

Methanolherstellung aus Biogas mittels Dreiphasenreaktor (COOMet)

Jenö Schipek, Michael Kühn, Heiko Tauchnitz und Florian Mertens

Biogas, Wasserstoff, Methanolsynthese

Im Rahmen des HYPOS-Konsortiums und mit Unterstützung des BMBF konnte die Idee verfolgt werden, im Biogas enthaltenes CO₂ abzutrennen und durch direkte energetisch optimierte Hydrierung mit grünem Wasserstoff die Grundchemikalie Methanol in einem Dreiphasenreaktor zu erzeugen. Dabei wird die Exothermie der Hydrierung mit dem endothermen Prozess der CO₂-Desorption gekoppelt, so dass eine starke Effizienzsteigerung erreicht wird.

Anfängliche Versuche im Batchbetrieb sowie Prozesssimulationen führten zur Entwicklung eines Dreiphasenreaktors. In diesem reagieren die Gas- (H₂) und Flüssigphase (CO₂ gelöst im Absorbens) an einem festen Katalysator. Zur Demonstration des Verfahrens wurde eine kontinuierlich arbeitende Technikumsanlage entwickelt und erfolgreich betrieben. Die dabei erlangten Erkenntnisse zur Prozessführung, Reaktionskinetik und Stabilität der eingesetzten Reaktanten führten zu weiteren Optimierungsschritten zur Erhöhung der Methanol-Ausbeute.

Methanol production from biogas using a three-phase reactor (COOMet)

In this BMBF supported project the idea of separating CO₂ from biogas and producing the basic chemical methanol in a three-phase reactor from it by means of direct, energy-optimized hydrogenation with green hydrogen was pursued. The exothermic process of hydrogenation is coupled with the endothermic process of CO₂ desorption, so that a strong increase in efficiency is achieved. Initial batch experiments as well as process simulation led to the development of the three-phase reactor, in which the gas phase (H₂), the liquid phase (CO₂ dissolved in the absorbent) and the catalyst (solid phase) are reacted. A continuously operating pilot plant was designed and successfully operated to demonstrate the process. The knowledge gained about process control, reaction kinetics and stability of the reactants used led to further optimization steps to increase the methanol yield.

1. Hintergrund und Zielsetzung

Das Ziel des Vorhabens COOMet war die Hydrierung von CO₂ zur Erzeugung von Basischemikalien wie Methanol aus biogenen Quellen, um diese energetisch optimiert in einer Prozessstufe (Aminwäsche und Methanolsynthese) zu bündeln, d. h. eine mit erheblichem energetischem Aufwand verbundene Desorption des CO₂ für die Bereitstellung in einem nachgeschalteten Prozess zu vermeiden.

Insbesondere sollte die Exothermie der Hydrierungsreaktion mit dem endothermen Prozess der CO₂-Desorption

gekoppelt werden, so dass die Reaktionswärmen sich weitgehend aufheben, um dadurch eine signifikante Effizienzsteigerung zu erreichen. Der bereits in seinen chemischen Grundlagen gezeigte Basisprozess [1] sollte auf eine kontinuierlich arbeitende Anlage übertragen werden.

Bei dem Vorhaben galt es, verschiedene materialspezifische Eigenschaften und deren Auswirkungen auf die Prozessführung zu untersuchen. Hierzu gehörten reaktionstechnische und katalytische Fragestellungen sowie die Stabilität der Katalysator-Amin-Gemische, die Steuerung eines kontinuierlich laufenden Mehrphasenprozesses

ses, Reaktordesign sowie die Gestaltung der Produktabtrennung. Die Ziele des Vorhabens bestanden in dem Bau und Betrieb einer Technikumsanlage sowie in der Erstellung und der technischen Bewertung eines Scale-up Konzepts für eine Demonstrationsanlage.

1.1 Marktpotenzial

Das Marktpotenzial an grünem Methanol ist signifikant groß und weiter anwachsend. Die weltweite Jahresproduktion an Methanol ist seit 2005 bis heute von 35 Mio. t/a auf über 100 Mio. t/a verdreifacht worden. Perspektivisch wird die Produktion in den nächsten Jahren weiter ansteigen, insbesondere als Kraftstoffbeimischung innerhalb des asiatischen Marktes.

Mit dem angestrebten innovativen Verfahren kann eine kostengünstige dezentrale Methanolproduktion in Bio- oder Klärgasanlagen integriert werden. Die Ausgangsstoffe Elektrolyse-H₂ und biogenes CO₂ sind beide nachhaltig, womit das Produkt Methanol komplett aus regenerativen Rohstoffen und erneuerbarer Energie gewonnen wird.

