

Vergleich verschiedener Ansätze zur nachhaltigen Olefinproduktion nach dem MtO- und FT-Verfahren

Martin Kansy, Philipp Neuner, Siegfried Bajohr, Reinhard Rauch und Thomas Kolb*

DOI: 10.1002/cite.202200032

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Olefine sind ein essenzieller Bestandteil der modernen organischen Chemie. Nach aktuellem Stand der Technik wird meist Rohöl als Rohstoff verwendet, welches zunächst in einer Raffinerie fraktioniert wird. Anschließend wird die Naphthafraktion einem Steamcracker zugeführt, in dem die Kohlenwasserstoffe zu den gewünschten Olefinen gecrackt werden. Zur Grundlage der Diskussion, welche alternative Wege sich zur Erzeugung von Olefinen anbieten, werden in diesem Beitrag zwei ausgewählte alternative Herstellungsprozessrouten miteinander verglichen.

Schlagwörter: Fischer-Tropsch-Synthese, Methanol, Olefine, Steamcracking

Eingegangen: 11. März 2022; *revidiert:* 24. Juni 2022; *akzeptiert:* 24. August 2022

Comparison of Different Approaches for Sustainable Olefin Production Using the MtO and FT Processes

Olefins are an irreplaceable part of modern organic chemistry. According to the current state of the art, mostly crude oil is used as raw material, which is separated in a refinery. The naphtha fraction is then fed into a steam cracker, in which the hydrocarbons are cracked to the desired olefins. In this short communication, two alternative production processes are compared as a basis for alternative routes to the production of olefins.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, Methanol, Olefins, Steam cracking

1 Prämissen

Die Prozessrouten beginnen mit gereinigtem und stöchiometrisch ideal zusammengesetztem Synthesegas, das zum Beispiel nachhaltig aus biogenen, erneuerbaren Quellen gewonnen werden kann. Im ersten Szenario wird das Synthesegas zu Methanol (MeOH) umgewandelt, das in einem zweiten Schritt in einem Methanol-to-Olefins(MtO)-Prozess im Wesentlichen zu Alkenen umgewandelt wird. Als Alternative wird ein Fischer-Tropsch(FT)-Prozess betrachtet, bei dem die in der Synthese gebildete Naphthafraktion (hier C₅–C₁₁) anschließend in einen konventionellen Steamcracker (SC) zu den gewünschten Olefinen umgewandelt wird (FTSC-Prozess). Zu den zwei vorgestellten Prozessrouten wurde eine Prozesssimulation mithilfe der Software Aspen Plus V12 erstellt. Das Synthesegas tritt in die jeweiligen Prozessrouten mit einem Druck von 40 bar und einer Temperatur von 20 °C ein. Das H₂/CO-Verhältnis wurde mit 2,0 bei der Methanol-Synthese und mit 2,27 für die Fischer-Tropsch-Synthese angenommen. Zum besseren Vergleich wurde als Basis für beide Prozessrouten ein

Synthesegasstrom mit 100 MW chemischer Energie am Eintritt gewählt.

2 Methanolsynthese

Methanol ist in seiner Funktion als Basischemikalie ein essenzieller Grundstoff der chemischen Industrie. Der aktuelle Stand der Technik der Methanolsynthese sind Niederdruckverfahren, für die Drücke von 50–100 bar und Temperaturen von 200–300 °C charakteristisch sind [1]. Bei der Hauptreaktion der Methanolsynthese wird CO mit H₂ nach Gl. (1) katalytisch zu Methanol umgesetzt. Die Methanolsynthese ist mit einer Produktselektivität von ca. 99 %

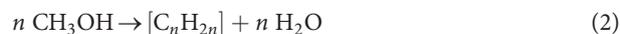
Martin Kansy, Philipp Neuner, Siegfried Bajohr, Prof. Dr. Reinhard Rauch, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb
thomas.kolb@kit.edu
Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut, Engler-Bunte-Ring 1a, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

höchst selektiv und erzielt über eine geeignete Prozessführung (Kreislaufführung der unreaktierten Eduktgase) einen CO-Umsatz von üblicherweise mehr als 90 %. Der Vollumsatz wird aufgrund von Abgasströmen (Purge) zum Ausschleusen von Inertgasen nicht erreicht [2, 3].



