

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. September 2019 (19.09.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/174679 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 3/40 (2006.01) F03B 17/04 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01) H01M 8/0612 (2016.01)
B01J 23/80 (2006.01) C01B 3/32 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)
C07C 29/152 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)

(71) Anmelder: **KARL BAU GMBH** [DE/DE]; Deggendorfer Str. 15, 94548 Innernzell (DE).

(72) Erfinder: **SCHULZE, Dieter Erwin**; Westerende 86, 21775 Ihlienworth (DE).

(74) Anwalt: **SCHNEIDER, Andreas**; Oberer Markt 26, 92318 Neumarkt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2019/100230

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2019 (14.03.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

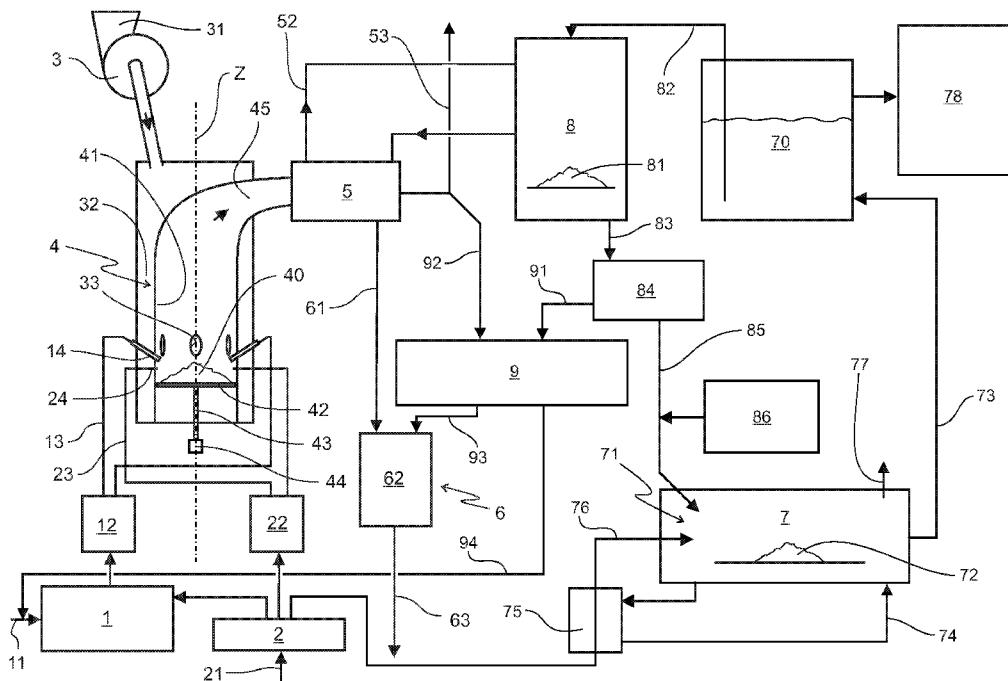
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 106 076.9
15. März 2018 (15.03.2018) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: METHOD AND ARRANGEMENT FOR METHANOL SYNTHESIS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANORDNUNG ZUR METHANOLSYNTHESE



(57) Abstract: The invention relates to a method for methanol synthesis comprising the steps: providing a fluid mixture of methanol and water; catalytically reforming the mixture of methanol and water by supplying heat to form 3H_2 and CO_2 ; separating H_2 and CO_2 into two type-unique gas streams; supplying the thus obtained hydrogen together with oxygen to a fuel cell (9); converting the hydrogen and the oxygen in the fuel cell in delivering electrical energy, while, parallel to the hydrogen processing, the thus obtained CO_2 is mixed with newly fed H_2O and catalytically synthesized to form a mixture of methanol and water while emitting heat and re-supplied to the first method step. The invention further relates to an arrangement for methanol synthesis,

WO 2019/174679 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

wherein a mixture of methanol and water is stored in a tank (70), wherein a steam reformation reactor (8) having a first catalyst (8) is provided, in which the mixture of methanol and water is reformed by supplying heat to form 3H_2 and CO_2 , wherein a gas separation means (84) is provided, which separates the reformed 3H_2 and CO_2 gas mixture into one gas line each (85, 91) and, downstream of the H_2 gas line (91) a fuel cell (9) is arranged and, downstream of the CO_2 gas line (85) a methanol synthesis reactor (7) having a second catalyst (72) is arranged, wherein a water supply line (76) to the methanol synthesis reactor (7) and a synthesis line (73) from the methanol synthesis reactor (7) to the tank (70) are provided so that, in the methanol synthesis reactor (7), CO_2 and H_2O are synthesized under the influence of the second catalyst (72) to form the CH_3OH and H_2O mixture while emitting heat.

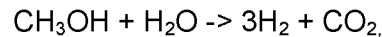
(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Methanolsynthese mit den Schritten, Bereitstellen eines flüssigen Gemisches aus Methanol und Wasser; katalytische Reformierung des Gemisches aus Methanol und Wasser unter Wärmezufuhr zu 3H_2 und CO_2 ; Trennung von H_2 und CO_2 in zwei artenreine Gasströme; Zuführen des so gewonnenen Wasserstoffs zusammen mit Sauerstoff zu einer Brennstoffzelle (9); Umsetzen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in der Brennstoffzelle (9) zu Reaktionswasser bei Abgabe elektrischer Energie, während parallel zur Wasserstoffverarbeitung das so gewonnene CO_2 mit neu zugeführtem H_2O vermischt und katalytisch zu einem Gemisch aus Methanol und Wasser unter Wärmeabgabe synthetisiert und wieder dem ersten Verfahrensschritt zugeführt wird. Ferner betrifft die Erfindung eine Anordnung zur Methanolsynthese, bei der ein Gemisch aus Methanol und Wasser in einem Tank (70) bevorratet ist, wobei ein Dampfreformierreaktor (8) mit einem ersten Katalysator (81) vorgesehen ist, in den das Gemisch aus Methanol und Wasser unter Wärmezufuhr zu 3H_2 und CO_2 reformiert wird, wobei ein Gastrennungsmittel (84) vorgesehen ist, das das reformierte 3H_2 und CO_2 -Gasgemisch in je eine Gasleitung (85,91) separiert, und stromabwärtig der H_2 -Gasleitung (91) eine Brennstoffzelle (9) und stromabwärtig der CO_2 -Gasleitung (85) ein Methanolsynthesereaktor (7) mit einem zweiten Katalysator (72) angeordnet sind, wobei eine Wasserzuleitung (76) zum Methanolsynthesereaktor (7) sowie eine Syntheseleitung (73) vom Methanolsynthesereaktor (7) zum Tank (70) vorgesehen sind, sodass im Methanolsynthesereaktor (7) CO_2 und H_2O unter Einfluß des zweiten Katalysators (72) zum CH_3OH und H_2O Gemisch unter Abgabe von Wärme synthetisiert wird.

B E S C H R E I B U N G

Verfahren und Anordnung zur Methanolsynthese

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Methanolsynthese sowie eine Anordnung dafür, bei der ein Gemisch aus Methanol und Wasser in einem
- 5 Dampfpreformierreaktor mit einem ersten Katalysator unter Wärmezufuhr zu Wasserstoff und Kohlendioxid reformiert wird.

