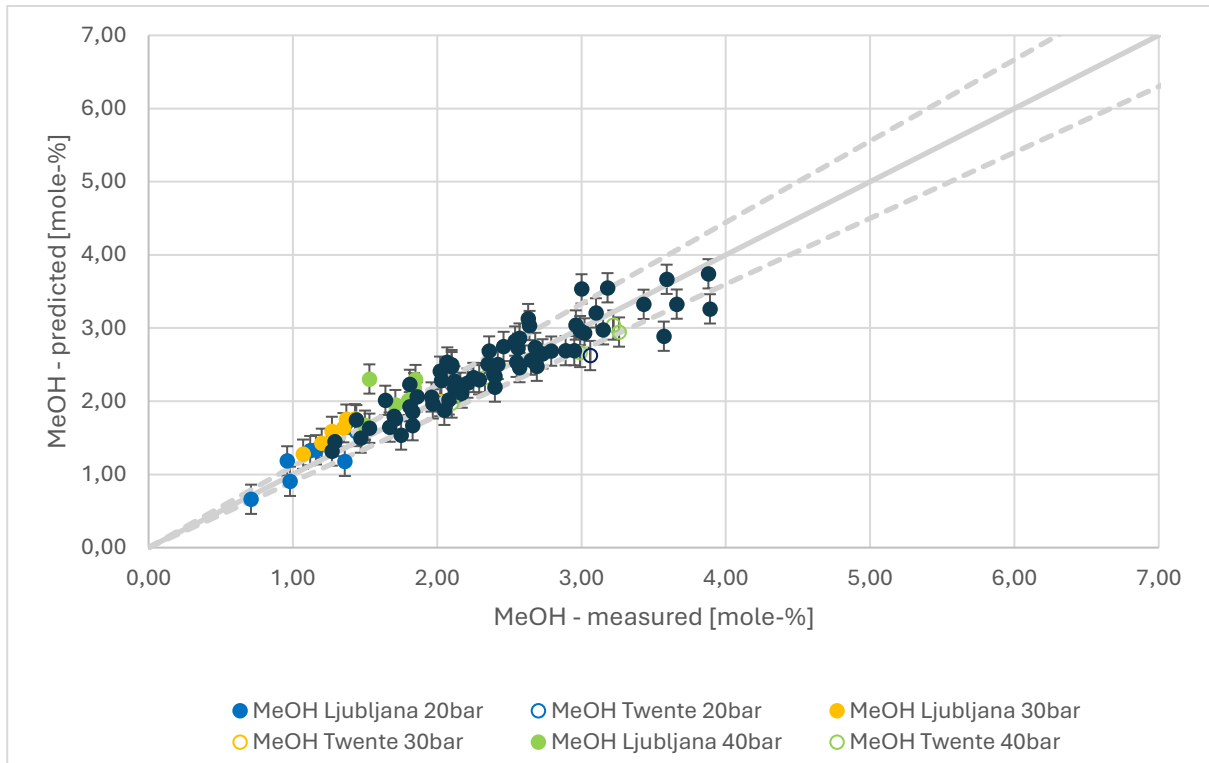


Abbildung 6: Gegenüberstellung der Methanolausbeute für Messwerte zu den Ergebnissen in APS

Um unsere Implementierung quantitativ mit den Ergebnissen von Slotboom et al. vergleichen zu können, wurde für jede Mischungskomponente der „Residual Standard Error“ (RSE) berechnet. Der RSE ist die Standardabweichung der berechneten von den gemessenen Molanteilen. Abbildung 7 zeigt die berechneten RSE (x: „Simuliert“) im Vergleich zu den von Slotboom et al. mit dem gleichen Modell berechneten RSE (+: „Slotboom“) und den mit anderen Kinetikmodellen berechneten RSE. Es ist zu beachten, dass Slotboom et al. bei ihren Berechnungen auch die Messwerte von Seidel et al. berücksichtigt haben. Die Vorhersagegenauigkeit des „APS“-Modells ist für alle Spezies vergleichbar mit der Genauigkeit anderer Autoren, in einigen Fällen auch besser.

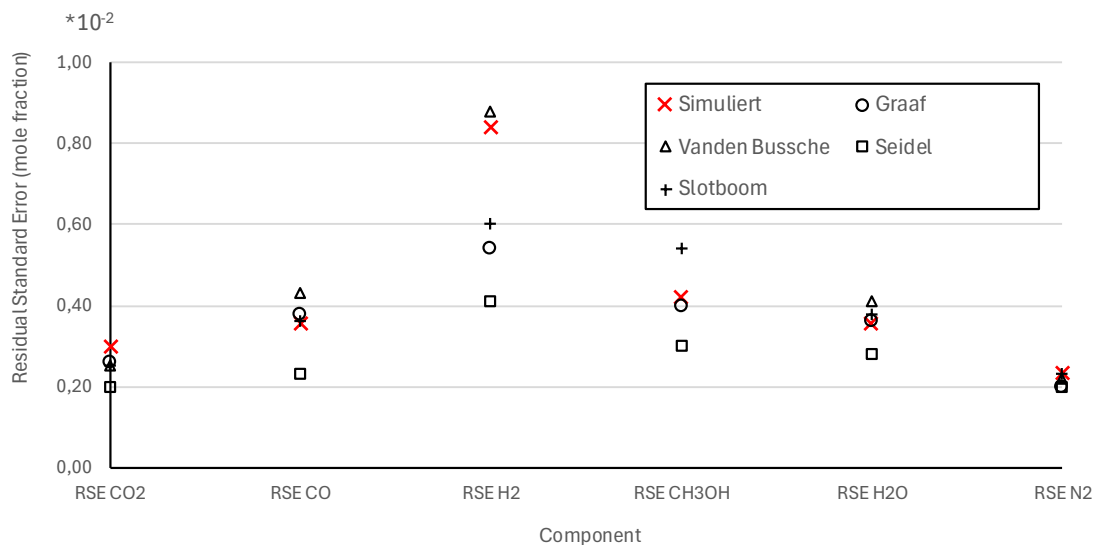


Abbildung 7: Residual Standard Error (RSE)

In Abschnitt 2.1.5 wird die Implementierung des 6-Parameter-Modells in Ansys Chemkin gegen die hier validierte Implementierung in APS überprüft.

Die Modellvalidierung mit APS zeigt auf Basis von 94 Messpunkten von Slotboom (Slotboom, et al., 2020) eine gute Übereinstimmung der Methanolkonzentration. Dies gilt auch für alle weiteren Spezies.

Die Bewertung der Modellqualität auf Basis von Fehlermetriken zeigt, dass das in APS implementierte Reaktionsmodell die experimentellen Daten von Slotboom über weite Bereiche hinweg sehr gut abbildet. Der Residual Standard Error (RSE) liegen im Bereich der in der Literatur beschriebenen Modelle.

Die qualitative Fehlerverteilung entspricht der aus Slotbooms Arbeit bekannten Struktur, wobei Methanol sogar präziser vorhergesagt wird als im Referenzmodell. Die vergleichsweise hohen Fehler bei H_2 lassen sich durch den hohen Molanteil dieser Komponente erklären, trotz geringer relativer Abweichung fallen hier die absoluten Fehlerwerte entsprechend größer aus.

Insgesamt zeigt sich, dass das Modell robust gegenüber Schwankungen der Eingangsdaten ist. Eine detaillierte Analyse des Gesamtfehlers in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter (Druck, CO_2 -Gehalt, Volumenstrom, Temperatur) ergibt, dass keiner dieser Parameter einen wesentlichen systematischen Einfluss auf die Modellgüte besitzt.

Die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment, insbesondere im Vergleich zu den etablierten Modellen, unterstreicht die Plausibilität und Leistungsfähigkeit des entwickelten APS-Modells.

Besonders interessant ist die Auswertung der experimentellen Ergebnisse von Seidel et al. Die Messdaten zeigen, dass sich durch den Einsatz von $CO-CO_2$ -Mischfeeds die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanolsynthese deutlich erhöhen lässt. Da es sich um einen Gleichgewichtsprozess handelt, wird die maximal erreichbare Methanolkonzentration dadurch etwas verringert, dabei aber die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Die Kombination beider Kohlenstoffquellen ermöglicht somit eine kompaktere Reaktorauslegung oder eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute. Da das verwendete Kinetikmodell auf der Arbeit von Slotboom basiert, die ihrerseits auf den Datensätzen von Seidel aufbaut, erscheint eine Übertragung auf CO -haltige Feed Gemische grundsätzlich plausibel auch wenn eine direkte Simulation dieser Bedingungen bisher nicht durchgeführt wurde.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass das entwickelte APS-Modell in der Lage ist, sowohl qualitative als auch quantitative Trends der Methanolsynthese unter variierenden Prozessbedingungen abzubilden. Die Kombination aus gezielter Parametrisierung, erweiterter Validierungsbasis und der Auswertung produktrelevanter Kenngrößen ermöglicht eine fundierte Einschätzung der Modellgüte. Damit stellt das Modell eine geeignete Grundlage für weiterführende Simulationen sowie für eine vertiefte Untersuchung reaktionstechnischer Zusammenhänge dar.

2.1.5 Validierung Ansys Chemkin (2D) gegen Aveva Process Simulation (1D)

Das Modell von Slotboom et. al (Slotboom, et al., 2020) wurde sowohl in Chemkin, als auch in Aveva Process Simulation implementiert. (interne Quelle: Datei von 250321; https://syncandshare.lrz.de/open/MLl3d1g2SkxqdUZpaG1DelRKREhh/02_Reaktorentwicklung/250321_Umformung%20Slotboom.xlsx). Abbildung 8 bis Abbildung 12 zeigen die Ergebnisse für alle Spezies in Stoffanteilen (Molanteilen).

Für alle Abbildungen gelten folgende Abkürzungen:

- APS: In Aveva Process Simulation berechnet, 1D Simulation, Stoffdaten aus Fugazitäten berechnet
- APSp: In Aveva Process Simulation berechnet, 1D Simulation, Umsatzraten mit Partialdrücken berechnet
- CK: In Ansys Chemkin berechnet, 1D CFD Simulation
- IDG: Ideales Gasgesetz
- SRK: Reale Gaseigenschaften über Soave-Redlich-Kwong berücksichtigt

Modelliert wurde der Zielreaktor mit einer simulierten angenommenen Länge von $l = 4$ m bei einer Temperatur $T = 230$ °C und einem Druck $p = 50$ bar.

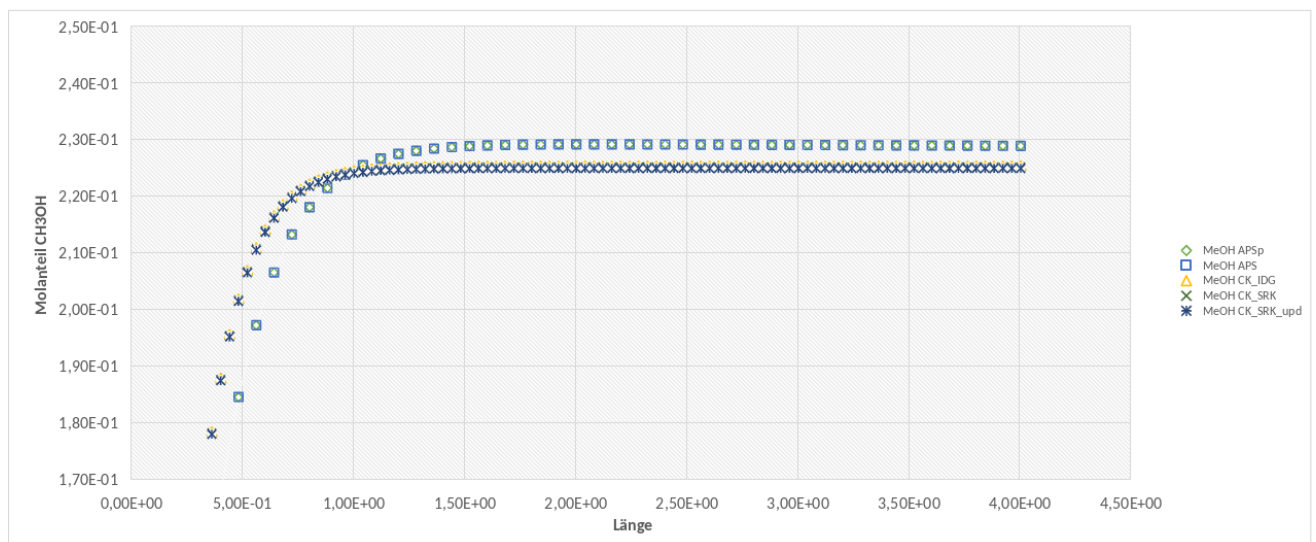


Abbildung 8: Simulationsergebnis der Methanolkonzentration als Funktion der Reaktorlänge

Abbildung 8 zeigt das Simulationsergebnis der Methanolkonzentration als Funktion der Reaktorlänge. Die berechnete Gleichgewichtskonzentration in Aveva liegt bei $x_{MeOH,Aveva}/x_{MeOH,Chemkin} = 1,018$ über der in Chemkin berechneten Konzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Chemkin liegt geringfügig über der Reaktionsgeschwindigkeit in Aveva. Nach einer Reaktorlänge von 1 m sind in Aveva 98,3 % und in Chemkin 99,6 % der Gleichgewichtskonzentration erreicht. Die Übereinstimmung der beiden Verläufe wird als sehr gut eingestuft. Dies ist ein starker Indikator dafür, dass die Modelle in beiden Simulationswerkzeugen richtig implementiert wurden.

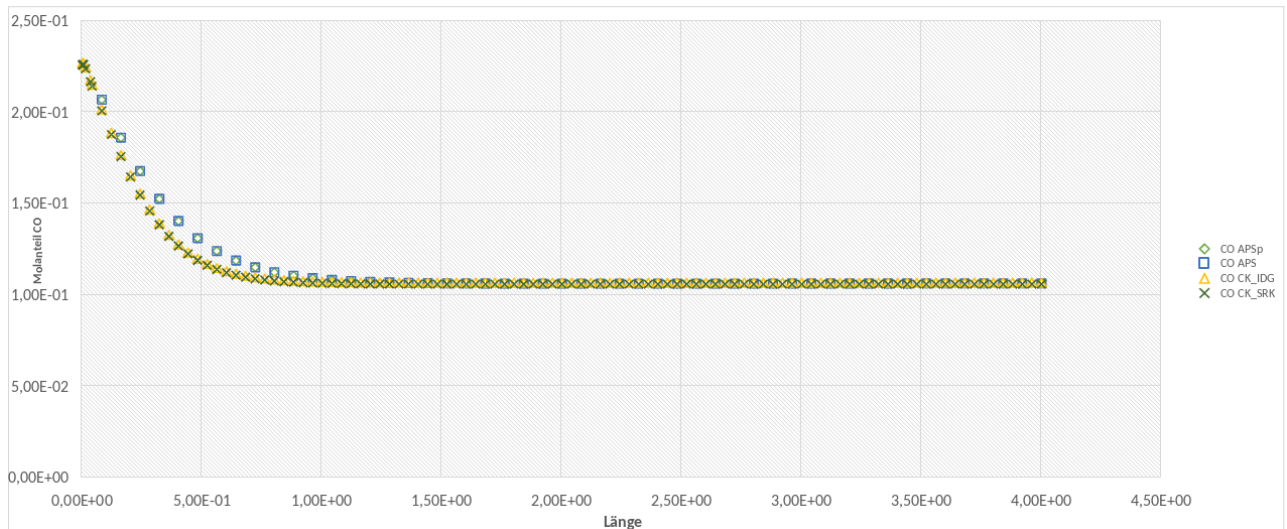


Abbildung 9: Simulationsergebnis der Kohlenmonoxidkonzentration x_{CO} über der Reaktorlänge

In Abbildung 9 wird das Simulationsergebnis der Kohlenmonoxidkonzentration x_{CO} über der Reaktorlänge dargestellt. Die Gleichgewichtskonzentrationen für CO sind am Ende des Reaktors identisch. Auch für die Entwicklung der CO-Konzentration liegt die Reaktionsgeschwindigkeit in Chemkin geringfügig über der in Aveva berechneten Reaktionsgeschwindigkeit.

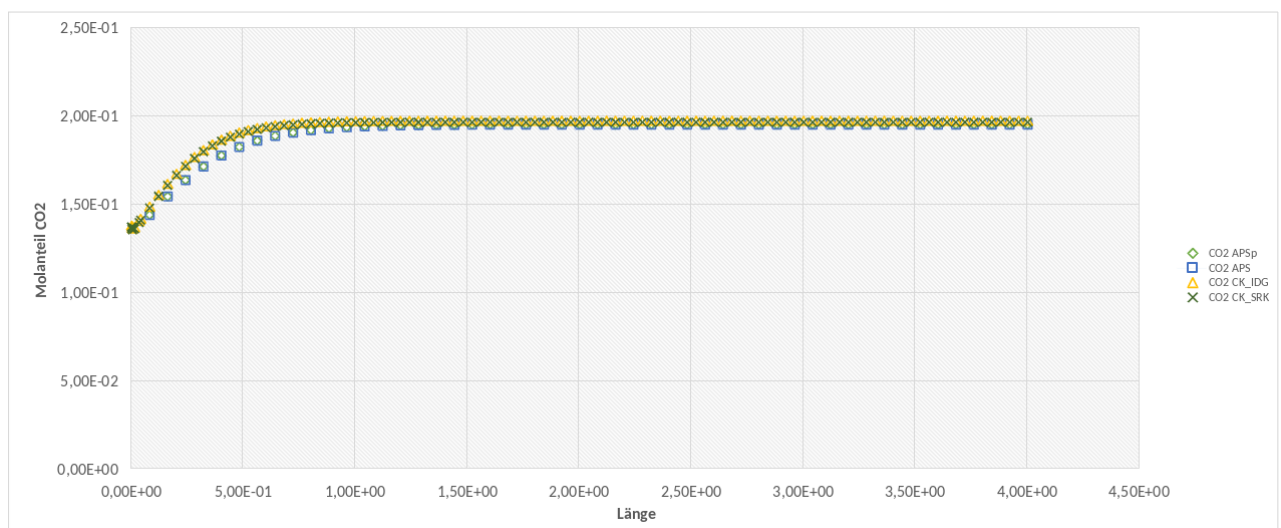


Abbildung 10: Simulationsergebnis der Kohlendioxidkonzentration x_{CO_2} über der Reaktorlänge

Abbildung 10 zeigt das Simulationsergebnis der Kohlendioxidkonzentration x_{CO_2} über der Reaktorlänge. Die Gleichgewichtskonzentrationen für CO_2 sind am Ende des Reaktors nahezu identisch: $x_{CO_2,Aveva}/x_{CO_2,Chemkin} = 1,005$. Auch für CO_2 liegt die Reaktionsgeschwindigkeit in Chemkin geringfügig über der Reaktionsgeschwindigkeit in Aveva. Nach einer Reaktorlänge von 1 m sind in Aveva 99,2 % und in Chemkin 99,8 % der Gleichgewichtskonzentration erreicht.

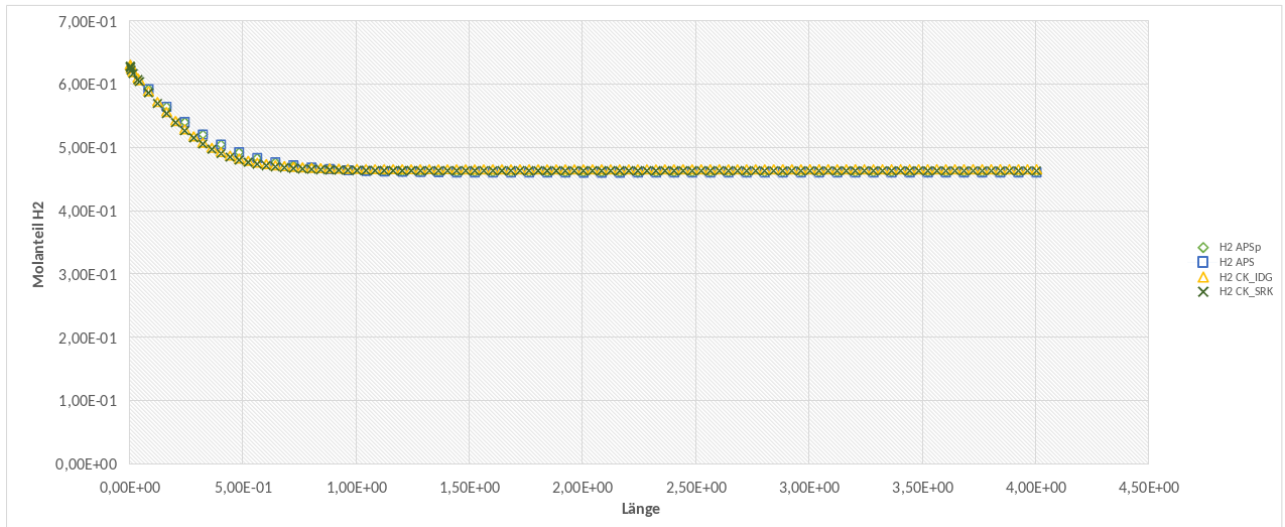


Abbildung 11: Simulationsergebnis der Wasserstoffkonzentration x_{H_2} über der Reaktorlänge

In Abbildung 11 wird das Simulationsergebnis der Wasserstoffkonzentration x_{H_2} über der Reaktorlänge dargestellt. Die Gleichgewichtskonzentrationen für H_2 sind am Ende des Reaktors nahezu identisch: $x_{H_2,Aveva}/x_{H_2,Chemkin} = 0,994$. Auch für H_2 liegt die Reaktionsgeschwindigkeit in Chemkin geringfügig über der Reaktionsgeschwindigkeit in Aveva. Nach einer Reaktorlänge von 1 m sind in Aveva 100,5 % und in Chemkin 100,1 % der Gleichgewichtskonzentration erreicht (Wasserstoffkonzentration nimmt mit der Reaktorlänge ab).

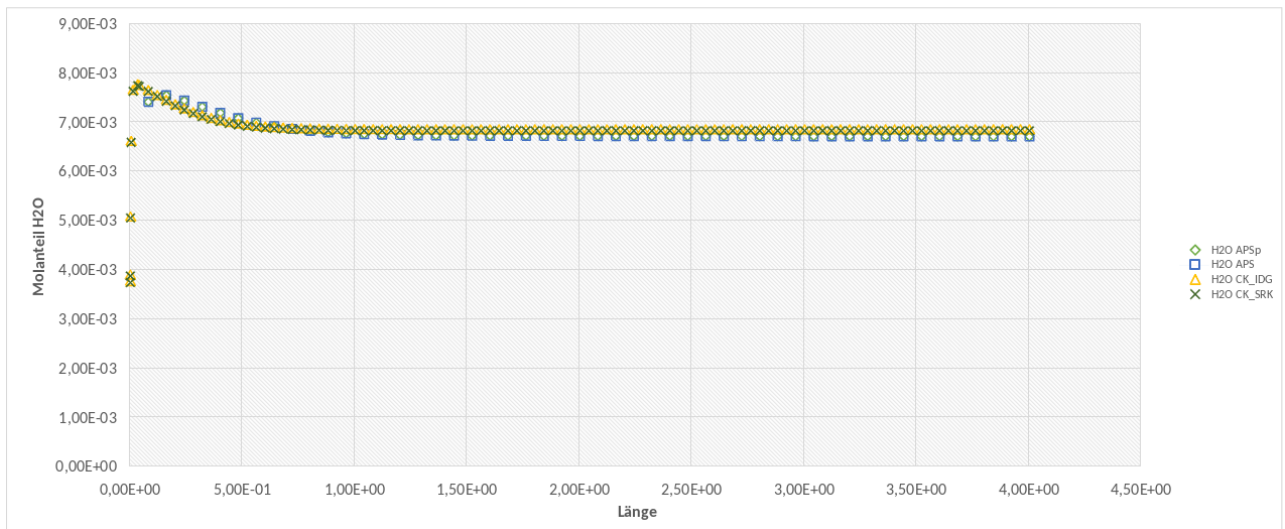


Abbildung 12: Simulationsergebnis der Wasserkonzentration x_{H_2O} über der Reaktorlänge

Abbildung 12 zeigt das Simulationsergebnis der Wasserkonzentration x_{H_2O} über der Reaktorlänge. Die Gleichgewichtskonzentrationen für H_2O sind am Ende des Reaktors nahezu gleich: $x_{H_2O,Aveva}/x_{H_2O,Chemkin} = 0,982$. Auch für H_2O liegt die Reaktionsgeschwindigkeit in Chemkin geringfügig über der Reaktionsgeschwindigkeit in Aveva. Nach einer Reaktorlänge von 1 m sind in Aveva 100,76 % und in Chemkin 100,0 % der Gleichgewichtskonzentration erreicht. Die Wasserkonzentration nimmt mit der Reaktorlänge erst zu und dann ab. Zu beachten ist, dass die Wasserkonzentration sehr gering ist: $x_{H_2O} = \text{ca. } 0,007$. Minimale Schwankungen in den Reaktionsraten wirken sich hier voraussichtlich am schnellsten aus.

Die Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe für alle Spezies über der gesamten (bewusst) überdimensionierten Länge des Reaktors ist sehr gut. Sowohl die Gleichgewichtskonzentrationen am Ende des Reaktors, als auch die Verläufe über der Reaktorlänge liegen sehr nahe beieinander. Die größten berechneten relativen Abweichungen liegen bei 1,8%.

Dies wird als starkes Indiz gewertet, dass die Implementierung von Slotboom et al. in beiden Simulationswerkzeugen korrekt ist.

Zudem ist die Gleichgewichtskonzentration für alle Spezies nach einer Reaktorlänge von ca. 1 m nahezu erreicht. Die berechnete relative Methanolkonzentration liegt für das konservativere Ergebnis in Aveva bei 98,3%.

2.1.6 1D-Modellierung unterschiedlicher Kinetiken in APS

In Aveva wurden drei – von verschiedenen Autoren – gefittete Parametersätze des Graaf et al. Modells bei $T = 230\text{ °C}$ und $p = 50\text{ bar}$ für einen vier Meter langen Reaktor simuliert (interne Quelle:

https://syncandshare.lrz.de/open/Mll3d1g2SkxqdUZpaG1DelRKREhh/03_Entwicklung%20Gesamtprozess/02_Aveva/P3000_Zusammenfassung_Rev01.docx, Kapitel 5.4):

- Graaf, Makrokinetik (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988): Ursprüngliches Modell
- Graaf, Parameter fit durch Slotboom (Slotboom, et al., 2020):
 - Slotboom et al. entwickeln ein eigenes Modell. Das ist das Modell, das in Chemkin implementiert wurde (siehe vorangegangener Abschnitt)
 - Darüber hinaus führt Slotboom eine neue Parametrierung des ursprünglichen Graaf Modells auf Basis neuer Versuchsergebnisse durch. Dies ist deshalb relevant, weil die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren von 1988 bis 2020 zugenommen hat.
- Graaf, Parameter fit durch Bisotti (Bisotti F. F., 2021):
 - Dieses Modell wird im weiteren Verlauf als *Bisotti*-Modell bezeichnet. Tatsächlich ist es das Modell von Graaf mit angepassten Parametern.
 - Die Parameteranpassung erfolgt auf einer breiten Datenbasis über einen weiten Temperatur- und Druckbereich (siehe oben)
 - Dieses Modell ist die Basis für alle aktuellen Simulationen der Gesamtanlage sowie die Sensitivitätsanalyse.
 - Es ist insbesondere die Basis für die Optimierung des Betriebspunktes.

Abbildung 13 bis Abbildung 15 zeigen die Umsatzraten [kmol/kg s] für alle Spezies über der Reaktorlänge. Der vier Meter lange Reaktor wird im Modell in 10 Segmente geteilt. Wenn alle Umsatzraten gleich Null sind, ist das chemische Gleichgewicht erreicht.

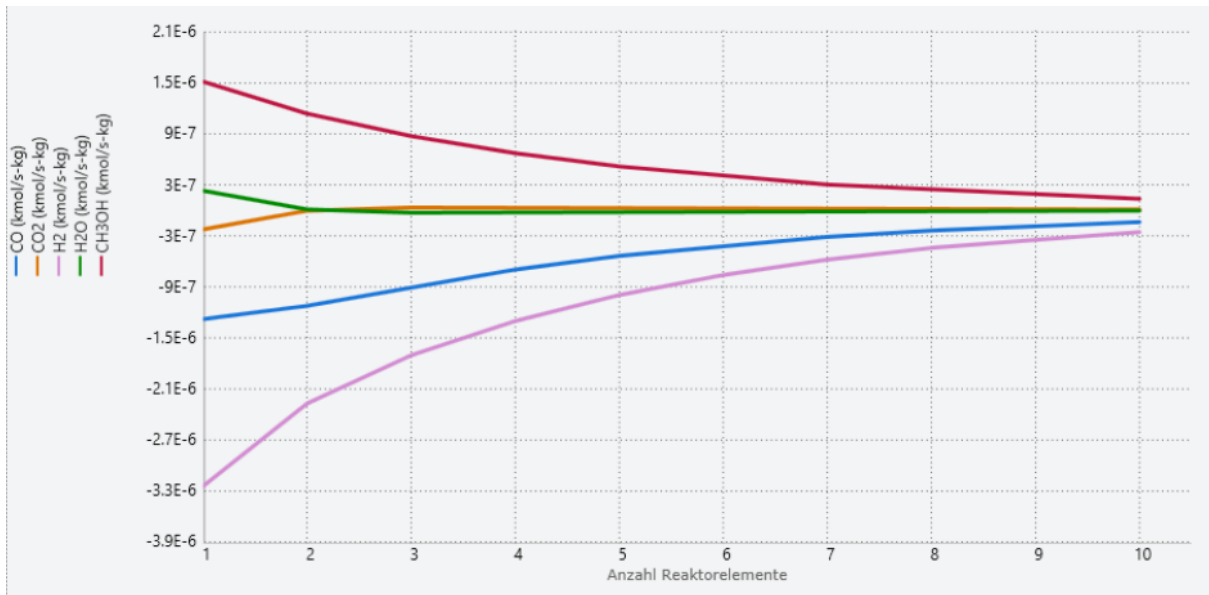


Abbildung 13: Umsatzrate nach Graaf (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988)

In Abbildung 13 ist die Umsatzrate [kmol/kg s] je Spezies bezogen auf ein Kilogramm Katalysator für den ursprünglichen Parametersatz nach Graaf (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988) dargestellt.

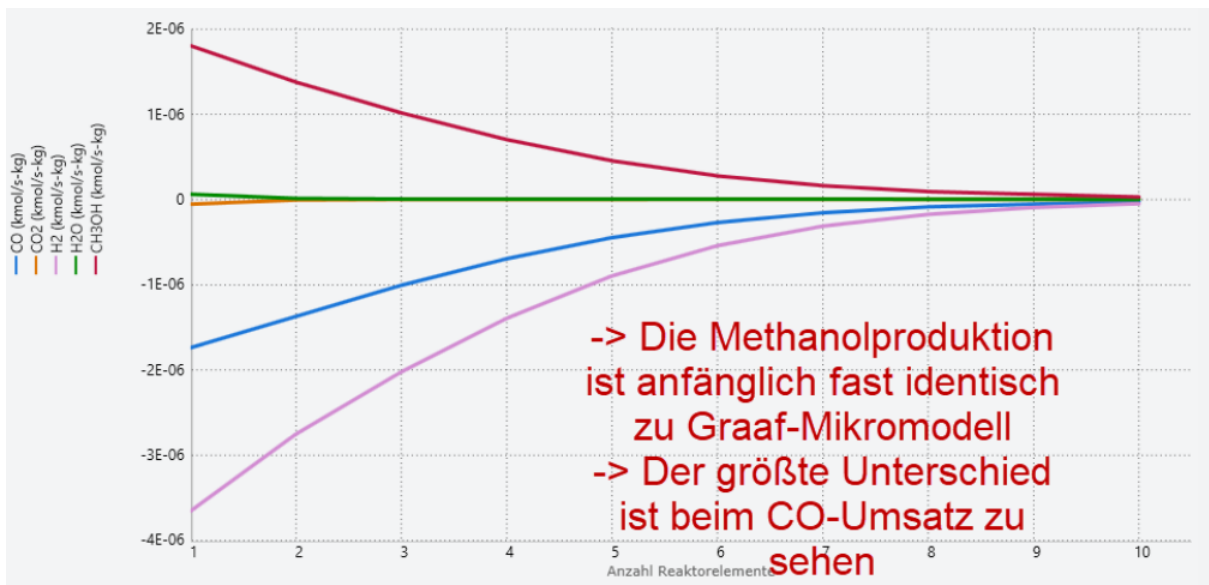


Abbildung 14: Umsatzrate nach Graaf (Bisotti F. F., 2021)

Abbildung 14 zeigt die Umsatzrate [kmol/kg s] je Spezies bezogen auf ein Kilogramm Katalysator für den von Bisotti et al. vorgeschlagenen Parametersatz für das Modell nach Graaf (Bisotti F. F., 2021).

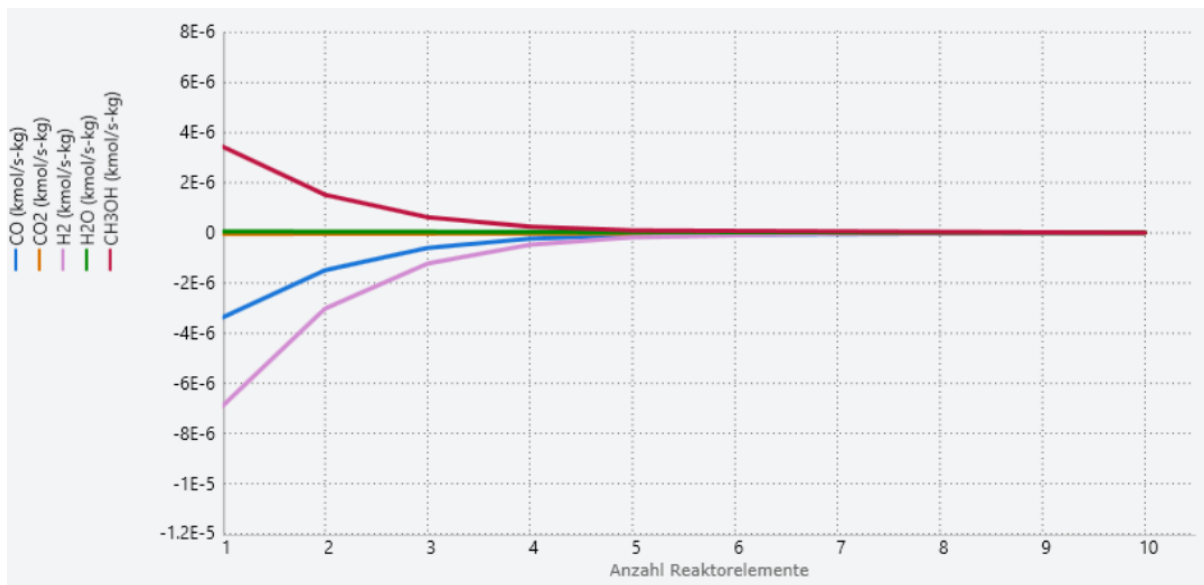


Abbildung 15: Umsatzrate nach Graaf (Slotboom, et al., 2020)

In Abbildung 15 ist die Umsatzrate [kmol/kg s] je Spezies bezogen auf ein Kilogramm Katalysator für den von Slotboom et. al. vorgeschlagenen Parametersatz für das Modell nach Graaf (Slotboom, et al., 2020) dargestellt.

Die Parametersätze nach Graaf und Bisotti liefern ähnliche Umsatzraten über der Länge des Reaktors. Der Parametersatz von Slotboom berechnet am Anfang des Reaktors deutlich höhere Umsatzraten, dementsprechend ist das Gleichgewicht schnell erreicht und die Umsätze gehen in Richtung 0 kmol/kg s.

Dies ist qualitativ dadurch zu erklären, dass Slotboom ausschließlich experimentelle Ergebnisse neueren Datums mit leistungsstärkeren Katalysatoren verwendet. Dies verspricht für das Anlagendesign kleinere und kürzere Reaktoren.

Für die weitere Arbeit mit dem Prozessmodell wird der angepasste Parametersatz nach Bisotti verwendet (Abbildung 14). Die Autoren versprechen sich davon eine konservative Prozessauslegung.

2.1.7 Sensitivitätsanalyse und Reaktorauslegung in Chemkin

Abbildung 16 zeigt ein beispielhaftes Ergebnis für die Methanolkonzentration im Filament. Die Länge des Reaktors (in diesem Beispiel) beträgt $l = 1$ m und ist auf der x-Achse aufgetragen. In die Tiefe ist die radiale Koordinate aufgetragen. Der Radius des Filaments beträgt in diesem Fall $r = 5,34$ mm. Die Achsen sind also sehr stark verzerrt dargestellt. Auf der y-Achse ist die Methanolkonzentration $0\% < x_{CH_3OH} < 22,4\%$ aufgetragen.

In radialer Richtung ist für den Verlauf von Konzentration und Temperatur (siehe Abbildung 17) für alle berechneten Geometrien und Betriebspunkte nahezu kein Gradient zu beobachten. In axialer Richtung befindet sich die Methanol-Konzentration schon nahe am Gleichgewicht.

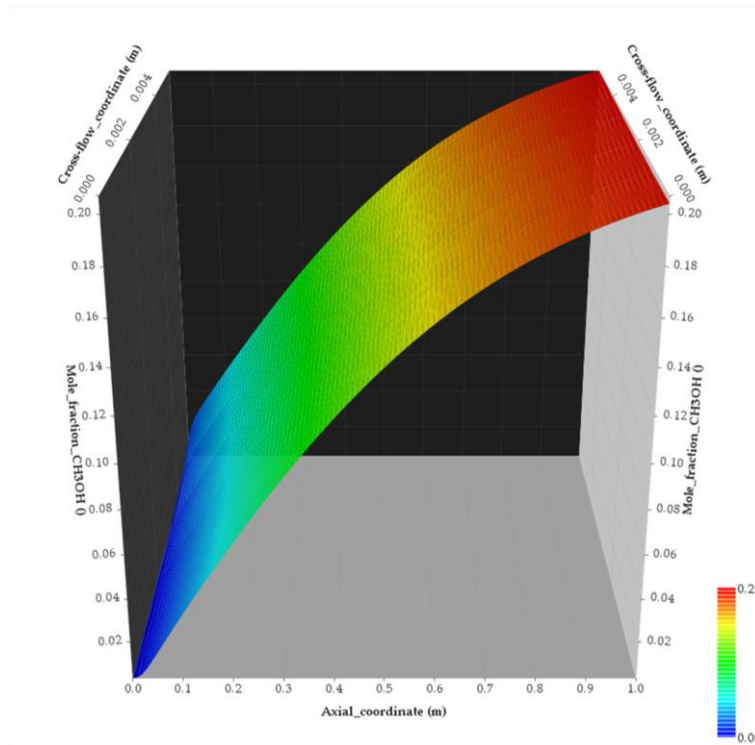


Abbildung 16: Verlauf des Methanolanteils [mol/mol] bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke: 0.6 mm, Innenkreisradius: 5.34mm, Massenstrom:1.43E-05 kg/s

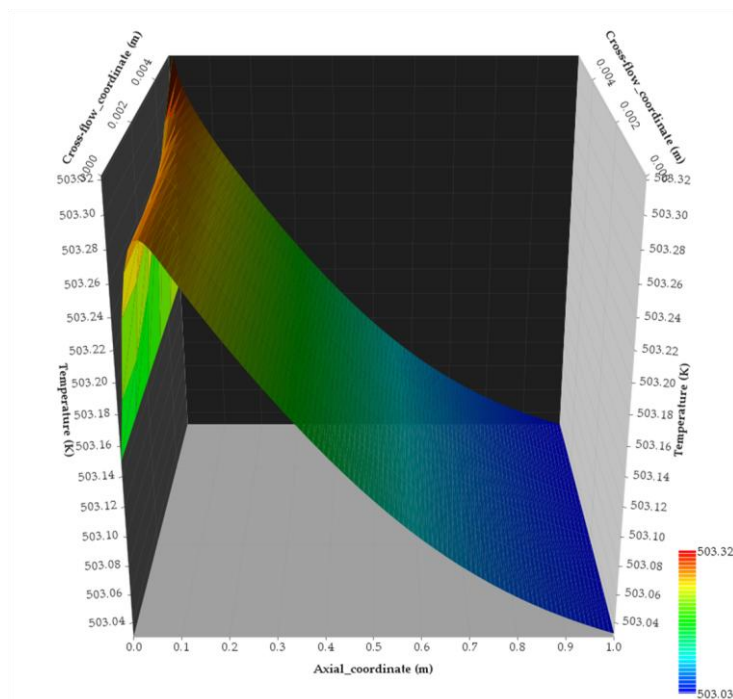


Abbildung 17: Temperaturverlauf der CK Simulation bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke 0.6mm, Innenkreisradius 5.34mm, Massenstrom: 1.43E-05 kg/s

Die validierte Slotboom-Kinetik in Chemkin wurde für eine erste Auslegung und Optimierung der Filamentgeometrie und der erforderlichen Katalysatorschichtdicke verwendet. Zu diesem Zweck wurde die Katalysatorschichtdicke und der Filamentdurchmesser systematisch schrittweise erhöht. Die Anzahl der Filamente wird rechnerisch so lange erhöht, bis am Ende des Reaktors mindestens ein Methanolkonzentration von $x_{CH_3OH} > 20\%$ erreicht ist.

Tabelle 14 zeigt alle Rechnungen. Je größer die Anzahl der Filamente, desto kleiner die Strömungsgeschwindigkeit, desto größer die Verweilzeit, desto höher die erreichte Methanolkonzentration im Reaktor. In der letzten Spalte ist dargestellt, wie viele DN350 Module (Druckrohrdurchmesser 350 mm) notwendig sind, um 100 l CH₃OH/h zu produzieren (Tabelle 15 zeigt die in Chemkin verwendeten Parameter).

Angenommene Schichtdicke, [mm]	Anzahl Filamente	Innenkreisradius, [mm]	Methanolanteil	Anzahl der Module
0.1	12000	3.63	11.00%	10
	14000		13.00%	12
	16000		14.00%	14
	18000		15.23%	16
	20000		16.20%	17
	22000		17.23%	19
	24000		18.05%	21
	26000		18.76%	23
	28000		-	24
	30000		19.89%	26
	32000		20.33%	28
0.2	8000	3.84	14.37%	8
	10000		16.64%	10
	12000		18.00%	12
	14000		19.66%	14
	16000		20.58%	16
0.3	4000	4.27	13.00%	5
	6000		17.00%	7
	8000		19.00%	10
	10000		21.63%	12
0.4	4000	4.27	15.50%	5
	6000		19.07%	7
	8000		21.03%	10
0.5	4000	4.80	18.32%	6
	6000		21.19%	9
0.6	2000	5.34	14.00%	4
	4000		20.54%	7
0.7	2000	5.34	15.00%	4
	4000		21.28%	8

Tabelle 14: Studie zur Abhängigkeit der Reaktormodule (DN350) von der Schichtdicke in CK

Konstante Größen			
Feed-Zusammensetzung			
	H2		0.63
	CO		0.225952
	CO2		0.13751
	H2O		0.00375043
	N2		0
	O2		0
	CH3OH		0.00278717
	Wärmedurchgangszahl, [J/m ² -K]		3190
	Gravitationsbeschleunigung, [m/s ²]		0
	Diffusions-Modellierung		Mixture-averaged Transport
	Massenstrom, [kg/s]		0.0572114
Variable Größen			
Slotboom-Kinetik			
	Katalysatorschichtdicke, [mm]	A, [mol/cm ² *s]	E _a , [cal]
	0.1	CO2-Hydrierung, Hin	1.44573E+10
		CO2-Hydrierung, Rück	4.49688E+14
		RWGS, Hin	2.16645E+14
		RWGS, Rück	2.73448E+16
	0.2	CO2-Hydrierung, Hin	2.89146E+10
		CO2-Hydrierung, Rück	8.99377E+14
		RWGS, Hin	4.33290E+14
		RWGS, Rück	5.46895E+16
	0.3	CO2-Hydrierung, Hin	4.33719E+10
		CO2-Hydrierung, Rück	1.34906E+15
		RWGS, Hin	6.49935E+14
		RWGS, Rück	8.20343E+16
	0.4	CO2-Hydrierung, Hin	5.78292E+10
		CO2-Hydrierung, Rück	1.79875E+15
		RWGS, Hin	8.66580E+14
		RWGS, Rück	1.09379E+17
	0.5	CO2-Hydrierung, Hin	7.22865E+10
		CO2-Hydrierung, Rück	2.24844E+15
		RWGS, Hin	1.08323E+15
		RWGS, Rück	1.36724E+17
	0.6	CO2-Hydrierung, Hin	8.67438E+10
		CO2-Hydrierung, Rück	2.69813E+15
		RWGS, Hin	1.29987E+15
		RWGS, Rück	1.64069E+17
	0.7	CO2-Hydrierung, Hin	1.01201E+11
		CO2-Hydrierung, Rück	3.14782E+15
		RWGS, Hin	1.51652E+15
		RWGS, Rück	1.91413E+17

Tabelle 15: Chemkin-Parameter als Funktion der Katalysatorschichtdicke

Abbildung 18 bis Abbildung 20 zeigen ausgewählte Simulationsergebnisse für unterschiedliche Schichtdicke, Filamentdurchmesser und Filamentanzahl.

Für diese Studie mit der Kinetik nach Slotboom ergibt sich eine optimale Katalysatorschichtdicke von 0,6 mm bei einem Filamentdurchmesser von 10,68 mm. Die benötigte Anzahl der Filamente ist dann 4000 Filamente.

Dieses Ergebnis muss kritisch geprüft und validiert werden. Insbesondere ist im nächsten Schritt zu prüfen, ob die angenommenen Umsätze auch im Labormaßstab erreicht werden.

