



(10) **DE 10 2013 022 021 B4** 2018.02.15

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 022 021.1**
(22) Anmeldetag: **20.12.2013**
(43) Offenlegungstag: **25.06.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **15.02.2018**

(51) Int Cl.: **C07C 1/12 (2006.01)**
B01D 53/02 (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Kolb, Bruno, Dr. Dipl.-Chem., 88696 Owingen, DE

(72) Erfinder:
gleich Patentinhaber

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	6 096 934	A
US	3 766 027	A
WO	2013/ 029 701	A1

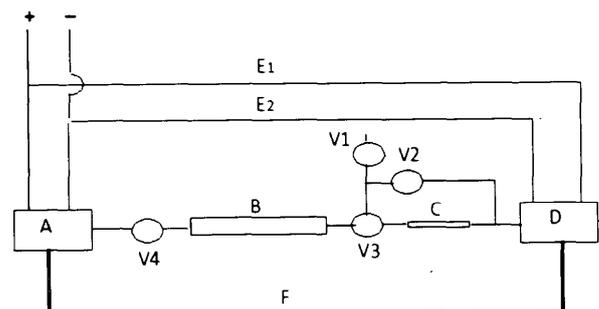
RIESTERER, D.; LUTZ, T.; DICHGANS, J.: Methanisierung von Kohlendioxid nach Abtrennung aus Abgasen mittels präparativer Gaschromatographie und direkter Kopplung mit einem katalytischen Hydrier-Reaktor. 48. Regionalwettbewerb Südwürttemberg, „Jugend forscht“, Friedrichshafen, 28.02. — 01.03.2013.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Methanisierung von Kohlendioxid aus Gasgemischen nach Abtrennung durch selektive reversible Adsorption**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid (CO₂) aus Abgasen von Verbrennungsvorgängen fossiler Brennstoffe, wobei die Abgase kontinuierlich durch ein Adsorptionsrohr (B) gepumpt werden, welches mit einem porösen Adsorbens gefüllt ist, das ein wesentlich höheres Rückhaltevermögen für CO₂ als für alle übrigen Bestandteile des Abgases aufweist,

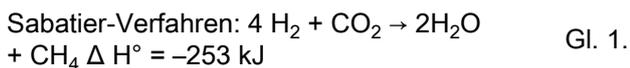
dadurch gekennzeichnet, dass

- durch die kontinuierliche Probenaufgabe in das Adsorptionsrohr eine kontinuierliche Strömung von nicht adsorbierendem N₂ entsteht, durch welche die nur teilweise adsorbierte Komponente CO₂ entsprechend ihrem Adsorptionskoeffizienten langsamer weitertransportiert wird, bis diese langsam wandernde Zone von CO₂ das Ende der Adsorptionsstrecke erreicht hat und damit den Hauptanteil der übrigen weniger stark adsorbierten Komponenten des Gasgemisches das Adsorptionsrohr gegen Atmosphäre verlassen hat, und
- anschließend das Adsorptionsrohr in entgegengesetzter Richtung solange mit Wasserstoff (H₂) ausgespült wird, bis das darin gespeicherte CO₂ durch Desorption vollständig entfernt ist,
- wobei das Verfahren isotherm durchführbar ist und das bei der desorptiven Rückspülung eluierte Gasgemisch aus CO₂ und H₂ zur Methanisierung einem katalytischen Reaktor zugeführt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 zur Methanisierung von Kohlendioxid (CO₂) aus CO₂-haltigen Gasen. Sporadisch anfallende regenerative Energien erfordern leistungsfähige Energiespeicher. Wegen der hohen Energiedichte eignen sich dafür chemische Speicher, z. B. in Form von Methan (CH₄), das in unterirdischen Kavernen bereits jetzt schon über längere Zeiträume gespeichert wird. Es wurde bereits 2009 [1] vorgeschlagen CH₄ aus CO₂ mit Wasserstoff (H₂) durch Methanisierung herzustellen, wobei H₂ als eigentlicher Energieträger durch Elektrolyse von Wasser z. B. mit überflüssigem elektrischem Strom aus Anlagen für regenerative Stromerzeugung verwendet werden kann. Das dazu erforderliche CO₂ kann aus verschiedenen Quellen z. B. bevorzugt aus Verbrennungsgasen fossiler Brennstoffe [1] oder auch aus Gärprozessen wie Biogas [2] gewonnen und an einem geeigneten Katalysator, üblicherweise Nickel (Ni) bei ca. 300°C nach folgendem Reaktionsprozess, dem sog. Sabatier-Verfahren zu CH₄ (Gl. 1) umgewandelt werden.