Für die Herausforderung der Dekarbonisierung ist grünes Methanol eine Schlüsselkomponente, wenn es wirtschaftlich gelingt, aus diesem Grundstoff Power to Liquid (PtL)-Kraftstoffe durch Prozesse wie Methanol to Gasoline (MtG) oder Methanol to Olefines (MtO) mit anschließender Oligomerisierung herzustellen. Dies wiederum kann beispielsweise einen klimaneutralen Straßen-, Schiffs- und Flugverkehr fördern und zur Schließung des anthropogen bedingten Kohlenstoffkreislaufes beitragen.

1.2 Herausforderung

Für die CO₂-Abscheidung ist, entsprechend dem Stand der Technik, die Verwendung eines Amin-Wassergemisches üblich. Für die Methanolsynthese ist Wasser jedoch ein Inhibitor am Katalysator, welches dem Absorptionsmittel im Vorfeld entzogen werden muss. Allerdings ist die Beladungskapazität des Absorptionsmittels bei einem Verzicht auf die Zumischung von Wasser auf die rein physikalische Absorption beschränkt und somit geringer. Bei der Auswahl eines geeigneten Absorptionsmittels auf Amin- oder Alkoholaminbasis sollte in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden, dass primäre und sekundäre Amine in der Gegenwart von CO₂ Carbamate bilden, während tertiäre Amine lediglich locker gebundene Addukte formieren. Das Auftreten möglicher Zersetzungsreaktionen des verwendeten Absorptionsmittels und/oder ein Leachingprozess, des im Reaktor angeordneten kupferhaltigen Katalysators, erhöhen die Komplexität des Prozesses. Neben der Charakterisierung der Ursachen dieser unerwünschten Reaktionen führt die dadurch bedingte Komplexität sowohl reaktionstechnisch als auch verfahrenstechnisch zu herausfordernden Auf-

gabenstellungen bei der wirtschaftlichen Umsetzung der angestrebten Technologie.

2. Grundlagenuntersuchungen

Ein wesentlicher Punkt für die Anwendbarkeit des zu entwickelnden Prozesses ist die Identifikation eines geeigneten Absorbens, d. h. einer geeigneten Waschreagenz, um das CO₂ in die Flüssigphase zu überführen sowie das Auffinden eines geeigneten Katalysators. Diese Aufgabe übernahm im Rahmen des Projekts COOMET die Arbeitsgruppe der Technischen Universität Bergakademie Freiberg (TU BAF). In Bezug auf die Identifikation des geeigneten Absorbens wurden verschiedene physiko-chemische Parameter, wie z. B. die absorbierte Menge an CO₂ bei verschiedenen Drücken, die Aktivitätsunterschiede bei Variation des Absorbens, aber gleichem Katalysator, die Wärmefreisetzung bei der Kohlendioxidabsorption sowie die Stoffübergangskoeffizienten ermittelt. Als potenzielle Absorbentien wurden verschiedene Amine untersucht. Einige der Messungen ließen sich mit Standardapparaturen durchführen. So wurden die Absorptionenthalpien mit den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Kalorimetern bestimmt. Eine zentrale Größe, die neben der Kenntnis des Stoffumsatzes zur Auslegung der Apparatur benötigt wird, ist die Absorptionsmenge an CO₂ als Funktion des Gleichgewichtsdrucks. Standardmäßig erfolgen derartige Absorptionsmessungen über den registrierten Druckabfall nach der Gasbeaufschlagung. Da sich aber das Edukt CO₂ sehr gut durch IR-Schwingungsspektroskopie in den Aminen nachweisen lässt, kann durch Kalibrierung des Signals der entsprechenden CO₂-Bande mit der aufgenommenen Stoffmenge diese in-situ durch ein IR-Spektrometer mit Faserprobe gemessen werden. Hierdurch lässt sich die Kinetik der CO₂-Absorption sehr einfach aufnehmen, woraus wiederum die Stoffübergangskoeffizienten ermittelt werden können. Andere Größen bedurften erst des Baues geeigneter Apparaturen. So konnte die Produktbildung aufgrund der Komplexität des Systems (Dreiphasensystem unter hohem Druck) und der chemischen Ähnlichkeit der Verbindungen nicht mittels IR-Spektroskopie in-situ verfolgt werden, so dass die Produktverfolgung nur über Probeentnahmen zu realisieren war. Da jede Probenentnahme bei geringen Stoffmengen das System verändert, wurde ein Satz von kleinen Reaktoren gebaut, in denen parallel die Reaktionen unter gleichen Bedingungen ablaufen konnten, so dass die Reaktionen zu unterschiedlichen Zeiten abgebrochen und die Reaktionslösungen untersucht werden konnten, ohne dass sich die Systeme gegenseitig beeinflussten.