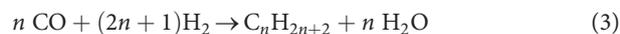
3 Methanol-to-Olefins

Die Erzeugung von Olefinen kann durch MtO-Prozesse erfolgen. Bei der im vorliegenden Fall betrachteten Prozessvariante wird Methanol in einem Wirbelschichtreaktor bei einem Absolutdruck von 2,2–3,5 bar und bei Temperaturen zwischen 450 und 530 °C umgewandelt [4, 5]. Dabei wird das Methanol über das Zwischenprodukt Dimethylether zu C₂- bis C₅-Olefinen und H₂O nach Gl. (2) umgesetzt. Nach [6, 7] lässt sich mit dem darin vorgestellten Verfahren ein Methanol-Umsatz von über 99 % bei einer Selektivität zu Ethylen und Propylen von ca. 85 % erzielen. Werden die Temperaturen verringert, oder die Verweilzeit erhöht, führt das zu einer Verschiebung der Ausbeute zu Propylen.



4 Fischer-Tropsch-Synthese

Bei der FT-Synthese wird das Synthesegas zu einer Kettenwachstumsreaktion gebracht, wodurch vorzugsweise langkettige, unverzweigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Die mittlere Kettenlänge der Alkane ist von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig. So werden bei höheren Temperaturen kleinere Moleküle erzeugt. Aufgrund der Unselektivität des FT-Prozesses entsteht ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, dessen Zusammensetzung hauptsächlich abhängig von Reaktionstemperatur (200–350 °C), Druck (10–40 bar) und Katalysator ist [8]. Sie reicht von Methan (C₁) bis hin zu langkettigen Wachsen mit Kettenlängen von 21 oder mehr C-Atomen (C_{21-x}); s. Gl. (3) [9].



5 Steam Cracking

Beim Steam Cracking werden Kohlenwasserstofffraktionen mit Wasserdampf gemischt und bei hohen Temperaturen (800–900 °C), leicht erhöhten Drücken (2–3 bar) und kurzen Verweilzeiten (0,1–0,5 s) zu kleineren, ungesättigten Molekülen umgewandelt. Dabei nimmt der Wasserdampf nicht an der Reaktion teil, sondern dient lediglich dazu, den Partialdruck der Kohlenwasserstoffe zu reduzieren, um Polymerisationsreaktionen bis hin zur Koksbildung zu unterdrücken. Da mit zunehmender Kettenlänge auch die Reaktivität der Kohlenwasserstoffe und die Neigung zu Nebenreaktionen steigt, wird beim Steamcracken hauptsächlich die Naphthafraktion (Siedebereich: 30–180 °C) als Feed eingesetzt. Allerdings gilt es hierbei zu beachten, dass durch die Verwertung von kurzkettigen Gasen die Ethylenausbeute erhöht werden kann, was allerdings eine Anpassung der Betriebsparameter erfordert, die in der vorgestellten Kurzmitteilung nicht durchgeführt wurde [8].

6 Modellansätze

Für die beiden Prozesse wird eine Synthesegaserzeugung durch einen Vergasungsprozess bei 40 bar angenommen. Das H₂/CO-Verhältnis wird mittels Wassergas-Shift-Reaktion eingestellt. Die Synthesegaserstellung wird in diesem Kurzbeitrag nicht weiter betrachtet. In Abb. 1 ist die Prozesskette der Olefinsynthese über die Route der Methanolsynthese mit daran anschließendem MtO-Prozess dargestellt.