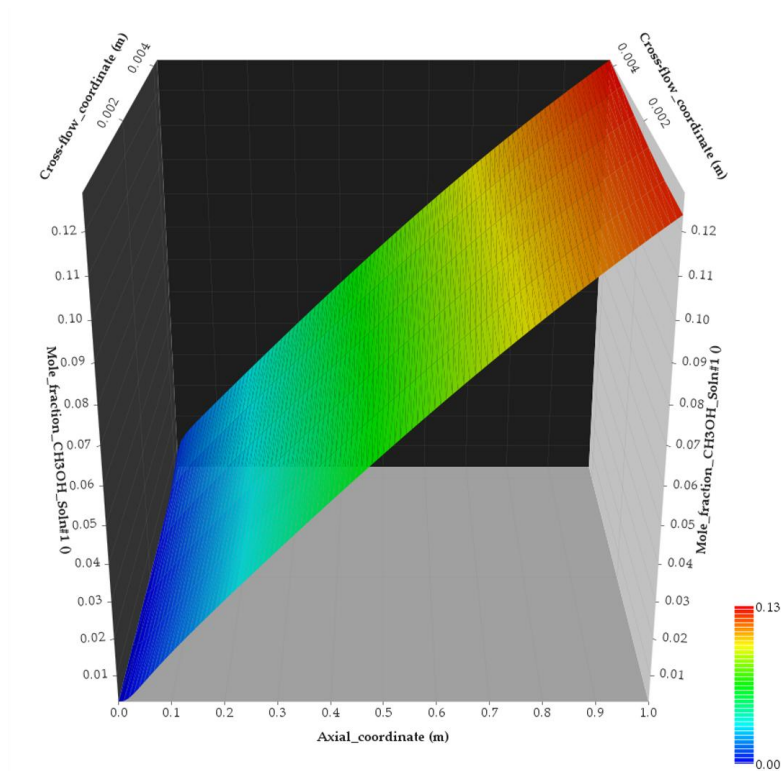


Abbildung 18: Verlauf des Methanolanteils [mol/mol] bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke: 0.3 mm, Innenkreisradius: 4.27mm, 4000 Filamente

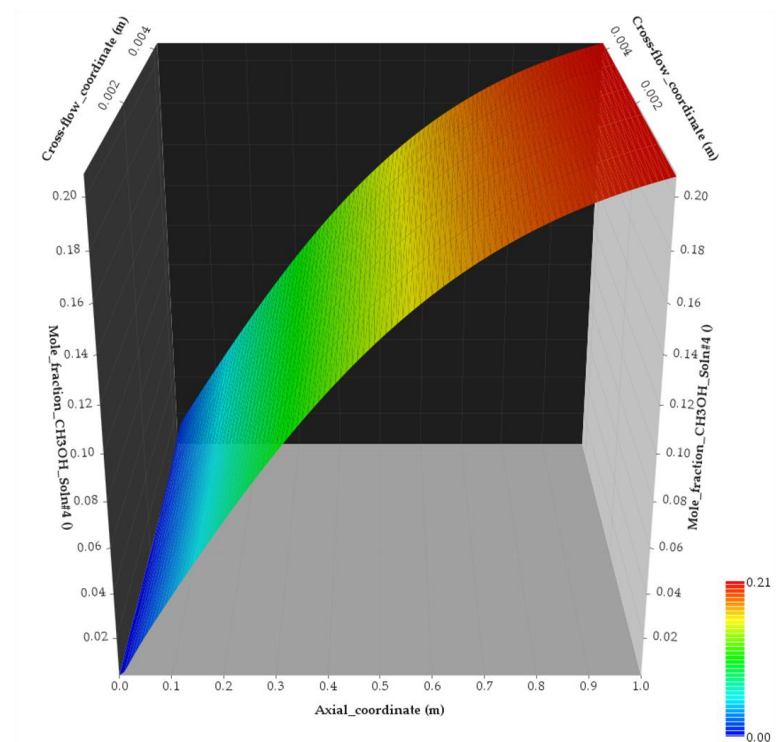


Abbildung 19: Verlauf des Methanolanteils [mol/mol] bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke: 0.3 mm, Innenkreisradius: 4.27mm, 10000 Filamente

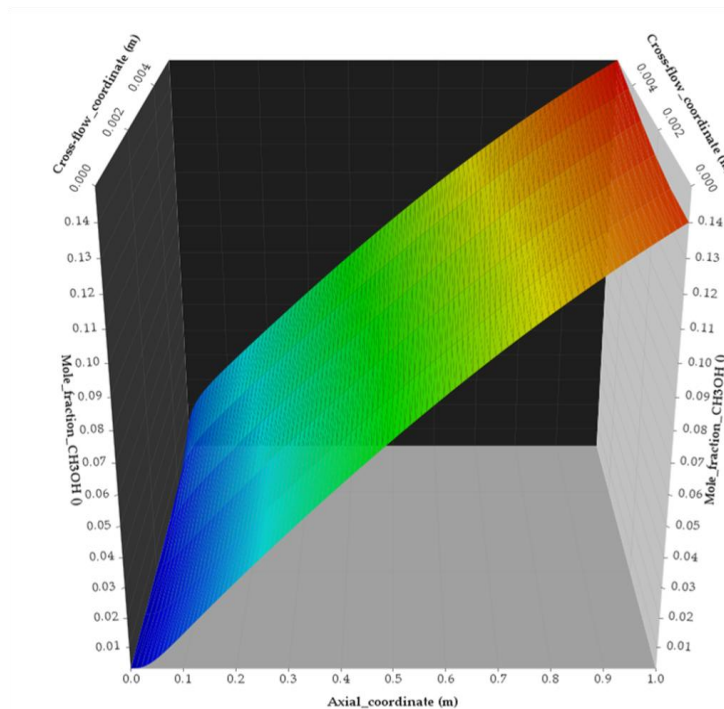


Abbildung 20: Verlauf des Methanolanteils [mol/mol] bei Randbedingungen: 230°C, 50 bar, Katalysatorschichtdicke: 0.6 mm, Innenkreisradius: 5.34mm, 2000 Filamente

Die Modellierung der Kinetik in Ansys Chemkin erfolgte parallel zur Optimierung des Prozessparameter im Gesamtmodell (APS). Für den Gesamtprozess wurde abweichend, von der ursprünglichen Annahme eines Betriebsdrucks von 50 bara, ein vorläufig optimaler Betriebsdruck von 40 bara festgestellt (vgl. Abschnitt 2.2.7). Nach der Detailkonstruktion der Filamente sollen diese weiter mit Simulationen untersucht werden. Allerdings kann in Ansys Chemkin die gewählte Struktur (sechseckige Filamente) nicht abgebildet werden. Zudem wird angestrebt, das Strömungsverhalten des Synthesegases in den Filamenten zu berücksichtigen. Um sowohl die tatsächliche Geometrie als auch die Strömung zu analysieren wurden bereits Simulationsmodelle in Ansys Fluent aufgesetzt. Allerdings liegen noch keine qualifizierten und validierten Ergebnisse dazu vor. Parallel dazu wird der Simulationsansatz in Ansys Chemkin zunächst weiter verfolgt und die Berechnungen entsprechend angepasst.

2.2 Prozessentwicklung (AP1A)

In den in Abbildung 21 dargestellten vereinfachten Verfahrensfliessbild sind alle wesentlichen Komponenten des Methanolsyntheseprozesses dargestellt. Ein detailliertes Fließbild mit Angaben zu verfahrenstechnischen Kenngrößen im analysierten stationären Betriebspunkt (vorläufig optimaler Betriebspunkt nach Abschnitt 2.2.7) ist in - **A4 Prozessfließbild VOBZ**) enthalten. Der Prozess ist dort für eine Produktionsmenge von 80 kg_{Produkt}/h modelliert.

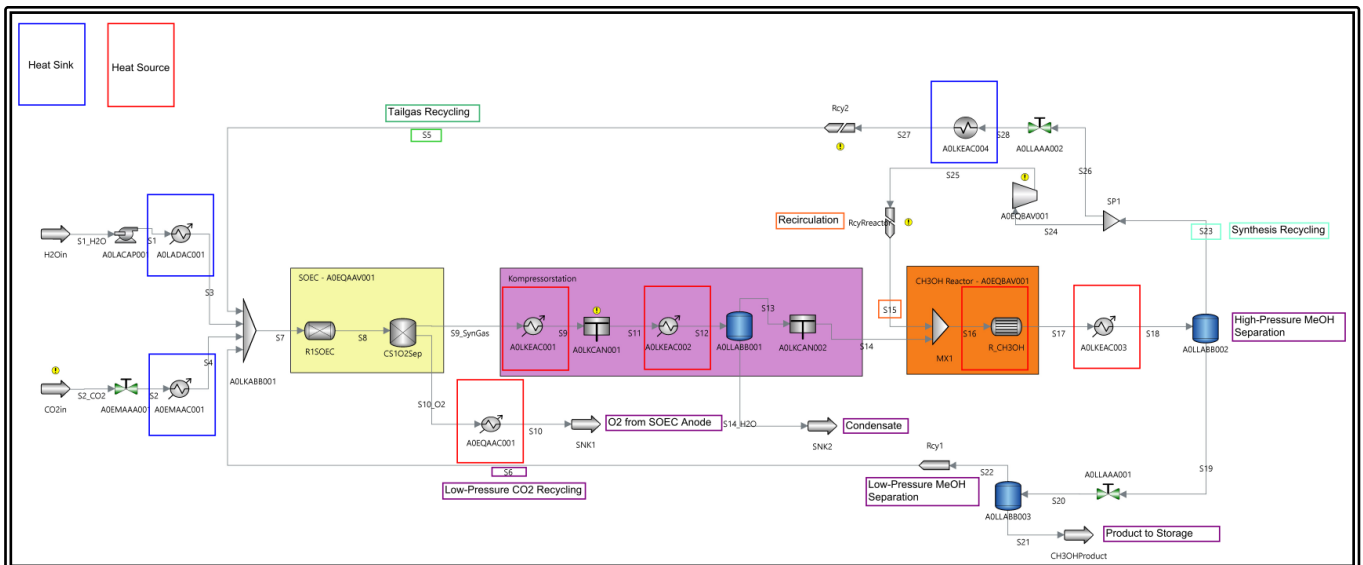


Abbildung 21: Vereinfachtes verfahrenstechnisches Fließbild (vgl. A2)

Der Prozess lässt sich in sechs Teilbereiche gliedern (von links nach rechts in Abbildung 21):

- Eduktgasaufbereitung
- Hochtemperatur-Co-Elektrolyse
- Verdichtung mit Wasserabscheidung
- Methanolreaktor
- Methanol-Abscheidung
- Synthesegasrückführung

Die Eduktgase, Wasser H₂O und Kohlenstoffdioxid CO₂, müssen zur Umsetzung in der HT-Co-Elektrolyse zunächst hinsichtlich des Drucks und der Temperatur konditioniert werden. Dies erfolgt im Falle des Wassers mit der Speisewasserpumpe A0LACAP001 und dem Vorwärmer A0LADAC001. In der Simulation wird zunächst davon ausgegangen, dass das Kohlenstoffdioxid in verflüssigter Form unter hohem Druck bei niedriger Temperatur vorliegt. Mit dem Drosselventil A0MEMAAA001 wird der Druck auf den Betriebsdruck (nahezu Atmosphärendruck) der Elektrolyse gesenkt und mit dem Wärmeübertrager A0EMAAC001 vorgewärmt.

Nach der Mischung A0LKABB001 der Eduktgase mit den Recyclinggasen aus dem Reaktorkreislauf und der Methanolabscheidung erfolgt die Umsetzung des Gasgemisches in der Elektrolyse A0EQA001 zu Synthesegas. Dabei wird Sauerstoff abgetrennt (Strom S10_O2). Aufgrund hoher Temperaturen am Austritt der Elektrolyse A0EQA001 (ca. 800°C) kann die Abwärme des Sauerstoffstroms prozessintern verwendet werden (A0EQAAC001).

Vor der ersten Verdichterstufe A0LKCAN001 muss die Temperatur des Synthesegases (Strom S9_SynGas) zunächst auf die zulässige Eintrittstemperatur des Verdichters gesenkt werden (Wärmeübertrager A0LKEAC001). Durch die Verdichtung erhöht sich die Temperatur des Synthesegases. Daher wird dieses vor der zweiten Verdichterstufe A0LKCAN002 nochmals gekühlt (Wärmeübertrager A0LKEAC002). Die Kühlung erfolgt bis unter die Taupunkttemperatur des im Synthesegas enthaltenen Wassers. Die Kondensatabscheidung A0LLABB001 (Strom S14_H2O) hat wesentlichen Einfluss auf den späteren Wassergehalt im Produkt. In der zweiten Verdichterstufe A0LKCAN002 wird das entfeuchtete Synthesegas auf den Betriebsdruck des Reaktors A0EQBAV001 gehoben (Strom S14).

Im Reaktor A0EQBAV001 kann das Synthesegas nicht vollständig zu Methanol umgesetzt werden (ca. 20 mol% Methanolanteil am Austritt des Reaktors), sodass Teile des Synthesegases nach der Methanolabscheidung A0LLABB002 zurückgeführt werden müssen (Strom S23). Ein Teil des Synthesegases von der Methanolabscheidung A0LLABB02 (Strom S15) wird daher am Reaktoreintritt mit dem Synthesegas aus der zweiten Verdichterstufe A0LKCAN002 gemischt (Kreisgasstrom S15).

Der Kühler A0LKEAC003 bewirkt eine Temperaturabsenkung des mit Methanol angereicherten Synthesegases (Strom S17) unter den Taupunkt des Methanols. Das im Hochdruckabscheider A0LLABB002 kondensierte Methanol enthält ca. 5% gelöstes CO₂ (Strom S19). Mit dem Drosselventil A0LLAAA001 wird der unter Reaktordruck stehende Produktstrom S19 auf Druck des Lagerbehälters entspannt (Strom S20). Nach der Drosslung geht ein großer Teil des gelösten CO₂ in die Gasphase über („Entgasung“). Im Niederdruckabscheider (A0LLABB003) wird das Zweiphasengemisch getrennt, sodass im Endprodukt (Strom S21) ein CO₂-Anteil < 1 % enthalten ist.

Aufgrund des hohen CO₂-Anteils (>80%) des abgetrennten Gases aus dem Niederdruckabscheider A0LLABB003 ist eine Rückführung zum Eintritt der Elektrolyse (A0LKABB001; Recycling-Strom S6) möglich. Das im Hochdruckabscheider A0LLABB002 abgetrennte Synthesegas dagegen wird, wie oben beschrieben, nach einer Zwischenverdichtung (A0EQBAV001) zum Ausgleich von Druckverlusten, zum Eintritt des Reaktors geleitet. Hier muss allerdings ein Teil des Kreisgases (Strom S23) entnommen werden, um eine übermäßige CO₂-Anreicherung im Eintrittsgas des Reaktors (Strom S16) zu vermeiden. Der Recyclinggasstrom S5 wird mit dem Ventil A0LLAA002 vom Reaktordruck auf den Betriebsdruck der Elektrolyse A0EQAAV001 gedrosselt und mit dem Wärmeübertrager A0LKEAC004 vorgewärmt.

In der hier beschriebenen Prozessmodellierung aus - **A4 Prozessfließbild VOBZ**) ist die geplante Integration der Wärmeströme nicht umgesetzt. Das beschriebene Modell erlaubt allerdings die Identifikation der Betriebsparameter mit dem größten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Prozesses. Im Rahmen der Modellierungsgenauigkeit kann daher ein optimaler Satz an Betriebsparametern bestimmt werden. Die Implementierung der Wärmeströme erhöht die Komplexität der Simulation erheblich. Ein erster Modellierungsansatz hat die grundsätzliche Umsetzbarkeit der Wärmeintegration gezeigt. In Phase 2 wird die Wärmeintegration im Detail bearbeitet.

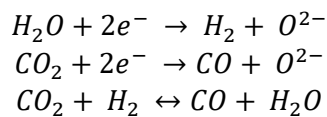
Die Modelle zur Bestimmung der Stoffdaten werden aus den Datenbanken von Aveva Process Simulation (APS) entnommen. Für die thermische Zustandsgleichung werden die Gleichungen nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) mit Mischungsregeln und binären Wechselwirkungsparametern entsprechend der SIMSCI-Datenbank (APS) verwendet (siehe (AVEVA, Process Simulation Thermodynamics Reference Guide Version 2024.1, 2024)). Die kalorischen Zustandsgleichungen werden der System-Standard Datenbank (APS) entnommen.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Hauptkomponenten und Modellierungsansätze noch detaillierter beschrieben.

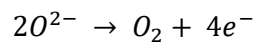
2.2.1 Hochtemperatur-Co-Elektrolyse (AP2A)

In der HT-Co-Elektrolyse werden die Edukte Wasser (H₂O_g) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) gleichzeitig durch elektrischen Strom in ein Synthesegas umgesetzt. Dabei wird an der Kathode aus Wasser (H₂O_g) und Kohlenstoffdioxid (CO₂), Wasserstoff (H₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) erzeugt. An der Anode wird Sauerstoff (O₂) abgeschieden.

Kathodenreaktion:



Anodenreaktion:



Die O²⁻-Ionen wandern durch den Festoxid-Elektrolyten.

In Aveva Process Simulation (APS) steht kein vorgefertigtes Co-Elektrolyse-Modell zur Verfügung. Daher wird diese mit einer Zusammenführung der Edukt- und Recyclinggase, einem Reaktor mit konstanten Umsatzraten (CNVR) und einer anschließenden Abtrennung (Abscheider) des produzierten Sauerstoffs (O₂) modelliert.

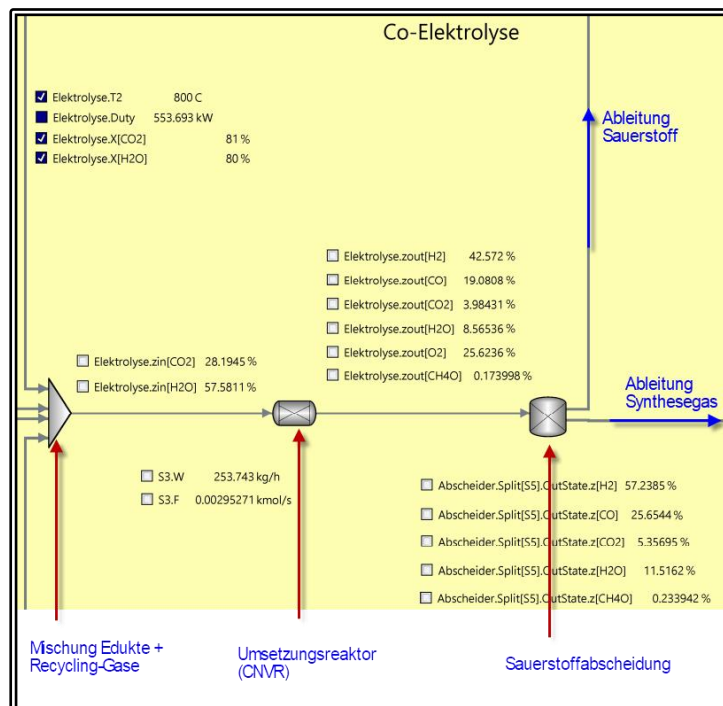


Abbildung 22: SOEC-Modell (vgl. - A4 Prozessflussbild VOBZ)

Die Austrittstemperatur des Reaktors wird im Simulation-Modell auf einen bestimmten Wert festgelegt (in - A4 Prozessflussbild VOBZ) = 800°C). Der Betrieb der Elektrolyse erfolgt bei nahezu Atmosphärendruck (max. zulässiger Betriebsüberdruck 50 mbar nach Elcogen-

Betriebsanleitung (elcogen, 2024)).

Zur Abbildung der Stöchiometrie werden folgende globale Reaktionsgleichungen im Umsetzungsreaktor (CNVR) hinterlegt:



Nach Informationen des Elektrolysehersteller IKTS (IKTS, 2025) werden bei der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse ca. 80% der einströmenden Eduktgase (H_2O_g und CO_2) in Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) umgesetzt (gültig für einen definierten Betriebspunkt bei 800°C Elektrolysetemperatur). Diese Umsatzrate wird in der Simulation stationärer Betriebspunkte als konstant angenommen. Mit den Reaktionen im Umsetzungsreaktor und den Umsetzungsraten ist die Zusammensetzung des Synthesegases am Reaktorausstritt definiert.

Zudem kann aus dem einströmenden Stoffstrom der Strom an O^{2-} - Ionen durch den Elektrolyten berechnet werden. Je umgesetzten CO_2 - bzw. H_2O -Molekül strömt ein O^{2-} - Ion von der Kathode zur Anode. Für jedes O^{2-} -Ion müssen nun zwei Elektronen mit Elementarladung über den äußeren Leiter fließen. Daraus kann der Gesamtstrom an Elektronen ermittelt werden. Zur detaillierten Berechnung der Leistungsaufnahme der SOEC sind Spannungs-Stromdichte-Kennlinien notwendig, aus denen in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Temperatur der Elektrolysezelle die Zellspannung bestimmt werden kann. Die Stromdichte ergibt sich aus dem Gesamtstrom und der Anzahl der Elektrolysezellen, die wiederum vom Gasvolumenstrom durch eine Zelle abhängt. Sowohl die Spannungs-Stromdichte-Kennlinien als auch der Gasvolumenstrom je Zelle sind konstruktions- und herstellerspezifische Angaben.

Durch die Verschaltung der Zellen (parallel, in Reihe) zu sogenannten Stacks kann das Verhältnis von elektrischem Strom zur Spannung beeinflusst werden. Die Leistungsaufnahme auf Stack-Ebene (DC) ergibt sich aus dem Produkt von Strom und Spannung. Unter Berücksichtigung von AC/DC-Wandlungsverlusten und zusätzlichen Verlustleistungen aus Peripheriegeräten erhält man die Gesamtleistungsaufnahme der HT-Co-Elektrolyse.

Derzeit sind die notwendigen Herstellerangaben nur zur reinen Wasser-Elektrolyse von Fa. Elcogen (elcogen, 2024) verfügbar. Zur HT-Co-Elektrolyse liegen diese Daten weder von IKTS noch von Fa. Elcogen vor, allerdings sind diese bereits angefordert. Daher fließt die oben beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der SOEC-Leistung noch nicht in die weiteren Berechnungen ein.

Da die Leistung der HT-Co-Elektrolyse beispielsweise für die Ermittlung des Gesamtprozesswirkungsgrades notwendig ist, wird diese zunächst vereinfacht über den unteren Heizwert der Produkte am Austritt der Elektrolyse und einen Wirkungsgrad bestimmt (vgl. Abschnitt 2.2.6) (Cinti, Baldinelli, Di Michele, & Desideri, 2016)

Cinti et al. (Cinti, Baldinelli, Di Michele, & Desideri, 2016) weisen in ihren Ausführungen auf die mögliche Methanbildung in der SOEC bei nickelhaltigen Kathoden, durch die katalytische Wirkung des Nickels, hin. Die Menge an produziertem Methan hängt dabei wesentlich von der Betriebstemperatur der SOEC und der Konstruktion ab. Sowohl Methan als auch Inertgase (wie z.B. Stickstoff aus der CO_2 -Quelle) sind in der derzeitigen Prozessmodellierung noch nicht enthalten. Im Rahmen der Weiterentwicklung und Verfeinerung des Modells in Projektphase 2 können die möglichen Nebenprodukte (Methan) und Inertgase sowie deren Anreicherung im Prozess genauer untersucht werden.

Für die HT-Co-Elektrolyse liegt bereits ein detaillierteres Modell in Anlehnung an die Modellierungsvorschläge aus (Cinti, Baldinelli, Di Michele, & Desideri, 2016) und (Herz, Reichelt, & Jahn, 2018) vor. Allerdings ist diese momentan noch nicht im Gesamtprozess implementiert. Nach einer ersten Abschätzung wird ein Purgegas-Strom zur Reduzierung unerwünschter Gase im Prozess notwendig sein.

Die weitere Detaillierung der Simulation hinsichtlich der Bildung von Nebenprodukten (Methan) und der Leistungsaufnahme erfolgt in Abstimmung mit den Herstellern der Co-Elektrolyse.

Nach derzeitigem Stand der SOEC-Technik muss der abgeschiedene Sauerstoff an der Anode mit Luft ausgeblasen werden (vgl. Elcogen: 100 – 500 NI/min pro Stack; ca. 10 kW_{el}; (elcogen, 2024) und (Reichelt, Adam, Näke, Herz, & Mengel, 2023)). Aus sicherheitstechnischen und technischen Gründen ist es derzeit noch nicht möglich den gewonnenen Sauerstoff in Reinform zu nutzen. Allerdings kann die mit Sauerstoff angereicherte Luft in unterschiedlichen technischen Anwendungen, wie z.B. zur Unterstützung aerober Prozesse in Kläranlagen, genutzt werden.

Im Rahmen der Prüfung der Verfügbarkeit von HT-Co-Elektrolyseanlagen wurde mit folgenden Firmen Kontakt zur Abstimmung technischer und kommerzieller Belange aufgenommen:

Fraunhofer IKTS
Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems
Winterbergstr. 28
01277 Dresden
Deutschland
<https://www.ikts.fraunhofer.de>

Elcogen Oy
Niittyvillankuja 4
01510 Vantaa
Finland
<https://elcogen.com>

Grundsätzlich sind technische Lösungen für die HT-Co-Elektrolyse am Markt verfügbar.

2.2.2 Methanolsynthesereaktor (AP2A)

Der Methanolreaktor wird als „Plug Flow Reactor“ (PFR; Pfropfenströmungsreaktor) modelliert. Dieses Modell dient zur Beschreibung chemischer Reaktionen in kontinuierlich durchflossenen Reaktoren mit zylindrischer Geometrie. Das PFR-Modell wird zur Vorhersage des Verhaltens chemischer Reaktoren dieser Bauart verwendet, sodass wichtige Reaktorvariablen, wie die Abmessungen des Reaktors, abgeschätzt werden können. Das Fluid, das durch einen PFR fließt, kann so modelliert werden, dass es als eine Reihe von unendlich dünnen, kohärenten "Pfropfen" mit jeweils einheitlicher Zusammensetzung durch den Reaktor strömt, wobei jeder Pfropfen eine andere Zusammensetzung als die davor und danach liegenden hat. Die Grundannahme ist, dass das Fluid beim Durchströmen eines Pfropfens durch einen PFR in radialer Richtung perfekt vermischt ist, nicht aber in axialer Richtung (vorwärts oder rückwärts) (Wikipedia, 2025).

Das PFR-Modell wandelt die Zusammensetzung des eintretenden Feed-Stroms in die Zusammensetzung des austretenden Produktstroms um, und dies auf Grundlage der Reaktionsraten der Komponenten pro Volumen oder Katalysatormasse, ausgedrückt durch stöchiometrische Beziehungen und eine Formulierung für die Reaktionskinetik (AVEVA, Process Simulation Help, 2019).

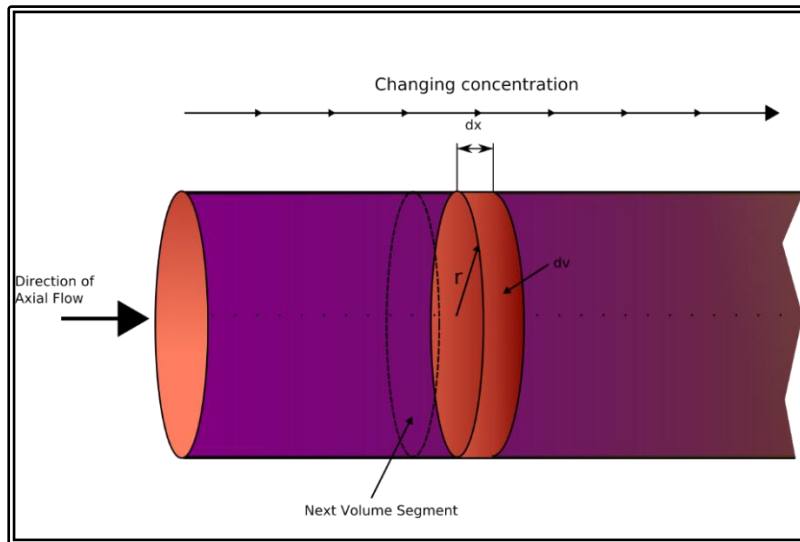


Abbildung 23: Plug Flow Reactor Model (Wikipedia, 2025)

Wie in Abschnitt 2.1.6 dargestellt wurden in APS verschiedene Kinetikmodelle implementiert und miteinander verglichen. Für weitere Untersuchungen des Gesamtprozesses wird zur Abbildung der Reaktionen das Kinetikmodell nach Bisotti (Bisotti, et al., 2022); vgl. Abschnitt 2.1.2) verwendet. Dabei wird die Reaktorlänge so gewählt, dass das chemische Gleichgewicht erreicht wird. Damit ist das Modell des Gesamtprozesses von der Wahl des Kinetikmodells an sich unabhängig.

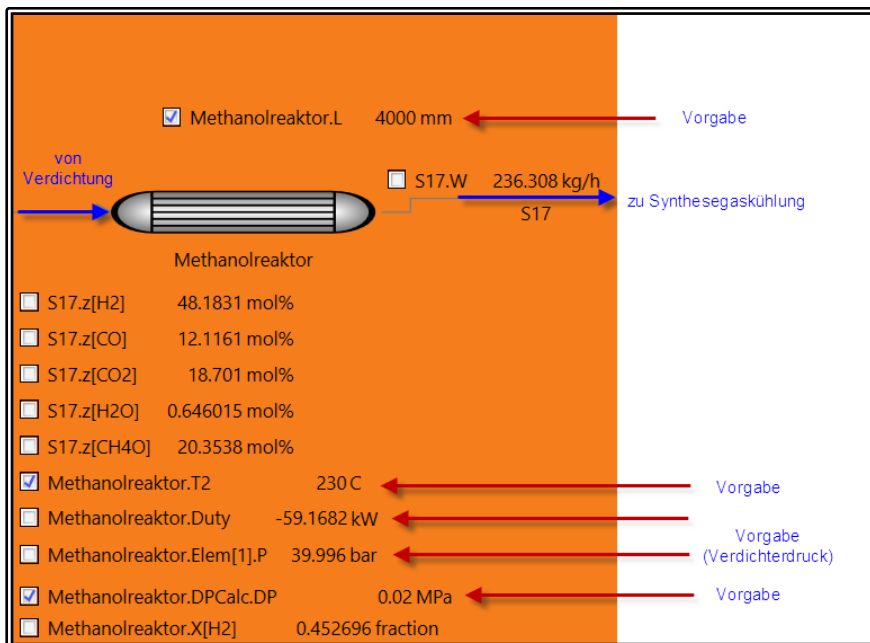


Abbildung 24: Reaktormodellierung APS (vgl. - A4 Prozessfließbild VOBZ)

2.2.3 Weitere Maschinen und Apparate (AP2A)

2.2.3.1 Verdichter

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, wird das Synthesegas nach dem Austritt aus der Elektrolyse (ca. 1 bara) in zwei Stufen auf den Betriebsdruck des Reaktors (ca. 40 bara) verdichtet. Zwischen den beiden Verdichterstufen wird das Synthesegas gekühlt und das darin enthaltene Wasser weitgehend auskondensiert.

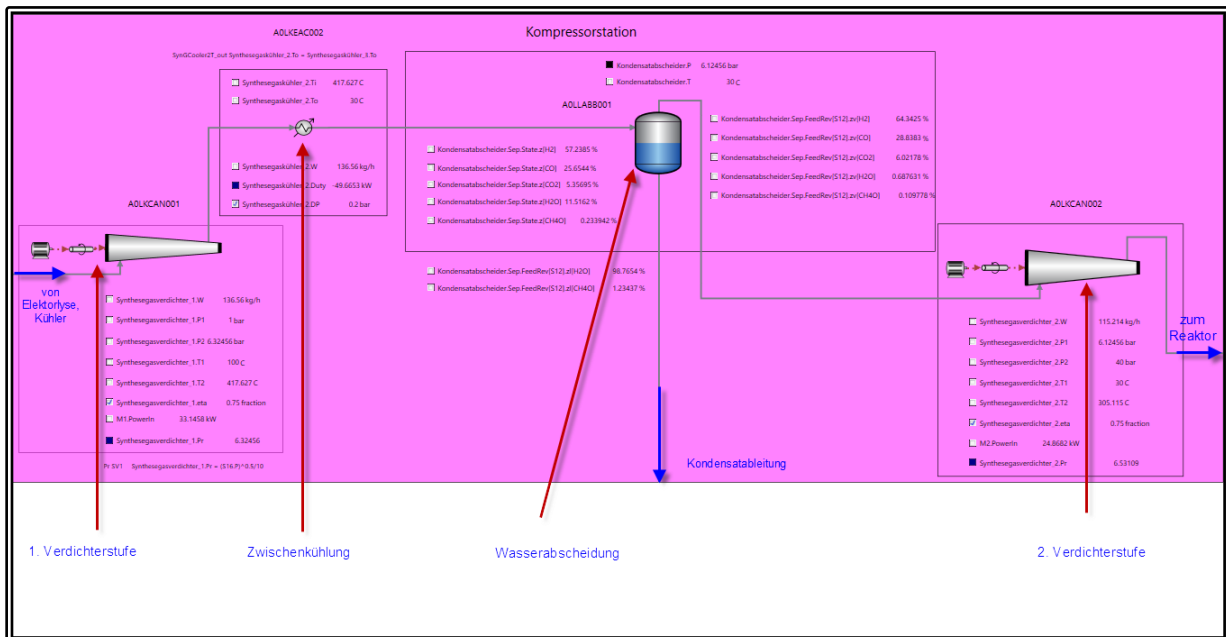


Abbildung 25: Modell Verdichtung (- A4 Prozessfließbild VOBZ)

Die elektrischen Anschlussleistungen von Pumpen und Verdichtern werden über deren Verdichtungsverhältnis, isentropen Wirkungsgrad sowie den Wirkungsgraden der elektrischen Maschinen mit Leistungselektronik berechnet.

Bezeichnung	KKS	Motor (APS)	Motor-wirkungsgrad IE1/ IE2 nach IEC 60034-2-1 und IEC 60034-30-1 [%]	Kupplung (APS)	Kupplungs-wirkungsgrad [%]	Pumpen-/ Verdichter-wirkungsgrad (Isentrop) [%]	elektrische Motorleistung $P_{el\text{Verk}}$ [kW]	Verdichtungs-verhältnis [-]
Speisewasserpumpe	AOLACAP001	M4	50	SH4	98	70	0,11	-
Synthesegasverdichter 1	AOLKCAN001	M1	90	SH1	98	75	33,1	6,32
Synthesegasverdichter 2	AOLKCAN002	M2	90	SH2	98	75	24,9	6,53
Kreislaufverdichter	AOEQBAV001	M3	50	SH3	98	75	0,26	1,02

Tabelle 16: Randbedingungen Verdichtung

Die Wirkungsgrade werden dabei unabhängig vom Betriebspunkt als konstant angenommen.

Aufgrund sehr geringer Druckverluste im Kreislaufstrom S15 und der daraus resultierender geringen Leistung des Kreislaufverdichters A0EQBAV001 soll hierzu noch eine Alternative (Injektoren) untersucht werden.

Nach Aussage des Verdichterherstellers (vgl. Kontaktdaten unten) spiegelt die derzeitige Modellierung der Verdichterstation die technischen Anforderungen an eine Synthesegasverdichtung mit hohem Wasserstoffanteil noch nicht ausreichend wieder. Zum einen ist der Wasseranteil sowie die Temperatur des Synthesegases am Eintritt der ersten Stufe zu hoch. Zum anderen darf die Temperatur des Synthesegases bei der Verdichtung nicht über 200°C ansteigen (derzeit ca. 420°C). Diesen Sachverhalten wird in der weiteren Prozessentwicklung Rechnung getragen. Die Details zur Verdichtung insbesondere hinsichtlich der Ausführung (Kolbenverdichter), des schmiermittelfreien Betriebs (Vermeidung von Schmiermitteleintrag in den Prozess), der Kühlung (direkte Kühlung der Kolben) und ggf. notwendigem Explosionsschutz sind momentan mit einem Verdichterhersteller in Abstimmung.

Verdichterhersteller:

J.P. Sauer & Sohn Maschinenbau GmbH
 Brauner Berg 15
 24159 Kiel
 Deutschland
<https://www.sauercompressors.com>

2.2.3.2 Wärmeübertrager

Die Zu- und Abfuhr von Wärme im Gesamtprozess nach - A4 Prozessfließbild VOBZ) wird mit Heizern und Kühlern modelliert. Diesen wird die zu erzielende Austrittstemperatur des betreffenden Massenstroms und der Druckverlust vorgegeben. Mithilfe einer Leistungsbilanz berechnet das Simulationsmodell die zu- bzw. abzuführende Wärmeleistungen.

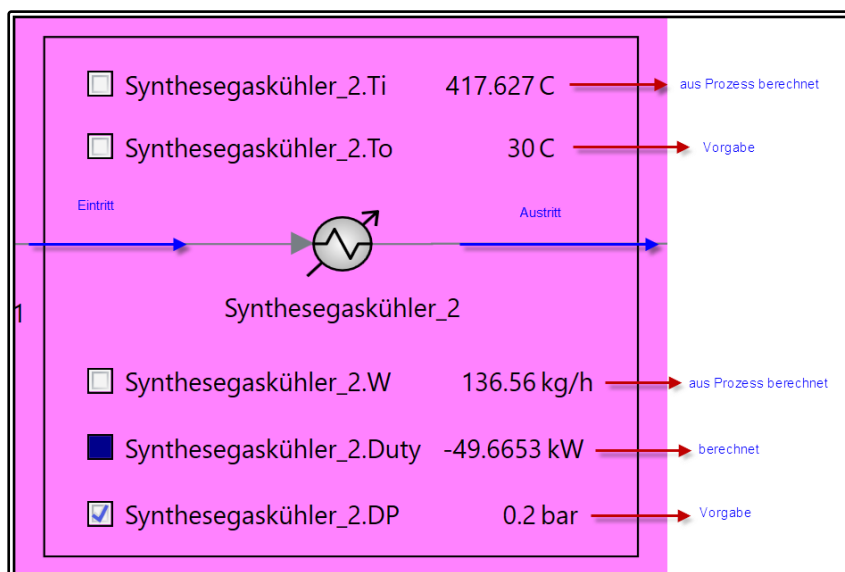


Abbildung 26: Modell Wärmeübertrager (vgl. - A4 Prozessfließbild VOBZ)

Auf diesem vereinfachten Modell basiert das in Abschnitt 2.2.5 beschriebene Verfahren zur Wärmeintegration, die in Abschnitt 2.2.6 dargestellt Berechnung des Gesamtwirkungsgrades sowie die Ermittlung des vorläufig optimalen Betriebszustands (VOBZ; vgl. Abschnitt 2.2.7) mit zugehöriger Sensitivitätsanalyse (vgl. Abschnitt 2.2.8). Im weiteren Projektverlauf sollen diese Wärmeübertrager noch zu einem Wärmeübertragernetzwerk miteinander verschalten werden (vgl. Abschnitt 2.2.5).

Für die in diesen Prozess notwendigen Wärmeübertrager steht eine Vielzahl an technischen Lösungen am Markt zur Verfügung. Ein Hersteller, der auch Wärmeübertrager im Hochtemperaturbereich (bis ca. 800°C) anbietet ist nachfolgend aufgeführt.

Wärmeübertragerhersteller:

Alfa Laval Mid Europe GmbH
Überseeallee 10
20457 Hamburg
[Alfa Laval Mid Europe | Alfa Laval](#)

2.2.3.3 Kühlung

Zur Kondensation von Wasser aus dem Synthesegas und dem Produkt (Methanol) muss für den Prozess eine Kühlung mit möglichst niedriger und konstanter Temperatur bereitgestellt werden. In der hier beschriebenen Modellierung wird von einer erreichbaren Kühlendtemperatur von 30°C ausgegangen. Diese lässt sich beispielsweise mit Hilfe von Nasskühltürmen erreichen (vgl. Herstellerangaben Fa. EWK; (EWK Kühlturm, 2025)). Der Einsatz von Kühltürmen bietet den Vorteil der Standortunabhängigkeit.

Kühlturmhersteller:

EWK Kühlturm GmbH
Lindhorststraße 1
48607 Ochtrup
<https://ewk-kuehlturm.de>

Stehen an einem spezifischen Standort andere Wärmesenken zur Verfügung, können diese genutzt werden, um die Effizienz zu steigern. Dabei ist auf eine möglichst konstante Kühlleistung bei konstanter Kühltemperatur zu achten. Die bestmögliche Nutzung der Abwärmeleistung besteht voraussichtlich in der Zuführung in landwirtschaftliche Prozesse, wie die Beheizung von Fermentern in Biogasanlagen, als Wärmequelle für Wärmepumpenanlagen (z.B. auch Kaltwärmenetze) oder in Niedertemperatur-Wärmenetzen.

Grundsätzlich sind alle notwendigen Hauptkomponenten nach derzeitigem Erkenntnisstand am Markt verfügbar.

2.2.4 Stoffintegration (AP1A)

Wie in Abschnitt 2.2 bereits kurz erläutert werden nicht umgesetzte Stoffströme aus dem Reaktor (S23 = S5 + S15) und abgetrennte Stoffströme aus der Produktaufbereitung (S6) in Kreislauf- bzw. Recycling-Strömen laufend in den Prozess reintegriert, um die Effizienz des Prozesses zu steigern. Für die nachfolgenden Erläuterungen werden die Kreislauf- und Recyclingströme wie folgt benannt (vgl. Abbildung 27, Abbildung 28; A2 ; - A4 Prozessfließbild VOBZ):

Benennung	Strom APS (vereinfachtes Fließbild)	Beschreibung
Synthesekreis	S23	Rückführung des nicht umgesetzten Synthesegases von der Hochdruckabscheidung des Methanols; wird in die Stoffströme S5 und S15 aufgeteilt
Tailgas-Rückführung	S5	Rückführung eines Teils des CO ₂ -reichen Synthesegases von der Hochdruckabscheidung des Methanols zum Eintritt der Elektrolyse
Kreislaufstrom	S15	Rückführung von nicht umgesetztem Synthesegas vom Reaktorausritt zum Reaktoreintritt
Niederdruck-CO ₂ -Rückführung	S6	Rückführung des CO ₂ -reichen Gases aus der Niederdruckabscheidung des Methanols zum Eintritt der Elektrolyse

Tabelle 17: Kreislauf- und Recycling-Ströme

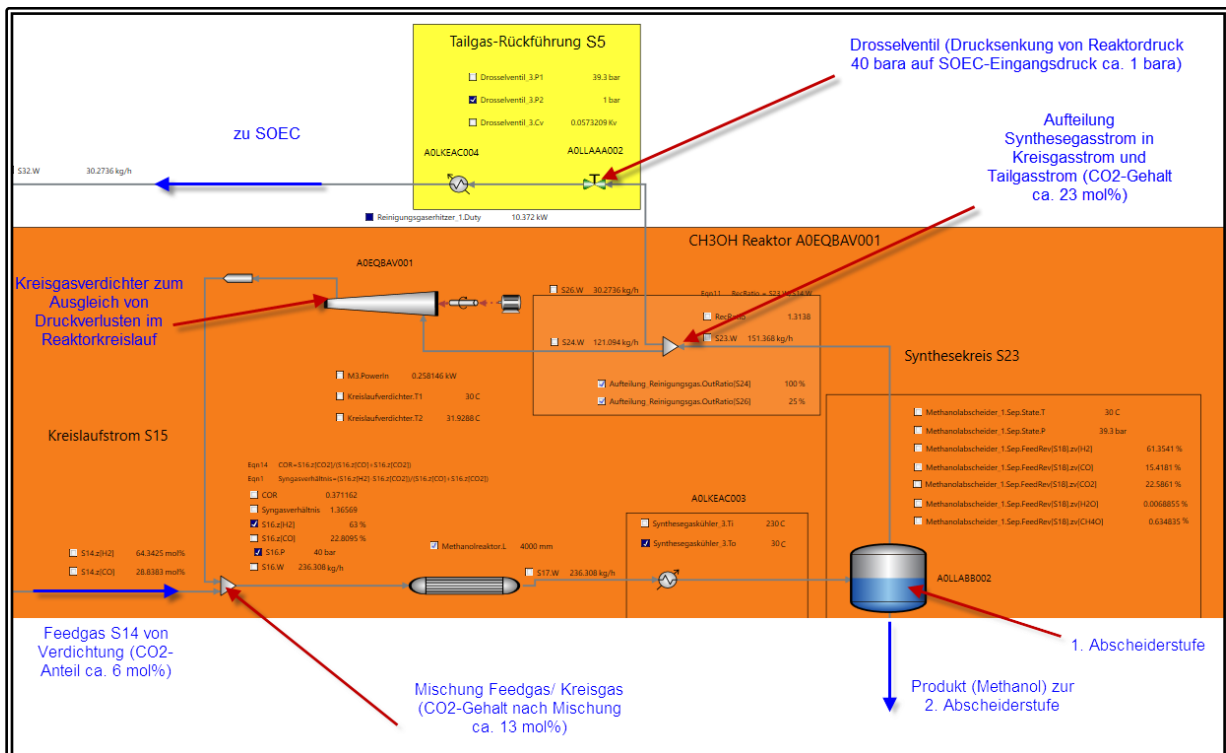


Abbildung 27: Modell Tailgas-Rückführung (vgl. - A4 Prozessfließbild VOBZ)

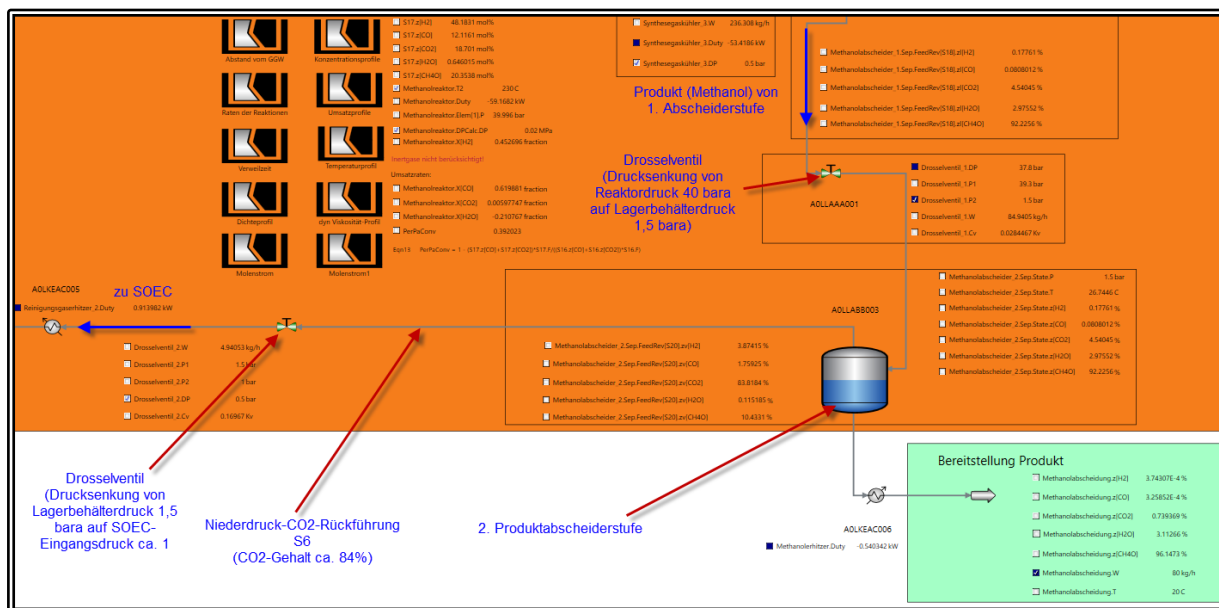


Abbildung 28: Modell Niederdruck-CO₂-Rückführung (vgl. - A4 Prozessfließbild VOBZ)

Die nachfolgend angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf das detaillierte Modell in - **A4 Prozessfließbild VOBZ**; vorläufig optimaler Betriebspunkt nach Abschnitt 2.2.7).

Mit den in der Simulation verwendeten Kinetikmodellen (vgl. Abschnitt 2.1.2 und 2.1.7) zeigt sich im stationären Betriebszustand eine Anreicherung von Kohlenstoffdioxid CO₂ im Synthesekreis S23. Um einen ausreichend hohen Anteil an Wasserstoff H₂ und Kohlenstoffmonoxid CO am Eintritt des Reaktors A0EQBAV001 für die Methanolsynthese zu gewährleisten, wird ein Teil des Gases aus dem Synthesekreis S23 über die Tailgas-Rückführung S5 zum Eintritt der Elektrolyse A0EQAAV001 zurückgeleitet. Dazu wird nach der ersten Produktabscheiderstufe A0LLABB002 der Synthesekreis S23 in den Kreislaufstrom S5 und den Tailgasstrom S15 aufgeteilt. Dies kann aufgrund des Druckgefälles zwischen dem Reaktorkreislauf und der Hochtemperaturelektrolyse über ein Drosselventil (A0LLAAA002) erfolgen. Zur Regelung muss der Massenstrom des Tailgasstroms S15 erfasst werden. Neben CO₂ (ca. 23 mol%) sind im Gas des Synthesekreises S23 H₂ (ca. 61 mol%), CO (ca. 15 mol%) und Methanol (ca. 1 mol%) enthalten. Anteile von 10 -40% Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid im Gesamt-Eduktgasstrom der Elektrolyse sind gemäß den Angaben der Fa. Elcogen (elcogen, 2024) erwünscht, um an der Kathode eine reduzierende Atmosphäre zu schaffen. Dies erhöht die Standzeit der Elektrolyse-Stacks. Die Auswirkungen geringer Mengen Methanol im Eduktgas der Elektrolyse wird derzeit mit den Herstellern der Elektrolyse noch abgestimmt. Der Anteil des nicht zur Elektrolyse zurückgeführten Synthesegases (Kreislaufstrom S15) wird, zum Ausgleich von Druckverlusten, mit dem Kreislaufverdichter A0EQBAV001 auf den Eingangsdruck des Reaktors verdichtet, um dem Feedgasstrom S14 beigemischt zu werden.

Die Aufteilung des Stroms durch den Synthesekreis S23 in die Teilströme der Tailgas-Rückführung S5 und des Kreislaufstroms S15 hat maßgeblichen Einfluss auf die Produktqualität bzw. den Wassergehalt im Produkt. Mit höherem Tailgas-Anteil verringert sich der Wassergehalt und der Massenstrom im Synthesekreis S23 sinkt. Allerdings steigen dabei auch die Massenströme durch die Elektrolyse A0EQAAV001 und die Verdichterstation (A0LKEAC001 und A0LKCAN002). Die Elektrolyse A0EQAAV001 und die Verdichter (A0LKEAC001 und A0LKCAN002) müssen

entsprechend größer dimensioniert werden.

Speziell die Verdichter benötigen dann auch höhere Anschlussleistungen. Bei einer Erhöhung des Anteils der Tailgas-Rückführung S5 von 25% auf 100% steigen die Massenströme durch die Elektrolyse A0EQAAV001 um ca. 22% und durch die Verdichter A0LKEAC001 und A0LKCAN002 um ca. 39 % bzw. 47%. Die Verdichterleistung steigt entsprechend. Der Kreislaufstrom S15 ist dabei gleich Null. Am Eintritt der Elektrolyse A0EQAAV001 steigt die CO-Konzentration um ca. 10 mol% und die H₂-Konzentration um ca. 14 mol% an. Der Wassergehalt im Produkt sinkt von 3,1 mol% auf 0,5 mol%. Der Wirkungsgrad reduziert sich um ca. 2,5%. Hier gilt es ein ausgewogenes Verhältnis von Wirkungsgrad (Wirtschaftlichkeit) zur Produktqualität zu finden.