Bild 1 zeigt das verwendete Array von Minireaktoren. Die Methode hat den Vorteil, dass die einzelnen Minire-

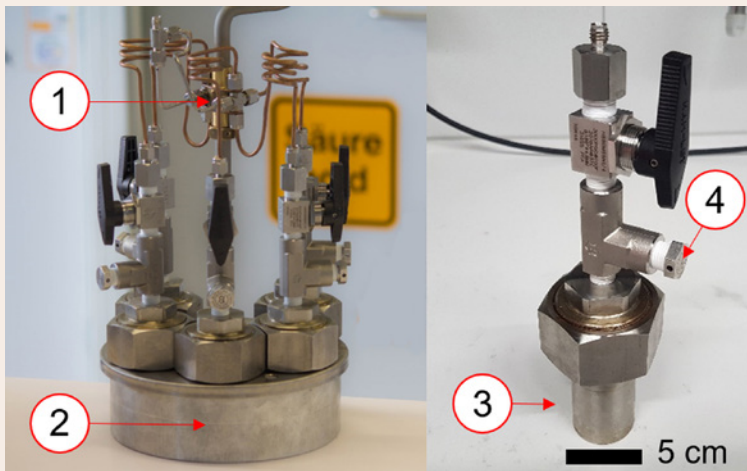


Bild 1: Fotoaufnahmen des neu konzipierten und gefertigten Multiplexreaktorsystems. (1) Spinne zur Begasung der Autoklaven, (2) Heizmantel, (3) Einzelautoklav (4) Berstscheibe

Bild 2: Aktivitätsunterschiede bei Verwendung eines $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ basierten Methanolkatalysators und unterschiedlichen Aminen. Die Aktivität ist relativ zu der in Diethylethanolamin angegeben

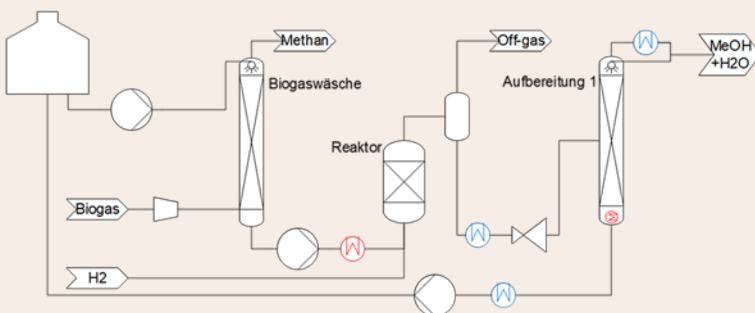
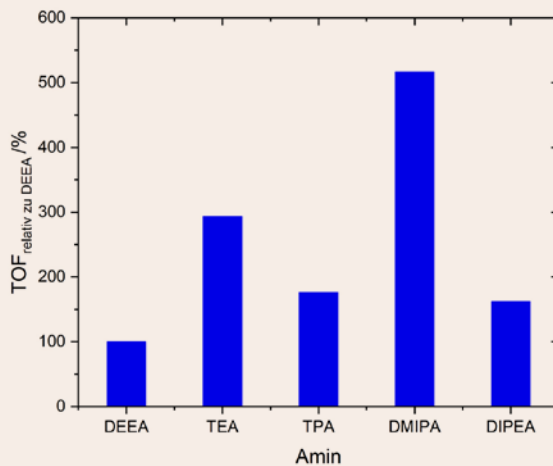