[0002] Neben der Eignung als Energiespeicher ist CH₄ vielfältig verwendbar und die Infrastruktur zur Verteilung von Erdgas (ca. 90–95 Vol-% CH₄) ist flächendeckend vorhanden. Der Vorschlag [1] wurde inzwischen mehrfach aufgegriffen und ist als Bezeichnung "Power-to-Gas" bekannt.

[0003] In den Abgasen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe liegt CO₂ nur in geringer Konzentration (ca. 14–17 Vol-%) vor neben dem Hauptbestandteil Stickstoff, Wasser und Spuren von Nebenbestandteilen. Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um CO₂ aus Gasgemischen für die Hydrierung zu CH₄ (Methanisierung) abzutrennen. So wird ein CO₂-haltige Gasgemisch in einer ca. 1-molaren NaOH-Lösung als Na₂CO₃ chemisch gebunden und durch Ansäuern mittels Elektrodialyse und Stripper wieder freigesetzt [3]. Dieses Verfahren einschließlich der Regenerierung der Lösung ist sehr energieintensiv. Anstelle einer NaOH-Lösung werden als Waschflüssigkeiten auch gesundheitsschädliche Amin-Lösungen verwendet, z. B. Mono- oder Diethanolamin. Auch Verfahren durch Adsorption an Feststoffen sind bekannt, wobei die notwendige Desorption durch Druckwechsel erfolgt. Neben der Lösemittelabsorption sind weitere Verfahren zur Isolierung von CO₂ bekannt und nach einem vergleichenden Überblick [4] (s. Anlage 2) ist von den gebräuchlichsten Verfahren die Druckwechseladsorption wegen der ständigen Druckwechsel mit einem sehr hohen Strombedarf belastet und die Amin-Wäschesysteme mit einem hohen Wärmebedarf verbunden, da entsprechend große Volumi-

na der Lösung wechselweise zur Desorption erwärmt und zur Absorption wieder gekühlt oder mit Wasserdampf regeneriert werden müssen. Diese gebräuchlichen Verfahren sind daher mit einem hohen Energieeinsatz verbunden. Ein derartiger technischer und energetischer Aufwand ist eigentlich nur erforderlich, wenn CO₂ in reiner Form isoliert werden soll, wie es z. B. für das sog. CCS-Verfahren („carbon capture storage“) notwendig ist, mit dem das klimaschädliche CO₂ unterirdisch deponiert werden sollte, das sich aber gerade wegen des hohen Energiebedarfs nicht durchsetzen konnte.

[0004] Diese für das CCS-Verfahren entwickelten und eigentlich nur dort sinnvollen Techniken werden aber auch für die bekannten „Power-to-Gas“-Verfahren zur Isolierung von CO₂ für die nachfolgende Methanisierung verwendet. Eine Abtrennung von CO₂ von allen übrigen Komponenten des Gasgemisches und die Methanisierung zu CH₄ ist dagegen auch in der Gasphase möglich, wie in einer Anmeldung [5] beschrieben. Danach wird CO₂ in Abgasen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe von N₂ + H₂O + Spuren Nebenbestandteilen mittels präparativer Gaschromatographie mit H₂ als Trägergas abgetrennt und das resultierende Gemisch aus H₂ + CO₂ der Methanisierung zugeführt. Durch die Verwendung von H₂ als Trägergas entsteht ein Überschuss an H₂, der bei einer Weiterentwicklung dieses Verfahrens [6] (Anlage 3) in einer nachgeschalteten Brennstoffzelle in Strom umgewandelt wird, während CH₄ die Brennstoffzelle unverändert verlässt. Eine Entfernung von H₂ aus verschiedenen Gasgemischen in einer Brennstoffzelle ist bereits mehrfach beschrieben [7, 8, 9]. Eine Offenlegungsschrift [8] beschreibt die Methanisierung von Kohlenmonoxid (CO) aus wasserstoffhaltigen Crackgasen, wobei H₂ in einer Brennstoffzelle entfernt oder dessen Anteil darin reduziert wird.