Beschreibung	Wert	Wert	Änderung absolut	Änderung prozentual
Tailgas-Anteil in %	25	100	75	
Massenstrom Elektrolyse in kg/h	253,7	309,5	55,8	22,0%
Massestrom Verdichter 1 in kg/h	136,6	190,0	53,5	39,1%
Massestrom Verdichter 2 in kg/h	115,2	168,9	53,7	46,6%
Leistung Verdichter 1 in kW	33,1	46,7	13,5	40,7%
Leistung Verdichter 2 in kW	24,9	36,3	11,4	45,8%
CO-Konzentration Elektrolyse-Eintritt in %	2,8	12,1	9,3	
H ₂ -Konzentration Elektrolyse-Eintritt in %	11,2	25,3	14,1	
Wassergehalt im Produkt in %	3,1	0,5	-2,6	
Gesamtprozesswirkungsgrad in %	61,1	58,7	-2,4	

Tabelle 18: Vergleich Prozessdaten bei unterschiedlichen Tailgas-Anteilen

Aufgrund der hohen Druckdifferenz am Drosselventil A0LLAAA002 der Tailgas-Rückführung S5 könnte bei größer dimensionierten Anlagen ein Expander mit Generator eingesetzt werden, um einen Teil der Verdichterleistung zurückzugewinnen.

Bei Entspannung des Produkts aus der ersten Abscheiderstufe A0LLABB002 mit dem Drosselventil A0LLAAA001 (vgl. Abbildung 28) entweicht das im Produkt gelöste Gas (insbesondere CO₂). Dieses Gas sammelt sich in der zweiten Abscheiderstufe A0LABB003 und wird über die Niederdruck-CO₂-Rückführung S6 zum Eintritt der Elektrolyse A0EQAAV001 geleitet. Nach derzeitiger Modellierung besteht ein Druckgefälle zwischen der zweiten Produktabscheidung A0LABB003 und der Elektrolyse A0EQAAV001. Daher erfolgt die Rückführung über ein Drosselventil. Die Ableitung kann beispielsweise über eine Füllstandsmessung in A0LABB003 geregelt werden. Das Recycling-Gas der Niederdruck-CO₂-Rückführung enthält neben CO₂ (ca. 84 mol%) auch einen Methanolanteil von ca. 10 mol% und geringe Mengen an H₂ (ca. 4 mol%) und CO (ca. 2 mol%). Die Auswirkungen der Rückführung dieser Stoffe entsprechen denen des Synthesekreises.

2.2.5 Thermomanagement Gesamtsystem (AP2D)

Die vorläufige Analyse des Thermomanagements des Gesamtsystems (Wärmeintegration) erfolgte nach VDI-Wärmeatlas mit der Pinch-Methode. Die Betriebsparameter des Reaktors wurden dabei so gewählt, dass diese im Gültigkeitsbereich der thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen sowie im validierten Bereich der Kinetikmodelle liegen. Der nachfolgende Parametersatz wird als Referenzbetriebszustand (RBZ) bezeichnet. Dieser unterscheidet sich vom in - A4 Prozessfließbild VOBZ) dargestellten vorläufig optimalen Betriebszustand (VOBZ; vgl. Abschnitt 2.2.7). Die nachfolgenden Berechnungen zur Wärmeintegration erfolgten vor der Optimierung des Betriebspunktes. Die Berechnungen werden nach Detaillierung des Simulationsmodells nochmal überarbeitet. Die Abweichungen hinsichtlich der Reaktortemperatur und des Anteils der Tailgas-Rückführungen stellen die generelle Funktionsfähigkeit der Wärmeintegration nicht infrage. Der grundsätzliche Aufbau des Prozesses blieb unverändert.

Parameter	APS-Bezeichnung	Wert	Einheit	Bemerkung
Kinetikmodell				Bisotti et al. 2021 (Bisotti F. F., 2021)
Reaktortemperatur	Methanolreaktor.T2	210	°C	
Reaktordruck	S16.P	40	bara	
H2-Anteil vor Reaktor	S16.z[H2]	63	%	Zusammensetzung vergleichbar mit Bio-Syngas Bisotti et al. 2021 (Bisotti F. F., 2021)
Tailgas-Rückführung S5	Aufteilung_Reinigungsgas.OutRatio[S26]	12	%	
Synthesegaskühler 3 Austrittstemperatur AOLKEAC003	Synthesegaskühler_3.To	30	°C	mit Nasskühlturm bei ca. 5K Pinch möglich
Reaktorlänge	Methanolreaktor.L	8000	mm	
Produktmassenstrom	Methanolabscheidung.W	80	kg/h	

Tabelle 19: Betriebsdaten im RBZ

Das Ziel der Wärmeintegration ist es, ein Wärmeübertragernetzwerk zu entwerfen, das die im Prozess enthaltenen Wärmequellen nutzt, um die Wärmesenken des Prozesses zu bedienen. Das Prozessmodell enthält folgende Wärmequellen (Kühler) und Wärmesenken (Heizer):

Wärmequellen		Wärmesenken	
Synthesegaskühler 1	AOLKEAC001	Edukt-Verdampfer H2O	AOLADAC001
Synthesegaskühler 2	AOLKEAC002	Edukt-Verdampfer CO2	AOEMAAAC001
Methanolreaktor	A0EQBAV001	Reinigungsgaserhitzer 1	AOLKEAC004
Synthesegaskühler 3	AOLKEAC003	Reinigungsgaserhitzer 2	AOLKEAC005
		Methanolerhitzer	AOLKEAC006

Tabelle 20: Wärmequellen/-senken

Die beiden Erhitzer AOLKEAC005 (Reinigungsgaserhitzer 2) und AOLKEAC006 (Methanolerhitzer) sind im vereinfachten Verfahrensfließbild (vgl. A2) nicht dargestellt, da diese im Verhältnis zu den weiteren Wärmeübertragern nur sehr geringe Leistungen aufweisen. Im weiteren Projektverlauf wird untersucht, ob diese Leistungen wirtschaftlich nutzbar sind.

Der Wärmeübertrager der Sauerstoffkühlung AOEQAAC001 geht derzeit noch nicht in die Wärmebilanz mit ein. Gemäß den Angaben der Elektrolysehersteller muss der Sauerstoff der Anode mit Luft ausgeblasen werden, um einen ausreichenden Konzentrationsunterschied der Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode zum Transport der Ionen durch den Elektrolyten zu gewährleisten. In einer detaillierten Modellierung (APS) der Elektrolyse wird die Wärmeleistung des Sauerstoffstroms zur Vorwärmung des Luftstroms genutzt. Diese Modell ist derzeit noch nicht im Modell des Gesamtprozesses implementiert. Dies erfolgt im weiteren Projektverlauf.

Zur Entwicklung des Wärmeübertragernetzwerkes nach der Pinch-Methode werden zunächst die heißen Ströme (Wärmequellen; negative Vorzeichen) und kalten Ströme (Wärmesenken; positive Vorzeichen) aus der Prozesssimulation entnommen.

Strom	Bauteil	KKS	heiß/ kalt	Eintritts- temperatur T_{in} [°C]	Austritts- temperatur T_{out} [°C]	Massen- strom M [kg/h]	Leist- ung [kW]	Bemerkung
1	Synthesegaskühler 1	AOLKEAC001	heiß	800	100	135,7	-60,4	ohne Phasenwechsel; Synthesegaskühlung nach Elektrolyse
2	Synthesegaskühler 2	AOLKEAC002	heiß	420	10	135,7	-49,1	mit Phasenwechsel; Synthesegaskühlung nach erster Verdichterstufe
3	Synthesegaskühler 3	AOLKEAC003	heiß	210	10	362,9	-56,1	mit Phasenwechsel; Methanolabscheidung nach Reaktor
9	Reaktor	AOEQBAV001	heiß	210	210	362,9	-46,6	isotherme Reaktion
4	Methanolerhitzer	AOLKEAC006	kalt	3,9	20	74,6	1,3	ohne Phasenwechsel; Methanolanwärmung nach Expansion
5	Reinigungsgaserhitzer_1	AOLKEAC004	kalt	-4,4	600	29,9	7,2	ohne Phasenwechsel; Druckreduktion Reinigungsgas
6	Reinigungsgaserhitzer_2	AOLKEAC005	kalt	3,3	600	8,8	1,6	ohne Phasenwechsel; Druckreduktion Reinigungsgas
7	Verdampfer H2O	AOLADAC001	kalt	20	600	112,3	112,2	mit Phasenwechsel; Wasserverdampfung
8	Erhitzer CO2	AOEMAAC001	kalt	-54	600	137,3	24,4	ohne Phasenwechsel; CO2-Erhitzung

Tabelle 21: Temperaturen/ Leistungen der heißen/ kalten Ströme im RBZ

Bei Strömen mit Phasenübergang muss die Temperatur, bei der die Kondensation bzw. die Verdampfung beginnt sowie die bis dahin übertragene Wärmeleistung bestimmt werden.

Strom	Bauteil	KKS	heiß/ kalt	Phasen- wechsel	Druck p [bara]	Eintritts- temperatur T_{in} [°C]	Austritts- temperatur T_{out} [°C]	Massen- strom M [kg/s]	Mittlere spezifische Wärmekapazität c_p [kJ/kg*K]	Wärme- kapazitäts- strom C_p in kW/K	Leistung Q in kW
1	Synthesegaskühler 1	AOLKEAC001	heiß	nein	1	800	100	0,038	2,295	0,086	-60,4
2a	Synthesegaskühler 2	AOLKEAC002	heiß	nein	6,5	420	95	0,038	2,271	0,086	-27,9
2b	Synthesegaskühler 2	AOLKEAC002	heiß	ja	6,5	95	10	0,058	-	0,250	-21,3
3a	Synthesegaskühler 3	AOLKEAC003	heiß	nein	40	210	114	0,101	1,578	0,159	-15,3
3b	Synthesegaskühler 3	AOLKEAC003	heiß	ja	40	114	10	0,023	-	0,393	-40,8
9	Reaktor	AOEQBAV001	heiß	-	40	210	210	0,101	-	-	-46,6
4	Methanolerhitzer	AOLKEAC006	kalt	nein	1,0	3,9	20	0,021	3,665	0,076	1,3
5	Reinigungsgaserhitzer_1	AOLKEAC004	kalt	nein	1,0	-4,4	600	0,008	1,419	0,012	7,2
6	Reinigungsgaserhitzer_2	AOLKEAC005	kalt	nein	1,0	3,3	600	0,002	1,035	0,003	1,6
7a	Verdampfer H2O	AOLADAC001	kalt	nein	16	20	200	0,031	3,516	0,110	19,7
7b	Verdampfer H2O	AOLADAC001	kalt	ja	16	200	200	0,031	-	-	65,0
7c	Verdampfer H2O	AOLADAC001	kalt	nein	16	200	600	0,031	2,202	0,069	27,5
8	Erhitzer CO2	AOEMAAC001	kalt	nein	1,0	-54	600	0,038	0,977	0,037	24,4

Tabelle 22: Aufteilung der Ströme mit Phasenwechsel im RBZ

Die Ströme können anschließend in Temperatur-Leistungs- bzw. Temperatur-Enthalpiestrom-Diagrammen (T - \dot{Q} -Diagrammen) dargestellt werden (vgl. Abbildung 29 und Abbildung 30). An Stellen, an denen Phasenübergänge beginnen oder enden, ändern sich die Steigungen der Kurven.

Die Ströme 2 und 3 werden zunächst auf die Siedetemperatur des zu kondensierenden Mediums ohne Phasenübergang gekühlt. Da anschließend nur Teile der Stoffgemische (Wasser bzw. Methanol) kondensieren ergibt sich kein ausgeprägter isothermer Bereich im T - \dot{Q} -Diagramm. Die eigentlich nichtlinear verlaufende Kühlung der Stoffgemische (sensible Wärme gasförmigen Stoffe; latente Wärme des kondensierenden Stoffes) werden in guter Näherung über eine Gerade (linear) abgeschätzt.

Die Verdampfung des Edukts Wasser im Strom 7 soll unter isothermen Bedingungen vorwiegend im Reaktor A0EQBAV001 erfolgen. Dazu wird das Kühl- bzw. Prozesswasser zunächst auf die Betriebstemperatur des Reaktors (Annahme ca. 200°C im RBZ) vorgewärmt. Danach verdampft das Wasser bei konstantem Sättigungsdruck (15,5 bara im RBZ). Anschließend wird der Wasserdampf auf die Eintrittstemperatur der Elektrolyse überhitzt.

In allen weiteren Strömen wird nur sensible Wärme übertragen. Daher zeigen sich die Leistungen im T - \dot{Q} -Diagramm als lineare Verläufe.

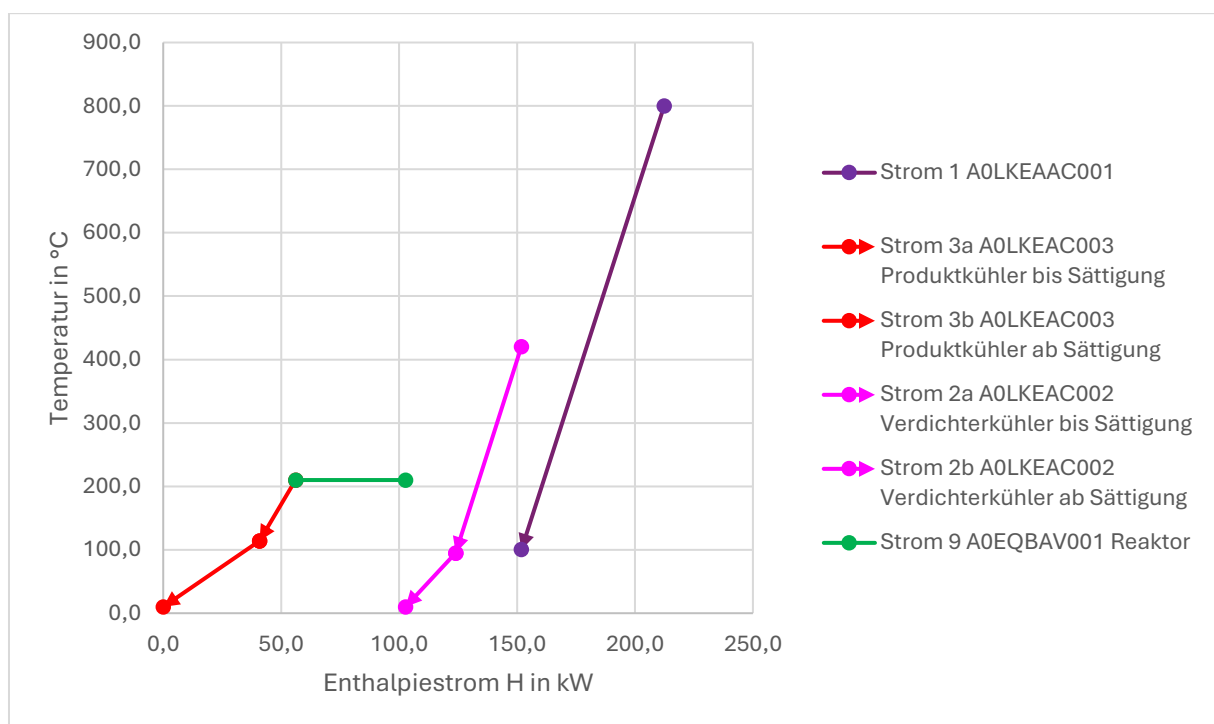


Abbildung 29: T - \dot{Q} -Diagramm der heißen Ströme im RBZ

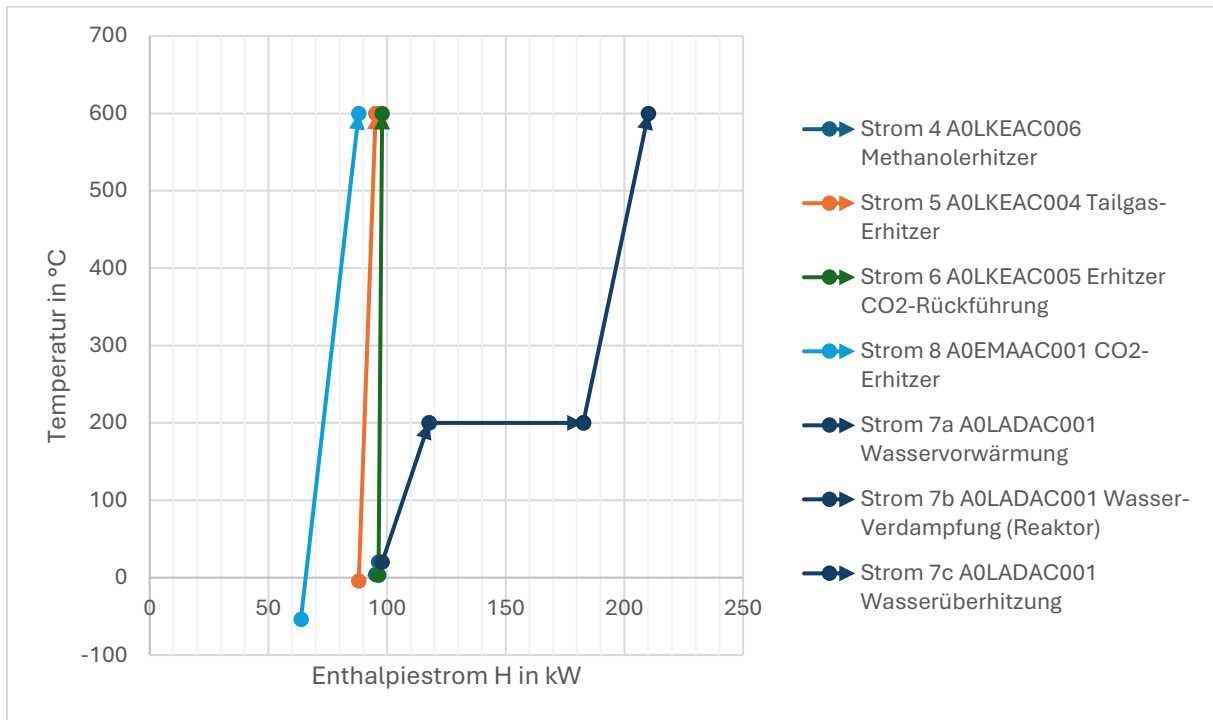


Abbildung 30: T - \dot{Q} -Diagramm der kalten Ströme im RBZ

Aus den heißen und kalten Strömen werden jeweils Summenkurven, die „Hot Composite Curve“ (HCC) und die „Cold Composite Curve“ (CCC), berechnet. Diese können in einem gemeinsamen T - \dot{Q} -Diagramm dargestellt werden (vgl. Abbildung 31).

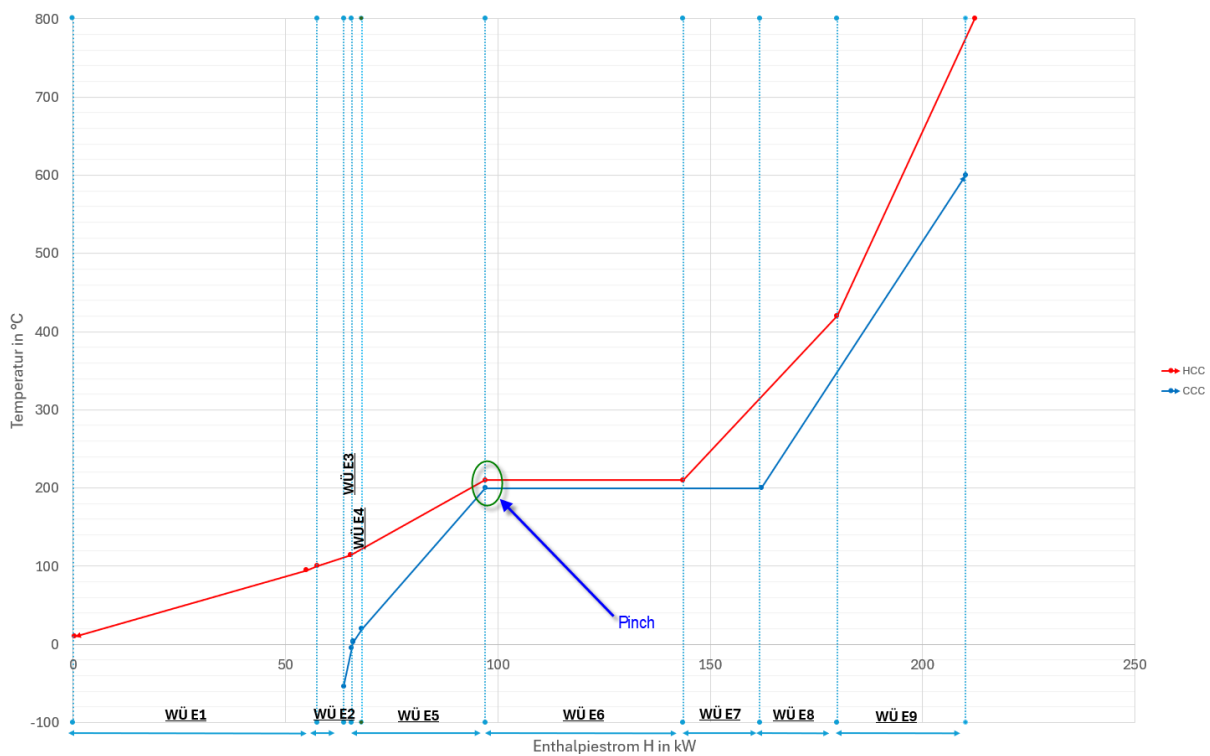


Abbildung 31: Hot Composite Curve (HCC) und Cold Composite Curve (CCC) im RBZ

Die HCC und CCC werden so horizontal zueinander verschoben, dass der Verlauf der HCC im gesamten Verlauf über der CCC liegt. Der kleinste Abstand zwischen den Kurven („Pinch“) bestimmt die nötige Wärmeübertragungsfläche. Für einen kleinen Pinch sind große Flächen notwendig. In der Berechnung wird ein Pinch von 10 K angenommen. Nach derzeitigem Entwicklungsstand des Reaktors wird dieser Pinch deutlich geringer sein, da konstruktionsbedingt eine sehr große Wärmeübertragungsfläche zur Verfügung steht.

An jeder Steigungsänderung der Kurven, die kein Beginn oder Ende eines Phasenübergangs ist, kommt ein Strom hinzu oder fließt ab. In jedem Abschnitt zwischen zwei dieser Steigungsänderungen ist ein mehrgängiger Wärmeübertrager notwendig. Die vertikalen blauen Linien in Abbildung 31 grenzen die Wärmeübertrager voneinander ab. Der Pinch liegt gemäß Abbildung 31 im Reaktor A0EQBAV001 (WÜ E6). Die Wärmeübertrager wurden in einem gesonderten APS-Modell (nicht in - **A4 Prozessfließbild VOBZ** enthalten) integriert, um die generelle Umsetzbarkeit des Wärmeintegrations-Konzeptes zu prüfen.

Die Analyse der Wärmeströme zeigt einen Überschuss an Wärmeleistung im Gesamtprozess. Im RBZ steht der Summe der Wärmequellen von ca. 212 kW eine Leistung der Wärmesenken von ca. 147 kW gegenüber. Im aktuellen Konzept muss Kühlleistung zur Kondensation von Wasser aus dem Synthesegas (A0LKEAC002) und Produkt aus dem Produktgasstrom (A0LKEAC003) (vgl. WÜ E1 und WÜ E2 in Abbildung 31) zur Verfügung gestellt werden. Diese Leistung soll von einem Nasskühlturm oder anderen externen Wärmesenken bereitgestellt werden.

Die Bestimmung der nötigen Wärmeübertrager über eine Wärmekaskade bzw. die oben dargestellten Summenkurven liefert ein komplexes Netzwerk von mehrgängigen Wärmeübertragern mit zum Teil geringen Leistungen. Dieses aus energetischer Sicht „optimale“ Netzwerk muss entflochten und vereinfacht werden.

Um zukünftige iterative Optimierungen der Wärmeintegration zu erleichtern, wurde ein Excel-Tool erstellt, das es ermöglicht die erforderlichen Daten aus dem Simulationsprogramm (APS) auszulesen und die HCC und CCC automatisch an die Simulationsergebnisse anzupassen.

2.2.6 Gesamtprozesswirkungsgrad (AP1A)

Der Gesamtprozesswirkungsgrad wird mit dem Quotienten aus erzeugter chemischer Leistung im Produkt P_i (bezogen auf den unteren Heizwert) und der eingesetzten elektrischen Leistung $P_{el,ges}$ definiert.

$$\eta_{Prozess,ges} = \frac{P_i}{P_{el,ges}}$$

Die chemische Leistung des Produktstroms P_i setzt sich aus den Leistungen der Einzelkomponenten im Produktstrom $P_{i,j}$ zusammen:

$$P_i = \sum P_{i,j}$$

Mit dem im Simulationsmodell (APS) ermittelten Gesamtstoffmengenstrom F , den Anteilen z_j der Stoffe im Produktstrom, den molaren Massen M_j und den unteren Heizwerten $H_{i,j}$ lassen sich die Einzelleistungen $P_{i,j}$ berechnen.

$$P_{i,j} = F \cdot z_j \cdot M_j \cdot H_{i,j}$$

Die gesamte elektrische Leistungsaufnahme des Prozesses $P_{el,ges}$ wird aus der Summe aller elektrischen Leistungen $P_{el,k}$ ermittelt.

$$P_{el,ges} = \sum P_{el,k}$$

Derzeit fließen die Leistungen der Verdichter $P_{elVer,ges}$, des Nasskühlturms $P_{elQ,ges}$ und der HT-Co-Elektrolyse (SOEC) $P_{el,SOEC}$ in der Berechnung des Wirkungsgrades ein.

Die Gesamtleistung der Verdichter und Pumpen $P_{elVer,ges}$ setzt sich aus den Leistungen der Speisewasserpumpe (A0LACAP001), der Synthesegasverdichter (A0LKCAN001 und A0LKCAN002) und des Kreislaufverdichters (A0EQBAV001) zusammen. Die Leistungsverluste des Motors, der Kupplungen und Getriebe sowie der Verdichter und Pumpen werden mit üblichen Wirkungsgraden (Literaturwerte) abgeschätzt.

Wie im Abschnitt 2.2.5 beschrieben, ergibt sich im stationären Betrieb ein Überschuss an Wärmeleistung $P_{Q,ges}$, die abgeführt werden muss. Grundsätzlich ist der elektrische Leistungsbedarf der Kühlung wesentlich von der Konstruktion, dem Hersteller und dem Aufstellort abhängig. Für die Berechnung des Gesamtwirkungsgrades wird eine Kühlung mittels Nasskühlturm angenommen. Die in - **A4 Prozessfließbild VOBZ**) angesetzte elektrische Leistungsaufnahme der Kühlung $P_{elQ,ges}$ entspricht den Angaben eines Kühlturmherstellers.

Wie in Abschnitt 2.2.1 angemerkt, wird die elektrische Leistungsaufnahme der HT-Co-Elektrolyse (SOEC) $P_{el,SOEC}$ mit den unteren Heizwerten der Produkte und dem Wirkungsgrad η_{SOEC} eines Herstellers (Sunfire, 2023) abgeschätzt.

$$P_{el,SOEC} = \frac{P_{Syngas}}{\eta_{SOEC}}$$

Die chemische Leistung des Synthesegases P_{Syngas} ergibt sich aus der Summe der mit den unteren Heizwerten $H_{i,j}$ multiplizierten Produktmassenströme \dot{m}_j .

$$P_{Syngas} = \sum (\dot{m}_j \cdot H_{i,j})$$

Die Produktmassenströme \dot{m}_j erhält man wiederum durch Multiplikation der molaren Massen M_j der Einzelspezies mit dem Gesamtstoffmengenstrom F und der Differenz der Stoffmengenanteile am Ein- und Austritt der Elektrolyse $z_{j,Austritt}$ und $z_{j,Entritt}$.

$$\dot{m}_j = M_j \cdot F \cdot (z_{j,Austritt} - z_{j,Entritt})$$

Da die Elektrolyse ein endothermer Vorgang ist, kann der Wirkungsgrad η_{SOEC} durch Zu- oder Abfuhr von Wärme maßgeblich beeinflusst werden. Gemäß der Definition nach Cinti et al. (Cinti, Baldinelli, Di Michele, & Desideri, 2016) liegt der Wirkungsgrad einer Co-Elektrolyse theoretisch bei 100% wenn diese thermoneutral betrieben wird, d.h. von außen sowie Wärme zugeführt wird, dass sich der gesamte elektrische Strom in chemische Energie umgesetzt. Daher ist eine wesentliche Zielsetzung der Wärmeintegration, die Optimierung des Elektrolysewirkungsgrades (vgl. Abschnitt 2.2.5). Bei der Bestimmung des Wirkungsgrades η_{SOEC} sind zusätzliche Verlustleistungen aus Peripheriegeräten (z.B. Leistungselektronik) und AC/DC-Wandlungsverluste zu berücksichtigen. Nach Angaben von IKTS liegt die Verlustleistung bei der angestrebten Gesamtleistung von 520 kW_{chemisch} bei ca. 60 kW für Peripheriegeräte.

Dies entspricht ca. 11,5% der chemischen Leistung. Für die AC/DC-Wandlung ist laut IKTS mit einem Wirkungsgrad von ca. 95% zu rechnen. Unter der Annahme eines thermoneutralen Betriebs der Elektrolyse ergibt sich damit ein Wirkungsgrad η_{SOEC} von ca. 84%. In der Berechnung des Gesamtwirkungsgrades wird der etwas konservativere Wert der Fa. Sunfire (Sunfire, 2023) von 82% angesetzt.

Zur Vergleichbarkeit mit Wirkungsgraden anderer Prozesse (z.B. Zhang et al. 2020 (Zhang & Desideri, 2020)) wird der Leistungsbedarf der Wasseraufbereitung nicht bilanziert. Zu dieser liegen noch keine gesicherten Werte vor. Nach einer unverbindlichen Auskunft der Fa. Eurowater beträgt die elektrische Leistungsaufnahme für die Aufbereitung von 100 kg_{Prozesswasser}/h ca. 50 kW.

Für die in Aveva Process Simulation untersuchte Anlagenkonfiguration für 80 kg_{Methanol}/h ist die detaillierte Berechnung des Prozesswirkungsgrades (ca. 61%) in **A5 Prozesswirkungsgrad**) dargestellt. Für die Betriebsparameter wurden die Werte des nachfolgend beschriebenen vorläufigen optimalen Betriebspunktes (VOBZ) verwendet.

2.2.7 Optimierung der Betriebsparameter (AP1C)

Zur Festlegung möglicher optimaler Betriebsparameter (Reaktortemperatur, -druck, -länge, Wasserstoffanteil im Synthesegas und Tailgas-Rückführung) werden Parameterstudien durchgeführt. Als Optimierungskriterien dienen die Minimierung des Wassergehalts im Produkt (Produktqualität; Strom S21) , der Massenströme der Rückführungen (S5/S15) und des Reaktoreintrittsmassenstroms (S16) mit dem Ziel die Verdichterleistung zu reduzieren sowie die Maximierung des Prozessgesamtwirkungsgrades.

Optimierungskriterium	APS-Bezeichnung	Optimierungsziel
Reaktor-Feed	S16	Minimum
Kreislaufstrom	S15	Minimum
Tailgas-Rückführung	S5	Minimum
Wassergehalt im Produktstrom	S21	Minimum
Gesamtprozesswirkungsgrad	eta_Prozess_ges	Maximum

Tabelle 23: Optimierungskriterien

Ausgehend vom in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen stationären Referenzbetriebszustand (RBZ) wurden die folgenden Parameter in insgesamt sechs Studien nacheinander untersucht. Dabei wurde jeweils nur ein Parameter variiert (alle weiteren Parameter = konstant entsprechend RBZ). Die Variation erfolgt dabei im Rahmen der Gültigkeit bzw. des validierten Bereichs des kinetischen Modells nach Bisotti et al. (Bisotti F. F., 2021). Davon ausgenommen ist der Wasserstoffanteil im Reaktor-Feedgas (Strom S16). Hier liegen keine Werte für Feedgase mit mehr als 63% Wasserstoffanteil vor. Die Ergebnisse sollen hier nur eine Tendenz wiedergeben.

Studie Nr.	Beschreibung		Min. Wert	Max. Wert	Kommentare
1	Reaktortemperatur	Methanolreaktor.T2	210	340	Gültigkeitsbereich Bisotti et. al - Kinetik
2	Reaktordruck	S16.P	40	80	Gültigkeitsbereich Bisotti et. al - Kinetik
3	H2-Anteil am Reaktoreintritt	S16.z[H2]	40	90	Ab unter 62.5% nicht mehr im validierten Bereich
4	Ableitung Reinigungsgas	Aufteilung_Reinigungsgas.OutRatio[S5]	5	30	
5	Synthesegaskühler 3 Austrittstemperatur	Synthesegaskühler_3.To	30	45	45°C wären auch mit Trockenkühlturm zu erreichen
6	Reaktorlänge	Methanolreaktor.L	3000	15000	
7	Gleichgewichtslager im Reaktor	-	-	-	In Abhängigkeit von den Parametern aus Studie 1 - 5

Tabelle 24: Studien/ Variationsbereiche

Im Anhang (A6 Optimierung des Betriebszustands) sind die Ergebnisse der Parameterstudien graphisch dargestellt. Die nachfolgenden Erläuterungen fassen die Ergebnisse kurz zusammen. Der Verweis auf die Graphiken beziehen sich auf den A6 Optimierung des Betriebszustands).

Studie 1: Reaktortemperatur

Bei Temperaturen über 220°C sinkt nach dem Modell von Bisotti et al. die Methanolproduktion im Reaktor (Graphik TA). Bis zu Reaktortemperaturen von ca. 250°C hat dies auf den Wassergehalt, die elektrische Leistungsaufnahme und den Wirkungsgrad nur geringen Einfluss. Bei höheren Temperaturen muss der sinkende Methanolanteil am Austritt des Reaktors durch wesentlich größere Rückführungsmassenströme ausgeglichen werden, um die angestrebte Produktion von 80 kg/h aufrechtzuerhalten. Der daraus resultierende Anstieg der Verdichterleistung reduziert den Wirkungsgrad (Graphiken TB und TC). Nach dieser Analyse liegt eine sinnvolle Wahl der Reaktortemperatur zwischen 210°C und 250°C.

Studie 2: Reaktordruck

Mit steigendem Druck erhöht sich der Methanolanteil am Austritt des Reaktors nahezu linear (Graphik DA). Damit sinken die notwendigen Rückführungsmassenströme. Der Wassergehalt im Produkt bleibt über dem gesamten untersuchten Druckbereich im Wesentlichen konstant (Graphik DB). Der durch die geringeren Massenströme sinkende Leistungsaufnahme bis ca. 50 bara wird ab diesem Druck von der notwendigen Leistung für die Druckerhöhung überkompensiert, sodass die Leistung danach insgesamt etwas steigt und der Wirkungsgrad geringfügig abnimmt (Graphik DC). Bei geringerem Druck reduziert sich der apparative Aufwand für die Verdichtung des Synthesegases. Dagegen ist für den gleichen Methanolumsatz ein größerer Reaktor notwendig.

Studie 3: Wasserstoffanteil am Reaktoreintritt

Der Einfluss des Wasserstoffgehalts am Reaktoreintritt auf den Methanolgehalt am Reaktoraustritt ist gering (Graphik HA). Mit steigendem Wasserstoffgehalt sind geringere Rückführungsmassenströme (S5/S15) und ein geringerer Feedgas-Massenstrom S16 notwendig, um das Produktionsziel von 80 kg/h zu erreichen. Allerdings steigt der Wassergehalt im Produkt dabei (S21) an. Damit sinkt die Produktqualität (Graphik HB). Mit höherem Wasserstoffanteil im Feedgas (S16) verringert sich die Dichte. Daher bleiben die Verdichterleistungen in etwa konstant. Allerdings sinkt die Leistungsaufnahme der Elektrolyse. Insgesamt ergibt sich bei sinkender Leistungsaufnahme ein etwa konstanter Wirkungsgrad, da der höhere Wasseranteil im Produkt den Heizwert reduziert (Graphik HC). Ein Wasseranteil < 5% im Produkt ist mit Wasserstoffanteilen von < 62% im Feedgas (S16) zu erreichen.

Studie 4: Tailgas-Rückführung

Mit größerem Tailgas-Rückführungsanteil (S5) zur Elektrolyse wird mehr CO₂ aus dem Kreislaufstrom S15 entfernt. Dadurch steigt der CO-Gehalt am Reaktoreintritt. Somit stehen mehr Reaktanten zur Methanolsynthese im Reaktor zur Verfügung. Dementsprechend steigt der Methanolgehalt am Reaktoraustritt mit steigender Tailgas-Rückführung S5 (Graphik GA). Der geringere CO₂-Anteil am Reaktoreintritt hat zudem einen reduzierten Wassergehalt im Produkt zur Folge. Ein größerer Tailgas-Rückführungsanteil verringert den Kreislaufstrom S15 und den Feedgas-Strom S16 (Graphik GB). Für eine gleichbleibende Methanolproduktion muss der Massenstrom durch die Verdichter ansteigen (S14). Dies erhöht die Verdichterleistung. Der Wirkungsgrad verändert sich aufgrund der höheren Produktqualität (geringerer Wassergehalt = höherer Heizwert) nicht proportional zur gesteigerten Leistungsaufnahme (Graphik GC). Eine übermäßige Steigerung der Tailgas-Rückführung führt, wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert, insgesamt zur Reduktion des Gesamtwirkungsgrades aufgrund großer Massenströme durch die Verdichter (bei Kreislaufstrom S5 = 0). Mit Tailgas-Rückführungsanteile zwischen 20% und 30% lassen sich Wassergehalte < 4% ohne Einbußen im Wirkungsgrad erzielen.

Studie 5: Kühlendtemperatur

Mit steigender Kühlendtemperatur wird weniger Methanol aus dem Produktgasstrom des Reaktors (S17) kondensiert. Für eine konstante Produktion von 80 kg/h müssen daher die Feed- und Rückführungsströme (S16, S5 und S15) ansteigen. Bei einer höheren Kühlendtemperatur wird anteilig mehr Wasser aus dem Produktgasstrom S17 kondensiert. Damit erhöht sich der Wassergehalt im Produktstrom S21 und die Produktqualität sinkt (Graphik KB). Größere Feed- und Rückführungsmassenströme (S16, S5 und S15) führen zu geringeren Methanolanteilen am Reaktoraustritt (Graphik KA). Aufgrund größerer Massenströme steigt die notwendige Verdichterleistung etwas an. Dies führt neben der Reduzierung der Produktqualität (verringertes Heizwert durch höheren Wassergehalt) zur Senkung des Wirkungsgrades. Grundsätzlich ist eine möglichst geringe Kühlendtemperatur anzustreben um Wirkungsgrad und Produktqualität zu steigern.

Studie 6: Reaktorlänge

Wie in Abschnitt 2.1.6 dargestellt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor und damit die notwendige Länge des Reaktors bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts wesentlich vom verwendeten Kinetikmodell ab. Die nachfolgenden Darstellungen gelten ausschließlich für das Kinetikmodell nach Bisotti et al. (Bisotti F. F., 2021).

Nach Graphik LB wird im RBZ das chemische Gleichgewicht bei Reaktorbetriebsparametern von 210°C und 40 bara bei der maximal untersuchten Länge des Reaktors von 15 m nicht erreicht (der Methanolgehalt am Austritt steigt weiter an). Bei sehr kurzen Reaktoren wird der Bereich mit hohen Umsatzraten nicht ausgeschöpft. Daher sind große Feed- und Rückführungsmassenströme zum Erreichen des Produktionsziels notwendig. Der Wassergehalt im Produktstrom ist nahezu unabhängig von der Reaktorlänge (vgl. Graphik LB). Aufgrund großer Feed- und Rückführungsmassenströme ergeben sich bei kurzen Reaktoren hohe Verdichterleistungen, die den Wirkungsgrad senken (vgl. Graphik LC).

Studie 7: Gleichgewichtslage im Reaktor

Studie 6 zeigt, dass die in Tabelle 24 festgelegten max. Gesamtreaktorlänge für die betrachteten Reaktorparameter im RBZ nicht ausreichen, da das chemische Gleichgewicht nicht erreicht wird. Damit ist die Reaktorlänge ein unzureichendes Kriterium zur Optimierung der Prozessparameter. Eine optimale Nutzung des Reaktors wird vermutlich dann erreicht, wenn sich am Reaktorausritt nahezu das chemische Gleichgewicht einstellt. Eine Reaktorlänge über die Lage des Gleichgewichts hinaus hat auf den Methanolgehalt am Reaktoreintritt keinen Einfluss mehr und ein kürzerer nutzt die diese ggf. nicht vollständig aus. Aus wirtschaftlicher Sicht kann es sinnvoll sein eine Reaktorlänge zu wählen, bei der das chemische Gleichgewicht nicht vollständig erreicht wird (Einbuße in der Methanolproduktion vs. Investition). Nachfolgend werden größere Reaktorlängen für den RBZ (bis 25 m) und der Einfluss von Reaktordruck- und temperatur sowie Anteil an Tailgas, Wasserstoffanteil im Feedgas und Kühlendtempertur auf die Lage des chemischen Gleichgewichts detaillierter untersucht, da diese Sachverhalte aus den Graphiken in **A6 Optimierung des Betriebszustands**) nicht ersichtlich sind.

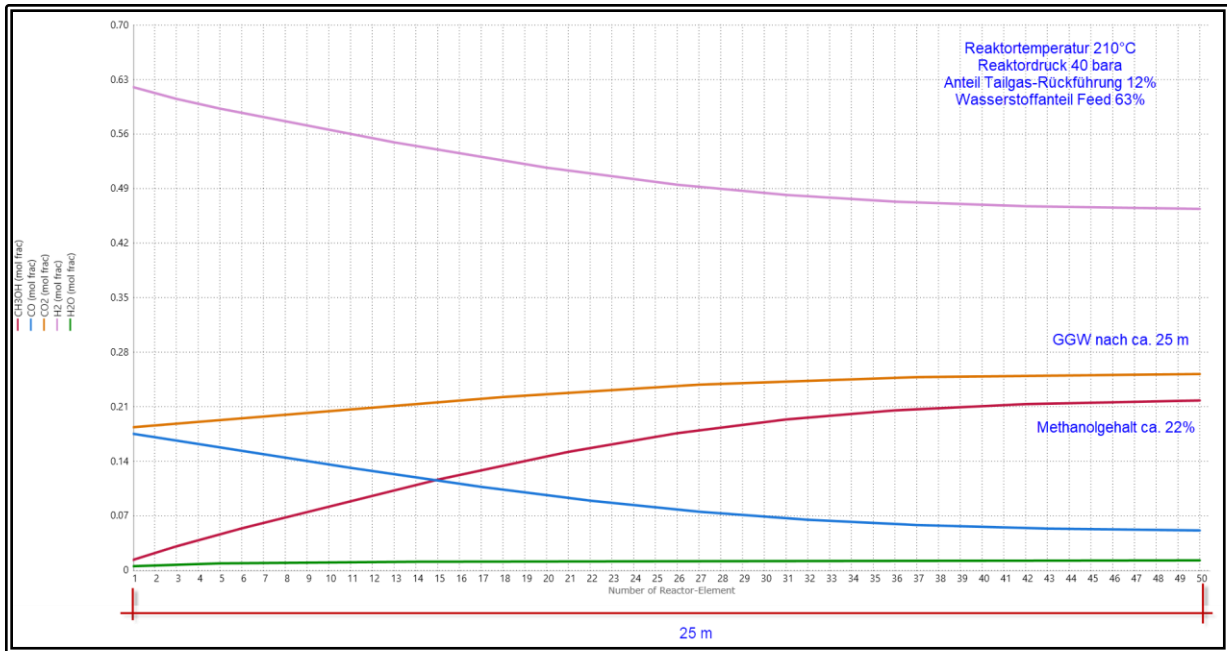


Abbildung 32: Gleichgewichtslage 210°C/ 40 bara (RBZ)

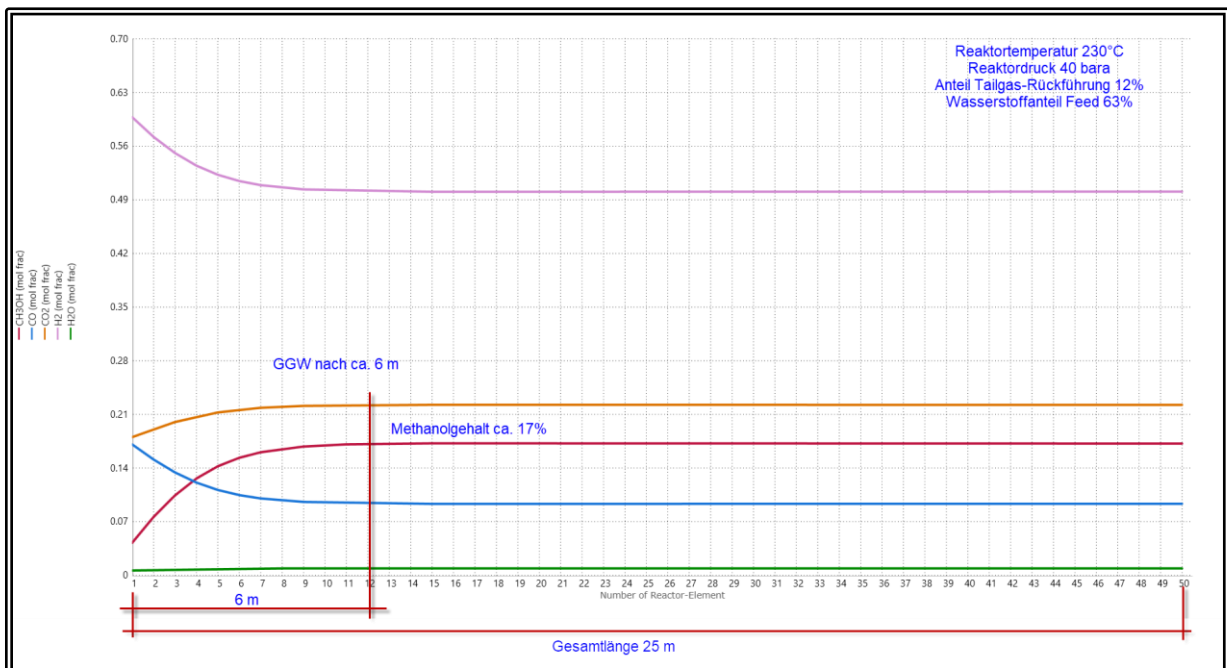


Abbildung 33: Gleichgewichtslage 230°C/ 40 bara (RBZ)

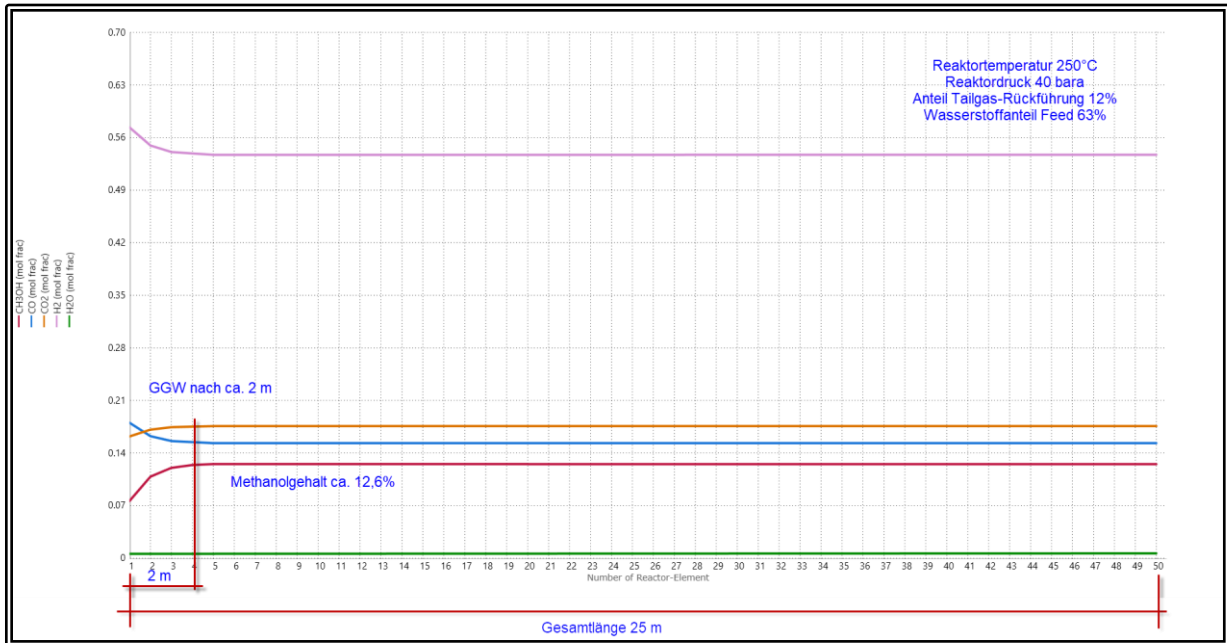


Abbildung 34: Gleichgewichtslage 250°C/ 40 bara (RBZ)

Aus den Abbildung 32, Abbildung 33 und Abbildung 34 ist ersichtlich, dass sich die Gleichgewichtslage mit steigender Temperatur eher erreicht wird (bei 250°C bereits nach 2 m im Vergleich zu 25 m bei 210°C). Allerdings sinkt mit steigender Temperatur auch der Methanolgehalt im chemischen Gleichgewicht (von 22% bei 210°C auf 12,6% bei 250°C; vgl. Graphik TA).