- Grundlagen für die Methanolsynthese wurden beispielsweise in der US 3,790,505 beschrieben, in der Katalysatoren aus Kupfer, Zink und Aluminiumoxiden eingesetzt werden. Diese Katalysatoren dienen der
- 10 Methanolherstellung aus einem Synthesegas bei 200°C bis 300°C bzw. dem Dampfpreformieren von Methanol zu Wasserstoff als deren umgekehrte Reaktion. Die Reaktion beim Dampfpreformieren von Methanol ist gegeben durch



- wie dies beispielsweise in der DE 698 08 983 T2 ausgeführt ist. In dieser Schrift
- 15 werden auch besondere Ausgestaltungen für den Methanolsynthese- und Reformierungskatalysator, der die Reaktionsfähigkeit der Stoffgemische bewirkt, beschrieben. Darin wird auch die Umwandlung von Kohlendioxid in Methanol als Maßnahme zur Linderung des Problems der globalen Erwärmung durch den Anstieg des Kohlendioxidgehaltes in der Atmosphäre beschrieben.
- 20 Ebenso beschreibt die DE 196 44 684 A1 ein Verfahren zur Speicherung von Wasserstoffenergie, bei dem eine Mischung von Wasserstoff und Kohlendioxid in einem Reaktor in Methan, Methanol oder Ethanol umgesetzt wird.

- In der US 6 090 312 A wird ein Reformierungsverfahren beschrieben, bei dem Dampf mit einer Kohlenwasserstoffverbindung wie Methan, Erdgas oder
- 25 dergleichen durchgeführt wird. Das Verfahren verwendet anorganische Membranpermeatoren zur Separation von Wasserstoff (H₂)- und

Kohlendioxid (CO₂)-Molekülen, die dann direkt für eine Methanolsynthese Brennstoffzellen oder anderen chemischen Syntheseverfahren zugeführt werden können. Dabei kann reiner Wasserstoff aus der Mischung von H₂ und CO₂ durch Entfernen von CO₂ zurückgewonnen und in chemischen Syntheseverfahren bzw.
5 als Brennstoff für Brennstoffzellen verwendet werden.

Aus der US 4 772 634 A ist eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Methanolherstellung mittels einer Brennstoffzelle bekannt, bei der die in den Methanolsynthetisierer eingepresste Gaszusammensetzung reguliert wird.

In der US 4 309 359 A wird ein katalytisches Verfahren zur Dehydrierung eines
10 Alkohols oder Kohlenwasserstoffs bzw. ein Hydrierungsverfahren mit den folgenden Stufen beschreiben:

- a) Überleiten der Reaktanten über einen Prozesskatalysator;
- b) Kondensation und Abtrennung eines flüssigen Produkts; und
- c) Entnahme eines Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff aufweisenden
15 Abgases, wobei Elektrizität durch Oxydation des Abgases in einer Brennstoffzelle erzeugt wird.

Aus der US 2014/0308597 A1 ist eine Dampfreformierung von Methanol bekannt, bei der eine Gasphase enthaltend CH₃OH und H₂O mit einem Feststoffkatalysator in Kontakt gebracht wird, wobei der Katalysator aus
20 Metallmischoxyden, enthaltend Kupfer, Zink und Gallium, besteht.

Die US 2013/0025192 A1 beschreibt ein solarthermisches System. Das System beinhaltet eine solarthermische Anlage zum Empfangen von konzentrierter Solarenergie. Die Wärme aus der Solarenergie wird für eine erste Anlageneinheit, einen Methan-Reformierreaktor, genutzt. Die erste
25 Anlageneinheit empfängt auch einen ersten Satz Reaktanden und erzeugt einen ersten Satz von Produkten. Eine zweite Einheit empfängt den ersten Satz von Produkten aus der ersten Einheit und produziert in einer exothermen Reaktion in einem Kohlenwasserstoff-Synthetisierreaktor einen zweiten Satz von Produkten. Eine dritte Einheit, ein Verdampfer, erhält Wärme aus dem Betrieb der zweiten
30 Einheit, um einen Teil des ersten Satzes von Reaktanden zu erzeugen.

US 2009/0014336 A1 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen von Methanol durch Rezirkulation und reduktive Umsetzung einer verfügbaren Kohlendioxidquelle, umfassend:

- 5 - elektrochemisches Reduzieren des Kohlenstoffdioxids in einer geteilten elektrochemischen Zelle, umfassend eine Anode in einem ersten Zellenfach und eine Metallkathode in einem zweiten Zellenfach, die eine wässrige Lösung mit Methanol und einen Elektrolyt enthält, wobei der Elektrolyt eine oder mehrere Alkylammoniumhalide, Alkalicarbonat oder Kombinationen daraus enthält, um im zweiten Zellenfach ein
- 10 Reaktionsgemisch zu produzieren, das Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoffgas enthält, während in dem ersten Zellenfach an der Anode ebenso Sauerstoff hergestellt wird;
- Erhalten des Kohlenstoffmonoxids und des Wasserstoffgases aus dem Reaktionsgemisch aus dem zweiten Zellenfach und
- 15 - Reagierenlassen des Kohlenstoffmonoxids und des Wasserstoffs des Reaktionsgemischs, um Methanol herzustellen.

Die US 2009/0012332 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Methanol, umfassend:

- 20 - Zuführen von Kohlenwasserstoff und Sauerstoff und optional Kohlendioxid für einen Teiloxidationsreaktor und einen optionalen Reformer, um einen Teiloxidationsreaktorablauf zu erzeugen, umfassend Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid;
- Durchführen einer Elektrolyse von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff und
- 25 - Gewinnen mindestens eines Teils des Wasserstoffs um einen Wasserstoffstrom zu erzeugen;
- Hinzufügen von Wasserstoff, von dem mindestens ein Teil aus dem Wasserstoffstrom erhalten wird, zu dem Teiloxidationsreaktorabfluss zur Erzeugung eines Synthesegasstroms mit einem vorbestimmten Verhältnis
- 30 von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid und gegebenenfalls zu Kohlendioxid;
- Unterwerfen des Synthesegases einer Methanolsynthese zur Erzeugung eines Methanolproduktstroms und eines Abgasstroms;

- Trennen des Abgasstromes in mindestens zwei Ströme, die einen Spülstrom und einen Rezirkulationsstrom umfassen, wobei der Rezirkulationsstrom einen wesentlichen Teil des Abgases umfasst und
- Rückführen des Rezirkulationsstroms in den Teiloxidationsreaktor.

- 5 Aus der WO 2013/007 993 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung von H₂ durch Dampfreformierung von Methanol bekannt, wobei das Verfahren das Kontaktieren mit einem Feststoffkatalysator einer Gasphase aus CH₃OH und H₂O umfasst und der Feststoffkatalysator ein Kupfer, Zink und Gallium umfassendes Metallmischoxid enthält. Darüber hinaus ist eine Brennstoffzelle, beispielsweise
- 10 eine Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzelle und ein Methanolreformer zur Herstellung von Methanol durch Hydrierung von Kohlendioxid beschrieben, der den vorgenannten Katalysator enthält.

Aus der WO 00/58 421 A1 ist ein Verfahren zur Erzeugung von Energie bekannt mit den folgenden Schritten:

- 15 1) Verbrennen von Brennstoff in einer Brennkraftmaschine unter Erzeugung von mechanischer Energie und kohlendioxid- und wasserdampfhaltigem Abgas,
- 2) Reduktion der Abgaskomponenten Kohlendioxid und Wasser in einer organischen Material enthaltenden Umgebung zu einem Synthesegas,
- 20 das Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält,
- 3) Zuführen des in Schritt 2 erzeugten Synthesegases in die Brennkraftmaschine. Zur Erzeugung von Methanol wird zwischen Schritt 2 und 3 des Verfahrens eine Methanolsynthese eingefügt.