[0005] Beim o. g. Verfahren [5] zur Abtrennung von CO₂ mittels präparativer Gaschromatographie besteht durch die Verwendung von H₂ als gaschromatographisches Trägergas ein hoher Verbrauch an dem teuren Energieträger H₂, dessen Überschuss zwar in elektrischen Strom umgewandelt werden kann [6], jedoch auf Kosten der Ausbeute an Methan, dessen Herstellung eigentlich der beabsichtigte Zweck dieses Verfahrens ist und weniger die Erzeugung von elektrischem Strom. Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung den Verbrauch an Wasserstoff durch den Verzicht auf eine gaschromatographische Trennung und damit auf die Verwendung von H₂ als gaschromatographisches Trägergas soweit zu reduzieren, dass die für die Rückspülung verwendete H₂-Strömung nur für die CO₂-Hydrierung benutzt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren soll darüber hinaus energiesparend, d. h. isotherm und ohne Druckänderungen durchführbar sein und einen kontinuierlich durchzuführenden Prozess zur Gewinnung von CH₄ ermöglichen, der für eine Übertragung

auf ein großtechnisches Verfahren geeignet ist und der das diskontinuierliche Verfahren der Gaschromatographie sowie die oben angegebenen ebenfalls diskontinuierlichen Verfahren zur CO₂-Isolierung ersetzt. Darüber hinaus sind weitere gattungsgemäße Verfahren zur Methanisierung von Kohlendioxid aus Abgasen aus den Druckschriften US 6 096 934 A, WO 2013/029701 A1 und US 3 766 027 A bekannt. Die vorstehend beschriebene Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale der Patentansprüche 1–3 gelöst.

Beschreibung

[0006] Das Gesamtsystem für das erfindungsgemäße Verfahren zur Methanisierung von CO₂ ist in **Fig. 1** gezeigt und besteht nach Anspruch 4 aus dem Elektrolyseur (A), dem Adsorptionsrohr für die desorptive Rückspülung mit H₂ (B), dem katalytischen Reaktor (C), der Brennstoffzelle (D) und den für die Verbindung dieser Bestandteile erforderlichen Umschaltventilen V1, V2, V3, V4, der Gasleitung F für die Sauerstoff-Rückführung und den elektrischen Leitungen E1 und E2 für die Rückführung von elektrischem Gleichstrom aus der Brennstoffzelle D zum Elektrolyseur A.

[0007] Das Gasgemisch z. B. aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe mit der nachstehend aufgeführten exemplarischen Zusammensetzung: 71% N₂, 13% H₂O und 14% CO₂ + ppm Spuren H₂S, NO, Kohlenwasserstoffe

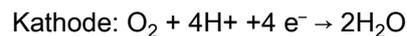
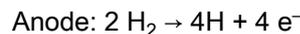
wird wie in **Fig. 2** gezeigt nach Anspruch 1 zur Adsorption für eine gewisse Zeitspanne kontinuierlich über ein 3-Wege-Ventil V3a durch ein Rohr B gepumpt, gefüllt mit einem porösen Adsorbens, das für CO₂ ein starkes und selektives Rückhaltevermögen aufweist, während N₂ nicht adsorbiert wird. Solche Adsorbentien sind z. B. poröse Polymere und Molekularsiebe. An diesen Adsorbentien wird Wasser (H₂O) wenig adsorbiert ähnlich wie Stickstoff (N₂), Sauerstoff (O₂) und ppm-Spuren von Stickoxid (NO), kann aber auch durch Trocknung zuvor entfernt werden und wird daher im Folgenden nicht berücksichtigt. Spuren von Schwefelwasserstoff (H₂S) werden vor dem Einsatz in dem Verfahren durch bekannte Maßnahmen entfernt, während Spuren von niederen Kohlenwasserstoffen sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bezüglich Adsorptivität wie CO₂ verhalten und den Prozess nicht stören. Im Folgenden wird daher nur das Verhalten von H₂, CO₂ und N₂ beschrieben.