Das eintretende Synthesegas wird mit einem Kompressor auf 80 bar verdichtet und in einem Wärmeübertrager auf 250 °C erhitzt. Das Verhältnis von H₂/CO beträgt 2,00. Die Methanolsynthese wird bei 250 °C und 80 bar betrieben. Im verwendeten Reaktor (RStoic) ist die Reaktion nach Gl. (1) implementiert und ein CO-Umsatz von 100 % vorgegeben. Diese Annahme wird auf Basis einer idealen Kreislaufführung, ohne Inertgase, getroffen. Dieser Umsatz wird in der Realität durch eine Kreislaufführung der unreaktierten Eduktgase erzielt. Zur Kondensation des Methanols zur Abtrennung vom Eduktgas werden nach dem Reaktor die bei 50 °C nicht gasförmigen Produkte in einem Wärmeübertrager auskondensiert. Das kondensierte Methanol tritt anschließend in einen Wärmeübertrager ein, in dem es ver-

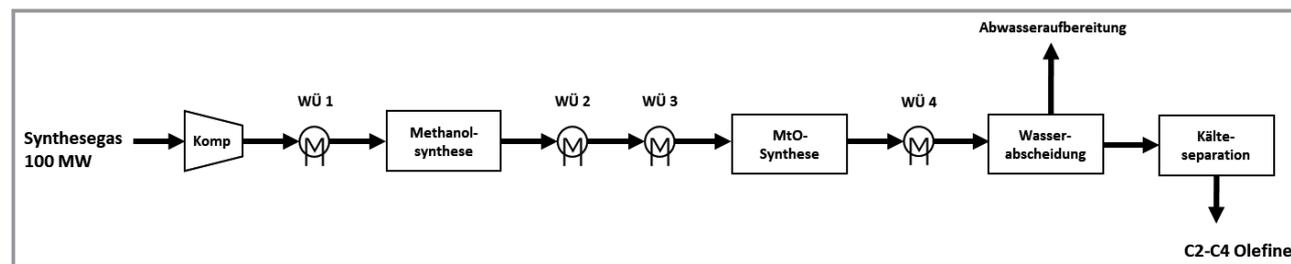


Abbildung 1. Konzeptfließbild zur Herstellung von C2- bis C4-Olefinen mithilfe des MtO-Prozesses.

dampft und auf 500 °C erhitzt wird. Die Zusammensetzung der Produkte des MtO-Reaktors (RYield) ist literaturgestützt und in [10] detailliert beschrieben. Die Produktverteilung ist in Tab.1 dargestellt. Der mit 1,3 %-Massenanteil angegebene Kohlenstoff scheidet sich am Katalysator ab, steht nicht als Produkt zur Verfügung und muss durch zyklische Regeneration aus dem Prozess ausgeschleust werden. Der Rest setzt sich aus nicht umgesetztem Methanol, Alkanen und Synthesegas zusammen, und wird im Folgenden vernachlässigt. Die aus dem MtO-Reaktor austretenden Produkte werden in einem Wärmeerübertrager auf 30 °C abgekühlt und das dabei kondensierende Wasser in einem Separator abgetrennt. Anschließend werden die Olefine in einer Kälteseparation (kryogene Trennung) in die einzelnen in Tab. 1 aufgeführten Produktfraktionen aufgetrennt.

Tabelle 1. Produktverteilung am Austritt aus dem MtO-Prozess.

