Entwicklung eines Power-to-Liquid-Verfahrens zur Herstellung von Dimethylether in einer Reaktivdestillationskolonne

"Energie und Umwelt – Meine Idee für morgen" - Stiftung Energie & Klimaschutz

Freiburg im Breisgau, 30.09.2022

Malte Semmel
Gruppe Power-to-Liquids
Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg
malte.semmel@ise.fraunhofer.de
Tel.: +49 761 4588 2540

Betreuung Fraunhofer ISE:
Dr.-Ing. Ouda Salem
Gruppenleiter Power to Liquids
Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg

Betreuender Professor:
Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer
Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

1 Einleitung

Die wetterbedingte Fluktuation sowie lokale Ballung erneuerbarer Energiequellen erfordern die großskalige Speicherung und Transport von erneuerbarer elektrischer Energie. Unter diesem Aspekt wird die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie in Form von Wasserstoff zunehmend zu einem zentralen Baustein der Energiewende. Die geringe volumetrische Energiedichte erfordert jedoch Kompression oder Verflüssigung, um Wasserstoff in eine transportfähige und speicherbare Form zu überführen [1]. Einen vielversprechenden Lösungsansatz bietet das Technologiefeld „Power-to-Liquids“ (PtL), wobei „grüner“ Wasserstoff (H_2) gemeinsam mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder Stickstoff (N_2) zu flüssigen Energieträgern umgesetzt werden [2]. Studien schätzen, dass der europäische Energiemarkt bis 2050 einen Bedarf von 550 bis 1800 TWh an Wasserstoff und PtX-Produkten entwickelt, um eine Treibhausgasreduktion von mehr als 95% zu erreichen [3]. Ein Großteil hiervon muss aus sonnen- und windreichen Regionen importiert werden.

In diesem Kontext ist Dimethylether (DME) ein vielversprechender Energieträger mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in unterschiedlichen Sektoren. DME kann über das Zwischenprodukt Methanol aus CO_2 und Wasserstoff nachhaltig hergestellt werden. DME ist umweltverträglich und weist mit 26.1 wt.-% eine höhere nominale Wasserstoffspeicherkapazität als Ammoniak (17.6 wt.-%) auf. Dank des niedrigen Dampfdrucks von 0.6 MPa ist DME einfach zu verflüssigen und daher ein attraktiver Wasserstoffträger für den global anvisierten nachhaltigen Energiehandel. Weiterhin bietet DME durch Beimischung in die bestehende LPG Infrastruktur die Möglichkeit einer schnellen unkomplizierten Defossilisierung dieses „Hard-to-abate“-Sektors. Auch die Verwendung als Dieselkraftstoff ist aufgrund der hohen Cetanzahl, sowie der rußfreien Verbrennungseigenschaften eine vielversprechende Anwendung, die z.B. von Ford [4] und Volvo [5] demonstriert wurde.

Standorte mit einer hohen Verfügbarkeit an günstiger erneuerbarer Energie gehen oft mit einer unzureichenden Infrastruktur, begrenzter Baufläche und hohen Betriebs- und Wartungskosten einher [6]. PtL-Anlagen in solchen Umgebungen müssen daher einen geringen Wartungsaufwand, einen geringen Flächenbedarf und einen geringen Energiebedarf aufweisen. Daher sind hochintegrierte und kompakte Prozesse mit hoher Energieeffizienz gefragt. In dieser Hinsicht ist das konventionelle DME-Herstellungsverfahren aufgrund der großen Anzahl von Arbeitsschritten und des hohen externen Wärmebedarfs unzureichend. Eine vielversprechende Alternative ist die DME-Synthese mittels Reaktivdestillation, bei der DME durch Destillation in-situ aus dem chemischen Gleichgewicht entfernt wird und so eine vollständige Umwandlung des Feedstocks, sowie Produktaufbereitung in einem einzigen Verfahrensschritt ermöglicht [7]. Diese Prozessalternative führt zu einer geringeren Anzahl von Anlagenoperationen und einem geringeren Wartungsaufwand und kann zudem einen energieautarken Prozess ohne externe Wärmebedarf ermöglichen [6]. Ziel der Dissertation ist die Demonstration dieses Konzepts im industriell übertragbaren Maßstab. Das entwickelte Prozesskonzept wurde inzwischen als INDIGO Verfahren unter der Referenznummer 2022061313462900DE zur Patentierung eingereicht.

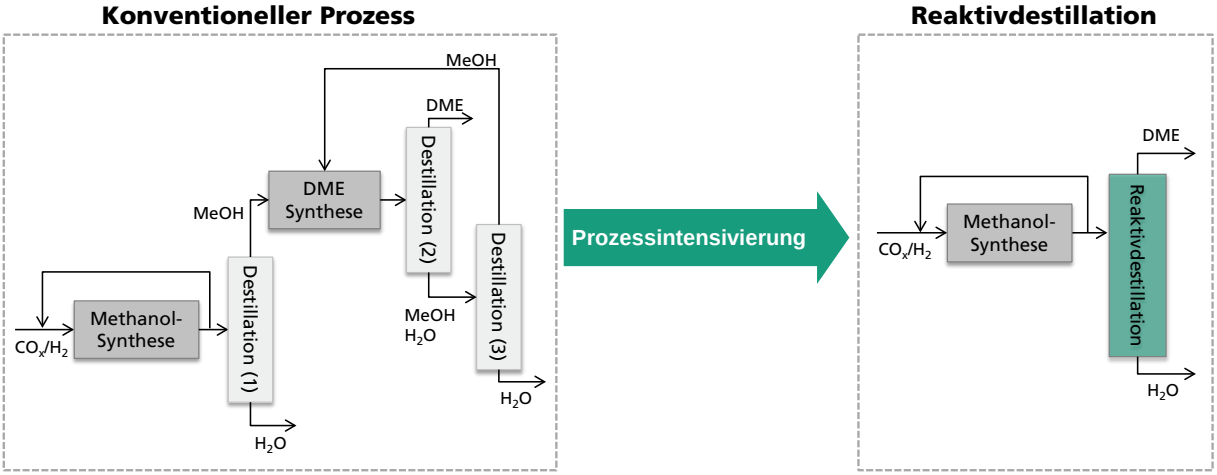


Abbildung 1: Prozessfließbild des konventionellen Verfahrens und des neuen intensivierten Verfahrens.

2 Methodik

Zur Prozessentwicklung müssen die beiden zugrunde liegenden Prozesse der Reaktion und der Destillation genau untersucht werden. Abbildung 2 fasst die Methodik vereinfacht zusammen.