Bild 3: Vereinfachtes Anlagenkonzept

aktoren schnell abgekühlt werden können, so dass das Produkt kondensiert und sich danach komplett in der Flüssigphase befindet. Abgesehen vom Fehlen einer direkten Nachweismethode müsste bei einer In-situ-Bestimmung berücksichtigt werden, dass das leichtflüchtige Methanol sich nicht nur in der Reaktionslösung, sondern zu erheblichem Anteil in der Gasphase befindet. Es wurden deshalb für jede Messung zuerst die Minireaktoren auf Raumtemperatur abgekühlt, erst danach die Reaktionslösung entnommen und mittels der Methode der „Headspace“-Gaschromatographie die Produktmenge bestimmt. **Bild 2** zeigt die Unterschiede der Methanolproduktion bei Verwendung verschiedener Amine, welche ursprünglich bei der Entwicklung des Konzepts eingesetzt wurden, relativ zu Diethylethanolamin [1, 2]. Die getesteten Amine waren Diethylethanolamin (DEEA), Triethylamin (TEA), Tripropylamin (TPA), Dimethylisopropylamin (DMIPA) und Diisopropylethylamin (DIPEA). Entsprechend des gezeigten Graphen läge die Verwendung von DMIPA nahe. Die genauere Untersuchung hat gezeigt, dass die höhere Produktionsrate unter Abspaltung der Methylgruppe, also durch erhöhte Zersetzung des Amins, entsteht. Die Verwendung des Amins TEA wurde im Projektverlauf wegen seines niedrigen Dampfdrucks ausgeschlossen. Die Messungen zeigen ebenso, dass die Alkoholfunktion für die Umsetzung zu Methanol keinen Vorteil bringt bzw. nicht notwendig ist, weshalb TPA als Amin für die Auslegung der Apparatur aufgrund der vergleichsweise hohen Aktivität, des günstigen Preises und des geeigneten hohen Siedepunkts ausgewählt wurde.

3. Planung, Aufbau und Betrieb der Technikumsanlage

3.1 Verfahrenstechnisches Konzept, Planung und Auslegung

Die Ableitung des verfahrenstechnischen Konzeptes (**Bild 3**) aus dem Batchbetrieb in eine kontinuierlich laufende Versuchsanlage beinhaltet neben dem komplexen Dreiphasenreaktor die CO_2 -Abscheidung aus Biogas (Aminwäsche) und die Produktabtrennung durch Entspannung und thermische Trennung. Für die Versuchsanlage wurden Flaschengase vorgesehen und auf einen Wasserstoffrecycle verzichtet.

Die im Labor der TUBAF erlangten reaktionstechnischen Kenngrößen sowie physiko-chemischen Eigenschaften des Absorbens waren wichtig für die Prozesssimulation und Evaluierung der Modelle sowie der Modellierung der Komponenten und der weiteren Auslegung von Kolonnen als auch Apparaten. Bei der Auswahl des Amins wurde neben den reaktionstechnischen Parametern auf die technischen Belange einer kontinuierlichen

Anlage, wie die Beladungskapazität und das Siedeverhalten, geachtet.

Aus dem Anlagenkonzept und der Prozesssimulation mit Nutzung der Software ChemCAD sowie der sicherheitstechnischen Betrachtung (HAZOP) leiteten sich das finale Verfahrensfließbild und der Rohrleitungs- und Instrumentierungsplan (R&I) ab.

Anschließend erfolgte die Detailauslegung der Komponenten unter Nutzung der Software ChemCAD und COMSOL. Dazu wurden die Kolonnen hydraulisch ausgelegt und die Abmessungen bestimmt. Die Auslegung des Reaktors wurde anschließend unter Beachtung des kinetischen Modells der TUBAF durchgeführt. Dazu wurden der CO₂-Umsatz und die Temperaturerhöhung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bestimmt, welches den **Bildern 4** und **5** entnommen werden kann.

Um die größtmöglichen Freiheitsgrade für die Synthese zu haben, wurde der Reaktor auf 100 bar und 300 °C ausgelegt inkl. zweier Katalysatorbetten für die heterogene Katalyse.

Die herausfordernde Druck- und Durchflussreglung wurde speziell für diesen Anwendungsfall ausgelegt. Das Amin mit adsorbiertem CO₂ wird unter Druck durch diverse Einbauten im Reaktor über die Katalysatorschüttung verteilt und reagiert mit dem Wasserstoff. Für die Druck-erzeugung wurden Synthesegasverdichter und Hochdruckmembranpumpen vorgesehen.

Für die Kolonnen wurden im Rahmen des Projektes vom Konsortium verfahrenstechnische Datenblätter mit Einbauten und Stutzen erstellt. Weiter wurden für die komplette Technikumsanlage eine detaillierte Konstruktionszeichnung (**Bild 6**) angefertigt sowie ein Stromlaufplan erstellt, welcher als Grundlage für die Automatisierung und die hausinterne Programmierung der Anlagensteuerung mit der Software LabView diente. Aufbau, Inbetriebnahme und Versuchsdurchführung rundeten die Arbeiten der DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH (DBI) ab.