Produkt	Massenanteil x_i [%]
Wasser	56,2
Ethen	21,9
Propen	13,5
Buten	5,2
Ethan	0,2
Kohlenstoff	1,3
Rest	1,7

In Abb.2 ist die Prozessroute zu den Olefinen über die FT-Synthese und dem anschließenden Steamcracken beschrieben (finale Produktzusammensetzung ist in Tab.2 gegeben). Das Synthesegas wird mit einem Verhältnis von $H_2/CO = 2,27$ (für vollständig hydriertes Naphtha) an die FT-Synthese übergeben. Der Druck aus der Vergasung von 40 bar wird durch eine Turbine auf Prozessbedingungen reduziert. Der Reaktor (RStoic) ist als Hochtemperatur-FT-Prozess bei 350 °C und 15 bar mit Vollumsatz angesetzt. Die Reaktion wird bei $\alpha = 0,75$ betrieben. Die Reaktionsbedingungen wurden nach üblichen Werten für eine HTFT-Synthese gewählt [11, 12]. Der interne Recyclestrom wird in diesem Modell nicht abgebildet. Die Gasphase der Reaktionsprodukte (hier: C_1-C_4 -Kohlenwasserstoffe) wird unter Druck von den Flüssigkeiten abgeschieden. Die Wasserabscheidung erfolgt durch einen einfachen Flüssig/Flüssig-Separator. Die Naphthafraktion (C_5-C_{11}) wird mittels Destillation abgetrennt. Mitteldestillat ($C_{12}-C_{20}$) und Wachs (C_{21+}) werden für die Olefinherstellung nicht weiter betrachtet.

Im Steamcracker (RYield) wird ein interner Paraffinrecyclestrom angenommen, bei dem gesättigte n -Alkane (C_2-C_4) wieder in den Cracker zurückgeführt werden. Die bei Einsatz einer Naphthafraktion ähnliche resultierende Produktverteilung wurde der Literatur eines kommerziellen Steamcrackers entnommen [8] und als Vorgabe für die Simulation genutzt. Die nötige Reaktionstemperatur wurde als 880 °C angenommen, in der vorliegenden Simulation ist diese nur für die Differenz zwischen Aufheizen und Abkühlen der Produktströme relevant. Die entstehenden Olefine werden durch