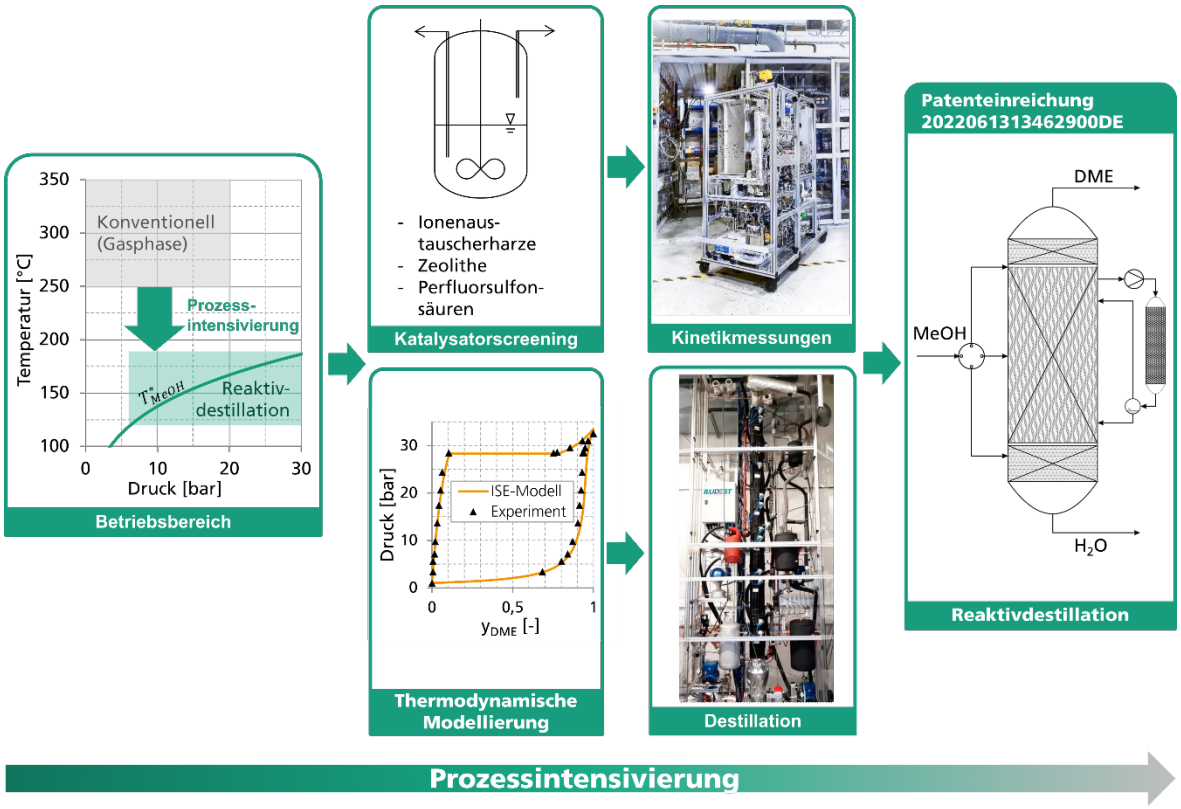


Abbildung 2: Methodenüberblick zur Prozessentwicklung eines intensivierten DME-Herstellungsverfahrens.

Maßgebend für den gesamten Prozess ist der Betriebsbereich, der aufgrund des thermodynamischen Phasengleichgewichts der beteiligten Komponenten im Bereich der Siedekurve von Methanol verläuft. Im Gegensatz zur herkömmlichen Gasphasensynthese ergibt sich daher bei der Reaktivdestillation eine wesentlich geringere Reaktionstemperatur. Zudem wird die Reaktion in die Flüssigphase verlagert. Diese Änderung der Prozessparameter erfordert die Untersuchung neuer Katalysatoren im neuen Betriebsbereich. Hierzu wurden zunächst in einem Katalysatorscreening verschiedene potenziell geeignete kommerzielle Katalysatoren in einem high-throughput Batchreaktorsystem im für die Reaktivdestillation relevanten Betriebsbereich untersucht. Untersucht wurden hierbei übersulfonierte und chlorierte Ionenaustauscherharze, sowie verschiedene Zeolithe. Alle Katalysatoren wurden bei 150 °C miteinander verglichen, die Katalysatoren mit höherer thermischer Stabilität zudem bei 170 °C. Am Ende der Reaktionszeit wurde eine Flüssigprobe im Gaschromatographen analysiert. Die zwei vielversprechendsten Katalysatoren wurden in einem eigens entwickelten Kinetikteststand umfangreich vermessen. Der Teststand verfügt über einen Profilreaktor mit kontinuierlicher faseroptischer Messung des axialen Temperaturprofils und diskreter Messung des Zusammensetzungsprofils. Hierbei wurde unter idealen Reaktionsbedingungen der Einfluss der Temperatur und der Zusammensetzung des Reaktionsmediums exakt untersucht. Auf Basis der Kinetikmessungen und einem selbstentwickelten Reaktormodell in der Software MATLAB wurde anschließend ein Kinetikfitting durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Kinetikansätze entwickelt und deren Fittingparameter unter Minimierung der Abweichung zwischen Simulation und Experiment bestimmt. Zur Optimierung wurde ein Nelder-Mead-Simplex-Algorithmus angewandt. Neben konventionellen Kinetikansätzen wurde ein neuartiges, um einen Wasserinhibierungsterm erweitertes Langmuir-Hinshelwood Modell entwickelt:

$$r_{\mathrm{DME}} = \frac{k \cdot \left(y_{\mathrm{MeOH}}^2 - \frac{y_{\mathrm{DME}} \cdot y_{\mathrm{H_2O}}}{K_{\mathrm{eq}}} \right)}{(y_{\mathrm{MeOH}} + K_{\mathrm{ads}} \cdot y_{\mathrm{H2O}})^2} \qquad (1)$$

Zur Erforschung des Destillationsprozesses wurde zunächst ein geeignetes thermodynamisches Modell zur Modellierung von Phasengleichgewichten der im Prozess beteiligten Komponenten gefunden. Das Modell ist mit experimentellen Phasengleichgewichtsdaten aus der Literatur validiert und bietet eine hohe Präzision im für die Prozessentwicklung relevanten Anwendungsbereich. Um die Gültigkeit des Thermodynamikmodells auch in der praktischen Anwendung in einer Destillationskolonne zu prüfen, wurden im Technikum eines Industriepartners an einer Druckdestillationskolonne erfolgreich Validierungsexperimente durchgeführt.
Auf Basis des entwickelten Kinetikmodells und des validierten Thermodynamikmodells konnte anschließend ein fundiertes Prozesssimulationsmodell zur Simulation des INDIGO-Verfahrens erstellt werden. Ziel ist die Evaluierung der techno-ökonomischen und ökologischen Performanceindikatoren bei verschiedenen Randbedingungen, um so einen Vergleich zum herkömmlichen DME Herstellungsprozess zu ziehen. Hierbei wurde die industriell etablierte Simulationsumgebung Aspen Plus verwendet. Die Integration des selbstentwickelten Kinetikmodells erfolgte dabei über die Einbindung eines Fortran-Skripts. Zur Simulation komplexer Verschaltungen der Reaktivdestillationskolonne wie mit einem Seitenreaktor musste zudem eine alternative zum konventionellen sequentiell-modularen Lösungsalgorithmus in ASPEN gefunden werden. Hierbei erwies sich der gleichungsbasierte Lösungsalgorithmus als gut geeignet hinsichtlich des Konvergenzverhaltens und der Berechnungszeit. Mithilfe des Prozesssimulationsmodells konnte anschließend eine Reaktivdestillationskolonne im Technikumsmaßstab (Höhe: 4,4 m) ausgelegt werden. Zur Einbringung des Katalysators in die Kolonne wurden die industriell etablierten und skalierbaren Katalysatorpackungen KATAMAX verwendet. Auf Basis einer hydraulischen Auslegung mithilfe des Simulationsmodells konnten zudem passende Strukturpackungen für die Auftrennung des Hauptprodukts DME und des Nebenprodukts Wasser ausgewählt werden. Weiterhin wurde die Kolonne mit einem innovativen Analytiksystem auf Basis von FTIR Spektroskopie ausgestattet, das die Messung der Zusammensetzung an vier Stellen der Kolonne in Echtzeit erlaubt.