[0008] Durch die kontinuierliche Probenaufgabe in das Adsorptionsrohr B über das geöffnete Absperrventil V1a und das 3-Wegeventil V3a in Dosierstellung entsteht eine kontinuierliche Strömung von nicht adsorbiertem N₂, durch welche die nur teilweise adsorbierte Komponente CO₂ entsprechend ihrem Adsorptionskoeffizienten langsamer weitertransportiert

wird, ähnlich wie die Banden der getrennten Komponenten bei der diskontinuierlichen Gaschromatographie. Die Zeitspanne der kontinuierlichen Probeaufgabe und damit das Probenvolumen richtet sich nach den Dimensionen des Adsorptionsrohrs (Länge, Durchmesser) und wird begrenzt, wenn die langsam wandernde Zone von CO₂ das Ende der Adsorptionsstrecke erreicht hat. Wenn nicht retardierte Komponenten wie N₂ n-Mal schneller durch das Adsorptionsrohr wandern als CO₂, haben diese dann das Adsorptionsrohr über das 3-Wegeventil V4a verlassen bis auf einen Restgehalt von nur noch 1/n von N₂. Dieser Restgehalt befindet sich zusammen mit der gesamten in der dosierten Probe enthaltenen Menge CO₂ im Adsorptionsrohr.

[0009] Nach erfolgter Beladung wird der adsorbierte Inhalt des Adsorptionsrohrs B zur desorptiven Rückspülung in entgegengesetzter Strömungsrichtung mit Wasserstoffgas durch das Ventil V4b in Dosierstellung rückgespült und das darin gespeicherte CO₂ mit H₂ über das 3-Wegeventil V3b direkt in den katalytischen Reaktor C zur Umwandlung in Methan eingeleitet. Das den katalytischen Reaktor verlassenden Gasgemisch enthält noch einen Überschuss an H₂ der für eine vollständige Umsetzung im Reaktor bei Normaldruck benötigt wird, um die Bildung von Kohlenmonoxid (CO) als Nebenprodukt zu vermeiden, da die Methanisierung erst bei kleinen Partialdrücken von CO einsetzt und die Methanausbeuten andernfalls gering sind und einen hohen Druck erfordern. Dieser Überschuss an H₂ könnte zwar mit bekannten Verfahren (z. B. Tieftemperatur-Destillation, Gaspermeation) abgetrennt werden, wird aber bevorzugt nach dem hier beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren dadurch entfernt dass das Gasgemisch aus der katalytischen Reaktion in eine Brennstoffzelle D, bevorzugt eine Niedertemperatur PEM-Zelle (PEM = proton exchange membrane) eingeleitet wird, in der überschüssiger Wasserstoff durch Umwandlung in elektrischen Strom, Wasser und Wärme nach folgender Reaktionsgleichung (Gl. 2)

[0010] Gl. 2: Reaktionsgleichungen für eine PEM-Brennstoffzelle:



entfernt oder sein Anteil an dem austretendem Gemisch aus unverändertem CH₄ bis auf einen Rest von einigen Vol-% soweit reduziert wird, dass das entstandene Methan für weitere Verwendung zur Verfügung steht, z. B. als Energiespeicher oder zur Einspeisung in das Erdgasnetz. Es ist bekannt [2] dass dem Erdgas ca. 5–10% H₂ zugemischt werden kann ohne dessen Verwendbarkeit zu beeinträchtigen.

[0011] Der aus dem Überschuss an H_2 in der Brennstoffzelle D entstehende elektrische Gleichstrom wird über die beiden elektrischen Leitungen E1 und E2 dem Elektrolyseur A wieder zugeführt. Das aus der Brennstoffzelle kathodisch entstehende Wasser wird ebenfalls dem Elektrolyseur A wieder zugeführt.

[0012] Das bei der desorptiven Rückspülung eluierte Gasgemisch aus $H_2 + CO_2$ enthält aber noch einen Restgehalt an N_2 der nach Anspruch 2 wie in **Fig. 3** gezeigt abgetrennt werden kann: Wenn bei der Beladung des Adsorptionsrohrs der gesamte Anteil von CO_2 aus der dosierten Gasprobe sich noch im Adsorptionsrohr befindet, während der Hauptanteil von N_2 das Adsorptionsrohr bereits verlassen hat und nur noch ein Restanteil $1/n$ vorhanden ist wird bei der Rückspülung mit H_2 dieser Restanteil entsprechend der n -Mal schnelleren Wanderungsgeschwindigkeit von N_2 in einer Vorlaufzone mit einem Anteil von $1/n$ der Gesamtzone zusammen mit einem entsprechenden Anteil von ebenfalls $1/n$ CO_2 eluiert. Da die Vorlaufzone bestehend aus $H_2 + N_2 + CO_2$ den wertvollen Energieträger H_2 enthält der nicht verlorengehen sondern ebenfalls zur Energiegewinnung dienen soll wird diese Vorlaufzone nach Anspruch 2 unter Umgehung des katalytischen Reaktors direkt bei geschlossenem Absperrventil V1b, dem geöffnetem Absperrventil V2a und dem 3-Wegeventil V3a in der Dosierstellung in die Brennstoffzelle eingeleitet (s. **Fig. 3**), wo H_2 ebenfalls unter Abgabe von elektrischen Strom entfernt wird, während das aus der Brennstoffzelle austretende Gemisch von $N_2 + CO_2$, die gleiche Zusammensetzung wie das eingesetzte Abgas aufweist und nach Anspruch 2 diesem wieder zugemischt wird, um zu vermeiden dass das klimaschädliche CO_2 in die Atmosphäre entweicht.