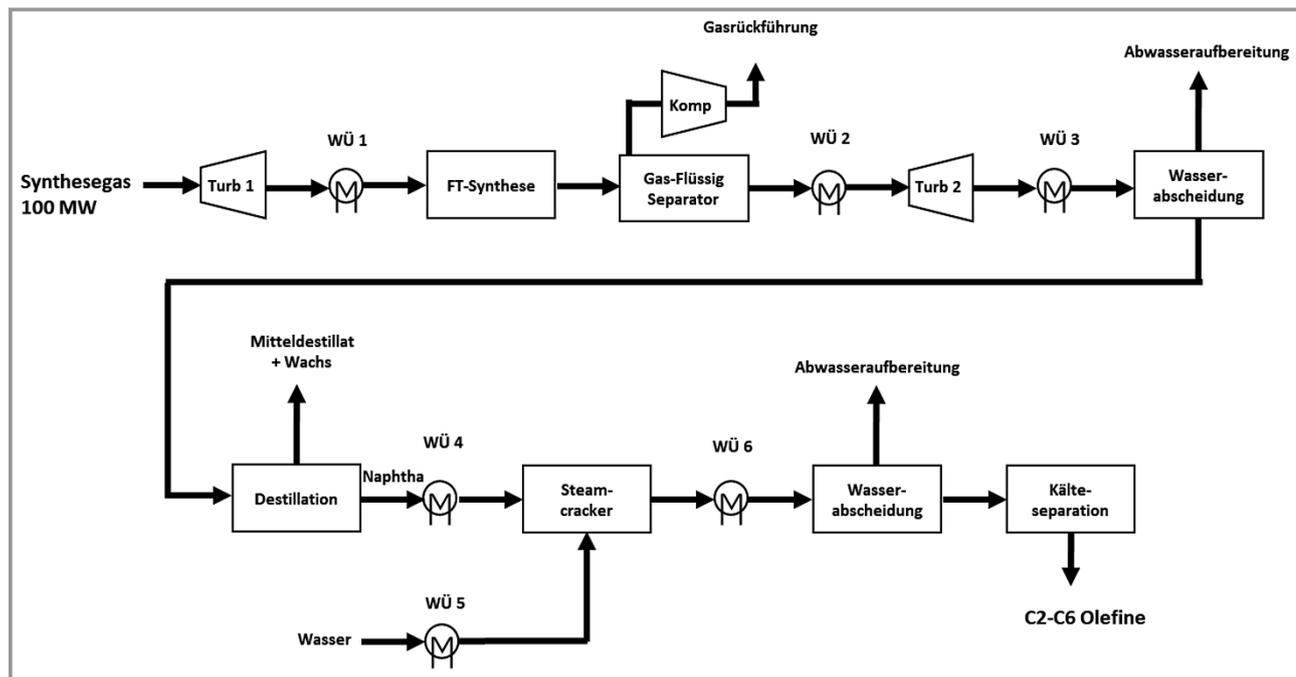


Abbildung 2. Konzeptfließbild zur Herstellung von C2- bis C6-Olefinen mithilfe eines FTSC-Prozesses.

eine Kälteseparation für die Weiterverarbeitung aufbereitet, wie dies auch für den betrachteten MtO-Prozess angenommen wurde.

Tabelle 2. Produktverteilung am Austritt aus dem FTSC-Prozess.

Produkt	Massenanteil x_i [%]
Wasser	55,5
ges. KW	27,2
Ethen	6,5
Propen	3,3
Buten	1,9
C5+ Olefin	4,6
Rückstand	1

Für die energetische Betrachtung werden die Turbinen und Verdichter als ideal polytrop beschrieben. Die einzelnen Wärmeströme sind im Ergebnisteil aufgeführt. Der Energie-

bedarf des Steamcrackers wird durch die Differenz von Aufheizung und Quench der Produktströme und Änderung der Verbrennungsenthalpie dargestellt. Energiebedarf für Destillation (ca. 2–5 % des Einsatzstoffs) [13, 14] und Kälteseparation (bezogen auf den Einsatzstoff: $0,58 \text{ kWh kg}^{-1}$) [15] werden durch industriennahe Richtwerte für erdölbasierte Prozesse beschrieben. Der Energiegehalt der Stoffströme basiert auf den unteren Heizwerten der Einzelsubstanzen [16–19]. Der feste Rückstand wird als Naphthalin angenommen.

7 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Abb. 3–5 gegenübergestellt. Die MTO-Route (Abb. 3) zeigt hohe Olefinausbeuten und ein geringes Spektrum an Nebenprodukten. Im ersten Ansatz wurde der FT-Prozess ohne Gasrückführung betrachtet (Abb. 4). Durch die hohe Anzahl an Produkten wird die potenzielle Olefinausbeute beschränkt. In der optimierten FT-Route (Abb. 5) wird die Gasfraktion (C_1 – C_4) in einen Vergaser mit einem Kaltgaswirkungsgrad