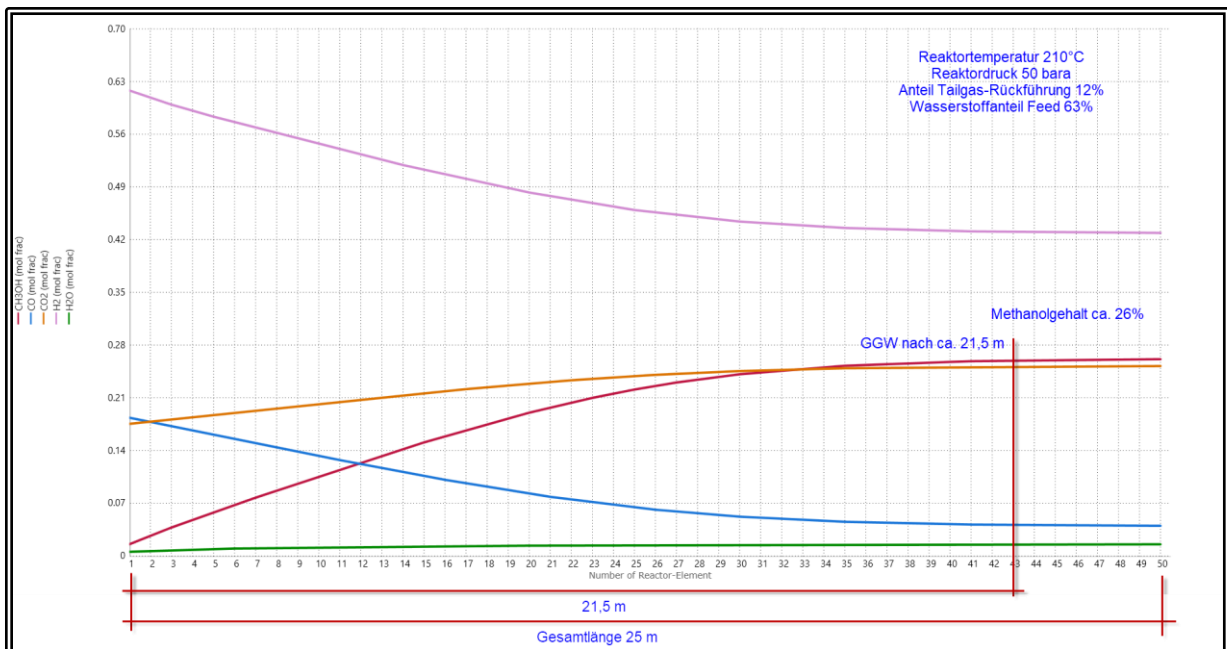


Abbildung 35: Gleichgewichtslage 210°C/ 50 bara (RBZ)

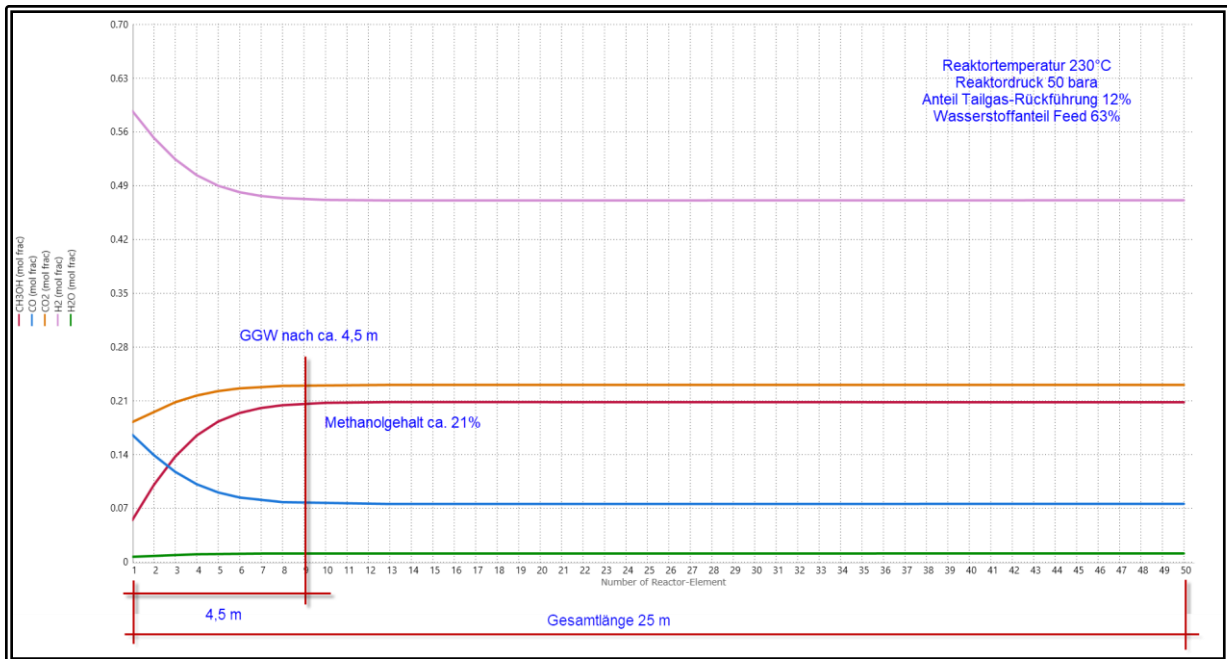


Abbildung 36: Gleichgewichtslage 230°C/ 50 bara (RBZ)

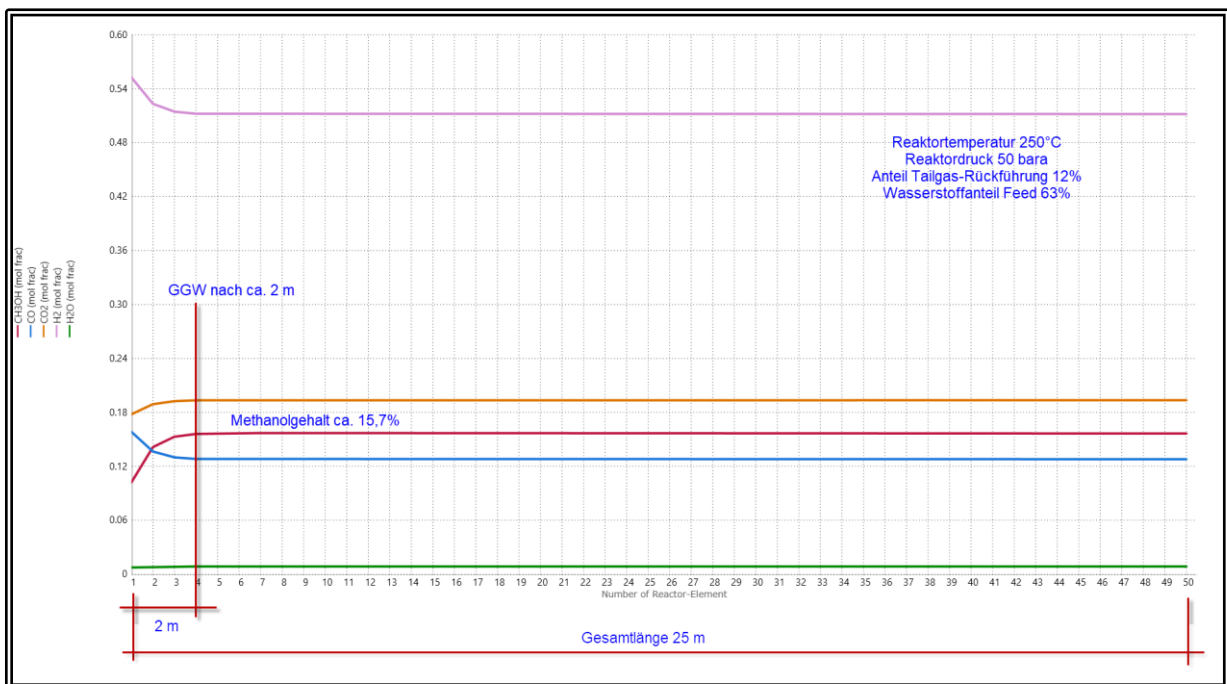


Abbildung 37: Gleichgewichtslage 250°C/ 50 bara (RBZ)

Ein höherer Druck führt zu höheren Methanolanteilen in der Gleichgewichtslage (3 -4 % von 40 bara auf 50 bara; vgl. auch Graphik DA). Die Gleichgewichtslage verringert sich mit steigendem Druck dagegen nur wenig im Vergleich zum Temperatureinfluss (vgl. Abbildung 32 - Abbildung 37).

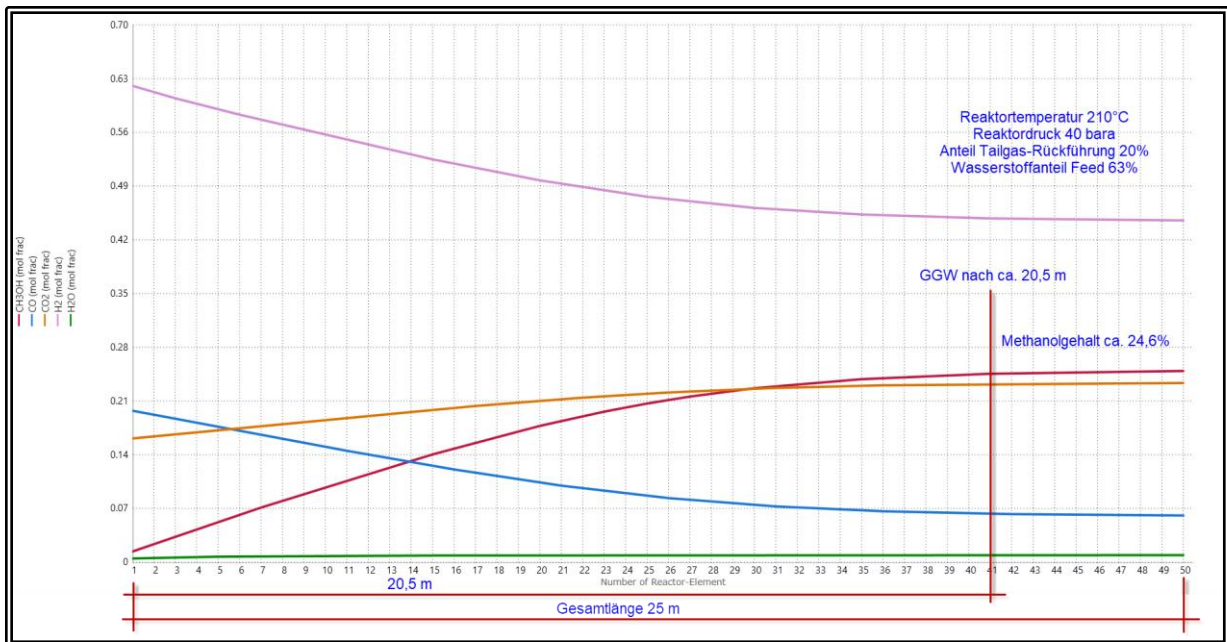


Abbildung 38: Tailgas-Rückführung 20% (RBZ)

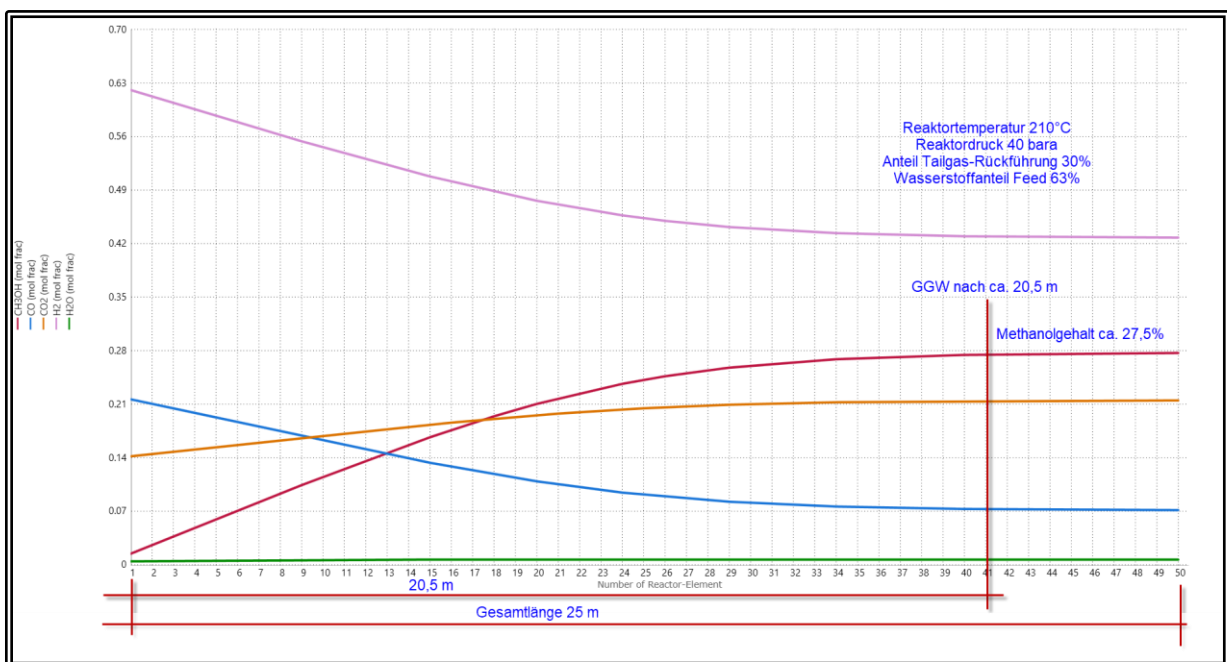


Abbildung 39: Tailgas-Rückführung 30% (RBZ)

Mit einer größeren Tailgas-Rückführung wird das Gleichgewicht etwas früher erreicht (nach 20,5 m statt 25 m bei einer Steigerung um 18%). Wesentlicher ist dabei aber die Steigerung des Methanolgehalts am Reaktoraustritt. Dieser kann bei um einen 18% höheren Tailgasanteil von ca. 22% auf ca. 27,5 % erhöht werden.

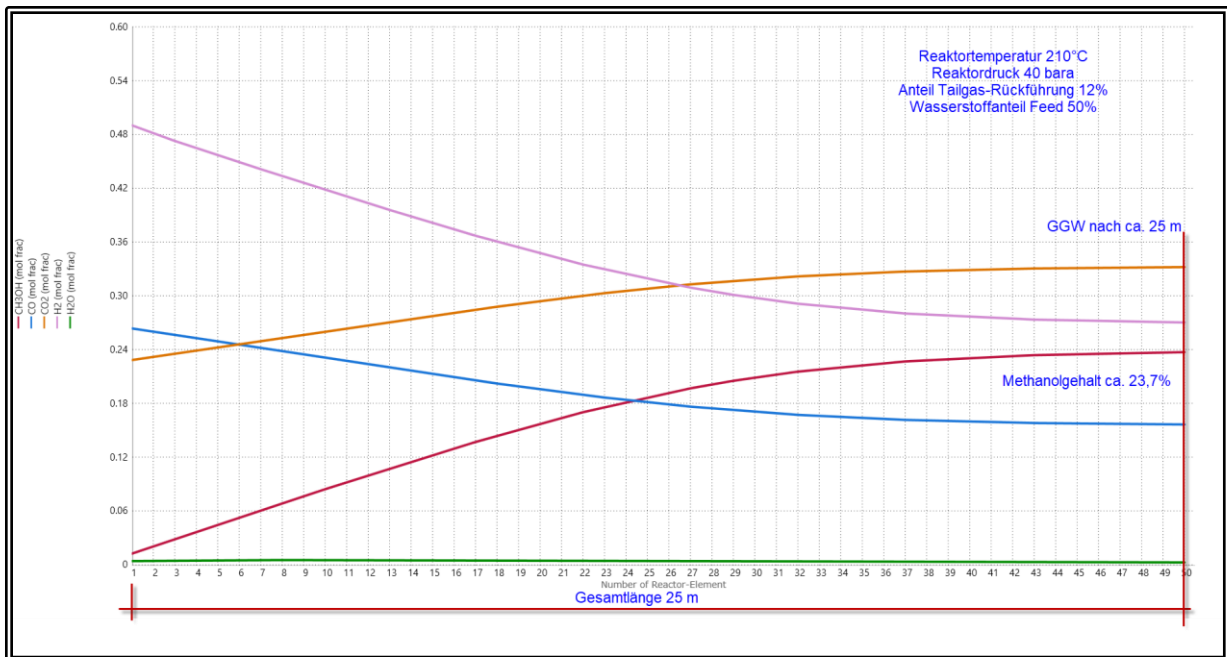


Abbildung 40: Wasserstoffanteil Feedgas 50% (RBZ)

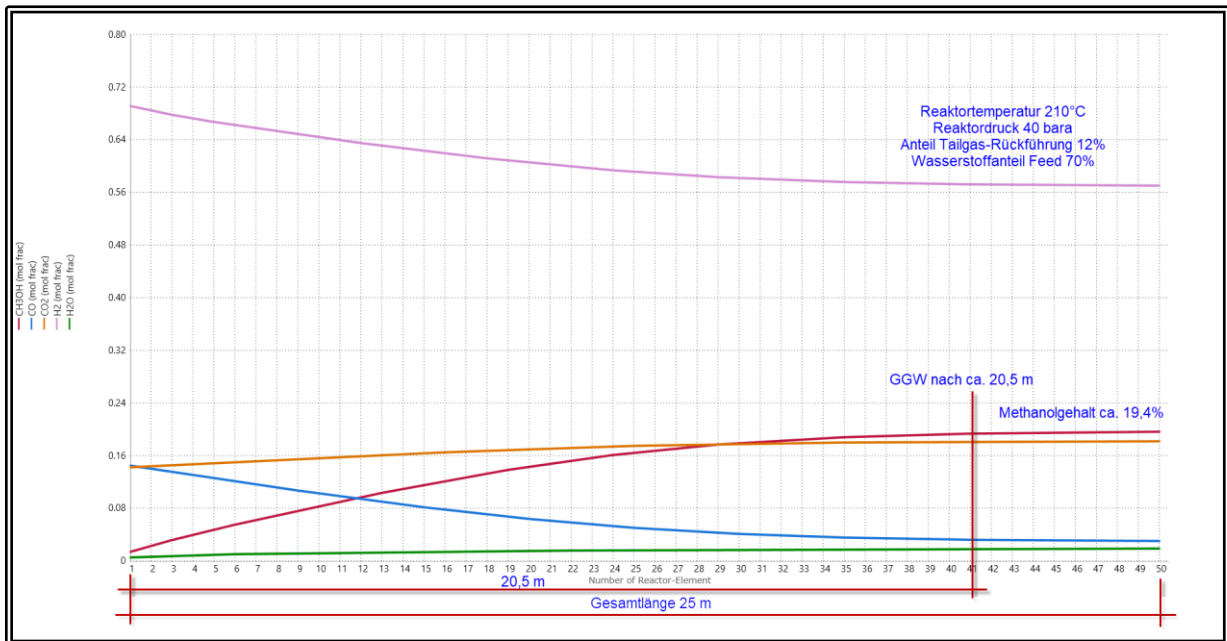


Abbildung 41: Wasserstoffanteil Feedgas 70% (RBZ)

Der Wasserstoffanteil im Feedgas am Reaktoreintritt hat wesentlichen Einfluss auf die Produktqualität (siehe auch Graphik HB). Die Auswirkung auf die Gleichgewichtslage ist eher gering. Bei höheren Wasserstoffanteilen wird das Gleichgewicht etwas eher erreicht. Allerdings verschlechtert sich die Produktqualität deutlich (von ca. 6% auf ca. 9% Wassergehalt im Produkt bei einer Steigerung des Wasserstoffanteils von 63% auf 70%).

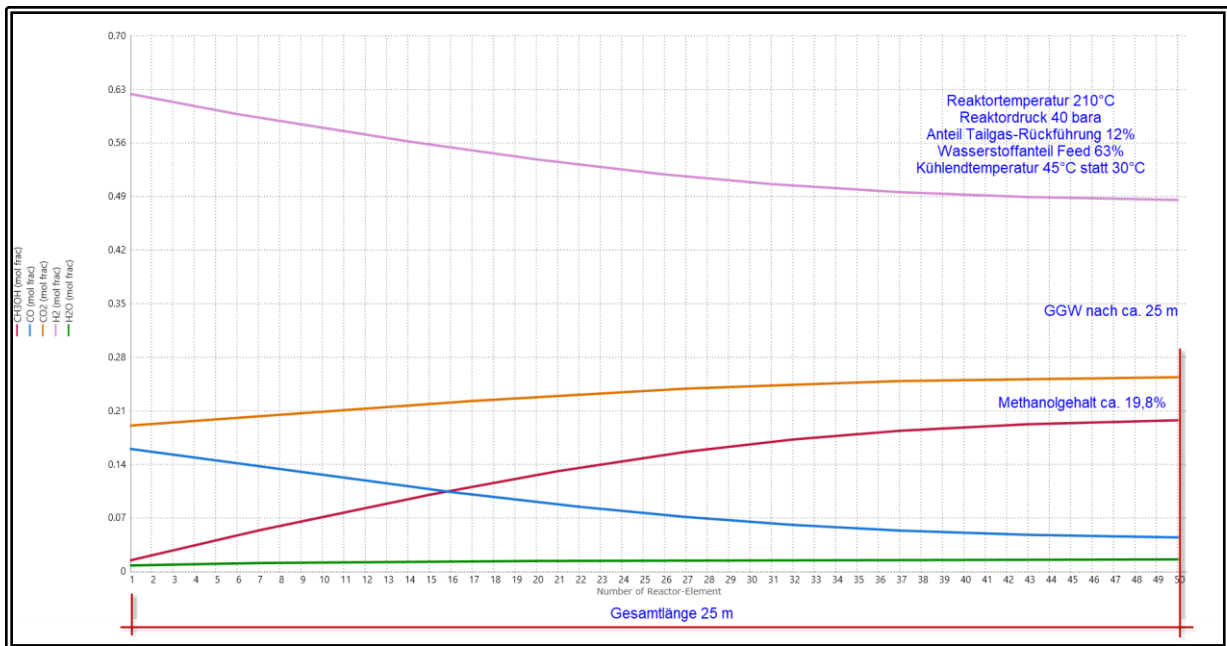


Abbildung 42: Kühlendtemperatur 45°C (RBZ)

Die Darstellungen zur Gleichgewichtslage legen nahe, dass sich Temperaturen $\geq 230^\circ\text{C}$ günstig auf die Investition des Reaktors aufgrund kurzer Baulängen auswirken. Der Druck hat einen verhältnismäßig geringen Einfluss auf die Gleichgewichtslage, jedoch kann der Methanolgehalt im Produktgas des Reaktor gesteigert werden. Hier werden voraussichtlich wirtschaftliche Aspekte die Wahl des Betriebsdrucks bestimmen (ggf. erhöhter apparativer Aufwand für die Verdichtung). Eine große Tailgas-Rückführung wirkt sich positiv auf den Methanolgehalt am Reaktorausritt und die Produktqualität (Wassergehalt) aus, erhöht allerdings die zu verdichtenden Massenströme. Der Wasserstoffanteil im Feedgas des Reaktors und die Kühlendtemperatur haben vorwiegend Einfluss auf die Produktqualität und beeinflusst die Gleichgewichtslage eher im geringeren Maß. Der Wirkungsgrad ist über den gesamten untersuchten Bereich stabil.

Reaktor-temperatur [°C]	Reaktor-druck [bara]	Tailgas-Rückführung [%]	Wasser-stoffanteil im Feedgas [%]	Kühlend-temperatur [°C]	Methanol-gehalt [%]	ca. Gleich-ge-wichts-lage [m]	Wasser-gehalt im Produkt [%]	Gesamt-prozess-wirkungsgrad [%]	Abbildung	Be-triebs-zustand
210	40	12	63	30	22	25	5,96	61,7	Abbildung 32	RBZ
230	40	12	63	30	17	6	5,6	61,5	Abbildung 33	
250	40	12	63	30	12,6	2	5,7	61,2	Abbildung 34	
210	50	12	63	30	26	21,5	5,93	61,4	Abbildung 35	
230	50	12	63	30	21	4,5	5,7	61,3	Abbildung 36	
250	50	12	63	30	15,7	2	5,8	61	Abbildung 37	
210	40	20	63	30	24,6	20,5	3,95	61,5	Abbildung 38	
210	40	30	63	30	27,5	20,5	2,7	61,3	Abbildung 39	
210	40	12	50	30	23,7	25	1,5	61,5	Abbildung 40	
210	40	12	70	30	19,4	20,5	9,23	61,8	Abbildung 41	
210	40	12	63	45	19,8	25	8,12	61,6	Abbildung 42	
230	40	25	63	30	20,1	4	3,1	61,1	Abbildung 43	VOBZ

Tabelle 25: Zusammenfassung der Ergebnisse Studie 7

Aus den Parameterstudien ergeben sich folgende Parameterbereiche in denen der Gesamtprozess aus technischer Sicht akzeptable Wirkungsgrade und Produktqualitäten erwarten lassen:

Beschreibung	Min. Wert	Max. Wert	Kommentare
Reaktortemperatur	230	250	Studie 1 und 6; kleine Reaktorlängen
Reaktordruck	40	50	Studie 2 und 6; ggf. wirtschaftliche Aspekte (apparativer Aufwand)
H2-Anteil am Reaktoreintritt	-	63	Studie 3; für Wassergehalt < 5% im Produkt
Tailgas-Rückführung	20	30	Studie 4; für Wassergehalt < 4% und guter Wirkungsgrad
Kühlendtemperatur	-	30	Studie 5; Temperatur so gering wie möglich zur Steigerung der Produktqualität

Tabelle 26: Optimale Prozessparameterbereiche

Im weiteren Projektverlauf werden die Prozessparameter in Bezug auf werkstofftechnische Einsatzgrenzen und wirtschaftliche Belange weiter eingegrenzt.

Für weitere Berechnungen wird ein vorläufig optimaler Betriebszustand (VOBZ) wie folgt definiert:

Parameter	APS-Bezeichnung	Wert	Einheit
Kinetikmodell		Bisotti et al. 2021	
Reaktortemperatur	Methanolreaktor.T2	230	°C
Reaktordruck	S13.P	40	bara
H2-Anteil am Reaktoreintritt	S13.z[H2]	63	%
Ableitung Reinigungsgas	Aufteilung_Reinigungsgas.OutRatio[S31]	25	%
Synthesegaskühler 3 Austrittstemperatur	Synthesegaskühler_3.To	30	°C
Reaktorlänge	Methanolreaktor.L	4000	mm

Tabelle 27: Vorläufig optimaler Betriebszustand (VOBZ)

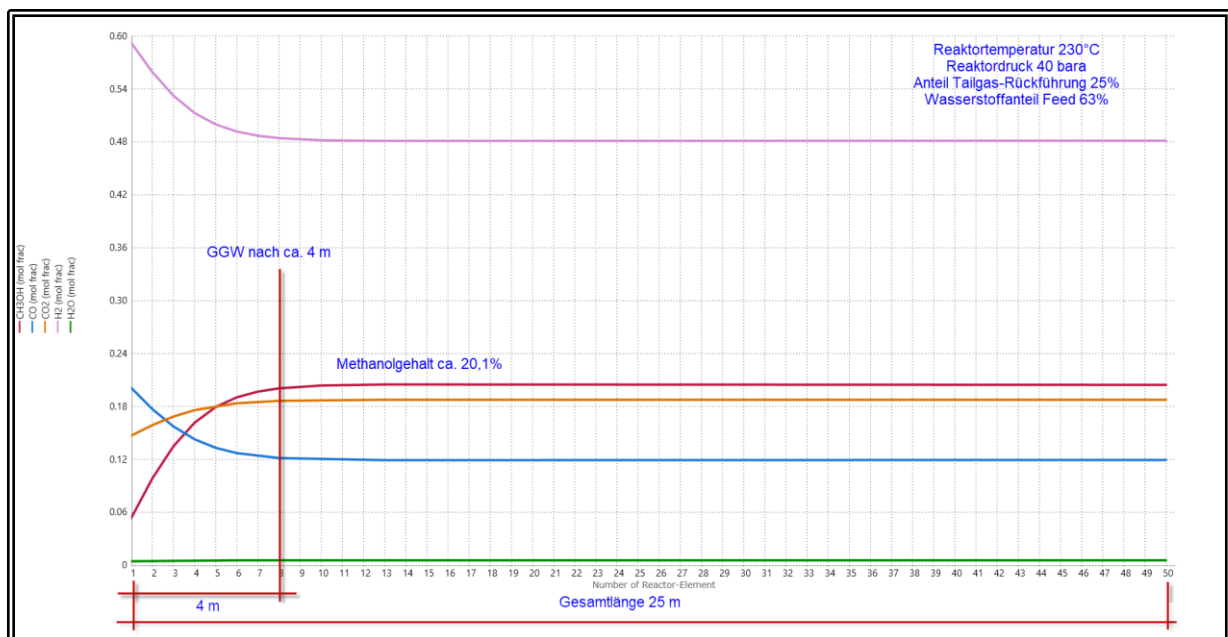


Abbildung 43: Gleichgewichtslage im vorläufig optimalen Betriebszustand (VOBZ)

Für den vorläufig optimalen Betriebszustand ergeben sich folgende prozessspezifische Kennwerte der Erzeugung und der Bedarfe:

Beschreibung	Wert	Einheit	Bemerkung
Wasserbedarf	1,378	kg _{H2O} /kg _{Produkt}	Produkt mit 3,1% Wasseranteil
CO ₂ -Bedarf	1,353	kg _{CO2} /kg _{Produkt}	Produkt mit 3,1% Wasseranteil
Wasserstoffbedarf	0,1234	kg _{H2} /kg _{Produkt}	Produkt mit 3,1% Wasseranteil
Wasserstoffbedarf	0,1283	kg _{H2} /kg _{Methanol}	Reines Methanol
Sauerstoffabscheidung	1,465	kg _{O2} /kg _{Produkt}	Produkt mit 3,1% Wasseranteil
Bedarf elektrischer Energie	8,705	kWh _{el} /kg _{Produkt}	Produkt mit 3,1% Wasseranteil
Überschuss Wärmeenergie	1,097	kWh _{therm} /kg _{Produkt}	Produkt mit 3,1% Wasseranteil
Wassergehalt im Produkt	3,1	%	
Gesamtprozesswirkungsgrad	61,1	%	

Tabelle 28: Prozessspezifische Kennwerte (VOBZ)

Im Vergleich zur in anderen Methanolherstellungsverfahren angewandten CO₂-Hydrierung (vgl. Reaktion (1) Abschnitt 2.1.1) ist bei der hier verwendeten CO-Hydrierung (vgl. Reaktion (3)) eine geringere Menge Wasserstoff notwendig. Grundsätzlich laufen in der CO-Hydrierung alle drei Reaktionen (1) – (3) ab. Bei einem idealen Reaktionsablauf ergibt sich aus der Summe der Reaktion (1) und (2) die Reaktion (3). Damit lassen sich aus der Stöchiometrie der Reaktionen (1) und (3) für beide Herstellungsverfahren die minimalen Wasserstoffbedarfe wie folgt ermitteln:

Molare Masse Wasserstoff H₂: 2,0158 kg/kmol

Molare Masse Methanol CH₃OH: 32,04 kg/kmol

Stöchiometrischer Wasserstoffbedarf für 1 mol CH₃OH: 3 mol H₂ (Reaktion (1))

$$Q_{H_2;(1)} = \frac{3 \cdot 2,0158}{32,04} \frac{kg_{H_2}}{kg_{CH_3OH}} = 0,1887 \frac{kg_{H_2}}{kg_{CH_3OH}}$$

Stöchiometrischer Wasserstoffbedarf für 1 mol CH₃OH: 2 mol H₂ (Reaktion (3))

$$Q_{H_2;(3)} = \frac{2 \cdot 2,0158}{32,04} \frac{kg_{H_2}}{kg_{CH_3OH}} = 0,1258 \frac{kg_{H_2}}{kg_{CH_3OH}}$$

Mit der CO-Hydrierung kann somit der Wasserstoffbedarf um 1/3 gesenkt werden. Für einen Vergleich von Herstellungsverfahren ist allerdings zu beachten, dass bei der CO-Hydrierung neben der Wasserstoffproduktion auch die Produktion von Kohlenstoffmonoxid notwendig ist.

In der Simulation wird der ideale Wert von $0,1258 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ nicht vollständig erreicht, da es im angenommenen Betriebspunkt zu einer geringen Wasserbildung kommt. Durch Optimierung des Betriebspunktes kann die Wasserproduktion im Reaktor allerdings weiter gesenkt werden. In der Simulation ist es sogar möglich den Reaktor ohne Wasserbildung zu betreiben.

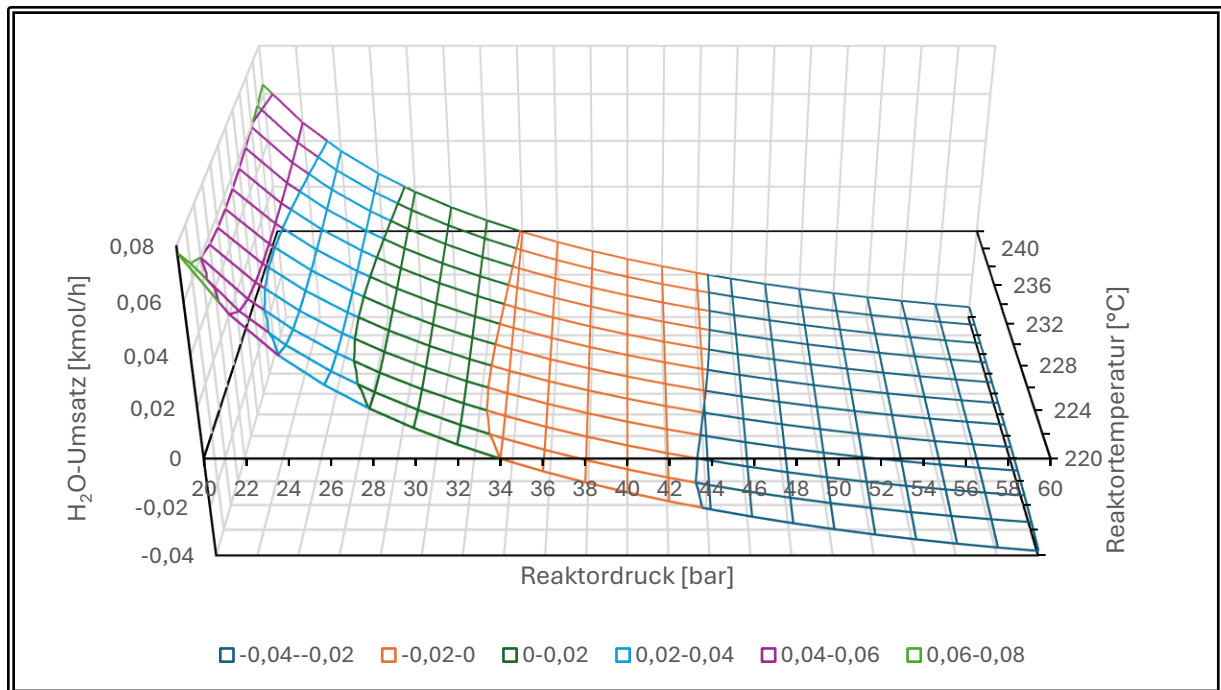


Abbildung 44: Absoluter netto H₂O-Umsatz pro Zeiteinheit als Funktion von Reaktordruck und -temperatur – Bettvolumen: 0,98 m³

Der Verlauf des Wasserumsatzes im Reaktor ist sowohl über die Reaktortemperatur als auch über den Reaktordruck flach, sodass ein Betrieb ohne signifikante Produktion von Wasser möglich sein sollte. Der optimale Betriebspunkt für die Bildung von Wasser liegt bei ca. 34 bara und 230°C. Die optimalen Betriebsbedingungen sind zudem von der Zusammensetzung des Reaktor-Feedstromes abhängig.

2.2.8 Sensitivitätsanalyse (AP1C)

Analog zum Vorgehen in Abschnitt 2.2.7 wurde ausgehend vom vorläufig optimalen Betriebszustand (vgl. Tabelle 27) eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Durch Variation der Parameter aus Tabelle 24 konnten, im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse, die wesentlichen Einflüsse auf die Produktqualität (Wassergehalt im Methanol) und den Gesamtwirkungsgrad identifiziert werden.

Die folgende Abbildung zeigt die lokale normierte Sensitivität der untersuchten Zielparameter am vorläufig optimalen Betriebspunkt (VOBZ). Hier ist dargestellt, wie sich der abhängige Parameter ändert, wenn der variierte Parameter um 1% angepasst wird. Z.B. steigt oder sinkt der Wassergehalt im Produkt um ca. 9%, wenn der Wasserstoffanteil am Reaktoreintritt um 1% verändert wird.

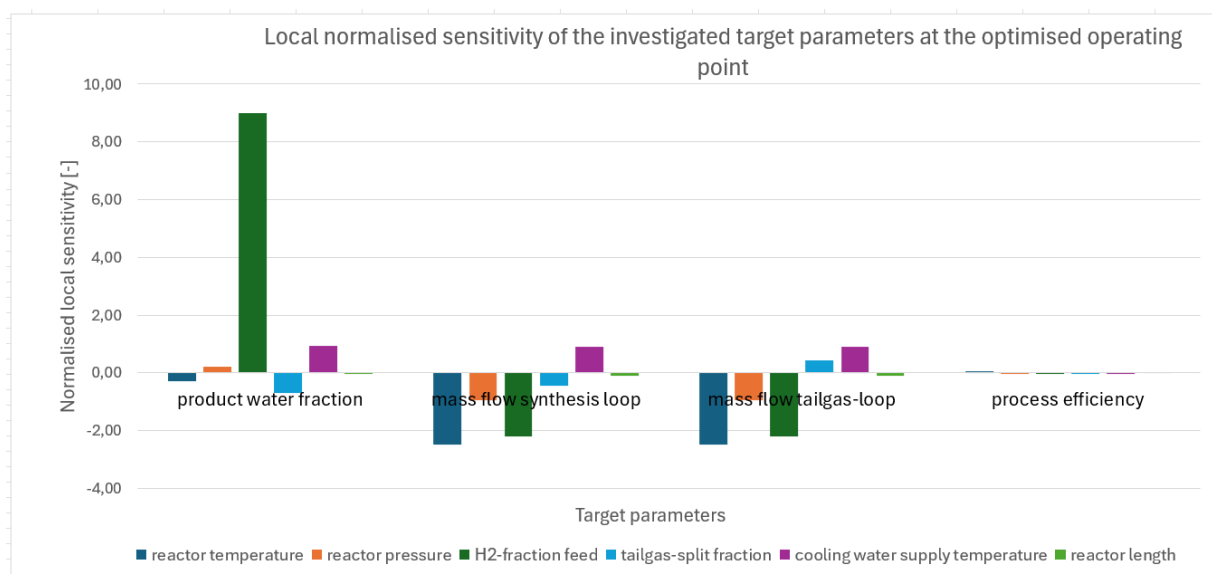


Abbildung 45: Lokale normierte Sensitivitäten im vorläufigen optimalen Betriebszustand (VOBZ)

Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Wasseranteils im Produkt bezüglich des Wasserstoffgehalts im Reaktor-Feedgas S16. Zudem hat die Kühlendtemperatur Einfluss auf den Wassergehalt (ca 1% mehr Wasser im Produkt bei 1% höherer Kühlendtemperatur). Der Einfluss der variierten Parameter auf den Wirkungsgrad ist dagegen im VOBZ gering.

2.2.9 Dynamisches Betriebsverhalten (AP1A/D)

Die Produktion von Strom aus erneuerbaren Energien, speziell aus Wind und Sonne, unterliegen starken witterungs-, tageszeitlich und jahreszeitlich bedingten Schwankungen. Abbildung 46 zeigt beispielsweise einen typischen Produktionsverlauf von Strom aus erneuerbaren Energien über einen Zeitraum von zwei Wochen in Deutschland (Bundesnetzagentur, SMARD.de, 2025).

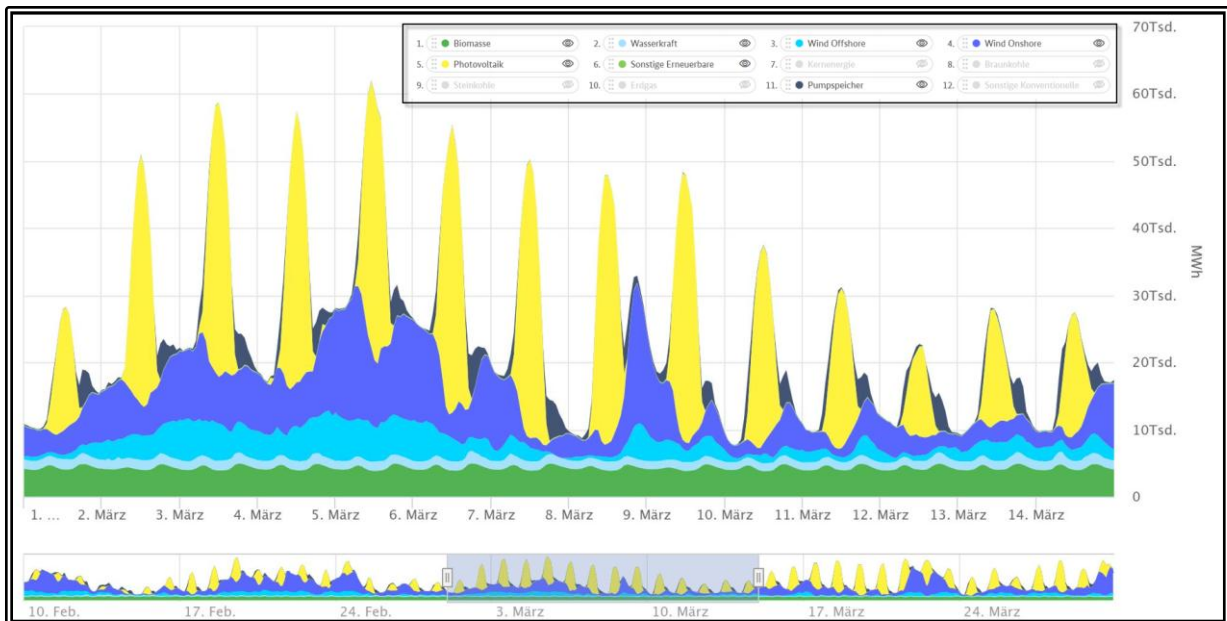


Abbildung 46: Stromproduktion aus erneuerbaren Energien 01.03. – 14.03.2025 Deutschland (Bundesnetzagentur, SMARD.de, 2025)

Produktionsanlagen für erneuerbare Energien sind dezentral angeordnet, d.h. diese Anlagen speisen lokal bzw. regional den erzeugten Strom in das dort vorhandene Verteilnetz zur überregionalen Umverteilung ein. Wird beispielsweise im Norden Deutschlands in Windkraftanlagen viel Strom produziert, der eigentlich in den südlichen Bundesländern wegen der dort vorhandenen großen industriellen Lasten benötigt wird, kann dies aufgrund von unzureichendem Netzausbau zu Netzengpässen führen (vgl. (Bundesnetzagentur, SMARD.de, 2025)). Gemäß (Bundesnetzagentur, Netzengpassmanagement in Q1/2025 "Uneinheitliche Entwicklung", 2025) sind derzeit Netzengpässe sowohl in Nord-Süd- als auch in Ost-West-Richtung zu beobachten. Diesen Netzengpässen wird einerseits durch Ausbau der Stromnetze als auch durch sogenanntes Netzengpassmanagement begegnet. Dieses Netzengpassmanagement besteht aus Redispatchmaßnahmen (Anpassung der Erzeugerleistung) und Countertrading (marktbezogene Redispatchmaßnahme). Beim Redispatch werden bei Überproduktion regionale Erzeugungsanlagen auch bei möglicher Produktion abgeregelt (z.B. Windanlagen), wenn der Strom nicht zum Verbraucher geleitet werden kann. Andererseits müssen gleichzeitig Anlagen hochgefahren werden, um den Strombedarf an anderer Stelle zu decken. Für diesen Ausgleich zur Sicherung der Netzstabilität und Versorgungssicherheit werden Zahlungen an Kraftwerksbetreiber geleistet (siehe Abbildung 47).

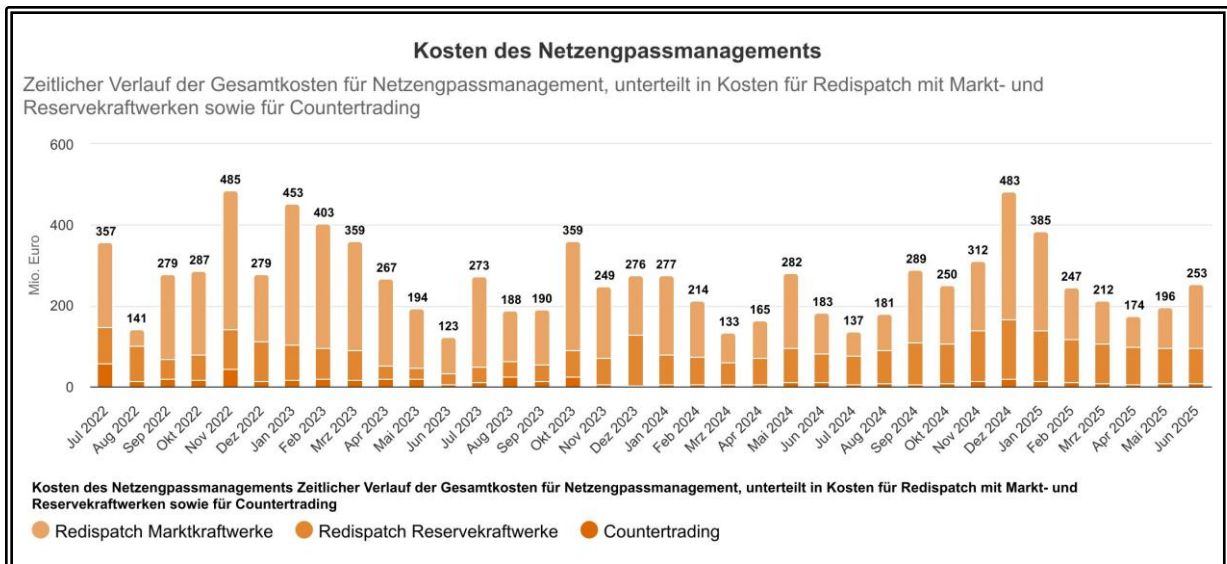


Abbildung 47: Kosten des Netzanpassungsmanagements (Bundesnetzagentur, SMARD.de, 2025)

Die Kosten für den finanziellen Ausgleich von Betreibern von EE-Anlagen zur Abregelung zeigt nachfolgende Abbildung. Diese belaufen sich hierfür monatlich auf mehrere Millionen Euro.