3 Ergebnisse

3.1 Katalysatoruntersuchungen

Abbildung 3 vergleicht die im Katalysatorscreening gemessenen Reaktionsumsätze der jeweiligen Katalysatoren untereinander. Allgemein zeigen die übersulfonierten Ionenaustauscherharze (grün) die höchste Katalysatoraktivität bei 150 °C. Bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C ermöglichen die hochtemperaturstabilen chlorierten Ionenaustauscherharze jedoch höhere Reaktionsumsätze. Zeolithe zeigen insgesamt die geringste Aktivität.

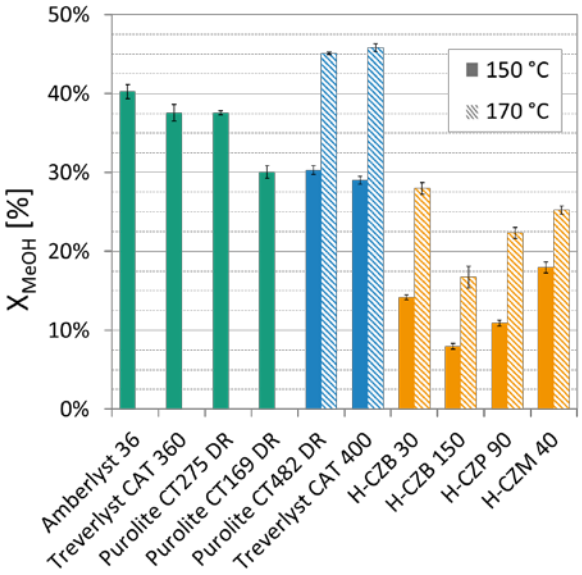


Abbildung 3: Katalysatorscreening: Methanolumsätze verschiedener Katalysatoren bei 150 °C bzw. 170 °C.

Zwei Katalysatoren wurden auf Basis dieser Ergebnisse für die Kinetikmessungen ausgewählt. Zum einen das übersulfonierte Ionenaustauscherharz Amberlyst 36 (A36) mit hoher Säurekapazität von 5,4 meq/g und verhältnismäßig geringer max. Betriebstemrperatur von 150 °C. Zum anderen das chlorierte Ionenaustauscherharz Treverlyst CAT400 mit geringerer Säurekapazität von 2,7 meq/g, jedoch höherer max. Betriebstemperatur von 190 °C. Für beide Katalysatoren wurden im Profilreaktor umfangreiche Messkampagnen durchgeführt, wobei die Reaktionstemperatur und der Wasseranteil im Feed variiert wurden. Anschließend wurden die Experimentaldaten mithilfe des Reaktormodells unter Verwendung von Kinetikmodellen aus der Literatur nachsimuliert. Die bestehenden Literaturmodelle erwiesen sich hierbei als ungeeignet, um die über den sehr weiten Betriebsbereich erhobenen experimentellen Messdaten beschreiben zu können. Deshalb wurde ein dedizierter Wasserinhibierungsterm in einen Langmuir-Hinshelwood Mechanismus integriert, um das selektive Quellverhalten von Ionenaustauschern und den daraus resultierenden nicht-linearen Wasserinhibierungseinfluss beschreiben zu können. Abbildung 4 zeigt die Modellabweichung von den Experimentaldaten für das in dieser Arbeit entwickelte Modell, sowie die drei in der Literatur vorhandenen Kinetikmodelle. Es ist klar sichtbar, dass das erweiterte Modell eine vollumfängliche Beschreibung des experimentellen Verhaltens erlaubt, wohingegen die Literaturmodelle zu starken Abweichungen führen.