3.2 Versuchsbetrieb und Ergebnisse

Primäres Ziel der Versuche waren die Evaluierung der Simulationsergebnisse und der Erfahrungsgewinn beim Betrieb eines Dreiphasenreaktors. Dazu wurden kontinuierlich Optimierungen durchgeführt und im Rahmen eines Re-Designs u. a. die Probennahme verbessert.

Unter den definierten Prozessbedingungen wurden Umsätze von CO₂ bei 40 bar und 160 °C ermittelt, welche den Simulationsergebnissen entsprachen. In **Bild 7** ist der Einfluss von Absorption und Reaktion bezogen auf den realen Umsatz bei 25 °C und 160 °C dargestellt. Dabei zeigte sich bei der kontinuierlich arbeitenden Technikumsanlage ein Gleichgewichtszustand nach wenigen Stunden und ein konstanter CO₂-Umsatz von ca. 30-40 %.

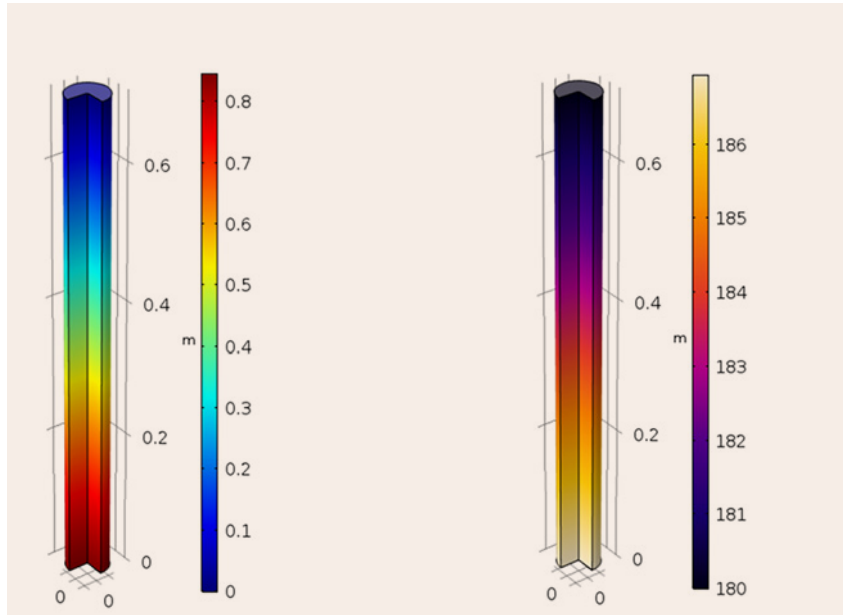


Bild 4: CO₂-Konzentrationsverlauf (mol/mol) in Reaktor (m)

Bild 5: Temperaturverlauf (°C) in Reaktor (m)

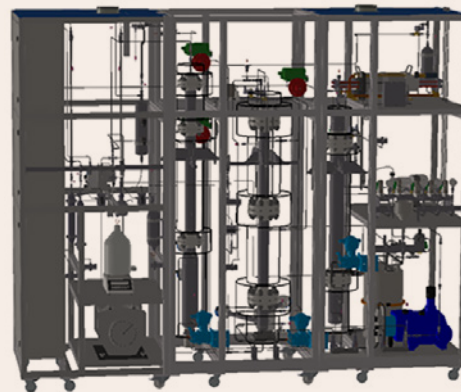


Bild 6: 3D-Modell Technikumsanlage

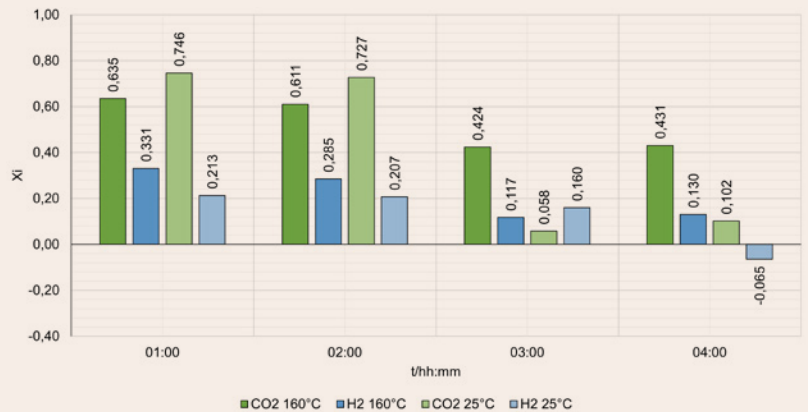


Bild 7: Umsatz/Beladung CO₂ und H₂ bei 160 °C und 25 °C, 40 bar

Entgegen der ursprünglichen ChemCAD Simulation war die Methanol-Ausbeute gering, zudem wurden weitere Reaktionsprodukte identifiziert.