- 25 Ausgehend von den eingangs zur US 3,790,505 sowie zur DE 698 08 983 T2 genannten Überlegungen ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bzw. eine Anordnung zur Methanolsynthese anzugeben, mit der eine vorhandene Wärmequelle genutzt werden kann, um einerseits CO₂ in einen energetisch und/oder stofftechnisch nutzbaren, höherwertigen Stoff, nämlich Methanol, zu überführen und dabei weitere Vorteile zu nutzen.

Gelöst wird diese Aufgabe mit einer gegenüber der DE 698 08 983 T2 veränderten Methanolsynthese, bei der Kohlendioxid und Wasser exotherm zu einem Gemisch von Methanol und Wasser reagieren. Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Schritte aus: - Bereitstellen eines flüssigen Gemisches aus

5 Methanol und Wasser, insbesondere mit einem Mischungsverhältnis von 70% bis 60% CH₃OH zu 30% bis 40% H₂O; - katalytische Reformierung des Gemisches aus Methanol und Wasser unter Wärmezufuhr, insbesondere bei 180°C bis 320°C, zu 3H₂ und CO₂; - Trennung von H₂ und CO₂ in zwei artenreine

10 Gasströme; - Zuführen des so gewonnenen Wasserstoffs zusammen mit Sauerstoff zu einer Brennstoffzelle; - Umsetzen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in der Brennstoffzelle zu Reaktionswasser bei Abgabe elektrischer Energie; während parallel zur Wasserstoffverarbeitung das so gewonnene CO₂ mit neu zugeführtem H₂O vermischt und katalytisch zu einem Gemisch aus

15 Verfahrensschritt zugeführt wird. Demgemäß zeichnet sich vorrichtungsgemäß die Anordnung zur Methanolsynthese dadurch aus, dass ein Gastrennungsmittel vorgesehen ist, das das reformierte 3H₂ und CO₂-Gasgemisch in je eine Gasleitung separiert, und stromabwärts der H₂-Gasleitung eine Brennstoffzelle und stromabwärts der CO₂-Gasleitung ein Methanolsynthesereaktor mit einem

20 zweiten Katalysator angeordnet sind, wobei eine Wasserzuleitung zum Methanolsynthesereaktor sowie eine Syntheseleitung vom Methanolsynthesereaktor zum Tank vorgesehen sind, so dass im Methanolsynthesereaktor CO₂ und H₂O unter Einfluß des zweiten Katalysators zum CH₃OH und H₂O Gemisch unter Abgabe von Wärme und überschüssigem

25 Sauerstoff synthetisiert wird. Dabei ist also am in Durchströmungsrichtung gesehenen Ende der H₂-Gasleitung die Brennstoffzelle und am in Durchströmungsrichtung gesehenen Ende der CO₂-Gasleitung der Methanolsynthesereaktor angeordnet.

Bei der katalytischen Reformierung im Dampfreformierreaktor wird das Methanol-

30 Wasser-Gemisch unter Wärmezufuhr zu Wasserstoff und Kohlendioxid reformiert. Die Wärmezufuhr wird energetisch sinnvoll von überflüssiger Wärme aus einem anderen Prozess gespeist. Der daraus gewonnene Wasserstoff wird mit Sauerstoff, beispielsweise separiert aus einem gesonderten Prozess, der

Brennstoffzelle zugeführt und in Reaktionswasser bei Abgabe elektrischer Energie gewandelt. Parallel wird das Kohlendioxid aus der katalytischen Reformierung des Gemisches aus Methanol und Wasser mit neu zugeführtem Wasser vermischt und katalytisch wieder zu einem Methanol-Wasser-Gemisch unter Wärmeabgabe und einer geringen Abgabe von Sauerstoff synthetisiert und dem Bevorratungstank wieder zugeführt.

Um die Methanolsynthese bedarfsgerecht steuern zu können, wird das so gewonnene H₂ und CO₂ sowie der Sauerstoff komprimiert und zwischengespeichert. Damit kann das jeweils verdichtete Gas in kleinen Druckbehältern zwischengespeichert und somit die Zuführung zum Methanolsyntheseprozess genauer gesteuert werden.

Dadurch, dass beim Vermischen des aus der Dampfreformierung gewonnenen CO₂ mit dem neu zugeführten H₂O zusätzlich Kohlendioxid, vorzugsweise 1 bis 10 Gew. % der gewonnenen CO₂-Menge, besonders bevorzugt 2 bis 3 Gew. % von einer neuen Quelle, also ergänzend zugeführt wird, um ein für den verwendeten Katalysator geeignetes Mischungsverhältnis von CO₂ und H₂O zu erhalten. Dabei erfolgt die Rekombination bei Temperaturen von 250°C bis 350°C und es wird ein Überschuss an Methanol-Wasser-Gemisch erzeugt, so dass aus dem Tank Methanol-Wasser-Gemisch für eine weitere Verwendung/Verwertung abgezogen werden kann. Beispielsweise können nach Separierung des Methanols aus dem Gemisch synthetische Kraftstoffe oder Propylen aus dem Methanol synthetisiert werden. Eine „neue Quelle“ für das ergänzend zugeführte CO₂ kann eine CO₂-Gasflasche mit zugeliefertem CO₂ oder ein parallel laufender Prozess zur CO₂-Abtrennung, beispielsweise aus der Umgebungsluft, sein.

Wenn das neu zugeführte CO₂ durch Absorption aus der Umgebungsluft herausgefiltert und der Methanolsynthese zugeführt wird, wird das zusätzlich benötigte Kohlendioxid aus der Umgebungsluft extrahiert, was dem Treibhauseffekt entgegenwirkt und für die Methanolsynthese ein wichtiger Grundstoff ist.

Eine verfahrenstechnisch besonders günstige Verknüpfung des Methanolsyntheseverfahrens ergibt sich dadurch, dass es zusammen mit einem Verfahren zur Herstellung von Deuterium reduziertem Wasser durchgeführt wird, bei dem aus einer Elektrolyse gewonnenes HHO-Gas in einem Reaktor
5 eingedüst und gezündet und in Gegenwart von Metalloxiden als Katalysator bei Temperaturen von 2800°C bis 3500°C in einem Plasma zu entstehendem Reaktionswasser umgesetzt wird, wobei Luft dem Verbrennungsofen zugeführt wird, die Luft das Plasma umgibt und somit das Plasma gekühlt wird und anschließend das Plasma nach der Verbrennung als Abluft abgekühlt und das
10 darin befindliche Reaktionswasser kondensiert und aufgefangen wird, wobei die Wärme aus der HHO-Gas-Verbrennung für die katalytische Aufspaltung des Gemisches aus Methanol und Wasser verwendet wird.

Dabei bedeutet HHO-Gas ein Gas, welches bei der Elektrolyse von Wasser entsteht, nämlich $2x \text{ „H“} + 1x \text{ „O“}$, welches äußerst reaktionsfreudig zu Wasser
15 verbrennt. Dieses HHO-Gas wird auch „Brownsches Gas“, „Hydroxid-Gas“ oder „Knallgas“ genannt.

In weiterer Ausgestaltung der Verfahrenskombination wird das Reaktionswasser aus der Brennstoffzelle, das einen reduzierten Deuteriumgehalt von < 140 ppm, bevorzugt < 80 ppm hat, dem Deuterium reduzierten Wasser aus der
20 HHO-Gas-Verbrennung zugeführt. Somit kann der Ertrag von Deuterium reduziertem Wasser mit der Verfahrenskombination erhöht werden.