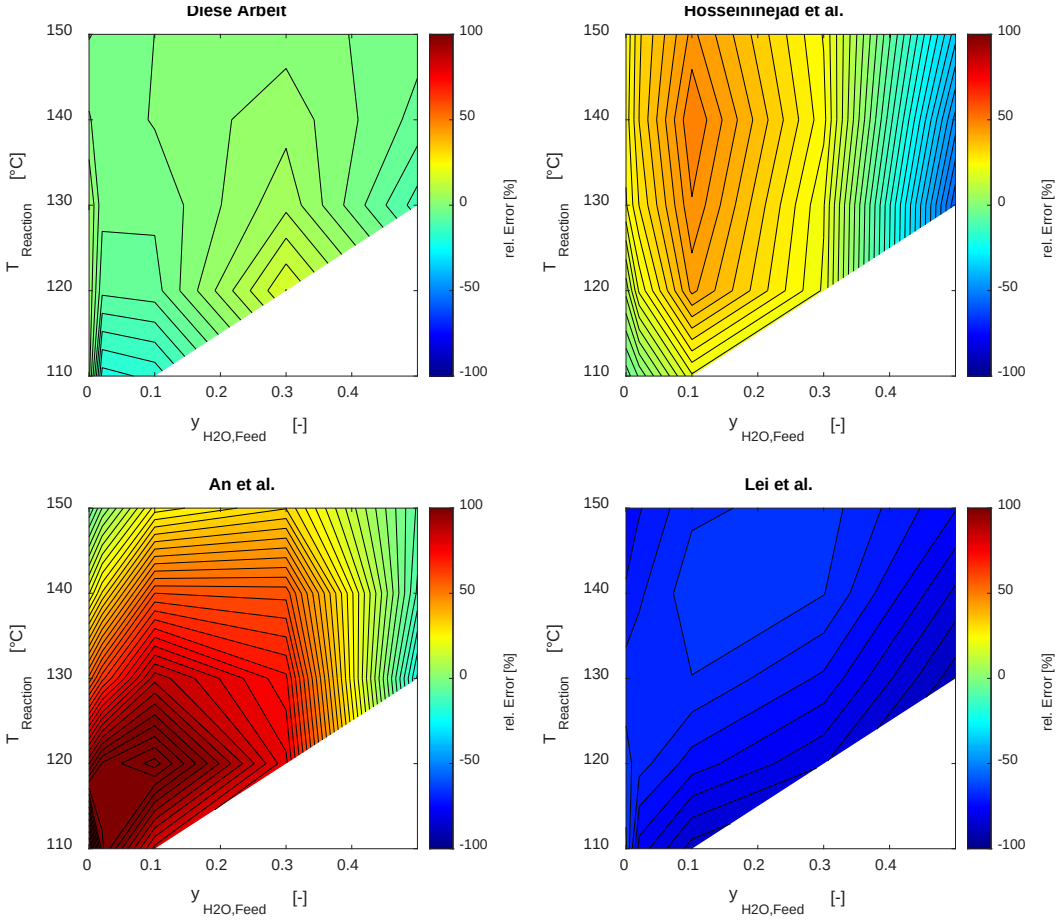


Abbildung 4: Modellabweichung von den Experimentaldaten in Abhängigkeit von Temperatur und Wasseranteil.

3.2 Demonstration des Reaktivdestillationsprozesses

Auf Grundlage des entwickelten Prozesssimulationsmodells konnte eine beim Industriepartner vorhandene Druckdestillationskolonne für den Betrieb als Reaktivdestillationskolonne ertüchtigt und ausgelegt werden. Die Demonstration des Reaktivdestillationsprozesses wurde anhand industriell skalierbarer Komponenten im Technikumsmaßstab durchgeführt. Insgesamt wurden 19 stationäre Betriebspunkte analysiert. Als Rohstoff wurde sowohl reines Methanol als auch ein für die CO_2-basierte Methanolsynthese typisches Rohmethanol

mit einem Wasseranteil von 50 % genutzt. Zudem wurden Kolonnendruck, DME-Reinheit und das Rücklaufverhältnis variiert. Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass ohne weiter Aufreinigung ein nach ISO 16861 kraftstoffkonformes DME Produkt als Destillat gewonnen werden kann. Ebenfalls konnte die vollständige Umsetzung des zugeführten Methanols ohne thermodynamische Limitierung erfolgreich demonstriert werden. Abbildung 5 zeigt das Temperaturprofil (untere y-Achse) sowie der Molanteil der beteiligten Komponenten an den vier Messpositionen an einem exemplarischen Betriebspunkt. Im Bereich der mit Katalysator ausgestatteten Reaktivzone von 0,4-1,5 m Packungshöhe ist ein flaches Temperaturprofil mit hoher Durchschnittstemperatur erkennbar, sodass sich hohe Reaktionsraten am Katalysator ergeben. In der unteren Trennzone (0 - 0,4 m) findet auf kleinem Bauraum die vollständige Aufreinigung des Wassers (>99% Reinheit) statt. Oberhalb der Reaktivzone nimmt die Temperatur wie erwartet ab, da sich das entstandene DME mit seinem niedrigen Siedpunkt dort anreichert.

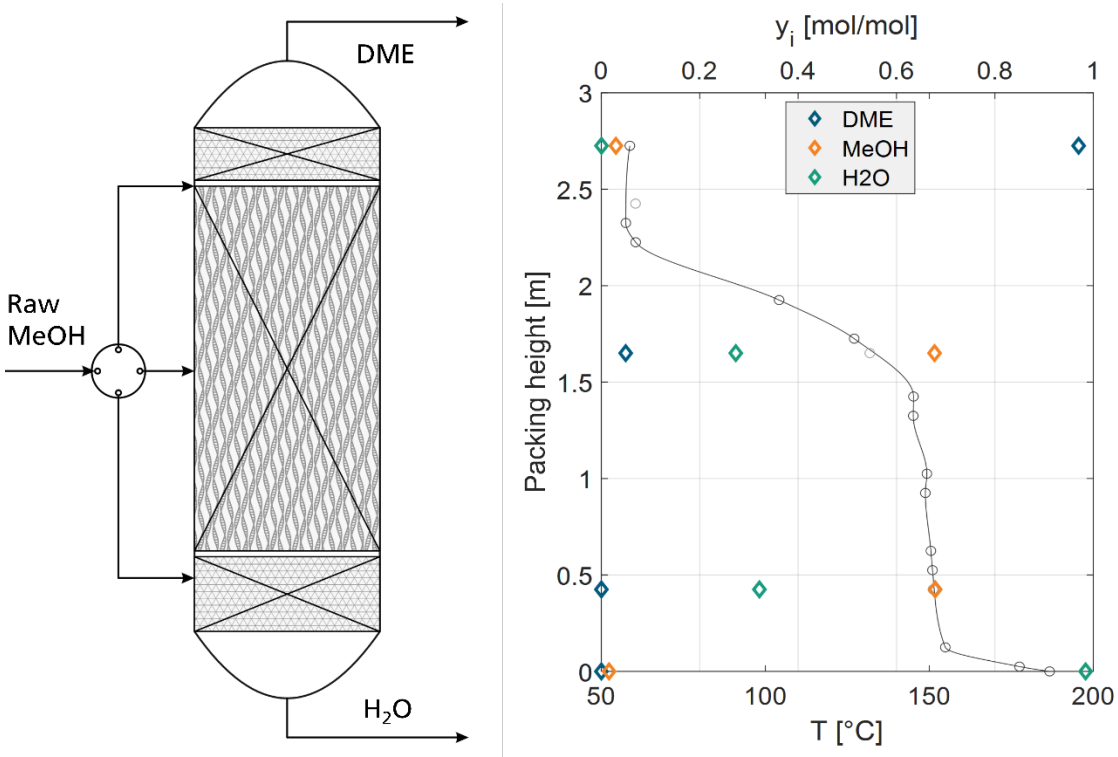


Abbildung 5: Exemplarisches Kolonnenprofil des INDIGO-Verfahrens. Gemessenes Temperaturprofil (untere Achse, schwarz), sowie Molanteile der Flüssigphase an vier diskreten Messpunkten (obere Achse).

4 Zusammenfassung und Ausblick

DME ist ein vielversprechender Energieträger im PtX-Kontext mit großem Potential als LPG-Blend/Ersatzkraftstoff und Wasserstoffträger. In dieser Arbeit konnte mit dem zur Patentierung eingereichten INDIGO Verfahren ein effizientes und kompaktes Verfahren zur Herstellung von erneuerbarem DME aus Wasserstoff und CO_2 entwickelt werden. Basierend auf Profilreaktormessungen wurde ein Kinetikmodell für einen Katalysator entwickelt, der die Reaktion um bis zu 300 % gegenüber bisher in der Literatur beschriebenen Katalysatoren steigert. Das neuartige entwickelte INDIGO Verfahren erlaubt die direkte Umwandlung von wasserhaltigem Rohmethanol in fertig aufbereitetes ISO-konformes DME und wurde im industriell skalierbaren Maßstab erfolgreich demonstriert. Diese Arbeit ist ein Schritt zur industriellen Realisierung der großtechnischen effizienten Produktion von erneuerbarem DME und trägt somit zum Erreichen der Energiewende bei.