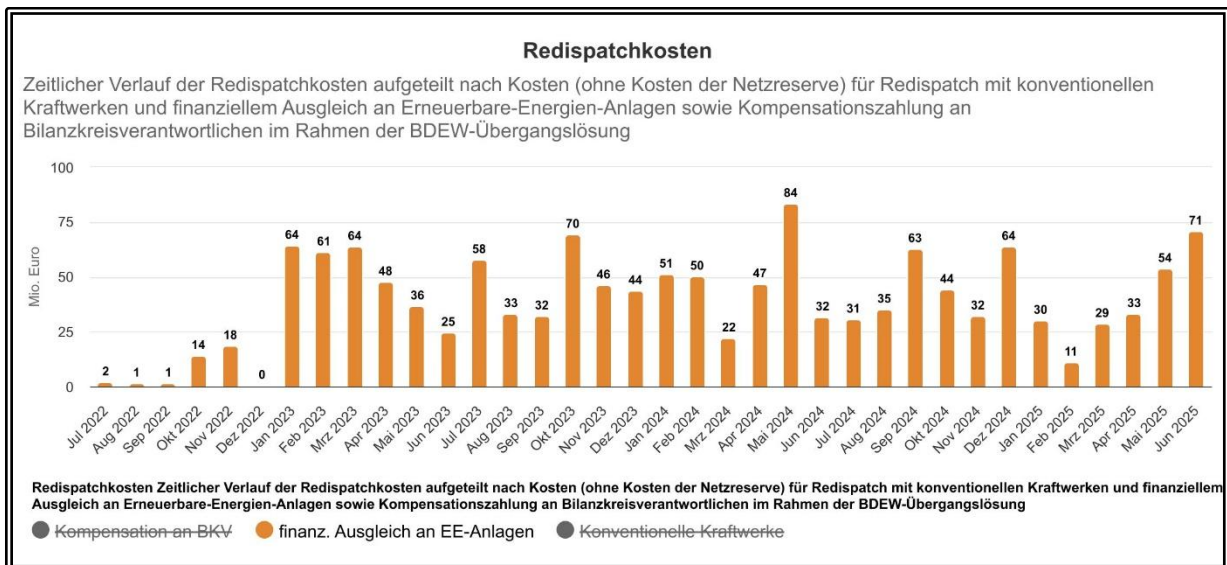


Abbildung 48: Redispatchkosten (finanzieller Ausgleich an EE-Anlagen) (Bundesnetzagentur, SMARD.de, 2025)

Einerseits wird durch den Ausbau der Stromnetze die Umverteilung von Strom aus erneuerbaren Energien verbessert werden. Andererseits werden durch den weiteren Zubau von EE-Anlagen zusätzliche Überkapazitäten in produktionsgünstigen Zeiträumen geschaffen. Dieser Sachverhalt ist dabei nicht nur auf Deutschland beschränkt.

Um nun Abregelung von Wind- und PV-Anlagen zu reduzieren (sowie die damit verbundenen Kosten) und die Einspeisung in die Verteilnetze zu verstetigen (Entlastung lokaler Netze), sind Speicher (z.B. Batterien) oder teillastfähige Verbraucher notwendig, die diametral zum Verbrauchsprofil bzw. abhängig vom Stromangebot betrieben werden können. Dazu kann die ResiConMe-Technologie einen Beitrag leisten.

Durch den dezentralen Ansatz können ResiConMe-Anlagen lokal und regional in Verteilnetzen eingebunden werden, in denen Abregelungen durch Netzengpässe oder Überlastungen von Netzen zu erwarten sind („Netzdienlichkeit“). Dies setzt allerdings die Einhaltung einiger weiterer Bedingungen, wie eine stetige CO₂-Quelle, ausreichend Wasser und das behördliche Einverständnis, voraus.

Um eine produktionsabhängige Abnahme von EE-Strom zu gewährleisten, sind die Teillastfähigkeit der Einzelkomponenten des Prozesses (z.B. Elektrolyse, Reaktor) als auch des Gesamtprozesses notwendig.

Gemäß [IKTS, Sunfire] kann die HT-Co-Elektrolyse in einem Leistungsbereich von 10 % bis 100% stufenlos betrieben werden. Der stetige Betrieb bis zu einer Mindestlast ist allerdings im gesamten angestrebten Betriebszeitraum aufrechtzuerhalten, da die In- und Außerbetriebnahme der Elektrolyse mehrere Stunden in Anspruch nimmt (vgl. Aufheizgeschwindigkeit 120°C/h; (elcogen, 2024)).

Aufgrund des modularen Aufbaus des Reaktors mit mehreren parallel geschalteten Modulen (für eine Anlage mit 80 kg_{Methanol}/h ca. 6 -7 Stück), kann der Teillastbetrieb mit Ab- bzw. Zuschalten von Modulen sichergestellt werden (stufenweise Regelung). Aufgrund notwendiger Auhezzeiten kann eine Warmhaltung der nicht in Betrieb befindlichen Reaktormodule notwendig oder sinnvoll sein.

Durch eine vergleichbare Regelbarkeit der beiden Hauptkomponenten (Elektrolyse und Reaktor) werden innerhalb des Gesamtprozesse keine großen Zwischenspeicher für Synthesegas notwendig sein. Allerdings werden zur Regelung des Prozesses vergleichsweise kleine technische Speicher benötigt, um insbesondere An- und Abfahrvorgänge sowie den Teillastbetrieb handhaben zu können.

In die Optimierung des Teillastverhaltens des Gesamtprozesses sollen nicht nur technische Aspekte sondern auch standortspezifische und wirtschaftliche Gesichtspunkte einfließen. Die Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen Betrieb werden näher in Abschnitt 2.4 behandelt. Im weiteren Projektverlauf sind individuelle Standortanalysen mit Jahresbetriebsrechnungen geplant, um eine maximale Netz- und Anlagendienlichkeit (im Sinne der Erzeugungsanlagen) zu erreichen. Mit diesen Analysen sollen auch technische Anforderungen hinsichtlich der Dimensionierung und der MSR-Technik der Anlage ermittelt werden.

2.3 Reaktorentwicklung (AP2A)

Im Unterschied zu bisher üblichen Festbettreaktorkonzepten mit Katalysatoren in Schüttungsform (z.B. Pellets, Kugeln o.ä.) soll in dem innovativen Reaktorkonzept ein Trägermaterial mit einer katalytischen Beschichtung (Washcoating) versehen werden. Zur Optimierung der Trägergeometrie sollen additive Fertigungsverfahren (3D-Druck) zur Anwendung kommen. Diese erlauben insbesondere hinsichtlich der Formgebung erheblich größere Freiheitsgrade im Vergleich zu Standardfertigungsverfahren.

Mit der Neuentwicklung des mikrostrukturierten Reaktors sollen insbesondere die Druckverluste (Reduzierung von Verdichterleistung) und die Kühlung (Vermeidung von Hotspots; verbesserter isothermer Betrieb) im Vergleich zu bestehenden Reaktorkonzepten optimiert werden.

Für die Konstruktion eines Reaktors mit den in Tabelle 30 angegebenen Betriebsdaten sind die gesetzlichen Vorschriften hinsichtlich des Entwurfs und der Inverkehrbringung von Druckbehältern zu beachten. Dabei sind insbesondere die Vorgaben der Druckgeräterichtlinie (DGRL, 2014) zu berücksichtigen. Um für den weiteren Projektverlauf den Aufwand für die Konstruktion und später notwendige Zertifizierung des Reaktors zu minimieren, wurde bereits im Vorfeld Kontakt zu einer spezialisierten Zertifizierungsstelle (TÜV Süd) aufgenommen. Ein wesentliches Ziel dieser Vorgehensweise war die Ermittlung des Stands der Normung sowie der Möglichkeiten der Zertifizierung des Reaktors nach DGRL (DGRL, 2014).

Grundsätzlich können additiv gefertigte Druckbehälter entsprechend der einschlägigen Norm EN13445 konstruiert, gefertigt und geprüft werden. Allerdings sind aufgrund des besonderen Fertigungsverfahrens zusätzliche Konstruktionsregeln zu beachten. Diese Regeln sind im Wesentlichen in DIN EN 13445-14:2025-01 (DIN-EN-13445-14, 2025) zusammengefasst. Diese Norm liegt allerdings erst seit dem 29.11.2024 vor und enthält hinsichtlich der Anwendbarkeit wesentliche Einschränkungen (z.B. Begrenzung auf maximal 500 Druckzyklen). Andere Normen aus dem Behälterbau (z.B. AD2000-Merkblätter) greifen das Thema der additiven Fertigung bisher noch nicht auf. Nach Aussage der Spezialisten des TÜV Süd stellt zudem die zerstörungsfreie Prüfung komplexer Strukturen noch eine Herausforderung dar (z.B. Ultraschallprüfungen).

Im Hinblick auf die geplanten Projektlaufzeit, die eingeschränkte Anwendbarkeit der Regelwerke, die geringen Erfahrungswerte bei der zerstörungsfreien Prüfung komplexer Strukturen sowie der Fertigung und dem Betrieb additiv gefertigter Druckbehälter wurde daher ein Reaktorkonzept entwickelt, das eine Trennung der Trägerkonstruktion des Katalysators und der drucktragenden Bauteile vorsieht. Der Druckbehälter, der nach DGRL zu zertifizieren ist, wurde dabei als Schweißkonstruktion mit Standardbauteilen des Behälterbaus (Bleche, Rohre, Flansche usw.) nach den AD2000-Merkblättern (AD-2000, 2021) entworfen. Die Bemessung der äußeren Hülle erfolgte dabei mit den maximalen Auslegungsdaten der Heißeite (vgl. Tabelle 30)

Der Katalysatorträger soll dagegen additiv hergestellt werden. Dieses Bauteil wird in den Druckbehälter eingeschoben.

Durch die nicht stoffschlüssige Verbindung der Bauteile ist für das Einbauteil (3D-Druck) keine Zertifizierung nach DGRL erforderlich, da selbst bei inneren Leckagen (defekte Dichtungen oder Reaktionsrohre) die Standsicherheit des Druckbehälters gewährleistet ist.

Das Einbauteil wird in Form von zwei parallel liegenden Rohrplatten gedruckt, die mit Filamenten miteinander verbunden werden, die innen mit Katalysator beschichtet sind und mit Synthesegas durchströmt werden. Zwischen den Filamenten befinden sich Kühlspalten, in denen das Kühlmedium fließt. Die Abdichtung zwischen den Gasräumen G1 und G2 zu den Kühlspalten erfolgt über Kolbendichtungen. Diese werden zur Fixierung in Nuten der Rohrplatten eingelegt.

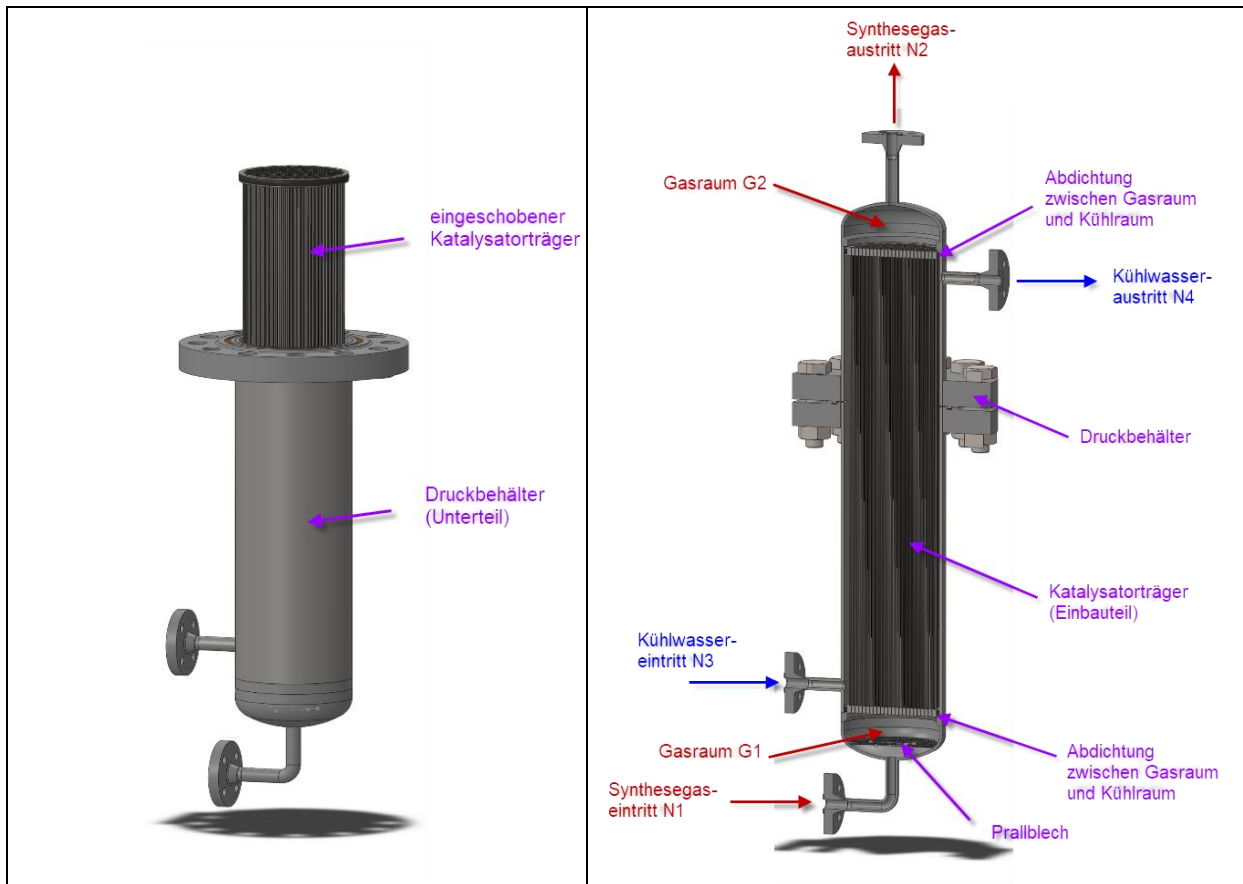


Abbildung 49: Aufbau des Reaktors (drucktragende Hülle; Katalysatorträger als Einbauteil; (Neumüller, 2025))

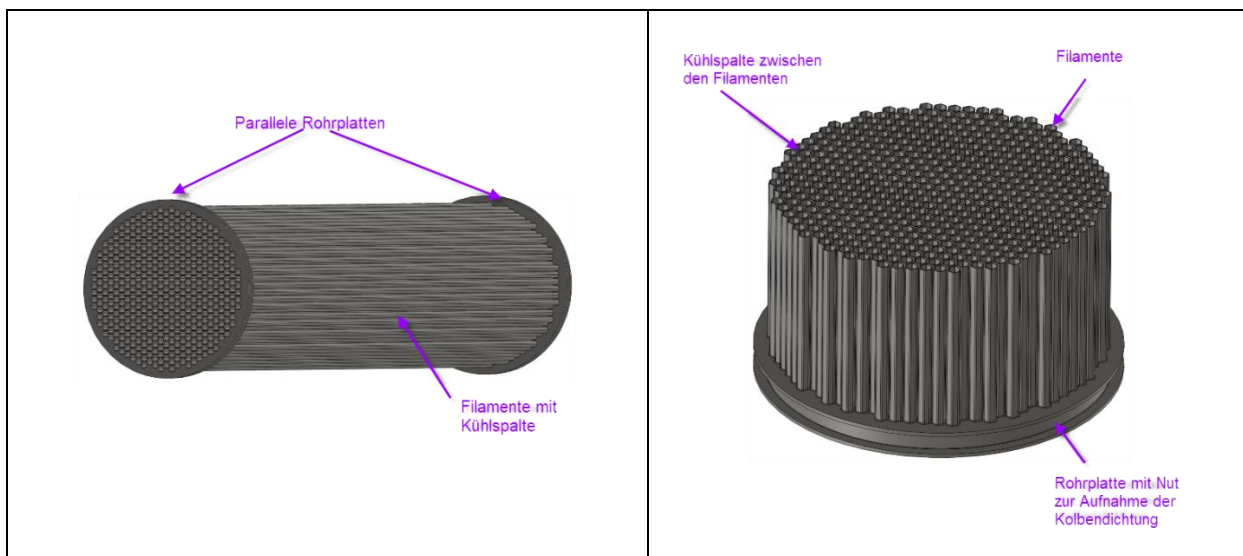


Abbildung 50: Detail Einbauteil (Katalysatorträger; (Neumüller, 2025))

Mit dieser Geometrie werden sowohl die Fertigbarkeit im 3D-Druck und die Beschichtbarkeit mit Katalysator sichergestellt als auch Potentiale für die Optimierung der Strömungsquerschnitte offengehalten. Zudem bietet die Konstruktion eine technisch einfach umzusetzende Trennung der Gas- und Kühlräume (Rohrplatten mit Kolbendichtungen).

Der Reaktor wurde im Juli 2025 zum Patent angemeldet (Patentnr. 10 2025 127 400.2. 11.7.2025, 2025).

Nach Tabelle 30 liegt im Normalbetrieb der Druck der Reaktionsseite (Heißseite) über dem Druck der Kaltseite. Das bedeutet im Falle einer inneren Leckage die Strömung von Synthesegas aus dem Gasraum in den Kühlraum. Durch die Verwendung des Kühlmediums als Edukt (Stoffintegration) verbleibt der Leckagestrom im Prozess und wird mit dem Kühlmedium zur Aufbereitung in die SOEC geführt. Innere Leckagen haben damit keine unmittelbaren Auswirkungen auf die Produktqualität. Allerdings nimmt die Ausnutzung der verfügbaren Reaktionsfläche ab. Eine Leckageüberwachung kann mit Druckmessungen im Kühlsystem erfolgen.

Zur Ermittlung der günstigsten Filamentgeometrie wurden verschiedene Querschnittsformen unter folgenden Gesichtspunkten untersucht:

- a) Optimale Nutzung des Reaktorvolumens (Katalysatorfläche zu Reaktorvolumen)
- b) Minimierung des Werkstoffeinsatzes („zu druckendes Volumen“)
- c) Fertigbarkeit (3D-Druck und Beschichtung)
- d) Mechanische Eigenschaften (Standicherheit gegen inneren Überdruck)

Für die Optimierungen kamen Dreiecke, Quadrate und Sechsecke in Betracht, da diese eine dichte Packung im Gesamtquerschnitt erlauben.

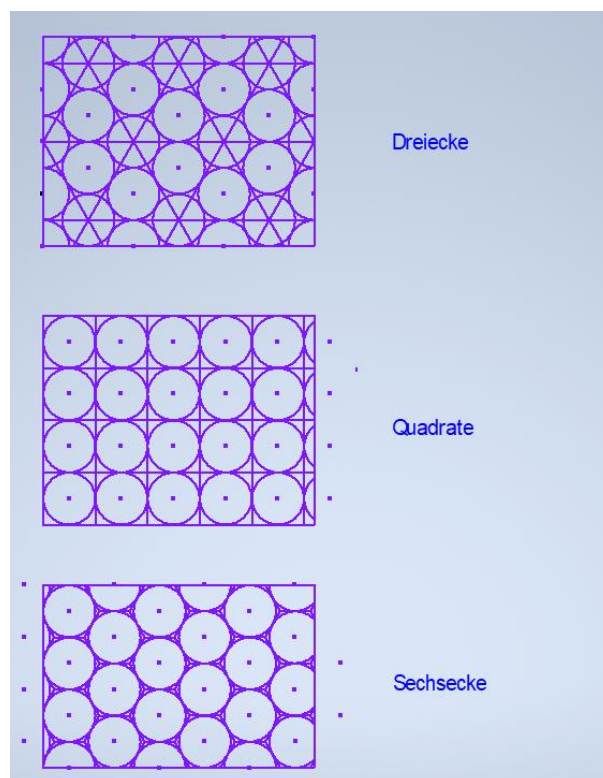


Abbildung 51: Filamentgeometrien

Zwischen den oben genannten Optimierungskriterien bestehen Zielkonflikte. Beispielsweise wären dreieckige Filamente hinsichtlich des Werkstoffeinsatzes günstiger, haben aber Nachteile bei mechanischer Belastung gegenüber den beiden anderen Geometrien (größere Seitenlängen entspricht größerer Biegespannung aus Innendruck). Ein Kompromiss stellt die Geometrie des Sechsecks dar.

2.3.1 Herstellungs- und Druckverfahren (AP2B)

Zur Sicherstellung der Auswahl geeigneter Werkstoffe zur Konstruktion und Fertigung des Reaktoreinbauteils wurde im Vorfeld Kontakt zu folgenden Fertignern bzw. Experten zu diesem Thema aufgenommen:

Additive Fertigung: Rosswag GmbH
August-Roßwag-Str. 1
D-76327 Pfinztal (Karlsruhe)
Deutschland
<https://www.rosswag-engineering.de>

AMCM GmbH
Petersbrunner Str. 1b
D-82319 Starnberg
Deutschland
<https://amcm.com>

Beschichtung: C2CAT B.V
Siersmid 2
2461 LW Ter Aar
The Netherlands
<https://c2cat.eu>

Die für die Konstruktionen eingesetzten Werkstoffe müssen grundsätzlich sowohl für die angegebenen Druck- und Temperaturbereiche geeignet als auch ausreichend beständig gegen die eingesetzten Medien sein. Der Werkstoff des Katalysatorträgers muss zudem die additive Fertigung und Beschichtung mit Katalysator ermöglichen.

Damit kommen folgende Werkstoffe in Betracht:

- a) X4CrNi18-10 (1.4301; AISI304; V2A)
- b) X2CrNiMo17-12-2 (1.4404; AISI316L; V4A)
- c) Nickellegierungen (z.B. Inconel, 2.4668)

Die Werkstoffe a) – c) sind bei erhöhten Betriebstemperaturen einsetzbar (vgl. z.B. Mindestanforderungen nach EN10216, EN10302). Ab Betriebstemperaturen > 500°C beginnt bei diesen Werkstoffen der Zeitstandbereich (zeitabhängige Festigkeitskennwerte; 1.4301 und 1.4401 sind nicht für den Einsatz im Zeitstandbereich bestimmt). Mit den angestrebten Betriebstemperaturen von ca. 230°C erfolgt der Betrieb ausschließlich im zeitunabhängigen Bereich. Daher sind die Werkstoffe hinsichtlich der geplanten Temperaturbelastung nutzbar.

Aufgrund des hohen Wasserstoffanteils im Synthesegas von ca. 63% wird die Werkstoffauswahl im Hinblick auf Wasserstoffversprödung eingeschränkt. Laut API 941 (API, 2004) sind die beiden Werkstoffe (a) und b)) in dem relevanten Druck- und Temperaturbereich ausreichend wasserstoffbeständig. Für den Werkstoff c) wird die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung noch geprüft.

Die Werkstoffe a) und b) sind übliche Werkstoffe im Behälter- und Apparatebau (vgl. Konstruktion des Druckbehälters) sowie für die additive Fertigung verfügbar, wobei der Werkstoff b) hier häufiger eingesetzt wird. Nach Aussage der Firmen AMCM bzw. Rosswag sind beide Werkstoffe (a) und b)) bis zu einer minimalen Wanddicke von 0,5 mm druckbar und bei dieser Wanddicke dicht gegen inneren Überdruck.

2.3.2 Katalysatorauswahl und -verarbeitung (AP2C)

Die Beschichtung der Filamente soll mit dem Wash-Coating-Verfahren erfolgen. Im Rahmen dieses Verfahrens werden metallische Strukturen oder Monolithen in geeignete Katalysatorschlämme eingetaucht, für eine festgelegte Zeit in der Partikeldispersion gehalten und anschließend herausgezogen. Nach dem Herausziehen des metallischen Trägers (Filamentstruktur) erfolgt die Entwässerung und Entfernung überschüssiger Schlämme. Um eine dünne und stabile Oxidschicht auf der Metalloberfläche zu bilden, werden die Strukturen getrocknet und anschließend bei geeigneten Temperaturen kalziniert.

Bei diesem Verfahren ist hinsichtlich der Konstruktion, der Fertigung und dem Betrieb des mikrostrukturierten Reaktors auf die Auswahl geeigneter Katalysatoren sowie die Fertigungs-, Betriebs-, Aufbereitungs- und Recyclingbedingungen zu achten. Diese Gesichtspunkte werden nachfolgend im Detail analysiert.

2.3.2.1 Katalysatorauswahl

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden viele verschiedene Elemente als mögliche Katalysatoren für die Methanolsynthese untersucht (Sheldon, 2017). In Anlehnung an die Ammoniakproduktion kamen zunächst Eisen (Fe)- und Nickel (Ni)-Werkstoffe zum Einsatz, die sich jedoch als ungeeignet erwiesen. Eisen, das den Fischer-Tropsch-(FT)-Prozess katalysiert, gilt heute als Katalysatorgift. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, die durch eisenhaltige Rohrleitungen katalysiert werden, bestanden frühe Anlagen aus Nichteisenmetallen oder wurden ausgekleidet (Sheldon, 2017).

Die erste industrielle Methanolproduktionsanlage wurde 1923 von BASF in Leuna in Betrieb genommen. Sie verwendete einen Zink-Chromit-($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)-Katalysator. Die Betriebsbedingungen waren anspruchsvoll: 300 bar, 300 bis 400 °C. Da die Methanolsynthese eine molzahlverringende Reaktion ist, führt hoher Druck zu einem hohen Gleichgewichtsumsatz. Aufgrund der begrenzten Aktivität des Katalysators waren jedoch hohe Temperaturen erforderlich, um das chemische Gleichgewicht schnell genug zu erreichen. Noch höhere Temperaturen wirken sich wiederum negativ auf die Selektivität und den Gleichgewichtsumsatz aus (Sheldon, 2017). Das Synthesegas vieler früher Methanolanlagen wurde durch Vergasung von Kohle oder Holz erzeugt ((SYNSPIRE®, 2025), (Olah, Goeppert, & Prakash, 2009)).

Die Betriebsbedingungen des FT-Prozesses sind mit denen der Methanolsynthese vergleichbar. Der FT-Prozess ist noch stärker exotherm und nicht gleichgewichtslimitiert. Im Gegensatz zur Methanolsynthese besteht hier die Gefahr eines thermischen Durchgehens (Sheldon, 2017). Das Projektconsortium erwartet daher, dass der mikrostrukturierte ResiConMe-Reaktor, der eine effiziente Wärmeabfuhr ermöglicht, auch für FT-Prozesse Vorteile bietet.

Neben der weiteren Erforschung älterer Katalysatorsysteme auf Basis von Eisen- und Platinverbindungen wurden in jüngerer Zeit Ruthenium-(Ru)-basierte sowie metallorganische Gerüst-(MOF)-Katalysatoren entwickelt (Bisotti F. F., 2021). Trotz dieser Fortschritte bleiben Kupfer/Zinkoxid/Aluminiumoxid-(Cu/ZnO/Al₂O₃, kurz CZA)-Katalysatoren das am gründlichsten untersuchte und industriell am weitesten verbreitete System (Bisotti F. F., 2021). Ihre Dominanz beruht auf den, im Vergleich zu Edelmetall-Katalysatoren, geringen Kosten sowie auf der großen Zahl verfügbarer kinetischer Modelle, die zur Prozessoptimierung und Skalierung genutzt werden können.

2.3.2.2 Evolution der CZA-Katalysatoren

Frühe Untersuchungen zur Methanolsynthese identifizierten Kupfer als vielversprechenden Katalysator (Sheldon, 2017). Paul Sabatier und Jean-Baptiste Senderens berichten im Jahr 1905, dass Kupfer die Zersetzung von Methanol und in geringerem Maße auch dessen Bildung effizient katalysiert (Sabatier & Senderens, 1905). 1947 meldete Eugeniusz Blasiak ein Patent auf einen frühen CZA-Katalysator an, der durch Ko-Fällung hergestellt wurde (Sheldon, 2017).

Die Ko-Fällung ist bis heute das Standardverfahren zur Herstellung von CZA-Katalysatoren. Dabei werden Kupfer-, Zink- und Aluminiumverbindungen gleichzeitig gefällt, üblicherweise aus Nitratlösungen unter Verwendung von Carbonaten oder Hydroxiden als Fällungsmittel (Fichtl & u.a., 2015). Das entstehende gemischte Hydroxycarbonat-Präkursor ((Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂) sorgt für eine homogene Verteilung der Metalle auf der Nanoskala (Behrens & u.a., 2011). Nach dem Trocknen und Kalzinieren zersetzt sich dieser Präkursor zu einer feinverteilten Mischung aus CuO, ZnO und Al₂O₃. Nach der Reduktion entsteht metallisches Kupfer in engem Kontakt mit ZnO, wodurch die katalytisch aktive Phase gebildet wird. Al₂O₃ wirkt als struktureller Promotor und Stabilisator, der die langfristige Dispersion und Stabilität der Cu-ZnO-Aktivphase gewährleistet. Durch die Oberflächenchemie des Al₂O₃ (z. B. Basizität) werden zudem elektronische und geometrische Eigenschaften der Cu-/ZnO-Grenzflächen beeinflusst, die die katalytische Leistung erhöhen.

Im Gegensatz zu älteren Zinkchromit-Katalysatoren sind CZA-Katalysatoren empfindlich gegenüber Schwefelverbindungen. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde Erdgas zum dominierenden Rohstoff für die Synthesegasherstellung (Olah, Goepfert, & Prakash, 2009). Auch die bei der Dampfreformierung von Erdgas eingesetzten Ni-basierten Katalysatoren reagieren empfindlich auf Schwefelverbindungen. Bis zur Entwicklung alkalisch dotierter Reformierungskatalysatoren, die robuster gegenüber Kohlenstoffablagerungen sind, sowie Hydroentschwefelungskatalysatoren für die Gasreinigung mussten Reformierer bei nahezu atmosphärischem Druck betrieben werden, um die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen über bereits teilvergifteten Katalysatoren und die daraus resultierende Kohlenstoffbildung zu vermeiden. Mit der Entwicklung dieser Katalysatoren entfiel die Notwendigkeit, Synthesegas für die nachgeschaltete Hochdruck-Methanolsynthese aufwendig zu verdichten. Stattdessen konnte das Erdgas bereits vor der Reformierung verdichtet werden (Sheldon, 2017). Das Projektkonsortium sieht hier eine konzeptionelle Parallele zum ResiConMe-Prozess: Eine Erhöhung des Betriebsdrucks im Festoxid-Elektrolyseur (SOE) könnte eine vorgelagerte Verdichtung von flüssigem CO₂ und Wasser ermöglichen.

Hydroentschwefelungskatalysatoren (z. B. Co-Mo/Al₂O₃, betrieben in sulfidierter Form) wandeln organische Schwefelverbindungen in Erdgas mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur in H₂S um. Das entstehende H₂S wird anschließend mit ZnO-Guard-Betten entfernt (Twigg & Spencer, 2001). Die Kohlenstoffquelle im ResiConMe-Prozess ist Biogas. Die häufigste Schwefelverbindung in Biogas ist H₂S. Daneben treten geringe Mengen organischer Schwefelverbindungen wie Mercaptane, Sulfide und Carbonylsulfide auf. H₂S und typische organische Schwefelverbindungen lassen sich durch reversible physikalische und chemische Adsorption an Aktivkohle unter Umgebungsbedingungen entfernen. Analog zur Synthesegasherstellung aus Erdgas ist diese Reinigung auch für den ResiConMe-Prozess von Bedeutung, um eine Deaktivierung des Ni-basierten Katalysators in den SOE-Kathoden und des CZA-Katalysators im Methanolreaktor zu vermeiden.

In den 1960er-Jahren entwickelte Imperial Chemical Industries (ICI) ein Verfahren auf Basis eines Cu/Zn/Cr-Katalysators, das unter deutlich mildereren Bedingungen betrieben werden kann (30–120 bar, 200–300 °C). Die Absenkung der Betriebstemperatur reduziert die Bildung von Nebenprodukten (Sheldon, 2017). Durch die Kombination der Niederdruck-Methanolsynthese mit einem Hochdruck-Dampfreformer entstand der sogenannte „Low Pressure Methanol“ (LPM)-Prozess, der bis heute den industriellen Standard darstellt (Sheldon, 2017). Bisotti et al. (Bisotti F. F., 2021) berichten, dass mit dem Verzicht auf Chrom im Katalysator die katalytische Aktivität erhöht und Methanolsynthese unter mildereren Bedingungen ermöglicht wird. 1965 patentierte ICI einen chromfreien CZA-Katalysator, der später die Grundlage für die Katalco-51-Serie von Johnson Matthey bildete. Ein Katalysatorsystem, das auch in Arbeit von Graaf et al. (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988) verwendet wurde (zitiert in (Bisotti F. F., 2021)) (Sheldon, 2017).

Die erste ICI-LPM-Anlage wurde 1966 in Großbritannien in Betrieb genommen. Sie nutzt einen Quench-Reaktor mit einem Katalysatorvolumen von 71 m³, der bei nur 50 bar arbeitet (Sheldon, 2017). Der geringere Druck führt zu höheren Volumenströmen, wodurch preisgünstigere Radialkompressoren auch in kleineren Anlagen eingesetzt werden können (Sheldon, 2017). Nach Einschätzung des ResiConMe-Konsortiums könnte dieses Prinzip auch auf das eigene Niederdruckkonzept übertragbar sein.

Ab den 1970er-Jahren beschleunigte sich die Katalysatorentwicklung durch automatisierte Testmethoden. Die grundlegende Zusammensetzung (Cu mit Zn- und Al- oder Cr-Oxiden) blieb jedoch weitgehend unverändert. In den 1990er-Jahren erfolgte ein wesentlicher Fortschritt durch die Einführung eines aktiveren Vierkomponenten-Katalysators, bei dem Magnesium (Mg) in das CZA-System integriert wurde (Sheldon, 2017). Moderne kommerzielle CZA-Katalysatoren weisen typischerweise ein Molverhältnis von 60/30/10 (Cu/ZnO/Al₂O₃) und 1–3 Gew.-% MgO auf (Previtali & u.a., 2020). Fichtl et al. (Fichtl & u.a., 2015) beschreiben die Mikrostruktur eines Katalysators mit vergleichbarer Zusammensetzung (58/26/16) als „mainly characterized by an open microstructure in which copper particles are partially covered with ZnO_x and kept apart by ZnO spacers“. Zudem beobachteten sie Al₂O₃-reiche Bereiche aus γ-Al₂O₃ und ex-hydrataltähnlichen Vorstufen. Die Massenanteile in CZA-Katalysatoren variieren je nach Hersteller: Kupfer liegt typischerweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, ZnO zwischen 15 und 50 Gew.-% sowie Al₂O₃ zwischen 4 und 30 Gew.-% (Spath & Dayton, 2003).

2.3.2.3 Katalysatorlebensdauer

Die Deaktivierung des Katalysators im Laufe der Zeit stellt eine zentrale Herausforderung für eine langfristig stabile Methanolproduktion dar. Die drei Hauptmechanismen sind Katalysatorvergiftung, thermisches Sintern (Bisotti F. F., 2021) und strukturelle Veränderungen des Katalysatorträgermaterials (Bielik, 2024).

Unter Katalysatorvergiftung wird die irreversible Blockierung oder Veränderung aktiver Katalysatoroberflächenstellen verstanden, entweder durch Ablagerungen oder durch chemische Reaktionen mit den Katalysatorkomponenten. Dies verlangsamt die Methanolbildung, da die Adsorption und Aktivierung der Reaktanten behindert wird. Schwefel- und Chlorverbindungen sind bekannte Synthesegas-Verunreinigungen, die stark an Kupfer und Zinkoxid adsorbieren und mit diesen reagieren, wodurch Metallsulfide und Metallchloride entstehen (Twigg & Spencer, 2001). Zulässige Höchstkonzentrationen in Synthesegas sind:

- Schwefelverbindungen: 0,5 ppmv (Kung, 1992)
- Halogenverbindungen: 0,001 ppmv (Twigg & Spencer, 2001)
- Summe aus Eisen- und Nickelcarbonyl: „a few parts per billion of metal carbonyls“ (Kung, 1992)

Weiske (Weiske, 2022) nennt eine deutlich höhere Toleranz für Schwefel- und Chlorverbindungen von 1–5 ppm. Nach Einschätzung des ResiConMe-Konsortiums ist, analog zu den Annahmen von Weiske (Weiske, 2022), aufgrund der hohen Reinheit der SOE-Eduktgase, die durch vorgelagerte Wasseraufbereitung und Biogasreinigung mit Aktivkohle sowie anschließende CO₂-Abscheidung und -Reinigung erreicht wird, eine Vergiftung durch Schwefel- und Chlorverbindungen vernachlässigbar.

Ablagerungen von Eisen oder Nickel, die aus Eisen- und Nickelcarbonylverbindungen stammen, können aktive Zentren blockieren und die katalytische Aktivität verändern (Kung, 1992). Eisen katalysiert die Fischer-Tropsch-Reaktion und Nickel die Methanisierung. Das Projektkonsortium hält es für erforderlich, dieses Risiko zu berücksichtigen, da der Reaktor und die Rohrleitungen im ResiConMe-Konzept aus hochlegierten CrNi-Stählen (1.4301; 1.4404) bestehen sollen und Nickel zudem als Katalysator in der HT-Co-Elektrolyse (SOE) vorkommt. Falls Nickel in den Gasstrom übergeht, könnte dies zur Deaktivierung des Katalysators im Reaktor beitragen.

Wasser, das an einem basischen Oxid im Katalysator (z. B. ZnO, ZrO₂) adsorbiert, kann zu OH⁻ oder O²⁻ dissoziieren. Diese Spezies können mit CO₂ reagieren und Carbonat- bzw. Bicarbonatspezies bilden (Podobiński & Datka, 2024). Die Summe der OH⁻- und O²⁻-Oberflächenkonzentrationen dient als Maß für die Basizität eines Oxids (Podobiński & Datka, 2024). Obwohl die meisten dieser Reaktionen reversibel sind, können sich stabile Carbonatarten bilden und während eines Langzeitbetriebs in H₂O/CO₂-haltiger Atmosphäre anreichern. Im ResiConMe-Prozess wird durch das CO-reiche Synthesegas und optimierte Betriebsbedingungen die Wasserbildung im Reaktor unterdrückt. Das führt zu einem geringen Wasseranteil in der Reaktionsmischung. Daher wird die Bildung stabiler Carbonatablagerungen als vernachlässigbar eingeschätzt, und der Fokus auf die Minimierung des thermischen Sinterns und dem Erhalt der strukturellen Integrität des Katalysatorträgers gelegt.

Thermisches Sintern führt zur Agglomeration ursprünglich fein auf der Katalysatoroberfläche verteilter Kupferpartikel. Dabei entstehen größere Kristalle, die zur Reduzierung der aktiven Oberfläche führen (Weiske, 2022). Die Anwesenheit von Wasser beschleunigt das Sintern sowohl der Al₂O₃- als auch der Cu-Partikel (Prašnikar, Pavlišič, Ruiz-Zepeda, Kovač, & Likozar, 2019).

Tohji et al. (Tohji, Udagawa, Mizushima, & Ueno, 1985) berichten, dass typische Sinterprozesse bei Temperaturen oberhalb von 500 K (ca. 227°C) einsetzen. Sun et al. (Sun, Metcalfe, & Sahibzada, 1999) fanden, dass CO-reiches Synthesegas das thermische Sintern fördern kann.

Das Trägermaterial (Al_2O_3), das zur thermischen Stabilität und strukturellen Integrität beiträgt, kann unter Reaktionsbedingungen Phasenumwandlungen oder strukturelle Degradationen erfahren, die die Gesamtleistung des Katalysators beeinträchtigen (Fichtl & u.a., 2015). Hohe Temperaturen fördern solche strukturellen Veränderungen (Bielik, 2024).

Durch den Betrieb bei niedrigen Temperaturen und nahezu isothermen Bedingungen im ResiConMe-Reaktor soll thermisches Sintern minimiert und die Integrität der Trägerstruktur erhalten werden.

Neben den oben beschriebenen irreversiblen Prozessen treten auch reversible Veränderungen in der Katalysatormorphologie in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial des reagierenden Gasgemischs auf (Clausen & u.a., 1994). Oxidation und Reduktion verändern die verfügbare aktive Oberfläche. Werden Cu-Partikel oxidiert, bilden sich flache („wetting“) Strukturen, während reduzierte Partikel kompakter („non-wetting“) sind. Einige Kinetik-Modelle berücksichtigen diese dynamischen Veränderungen (Ovesen, et al., 1997), (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018), (Peter, Mechanistic modeling of reaction kinetics and dynamic changes in catalyst morphology on a mesoscopic scale, 2012). Wasser erhöht das Oxidationspotenzial des Reaktionsgases (Bielik, 2024).

Das mikrokinetische Modell von Lacerda de Oliveira Campos et al. (Lacerda de Oliveira Campos, et al., 2021) legt nahe, dass die Bildung von Methanol und Wasser zur Anreicherung von Methoxy-Spezies (H_3CO) an für CO_2 -Hydrierung aktiven Oberflächenzentren führt, während sich OH^- -Spezies an für H_2 -Adsorption aktiven Zentren ansammeln. Dies hemmt die Gesamtumsatzraten, insbesondere bei CO_2 -reichen Einsatzgasen, die zu erhöhter Wasserbildung führen. Da das Synthesegas im ResiConMe-Prozess CO-reich und wasserarm ist, wird eine signifikante Methoxy-Akkumulation nicht erwartet.

Moderne CZA-Katalysatoren weisen in der Regel Lebensdauern zwischen vier und sechs Jahren auf; sechs bis acht Jahre sind ebenfalls nicht ungewöhnlich (Sheldon, 2017). Promotoren wie MgO oder ZrO_2 können die Aktivität, Selektivität und Lebensdauer verbessern. Dotieren verändert die Katalysatormorphologie. Calcium (Ca) und Strontium (Sr) fördern beispielsweise die Bildung säulenförmiger Strukturen (Previtali & u.a., 2020).

MgO stabilisiert die CZA-Struktur und verhindert die Abnahme der exponierten Kupferoberfläche infolge thermischen Sinterns (Doesburg, Höppener, de Koning, Xiaoding, & Scholten, 1987), senkt jedoch gleichzeitig die Methanolbildungsrate (Doesburg, Höppener, de Koning, Xiaoding, & Scholten, 1987).

Weitere Ansätze zur Stabilisierung umfassen eine Glukose-Vorbehandlung (Jiang & u.a., 2023), Si-Dotierung (Barrow & u.a., 2024), ZrO_2 als strukturellen Promotor (Li & Chen, 2019) sowie die Einführung hydrophober organischer Gruppen (Xu & u.a., 2021).

Bei der Synthese wirkt die Glukose-Vorbehandlung als schützende, hydrophobe Kohlenstoffschicht gegen wasserinduziertes Sintern und Oxidation (Kung, 1992). Gleichzeitig erhöht sie die Kupferdispersion und -oberfläche, wodurch die Aktivität verbessert wird (Kung, 1992).

Barrow et al. (Barrow & u.a., 2024) berichten, dass Si-Dotierung die Mobilität von Kupfer verringert und dadurch thermisches Sintern hemmt. Übermäßige Si-Dotierung kann jedoch aktive Zentren

blockieren, weshalb eine sorgfältige Optimierung erforderlich ist. Bei Tests mit CO₂-zu-Methanol-Umwandlung zeigte ein Si-dotierter CZA-Katalysator nach 600 Stunden Betrieb die 1,4-fache Aktivität eines undotierten Vergleichskatalysators. Die Autoren geben an, dass ein Si-basierter Promotor die Lebensdauer früherer CZA-Katalysatoren verdoppeln kann.

Previtali et al. (Previtali & u.a., 2020) weisen darauf hin, dass ihre Kurzzeittests über 48 Stunden für Aussagen über Sintern oder Vergiftung nicht aussagekräftig sind. Daher sind wahrscheinlich Testperioden von mehr als hundert Stunden erforderlich, um die Deaktivierung eines Katalysators unter normalen Betriebsbedingungen auf einem Reaktorprüfstand zu untersuchen.

ZrO₂ ist thermisch stabiler als Al₂O₃ oder SiO₂ (Bielik, 2024) und weist basische Eigenschaften auf (Li & Chen, 2019). Es hemmt die Adsorption von Wasser an aktiven Zentren und reduziert dadurch die Bildung von Hydroxylgruppen (OH⁻), die die katalytische Aktivität beeinträchtigen (Bielik, 2024). ZrO₂ kann dem CZA-Katalysator zugesetzt oder das Al₂O₃ vollständig als strukturellen Promotor ersetzen. Die Zugabe einer geringen Menge SiO₂ zu einem Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Katalysator (CZZA) verbessert dessen Langzeitstabilität bei der CO₂-zu-Methanol-Synthese deutlich, da die Kristallisation von Cu und ZnO unterdrückt wird (Wu, Saito, Takeuchi, & Watanabe, 2001). Abbildung 52 stammt aus (Wu, Saito, Takeuchi, & Watanabe, 2001). Sie zeigt, dass die Deaktivierung eines CZZA-Katalysators ohne SiO₂-Dotierung bei CO₂-reichem Synthesegas (50 bar, 250 °C) bereits nach weniger als 100 Stunden Betriebszeit messbar ist.

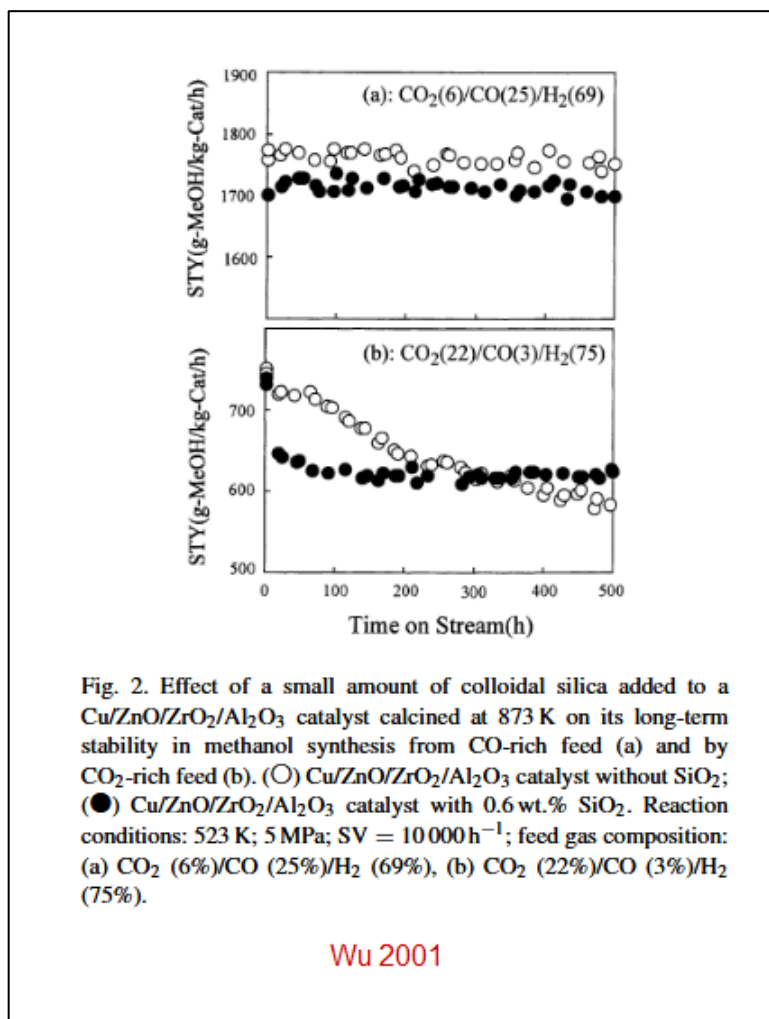


Abbildung 52: Umsätze in Abhängigkeit der Betriebszeit mit/ ohne SiO₂-Dotierung

Die Si-Dotierung verringert sowohl die Anfangsaktivität als auch die Deaktivierungsrate.

Es ist außerdem zu erkennen, dass bei einem CO₂-Gehalt von 6 % und SN=2,03 weder der dotierte noch der undotierte Katalysator innerhalb von 500 Stunden Betriebszeit eine Deaktivierung aufweisen.

Das Projektkonsortium leitet daraus ab, dass sich die Lebensdauer des Katalysators im ResiConMe-Prozess deutlich erhöhen lässt, wenn der CO₂-Gehalt im Reaktor-Feed minimiert wird. Dies kann beispielsweise durch eine Erhöhung der Tailgasrückführung erreicht werden.

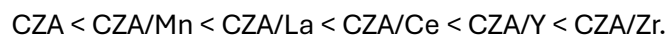
Abbildung 52 zeigt zudem, dass in den ersten 500 Stunden die wasserinduzierte Deaktivierung bei hohen CO₂-Einsatzanteilen (unten) ausgeprägter ist als die thermisch bedingte Deaktivierung, die durch hohe CO-Anteile begünstigt wird (oben).

Die Modifizierung der SiO₂-Trägerstruktur eines Cu/ZnO/SiO₂-Katalysators mit hydrophoben organischen Gruppen wie Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppen führt dazu, dass Wasser von der Oberfläche abgestoßen wird. Dies reduziert das Sintern von Cu und ZnO und verlangsamt die Katalysatordeaktivierung (Xu & u.a., 2021). Zu lange organische Ketten können jedoch die Adsorption von CO₂ und H₂ beeinträchtigen, das wiederum die Aktivität verringert (Xu & u.a., 2021).