Dadurch, dass die Abluft aus der HHO-Gas-Verbrennung, die im Wesentlichen aus Sauerstoff besteht, der Brennstoffzelle zugeführt wird, kann die erforderliche Sauerstoffversorgung für die Brennstoffzelle unmittelbar aus dem parallel
25 geführten HHO-Gas-Verbrennungsverfahren verwendet werden. Eine energetisch aufwendige Sauerstoffseparierung kann somit entfallen.

Weitere Synergieeffekte bei der Ausführung des Methanolsyntheseverfahrens parallel zur HHO-Gas-Verbrennung werden dadurch erreicht, dass die in der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Energie zur Elektrolyse von Wasser in
30 HHO-Gas verwendet wird. Insofern kann die Stromversorgung für die Elektrolyse

zumindest teilweise durch die in der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Energie erreicht werden.

Vorrichtungsgemäß hat das Gastrennungsmittel eine Nanoporenmembran, durch die CO₂-Moleküle von den H₂-Molekülen trennbar sind, womit eine artenreine
5 Auftrennung der beiden Gase möglich ist. Beispielsweise handelt es sich um eine von der Stanford University entwickelte Membran auf Basis von Zeolithen. Alternativ kann auch ein sogenanntes Polyabsorb-Material verwendet werden, in dem das CO₂ gespeichert wird und lediglich das H₂ zur weiteren Verwendung der Brennstoffzelle zugeführt werden kann (sogenannte „carbon capture
10 technology“).

Wenn die Brennstoffzelle eine alkalische Brennstoffzelle mit KOH-Elektrolyt ist, wird eine effiziente und relativ störungsunempfindliche Brennstoffzellenart bevorzugt. Beispielsweise kann die „EloFlux-Brennstoffzelle“ der Gaskatel GmbH, Deutschland verwendet werden.

15 Dadurch, dass der Methanolsynthesereaktor eine Mischstrecke mit einer Mischdüse hat, über die das Kohlendioxid und das Wasser vermischt wird, wobei das Wasser als Dampf, bevorzugt mit ca. 4 bar Druck, vorliegt und am Methanolsynthesereaktor ein Wärmeträgerkreislauf zur Wärmeabfuhr vorgesehen ist, wird eine für die Methanolsynthese vorteilhafte intensive
20 Vermischung zwischen den zugeführten Komponenten Kohlendioxid und Wasser erreicht. Die Reaktionsfähigkeit wird in Verbindung mit dem zugeführten Wasserdampf und dem bevorzugt unter Druck stehenden Kohlendioxid beim Eindüsen über die Mischdüse deutlich erhöht.

Bevorzugt wird als ergänzende Quelle für das Kohlendioxid eine
25 CO₂-Abscheideanlage vorgesehen. Damit kann bei vertretbarem Energieaufwand reines CO₂ aus der Umgebungsluft abgeschieden werden. Die dafür erforderliche Wärme kann ebenfalls aus parallel laufenden Verfahren, beispielsweise der HHO-Gas-Verbrennung oder der exothermen Methanolsynthese verwendet werden. Beispielsweise kann eine Luft- zu CO₂-Anlage unter der Bezeichnung

„Direct Aire Capture (DAC)“ bei der Firma Climeworks AG, Schweiz, bezogen werden.

Wenn der erste und zweite Katalysator Metalloxide, wie beispielsweise CuO, ZnO, ZrO₂, Al₂O₃, NiO, Ga₂O₃ und/oder dergleichen, enthält oder ausschließlich
5 daraus oder aus Mischungen daraus besteht, wird sowohl die Dampfreformierreaktion wie auch die Methanolsynthesereaktion verstärkt bzw. aufrechterhalten. Insbesondere bestehen der erste und/oder der zweite Katalysator aus CuO, ZnO und Al₂O₃ mit einem Gewichtsverhältnis von 50 bis
10 80 Gew. % CuO, 12 bis 40 Gew. % ZnO und 5 bis 15 Gew. % Al₂O₃, womit ein besonders wirkungsvoller Katalysator sowohl für die Dampfreformierung wie auch für die Methanolsynthese bereitgestellt wird, der in Anlehnung an den Katalysator aus DE 698 08 983 T2 zusammengestellt ist.

Bevorzugt hat das Gemisch aus Methanol und Wasser ein Mischungsverhältnis von 70 bis 60 Gew. % CH₃OH zu 30 bis 40 Gew. % H₂O. Bei einem
15 Mischungsverhältnis von 68 Gew. % CH₃OH zu 32 Gew. % H₂O wird eine vollständige Reformierreaktion in Wasserstoff- und CO₂-Moleküle erreicht.

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel anhand der beiliegenden Zeichnung detailliert beschrieben.

Darin zeigt:

20 Fig. 1 einen schematischen Anordnungsplan.

Die Fig. 1 zeigt einen schematischen Anordnungsplan nach einem Ausführungsbeispiel bei dem die Methanolsynthese mit einem Verfahren zur Herstellung von Deuterium reduziertem Wasser kombiniert wird, wie dies Anspruch 6 definiert. Das Verfahren und die Anordnung zur Herstellung von
25 Deuterium reduziertem Wasser ist Gegenstand einer gesonderten PCT-Patentanmeldung mit gleichem Anmeldetag der gleichen Anmelderin, so dass hier dieser Teil des Verfahrens und der Anordnung (bezogen auf die Bezugszeichen 1 bis 6 und deren Unterpunkte) nur im Rahmen der

Verknüpfungspunkte zur hier beanspruchten Methanolsynthese detailliert beschrieben wird. Aus der Kombination der Methanolsynthese mit dem Verfahren zur Herstellung von Deuterium reduziertem Wasser mittels HHO-Gas-Verbrennung ergeben sich jedoch ausgesprochen positive Synergieeffekte, die die Effektivität beider Verfahren sowie die Ausbeute der jeweiligen Verfahrensprodukte steigern.

Selbstverständlich ist die Methanolsynthese nach der hier vorliegenden Erfindung auch einzeln ohne Verknüpfung mit dem Verfahren zur Herstellung von Deuterium reduziertem Wasser mittels HHO-Gas-Verbrennung einsetzbar. Die dafür erforderliche Anordnung bezieht sich auf die Bezugszeichen 7, 8 und 9 sowie deren Unterpunkte.

Die Anordnung zur Methanolsynthese weist einen Vorratstank 70 auf, in dem ein Methanol-Wasser-Gemisch mit einem Mischungsverhältnis von vorzugsweise 68 Gew. % CH_3OH zu 32 Gew. % H_2O enthalten ist. Von dem Tank 70 führt eine Methanol-Wasser-Gemisch-Zuleitung 82 zu einem Dampfreformierreaktor 8, in dem ein erster Katalysator 81 bestehend aus einer Mischung von Kupfer-, Zink- und Aluminiumoxid in kristalliner oder Pulverform vorhanden ist. Da der in dem Dampfreformierreaktor 8 ablaufende Prozess endotherm ist, ist eine Wärmezufuhr über eine Zirkulationsleitung 52 vorgesehen. Im hier dargestellten Ausführungsbeispiel wird die Wärme von der HHO-Gas-Verbrennung in einem Reaktor 4 mit Verbrennungsraum 41 mittels in der Zirkulationsleitung 52 zirkulierendem Wärmeträgermedium von einem Wärmetauscher 5 bereitgestellt.