[0013] Ein kontinuierlicher Prozess zur Gewinnung von Methan nach Anspruch 3 wird dadurch erreicht dass zwei der beschriebenen Adsorptionsrohre parallel betrieben werden, indem ein Adsorptionsrohr beladen während gleichzeitig ein zweites durch Rückspülung desorbiert wird. Die wechselweise eluierten Gasströme werden nacheinander durch den katalytischen Reaktor geleitet und weiter kontinuierlich der Brennstoffzelle zugeführt, aus der ein kontinuierlicher Strom von CH_4 entnommen werden kann. Eine kontinuierliche und gleichmäßige Zuführung von H_2 ist für einen störungsfreien Betrieb der Brennstoffzelle erforderlich.

[0014] Bei der Elektrolyse von Wasser im Elektrolyseur A entsteht entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung (Gl. 3) als Nebenprodukt Sauerstoff, der nach über die Gasleitung F (**Fig. 1**) der Brennstoffzelle D als Reaktionsgas wieder zugeführt wird, wodurch der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle im Vergleich zu der üblichen Verwendung von Luft als Reaktionsgas erheblich verbessert wird. So wird z. B. für eine einzellige PEM-Brennstoffzelle F-103 [11] ei-

ne Leistung für H_2/O_2 von 500 mW angegeben, mit H_2 /Luft dagegen nur 150 mW.

Elektrolyse von Wasser: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ Gl. 3

[0015] Die bei der Methanisierung von CO_2 als exotherme Reaktion entstehende Wärme muss zur Schonung des Katalysators abgeführt werden, was technisch insofern problematisch sein kann wenn der Katalysator z. B. in einer Schüttung oder einem Wirbelbett eingesetzt wird, wobei dieser durch Abrieb zerstört werden kann. Bei der vorliegenden Erfindung durchströmt ein Überschuss von H_2 -Gas den Reaktor und bewirkt bereits durch die hohe Wärmeleitfähigkeit von H_2 eine Wärmeabfuhr. Die Trennung von CO_2 sowie die katalytische Methanisierung erfolgt in einem Röhrensystem und das den Katalysator enthaltende Rohr kann gegebenenfalls zusätzlich extern gekühlt werden.

[0016] Das Gesamtsystem für das Verfahren nach den Ansprüchen 1–3 entspricht im Prinzip einem Kreisprozess, in dem die CO_2 -haltige Gas Mischung und H_2 eingespeist wird und nur Methan den Kreisprozess verlässt. Die dabei entstehenden Nebenprodukte, elektrischer Gleichstrom, Sauerstoff, Wasser und nicht umgesetztes CO_2 verbleiben im System und werden wiederverwendet.