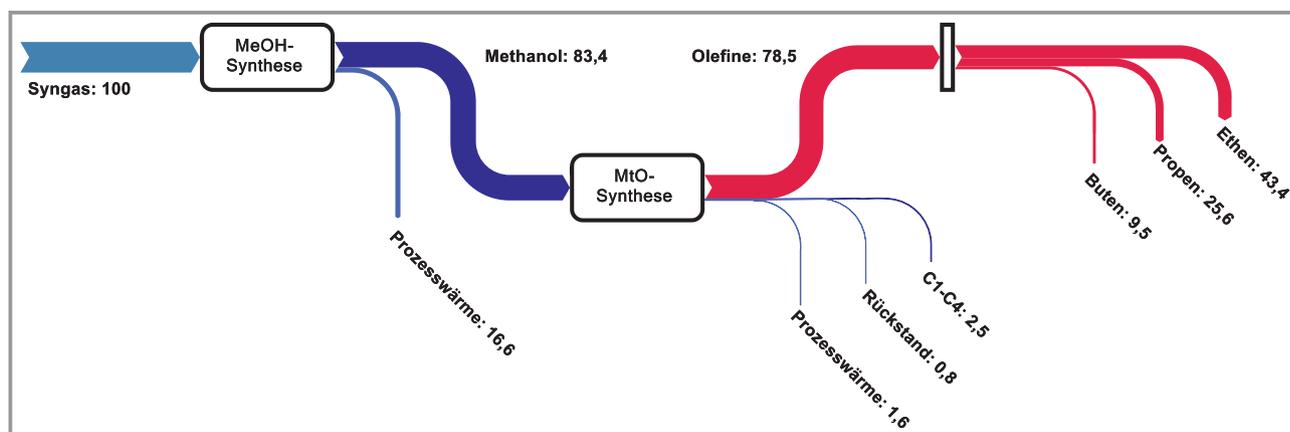


Abbildung 3. Energiediagramm des MTO-Prozesses; Angaben in MW.

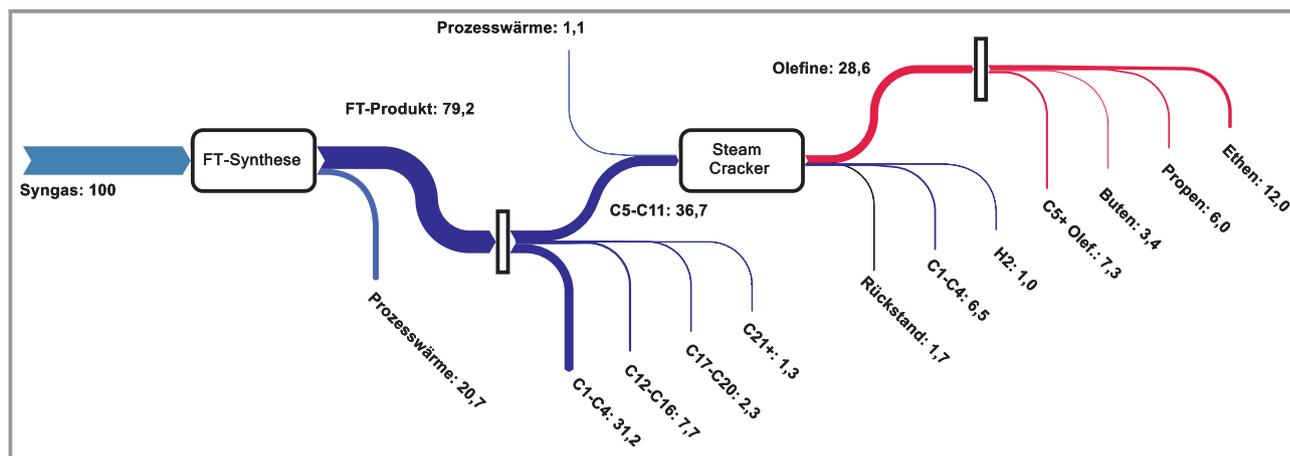


Abbildung 4. Energiediagramm des FTSC-Prozesses ohne Recycle; Angaben in MW.