4. Komplexität, Prozesssimulation als Werkzeug zur Prozessoptimierung

Mit der erfolgreichen Inbetriebnahme und Versuchsdurchführung der Technikumsanlage wurde deutlich, dass das bei der Hydrierung von CO₂ zu Methanol entstehende Reaktionswasser die Bildung sekundärer und primärer Amine begünstigt. Dadurch ist der Vorteil, den Tripropylamin (TPA) als tertiäres Amin bei der CO₂-Abscheidung bietet, eingeschränkt.

Dies bedeutet, dass Reaktionen auftreten, die für die Absorption von CO₂ in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen typisch sind und so auch in der Literatur [3, 4] diskutiert werden. Beispielsweise kommt es lediglich bei der Absorption von CO₂ in Gegenwart von primären und/oder sekundären Aminen zur Bildung von Carbamaten.

Die Anwesenheit von Wasser führt zu einer Umwandlung der entsprechenden Carbamate oder Amine in Ammoniumverbindungen. Die Konsequenz ist die Erzeugung von Hydrogencarbonat- und/oder Carbonat-Anionen als entsprechende Gegenionen. Das hierbei als Carbonat- oder Hydrogencarbonat gebundene CO₂

steht wiederum für eine Hydrierung von CO₂ zum Methanol entweder nicht oder nur eingeschränkt zur Verfügung.

Um die geschilderte Situation zu vermeiden, sind prozesstechnische Maßnahmen erforderlich, um den Wasseranteil im Reaktionsgemisch einerseits kontinuierlich zu überwachen und andererseits zu minimieren.

Insofern ist es wichtig, unter Berücksichtigung der Erlangung einer wirtschaftlichen Marktreife, die bestehende Technikumsanlage mit analytischen und prozesstechnischen Komponenten auszustatten, die dies ermöglichen.

So ist es technologisch machbar, aufgrund der geringen Löslichkeit von Wasser in TPA, die bei 25 °C und Normaldruck 0,75 g/l beträgt, Wasser oder das Wasser-Methanol-Gemisch extraktiv zu entfernen, um eine bestimmte Konzentration an Wasser im Reaktorkreislauf nicht zu überschreiten. Das System aus TPA, Methanol, Wasser verfügt, entsprechend dem in **Bild 8** in Dreieckskoordinaten dargestellten Phasendiagramm, über eine ausgedehnte Mischungslücke, innerhalb dieser es in zwei Phasen zerfällt. Im Fall des Phasenerfalls entsteht eine Phase mit viel TPA neben wenig Wasser und Methanol. Die zweite Phase enthält viel Methanol und Wasser neben einem geringen Masseanteil TPA.

Diese Mischungseigenschaften können im Fall einer Optimierung des Prozesses einen entscheidenden wirtschaftlich positiven Einfluss haben.

Beispielsweise wurde bei der Erprobung der Technikumsanlage ein Konzentrationsbereich gewählt, der entsprechend **Bild 8** zwischen der Binodalkurve und der Achse mit der Bezeichnung Mass % (Methanol) liegt. Der rot dargestellte Punkt ist eine angenommene Zusammensetzung der Reaktionsmischung, die real auftreten kann.

Die Existenz von zwei Phasen ist erst dann interessant, wenn es darum geht, das den Dreiphasenreaktor verlassende Reaktionsgemisch stofflich in Haupt- und Nebenkomponenten zu zerlegen.

Diese Charakteristik wurde im ChemCAD-Modell des DBI abgebildet. Die Ergebnisse der Prozesssimulationen führten zu vergleichbaren Resultaten wie jene, die unter realen Bedingungen, d. h. unter Verwendung der installierten verfahrenstechnischen Konfiguration der Technikumsanlage gewonnen wurden.