Beispiel

[0017] Zum besseren Verständnis des Adsorptionsverhaltens der Komponenten in CO_2 -haltigen Gasgemischen mit N_2 als Hauptkomponenten zeigt **Fig. 4** das gaschromatographische Retentionsverhalten von N_2 und CO_2 in einer gaschromatographischen Adsorptionssäule gefüllt mit einem porösen Polymeren (Porapak Q[®], Waters). Bereits nach 1 Minute (t_N) hat N_2 das Ende der Adsorptionsstrecke erreicht, während CO_2 dafür 5 Minuten (t_C) benötigt. N_2 wandert daher 5-Mal schneller als CO_2 . Im Gegensatz zu der hier gezeigten spontanen diskontinuierlichen Probenaufgabe bei der Gaschromatographie (GC) erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Probenaufgabe (**Fig. 2**) durch das geöffnete Absperrventil Via und das 3-Wegeventil V3a kontinuierlich im Verlauf von 5 Minuten und zwar mit einem Probevolumen, das dem Retentionsvolumen von CO_2 bei der GC entspricht. Im hier gezeigten Beispiel befindet sich daher nach 5 Minuten noch die gesamte Menge CO_2 aus dem dosierten Gasvolumen im Adsorptionsrohr B, während der Hauptanteil von N_2 durch das 3-Wegeventil V4a das Adsorptionsrohr gegen Atmosphäre verlassen hat und nur noch 20%, d. h. nur noch $1/n$ darin enthalten sind. Bei einer Trägergasströmung unter den GC-Bedingungen von 10 mL/min würde dann das maximale Probevolumen 50 ml betragen ($t_C = n \times t_N$). Der weitere Verlauf des Verfahrens mit desorptiver Rückspülung mittels H_2 , Metha-

nisierung und Entfernung von H₂ durch Umwandlung in elektrischen Gleichstrom erfolgt wie beschrieben.

Anlagen:

Bezugszeichenliste zu Fig. 1:

A	= Elektrolyseur zur Herstellung von H ₂ und O ₂ durch Elektrolyse von Wasser
B	= Adsorptionsrohr zur Adsorption und desorptiver Rückspülung von CO ₂ mit H ₂
C	= katalytischer Reaktor zur Methanisierung von CO ₂
D	= Brennstoffzelle zur Umwandlung von H ₂ in elektrischen Gleichstrom
V1, V2	= Absperrventile
V3, V4	= 3-Wegeventile
E1, E2	= elektrische Leitungen zur Rückführung von elektrischem Gleichstrom aus der Brennstoffzelle D zum Elektrolyseur A
F	= Gasleitung zur Rückführung von O ₂ aus dem Elektrolyseur A zur Brennstoffzelle D Verwendete Druckschriften und Hinweise.

[1] „Kohlenstoffatome doppelt nutzen“; Nachrichten aus der Chemie (57) Juli/August 2009, S. 269.

[2] Specht, M.; Brellocks, J.; Frick, V.; Stürmer, B.; Zuberbühler, U.; Sterner, M.; Waldstein, G.: Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz. Erdöl Erdgas Kohle, 126. Jahrgang, (2010) Nr. 10, S. 342.

[3] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg.

[4] „Leitfaden Biogas“; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Stadtdruckerei Rostock, 2010, S. 123.

[5] Methanisierung von Kohlendioxid nach Abtrennung aus Gasgemischen mittels präparativer Gaschromatographie mit einem Hydrier-Reaktor. Anmeldung DPMA, Aktenzeichen 10 2013 000 181.1

[6] Riesterer, D.; Lutz, T.; Dichgans, J.; 48. Regionalwettbewerb Südwürttemberg, „Jugend forscht“, Friedrichshafen, 28.02.–01.03.2013.

[7] Offenlegungsschrift DE 31 18 178 A1

[8] Offenlegungsschrift DE 10143 656 A1

[9] Auslegeschrift 1 146 563

[10] United States Patent Application Publication US 2012/0259025 A1, Oct. 11, 2012

[11] Bedienungsanleitung F103 Fuel Cell, h-tec Wasserstoff-Energie-Systeme GmbH, 23558 Lübeck

Anlage 1: Kohlenstoffatome doppelt nutzen“; Nachrichten aus der Chemie (57) Juli/August 2009, S. 269

Anlage 2: Leitfaden Biogas“; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Stadtdruckerei Rostock, 2010, S. 123.

Anlage 3: Riesterer, D.; Lutz, T.; Dichgans, J.; 48. Regionalwettbewerb Südwürttemberg, „Jugend forscht“, Friedrichshafen, 28.02.–01.03.2013.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid (CO₂) aus Abgasen von Verbrennungsvorgängen fossiler Brennstoffe, wobei die Abgase kontinuierlich durch ein Adsorptionsrohr (B) gepumpt werden, welches mit einem porösen Adsorbens gefüllt ist, das ein wesentlich höheres Rückhaltevermögen für CO₂ als für alle übrigen Bestandteile des Abgases aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- durch die kontinuierliche Probenaufgabe in das Adsorptionsrohr eine kontinuierliche Strömung von nicht adsorbiertem N₂ entsteht, durch welche die nur teilweise adsorbierte Komponente CO₂ entsprechend ihrem Adsorptionskoeffizienten langsamer weitertransportiert wird, bis diese langsam wandernde Zone von CO₂ das Ende der Adsorptionsstrecke erreicht hat und damit den Hauptanteil der übrigen weniger stark adsorbierten Komponenten des Gasgemisches das Adsorptionsrohr gegen Atmosphäre verlassen hat, und