Für das Reaktionsprodukt aus dem Dampfreformierreaktor 8 ist eine Gasleitung 83 vorgesehen, in der Wasserstoff und Kohlendioxid geführt ist. Die Gasleitung 83 führt zu einem Gastrennungsmittel 84 in Form einer Nanoporenmembran, durch die die CO_2 -Moleküle von den H_2 -Molekülen trennbar sind. Entsprechend führt eine CO_2 -Leitung 85 und eine H_2 -Zufuhrleitung 91 von dem Gastrennungsmittel 84 zu weiteren Komponenten der Gesamtanordnung. Die H_2 -Zufuhrleitung 91 ist an einer Brennstoffzelle 9, bevorzugt einer alkalischen Brennstoffzelle 9 (AFC-Brennstoffzelle), angeschlossen. Ferner ist an der Brennstoffzelle 9 eine O_2 -Zufuhrleitung 92 angeschlossen, die im hier

dargestellten Ausführungsbeispiel Sauerstoff von einer Ablufführung 53 der parallel ausgeführten HHO-Gas-Verbrennung zuführt. Für die Reaktionsprodukte der Brennstoffzelle 9 ist eine Wasserableitung 93 und eine Stromleitung 94 an der Brennstoffzelle 9 angeschlossen.

- 5 Das von der Brennstoffzelle 9 über die Wasserableitung 93 geführte Wasser weist einen reduzierten Deuteriumgehalt von < 140 ppm auf. Je nach Brennstoffzelle 9 und gewählten Verfahrensparametern kann bevorzugt auch ein Deuterium reduziertes Wasser mit einem Deuteriumgehalt von < 80 ppm entstehen. Die Wasserableitung 93 ist im hier dargestellten Ausführungsbeispiel
10 an einer Aufbereitung für Deuterium reduziertes Wasser 6, nämlich einer Filter- und Dosierstation 62 angeschlossen und erhöht somit den Ertrag des Deuterium reduzierten Wassers aus der parallel ausgeführten HHO-Gas-Verbrennung.

- Die Stromleitung 94 ist über eine geeignete Steuerung zur Stromeinspeisung an das öffentliche Stromnetz oder andere geeignete Verbraucher angeschlossen. Im
15 hier dargestellten Ausführungsbeispiel ist die Stromleitung 94 an die Stromversorgung 11 einer Elektrolysevorrichtung 1 zur Produktion von HHO-Gas angeschlossen.

- Die CO₂-Leitung 85 führt in einen Methanolsynthesereaktor 7, wobei an der CO₂-Leitung 85 eine CO₂-Abscheideanlage 86 angeschlossen ist, die aus der
20 Umgebungsluft CO₂ abscheidet und zusätzlich in die CO₂-Versorgung des Methanolsynthesereaktors 7 leitet. Ferner führt eine Wasserzufuhrleitung 76 über einen Verdampfer 75 in den Methanolsynthesereaktor 7. Die Zuführung beider Produkte in den Methanolsynthesereaktor 7 erfolgt über eine Mischdüse 71. Im Methanolsynthesereaktor 7 ist ein zweiter Katalysator 72 vorgehalten, der
25 ebenfalls aus Kupfer-, Zink- und Aluminiumoxid besteht. Bevorzugt wird ein Katalysator gemäß DE 698 08 983 T2 verwendet. Die im Methanolsynthesereaktor 7 ablaufende Methanolsynthese ist exotherm, so dass ein Wärmeträgerkreislauf 74 über den Methanolsynthesereaktor 7 geführt ist, um die entstehende Prozesswärme abzuleiten. Der Wärmeträgerkreislauf 74 führt im
30 hier dargestellten Ausführungsbeispiel zum Verdampfer 75, um das in der Wasserzufuhrleitung 76 zugeführte Wasser für den Methanolsyntheseprozess zu

verdampfen. Im hier dargestellten Ausführungsbeispiel kommt das Wasser von einer Wasserversorgung 21 mit für beide Verfahren gemeinsamer Wasservorbehandlung 2, bevorzugt einem Ionenaustauscher.

5 Für das im Methanolsynthesereaktor 7 entstehende Methanol-Wasser-Gemisch ist eine Syntheseleitung 73 vorgesehen, die zum Tank 70 führt und somit den Prozesslauf schließt. Ferner ist am Methanolsynthesereaktor 7 ein Entgasungsventil 77 für überschüssigen Sauerstoff, der bei der Methanolsynthese aus Wasser und CO₂ entsteht, vorgesehen. Am Tank 70 ist ferner ein Überlauf für das Methanol-Wasser-Gemisch vorgesehen, der zu einer
10 Methanol-Verwertung 78 führt.

Für das Verständnis der Gesamtanordnung mit zwei kombinierten Verfahren wird auch die Anordnung zur Herstellung von Deuterium reduziertem Wasser mittels HHO-Gas-Verbrennung hinsichtlich seiner Komponenten und dem Verfahrensablauf sowie den Verknüpfungspunkten mit dem
15 Methanolsyntheseverfahren beziehend auf Fig. 1 nachfolgend beschrieben.

In der Elektrolysevorrichtung 1 wird mittels Gleichstromelektrolyse, gespeist von einer Netzstromversorgung 11 HHO-Gas erzeugt und einem HHO-Gasverteiler 12 zugeführt. Hier wird das HHO-Gas auf drei HHO-Gasleitungen 13 zur Versorgung von HHO-Gasdüsen 14 aufgeteilt und
20 nötigenfalls im Volumenstrom geregelt.

Das in die HHO-Gasdüsen 14 strömende HHO-Gas wird über nicht dargestellte elektrische Zündanlagen gezündet und im Verbrennungsraum 41 des Reaktors 4 verbrannt. Dabei wird die Flamme auf einen Katalysator 40 gerichtet. Der Katalysator 40 besteht aus Metalloxiden, insbesondere Al₂O₃ in pulverförmigem,
25 kristallinem Zustand. Der Katalysator 40 lässt ein Plasma mit einer Temperatur von ca. 2800°C bis 3500°C entstehen.

Eine Katalysatorträgerplatte 42 im Verbrennungsraum 41 wird mit dem darauf aufliegenden Katalysator 40 durch eine Dreh- und Hubeinrichtung 43 mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 3 U/min gedreht, um die gesamte freie Oberfläche des

Katalysators 40 von der HHO-Gasflamme zu überstreichen, so dass eine intensive und gleichmäßige Plasmabildung entsteht. Ferner wird der Verbrennungsvorgang des HHO-Gases in dem Verbrennungsraum 41 dabei durch die Höhenverstellbarkeit der Katalysatorträgerplatte 42 über die Dreh- und Hubeinrichtung 43, die Frischluftzufuhr und ggf. durch zusätzliches Eindüsen von Wasser geregelt.