Entwicklung eines Power-to-Liquid-Verfahrens zur Herstellung von Dimethylether in einer Reaktivdestillationskolonne

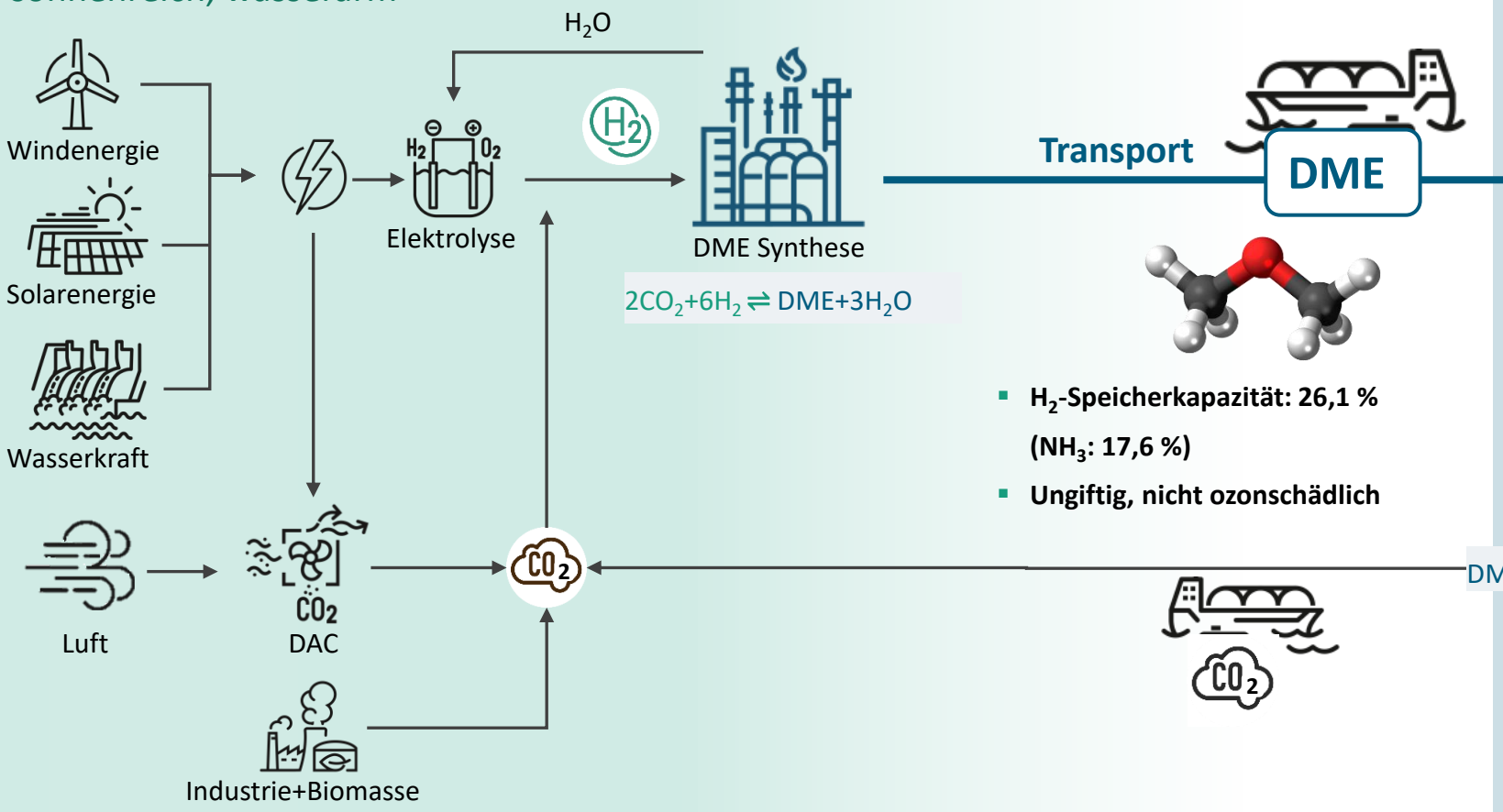
—

Malte Semmel
Fraunhofer ISE
Energie-Campus 2022
Stuttgart, 25.11.2022

Motivation

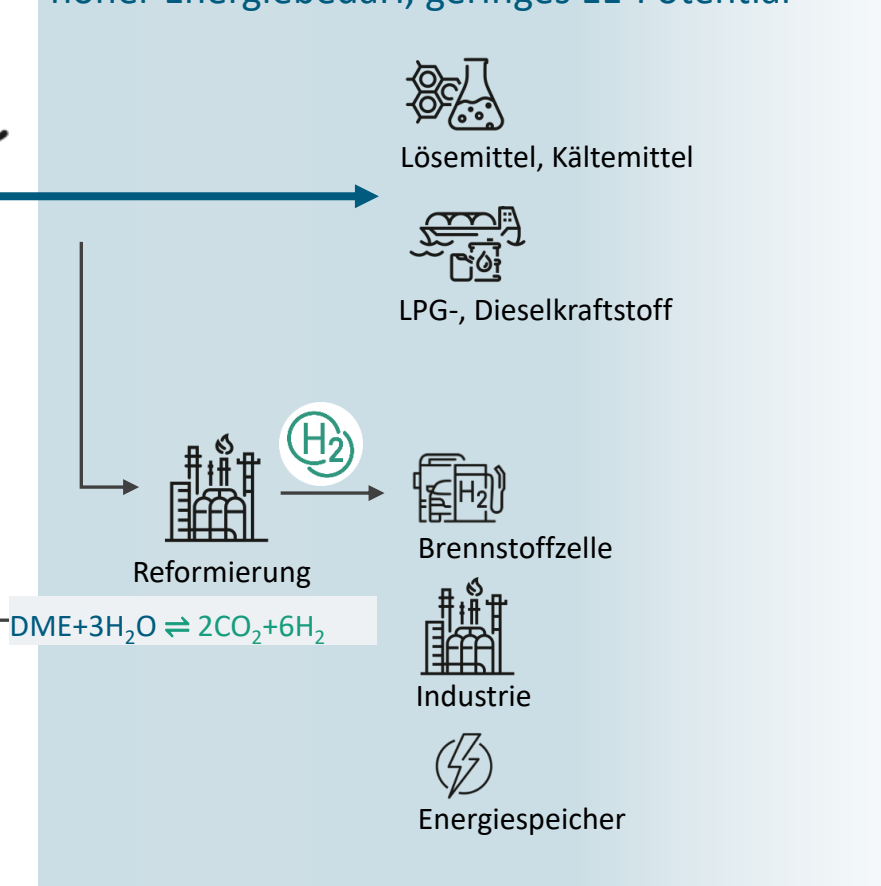
DME: CO_2-neutraler Kraftstoff und Wasserstoffträger für den globalen Handel grüner Energie