- anschließend das Adsorptionsrohr in entgegengesetzter Richtung solange mit Wasserstoff (H₂) ausgespült wird, bis das darin gespeicherte CO₂ durch Desorption vollständig entfernt ist,

- wobei das Verfahren isotherm durchführbar ist und das bei der desorptiven Rückspülung eluierte Gasgemisch aus CO₂ und H₂ zur Methanisierung einem katalytischen Reaktor zugeführt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich der im Adsorptionsrohr nach vollständiger Beladung immer noch vorhandene Restanteil der übrigen weniger stark adsorbierten Komponenten des Gasgemisches bei der Rückspülung mit Wasserstoff in einer Vorlaufzone der rückgespülten CO₂-Zone befindet, und diese Vorlaufzone von der nachfolgenden Zone, bestehend nur aus CO₂ und H₂, abgetrennt und unter Umgehung des katalytischen Reaktors in eine Brennstoffzelle eingeleitet wird und dass das die Brennstoffzelle verlassende Gasgemisch aus CO₂ + übrige Komponenten wieder zu dem am Beginn des Prozesses eingesetzten Gasgemisch zugefügt und damit erneut in den Prozess eingeleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwei Adsorptionsrohre parallel und al-

ternierend betrieben werden, so dass während der Beladung des einen Adsorptionsrohres das andere desorbiert wird, womit ein kontinuierlicher Strom aus CO_2 und H_2 dem katalytischen Reaktor zugeleitet werden kann und ein kontinuierlicher Strom von Methan die Brennstoffzelle verlässt.

4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3 bestehend aus einem Elektrolyseur in dem nach bekanntem Verfahren durch Elektrolyse von Wasser H_2 und Sauerstoff (O_2) hergestellt wird, dem erfindungsgemäßen Adsorptionsrohr zur Adsorption und zur desorptiver Rückspülung mit H_2 , dem katalytischen Reaktor in dem nach bekanntem Verfahren aus CO_2 und H_2 durch Hydrierung Methan (CH_4) gebildet wird und einer Brennstoffzelle, in der überschüssiger H_2 in dem den katalytischen Reaktor verlassenden Gemisch aus H_2 und CH_4 zu elektrischem Gleichstrom umgewandelt wird und aus welcher der Methananteil die Zelle unverändert verlässt, **dadurch gekennzeichnet**, dass der in der Brennstoffzelle entstandene elektrische Gleichstrom zum Elektrolyseur rückgeführt wird und der im Elektrolyseur entstandenen Sauerstoff O_2 als Reaktionsgas in den Kathodenraum der Brennstoffzelle eingeleitet und dort nach bekanntem Verfahren zu Wasser (H_2O) umgesetzt wird.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