Gleichzeitig strömt Frischluft 31, die über einen Lüfter 3, einen Ringraum 32 und Luftzufuhröffnungen 33 unmittelbar im Bereich der HHO-Gasdüsen 14 zugeführt wird, in den Verbrennungsraum 41 und bildet um das Plasma eine Frischluftumhüllung, die die Wandungen des Verbrennungsraumes 41 vor Überhitzung schützt und bei weiterer Verwirbelung des Plasmas mit der Frischluft 31 zu einer insgesamt abgekühlten Abluft mit einer Temperatur von < 600°C führt. Diese Abluft wird in einem Abluftkanal 45 dann dem Wärmetauscher 5 zugeführt. Im Wärmetauscher 5 wird die Abluft mittels einer Zirkulationsleitung 52 mit einem Wärmeträgermedium abgeführt. Die Zirkulationsleitung 52 führt im hier dargestellten Ausführungsbeispiel zum Dampfreformierreaktor 8 und liefert dort die erforderliche Prozesswärme von mindestens 180°C bis 320°C, um die endotherme, katalytische Reaktion mit Hilfe des ersten Katalysators 81 zu bewirken. Dabei wird das über die Methanol-Wasser-Gemisch-Zuleitung 82 zugeführte Gemisch in dem Dampfreformierreaktor 8 vergast und entsprechend der auf Seite 1 aufgeführten Formel (1) in Wasserstoff und Kohlendioxid reformiert.

Dieses Gasgemisch wird über die Gasleitung 83 dem Gastrennungsmittel 84 zugeführt, wobei die beiden Gase in zwei artenrein getrennte Ströme separiert werden. Das reine Wasserstoff-Gas wird über die H₂-Zufuhrleitung 91 der Brennstoffzelle 9 zugeführt. Um den für den Betrieb der Brennstoffzelle 7 erforderlichen Sauerstoff zuführen zu können, wird nun ein „Abfallprodukt“ des parallel laufenden HHO-Gas-Verbrennungsverfahrens verwendet, nämlich die Abluft bzw. ein Teilstrom der Abluft aus der Abluftführung 53, die nach der Verbrennung über den Abluftkanal 45 und den Wärmetauscher 5 geführt wird. In diesem Wärmetauscher wird durch Kühlung der Abluft aus der Plasma-HHO-Gas-Verbrennung Deuterium reduziertes Reaktionswasser

- kondensiert, das ein wesentliches Herstellungsprodukt dieses Vorganges ist. Dieses entstehende Reaktionswasser hat einen deutlich reduzierten Deuteriumgehalt < 80 ppm. Dieses Kondensat wird über die Kondensatleitung 61 der Filter- und Dosierstation 62 zugeführt. Zusätzlich kann in der Filter- und
- 5 Dosierstation 62 eine Zudosierung von Mineralien und Spurenelemente zum Reaktionswasser erfolgen, um das Deuterium reduzierte Wasser für die Ernährung, Therapie- oder Heilungsunterstützung optimal verwenden zu können. Die verbleibende Abluft besteht im Wesentlichen aus Sauerstoff und einer Restfeuchte.
- 10 Optional kann zusätzlich im Verbrennungsraum 41 vollständig entsalzenes Wasser verwendet werden, das über die Wasservorbehandlung 2, insbesondere mittels Ionenaustauscher, und einem Wasserverteiler 22 mit Taktsteuerung über Wasserdüsen 24 direkt im Bereich des Plasmas eingespritzt wird. Durch die
- 15 zusätzliche Wassereinspritzung wird ein größerer Ertrag des Deuterium reduzierten Wassers erreicht. Neben einer zusätzlichen Wasserstoffgewinnung und einer damit einhergehenden Plasmastabilisierung kann die Wassereinspritzung zum zusätzlichen Kühlen des Reaktors 4 verwendet werden, falls in der Verbrennungsüberwachung im Verbrennungsraum 41 übermäßig
- 20 hohe Temperaturen entstehen sollten. Die Temperaturüberwachung wird dabei bevorzugt über ein Pyrometer durchgeführt, um eine reaktionsschnelle und berührungslose Temperaturmessung sicherzustellen. Durch die beschriebenen
- Regelmöglichkeiten bei der HHO-Verbrennung kann das ionisierte Plasma atmen, so dass die Abluft im Bereich des Abluftkanals 45 vor Eintritt in den Wärmetauscher 5 bereits unter 600°C abgekühlt ist.
- 25 Interessanterweise wird bei der Verbrennung des HHO-Gases im Plasma neben der elektrolytisch vorher aufgespalteten Wassermenge zusätzlich Wasser gebildet, das offensichtlich von der in der Frischluft 31 zugeführten Luftfeuchtigkeit herrührt. Ferner wird davon ausgegangen, dass in der
- 30 Frischluft 31 enthaltene Stoffe, wie Stickstoff, Edelgase und Kohlendioxid in dem Plasma aufgeschlossen werden, wobei nicht klar ist, was mit diesen Stoffen genau passiert, ob diese aufgespalten, umgewandelt oder angelagert werden. Dies bedarf noch einer wissenschaftlichen Untersuchung. Es wird jedoch davon

ausgegangen, dass sich der Kohlenstoff im Katalysator 40 anreichert und der Sauerstoff zusammen mit dem Reaktionswasserdampf die Abluft bildet. Der gemessene Sauerstoffgehalt in der Abluft beträgt 18 % bis 20,5 %. Der Rest besteht aus dem Reaktionswasserdampf und ist im Rahmen der

5 Messgenauigkeit emissionsfrei, wobei der Reaktionswasserdampf weitgehend durch Kondensation abgeschieden und das Herstellungsprodukt Deuterium reduziertes Wasser bildet. Der in dem Katalysator 40 aufgenommene Kohlenstoff führt zur Edelsteinbildung unter den extremen Bedingungen im Plasma. Daher sollte der Katalysator 40 von Zeit zu Zeit, beispielsweise ein bis zweimal jährlich

10 ausgetauscht werden. Grundsätzlich verbraucht sich der Katalysator 40 aus Metalloxiden, insbesondere Al_2O_3 , nicht in dem Verbrennungsprozess. Der Verfahrensablauf kann somit neben der Produktion von Deuterium reduziertem Wasser auch zur Produktion von Edelsteinen und damit zur CO_2 Reduzierung herangezogen werden.

Bezugszeichenliste

1	Elektrolysevorrichtung	5	Wärmetauscher
11	Stromversorgung	52	Zirkulationsleitung
12	HHO-Gasverteiler	53	Abluffführung
13	HHO-Gasleitung		
14	HHO-Gasdüse		
2	Wasservorbehandlung, Ionenaustauscher	6	Aufbereitung für Deuterium reduziertes Wasser
21	Wasserversorgung	61	Kondensatleitung
22	Wasserverteiler, Taktsteuerung	62	Filter- und Dosierstation
23	Wasserleitung	63	Abfüllleitung
24	Wassereinspritzdüse		
3	Lüfter	7	Methanolsynthesereaktor
31	Frischluff	70	Methanol-Wasser-Tank
32	Ringraum	71	Mischdüse
33	Luftzufuhröffnung	72	zweiter Katalysator
		73	Syntheseleitung
4	Reaktor	74	Wärmeträgerkreislauf
40	Katalysator	75	Verdampfer
41	Verbrennungsraum	76	Wasserezufuhrleitung
42	Katalysatorträgerplatte	77	Entgasungsventil
43	Dreh- und Hubeinrichtung	78	Methanol-Verwertung
44	Antriebsmittel		
45	Abluftkanal		

8	Dampfreformierreaktor	9	Brennstoffzelle
81	erster Katalysator	91	H ₂ -Zufuhrleitung
82	Methanol-Wasser-Gemisch- Zuleitung	92	O ₂ -Zufuhrleitung
83	Gasleitung	93	Wasserableitung
84	Gastrennungsmittel	94	Stromleitung
85	CO ₂ -Leitung		
86	CO ₂ -Abscheideanlage		
		Z	Zylinderachse

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Methanolsynthese mit den Schritten:
 - Bereitstellen eines flüssigen Gemisches aus Methanol und Wasser;
 - katalytische Reformierung des Gemisches aus Methanol und
5 Wasser unter Wärmezufuhr zu 3H_2 und CO_2 ;
 - Trennung von H_2 und CO_2 in zwei artenreine Gasströme;
 - Zuführen des so gewonnenen Wasserstoffs zusammen mit Sauerstoff zu einer Brennstoffzelle (9);
 - Umsetzen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in der
10 Brennstoffzelle (9) zu Reaktionswasser bei Abgabe elektrischer Energie;
 - während parallel zur Wasserstoffverarbeitung das so gewonnene CO_2 mit neu zugeführtem H_2O vermischt und katalytisch zu einem Gemisch aus Methanol und Wasser unter Wärmeabgabe
15 synthetisiert und wieder dem ersten Verfahrensschritt zugeführt wird.