Zur Verfeinerung des ursprünglichen Reaktionsmodells wurde dieses um zusätzliche Reaktionsschritte ergänzt, die insbesondere die Bildung unerwünschter Nebenprodukte berücksichtigten. Um dieses Reaktionsnetzwerk modellieren zu können, wurden Stoffdaten und thermochemische Daten benötigt, die in der Fachliteratur nicht zur Verfügung stehen. Für diesen Fall bietet die Software ASPENplus die Möglichkeit mittels sogenannter

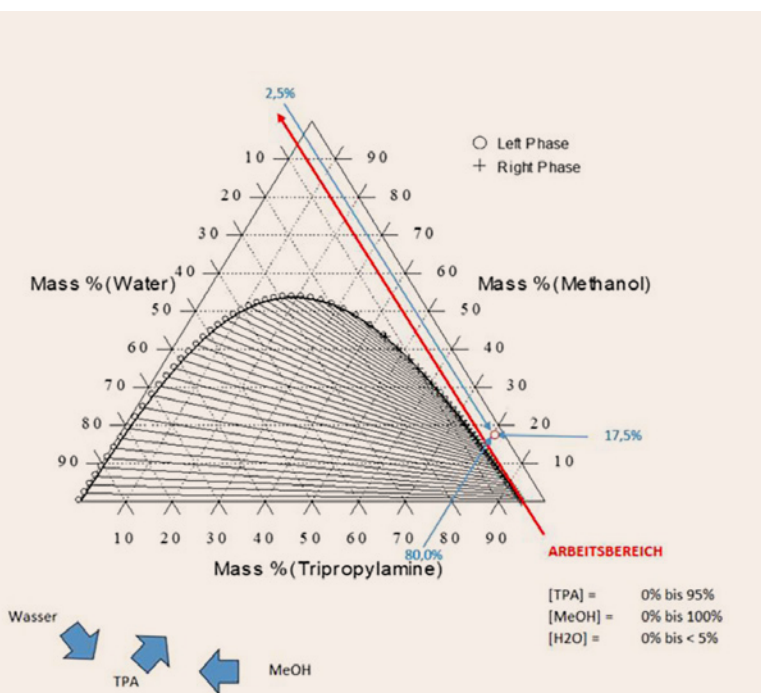


Bild 8: System TPA, Methanol, Wasser bei 50 °C, Berechnungsmethode NRTL

Molfiles¹, die im programmeigenen Molfilemodul erzeugt werden, sowohl Stoffdaten als auch thermochemische Daten durch die Anwendung der JOBACK-Methode zu berechnen.

Unter Einbeziehung der hierbei gewonnenen Erkenntnisse wurden drei Modellfälle in ASPENplus konstruiert:

Der Modellfall 1 beschreibt die technologische Situation, die in der Technikumsanlage umgesetzt wurde. Dabei wurden die verfahrenstechnischen Operationen CO₂-Abscheidung, Reaktion und Rektifikation modellhaft abgebildet.

Charakteristisch für den Modellfall 2 ist, dass die Prozesssimulation bei analoger Reaktionsführung wie in Modellfall 1 durchgeführt wurde. Im hinterlegten Reaktionsmodell wurden jedoch Nebenreaktionen wie die Umalkylierung des TPA berücksichtigt.

Der Modellfall 3 ist eine Weiterentwicklung der untersuchten Modellfälle 1 und 2. Dieser umfasst die verfahrenstechnischen Operationen CO₂-Abscheidung, Reaktion im Dreiphasenreaktor mit Wärmeübertragung vor der Entspannung, Extraktion zur stofflichen Trennung der organischen Phase TPA von der wässrigen methanolischen Phase, die Aminrückführung sowie eine Rektifikation der separierten wässrigen Phase und deren Auftrennung in Methanol als Kopfprodukt und Wasser inklusive TPA sowie darin enthaltene Nebenprodukte als Sumpfprodukt.

Die für eine Bewertung der Effizienz des Prozesses entscheidende Frage ist, wieviel CO₂, welches dem Dreiphasenreaktor zugeführt wird, in Gegenwart des heterogenen Katalysators zu Methanol umgesetzt wird. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse veranschaulicht **Tabelle 1** anhand der Methanol-Ausbeute.

Die durch Prozesssimulation berechnete Methanol-Ausbeute für den Modellfall 3 liegt in der Größenordnung der klassischen Methanolsynthese, bei welcher beim einfachen Durchgang durch den Reaktor 20-50 % des eingesetzten CO₂ zu Methanol umgesetzt werden.

Unter diesen Bedingungen wäre eine Wirtschaftlichkeit des Prozesses durchaus darstellbar, auf deren Grundlage sowohl ein Scale-up, als auch eine Kostenschätzung durchgeführt werden kann. Dieses ermutigende Simulationsergebnis konnte jedoch im Rahmen des Vorhabens nicht mehr experimentell validiert werden.