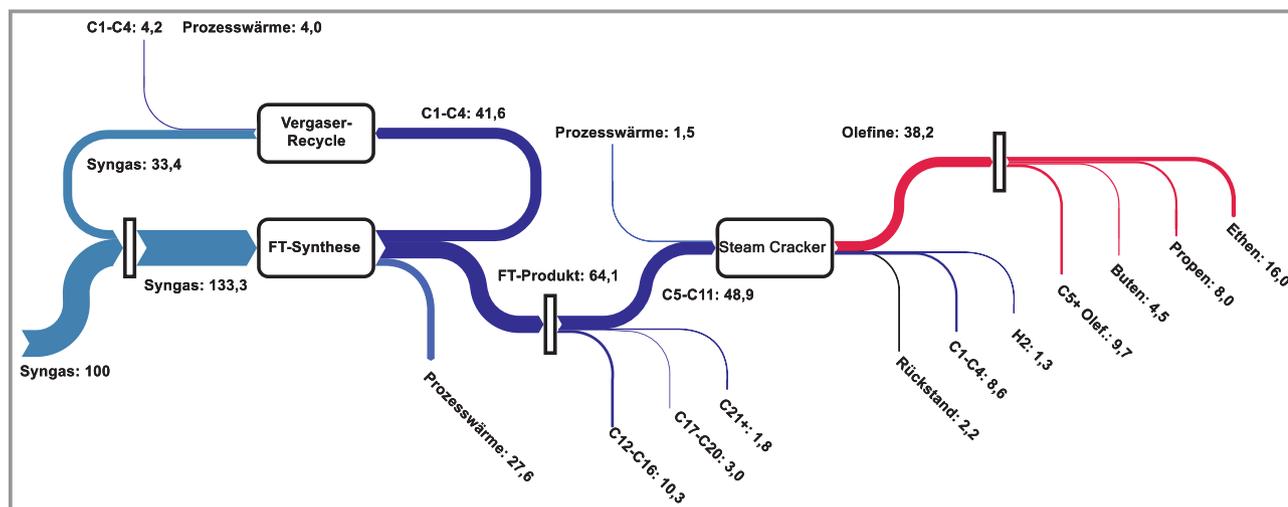


Abbildung 5. Energiestromdiagramm des FTSC-Prozesses mit Gasrückführung; Angaben in MW.

von 80 % rückgeführt, wodurch eine Steigerung der Ausbeute erzielt werden kann. Die benötigte Wärme und Arbeit können Tabs. 3 und 4 entnommen werden.

Tabelle 3. Vergleich Wärme- und Arbeitsbedarf MTO.

Wärme	MeOH-MtO [MW]	T_{start} [°C]	T_{end} [°C]
WÜ1	-2,0	101	250
WÜ2	6,7	250	50
WÜ3	-10,2	50	500
WÜ4	10,8	500	30
Wärmeabfuhr Methanol	16,6	250	250
Wärmeabfuhr MtO	3,3	500	500
Kryogene Trennung	-8,5	-	-
<i>Bilanz</i>	<i>+37,4 / -20,7</i>		
Arbeit			
Komp	-0,8		
<i>Summe el. Arbeit</i>	<i>-0,8</i>		

8 Schlussstatement

In dieser Kurzmitteilung sollte ein Berechnungsansatz zur Beschreibung der Olefinproduktion von biogenen Ausgangsstoffen gezeigt werden. Die hier gewählte abstrakte Darstellung soll zur Diskussion anregen und eignet sich als Ausgangspunkt für genauere, quantitative Betrachtungen. Hierfür müssen allerdings spezifische Fälle mit definierten Parametern angenommen werden. Eine Erweiterung dieser Methode kann durch Integration der Dimethylether(DME)-Synthese, Variation von α bei der FT-Synthese oder die Verwertung der C_2-C_4 -Fraktion in einem speziell auf die kurz-

Tabelle 4. Vergleich Wärme- und Arbeitsbedarf FTSC.

Wärme	FTSC [MW]	FTSC-GRF [MW]	T_{start} [°C]	T_{end} [°C]
WÜ 1	-4,4	-5,3	-	270
WÜ 2	0,6	0,8	20	880
WÜ 3	5,9	7,8	127	60
WÜ 4	-2,4	-3,2	-	-
WÜ 5	-3,5	-4,7	60	880
WÜ 6	5,5	7,4	-	350
Wärmeabfuhr FT	20,3	27,1	350	350
Destillation	-2,4	-3,2	880	20
Kryogene Trennung	-1,7	-2,3	-	-
Wärmezufuhr Cracker	1,2	1,6	-	880
<i>Bilanz</i>	<i>+33,5 / -14,4</i>	<i>+44,7 / -18,3</i>		
Arbeit				
Komp	0,1	0,15		
Turb 1	-0,6	-1,0		
Turb 2	-1,0	-1,4		
<i>Summe el. Arbeit</i>	<i>-1,5</i>	<i>-2,2</i>		