2. Verfahren zur Methanolsynthese nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das so gewonnene H_2 , das CO_2 und/oder der Sauerstoff komprimiert und zwischengespeichert werden.

- 20 3. Verfahren zur Methanolsynthese nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass beim Vermischen des so gewonnenen CO_2 mit dem neu zugeführtem H_2O zusätzlich 1 bis 10 Gew % CO_2 von einer neuen Quelle zugeführt wird, wobei die Rekombination bei Temperaturen von 250°C bis 350°C erfolgt und überschüssiges
25 Methanol-Wasser-Gemisch für eine andere Verwertung abgezogen wird.

4. Verfahren zur Methanolsynthese nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das neu zugeführte CO_2 durch Absorption aus

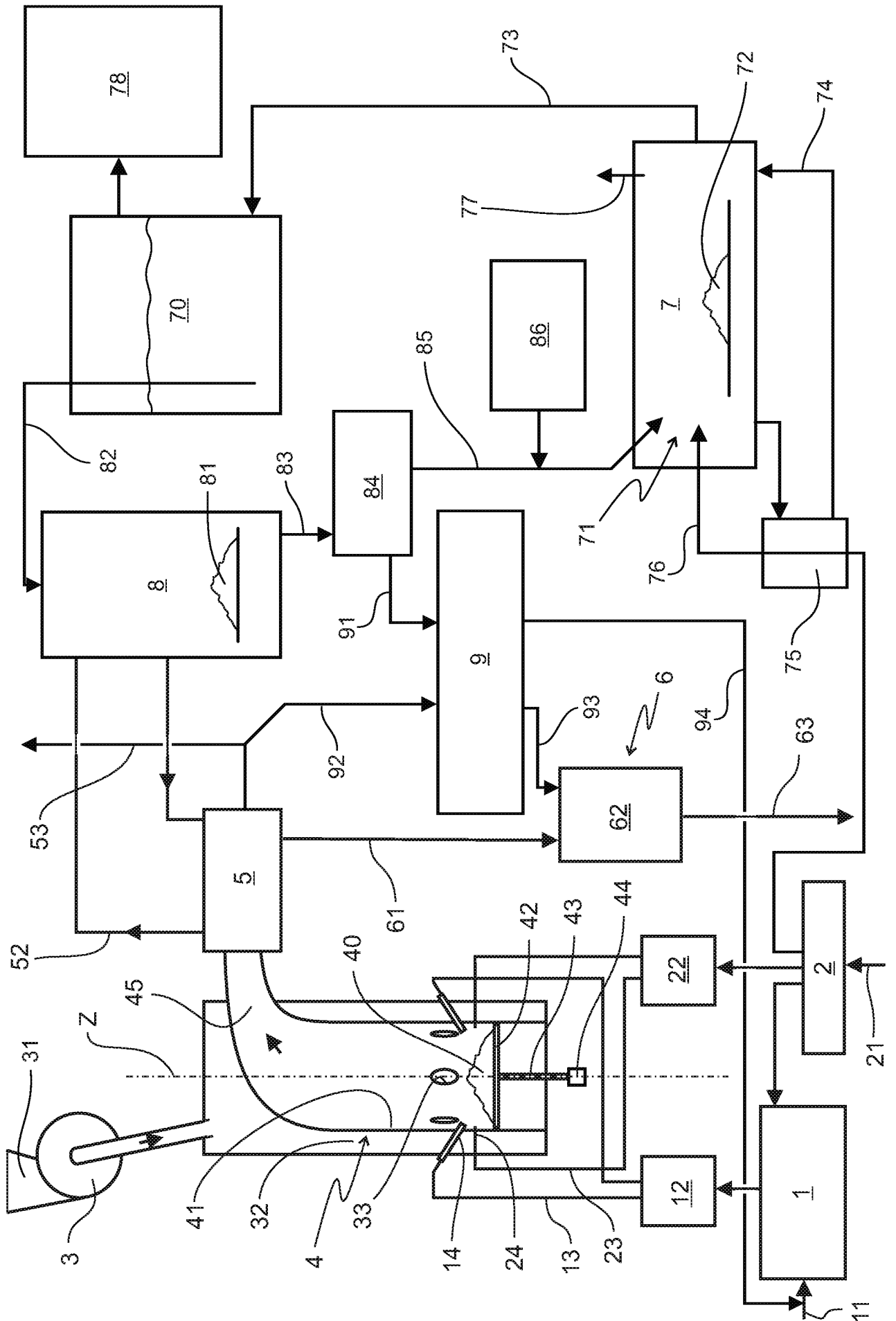
der Umgebungsluft herausgefiltert und der Methanolsynthese zugeführt wird.

5. Verfahren zur Methanolsynthese nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem überschüssigen Methanol-Wasser-Gemisch das Methanol abgetrennt und zu Propylen und/oder synthetischen Kraftstoffen umgewandelt wird.
5
6. Verfahren zur Methanolsynthese nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusammen mit einem Verfahren zur Herstellung von Deuterium reduziertem Wasser durchgeführt wird, bei dem aus einer Elektrolyse gewonnenes HHO-Gas in einem Reaktor (4) eingedüst und gezündet und in Gegenwart von Metalloxiden als Katalysator (40) bei Temperaturen von 2800°C bis 3500°C in einem Plasma zu entstehendem Reaktionswasser umgesetzt wird, wobei Luft dem Verbrennungs-
10
15
20
ofen zugeführt wird, die Luft das Plasma umgibt und somit das Plasma gekühlt wird und anschließend das Plasma nach der Verbrennung als Abluft abgekühlt und das darin befindliche Reaktionswasser kondensiert und aufgefangen wird, wobei die Wärme aus der HHO-Gas-Verbrennung für die katalytische Aufspaltung des Gemisches aus Methanol und Wasser verwendet wird.
7. Verfahren zur Methanolsynthese nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionswasser aus der Brennstoffzelle (9), das einen reduzierten Deuteriumgehalt von < 140 ppm hat, dem Deuterium reduzierten Wasser aus der HHO-Gas-Verbrennung zugeführt wird.
25
8. Verfahren zur Methanolsynthese nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Abluft aus der HHO-Gas-Verbrennung, die im Wesentlichen aus Sauerstoff besteht, der Brennstoffzelle (9) zugeführt wird.