2.3.2.4 Katalysatorselektivität

CZA-Katalysatoren arbeiten effektiv im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 300 °C und erreichen dabei eine Methanolsekktivität von mindestens 99 % (Sheldon, 2017), (Yang & Ge, 2016). Wie bereits erwähnt, beeinflussen Eisen und Chrom die katalytischen Eigenschaften negativ. Cr₂O₃/Cu-Katalysatoren liefern zwar eine hohe Ausbeute, jedoch eine geringe Selektivität, während Fe₂O₃/Cu-Katalysatoren sowohl eine schlechte Umsetzung und Selektivität aufweisen (Huš, et al., 2017).

Gao et al. (Gao & u.a., 2013) berichten, dass die Methanolsekktivität bei der CO₂-Hydrierung durch den Zusatz von Promotoren in folgender Reihenfolge zunimmt:

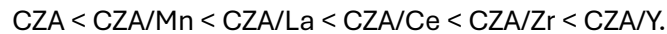


Sie zeigen außerdem, dass die Methanolsekktivität linear mit dem Anteil stark basischer aktiver Zentren an der Gesamtzahl basischer Zentren korreliert. Ein Cu/ZnO/ZrO₂-Katalysator weist eine höhere Selektivität zur Methanolbildung auf als ein Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator (Kobl, Thomas, Zimmermann, Parkhomenko, & Roger, 2016). Dies wird auf die starke Wechselwirkung zwischen Kupfer und ZrO₂ zurückgeführt (Etim, Song, & Zhong, 2020).

Das Projektkonsortium bewertet diese Erkenntnisse so, dass undotierte CZA-Katalysatoren bereits eine sehr hohe Selektivität besitzen. Diese Selektivität kann im nahezu isothermen Reaktorkonzept des ResiConMe-Prozesses durch die vergleichsweise niedrigen Betriebstemperaturen zusätzlich unterstützt werden. Sollte sich eine weitere Steigerung der Methanolsekktivität als sinnvoll erweisen, hält das Konsortium eine Dotierung mit ZrO₂ für eine geeignete Möglichkeit, um dies zu erreichen.

2.3.2.5 Katalysatoraktivität

Die katalytische Aktivität eines CZA-Katalysators hängt stark von der exponierten Kupferoberfläche ab (Gao & u.a., 2013). Bei gleichmäßiger Verteilung von Kupfer, Zink und Dotierstoffen gilt: Je größer die spezifische Oberfläche, desto höher ist die Aktivität des Katalysators. Gao et al. (Gao & u.a., 2013) berichten, dass Promotoren die Kupferdispersion, die Kupferoberfläche und die spezifische Oberfläche des Katalysators in folgender Reihenfolge erhöhen:



Meshkini et al. (Meshkini, Taghizadeh, & Bahmani, 2010) berichten, dass die Zugabe von Mn und Zr zu einem CZA-Katalysator die Raum-Zeit-Ausbeute an Methanol bei der CO/CO₂-Hydrierung verbessert. Sauerstoffleerstellen in ZrO₂ fördern die Aktivierung von CO₂ indem sie die Bildung wichtiger Zwischenprodukte wie Formiate begünstigen (Bielik, 2024). Starke Cu-ZrO₂-Wechselwirkungen begünstigen den sogenannten „hydrogen spillover“, also die Wanderung aktivierter Wasserstoffatome von Kupfer zu ZrO₂, wodurch eine effizientere Hydrierung ermöglicht wird (Bielik, 2024). Darüber hinaus vergrößert ZrO₂ die Kupferoberfläche und verändert das Cu⁺/Cu-Verhältnis (Li & Chen, 2019). Dies beeinflusst wiederum die katalytische Aktivität hinsichtlich der CO- und CO₂-Hydrierung. Lee et al. (Lee, Bordoloi, Patel, & Bhatelia, 2020) berichten, dass die Zugabe von Zr zu einem CZA-Katalysator die Methanolausbeute aus CO-reichem Synthesegas erhöht, gleichzeitig jedoch die CO₂-Umsetzung reduziert. Die Autoren führen dies auf eine verstärkte Aktivität der Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) zurück. Nach Einschätzung des ResiConMe-Konsortiums könnte dies vorteilhaft sein, da dadurch der Wasserverbrauch im Reaktor erhöht wird.

Previtali et al. (Previtali & u.a., 2020) berichten, dass Ca-dotierte CZA-Katalysatoren bei der CO- und CO₂-Hydrierung höhere Kohlenstoffumsätze erreichen als ein undotierter Referenzkatalysator (20 bar, synthetisches Biosyngas). Sie beobachteten außerdem, dass Sr in der CO₂-Umwandlung zu Methanol inaktiv ist. Der undotierte Katalysator zeigte die höchste Methanolsekktivität und CO₂-Umsetzung, wobei in der Literatur eine geringere Lebensdauer für undotierte Systeme berichtet wird. Huš et al. (Huš, et al., 2017) berichten, dass Zn₃O₃/Cu-Katalysatoren die höchste Umsetzung und eine „moderate“ Selektivität im Vergleich zu Cr₃O₃/Cu-, Fe₃O₃/Cu- und Mg₃O₃/Cu-Katalysatoren erreichen.

2.3.2.6 Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese über CZA-Katalysatoren

Radiomarkierungsversuche zeigen, dass Methanol hauptsächlich durch CO₂-Hydrierung gebildet wird, während die CO-Hydrierung nur einen geringen Beitrag leistet (Chinchen, Denny, Parker, Spencer, & Whan, 1987), (Kagan & u.a., 1975). Dementsprechend erfolgt die Methanolbildung aus CO überwiegend über die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR), gefolgt von der CO₂-Hydrierung. Mikrokinetische Modelle dienen dazu, den Reaktionsverlauf detailliert abzubilden und erlauben Rückschlüsse darauf, wie Katalysatoren gezielt gestaltet oder optimiert werden können (Lacerda de Oliveira Campos, et al., 2021). Für die Entwicklung solcher Modelle werden häufig ab-initio-Berechnungen nach der Density Functional Theory (DFT) in Kombination mit kinetischen Monte-Carlo-(kMC)-Simulationen eingesetzt (Huš, et al., 2017).

DFT liefert Adsorptionsenergien von Zwischenprodukten, Aktivierungsenergien elementarer Reaktions-Schritte sowie thermodynamische Daten wie Reaktionsenthalpien und freie Enthalpien. Diese Daten dienen als Eingabe für kMC-Simulationen. In kMC-Simulationen werden stochastische Oberflächenprozesse (Adsorption, Reaktion, Desorption) auf einem Gitternetz aktiver Zentren explizit nachgebildet. Dadurch lassen sich orts- und zeitaufgelöste Informationen über Oberflächenbelegungen und Umsatzfrequenzen (TOF) an spezifischen aktiven Zentren gewinnen. Die Modelle werden idealerweise mit experimentellen Daten, die einen breiten Bereich an Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeiten, Gaszusammensetzung) abdecken, validiert (Lacerda de Oliveira Campos, et al., 2021).

DFT- und kMC-Studien berichten, dass die bevorzugte Reaktionsroute — CO_2 - oder CO-Hydrierung — stark vom Oxidationszustand der Kupferoberfläche abhängt. Liu et al. (Liu, 2017) zeigen durch DFT- und kMC-Simulationen, dass die CO_2 -Hydrierung über CZA-Katalysatoren dominiert, wenn die Katalysatoroberfläche überwiegend mit metallischem Kupfer bedeckt ist, während die CO-Hydrierung bevorzugt abläuft, wenn oxidierte Cu^+ -Spezies vorherrschen. Sie berichten: „If the catalyst support is basic (such as MgO – according to (Li & Chen, 2019), ZrO_2 is basic as well) or is modified by other elements (such as alkali metals), the surface is mainly covered by Cu^+ species and CO is the main carbon source. However, if the support is SiO_2 or Al_2O_3 , the surface is primarily covered by metallic Cu and CO_2 is the main carbon source Cu_2O is easily reduced to metallic Cu using H_2 or CO under the reaction conditions, and the presence of H_2O , CO_2 , carrier (such as MgO) or alkali metals stabilize the Cu^+ species.“ Choi et al. (Choi, Futagami, Fujitani, & Nakamura, 2001) bestätigen experimentell, dass eine reduzierte Cu/ZnO-Oberfläche mit Cu-Zn-Aktivzentren die CO_2 -Hydrierung begünstigt, während eine oxidierte Oberfläche mit Cu-O-Zn-Zentren die CO-Hydrierung fördert. Nach Einschätzung des ResiConMe-Konsortiums bedeutet dies, dass die Zugabe von ZrO_2 zum Katalysator die Wasserbildung unterdrücken kann, da sie das Cu^+/Cu -Verhältnis erhöht. Umgekehrt führt eine Verringerung des Wasser- und CO_2 -Gehalts zu einer stärker reduzierenden Atmosphäre, die das Cu^+/Cu -Verhältnis senkt. Die Herausforderung besteht somit darin, Cu^+ -Spezies unter reduzierenden Bedingungen zu stabilisieren.

Viele neuere kinetische Modelle berücksichtigen reduzierte aktive Zentren für die CO_2 -Hydrierung und oxidierte aktive Zentren für die CO-Hydrierung, sowie eine dritte Art aktiver Zentren für die Adsorption von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018), (Park, kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption, 2014 b), (Slotboom, et al., 2020), (McNeil, Schack, & Rinker, 1989). McNeil et al. (McNeil, Schack, & Rinker, 1989) gehen davon aus, dass Wasserstoff auf ZnO adsorbiert. Seidel et al. (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018) führten eine dritte Art von aktivem Zentrum in ihr kinetisches Modell mit drei Gleichungen ein, behielten dabei jedoch denselben Satz von Oberflächenspezies bei. Diese Modifikation verhindert, dass das Modell eine Oberflächenkonzentration zweimal vorhersagt, eine Einschränkung, die im früheren Modell von Graaf et al. (Graaf, Stamhuis, & Beenackers, 1988) vorhanden war. Während ihres Kinetik-Modellscreenings stellen Slotboom et al. (Slotboom, et al., 2020) fest, dass getestete Modelle mit drei aktiven Zentren ihre experimentellen Daten deutlich besser reproduzieren als Modelle, die von nur zwei Arten von Zentren ausgehen.

Grabow et al. (Grabow & Mavrikakis, 2011) kommen zu dem Schluss, dass eine offenere Kupferoberfläche (z. B. Cu(110), Cu(100) oder Cu(211)) die aktiven Cu-Zentren besser repräsentiert als Cu(111) und dass ZnO eine synergistische Wirkung entfaltet.

Die meisten Autoren identifizieren die Formiat-Hydrierung als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Rate-Determining Step, RDS) der Methanolsynthese (Seidel, Jörke, Vollbrecht, Seidel-Morgenstern, & Kienle, 2018), (Lacerda de Oliveira Campos, et al., 2021), (Slotboom, et al., 2020), (Bussche & Froment, 1996). Einige Arbeiten kommen jedoch zu einem abweichenden Ergebnis und vermuten, dass die Formiat-Hydrierung eine Sackgasse sein könnte (Zhao, et al., 2011), (Yang, Mims, Mei, Peden, & Campbell, 2013). Stattdessen wird vorgeschlagen, dass die Dissoziation von OH-Gruppen aus Ameisensäure (Forminsäure) der RDS der CO₂-Hydrierung ist (Slotboom, et al., 2020), (Zhao, et al., 2011). Für die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (rWGSR) wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt meist dem Carboxyl-Zerfall oder der CO₂-Dissoziation auf der Katalysatoroberfläche zugeschrieben (Previtali & u.a., 2020), (Kunkes, Studt, Abild-Pedersen, Schlögl, & Behrens, 2015).

Kandemir et al. (Kandemir & u.a., 2016) zeigen experimentell, dass unter CO/H₂-Bedingungen Methoxy- (H₃CO) und Hydroxylgruppen (OH⁻) stabile Oberflächenintermediate sind, während unter CO₂/H₂-Bedingungen zusätzlich Formiat-Spezies auftreten. Unter Verwendung von DFT und Mean-Field-Modellierung entwickeln Lacerda de Oliveira Campos et al. (Lacerda de Oliveira Campos, et al., 2021) ein mikrokinetisches Modell, das drei Typen aktiver Zentren berücksichtigt: Cu(211), Cu/Zn(211) und ein nicht näher spezifiziertes Zentrum für die kompetitive Adsorption von H₂ und H₂O. Sie berichten, dass Methanol hauptsächlich über CO₂-Hydrierung an Cu/Zn-Zentren gebildet wird, während CO überwiegend über die WGSR an Cu-Zentren umgesetzt wird. Die CO-Hydrierung trägt bei CO-reichen Bedingungen (z. B. 20 % der Methanolproduktion bei COR = 0,25) signifikant zur Produktbildung bei, wird jedoch bei höheren CO₂-Anteilen durch Formiat-Blockierung der Cu-Zentren gehemmt. Die Autoren schlagen daher vor, den Katalysator so zu modifizieren, dass Formiat-Spezies alle Cu-Zentren blockieren, um die rWGSR zu unterdrücken und die CO₂-Hydrierung unter CO₂-reichen Bedingungen zu begünstigen. Das ResiConMe-Konsortium zieht daraus die Einschätzung, dass der entgegengesetzte Ansatz – also eine Minimierung der Cu-Blockierung – unter CO-reichen Bedingungen die direkte CO-Hydrierung und die Vorwärts-WGSR fördern und dadurch Wasseranteil im Produktgas reduzieren könnte.

Mit Sauerstoff-Isotopenmarkierung zeigen Liu et al. (Liu G. , 1985), dass eine Vorbehandlung des Katalysators mit Wasser die CO₂-Hydrierung hemmt, während die CO-Hydrierung unbeeinflusst bleibt. Dies unterstreicht, dass Wasser neben seiner Rolle bei der Katalysatordeaktivierung (z. B. durch Sintern) auch direkt in die Reaktionsmechanismen eingreift.

2.3.2.7 Zentrale Erkenntnisse zum Katalysator

Kommerzielle CZA-Katalysatoren zeichnen sich durch eine sehr hohe Selektivität sowie eine lange Lebensdauer von mehreren Jahren aus. In Abwesenheit typischer Katalysatorgifte stellt Wasser den wichtigsten Faktor für die Deaktivierung dar. Ein CO-reiches Feedgas wirkt sich vorteilhaft auf die Lebensdauer aus, da es wasserarme Bedingungen erzeugt – auch wenn ein hoher CO-Anteil gleichzeitig das thermische Sintern begünstigt.

Methanol wird überwiegend durch CO₂-Hydrierung gebildet. Unter CO-reichen Bedingungen gewinnt die CO-Hydrierung an Bedeutung. Diese kann gefördert werden, wenn der Anteil an Cu⁺-Zentren auf der Katalysatoroberfläche erhöht wird. Die Herausforderung besteht darin, Cu⁺-Spezies unter reduzierenden Bedingungen stabil zu halten.

Die Zugabe von ZrO_2 zum CZA-Katalysator oder der Einsatz eines $Cu/ZnO/ZrO_2$ -Katalysators verbessert Lebensdauer, Selektivität und Konversion. Zudem unterstützt ZrO_2 wahrscheinlich die Wasserreduktion, indem es das Cu^+/Cu -Verhältnis erhöht. Darüber hinaus wird aus der Literatur abgeleitet, dass eine Si-Dotierung die Lebensdauer des Katalysators weiter verlängern kann, da sie die Sinterneigung reduziert und die Struktur stabilisiert.

2.3.2.8 Katalysatorschlämme

Die Katalysatorschlämme (Slurry) wird durch Mischung des Katalysators mit Tensiden und Bindemitteln hergestellt.

Als Katalysator für Methanolsynthese kommt, wie oben beschrieben ein $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (Kupfer/Zinkoxid/Aluminiumoxid; CZA) zur Anwendung.

Bindemittel werden zur Verbesserung der Haftung (Adhäsion) eingesetzt. Als Bindemittel können folgende Stoffe eingesetzt werden:

- PVA (Polyvinylalkohol)
- Tylose (Methylhydroxyethylcellulose)
- PEG (Polyethylenglykol)

Gemäß (He, Fan, Luo, Bellettre, & Yue, 2020) erwiesen sich die Binder PVA und Tylose am effektivsten. Mit diesen Bindemitteln wurden beispielsweise gute Haftbedingungen an einem Probestück (quadratisches Hohlprofil 8x8 mm aus 316L) festgestellt. Unter Prüfbedingungen wurden 11,5 Gewichts-%-Verlust unter einer dreistündigen Ultraschallbehandlung festgestellt.

Neben der Haftung tragen Binder zur homogenen Beschichtung (gleichmäßige Verteilung der Katalysatorpartikel) und zur Kohäsion in den Schichten bei. Zudem wird die mechanische Stabilität, die für die Aufrechterhaltung der katalytischen Leistung entscheidend ist, verbessert.

Die Bindemittel werden durch den abschließenden Brennvorgang (Kalzinierung) zersetzt und verbleiben damit nicht in der Katalysatorschicht.

Mit dem Wash-Coating-Verfahren können grundsätzlich nur sehr dünne Katalysatorschichten aufgebracht werden. In (Apichaya, Phavanee, & Chaiwat, 2019) wurde beispielsweise in einem Beschichtungsvorgang auf Edelstahl eine Einzelschicht (Single-Layer) von 0,122 mm erreicht. Im Wash-Coating-Verfahren kann der Katalysator allerdings auch schichtweise aufgebracht werden, um größere Katalysatordicken herzustellen. Aufgrund der besseren Haftung auf der vorhandenen Katalysatorschicht ist die Herstellung in mehreren Schichten (Multi-Layer-Verfahren) möglich. Schichtdicken von 0,5 mm sind ggf. in weniger als 10 Beschichtungsvorgängen zu erreichen.

Nach (He, Fan, Luo, Bellettre, & Yue, 2020) konnte z.B. auf dem Trägerwerkstoff FeCrAlloy eine $\gamma-Al_2O_3$ Beladung von 510 g/m^2 nach vier Beschichtungsvorgängen erzielt werden. Dies entspricht einer Schichtdicke von 0,25 mm. Zu große Schichtdicken führen allerdings, aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten des Trägerwerkstoffes und der Beschichtung, zu mechanischen Schwierigkeiten (Abplatzen) während des Kalzinierungsvorgangs (Brennen).

Nach dem derzeitigen Entwicklungsstand werden Schichtdicken $< 0,6 \text{ mm}$ angestrebt. Diese Schichtdicken müssen entsprechenden Versuchen unterzogen werden, um die Haftfestigkeit sicherzustellen.

2.3.2.9 Katalysatorhaftung an der Filamentstruktur

Ein Schlüsselfaktor für die Haftfestigkeit ist die Oberflächenbeschaffenheit der Filamentstruktur. Die Haftung der Wash-Coat-Beschichtung erfolgt hauptsächlich durch mechanische Mechanismen wie die Verankerung und Verzahnung der Wash-Coat-Partikel mit den Oberflächenunregelmäßigkeiten der Trägeroberfläche. Ein wesentliches Kriterium für die Beschichtbarkeit von Metallen ist daher die Bildung einer geeigneten Oxidschicht auf dem Träger, die die Rauheit der Oberfläche erhöht.

Chemische Bindungen zwischen der Oxidschicht und der Katalysatorschlämme können die Haftung zusätzlich verbessern, sind jedoch von untergeordneter Bedeutung im Vergleich zu mechanischen Anhaftungsmechanismen.

Tabelle 29 zeigt thermische Behandlungsparameter, die für verschiedene metallische Legierungen angewendet wurden, um eine kontinuierliche, homogene und gut haftende Oxidschicht zu bilden.

Alloy	Main Elements	Thermal Treatment	Oxide Layer Composition	References
Fecralloy	Fe, Cr, Al	900°C, 22 h	Al ₂ O ₃	[63,64]
Fecralloy	Fe, Cr, Al	1000°C	Al ₂ O ₃	[65]
EN 1.4571/AISI 316 Ti	Fe, Cr, Ti	800°C, 2 h	-	[66]
EN 1.4512/AISI 406	Fe, Cr, Ti	850°C, 2 h	Cr ₂ O ₃	[67]
AISI 304	Fe, Cr, Ni	900°C, 1 h	MnCr ₂ O ₄	[68]
AISI 304	Fe, Cr, Ni	850-950°C, 3 h	Cr ₂ O ₃ MnCr ₂ O ₄ Cr ₂ O ₃	[69]

Tabelle 29: Thermische Behandlungen zur Erzeugung einer Oxidschicht (Laguna, Centeno, & Odriozola)

Die Werkstoffe Fecralloy, AISI316Ti und AISI406 werden aufgrund mangelnder Verfügbarkeit oder schwierigerer Verarbeitbarkeit im 3D-Druck an dieser Stelle nicht in Betracht gezogen. Der Werkstoff AISI316L (1.4404; b)) wird in obenstehender Tabelle nicht aufgeführt. Gemäß der Aussage der Experten der Fa. Rosswag bildet dieser Werkstoff nach Wärmebehandlung allerdings eine ähnliche Oxidschicht (vgl. (Neumüller, 2025)).

Nach Angaben der Fa. C2Cat sind die Werkstoffe a) und b) grundsätzlich für die Beschichtung mit dem Wash-Coating-Verfahren geeignet. Bei dem Werkstoff c) ist voraussichtlich mit einer etwas besseren Haftung im Vergleich zu a) und b) zu rechnen. Eine definitive Aussage zur Haftfestigkeit des Katalysators an 3D-gedruckten Bauteilen kann allerdings erst nach eingehenden Versuchen getroffen werden.

2.3.2.10 Aufbereitung und Recycling

Aufgrund thermischer und chemischer Belastung ist bei den oben genannten Katalysatoren von einer über die Betriebszeit abnehmenden Umsatzleistung auszugehen (vgl. Ausführungen oben). Nach Aussage der Fa. C2Cat ist zum einen mit Rissbildung und Abplatzen der Katalysatorschicht nach einer konstruktions- und lastabhängigen Betriebsstundenzahl zu rechnen. Zum anderen wird der Katalysator durch Oxidation der aktiven Zentren (speziell Kupfer) mit der Zeit deaktiviert. Dieser Deaktivierung des Katalysators kann mit „Refreshing“-Maßnahmen, z.B. dem regelmäßigen Spülen des Reaktors mit reduzierendem Gas (z.B. Wasserstoff) begegnet werden.

Der mechanische Verschleiß erfordert dagegen Aufbereitungs- und Recycling-Maßnahmen. Hier bietet die Trennung des drucktragenden Teils vom Reaktorinnenteil wiederum Vorteile. Der beschichtete Reaktorinnenteil kann getrennt entnommen und behandelt werden. Dieser besteht zudem aus einem, dünn mit Katalysator beschichtetem Werkstoff. Dadurch ergeben sich sehr gute Möglichkeiten zur Aufbereitung (z.B. Neubeschichtung, „Überschichten“) und zum Recycling.

2.3.3 Thermomanagement Reaktor (AP2D)

Um eine optimale Nutzung des Katalysators zu erreichen und die Bildung von Nebenprodukten auf ein Minimum zu reduzieren, muss die Kühlung bei nahezu konstanter Temperatur im gesamten Reaktor erfolgen. Als Kühlmedium wird dabei das Speisewasser (Edukt) verwendet (Stoffintegration). Um isotherme Bedingungen zu schaffen ist eine Siedewasserkühlung vorgesehen. Bei der angestrebten Betriebs- bzw. Reaktionstemperatur von 230°C ergibt sich ein Kühlwasserdruck (Dampfdruck) von ca. 28 bara. Die Auslegungsparameter der Heißseite (230°C/ 50 bara) stellen obere Grenzwerte der Betriebsbedingungen im Reaktor dar und sind Resultat der verfahrenstechnischen Simulation.

Kaltseite - Betriebsparameter	Heißseite - Betriebsparameter
<i>Temperatur $T_0 = 229.9^{\circ}\text{C}$</i>	<i>Temperatur $T_0 = 230^{\circ}\text{C}$</i>
<i>Druck $P_0 = 27.9 \text{ bara}$</i>	<i>Druck $P_0 = 50 \text{ bara}$</i>

Tabelle 30: Auslegungsdaten des Reaktors

Die in Tabelle 30 genannten Parameter dienen zur mechanischen Auslegung des Reaktors.

Der Betrieb des Reaktors soll im Gleichstrom des Reaktionsgases und des Kühlmediums erfolgen. Die Durchströmung erfolgt von unten nach oben (Synthesegas N1 zu N2; Kühlmedium von N3 zu N4; vgl. Abbildung 49). Dadurch wird der natürliche Auftrieb des siedenden Kühlwassers zur Überwindung von Druckverlusten genutzt. Am Eintritt des Synthesegases in den Katalysator ist die Reaktionsgeschwindigkeit am größten. Daher ist an dieser Stelle die höchste Wärmeleistung über die Reaktorlänge zu erwarten. Mit der Kühlwasserführung im Gleichstrom wird das höchste Kühlpotential (geringster Dampfanteil im Kühlwasser) im Bereich der höchsten Wärmeleistung genutzt.

Die Kühlung wird im ersten Schritt durch zwei CFD-Simulationen abgesichert:

- Berechnung eines periodischen Filament-Elementes
- Berechnung des gesamten Reaktors. Hier wird das Reaktorinnenteil als poröses Medium mit einem Druckverlustbeiwert von $\zeta = 10$ pro Filamentreihe berechnet

In Zukunft wird eine genauere Modellierung der Reaktorkühlung angestrebt, bei der die Verdampfung des Kühlmediums mitberücksichtigt wird. Dies ist bisher nicht geschehen.

Die aktuellen Simulationsergebnisse zeigen:

- Der Wärmeübergang bzw. die Temperierung ist weder durch die Wärmeleitung im Filament noch durch den Wärmeübergang ins Kühlmedium limitiert. Auch bei reiner Dampfströmung auf der Filament-Oberfläche ist der Wärmeübergang nicht limitierend
- Das Kühlwasser muss so zugeführt werden, dass eine gleichmäßige Durchströmung des gesamten Reaktionsraumes sichergestellt ist. Dies kann beispielsweise durch ein zentrales Verteilerrohr erreicht werden
- Es muss sichergestellt werden, dass keine größeren Gebiete von mehreren Zentimeter Durchmesser entstehen, in denen ausschließlich überhitzter Dampf vorliegt. Um sicher zu gehen, muss die Verdampfung mitgerechnet werden. Insbesondere ist zu untersuchen, ob stabil anhaftende Blasen entstehen können

2.3.3.1 Einzelfilament

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben werden die Filamente mit sechseckigem Querschnitt konstruiert. Um die Stabilität und die beschichtbare Fläche zu erhöhen werden im Sechseck sternförmig Stege angeordnet.

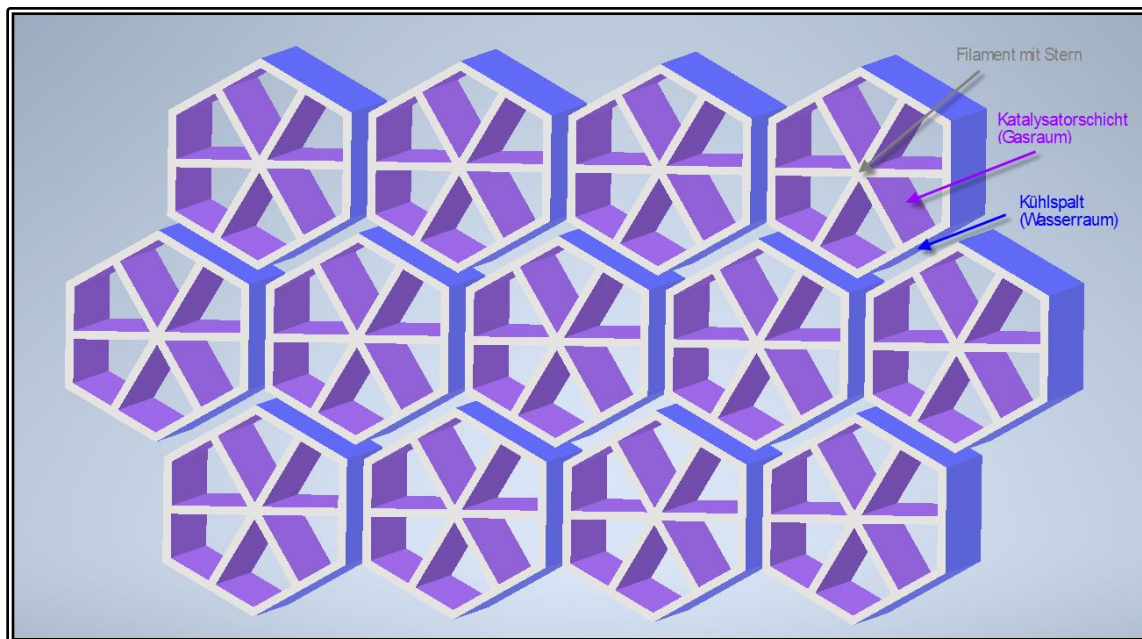


Abbildung 53: Anordnung Filamente mit „Stern“

Für Strömungssimulationen am Einzelfilament werden die Symmetrien des Querschnitts genutzt.

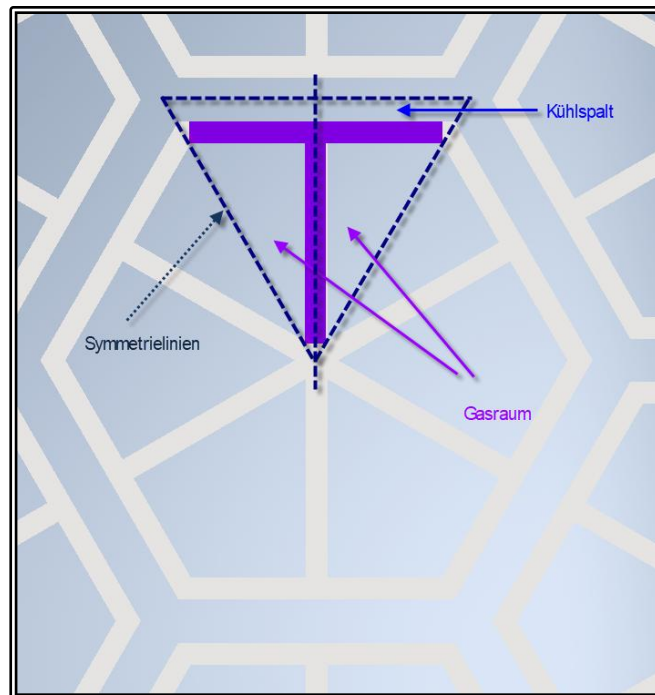


Abbildung 54: Symmetrieeigenschaften Filament

Es werden folgende Randbedingungen zur Modellierung der Strömung im Kühlspalt und dem Temperaturfeld im Filament angesetzt:

- Druck Kühlwasser-/ Dampf $p = 28 \text{ bara}$
- Temperatur Kühlwasser $T = 230^\circ\text{C}$
- Wärmestromdichte aus der exothermen Reaktion im Filament: 100 W/m^2
- Geschwindigkeit Kühlwasser bei Gleichverteilung über alle Filamente: $2,95\text{e-}3 \text{ m/s}$ (Leerrohrgeschwindigkeit: $5,27\text{e-}4 \text{ m/s}$)
- Dampfgeschwindigkeit bei Verdampfung der für die Kühlung notwendigen Menge Wasser von $18,4 \text{ kg/h}$ und Reaktor (DN350): $0,026 \text{ m/s}$
- Eingesetzter Solver: ANSYS fluent

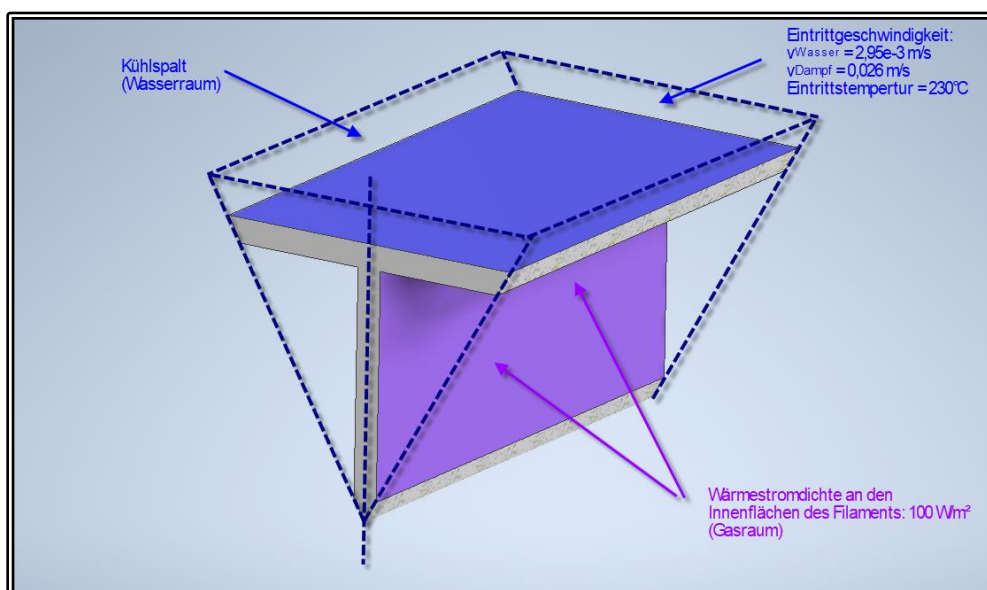


Abbildung 55: Randbedingungen Simulationsmodell

Mit den Simulationen werden zunächst zwei Grenzzustände untersucht. Die erste Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass das Kühlwasser flüssig bleibt (ohne Verdampfung). In der zweiten Simulation dagegen wird angenommen, dass das Kühlwasser vollständig verdampft ist. In beiden Fällen wird von einem vollständig laminaren Strömungsprofil im Kühlpalt wegen der sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Reynoldszahlen ausgegangen.

Nachfolgende Abbildung zeigt die Geschwindigkeit des reinen (flüssigen) Kühlwassers im Kühlpalt. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit beträgt $v_{\text{MaxWasser}} = 5,458\text{e-}3$ m/s. Nach einer gewissen Einlaufstrecke ist das laminare Strömungsprofil voll ausgebildet.

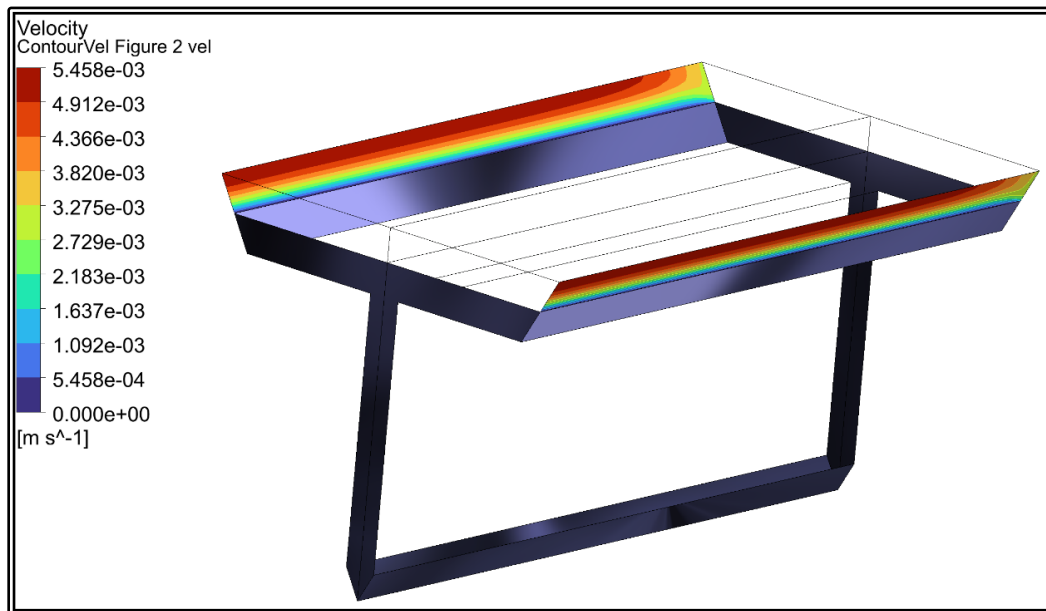


Abbildung 56: Strömungsgeschwindigkeit im Kühlpalt (flüssig; symmetrische Hälfte)

In Abbildung 57 ist das zugehörige Temperaturprofil im Filament und im Kühlpalt dargestellt.

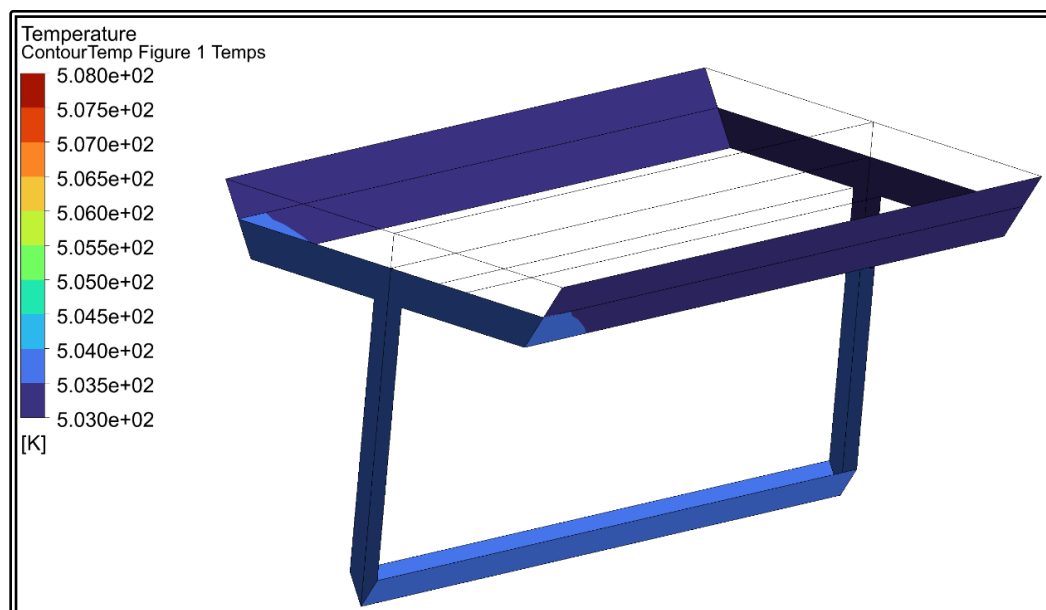


Abbildung 57: Temperaturprofil im Kühlpalt/ Filament (flüssig; symmetrische Hälfte)

Das Wasser erwärmt sich auf einer Filament-Elementlänge von 10 mm (Modelllänge) praktisch nicht. Die Temperaturdifferenz zwischen Filament und Wasser beträgt in allen Bereichen weniger als 0,5 K.

Unter Berücksichtigung der Stoffwerte von Wasserdampf im Kühlpalt ergibt sich nach eine im Vergleich zu flüssigem Wasser größeren Einlaufstrecke ein laminares Strömungsprofil. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit beträgt $v_{\text{MaxDampf}} = 5,322\text{e-}2$ m/s (Faktor 10 im Vergleich zu flüssigem Wasser).

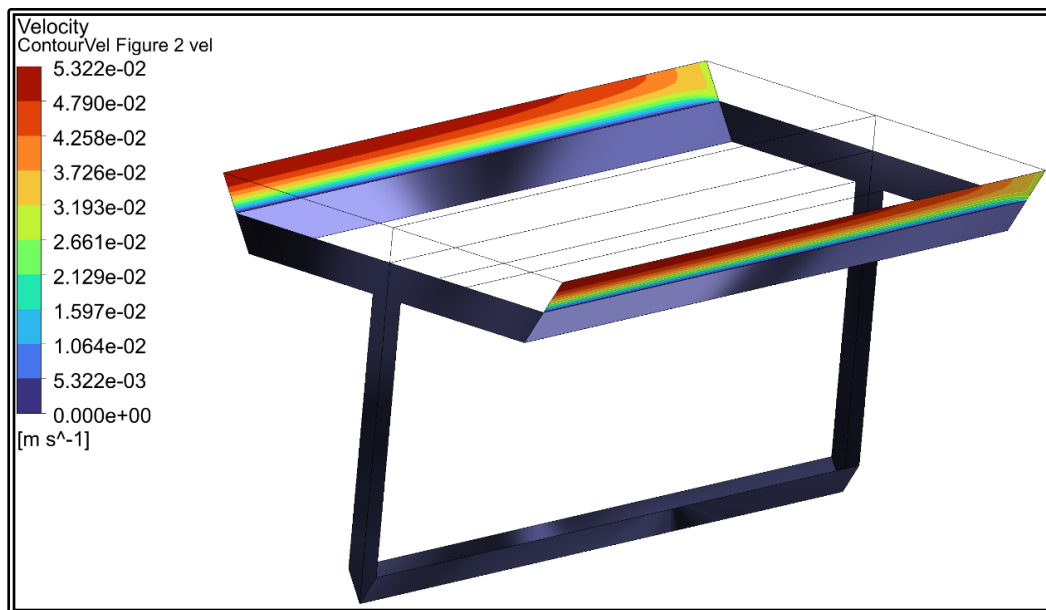


Abbildung 58: Strömungsgeschwindigkeit im Kühlpalt (dampfförmig; symmetrische Hälfte)

Das Temperaturfeld für dampfförmiges Fluid in Abbildung 59 zeigt eine signifikante Erwärmung des Filamentes um 3 K. Der Dampf erwärmt sich um ca. 2,5 K. Die Erwärmung ist im Wesentlichen auf die geringe Wärmekapazität des Dampfs zurückzuführen. Die Temperaturdifferenz zwischen Filamentmaterial und Dampf am Ende des Filamentsegments beträgt auch für dieses (worst-case) Szenario weniger als 1 K. Nur untergeordnet sind Temperaturdifferenzen aufgrund des Wärmübergangs in das Fluid und die reduzierte Wärmeleitung im Dampf.

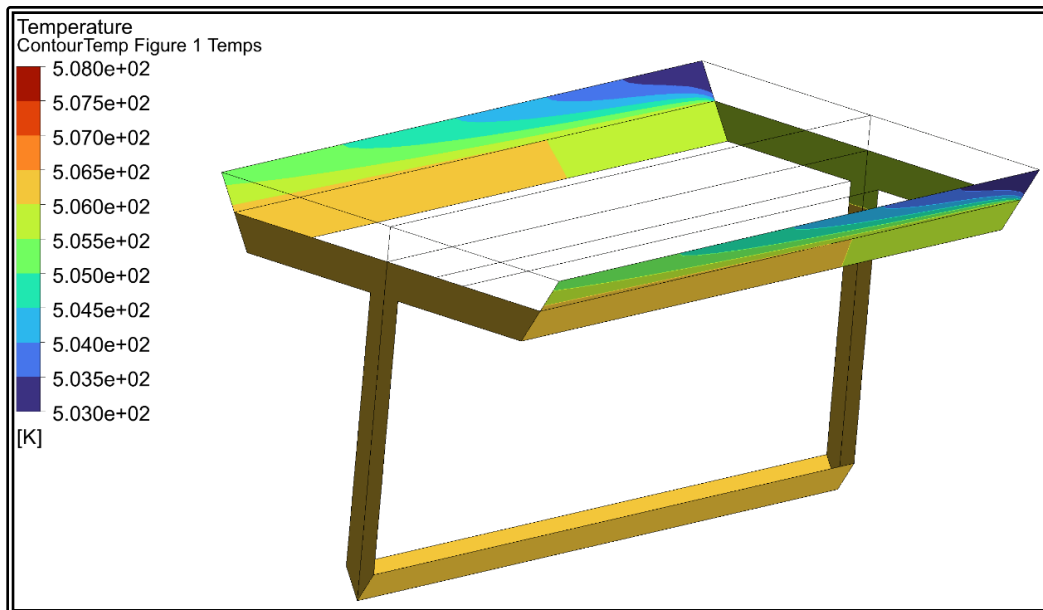


Abbildung 59: Temperaturprofil im Kühlspalt/ Filament (dampfförmig; symmetrische Hälfte)

Aus den Berechnungsergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass solange das Reaktorinnenteil mit Wasser und Dampf im Zweiphasengebiet durchströmt wird, eine nahezu perfekte, isotherme Temperierung des Reaktors möglich ist.

Kritisch wäre ein Betriebszustand, bei dem großräumig lediglich überhitzter Dampf zur Kühlung der Filamente vorliegt. Durch weitere verfeinerte Modellierung und Optimierung ist sicherzustellen, dass dieser Zustand nicht auftreten kann.

2.3.3.2 Gesamtreaktor

Der Reaktor wird zunächst mit ausschließlich flüssigem Wasser als Kühlmedium durchströmt. Der Reaktionsraum mit den Filamenten wird als poröses Medium mit einem Druckverlustbeiwert von $\zeta = 10$ pro Filament-Reihe gerechnet. Das Kühlmedium tritt am unteren Stutzen ein und am oberen aus.

Als Solver wird ANSYS CFX verwendet.

Abbildung 60 und Abbildung 61 zeigen, dass in diesem Fall das Kühlmedium nicht gleichmäßig im Reaktionsraum um die Filamente verteilt werden kann. Das Wasser strömt im Wesentlichen in dem konstruktionsbedingt vorhandenen Ringspalt zwischen drucktragender Außenhülle und Reaktorinnenteil (Filamente) um den Reaktionsraum herum.

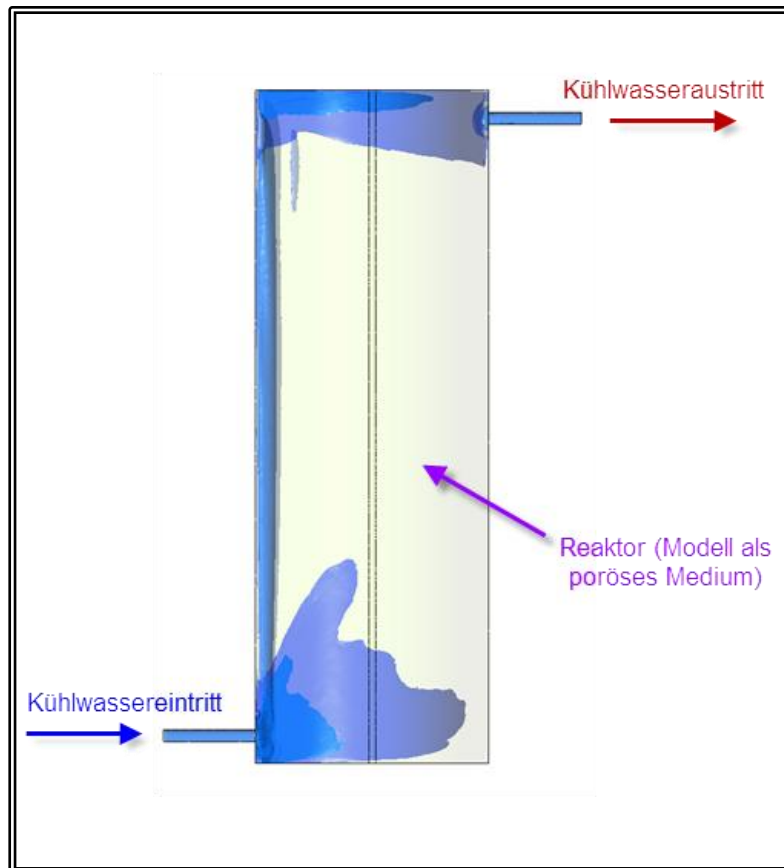


Abbildung 60: Strömungsgeschwindigkeitsprofil Vorderansicht

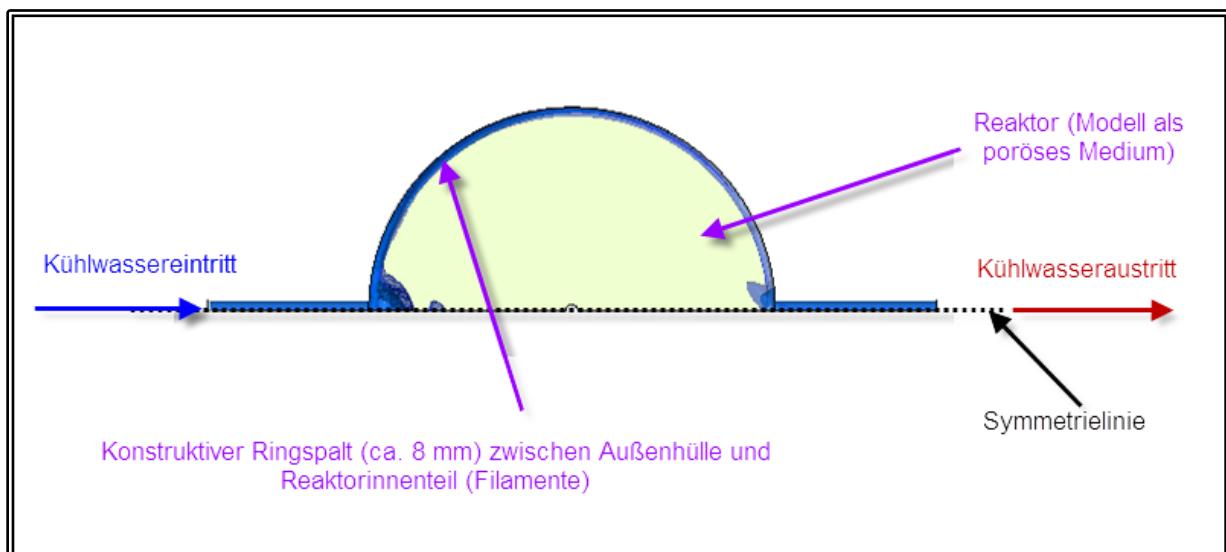


Abbildung 61: Strömungsgeschwindigkeitsprofil Draufsicht

Die dunkelblauen Isoflächen stellen dabei Geschwindigkeiten von $v = 0,05 \text{ m/s}$ und die hellblauen Isoflächen Geschwindigkeiten mit $v = 0,02 \text{ m/s}$ dar.