Globale Sweet-Spots für erneuerbare Energieerzeugung:
sonnenreich, wasserarm



- **H_2-Speicherkapazität: 26,1 %**
  (NH_3: 17,6 %)
- **Ungiftig, nicht ozonschädlich**

Energieimportländer
hoher Energiebedarf, geringes EE-Potential



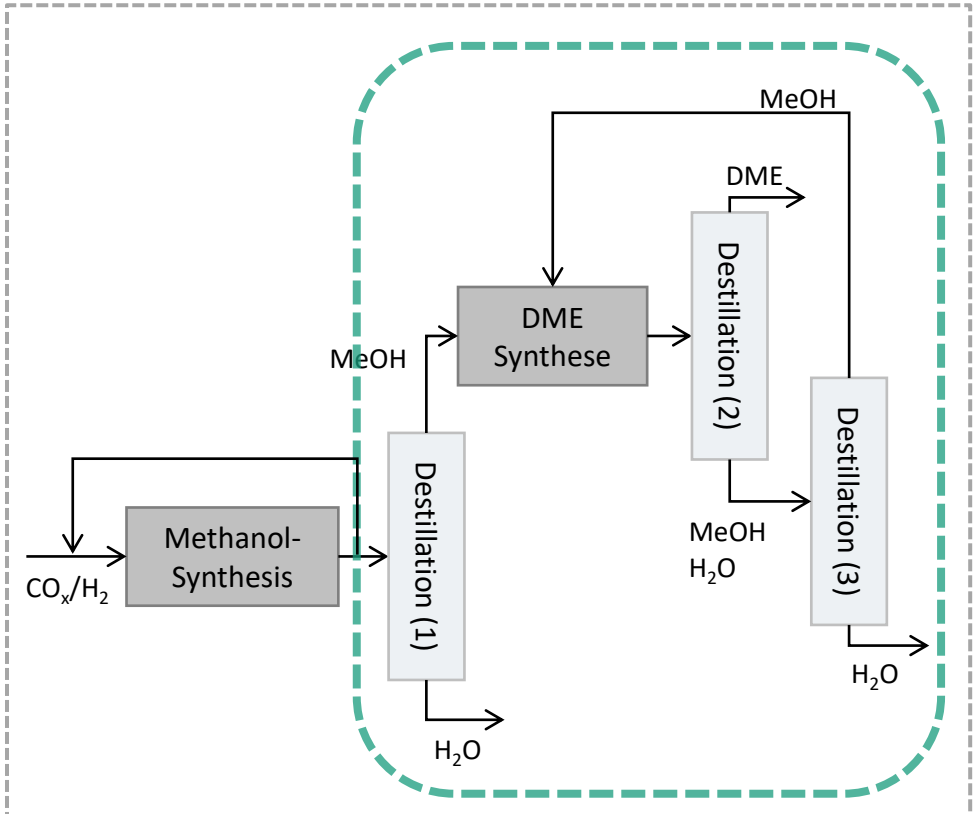
 © Fraunhofer ISE FHG-SK: ISE-PUBLIC

Fraunhofer ISE

Zielstellung der Promotion

Prozessintensivierung der DME-Herstellung

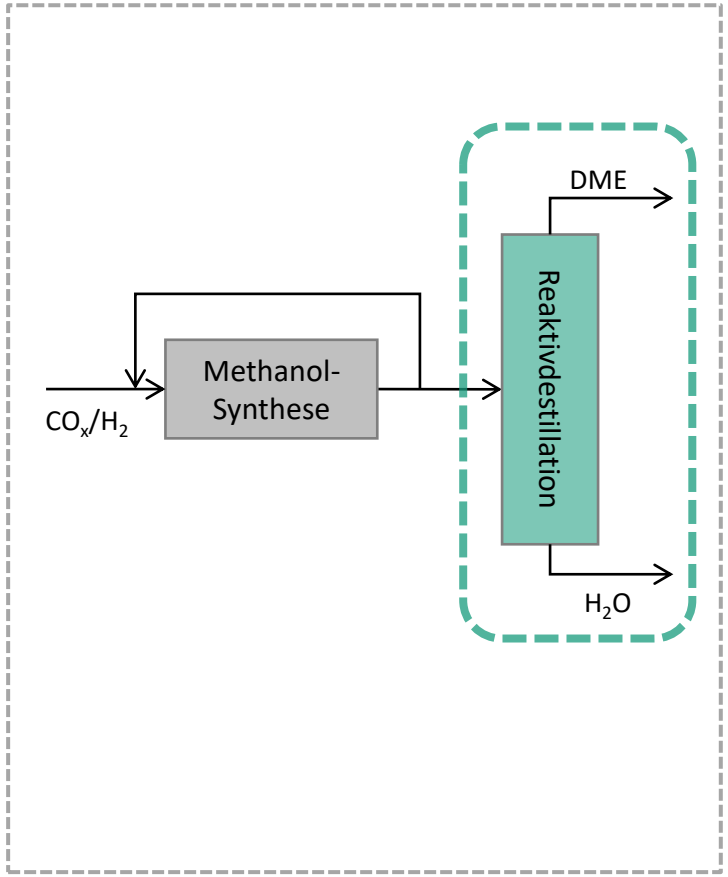
Indirekte Route (konventionell) [1]



[1] Müller, Manfred; Hübsch, Ute (2012): Dimethyl Ether. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 50. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, S. 39.

Kombination Reaktion + Destillation (Reaktivdestillation)