9. Verfahren zur Methanolsynthese nach Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Brennstoffzelle (9) erzeugte elektrische Energie zur Elektrolyse von Wasser in HHO-Gas verwendet wird.
- 5 10. Anordnung zur Methanolsynthese, bei der ein Gemisch aus Methanol und Wasser in einem Tank (70) bevorratet ist, wobei ein Dampfreformierreaktor (8) mit einem ersten Katalysator (81) vorgesehen ist, in dem das Gemisch aus Methanol und Wasser unter Wärmezufuhr zu 3H_2 und CO_2 reformiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gastrennungsmittel (84) vorgesehen ist, das das reformierte 10 3H_2 und CO_2 -Gasgemisch in je eine Leitung (85, 91) separiert, und stromabwärts der H_2 -Zufuhrleitung (91) eine Brennstoffzelle (9) und stromabwärts der CO_2 -Leitung (85) ein Methanolsynthesereaktor (7) mit einem zweiten Katalysator (72) angeordnet sind, wobei eine Wasserzufuhrleitung (76) zum Methanolsynthesereaktor (7) sowie eine 15 Syntheseleitung (73) vom Methanolsynthesereaktor (7) zum Tank (70) vorgesehen sind, sodass im Methanolsynthesereaktor (7) CO_2 und H_2O unter Einfluß des zweiten Katalysators (72) zum CH_3OH und H_2O Gemisch unter Abgabe von Wärme synthetisiert wird.
- 20 11. Anordnung zur Methanolsynthese nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Gastrennungsmittel (84) eine Nanoporenmembran hat, durch die CO_2 -Moleküle von den H_2 -Molekülen trennbar ist.
- 25 12. Anordnung zur Methanolsynthese nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffzelle (9) eine alkalische Brennstoffzelle (9) mit KOH-Elektrolyt ist.
13. Anordnung zur Methanolsynthese nach Anspruch 10, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Methanolsynthesereaktor (7) eine Mischstrecke mit einer Mischdüse (71) hat, über die das Kohlendioxid und das Wasser vermischt wird, wobei das Wasser als Dampf vorliegt

und am Methanolsynthesereaktor (7) ein Wärmeträgerkreislauf (74) zur Wärmeabfuhr vorgesehen ist.

- 5
14. Anordnung zur Methanolsynthese nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft eine CO₂-Abscheideanlage (86) vorgesehen ist.
15. Anordnung zur Methanolsynthese nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der erste und zweite Katalysator (81, 72) Metalloxide enthält.
- 10
16. Anordnung zur Methanolsynthese nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der erste und zweite Katalysator (81, 72) aus CuO, ZnO und Al₂O₃ bestehen mit einem Gewichtsverhältnis von 50 bis 80 Gew. % CuO, 12 bis 40 Gew. % ZnO und 5 bis 15 Gew. % Al₂O₃.
- 15
17. Anordnung zur Methanolsynthese nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Methanol und Wasser ein Mischungsverhältnis von 70 bis 60 Gew. % CH₃OH zu 30 bis 40 Gew. % H₂O hat.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2019/100230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 3/40</i> (2006.01)i; <i>B01D 53/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/80</i> (2006.01)i; <i>C07C 29/151</i> (2006.01)i; <i>C07C 29/152</i> (2006.01)i; <i>F03B 17/04</i> (2006.01)i; <i>H01M 8/0612</i> (2016.01)i; <i>C01B 3/32</i> (2006.01)i; <i>C01B 3/50</i> (2006.01)i; <i>C25B 1/04</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B; C07C; B01D; B01J; F03B; H01M; C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102009007567 A1 (HARZFELD EDGAR [DE]) 17 September 2009 (2009-09-17) paragraphs [0006], [0007], [0024], [0029], [0052], [0055]	1-17
X	WO 9743796 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]; MEUSINGER JOSEFIN [DE] ET AL.) 20 November 1997 (1997-11-20)	1-10
Y	page 1, lines 3-7; figure 1 page 3, lines 8-27	11-17
T	Anonymous. "Kohlensäure - Wikipedia" 17 March 2019 (2019-03-17), Retrieved from the Internet: https://de.wikipedia.org/wiki/Kohlensäure [retrieved on 2019-05-23] XP055591262	
Y	DE 19948585 A1 (KRUPP UHDE GMBH [DE]) 08 March 2001 (2001-03-08) the whole document	11-17
Y	WO 03053575 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]; KOY JUERGEN [DE] ET AL.) 03 July 2003 (2003-07-03) page 1, paragraph 1; table 1	15,16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 May 2019		Date of mailing of the international search report 04 June 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Werner, Håkan Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2019/100230

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M G Barishev ET AL. "Technologies For Obtaining Deuterium Depleted Water" <i>International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)</i> , 01 January 2013 (2013-01-01), pages 2248-9622523, Retrieved from the Internet: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.415.2679&rep=rep1&type=pdf [retrieved on 2019-05-23] XP055591390 pages 524-525	6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/DE2019/100230

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
DE	102009007567	A1	17 September 2009	NONE	
WO	9743796	A1	20 November 1997	AU 2949697 A	05 December 1997
				DE 19618816 A1	13 November 1997
				JP 2000510433 A	15 August 2000
				WO 9743796 A1	20 November 1997
DE	19948585	A1	08 March 2001	DE 19948585 A1	08 March 2001
				JP 4837213 B2	14 December 2011
				JP 2003508506 A	04 March 2003
WO	03053575	A1	03 July 2003	AU 2002338938 A1	09 July 2003
				DE 10160487 A1	12 June 2003
				WO 03053575 A1	03 July 2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2019/100230

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C01B3/40	B01D53/02	B01J23/80	C07C29/151	C07C29/152
	F03B17/04	H01M8/0612	C01B3/32	C01B3/50	C25B1/04
ADD.					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B C07C B01D B01J F03B H01M C25B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2009 007567 A1 (HARZFELD EDGAR [DE]) 17. September 2009 (2009-09-17) Absätze [0006], [0007], [0024], [0029], [0052], [0055]	1-17
X	WO 97/43796 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]; MEUSINGER JOSEFIN [DE] ET AL.) 20. November 1997 (1997-11-20)	1-10
Y	Seite 1, Zeilen 3-7; Abbildung 1 Seite 3, Zeilen 8-27	11-17
T	Anonymous: "Kohlensäure - Wikipedia", 17. März 2019 (2019-03-17), XP055591262, Gefunden im Internet: URL:https://de.wikipedia.org/wiki/Kohlensäure [gefunden am 2019-05-23]	
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. Mai 2019	04/06/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Werner, Håkan
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 48 585 A1 (KRUPP UHDE GMBH [DE]) 8. März 2001 (2001-03-08) das ganze Dokument -----	11-17
Y	WO 03/053575 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]; KOY JUERGEN [DE] ET AL.) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Seite 1, Absatz 1; Tabelle 1 -----	15,16
A	M G Barishev ET AL: "Technologies For Obtaining Deuterium Depleted Water", International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA), 1. Januar 2013 (2013-01-01), Seiten 2248-9622523, XP055591390, Gefunden im Internet: URL: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.415.2679&rep=rep1&type=pdf [gefunden am 2019-05-23] Seiten 524-525 -----	6-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2019/100230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009007567 A1	17-09-2009	KEINE	

WO 9743796 A1	20-11-1997	AU 2949697 A	05-12-1997
		DE 19618816 A1	13-11-1997
		JP 2000510433 A	15-08-2000
		WO 9743796 A1	20-11-1997

DE 19948585 A1	08-03-2001	DE 19948585 A1	08-03-2001
		JP 4837213 B2	14-12-2011
		JP 2003508506 A	04-03-2003

WO 03053575 A1	03-07-2003	AU 2002338938 A1	09-07-2003
		DE 10160487 A1	12-06-2003
		WO 03053575 A1	03-07-2003