Durch Modifikation der Kühlwasserzuführung kann die Verteilung des Wassers deutlich verbessert werden. Wird das Kühlwasser zentral in den Reaktor eingeleitet (z.B. perforiertes Verteilerröhr oder gedruckter freier Querschnitt) so ergeben sich günstigere Geschwindigkeitsprofile (Verteilung) sowohl für die Strömung von flüssigem Wasser als auch für die Strömung von Wasserdampf (vollständig gasförmig).

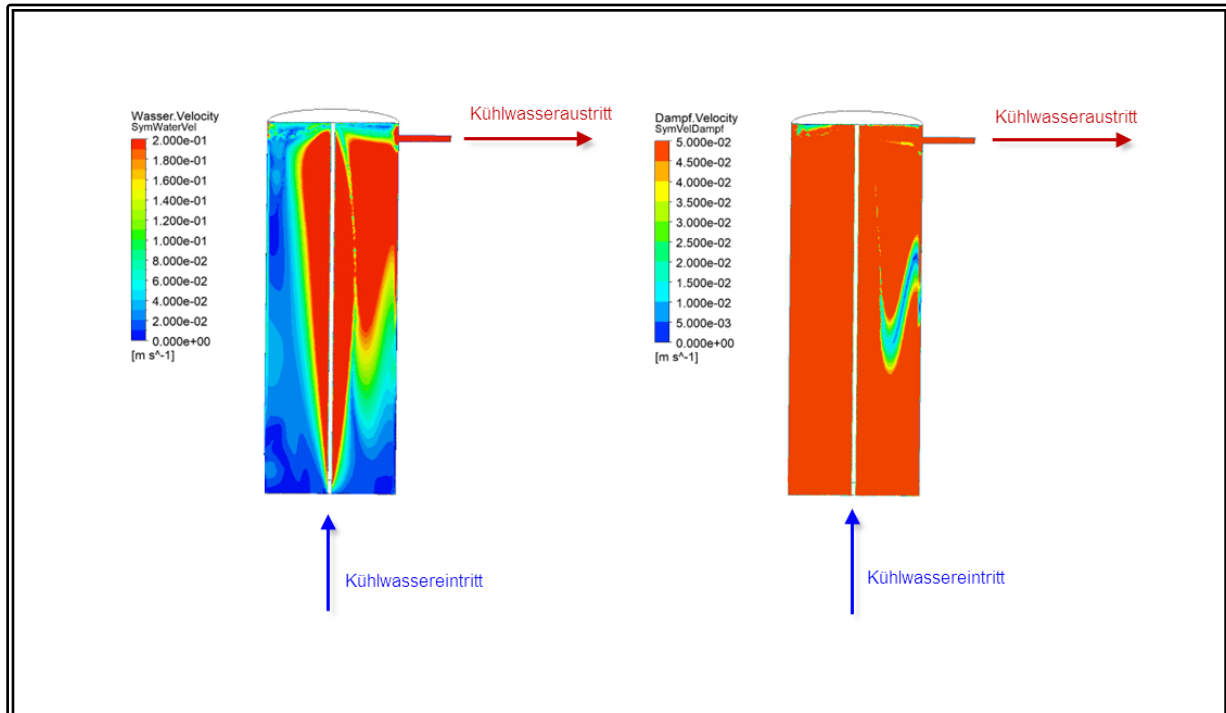


Abbildung 62: Optimierte Strömungsgeschwindigkeitsprofil Vordersicht

Abbildung 62 zeigt links die Wassergeschwindigkeiten ($0 \text{ m/s} < v_{\text{Wasser}} < 0,2 \text{ m/s}$) und die rechts die Dampfgeschwindigkeiten ($0 \text{ m/s} < v_{\text{Dampf}} < 0,05 \text{ m/s}$). In beiden Fällen ist die Durchströmung mit Wasser und Dampf in allen Bereichen gegeben.

In einer weiteren Simulation wird das Kühlmedium als Zweiphasenströmung mit 50% Dampfanteil und einer Dampfblasengröße von $d_{\text{Blase}} = 1 \text{ mm}$ berechnet. Für diese Variante ergibt sich eine vollständige Durchströmung des Reaktorraums von innen nach außen. Der ganze Reaktionsraum ist mit Wasser gefüllt, die Blasen steigen relativ ungehindert auf.

Die wichtige Bedingung eines hohen Wasseranteils ist im gesamten Reaktionsraum erfüllt. Eine gute Kühlung ist sichergestellt.

Auch hier ist im nächsten Schritt eine genauere Modellierung inklusive Verdampfung durch Wärmeeintrag und – nach Möglichkeit – Berücksichtigung der Anhaftung von Blasen angedacht.

Grundsätzlich wird aber eine sehr gute und gleichmäßige Temperierung des Reaktionsraumes erwartet, so lange an jedem Ort im Reaktor ein signifikanter Wasseranteil vorliegt. Dies wird durch die aktuellen Simulationsergebnisse gezeigt.

2.3.4 Handlungsempfehlungen Laborreaktor (AP3A)

Im weiteren Projektverlauf soll die experimentelle Validierung der Reaktionskinetik in einem Laborreaktor erfolgen. Hierzu soll ein katalytisch beschichtetes Filament (Rohr) entwickelt, hergestellt und in einem isotherm betriebenen Prüfstand getestet werden. Dabei sollen insbesondere die Reaktionskinetik (Methanolbildung), der Einfluss der Katalysatorschichtdicke sowie die Langzeitstabilität der Katalysatorschicht untersucht werden.

Aus den bisher theoretisch gewonnen Erkenntnissen lassen sich folgende Handlungsempfehlungen für den Laborreaktor ableiten:

a) Funktionale Anforderungen

Das hexagonale Filament dient als Trägermaterial für den Katalysator zur katalytischen Umsetzung von CO_2 und H_2 zu Methanol. Das Bauteil muss dabei eine homogene Durchströmung des Gasgemisches sicherstellen und den isothermen Betrieb durch Luft- oder Gastemperierung gewährleisten (z.B. durch Kühlrippen). Die durch die exotherme Reaktion erzeugte Wärme darf nicht zu Temperaturgradienten von größer ± 5 K im Filament führen.

b) Mechanische und geometrische Anforderungen

Am Prüfstand soll ein hexagonales Filament (Rohr) mit einer Kantenlänge von 4-8 mm und einer Länge von 50-150 mm untersucht werden. Das Bauteil kann dabei konventionell oder additiv (3D-Druck) aus AISI 316L oder Inconel 718 gefertigt werden. Die Beschichtung erfolgt über das oben beschriebene Wash-Coating-Verfahren mit einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator-System. Die Untersuchungen sollen für verschiedene Schichtdickenvarianten von 0,1-1 mm durchgeführt werden. Als Anforderungen an das beschichtete Filament werden zunächst eine ausreichende Haftung des Katalysators für Betriebsdauern ≥ 100 h (keine Risse oder Ablösungen) sowie eine ausreichende thermischen Stabilität bis 523 K (250°C; z.B. thermische Sintern) definiert.

c) Thermische und chemische Anforderungen

Für die Untersuchungen werden Betriebstemperaturen von 473 – 523 K (200-250°C) bei einem Betriebsdruck von 40-50 bara angestrebt. Dabei sollen isotherme Betriebsbedingungen durch eine geregelte Luftströmung sichergestellt werden. Die Zusammensetzung des Synthesegases wird zunächst mit H_2/CO_2 ($\approx 3:1$) definiert. Optional kann ein Synthesegas mit einem Kohlenstoffmonoxid CO-Anteil untersucht werden. Die Reaktion wird exotherm ablaufen. Dabei ist von einer Reaktionswärme von ~ -50 kJ/mol auszugehen. Die Werkstoffe des Filaments müssen eine ausreichende chemische Beständigkeit gegen CO_2 , H_2 , CO und CH_3OH aufweisen.

d) Prüfkonzept

Die Untersuchungen zielen auf den Nachweis der Kinetik, einen Abgleich mit den Ergebnissen aus den Simulationen, dem Nachweis der Schichtstabilität und eine Chemisorptionsanalyse ab. Als Messgrößen werden dabei die Umsatzraten den Methanols und Kohlenstoffdioxids sowie der Temperaturverlauf und die Schichtintegrität definiert. Die Versuche werden unter isothermen Randbedingungen für verschiedene Schichtdicken durchgeführt. Aufgrund der Geometrie des Prüfobjekts (Filament) ist von einer Pfropfenströmung (Plug-Flow-Prinzip) auszugehen. Kühlversuche mit Wasser werden nicht durchgeführt.

e) Prüfstand- und Schnittstellenanforderungen

Die Versuche sollen an einem bestehenden Prüfstand (Rohrreaktor) der TU München (Garching) durchgeführt werden. Daher ist bei der Konstruktion des Laborreaktors auf die Kompatibilität mit der vorhandenen Infrastruktur zu achten. Für die Temperaturregelung ist ein luftgeführtes Heizsystem (Regelgenauigkeit +/-5 K) notwendig. Es müssen Messanschlüsse für Temperaturen, Drücke, Durchflüsse und die Gasanalytik vorgesehen werden. Bei konventioneller Fertigung des Filaments kann ein direkter Anschluss an den Prüfstand erfolgen (z.B. durch Schneidringverschraubung). Im Falle additiver Fertigung muss das Bauteil in ein Rohr eingeschoben werden können. Dabei ist auf ein geringes Spaltmaß zu achten (ggf. mit Dichtung).

f) Langzeituntersuchungen

Zur Bewertung der Schichtstabilität, Oxidation, Aktivitäts- und Strukturveränderungen ist einer Dauerversuch > 100 h notwendig.

g) Akzeptanzkriterien

Kriterium	Zielwert	Prüfmethode
Methanolbildung	nachweisbar, reproduzierbar	Gasanalytik
Isothermie	$\Delta T < +/-5 \text{ K}$	Thermoelemente
Schichtgleichmäßigkeit	+/-10%	Mikroskopie
Haftung	keine Risse/ Abplatzungen	visuell/ Querschnitt
Aktive Oberfläche	Abweichung zwischen verschiedenen Schichtstärken	Chemisorptionsmessung

Tabelle 31: Akzeptanzkriterien

2.4 Ganzheitliche techno-ökonomisch-ökologische Bewertung (AP3B)

Im Rahmen einer ganzheitlichen Bewertung sollen die in Projektphase 1 erzielten Ergebnisse des Entwicklungs- und Forschungsprojektes ResiConMe umfassend beurteilt werden. Im Fokus stehen dabei die technologischen, wirtschaftlichen und ökologischen Aspekte des neu entwickelten dezentralen Methanolsyntheseverfahrens.

2.4.1 Technische Analyse

In der technischen Analyse wird dabei zunächst der Entwicklungsstand in Projektphase 1 zusammengefasst. Im Weiteren wird ein Überblick zu den derzeit noch vorhandenen technischen Risiken und Herausforderungen gegeben. Abschließend werden die Vorteile des ResiConMe-Prozess im Vergleich zu Prozessen nach Stand der Technik dargestellt.

2.4.1.1 Technischer Entwicklungsstand

Der neu entwickelte ResiConMe-Prozess unterscheidet sich grundlegend von konventionellen Methanolproduktionsverfahren durch folgende technologische Innovationen:

- den Einsatz der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse (SOEC) anstelle einer getrennten H₂-Erzeugung,
- den Wegfall der energieintensiven Rektifikation sowie
- die Entwicklung und Integration eines mikrostrukturierten Methanolreaktors mit hoher Reaktionsselektivität.

Der Prozess wurde in Projektphase 1 mit Hilfe von Simulationswerkzeugen detailliert untersucht. Die dabei erzielten Ergebnisse zeigen, dass das übergeordnete Ziel des ResiConMe-Projektes eine kleinindustriellen, modularen und skalierbaren Methanolsyntheseanlage, die eine dezentrale Herstellung von grünem Methanol aus biogenem CO₂, Wasser und erneuerbarem Strom ermöglicht, aus technischer Sicht erreichbar und sinnvoll ist. Diese Einschätzung wird durch nachfolgende Aspekte unterstrichen.

a) Standortverfügbarkeit

Durch die container- und skidbasierte Bauweise ist eine flexible Installation an bestehenden Energieerzeugungsanlagen und Eduktquellen (CO₂ und Wasser) möglich. Besonders geeignet sind dabei folgende Standorte:

- Wind- und Photovoltaikstandorte mit negativen Residuallasten,
- Biogas- bzw. Biomethananlagen mit biogenem CO₂,
- Zement- und Bioethanolanlagen,
- CO₂-Abscheideanlagen (CCS),
- Tiefengeothermieanlagen mit CO₂-Freisetzung.

Dabei bieten Standorte mit Kombinationen aus Energieerzeugung und Eduktproduktion (CO₂) besondere Vorteile.

Grundsätzlich stehen sowohl in Deutschland (vgl. Abschnitt 1) als auch international (Fuchs, 2025) geeignete Standorte in ausreichender Anzahl zur Verfügung.

b) Komponentenverfügbarkeit

Der ResiConMe-Prozess kann weitgehend mit marktverfügbaren Apparaten realisiert werden (vgl. Abschnitt 2.2). Die technische Herausforderung liegt in der Anpassung der Systeme auf wasserstoffreiches Synthesegas und der Integration der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse. Die modulare Bauweise begünstigt eine schnelle Serienfertigung und wirtschaftliche Skalierung des Systems.

c) Wasserstoffbedarf

Gemäß Abschnitt 2.2.7 kann der Wasserstoffbedarf um ca. 1/3 im Vergleich zu Methanolsyntheseprozessen nach Stand der Technik gesenkt werden. Beim Vergleich von Prozessen auf Grundlage der Eduktbedarfe sollte allerdings beachtet werden, dass bei dem ResiConMe-Prozess neben Wasserstoff auch Kohlenstoffmonoxid bereitgestellt werden muss.

d) Energiebedarf/ Wirkungsgrad

Durch Einsparung Rektifikation und einem höheren Wirkungsgrad der HT-Co-Elektrolyse wird gegenüber dem Prozess mit PEM-Elektrolyse (vgl. Abschnitt 1; Prozesspfad B)) deutlich weniger Energie benötigt. Nachfolgende Tabelle zeigt den spezifischen Stromverbrauch des ResiConMe-Prozesses:

Spezifischer Stromverbrauch	MWh/t MeOH
CO ₂ -Abscheidung u. Aufreinigung	0.7
SOEC	8.2
Rohgas- und Kreisgasverdichter	0.75
Kühlung	0.1
ges. MeOH-Produktion	9.75

Tabelle 32: Spezifischer Stromverbrauch

Der spezifische elektrische Energieverbrauch der Methanol-Synthese aus biogenem CO₂ mit PEM-Elektrolyse (vgl. Abschnitt 1; Prozesspfad B) liegt nach unseren Berechnungen bei 11,8 MWh pro Tonne Methanol. Zum Vergleich: Die DECHEMA gibt einen Wert von 11,02 MWh je Tonne Methanol an (Bazzanella & Ausfelder, 2017). Hier ist allerdings der Strombedarf für die CO₂-Abscheidung und -Aufreinigung nicht enthalten (insgesamt somit ca. 11,7 MWh/t_{MeOH}). Damit ergibt sich eine Energieeinsparung des ResiConMe-Prozesses im Vergleich zum Prozesspfad B um ca. 17%.

Der dort beschriebene Weg über die CO₂-Hydrierung weist einen energetischen Gesamtwirkungsgrad von ca. 47% auf. Demgegenüber sind mit dem ResiConMe-Prozess energetische Gesamtwirkungsgrade, in Abhängigkeit vom Wirkungsgrad der HT-Co-Elektrolyse, von ca. 57% bis 63% erreichbar. Eine detaillierte Gegenüberstellung der beiden Prozesspfade ist (Kirchenbauer & Meier-Staude, 2025) zu entnehmen.

e) Produktqualität

Nach derzeitigem Simulationsstand können Produktreinheiten von ca. 97% erreicht werden (3% Wasseranteil im Produkt; vgl. Tabelle 28). Dagegen ist gemäß (Bertau, Offermanns, Plass, Schmidt, & Wernicke, 2014) im Prozess nach Pfad B (vgl. Abschnitt 1) mit ca. 36% Wasseranteil im Produkt zu rechnen. Damit erzielt der ResiConMe-Prozess deutlich höhere Produktqualitäten in einem Prozessschritt, die für bestimmte Anwendungen ohne weitere Aufbereitung einsetzbar sind.

f) Mikrostrukturierter Methanolreaktor

Der neu entwickelte mikrostrukturierte Reaktor bietet gegenüber den nach Stand der Technik eingesetzten Festbettreaktoren, den Vorteil einer langzeitstabilen isothermen Prozessführung. Durch isotherme Kühlung werden lokale Temperaturspitzen („Hotspots“) im Katalysator vermieden. Dadurch kann auf die Methanolproduktion und die Bildung von Nebenprodukten (z.B. Wasser) gezielter Einfluss genommen werden.

Durch additive Fertigung (3D-Druck) können komplexe Kanalgeometrien für einen optimierten Wärmeübergang und geringe Druckverluste (Reduktion der Verdichterleistung) verwirklicht werden.

Die Standzeit der Reaktoren hängt im Wesentlichen von der Lebensdauer des Katalysators ab. Diese beträgt gemäß Abschnitt 2.3.2 4 – 8 Jahre. Durch die in Abschnitt 2.3 dargestellten Konstruktionsmerkmale wird die Aufbereitung und das Recycling der Reaktoren ermöglicht (vgl. Abschnitt 2.3.2).

2.4.1.2 Technische Risiken und Herausforderungen

Die Umsetzung der ResiConMe-Anlagen soll vorwiegend mit marktüblichen Apparaten (mit Ausnahme des Reaktors) erfolgen, an denen möglichst keine bzw. nur geringfügige Modifikationen notwendig sind. Neben den Herausforderungen bei der Entwicklung des mikrostrukturierten Reaktors ergeben sich daraus zusätzliche technische Risiken.

a) Technologiereife der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse (SOEC)

Die SOEC-Technologie befindet sich derzeit in der Demonstrationsphase. Bereits realisierte Anlagen mit Leistungen von 10 kW (Reichelt, Adam, Näke, Herz, & Mengel, 2023) bis 3 MW (Sunfire, Weltweit grösster Hochtemperatur-Elektrolyseur erzielt Rekord-Wirkungsgrad, 2025) zeigen das prinzipielle Potenzial, jedoch bestehen noch Unsicherheiten hinsichtlich der Langzeitstabilität und des dynamischen Betriebs.

b) Dynamischer Betrieb/ Teillastbetrieb

Die Hochtemperatur-Co-Elektrolyse kann im Bereich von 10 – 100 % Last betrieben werden (Reichelt, Adam, Näke, Herz, & Mengel, 2023). Dabei Laständerungsraten bis zu 90 %/min sind technisch möglich. Limitierungen der Laständerungsrate liegen in der Wasserdampferzeugung. Grundsätzlich haben HT-Co-Elektrolysen bei Einhaltung von Revisionsintervallen inzwischen Gesamt-Laufzeiten von mehreren 10.000 h gezeigt². Fordernd sind vor allem Zyklen, die zu wechselnder Oxidation und Reduktion der Kathode führen. Um dies zu vermeiden, wird dauerhaft sichergestellt, dass eine zu bestimmende Minimallast nicht unterschritten wird.

Aufgrund des modularen Aufbaus des Reaktors aus kleiner skalierten Einzelreaktoren, kann der Teillastbetrieb durch Zu- und Abschalten von Einzelreaktoren erfolgen. Ggf. ist auch ein Teillastbetrieb ohne Abschaltung von Einzelreaktoren durch Anpassung der Massenströme möglich.



² Die Angaben dieses Abschnitts zur HT-Co-Elektrolyse stammen von Herrn Dr. Reichelt vom Fraunhofer IKTS.

Hier ist die effizientere Variante noch zu bestimmen. Dabei ist zudem zu beachten, dass in gewissen Abständen die Reaktoren, durch im Betrieb oxidierten Katalysator, „Refreshing“-Maßnahmen unterzogen werden müssen, um dauerhaft eine hohe Leistungsfähigkeit zu gewährleisten. Es ist daher zu untersuchen, ob diese Maßnahmen im laufenden Betrieb erfolgen und in Zeiten mit Teillastbetrieb gelegt werden können.

In Abschnitt 2.2.5 wird mit Hilfe der Pinch-Methode gezeigt, dass eine Integration der Wärmeströme im Prozess möglich ist und zu einer signifikanten Erhöhung des Wirkungsgrades führt. Dies wurde bisher allerdings nur für stationäre Betriebspunkte (Volllast) untersucht. Für den Teillastbetrieb muss das Verhalten der Wärme- und Stoffströme noch näher betrachtet werden.

Grundsätzlich stellt die Abstimmung der Einzelkomponenten (SOEC, Verdichtung, Wärmeübertrager, Reaktoren) aufeinander, für ein optimales Voll- und Teillastverhalten, eine Herausforderung dar. Dies wird intensiv im weiteren Projektverlauf untersucht.

c) Mikrostrukturierter Reaktor

Aus den in Abschnitt 2.3 dargestellten Gesichtspunkten können für den weiteren Projektverlauf weiterführende Aufgabenstellungen für die Reaktorentwicklung abgeleitet werden.

Zur optimalen Ausnutzung des Reaktorvolumens und für eine bessere Kühlung werden sehr geringe Wandstärken der Filamente angestrebt (ca. 0,5 mm). Dabei muss die Wanddicke ausreichend mechanisch stabil und gasdicht bei einem Innendruck von ca. 40 bara sein. Ob diese Wanddicken praktisch umsetzbar sind hängt dabei wesentlich von der Qualität der additiven Fertigung ab.

Des Weiteren muss die Haftung des Katalysators auf der Trägerstruktur detaillierter untersucht werden. Aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie der Volumenzu- bzw. -abnahme bei Oxidation bzw. Reduktion des Katalysators entstehen mechanische Spannungen, die zu Rissen und/oder zum Abplatzen der Katalysatorschicht führen können.

Zudem muss geprüft werden, ob das Washcoating-Verfahren eine vollständige sowie ausreichende und gleichmäßige Beschichtung der Mikrostruktur ermöglicht bzw. welcher Mindestdurchmesser der Filamente für dieses Verfahren notwendig ist.

In Abschnitt 2.3.2 sind wesentliche Kriterien für den Betrieb und die Lebensdauer der Katalysatoren genannt (Katalysatorvergiftung, thermisches Sintern, strukturelle Veränderungen). Hier besteht die Herausforderung in der Auswahl des bestmöglichen Katalysators und der Schaffung optimaler Betriebsbedingungen im Reaktor.

Im weiteren Projektverlauf wird angestrebt zu diesen Themen weitere theoretische und experimentelle Erkenntnisse zu erlangen.

d) Simulationsrisiko

Der Wirkungsgrad der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse hat wesentlichen Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad des Prozesses. Derzeit wird der Elektrolysewirkungsgrad über Herstellerangaben abgeschätzt. Das Fraunhofer IKTS (und die Firma Sunfire) hat experimentell validiert und publiziert, dass bei Bereitstellung von Dampf aus Abwärme auch an realen Anlagen ein Wirkungsgrad > 80 % für den Elektrolyseur erreicht werden kann (vgl. (Reichelt, Adam, Näke, Herz, & Mengel, 2023), (Sunfire, Weltweit grösster Hochtemperatur-Elektrolyseur erzielt Rekord-Wirkungsgrad, 2025)).

Hier ist ggf. experimentell zu validieren, ob die angegebenen Wirkungsgrade für den neu entwickelten Prozess Gültigkeit haben und wie sich diese im Teillastbetrieb verhalten.

Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, existieren für die katalytische Methanolsynthese unterschiedliche Kinetikmodelle. Die damit ermittelten Ergebnisse weichen besonders hinsichtlich der Umsatzgeschwindigkeiten erheblich voneinander ab (vgl. Abschnitt 2.1.6). Daher kann es beim Reaktordesign und der Dimensionierung zu erheblichen Fehleinschätzungen (Über- oder Unterdimensionierung) kommen, wenn dafür ausschließlich theoretische Daten zugrunde gelegt werden. Im weiteren Projektverlauf müssen deshalb die Simulationsergebnisse gegen Versuchsergebnisse am realen Reaktor validiert und ggf. korrigiert werden.

e) Einsparung der Rektifikation

Die Einsparung der Rektifikation ist ein wesentliches FuE-Ziel, um die Vorteile einer kompakten Bauweise und einen effizienten Betrieb zu erreichen. Die aktuellen Ergebnissen der Prozesssimulation zeigen, dass Methanolreinheit > 97 % ohne Rektifikation erreichbar sind (vgl. Tabelle 25). Dies gilt allerdings nur unter der Annahme, dass die Kinetikmodelle die Wasserbildung bei der Methanolsynthese ausreichend genau abbilden. Auf die Wasserbildung kann im weiteren Projektverlauf mit folgenden Maßnahmen Einfluss genommen werden:

- Anteil der Tailgas-Rückführung S5 im Vergleich zum Synthesekreis S23 (vgl. Abbildung 27)
- Einsatz selektiver Katalysatoren für die CO-Hydrierung zu Methanol
- Anpassung der Temperatur- und Druckprofile im Reaktor
 - a) für bevorzugte CO-Hydrierung;
 - b) sodass eine Nettobildung von Wasser im Reaktor verhindert wird (vgl. Abbildung 44)

Die wesentliche Herausforderung besteht damit in der Auswahl eines optimalen Betriebspunktes für einen geeigneten bzw. optimierten Katalysator.

Wird die gewünschte Produktreinheit unter Ausschöpfung aller möglichen oben genannten Maßnahmen dennoch nicht erreicht kann eine Aufreinigung in Raffinerien mit 2 Kolonnen-Rektifikations-Systemen erfolgen³. Für die Weiterverarbeitung zu Kraftstoffen ist eine Methanolreinheit von ca. 90% ausreichend. Der Standard ISO/DIS 6583 ist in der Entwicklung. Dieser definiert eine Methanol-Brennstoff-Qualität, die für Verbrennungsmotoren in der Schifffahrt tauglich ist. Methanol könnte in großen Mengen in der Schifffahrt eingesetzt werden. Laut Henning Edlerherr von Maritimes Cluster Norddeutschland e. V. sei dies sehr wünschenswert und das Interesse des Reeder-Verbands zeige sich in seinem Engagement im Gremium zur Erarbeitung des Standards ISO/DIS 6583.

³ Dr. Kuschel von CAC-SYNFUEL bestätigt, dass ein Wasseranteil von 10% akzeptabel für die Raffinierung ist und zur Herstellung ihres Kerosins geeignet wäre.

f) Prozesschemische Herausforderungen

Hoher Druck und hohe Temperatur im Reaktor sind nach bisherigem Kenntnisstand⁴ zuträglich für die Hemmung des CO₂-Umsatzes. Durch eine Erhöhung des Reaktordrucks steigt aber die notwendige Verdichterleistung. Das erhöht den spezifischen Stromverbrauch und senkt den Wirkungsgrad. Ein hoher Reaktionsdruck sorgt aufgrund der abnehmenden Stoffmenge bei den Synthesereaktionen, für höhere Umsatzraten, verringert jedoch die Selektivität für die Methanolsynthese. Dadurch können mehr Nebenprodukte entstehen.

Eine hohe Reaktions-Temperatur sorgt dafür, dass das chemische GGW bei geringeren Methanol-Anteilen liegt. Das hat einen geringeren Umsatz und höhere Rezyklier-Raten zur Folge.

Hier gilt es im Rahmen der technischen und wirtschaftlichen Grenzen den optimalen Betriebspunkt für eine optimale Produktqualität zu finden.

2.4.1.2 Fazit

Die in Projektphase 1 angestellten Überlegungen und Analysen bestätigen das hohe Innovationspotential des ResiConMe-Verfahrens.

Die Kombination aus Hochtemperatur-Co-Elektrolyse und mikrostrukturiertem Reaktor ermöglicht

- eine Energieeinsparung von rund 17 %,
- eine Wirkungsgradsteigerung um mehr als 10%,
- eine Reduktion des Wasserstoffbedarfs um 1/3,
- eine Methanolreinheit von bis zu 97 % ohne Rektifikation sowie
- eine CO₂-Einsparung von ca. 8 400 t CO₂e/a pro Anlage

im Vergleich zu Anlagen nach Stand der Technik (Prozesspfad B).

Durch die modulare, containerbasierte Bauweise eignet sich das System hervorragend für dezentrale Energie- und Stoffkreisläufe. Die identifizierten technischen Risiken sind beherrschbar und werden in den folgenden Projektphasen gezielt adressiert.

Insgesamt stellt das ResiConMe-Konzept eine zukunftsfähige technologische Basis für eine nachhaltige, klimaneutrale Methanolproduktion dar und kann einen wesentlichen Beitrag zur Sektorkopplung und Energiewende leisten.

⁴ Die Reaktionen hängen von Temperatur, Druck, Stöchiometrie und Reaktionskinetik/Katalysatormaterialien ab.

2.4.2 Ökonomische Analyse

Die ResiConMe-Technologie ist vor dem Hintergrund eines sich dynamisch entwickelnden Marktes für grünes Methanol zu betrachten, der zugleich von großen Chancen und erheblichen Unsicherheiten geprägt ist. Die nachfolgende ökonomische Bewertung integriert die Ergebnisse der Markt-, Standort- und Investitionsanalysen sowie der Geschäftsmodell- und Risikoanalyse und leitet daraus eine strategische Einordnung der Wirtschaftlichkeit und Marktfähigkeit der ResiConMe-Technologie ab. Die folgende ganzheitliche ökonomische Bewertung basiert auf der Masterarbeit „Markteintrittsstrategie für Anlagen zur Synthese von (grünem) Methanol aus erneuerbaren Energien“ (Fuchs, 2025).

2.4.2.1 Marktperspektive: Attraktivität und Struktur des Marktes

Der Markt für grünes Methanol befindet sich in einer frühen Wachstumsphase, wird jedoch mittel- bis langfristig als hoch attraktiv eingeschätzt. Treiber dieser Entwicklung sind insbesondere europäische und internationale Regulierungen wie RED III (Renewable Energy Directive III), FuelEU Maritime (Kohlenstoffarme Kraftstoffe für Schiffe), ReFuelEU Aviation (Kohlenstoffarme Kraftstoffe für Luftfahrt) und der EU-Emissionshandel, die in der Schifffahrt, im Luftverkehr und in der Industrie einen zunehmenden Einsatz klimaneutraler Kraft- und Grundstoffe einfordern. Grünes Methanol nimmt hierbei eine zentrale Rolle ein, da es sowohl als nachhaltiger Kraftstoff (insbesondere im Schifffahrtssektor) als auch als Plattformchemikalie in der chemischen Industrie eingesetzt werden kann (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Aktuell ist die Nachfrage durch die begrenzte Anzahl betriebsbereiter Anlagen und hohe Herstellungskosten noch deutlich unter dem künftig erwarteten Niveau. Der heutige Marktpreis von E-Methanol liegt in einer Größenordnung von etwa 2.000–2.200 €/t. Mit dem geplanten Zubau von über 200 grünen Methanolprojekten bis 2030 und der damit einhergehenden Skalierung der Produktionskapazitäten ist jedoch von einem zunehmenden Preis- und Wettbewerbsdruck auszugehen. Szenarioanalysen zeigen, dass sich der Marktpreis für E-Methanol bis 2040 auf ein Niveau von etwa 1.400–1.600 €/t einpendeln könnte. Dies entspricht einer Reduktion von rund 30 % gegenüber dem heutigen Preis.

Gleichzeitig ist der Markt stark politisch getrieben und in hohem Maße von der weiteren Ausgestaltung der Regulatorik abhängig. Unsicherheiten bestehen insbesondere hinsichtlich der konkreten Auslegung von Definitionen z. B. RNFBO (Renewable Fuel of Non-Biological Origin), REDIII, der tatsächlichen Umsetzung von Beimischungsquoten sowie der Frage, in welchem Umfang Unternehmen reale Dekarbonisierungsmaßnahmen gegenüber Zertifikatskäufen und Strafzahlungen priorisieren werden oder sich der Trend und Bedarf nach lokaler Energieerzeugung entwickelt. Vor diesem Hintergrund ist der Markt für grünes Methanol als langfristig chancenreich, jedoch in der kurzen bis mittleren Frist mit erheblichen regulatorischen und preislichen Unsicherheiten behaftet.

2.4.2.2 Projektökonomie: Wirtschaftlichkeit der ResiConMe-Referenzanlage

Die ökonomische Bewertung der ResiConMe-Technologie basiert auf einer modularen Referenzanlage mit einer jährlichen Produktionskapazität von 4.000 t Methanol. Für diese Basisanlage werden Investitionskosten (CAPEX) von 18 Mio. € ermittelt.

CAPEX				% gesamt CAPEX
variable Faktoren	HT-Co-Elektrolyseur	Mio €	8,6	47,7%
	MeOH-Synthesereaktor	Mio €	1,68	9,3%
	ESMR/Software	Mio €	2,1	11,8%
	Mechanische Bauteile	Mio €	4,1	22,7%
	Aufbau der Anlage	Mio €	1,1	5,9%
fixe Faktoren	Civil Plant	Mio €	0,41	2,3%
	Entsalzungsanlage	Mio €	0,02	0,1%
	CAPEX gesamt	Mio €	18,0	

Tabelle 33: CAPEX Kosten

Die wesentlichen Kosten sind der HT-Co-Elektrolyse mit einem Anteil von rund 48 % den dominierenden Kostenblock darstellt. Weitere wesentliche CAPEX-Positionen sind die Prozessleittechnik mit 12% und die Mechanischen Bauteile wie Verdichter und Wärmeüberträger mit 23% und der zum Patent angemeldete Methanol-Synthesereaktor mit ca. 9%.

Die Betriebskosten (OPEX) der Anlage werden maßgeblich durch den Strompreis und den Teillastfaktor bestimmt. In der Basisbetrachtung werden ein Teillastfaktor von 0,7, ein Strompreis von 80 €/MWh sowie ein Förderanteil von 0% angesetzt.

Bei Bezug von grünem Strom bei 80 €/MWh entfallen etwa 51 % der laufenden Kosten auf Energiekosten. Ergänzend schlagen lineare Abschreibungen über zehn Jahre mit 30%, Wartungskosten in Höhe von 9 % der Betriebskosten sowie Personal- und sonstige Betriebskosten mit 3% zu Buche. Bei einem Lastfaktor von 1 ergibt sich ein jährlicher Strombedarf von rund 27 GWh.

OPEX				% gesamt OPEX
variable Faktoren	Stromkosten MeOH-Herstellung	Mio €/a	3,01	50,80%
	Stromkosten Wasseraufbereitung	Mio €/a	0,04	0,68%
	Stromkosten Biogasaufbereitung	Mio €/a	-	0,00%
	Stromkosten Gesamt	Mio €/a	3,05	51,48%
fixe Faktoren	Personalkosten Angestellte (Verwaltung,	Mio €/a	0,16	2,70%
	Sonst. Abg. (u.a. Grunderwerbsst., Vers.)	Mio €/a	0,36	6,09%
	Jährliche Wartungskosten	Mio €/a	0,54	9,13%
	Abschreibung (bei 10 Jahren)	Mio €/a	1,80	30,43%
	Software Lizenz	Mio €/a	0,01	0,17%
	fixe OPEX Gesamt	Mio €	2,87	48,52%
	OPEX Gesamt	Mio €	5,92	

Tabelle 34: OPEX Kosten

Desweiteren wird angenommen, dass die Betreiber von Biogas- bzw. Biomethananlage das gereinigte CO₂ kostenneutral abgeben können und am Erlös des Bio-LNG beteiligt werden. Dies setzt voraus, dass in diesen Anlagen Bio-Methan erzeugt und bereits eine CO₂-Aufreinigungsanlage betrieben wird. Dadurch entfällt eine zusätzliche Investition in diese Anlagen. Der Mehrwert für den Anlagenbetreiber bei Nutzung der ResiConMe-Technologie ergibt sich aus einer verbesserten THG-Quote, wodurch zusätzliche Erlöse generiert werden können.

Auf Basis dieser Annahmen liegen die spezifischen Herstellkosten des grünen Methanols in der Größenordnung von etwa 1.250 €/t (ohne Transportkosten und Gewinnmargen). Unter Einbezug eines Marktpreises von 2.000 €/t sowie zusätzlicher Einnahmen aus CO₂-Bepreisung (bei 2,1 t CO₂-Einsparung pro Tonne Methanol und einem pauschal angesetzten CO₂-Preis von 80 €/t CO₂) ergibt sich im Basisszenario ohne Förderung eine Amortisationsdauer von rund sieben Jahren. Die Anlage ist damit grundsätzlich wirtschaftlich betreibbar, weist jedoch eine deutliche Sensitivität gegenüber Veränderungen zentraler Einflussgrößen wie Strompreise und Verkaufserlöse auf.

Interner Zinsfuß					
					0,49%
Förderanteil	0%				
Investitionsbetrag (Ist)	17.998.967,50	EUR	E-Methanol-Marktpreis:	2000	EUR/t
Jährliche Wartungskosten	539.969,03	EUR	Preis CO ₂ -Zert.	80	€/t CO ₂
Abschreibedauer	10	Jahre	MeOH pro Jahr:	2800	t/a
Steuern	28%		CO ₂ -Input:	2651,88	t/a
Inflationsrate	3,00%		CO ₂ -Einsparung:	5880,0	t/a
Lebensdauer und Abschreibung Elektrolyse-Stacks	10	Jahre	Strombedarf:	26.320,00	MWh/t
Darlehen	17.998.968	€		9,40	MWh/t
Zinsen	3,00%		Teillastfaktor:	0,70	-
Kreditlaufzeit (entspricht Tilgungszeit)	10	Jahre	Amortisationsdauer	7	
Energiepreis	80,00	EUR/MWh	Verhältnis:	0,48	tMeOH/tCO ₂
Anzahl Angestellte	2	-			
Jahresgehalt der Angestellten (Wartung, Vertrieb, etc.)	160.000	EUR			

Tabelle 35: Wirtschaftlichkeitsrechnung bei einer Investitionssumme von 18 mio. €, einer Anlagenlebensdauer von 20 Jahren, einer Auslastung von 70% und einem Preis von 2000,- €/t grünes Methanol

Zentrale Hebel für die Wirtschaftlichkeit ist der CAPEX-Förderanteil, Strombezugspreise und die Auslastung der Anlagen als Teillastfaktor dargestellt. Bereits ab Förderniveau von 30 % der Investitionskosten, verkürzt sich die Amortisationsdauer auf etwa fünf Jahre. Ab einem Förderanteil von 60 % wird ein klar positives Betriebsergebnis mit einer Amortisationsdauer von drei Jahren erzielt. Ebenso zeigt sich, dass Strompreis, Elektrolyseurkosten und Marktpreis des grünen Methanols wesentliche Bestimmungsfaktoren für den internen Zinsfuß (IRR) darstellen. Bei aktuell angenommenen CAPEX Kosten von ca. € 18 Mio. ergeben sich interne Zinsfüße im Bereich zwischen 5%-6%; bei einer Förderung der Anlagenerstellungskosten von 60% und konstanten Rahmenparametern sind zweistellige Renditen von bis zu 18 % realisierbar. Bei Volllastbetrieb von 8000h/a, also einem Teillastfaktor (TF) von 1, und ohne Förderung wird ein ähnlicher interner Zinsfuß von ca. 6% erreicht wie bei einer Förderung von 30% und einem Teillastfaktor von 0,7. Ähnliches gilt bei einem Strompreis von 30 €/MWh, 0% Förderung und TF von 0,7. Bei allen genannten Beispielen beträgt die Amortisationsdauer fünf Jahre.

2.4.2.3 Standort- und Strombeschaffungsökonomie

Die Wirtschaftlichkeit der ResiConMe-Anlage ist stark standortabhängig, insbesondere mit Blick auf Stromkosten, CO₂-Verfügbarkeit und Förderkulissen. Die Analyse verschiedener Strombeschaffungsszenarien zeigt, dass sich unter den heutigen Rahmenbedingungen vier Beschaffungswege als besonders relevant herauskristallisieren:

- Nutzung vergünstigter Industriestromtarife (als Referenzgröße, jedoch nicht durchgängig „grün“),
- strompreisoptimierter Residuallastbetrieb unter Nutzung negativer Strompreise,
- Abschluss langfristiger Power Purchase Agreements (PPAs) mit erneuerbaren Erzeugern,
- direkter Strombezug aus Biogasanlagen via Bio-BHKW (Kombinationsmodell Biomethan–Methanol).

Insbesondere PPAs mit Preisniveaus zwischen 30 und 60 €/MWh sowie Kopplungskonzepte mit Biogasanlagen stellen aus ökonomischer Sicht attraktive Optionen dar, da sie eine planbare, langfristig günstige und zugleich grüne Stromversorgung ermöglichen. Für kleinere Eigen-Erzeugungskonzepte (PV und Wind) zeigt die Analyse, dass bei größeren Gesamtleistungen von über 4.000 t/a ein wirtschaftlicher Betrieb zu realisieren ist. Bei größeren Anlagen bleiben die Kosten für Engineering, Genehmigung, Betriebs-Software etc. nahezu konstant und die Einkaufspreise der Aggregate werden auf den Stückpreis deutlich günstiger. In Phase II werden diese Zusammenhänge genauer untersucht und erläutert.

Auf internationaler Ebene unterstreicht die Szenarienanalyse die Bedeutung stromgünstiger Standorte. Länder wie Spanien, Portugal und Brasilien bieten aufgrund niedriger PPA-Preise bereits heute attraktive Rahmenbedingungen, die Amortisationsdauern von rund vier Jahren ermöglichen können. Parallel dazu weisen Regionen mit hohem Biomethanpotenzial und erneuerbaren Energie-Überschüssen – etwa Dänemark, Großbritannien und Deutschland sowie perspektivisch Spanien und Italien – ein hohes Standortpotenzial für ResiConMe-Pilotanlagen auf.

2.4.2.4 Geschäftsmodelle: Vergleich und strategische Einordnung

Die ökonomische Bewertung der ResiConMe-Technologie erfolgt nicht allein auf Anlagenbasis, sondern unter Berücksichtigung unterschiedlicher Geschäftsmodelle.

Das Geschäftsmodell des **Engineering- und Komponentenverkaufs** fokussiert auf den Vertrieb der patentierten Reaktormodule sowie zugehöriger Engineering- und Serviceleistungen. Die Kostenanalyse des Reaktors (Version DN350 AISI 316L) zeigt, dass die Herstellungskosten eines Moduls bei etwa 43.000 € liegen, während sich über eine kapazitätsbasierte Preisgestaltung Verkaufspreise von rund 102.500 € je Modul realisieren lassen. Für eine 4.000 t/a-Methanolanlage mit 39 Reaktormodulen ergibt sich damit ein potenzieller Umsatz von etwa 4 Mio. €, während durch den Einsatz eines 3D-Druckers Jahreserlöse im Bereich von 4,4 bis 9,8 Mio. € möglich sind. Die hieraus resultierende Bruttomarge von etwa 58 % verdeutlicht die hohe Attraktivität dieses Geschäftsmodells.

Demgegenüber erfordert der **Eigenbetrieb einer ResiConMe-Gesamtanlage** einen deutlich höheren Kapitalbedarf und ist stärker der Volatilität von Strom- und Produktpreisen sowie technologischen Risiken (SOEC-Lebensdauer, Ersatzinvestitionen) ausgesetzt. Gleichzeitig ermöglicht dieses Modell die Beteiligung an der vollständigen Wertschöpfungskette des Methanolvertriebs und eröffnet zusätzliche Erlöspotenziale durch CO₂-Bepreisung und Quotenhandel. Die Investitionsrechnung zeigt, dass der Eigenbetrieb insbesondere dann wirtschaftlich attraktiv wird, wenn ein ausreichender CAPEX-Förderanteil ($\geq 30\%$), günstige und langfristig verfügbare grüne Strompreise ($\leq 60\text{--}80\text{ €/MWh}$) und reduzierte Elektrolyseurkosten zusammenkommen.

Im direkten Vergleich erweist sich der modulare Komponenten- und Engineeringverkauf in der aktuellen Marktphase als ökonomisch risikoärmerer und, hinsichtlich des Kapitaleinsatzes, leichter Markteintrittspfad mit hohem Margenpotenzial. Der Eigenbetrieb einer Pilotanlage ist strategisch sinnvoll, wenn dieser zeitlich so positioniert wird, dass von erwarteten Kostendegressionen (insbesondere bei SOEC) und gereiften Förderstrukturen profitiert werden kann. Daraus lässt sich eine stufenweise Markteintrittsstrategie ableiten: zunächst der Aufbau von Referenzen und Cashflows über Komponentenverkauf, anschließend die Errichtung einer Pilotanlage und in der Folge die Positionierung als Systemanbieter für modulare, kleinskalige grüne Methanolanlagen.

2.4.2.5 Risiko und Eintrittsbarrieren

Die Investition in eine ResiConMe-Gesamtanlage ist mit signifikanten Risiken verbunden. Neben den bereits genannten Strompreis- und CAPEX-Risiken bestehen weitere zentrale Risikofelder:

- **Regulatorische Risiken**, etwa durch unklare Definitionen, Genehmigungsprozesse ohne Referenzprojekte und potenziell variierende nationale Umsetzungsgrade von EU-Vorgaben,
- **Technologierisiken**, insbesondere hinsichtlich Lebensdauer und Kostenentwicklung der SOEC-Module,
- **Marktrisiken**, etwa durch die Preisentwicklung von grünem Methanol, das Auftreten konkurrierender Technologien (z. B. Ammoniak, Wasserstoff) sowie eine mögliche Marktsättigung durch den starken Zubau großskaliger Anlagen bis 2030,
- **Beschaffungsrisiken** für biogenes CO₂, insbesondere bei Engpässen in der Biomasseverfügbarkeit.

Zur Minderung dieser Risiken werden langfristige Stromabnahmeverträge (PPAs), Kooperationsmodelle mit Betreibern von Biomethan- und Biogasanlagen, die Nutzung von Förderprogrammen (z. B. EU Innovation Fund) sowie der schrittweise Aufbau von Referenzprojekten über den Reaktorverkauf angestrebt. Damit lassen sich sowohl technologische als auch regulatorische Unsicherheiten reduzieren und die Basis für eine wirtschaftlich tragfähige Pilotanlage stärken.

2.4.2.6 Zusammenfassende ökonomische Einordnung

Insgesamt zeigt die durchgeführte Analyse, dass die ResiConMe-Technologie in einem strukturell attraktiven, jedoch noch unreifen und politisch stark beeinflussten Markt agiert. Die modulare, flexible Auslegung des Anlagenkonzepts, die gezielte Nutzung biogener CO₂-Quellen aus Biomethanprozessen und die Ausrichtung auf Nischenmärkte mit regionalen Abnehmern (z. B. kleinere Häfen, regionale Chemieparcs) ermöglichen eine differenzierte Positionierung gegenüber großskaligen Anlagenkonzepten.

Ökonomisch ist die Technologie unter den heutigen Rahmenbedingungen insbesondere dann attraktiv, wenn der Markteintritt risikobewusst, durch einen anfänglichen Fokus auf den margenstarken Verkauf der patentierten Reaktormodule und Engineering-Leistungen, die konsequente Nutzung von Förderprogrammen sowie eine standort- und strompreissensitive Auswahl von Pilotstandorten gestaltet wird. Ab etwa 2030, mit steigender Marktreife grüner Methanoltechnologien und erwartbaren Kostensenkungen im Bereich der Elektrolysetechnologie, bietet der Eigenbetrieb einer ResiConMe-Pilotanlage bei entsprechender Förderkulisse und günstigen grünen Strompreisen die Perspektive auf attraktive Renditen.