kettigen Alkane optimierten Steamcracker realisiert werden. Auch die Verwertung der Mitteldestillat- und der schweren Wachphase im Steamcracker ist möglich [20]. Hierdurch ließe sich eine potenzielle vollständige Verwertung des FT-Produkts realisieren. Auch geringere Ausbeuten an BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) beim Cracken von FT-Naphtha können hier als potenzielle Vorteile gewertet werden [21]. Der Vorteil des MtO-Prozesses liegt hauptsächlich in seiner hohen Ethylenausbeute.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Abkürzungen

BTX	Benzol, Toluol, Xylol
DME	Dimethylether
FT	Fischer-Tropsch
FTSC	Fischer-Tropsch + Steam-Cracking
FTSC-GRF	Fischer-Tropsch + Steam Cracking + Gasrückführung
MTO	Methanol to Olefins
SC	Steam Cracking

Literatur

- [1] D. Sheldon, Methanol Production – A Technical History, *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2017**, *61* (3), 172–182.
- [2] J. Ott et al. Methanol, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2012**.
- [3] W.-H. Cheng, H. Kung, *Methanol production and use*, Dekker, New York **1994**.
- [4] F. Keil, Methanol-to-hydrocarbons: Process technology, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29* (1–2), 49–66.
- [5] M. Gogate, Methanol-to-olefins process technology: Current status and future prospects, *Pet. Sci. Technol.* **2019**, *37* (5), 559–565.
- [6] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization, *ACS Catal.* **2015**, *5* (3), 1922–1938.
- [7] J. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process, *Catal. Today* **2005**, *106*, 103–107.
- [8] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical technology: An integral textbook*, Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [9] A. de Klerk, *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*, RSC Publishing, Cambridge, UK **2010**.
- [10] B. V. Vora, T. L. Marker, H. R. Nilsen, Process for producing light olefins from crude methanol, *Patent US5714662A*, **1998**.
- [11] A. de Klerk, *Fischer-Tropsch Refining*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**.
- [12] F. G. Botes, J. W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht, A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Today* **2013**, *215* (1), 112–120.
- [13] W. Gu, K. Wang, Y. Huang, B. Zhang, Q. Chen, C.-H. Hui, Energy Optimization for a Multistage Crude Oil Distillation Process, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (7), 1243–1253.
- [14] Y. Kansha, A. Kishimoto, A. Tsutsumi, Application of the self-heat recuperation technology to crude oil distillation, *Appl. Therm. Eng.* **2012**, *43*, 153–157.
- [15] A. Roy et al., Membranes for olefin-paraffin separation: An industrial perspective, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2021**, *118* (37), e2022194118.
- [16] www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html (letzter Zugriff am 02. Februar 2022)
- [17] www.gammel.de/de/lexikon/Heizwert—Brennwert/4838 (letzter Zugriff am 02. Februar 2022)
- [18] <https://bauforumstahl.de/upload/documents/brandschutz/kennwerte/Heizwertstoffe.pdf> (letzter Zugriff am 02. Februar 2022)
- [19] <https://bauforumstahl.de/upload/documents/brandschutz/kennwerte/Heizwertfluessig.pdf> (letzter Zugriff am 02. Februar 2022)
- [20] A. Karaba, J. Rozhon, J. Patera, J. Hájek, P. Zámotný, Fischer-Tropsch Wax from Renewable Resources as an Excellent Feedstock for the Steam-Cracking Process, *Chem. Eng. Technol.* **2021**, *44* (2), 329–338.
- [21] F. Wang, Y. Xu, J. Ren, Y. Li, Experimental investigation and modeling of steam cracking of Fischer-Tropsch naphtha for light olefins, *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49* (1), 51–58.