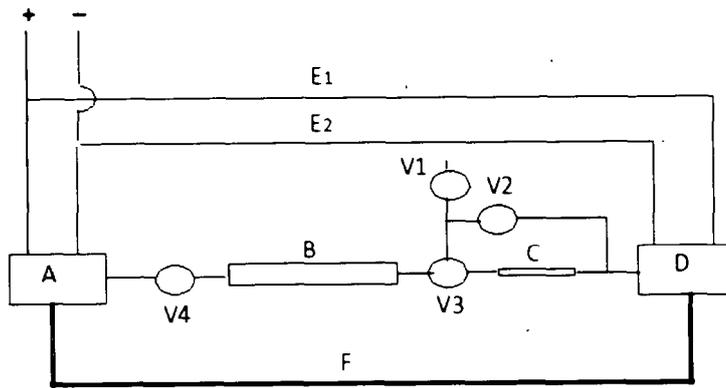


Fig. 1. Gesamtsystem zur Methanisierung von CO₂

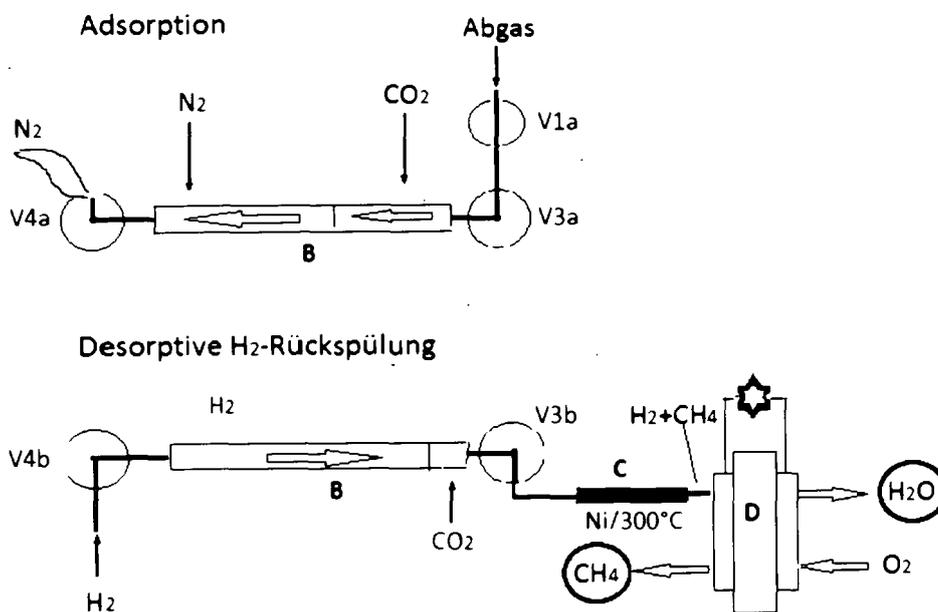


Fig. 2. Adsorption von Abgas und desorptive Rückspülung von CO₂ mit H₂ und katalytische Methanisierung mit einem Ni-Katalysator bei 300° C mit nachfolgender Umwandlung von H₂ zu Methan, elektrischem Gleichstrom, Wärme und Wasser in einer PEM-Brennstoffzelle

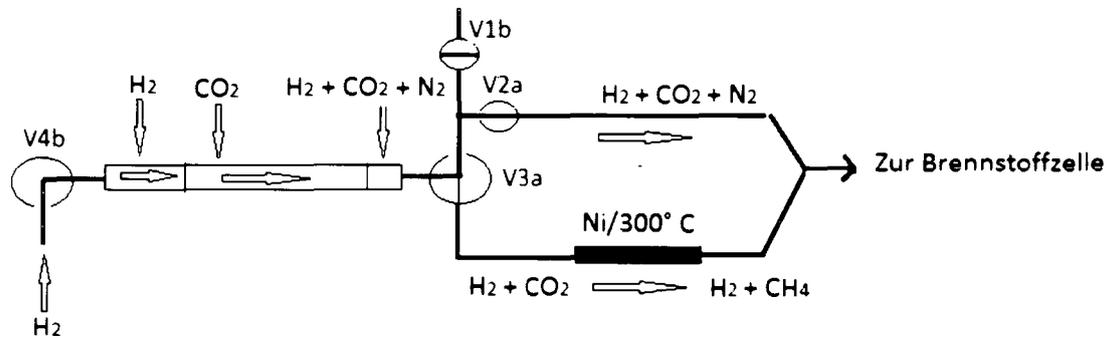


Fig. 3: Desorptive Rückspülung mit H₂ und Abzweigung des Vorlaufs (H₂ + CO₂ + N₂) unter Umgehung des katalytischen Reaktors und Zuführung zur Brennstoffzelle .

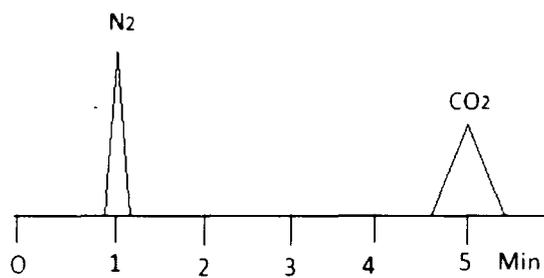


Fig. 4: Gaschromatographisches Retentionsverhalten von N₂ und CO₂ in einer Adsorptionssäule mit Porapak Q®; t_N = 1 Min, t_C = 5 Min