Damit lässt sich festhalten, dass die ResiConMe-Technologie unter Berücksichtigung der dargestellten Rahmenbedingungen und Strategien ein **hohes ökonomisches Potenzial** besitzt, sofern der Markteintritt schrittweise, fördermittelgestützt und standortoptimiert erfolgt und die technologischen Weiterentwicklungen konsequent vorangetrieben werden.

2.4.3 Ökologische Analyse

Mit der ökologischen Bewertung sollen die Vorteile der ResiConMe-Technologie, insbesondere hinsichtlich des Treibhausgasminderungspotentials, mit möglichen schädlichen Umweltauswirkungen abgewogen werden. Dabei sollen Aspekte von der Errichtung der Anlage, über den Betrieb bis zum Rückbau bzw. Recycling der Anlagenkomponenten in Betracht gezogen werden.

2.4.3.1 Treibhausgasminderungspotential

Methanol ist ein vielseitiger einsetzbarer Grundstoff in der chemischen Industrie sowie ein Treib- und Brennstoff im Verkehrs- und Energiesektor. Bisher wird Methanol vorwiegend in der chemischen Industrie verwendet. Neben Ammoniak, Ethylen, Propylen, Benzol, Toluol und gemischte Xylolen ist Methanol einer der sieben Grundchemikalien und ist somit ein wichtiger Baustein des Chemiesektors (IEA, 2018). Methanol wird am häufigsten zur Herstellung anderer Chemikalien verwendet. Dabei können aus Methanol auch andere Primärchemikalien wie Ethylen und Propylen erzeugt werden. Etwa 40 % werden zu Formaldehyd umgewandelt und weiter zu Kunststoffen, Sperrholz, Farben, Sprengstoffen und Textilien verarbeitet (IEA, 2018)

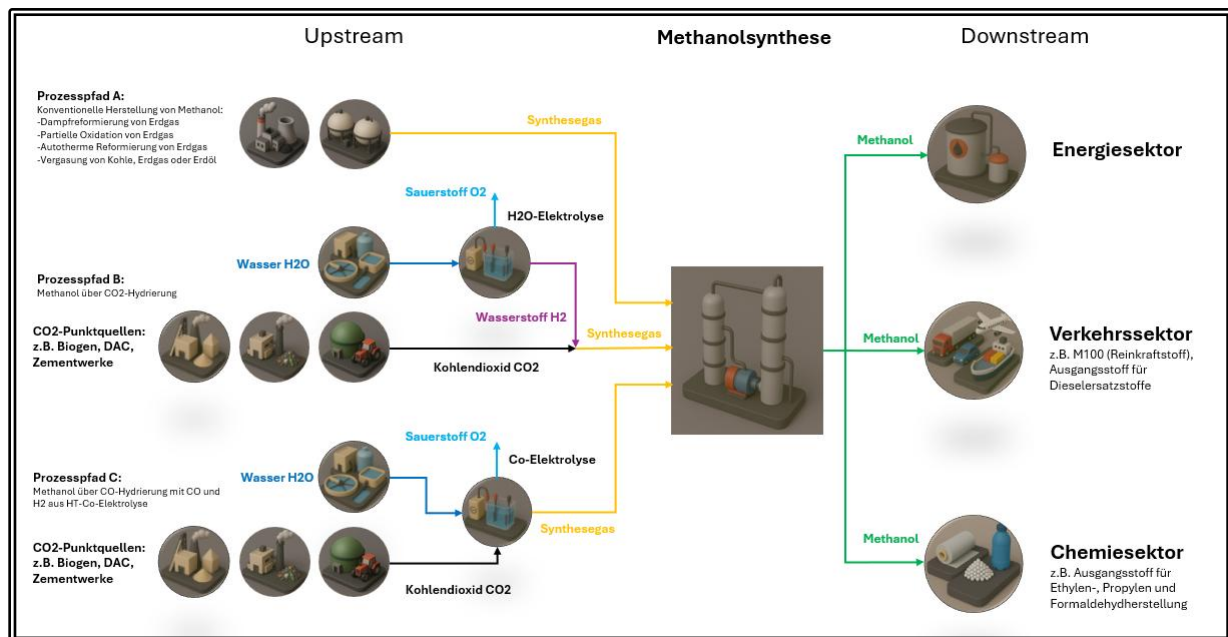


Abbildung 63: Stoffflussdiagramm der Methanolherstellung

Im Jahre 2018 befanden sich 55 % der weltweiten Methanolproduktionskapazität in China und lediglich 3 % in Europa (IEA, 2018). Bei der Herstellung des Methanols wird dabei weltweit vorwiegend der Prozesspfad A unter Verwendung fossiler Rohstoffe (vgl. Abbildung 63 und Abschnitt 11) verfolgt. Aus Abbildung 63 lässt sich ableiten, dass durch die Vermeidung fossilen Kohlenstoffs in Prozessen vor der Methanolsynthese (Upstream) wesentlicher Einfluss auf den Anteil fossilen Kohlenstoffs in Prozessen nach der Methanolsynthese (Downstream) genommen werden kann. Methanol ist damit eine Schlüsselkomponente mit der Dekarbonisierung im Energie-, Verkehrs- und Chemiesektor vorangetrieben werden kann.

Etwa 10 % des weltweiten Endenergieverbrauchs, 14 % des gesamten Primärölverbrauchs und 8% des gesamten Primärgasverbrauchs entfallen beispielsweise auf die chemische Industrie, in der Methanol als Basischemikalie verwendet wird (IEA, 2018).

Mit den Prozesspfaden B und C lassen sich, im Vergleich zum Prozesspfad A, durch Nutzung von erneuerbarer Energien und biogenen Kohlenstoffquellen deutliche Minderungen von Treibhausgasemissionen erzielen. Der Prozesspfad C (ResiConMe-Technologie) bietet dabei gegenüber Prozesspfad B wesentliche Effizienzvorteile (vgl. Abschnitt 2.4.1). In (Kirchenbauer & Meier-Staude, 2025) ist eine detaillierte Berechnung der CO₂-Einsparung des Prozesspfades C im Vergleich Prozesspfad A dargestellt. Abbildung 64 zeigt zusammenfassend die CO₂-Ströme und die resultierende Einsparung von 2,1 t_{CO₂}/ t_{MeOH}.

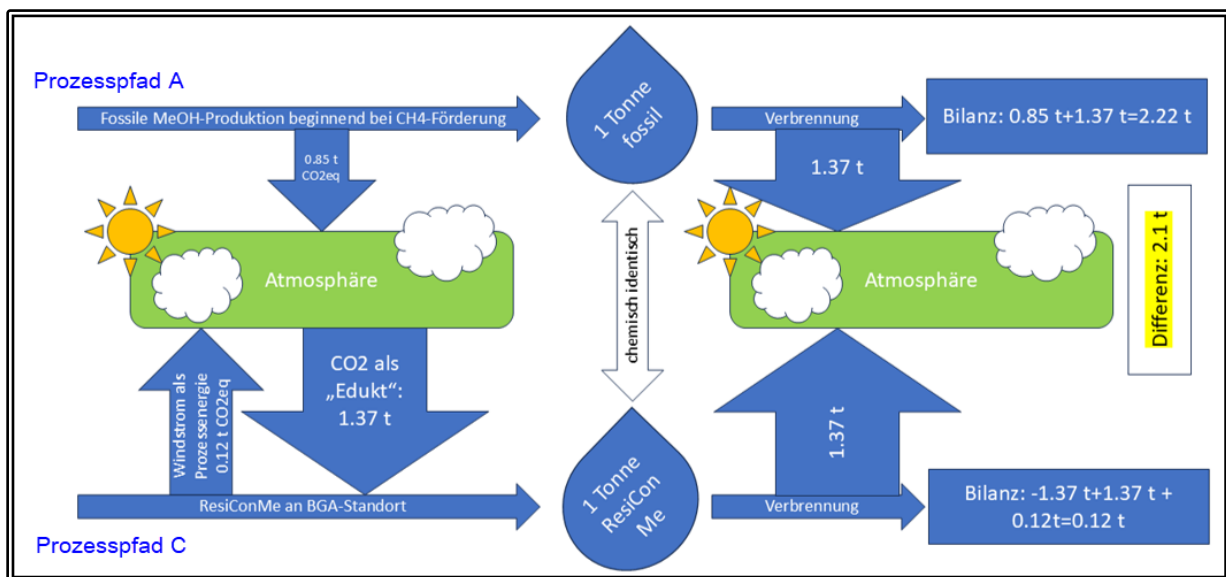


Abbildung 64: Vergleich CO₂-Umsatz im Prozesspfad A und Prozesspfad C

Im Vergleich zur fossilen Herstellung von Methanol im Prozesspfad A wird im Prozesspfad C zudem zusätzliches Treibhauspotential vermieden, da hier keine Freisetzung von Methan erfolgt (kein Methanschluß bei der Produktion).

2.4.3.2 Kohlenstoffquelle

Die ResiConMe-Technologie ist generell unabhängig vom Ursprung des Kohlenstoffdioxids. Das Kohlenstoffdioxid muss lediglich eine ausreichende Reinheit zur Umsetzung in der Hochtemperaturelektrolyse aufweisen und in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Damit kann CO₂ sowohl aus nicht-biogenen als auch aus biogenen Quellen genutzt werden.

Zementwerke stellen beispielsweise eine zum überwiegenden Teil nicht-biogene konzentrierte Kohlenstoffquelle dar. Die Zementindustrie verursachte im Jahr 2018 etwa 20 Mio. t CO₂-Äquivalente in Deutschland (Umweltbundesamt, 2020). Die CO₂-Freisetzung erfolgt dabei zu ca. 2/3 aus den eingesetzten Rohmaterialien (Kalkstein) und zu ca. 1/3 durch den zur Kalzinierung des Kalksteins (CaCO₃ → CaO + CO₂) notwendigen Brennstoffes (Umweltbundesamt, 2020).

Bei Nutzung dieser Kohlenstoffquelle ist für eine nachhaltige Bindung des Kohlenstoffdioxids die weitere Verwendung des Methanols entscheidend. Wird dieses Methanol als Brennstoff ohne nachfolgender CO₂-Abscheidung aus den Verbrennungsgasen eingesetzt, kann lediglich von einer „Zwischennutzung“ ausgegangen werden, die zu keiner dauerhaften Einsparung oder Minderung von Treibhausgasen führt. Der Einsatz des Methanols in der chemischen Industrie zur Produktion langlebiger und recycelbarer Produkte erscheint in diesem Fall sinnvoller.

In (Fuchs, 2025) ist eine Vielzahl möglicher biogener Kohlenstoffquellen genannt. Für die ResiConMe-Technologie sind insbesondere anaerobe (ohne Sauerstoff) Prozesse zur CO₂ Herstellung von Bedeutung, aus denen CO₂ effizient und mit hoher Reinheit abgeschieden werden kann (Fuchs, 2025). In (Fuchs, 2025) wird gezeigt, dass Biogas- bzw. Biomethananlagen derzeit das höchste Potential zum Markteintritt der ResiConMe-Technologie bieten.

Die Produktion von Biogas steht, je nach Substratzusammensetzung, ggf. in Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion. Für eine ganzheitlich sinnvolle Erzeugung von grünem Methanol wird daher für den Standort einer Pilotanlage der Fokus auf Biogas-/Biomethananlagen mit vorwiegender Rest- und Abfallstoffnutzung gelegt. Allerdings spielen neben der Kohlenstoffquelle auch andere Aspekte (z.B. Genehmigungsfähigkeit) eine entscheidende Rolle für die Standortwahl.

2.4.3.3 Wasserbedarf

Neben dem in Tabelle 28 angegebenen spezifischen Wasserbedarf von 1,378 kg_{Wasser}/kg_{Produkt} zur Herstellung des Produkts wird ggf. für die Kühlung des Prozesses zusätzlich Wasser benötigt. Eine einfache und vergleichsweise kostengünstige Prozesskühlung kann mit einem Nasskühlturm umgesetzt werden (vgl. Abschnitt 2.2.3). Nach (EWK Kühlturm, 2025) setzt sich der Gesamtwasserverbrauch für Nasskühltürme aus folgenden drei Wassermengen zusammen:

- Verdunstungsmenge (Q_{evap}): abhängig von der abzuführenden Wärme
- Abschlämme (Q_{pur}): abhängig von der Eindickung (Mineralgehalt im Frisch- und Kreislaufwasser)
- Tropfenverluste (Q_{dr}): abhängig vom verwendeten Tropfenabscheider

Der Gesamtwasserbedarf hängt damit wesentlich von der am Standort verfügbaren Wasserqualität ab.

Wie in Abschnitt 2.2.3 angegeben wird zur Effizienzsteigerung die Nutzung der Abwärme für sinnvolle Wärmesenken (z.B. landwirtschaftliche Prozesse) angestrebt. Mit diesen Maßnahmen wird zudem der zusätzliche Wasserbedarf für die Kühlung reduziert oder vollständig vermieden.

2.4.3.4 Gefahrstoffe

In Tabelle 36 sind alle im Prozess umgesetzten Stoffe mit Angaben zu Gefahren und Umweltauswirkungen angegeben.

Stoff	Summenformel	Aggregatzustand	Gefahrenhinweise (Einstufung nach CLP)	Wirkung auf Ozonschicht	PBT-/vPvB-Stoff	Treibhauspotential	Bemerkung
Wasser	H ₂ O	flüssig/ gasförmig	-	-	nein	-	Edukt; Produktbestandteil
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	flüssig/ gasförmig	H280	keine	nein	1	Edukt
Wasserstoff	H ₂	gasförmig	H220; H280	keine	nicht bekannt	6	Zwischenprodukt
Kohlenstoffmonoxid	CO	gasförmig	H220; H280; H331; H360D; H372	keine	nein	indirekt	Zwischenprodukt
Sauerstoff	O ₂	gasförmig	H270; H280	-	-	-	Nebenprodukt (Abscheidung aus SOEC)
Methan	CH ₄	gasförmig	H220; H280	keine	nein	25	Nebenprodukt (prozessintern, geringfügig, keine Freisetzung)
Methanol	CH ₃ OH	flüssig	H225; H301; H311; H331; H370	keine	nein	-	Produktbestandteil

Tabelle 36: Gefahrstoffe/ Umweltauswirkungen

Wasser H₂O, Kohlenstoffdioxid CO₂, Wasserstoff H₂, Kohlenstoffmonoxid CO und Methan CH₄ sind ausschließlich prozessinterne Edukte bzw. Zwischen- oder Nebenprodukte, die im planmäßigen Betrieb nicht freigesetzt werden. Auch im Havariefall sind die Umweltauswirkungen dieser Stoffe begrenzt (vgl. Tabelle 36). Der in der HT-Co-Elektrolyse abgeschiedene Sauerstoff wird mit Luft ausgeblasen und stellte keine Beeinträchtigung der Umwelt dar. Das Produkt Methanol wird dagegen planmäßig gelagert und umgeschlagen. Für diesen Stoff sind daher die Umweltauswirkungen im Besonderen zu beachten.

Methanol (CH₃OH) ist eine leichte (0,79 g/cm³ bei 20°C), farblose und nach Alkohol riechende Flüssigkeit, mit leichter Entzündbarkeit (Flammpunkt 9,7°C, Zündtemperatur 455°C bei 1,013 hPa; Explosionsgrenzen 5,5 Vol.-% UEG – 44 Vol.-% OEG). Die Siedetemperatur liegt bei 65°C und der Schmelz- bzw. Gefrierpunkt bei -98°C. Methanol ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Auf den menschlichen Organismus wirkt Methanol toxisch bei Verschlucken, Hautkontakt und Einatmen. Bei Verschlucken besteht die Gefahr der Erblindung. Hohe Dosen können auch Koma und Tod zur Folge haben.

Nach Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP) ist Methanol als nicht gewässergefährdend eingestuft. In Deutschland dagegen wird Methanol (CAS Nr. 67-56-1) nach AwSV (Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen) als deutlich wassergefährdend (WRK 2) angesehen. Dementsprechend sind die Anforderungen nach WHG (Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts; Wasserhaushaltsgesetz) für die Errichtung und den Betrieb der ResiConMe-Anlagen zu beachten.

Methanol ist kein PBT- oder vPvB-Stoff nach Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung) und damit nicht persistent, bioakkumulativ und toxisch im Sinne dieser Verordnung. Der Stoff ist leicht biologisch abbaubar (Persistenz) und reichert sich nicht nennenswert in Organismen an (Bioakkumulationspotential).

Der Stoff enthält keine endokrinen Disruptoren (Umwelthormone, hormonaktive Stoffe) in einer Konzentration $\geq 0,1\%$.

Neben den prozessintern umgesetzten Stoffen kommen ggf. noch weitere Betriebsmittel (z.B. Schmierstoffe, Frostschutzmittel in Kühlkreisläufen) zum Einsatz. Diese werden im weiteren Projektverlauf bei der detaillierten Auswahl der Komponenten hinsichtlich des Gefahrenpotentials beurteilt.

2.4.3.5 Flächenbedarf

Mit dem containerbasierten Ansatz der ResiConMe-Technologie wird eine kompakte und flächensparende Bauweise verfolgt. Die Anlagen sollen in der Regel im Bereich von bereits bestehenden Anlagen oder auf vorhandenen Betriebsgeländen errichtet werden, die für eine entsprechende Nutzung bereits erschlossen sind. Der Flächenbedarf hängt wesentlich von Modulgröße sowie Modulanzahl ab und wird im weiteren Projektverlauf detailliert bestimmt.

2.4.3.6 Betrieb

Wie in Abschnitt 2.2.9 dargestellt, soll die ResiConMe-Technologie zur Nutzung von Residuallasten aus regenerativen Energien genutzt werden. Aufgrund der Volatilität dieser Energiequellen können diese nur mit Anlagen genutzt werden, die in einem weiten Bereich teillastfähig und reaktionsschnell sind. Diese beiden Anlagenmerkmale werden dabei durch technische Notwendigkeiten limitiert (vgl. z.B. HT-Co-Elektrolyse Abschnitt 2.2.9). Im Dauerbetrieb wird es daher nicht vollständig vermeidbar sein, zeitweise fossilen Strom zu nutzen, um die Betriebsbereitschaft (Standby) der Anlagen zu gewährleisten. Diesem Sachverhalt soll im weiteren Projektverlauf mit einem ganzheitlichen Betriebskonzept zur Minimierung dieser Standby-Zeiten begegnet werden (z.B. Nutzung von Batteriespeichern).

2.4.3.7 Recycling

Durch die containerbasierte Bauweise ist ein zügiger und rückstandsfreier Rückbau der Gesamtanlage möglich. Bei der Auswahl der Einzelkomponenten wird im weiteren Projektverlauf auf die Recyclingfähigkeit geachtet.

Bei der Konstruktion des Reaktors, wird wie in Abschnitt 2.3.2 dargelegt, die Recyclebarkeit berücksichtigt.

3 Fazit

Die Zielsetzung, eine kompakte Methanol-Syntheseanlage zur dezentralen Erzeugung von grünem Methanol zu entwickeln, wurde in allen wesentlichen Aspekten erfüllt. Die wesentlichen technischen Entwicklungen – darunter ein neuartiger mikrostrukturierter Methanolreaktor, die Integration der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse sowie der systemische Aufbau der gesamten Prozesskette – wurden modellbasiert nachgewiesen. Der entwickelte Reaktor wurde zum Patent angemeldet, die Funktionsfähigkeit des Konzepts konnte auf Basis umfassender Prozesssimulationen validiert werden. Die Ergebnisse beruhen auf stationären Betriebszuständen und bilden eine belastbare Grundlage für die experimentelle Validierung in einer nächsten Projektphase.

Zunächst erfolgten die verfahrenstechnische Konzeption und Simulation des Gesamtprozesses. Parallel wurde das Reaktorkonzept entworfen, konstruiert und in verschiedenen Simulationsmodellen (1D/2D) hinsichtlich Wirkungsgrad, Reaktionsverlauf und thermischer Integration geprüft.

Es folgte die technische Bewertung der Schlüsselkomponenten (insb. SOEC und Reaktorgeometrie), die Klärung kritischer Parameter sowie eine erste Wirtschaftlichkeitsanalyse.

Auf Basis von Annahmen aus Literaturrecherchen und Angaben von Instituten und Herstellern sowie eigenen simulativen Untersuchungen wurden die Simulationen durchgeführt.

Die Annahmen sind in der Phase 2 durch Laborversuche zu validieren bzw. adaptieren.

Die die Simulation der Wärmeintegration sowie der Stoffströme wird im weiteren Projektverlauf weiter optimiert.

Die verwendeten Parameter der Aggregate beruhen auf Katalogdaten oder Informationen von Herstellern und sind durch detaillierte herstellerdefinierte finale Parameter zu ersetzen. Dies wird in Phase 2 erfolgen, wenn von den handelsüblichen Aggregaten die geeignetsten Hersteller qualifiziert sind.

Bei der SOEC ist der Einfluss der verwendeten Werkstoffe auf der Kathodenseite auf das Synthesegas (Methanbildung) und die Auswirkung der rel. großen Spanne der Betriebstemperaturen der unterschiedlichen Anbieter zu prüfen und wenn möglich die Ergebnisse der Demonstrationsanlagen einzubinden.

Bis dato wurden unterschiedliche statische Betriebszustände untersucht. Die Simulation der Gesamtanlage wird mit ersten transient /zeitabhängig Betriebslastfällen unter Berücksichtigung von Lastwechseln noch in dieser Projektphase erweitert. Eine vollumfängliche dynamische Betrachtung wird in der nächsten Projektphase durchgeführt, unter der Voraussetzung einer ausgereiften Steuer und Regelungs-Technik sowie detaillierteren Angaben der Aggregate.

Abweichungen zu den Annahmen gab es bei der Einschätzung von normgerechten additiv hergestellten drucktragenden Bauteilen. Die wurde durch die dargestellte konstruktive Lösung eines Hüllkörpers gelöst.

Am Reaktordesign ist hinsichtlich der Wärmeübertragung an der Trennung vom Edukt-/Produktgas zum Kühlmedium eine ausführlichere experimentelle Analyse erforderlich um die Wärmeübertragung und diverse Nebeneffekte Blasenbildung auf der Kühlungsseite zu identifizieren.

Nach kritischer Betrachtung der bisher erzielten Ergebnisse sind keine technisch unüberwindbaren Herausforderungen zu erwarten.

Die Anmeldung eines Patents zum Reaktordesign wurde beim Deutschen Patentamt mit der Anmeldung: 10 2025 127 400.2. 11.7.2025 bereits im Juli durchgeführt.

Die ökonomische Betrachtung unterliegt gewissen Unsicherheiten hinsichtlich der Entstehungskosten entsprechend der Unschärfe der technischen Finalisierung.

Die entwickelten Modelle und Ergebnisse werden in Fachkreisen veröffentlicht und in geeigneten Gremien (z. B. Netzwerke Erneuerbare Energien, Power-to-X-Plattformen) präsentiert.

Die ökologische Wirkung des ResiConMe-Verfahrens ist erheblich: Pro Anlage mit einer Kapazität von 4000t MeOH lassen sich jährlich bis zu 8.400 Tonnen CO₂-Äquivalente im Vergleich zur fossilen Methanolproduktion einsparen. Damit leistet die Technologie einen signifikanten Beitrag zur Energiewende und zur Dekarbonisierung der chemischen Industrie, insbesondere im Kontext der Nutzung negativer Residuallasten aus EE-Strom. Technologisch wurde ein deutlicher Effizienzgewinn gegenüber dem Stand der Technik erreicht. Die modulare Bauweise und der Einsatz von 3D-Druck ermöglichen langfristig eine kosteneffiziente Skalierung.

Literaturverzeichnis

- AD-2000. (2021). *Richtlinie über Druckgeräte* (13. Auflage Ausg.). (T.-V. e. Berlin, Hrsg.) Beuth.
- ANSYS, Inc. (2024). Von Ansys Chemkin Input Manual: <http://www.ansys.com> abgerufen
- API. (März 2004). Recommended Practice 941 Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants.
- Apichaya , T., Phavanee, N., & Chaiwat, P. (2019). Single Layer and Multilayers of Ru/Al₂O₃ Using Washcoating Method on Stainless Steel Substrate for Fischer Tropsch Synthesis in Micorchannel Reactor. *Applied Science and Engineering Progress, Vol. 12, No. 4*, 298-304. doi:10.14416/j.ijast.2018.11.003
- Ausfelder, S., Kirchenbauer, M., & Meier-Staude, R. (2025). *Patentnr. 10 2025 127 400.2. 11.7.2025.*
- AVEVA. (November 2019). Process Simulation Help. *Version 2024.1.*
- AVEVA. (April 2024). Process Simulation Thermodynamics Reference Guide Version 2024.1.
- Barrow, N., & u.a. (Januar 2024). Doubling the life of Cu/ZnO methanol synthesis catalysts via use of Si as a structural promoter to inhibit sintering. *Sci. Adv., Bd. 10*(Nr. 3), S. eadk2081. doi:10.1126/sciadv.adk2081
- Bazzanella, D., & Ausfelder, D. (Juni 2017). "*Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry*". (DECHEMA e.V.) Von https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Technology_study_Low_carbon_energy_and_feedstock_for_the_European_chemical_industry.pdf abgerufen
- Behrens, M., & u.a. (Januar 2011). Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Coprecipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts investigated by titration experiments. *Appl. Catal. Gen., Bd. 392*(Nr. 1-2), S. 93-102. doi:10.1016/j.apcata.2010.10.031
- Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F., & Wernicke, H.-J. (2014). *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Bielik, Y. (2024). How Can the Water Tolerance of the Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst Used in Methanol Synthesis from CO₂ be Enhanced? *Natl. High Sch. J. Sci.*
- Bisotti, F. F. (2021). Century of Technology Trends in Methanol Synthesis: Any Need for Kinetics Refitting? *Ind. Eng. Chem. Res. 60* (44), 16032-16053. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02877>
- Bisotti, F., Fedeli, M., Prifti, K., Galeazzi, A., Dell'Angelo, A., & Maneti, F. (2022). Impact of Kinetic Models on Methanol Synthesis Reactor Predictions: In Silico Assessment and Comparison with Industrial Data. *Ind. Eng. Chem. Res. 61* (5), 2206-2226. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04476>
- Bos, M., Slotboom, Y., Kersten, S., & Brilman, D. (Aug. 2019). Supporting Information: 110th Anniversary : Characterization of a Condensing CO₂ to Methanol Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 58*(31), 13987-13999. doi:10.1021/acs.iecr.9b02576
- Bundesnetzagentur. (31. 10 2025). Von SMARD.de: <https://www.smard.de/home> abgerufen

- Bundesnetzagentur. (2025). *Netzengpassmanagement in Q1/2025 "Uneinheitliche Entwicklung"*. Bundesnetzagentur.
- Bussche, K., & Froment, G. (Juni 1996). A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃Catalyst. *J. Catal., Bd. 161*(Nr. 1), S. 1-10. doi:10.1006/jcat.1996.0156
- Chinchen, G., Denny, P., Parker, D., Spencer, M., & Whan, D. (April 1987). Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants. *Appl. Catal., Bd. 30*(Nr. 2), S. 333-338. doi:10.1016/S0166-9834(00)84123-8
- Choi, Y., Futagami, K., Fujitani, T., & Nakamura, J. (April 2001). The difference in the active sites for CO₂ and CO hydrogenations on Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts. *Catal. Lett., Bd. 73*(Nr. 1), S. 27-31. doi:10.1023/A:1009074219286
- Cinti, G., Baldinelli, A., Di Michele, A., & Desideri, U. (2016). Integration of Solid Oxide Electrolyzer and Fischer-Tropsch: A sustainable pathway for synthetic fuel. *Applied Energy 162*, 308-320.
- Clausen, B., & u.a. (September 1994). Wetting/ non-wetting phenomena during catalysis: Evidence from in situ on-line EXAFS studies of Cu-based catalysts. *Top. Catal, Bd. 1*(Nr. 3-4), S. 367-376. doi:10.1007/BF01492289
- DGRL. (15. Mai 2014). *Richtlinie 2014/68/EU des Europäischen Parlaments und des Rates zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedsstaaten über die Bereitstellung von Druckgeräten auf dem Markt.*
- DIN-EN-13445-14. (01 2025). Unbefeuerte Druckbehälter - Teil 14: Zusätzliche Anforderungen an additiv gefertigte Druckgeräte und deren Bauteile.
- Doesburg, E., Höppener, R., de Koning, B., Xiaoding, X., & Scholten, J. (1987). Preparation and Characterization of Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts for Methanol Synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 31*, S. 767-783. doi:10.1016/S0167-2991(08)65452-X
- elcogen, A. g. (01. 09 2024). Installation and operation manual of elcoStack E3000 (SOEC). Niittyvillankuja 4, Vantaa 01510, Finland.
- Emig, G., Klemm, E., & Freund, H. (2024). *Chemische Reaktionstechnik*. Heidelberg: Springer Vieweg Berlin. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-662-68826-7
- Etim, U., Song, Y., & Zhong, Z. (September 2020). Improving the Cu/ZnO-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol, and the Use of Methanol As a Renewable Energy Storage Media. *Front. Energy Res., Bd. 8*, S. 545431. doi:10.3389/fenrg.2020.545431
- EWK Kühlturm, G. (27. 02 2025). Betriebs- und Wartungsanleitung EWK-C Geschlossene Kühltürme. D-48607 Ochtrup.
- Fichtl, M., & u.a. (August 2015). Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts. *Appl. Catal. Gen., Bd. 502*, S. 262-270. doi:10.1016/j.apcata.2015.06.014
- Fuchs, S. (2025). *Markteintrittsstrategie für Anlagen zur Synthese von (grünem) Methanol aus erneuerbaren Energien*. Masterarbeit, Hochschule München, München.

- Gao, P., & u.a. (November 2013). Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. *Appl. Catal. Gen., Bd. 468*, S. 442-452. doi:10.1016/j.apcata.2013.09.026
- Graaf, G., & Winkelman, J. (2106). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 5854 - 5864. doi:10.1021/acs.iecr.6b00815
- Graaf, G., Stamhuis, E. J., & Beenackers, A. (1988). Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci. 43 (12)*, 3185-3195. doi:https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85127-3
- Grabow, L., & Mavrikakis, M. (April 2011). Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation. *ACS Catal., Bd. 1(Nr. 4)*, S. 365-384. doi:10.1021/cs200055d
- He, L., Fan, Y., Luo, L., Bellettre, J., & Yue, J. (2020). Preparation of Pt/γ-Al₂O₃ catalyst coating in microreactors for catalytic methane combustion. *Chemical Engineering Journal 380*, 122424. doi:10.1016/j.cej.2019.122424
- Heinrichs, N. (2025). *Modellierung der Reaktionskinetik für einen Methanol-Synthesereaktor in Chemkin. Masterarbeit*. München: Hochschule München.
- Herz, G., Reichelt, E., & Jahn, M. (2018). Techno-economic analysis of a co-electrolysis-based synthesis process for the production of hydrocarbons. *Applied Energy 215*, 309-320.
- Huš, M., Kopač, D., Štefančič, N. S., Jurković, D. L., Dasireddy, V. D., & Likozar, B. (2017). Unravelling the mechanisms of CO₂ hydrogenation to methanol on Cu-based catalysts using first-principles multiscale modelling and experiments. *Catal. Sci. Technol., Bd. 7(Nr. 24)*, S. 5900-5913. doi:10.1039/C7CY01659
- IEA, I. E. (2018). The future of petrochemicals: Towards more sustainable plastics and fertilisers. *OECD*. doi:10.1787/9789264307414-en
- IKTS, F. (2025). *Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS*. Von https://www.ikts.fraunhofer.de/de/abteilungen/energiesysteme/werkstoffe_komponente/n/keramische_energiewandler.html abgerufen
- Jiang, X., & u.a. (Juli 2023). Effect of glucose pretreatment on Cu–ZnO–Al₂O₃ catalyzed CO₂ hydrogenation to methanol. *RSC Adv., Bd. 13(Nr. 32)*, S. 22493-22502. doi:10.1039/D3RA03607C
- Kagan, Y., & u.a. (Oktober 1975). Study of mechanism of methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen using radioactive carbon isotope C¹⁴. *Bd. 224(Nr. 5)*, S. 1081-1084.
- Kandemir, T., & u.a. (2016). Different routes to methanol: inelastic neutron scattering spectroscopy of adsorbates on supported copper catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys., Bd. 18(Nr. 26)*, S. 17253-17258. doi:10.1039/C6CP00967K
- Kirchenbauer, M., & Meier-Staude, R. (2025). *DBU Projektskizze "Entwicklung eines hochintegrierten Prozesses mit modularem 3D-strukturiertem Umsetzungsreaktor zur dezentralen Erzeugung von grünem Methanol (MeOH)" Phase 2: Proof of Concept für den mikrostrukturierten Methanolreaktor (TRL 4)*. München.
- Kobl, K., Thomas, S., Zimmermann, Y., Parkhomenko, K., & Roger, A.-C. (Juli 2016). Power-law kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen on copper–zinc oxide

- catalysts with alumina or zirconia supports. *Catal. Today*, Bd. 270, S. 31-42.
doi:10.1016/j.cattod.2015.11.020
- Kung, H. (Januar 1992). Deactivation of methanol synthesis catalysts - a review. *Catal. Today*, Bd. 11(Nr. 4), S. 443-453. doi:10.1016/0920-5861(92)80037-N
- Kunkes, E., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Schlögl, R., & Behrens, M. (August 2015). Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃: Is there a common intermediate or not? *J. Catal.*, Bd. 328, S. 43-48. doi:10.1016/j.jcat.2014.12.016
- Lacerda de Oliviera Campos, B., Herrera Delgado, K., Wild, S., Studt, F., Pitter, S., & Sauer, J. (2021). Surface reaction kinetics of the methanol synthesis and the water gas shift reaction on Cu/ZnO/Al₂O₃. *React. Chem. Eng.*, Bd. 6(Nr. 5), S. 868-887.
doi:10.1039/D1RE00040C
- Laguna, O., Centeno, M., & Odriozola, J. (kein Datum). *Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors*.
- Lee, W., Bordoloi, A., Patel, J., & Bhatelia, T. (März 2020). The effect of metal additives in Cu/Zn/Al₂O₃ as a catalyst for low-pressure methanol synthesis in an oil-cooled annulus reactor. *Catal. Today*, Bd. 343, S. 183-190. doi:10.1016/j.cattod.2019.03.041
- Li, K., & Chen, J. (September 2019). CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂-Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy. *ACS Catal.*, Bd. 9(Nr. 9), S. 7840-7861.
doi:10.1021/acscatal.9b01943
- Liu, G. (November 1985). The role of CO₂ in methanol synthesis on Cu₂O/Zn oxide: An isotope labeling study. *J. Catal.*, Bd. 96(Nr. 1), S. 251-260. doi:10.1016/0021-9517(85)90378-1
- Liu, Y.-M. (Juli 2017). Reaction mechanisms of methanol synthesis from CO/CO₂ hydrogenation on Cu₂O(111): Comparison with Cu(111). *J. CO₂ Util.*, Bd. 20, S. 59-65.
doi:10.1016/j.jcou.2017.05.005
- Ma, H. Y. (2009). Study on Methanol Synthesis from. *J. Coal Sci. Eng. (15)*, 98-103.
- McNeil, M. A., Schack, C. J., & Rinker, R. G. (Mai 1989). Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal.*, Bd. 50(Nr. 1), S. 265-285. doi:10.1016/S0166-9834(00)80841-6
- Meshkini, F., Taghizadeh, M., & Bahmani, M. (Januar 2010). Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. *Fuel*, Bd. 89(Nr. 1), S. 170-175.
doi:10.1016/j.fuel.2009.07.007
- Neumüller, P. (2025). *Konstruktion eines mikrostrukturierten chemischen Reaktors zur Synthese von Methanol aus CO₂ armem Synthesegas*. Bachelorarbeit. München: Hochschule München.
- Olah, G., Goeppert, A., & Prakash, G. (Januar 2009). Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, Bd. 74(Nr. 2), S. 487-498. doi:10.1021/jo801260f

- Ovesen, C. V., Clausen, B. S., Schiøtz, J., Stoltze, P., Topsøe, H., & Nørskov, J. K. (Juni 1997). Kinetic Implications of Dynamical Changes in Catalyst Morphology during Methanol Synthesis over Cu/ZnO Catalysts. *J. Catal., Bd. 168*(Nr. 2), S. 133-142. doi:10.1006/jcat.1997.1629
- Ovesen, C., Stoltze, P., Nørskov, J., & Campbell, C. (1992). A kinetic model of the water gas shift reaction. *J. Catal (134)*, 445-68. doi:https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90334-E
- Park, N. P.-J.-J.-S.-W. (2014 a). Modeling and analysis of a methanol synthesis process using a mixed reforming reactor: perspective on methanol production and CO₂ utilization. *Fuel Process. Technol. (129)*, 163-172. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.068
- Park, N. P.-J.-J.-S.-W. (2014 b). kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption. *Fuel Process. Technol. (125)*, 139-147. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.041
- Peter, M. (2012). Mechanistic modeling of reaction kinetics and dynamic changes in catalyst morphology on a mesoscopic scale. (T. U. München, Hrsg.) München. Abgerufen am 30. Oktober 2025 von <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1095829/1095829.pdf>
- Peter, M., Fichtl, M., Ruland, H., Kaluza, S., Muhler, M., & Hinrichsen, O. (2012). Detailed kinetic modeling of methanol sunthesis over a ternary copper catalyst. *Chem. Eng. Jour. (203)*, 480-491. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.066
- Podobiński, J., & Datka, J. (Januar 2024). Basic Properties of ZnO, Ga₂O₃, and MgO—Quantitative IR Studies. *Catalysts, Bd. 14*(Nr. 2), S. 106. doi:10.3390/catal14020106
- Prašnikar, A., Pavličič, A., Ruiz-Zepeda, F., Kovač, J., & Likozar, B. (Juli 2019). Mechanisms of Copper-Based Catalyst Deactivation during CO₂ Reduction to Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res., Bd. 58*(Nr. 29), S. 13021-13029. doi:10.1021/acs.iecr.9b01898
- Previtali, D. L. (2020). Low pressure conversion of CO₂ to methanol over Cu/Zn/Al catalysts. The effect of Mg, Ca and Sr as basic promoters. *Fuel*, 117804. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117804
- Previtali, D., & u.a. (August 2020). Low pressure conversion of CO₂ to methanol over Cu/Zn/Al catalysts. The effect of Mg, Ca and Sr as basic promoters. *Fuel*, S. 117804. doi:10.1016/j.fuel.2020.117804
- Reichelt, E., Adam, P., Näke, R., Herz, G., & Mengel, S. (Juli 2023). Small-Scale Demonstration of a High-Temperature Coelectrolyzer - Experimental Results and Model Validation. *Energy Technology, Bd. 11*(Nr. 7), 2300086. doi:10.1002/ente.202300086
- Sabatier, P., & Senderens, J.-B. (1905). *Annales de Chimie et de Physique. 4 Bde.*
- Seidel, C., Jörke, A., Vollbrecht, B., Seidel-Morgenstern, A., & Kienle, A. (2018). Kinetic modeling of methanol synthesis from renewable resources. *Chem. Eng. Sci (175)*, 130-138. doi:https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.09.043
- Sheldon, D. (Juli 2017). Methanol Production - A Technical History: A review of the last 100 years of the industrial history of methanol production and a look into the future of the industry. *Johns. Matthey Technol. Rev., Bd. 61*(Nr. 3), S. 172-182. doi:10.1595/205651317X695622
- Slotboom, Y., Bos, M. J., Pieper, J., Vrieswijk, V., Likozar, B., Kersten, S., & Brilman, D. (2020). Critical assessment of Steady State Kinetic Models for the Synthesis of Methanol over an

- Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Chem. Eng. J.*, 389.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124181>
- Spath, P., & Dayton, D. (Dezember 2003). Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. *NREL/TP-510-34929*, 15006100. doi:10.2172/15006100
- statista. (24. 6 2025). *Methanol – statistics & facts*. Von <https://www.statista.com/topics/11339/methanol/#topicOverview> abgerufen
- Sun, J., Metcalfe, S., & Sahibzada, M. (Oktober 1999). Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst by Sintering. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 38(Nr. 10), S. 3868-3872. doi:10.1021/ie990078s
- Sunfire. (November 2023). "Sunfire-Factsheet-SynLink-SOEC", Sunfire GmbH, Datenblatt.
- Sunfire. (6. Mai 2025). *Weltweit grösster Hochtemperatur-Elektrolyseur erzielt Rekord-Wirkungsgrad*. Abgerufen am 6. Mai 2025 von <https://sunfire.de/de/news/weltweit-groesster-hochtemperatur-elektrolyseur-erzielt-rekord-wirkungsgrad/>
- SYNSPIRE®, M. (6. November 2025). *chemical-catalysts-and-adsorbents.basf.com*. Abgerufen am 6. November 2025 von <https://chemical-catalysts-and-adsorbents.basf.com/global/en/sustainability-process-catalysts/SYNSPIRE-Methanol-Catalysts>
- Tohji, K., Udagawa, Y., Mizushima, T., & Ueno, A. (Dezember 1985). The Structure of the Cu/ZnO Catalyst by an In situ EXAFS Study. *Journal of Physical Chemistry*, Bd. 89(Nr. 26), S. 5671-5676. doi:DOI10.1021/j100272a019
- Twigg, M., & Spencer, M. (April 2001). Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Appl. Catal. Gen.*, Bd. 212(Nr. 1-2), S. 161-174. doi:10.1016/S0926-860X(00)00854-1
- Umweltbundesamt. (2020). *Dekarbonisierung der Zementindustrie*. Umweltbundesamt, III 2.2. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt.
- Vanden Bussche, K. M., & Froment, G. F. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *J. Catal.* 161 (1), 1-10. doi:<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0156>
- Villa, P. F.-F. (1985). Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Process Des.* (24), 12-19.
- Vollbrecht, B. (2007). *Zur Kinetik der Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator*. PhD thesis. Magdeburg: Otto-von-Guericke-Universität .
- Weiske, S. (2022). *Evaluation von Reaktorkonzepten für die CO₂-basierte Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid mithilfe von CFD-Simulationen*. 52425 Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH. doi:10.18154/RWTH-2022-11678
- Wikipedia. (23. 7 2025). *Plug flow reactor model*. Von https://en.wikipedia.org/wiki/Plug_flow_reactor_model abgerufen

- Wu, J., Saito, M., Takeuchi, M., & Watanabe, T. (September 2001). The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed. *Appl. Catal. Gen., Bd. 218*(Nr. 1-2), S. 235-240. doi:10.1016/S0926-860X(01)00650-0
- Xu, C., & u.a. (August 2021). Development of stable water-resistant Cu-based catalyst for methanol synthesis. *Appl. Catal. Gen., Bd. 623*, S. 118299. doi:10.1016/j.apcata.2021.118299
- Yang, L., & Ge, X. (2016). Biogas and Syngas Upgrading. *Advances in Bioenergy*, S. 125-188. doi:10.1016/bs.aibe.2016.09.003
- Yang, Y., Mims, C., Mei, D., Peden, C., & Campbell, C. (Februar 2013). Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water. *J. Catal., Bd. 298*, S. 10-17. doi:10.1016/j.jcat.2012.10.028
- Zhang, H., & Desideri, U. (2020). Techno-economic optimization of power-to-methanol with co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid-oxide electrolyzers. *Energy*, 117498.
- Zhao, Y.-F., Yang, Y., Mims, C., Peden, C., Li, J., & Mei, D. (Juli 2011). Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H₂O. *J. Catal., Bd. 281*(Nr. 2), S. 199-211. doi:10.1016/j.jcat.2011.04.012

Anhänge:
- A1 Produktstammbaum

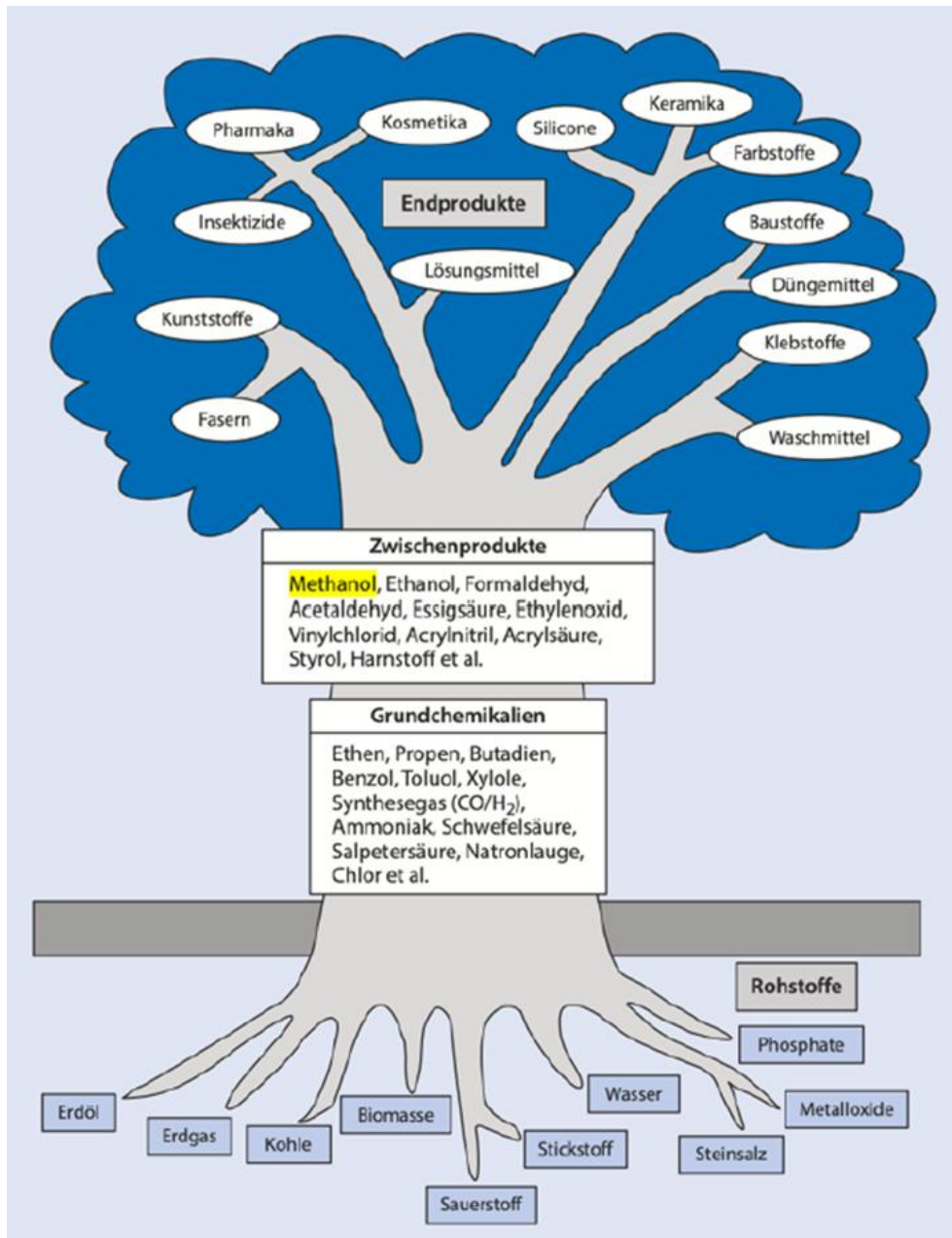


Abbildung 65: Produktstammbaum der chemischen Industrie

- A2 Legende Prozessfließbild

Symbol	Beschreibung
	Quelle (Source)
	Pump (Pump)
	Wärmeübertrager/ Heizer/ Kühler (Heat Exchanger)
	Ventil (Valve)
	Prozessstromvereinigung (Mix)
	Reaktor (Conversion Reaktor)
	Komponenten-Abtrennung (Component Splitter)
	Senke (Sink)
	Kolbenverdichter (Reciprocating Compressor)
	Phasentrennung (Drum for two phase separation)
	Prozessinterne Kreisströme (Process mode recycle tear stream)
	Pfropfenstromreaktor (Plug Flow Reactor)
	Prozessstromteilung (Split)
	Verdichter (Centrifugal Compressor)

-A3 Vereinfachtes Prozessfließbild

Separate Datei

- A4 Prozessfließbild VOBZ

Prozessfließbild im vorläufig optimalen Betriebszustand (VOBZ)

Separate Datei

- A5 Prozesswirkungsgrad

Tabellen: Berechnung des Prozesswirkungsgrads

Separate Datei

- A6 Optimierung des Betriebszustands

Graphiken: Parameterstudien

Separate Dateien