Prozessintensivierung

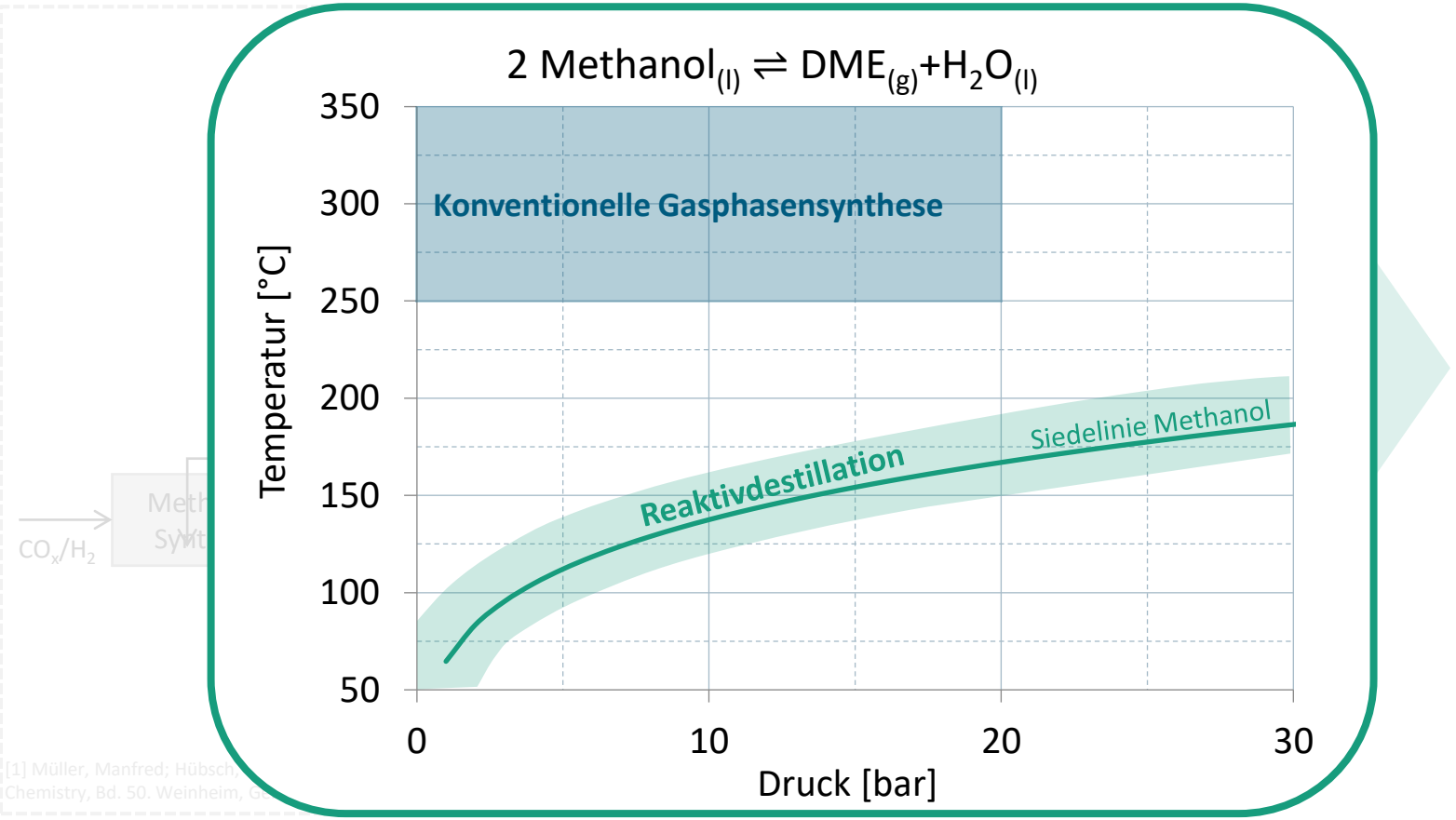


FHG-SK: ISE-PUBLIC

Zielstellung der Promotion

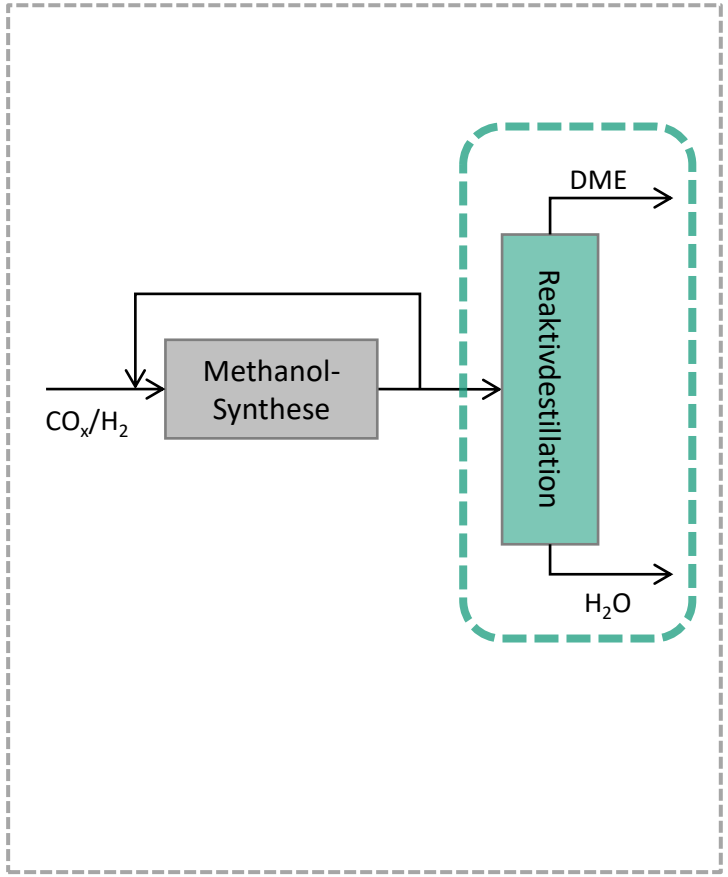
Prozessintensivierung der DME-Herstellung

Indirekte Route (konventionell) [1]