5. Fazit

In dem Projekt COOMet konnten die Methanolsynthese aus dem Batchbetrieb in eine kontinuierlich arbeitende Technikumsanlage mit Dreiphasenreaktor übertragen

¹ Textbasiertes chemisches Datenformat zur Beschreibung von Molekülen und chemischen Reaktionen

Tabelle 1: Methanol-Ausbeute in Abhängigkeit vom ausgewählten Simulationsmodell

Nr.	Beschreibung Versuchsbedingungen	Methanol-Ausbeute [%]
1	Realisierter Status Technikumsanlage, keine Berücksichtigung der Umalkylierung bei der Prozesssimulation	6,60
2	Realisierter Status Technikumsanlage, Berücksichtigung der Umalkylierung bei der Prozesssimulation	0,00
3	Realisierter Status Technikumsanlage mit zusätzlichen Wärmeübertragern für das Kopf- und Sumpfprodukt des Reaktors und zusätzlicher Extraktionsstufe, keine Berücksichtigung der Umalkylierung bei der Prozesssimulation	44,10

und Erfahrung im Betrieb eines Dreiphasensystems gewonnen werden. Dabei stellte sich insbesondere heraus, dass Wasser negative Eigenschaften gegenüber der Stabilität von Amin aufweist und dadurch Folgereaktionen forciert werden, welche zu einer verminderten Methanol-Ausbeute führen.

Die experimentell ermittelten physiko-chemischen Eigenschaften dienen dem Aufbau einer ChemCAD-Simulation. Mit Hilfe der Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb wurden die Modelle evaluiert und mit ASPENplus angepasst.

Damit konnten unbekannte Stoffparameter berechnet und eine technische Lösung modelliert werden, die bei deutlich geringeren Prozessparametern (Temperatur und Druck) zu einer vergleichbaren Methanol-Ausbeute wie in der klassischen Methanolsynthese führt. Die Grundvoraussetzung hierfür ist eine kontinuierliche Messung des Wassergehalts in der Reaktionsmischung und eine kontrollierte Entfernung des Wassers aus dem Prozess, so dass in der Reaktionsmischung eine niedrige Wasserkonzentration eingestellt werden kann.

Die Einstellung einer definierten Wasserkonzentration in der Reaktionsmischung könnte durch die Einführung eines Extraktionsschrittes unter Ausnutzung der bestehenden Mischungslücke erfolgen.

Die Ergebnisse lassen potenziell eine wirtschaftliche Machbarkeit des Prozesses erwarten. Künftige herausfordernde Aufgaben für das Konsortium bestehen in der weiteren Optimierung des Katalysatorsystems, dem Austausch des TPA durch stabilere Absorbentien sowie dem experimentellen Nachweis des optimistischen Prozesssimulationsergebnisses im Rahmen von Folgeprojekten.

Fördermittelgeber



Literatur

- [1] *Reller, C.; Pöge, M. and Mertens, Florian O.R.L.: Methanol from CO₂ by Organo-Co-Catalysis - CO₂ Capture and Hydrogenation in One Process Step, Environmental Science and Technology 48 (2014), 14799–14804*
- [2] *Hemmann, F.; Frölich, S.; Lißner, A. und Mertens, F.: The Formate Ester Is not a Decisive Intermediate in the Low-Temperature Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide Dissolved in Diethylaminoethanol, Energy & Fuels 2018, 32, 6200–6203*
- [3] *Dankwarts, P. V.: The Reaction of CO₂ with ethanolamines, Chemical Engineering Science 34 (1979), 443-446*
- [4] *Crooks, J. E. und Donnellan, J. P.: Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution, Journal of Chemical Society of Perkin Transactions II, 1989, 331-333*

Autoren



Jenö Schipek
DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH |
Freiberg |
Tel.: +49 3731 4195-375 |
jenoe.schipek@dbi-gruppe.de



Michael Kühn
DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH |
Freiberg |
Tel.: +49 3731 4195-326 |
michael.kuehn@dbi-gruppe.de



Dr. Heiko Tauchnitz
John Brown Voest GmbH |
Leipzig |
Tel.: +49 341 2673-637 |
h.tauchnitz@jbv.de



Prof. Dr. Florian Mertens
TU Bergakademie Freiberg |
LS Physikalische Chemie |
Freiberg |
Tel.: +49 3731 39-3192 |
florian.mertens@chemie.tu-freiberg.de



Ihr Kontakt zur Redaktion

Volker Trenkle

Telefon +49 201 82002-53, Telefax +49 201 82002-40, E-Mail: v.trenkle@vulkan-verlag.de