[1] Müller, Manfred; Hübsch
Chemistry, Bd. 50. Weinheim, G

Prozessintensivierung



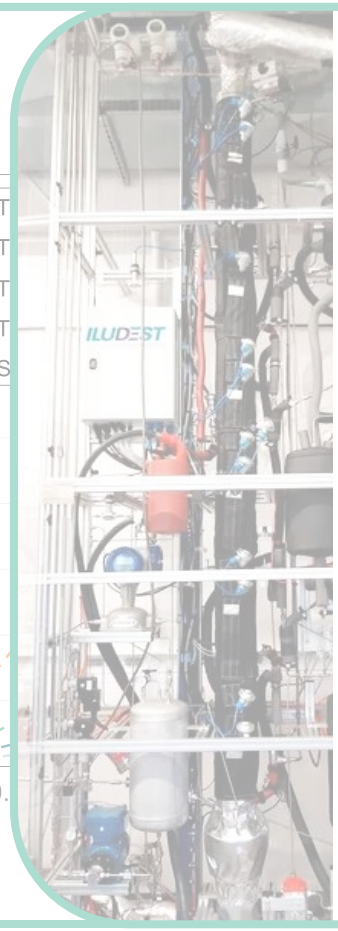
FHG-SK: ISE-PUBLIC

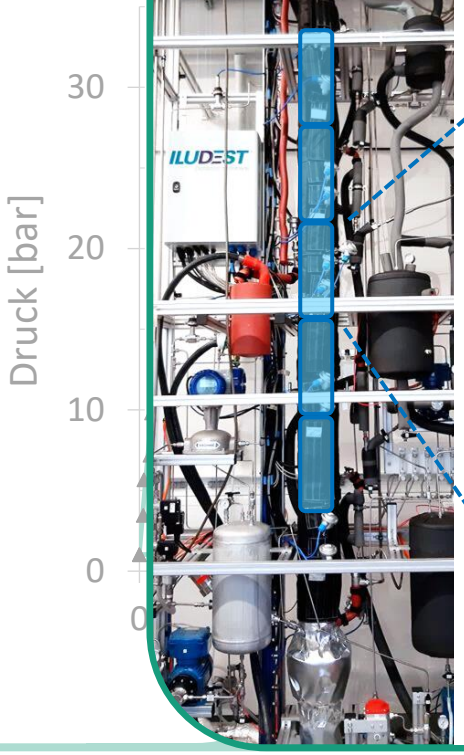
Methodik

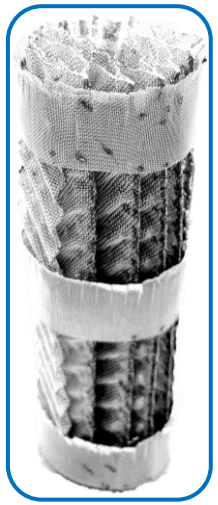
Prozessintensivierung

Reaktion

Destillation



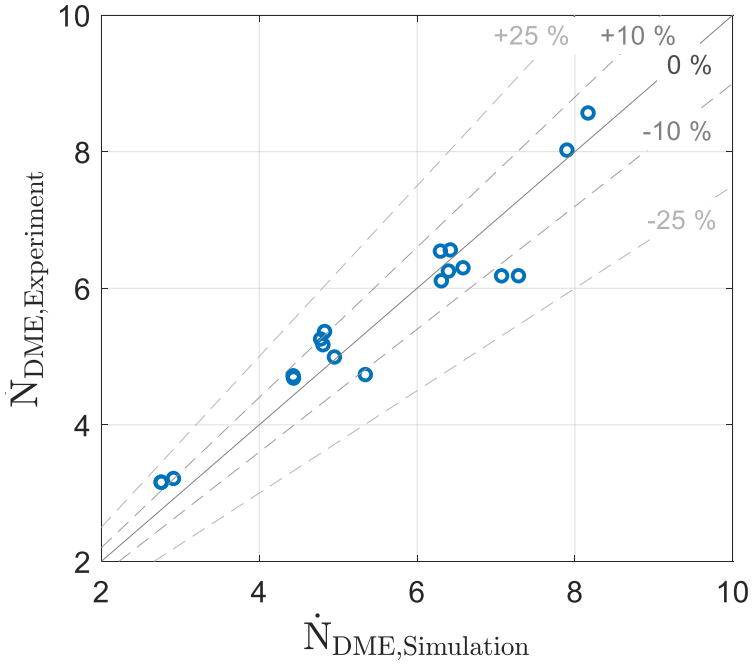




Katalysatorpackung

Reaktivdestillation

Validierung unter industriellen Bedingungen



 © Fraunhofer ISE

FHG-SK: ISE-PUBLIC

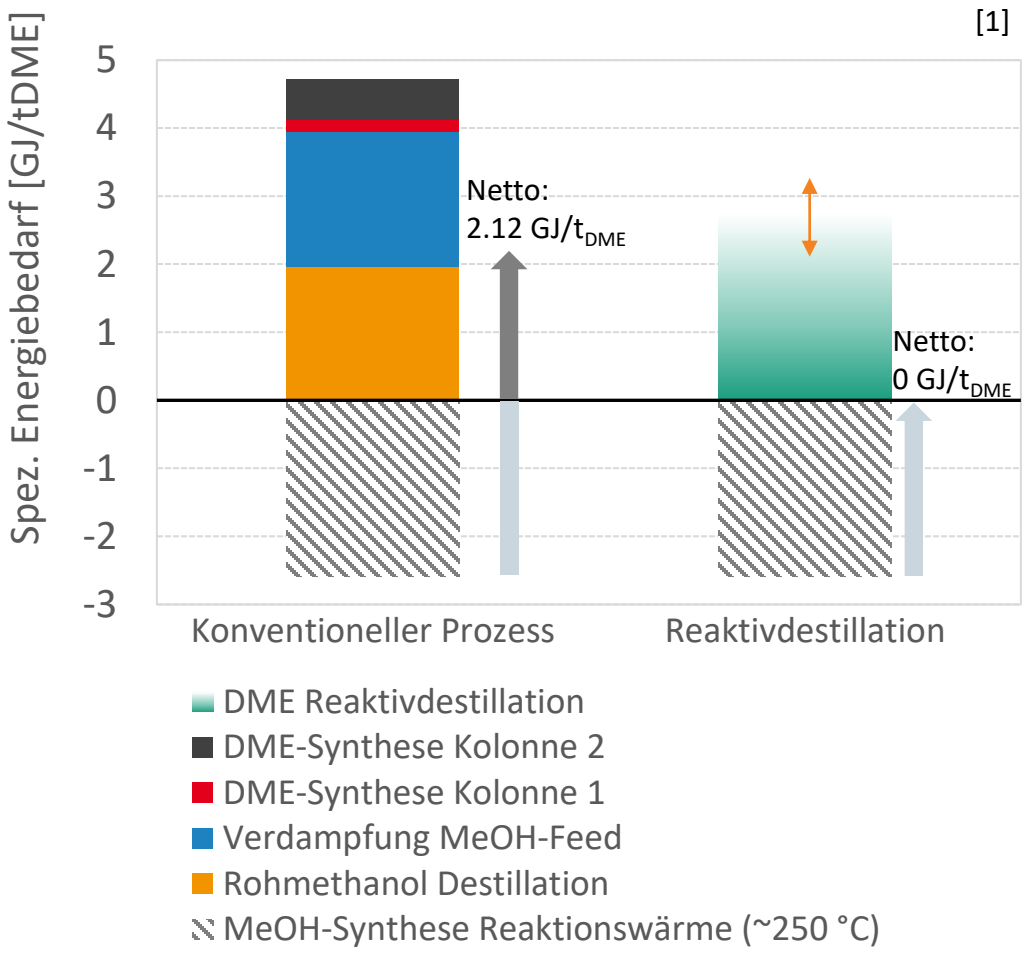
Fraunhofer ISE

Potential des Verfahrens

Simulationsbasierte technische Bewertung

- **Prozessvereinfachung, reduzierte Apparateanzahl**
- **Verringerter Platzbedarf**
- **Reduzierter Energiebedarf / Energieautarkie durch Prozessintegration mit MeOH Synthese**

➔ **Geringe infrastrukturelle Anforderungen für PtX-Prozess in abgelegenen Standorten an globalen Sweet Spots für erneuerbare Energien**



[1] Cholewa, T.; Semmel, M.; Salem, O. et al (2022):
In: ChemEngineering 6 (1), DOI: 10.3390/chemengineering6010013

 © Fraunhofer ISE FHG-SK: ISE-PUBLIC

Innovatives, patentiertes Verfahren mit deutlichen Effizienz- und Kostenvorteilen für die Produktion des Wasserstoffträgers und Synfuels DME

 © Fraunhofer ISE FHG-SK: ISE-PUBLIC