



(10) **DE 10 2016 213 668 A1** 2018.02.01

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 213 668.2**

(22) Anmeldetag: **26.07.2016**

(43) Offenlegungstag: **01.02.2018**

(51) Int Cl.: **C07C 29/151 (2006.01)**

C07C 1/12 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

(71) Anmelder:
thyssenkrupp AG, 45143 Essen, DE;
ThyssenKrupp Industrial Solutions AG, 45143
Essen, DE

(72) Erfinder:
Schulz, Alexander, Dr., 60439 Frankfurt, DE;
Schirrmeister, Steffen, Dr., 45472 Mülheim, DE

(56) Ermittelte Stand der Technik:

DE	20 2010 012 734	U1
US	2007 / 0 244 208	A1
US	2007 / 0 282 021	A1
US	2011 / 0 203 537	A1

EP	2 803 654	A1
WO	2012/ 028 326	A1
WO	2014/ 173 452	A1
WO	2015/ 030 578	A1

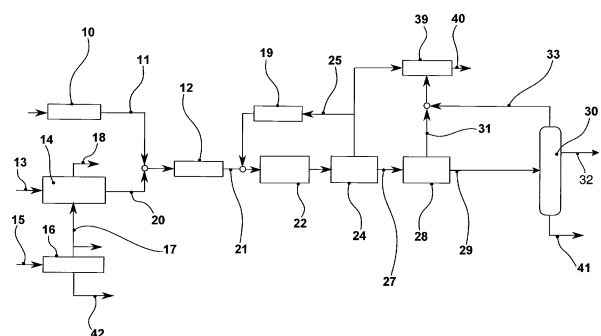
DPMAinformativ (Version 2.8.1 – 5/
2015) [https://www.dpma.de/ponline/ipia/
dpmainformativ_03.pdf]

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Anlage zur Herstellung von Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methanol oder Methan durch Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff, wobei mindestens ein Destillationsschritt (30) und/oder mindestens ein Kondensationsschritt im Anschluss an die Synthese eines Rohmethanols oder Rohmethans vorgesehen ist, in dem mindestens eine leichtflüchtige Komponente und/oder Wasser von einem Methanol- oder Methan-haltigen Produktstrom abgetrennt wird, wobei ein mindestens eine abgetrennte leichtflüchtige Komponente enthaltender Gasstrom als Abgas vollständig oder nur teilweise aus dem System abgeführt wird und/oder dieser Gasstrom oder ein Teil dieses abgetrennten Gasstroms wieder in die Methanol- oder Methansynthesereaktion (22) zurückgeführt wird. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Anlage zur Herstellung von Methanol oder Methan, welche zum Beispiel der Speicherung oder Nutzung von aus regenerativen Energien gewonnenem elektrischem Strom dienen kann und welche gegebenenfalls Einrichtungen zur Abführung eines Abgasstroms aus dem System vorsieht, der durch katalytische Nachverbrennung gereinigt werden kann. Die Anlage kann aber alternativ auch ohne Abführung eines Abgasteilstroms konzipiert sein, oder die Abgasströme sind so gering, dass diese direkt ohne Aufbereitung an die Umgebung an einer geeigneten Position abgegeben werden können.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen wie Methanol oder Ethanol oder zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan durch Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff sowie eine in diesem Verfahren verwendbare Anlage.

[0002] Im Rahmen der Energiewende von fossil erzeugter elektrischer Energie zu regenerativ erzeugter Energie fallen Stromspitzen an, die nicht mehr in konventionelle elektrische Netze integriert werden können. Verschiedene Technologien zur Speicherung bzw. anderweitigen Nutzung von Stromüberschüssen in Zeiten eines Überangebotes erneuerbarer Energien werden unter dem Begriff „Power-to-X“ zusammengefasst. Eine Variante dieser Technologie wird mit dem Begriff „Power-to-Gas“ bezeichnet. Dabei wird zunächst der überschüssige Strom aus regenerativen Energiequellen mit Hilfe einer Wasserelektrolyse in Wasserstoff umgewandelt. Anschließend wird der Wasserstoff beispielsweise mit Kohlendioxid zu Methan oder Methanol umgesetzt. Das erzeugte Methan kann zum Beispiel in das Erdgasnetz eingespeist werden. Alternativ dazu kann der elektrolytisch gewonnene Wasserstoff auch mit Stickstoff zu Ammoniak umgesetzt werden (diese Variante bezeichnet man auch als „Power-to-Ammonia“). Auf diese Weise kann die Energie chemisch in Form von Ammoniak gespeichert werden.

[0003] Im Vergleich zu den zum Teil recht großen Elektrolyseanlagen im Megawatt-Bereich sind diese Power-to-X Anlagen relativ klein [beispielsweise in der Größenordnung von einigen 1.000 Tonnen/Jahr bis zu mehreren 10.000 Tonnen/Jahr (t/a)]. Eine wirtschaftliche und umweltgerechte Entsorgung von Purgegas- und Abgasströmen solcher Anlagen, die weitestgehend autark betrieben werden, ist über konventionelle Fackelsysteme kaum gegeben. Als Purgegase bezeichnet man in einem Gasstrom enthaltene Gase, die sich bei einer Umsetzung von Eduktgasen zu einem Produktgas gegenüber der gewünschten Reaktion inert verhalten. Da bei derartigen Reaktionen zumeist die miteinander reagierenden Gase im Kreislauf geführt werden, müssen die inerten Gase und/oder unerwünschte Nebenprodukte gegebenenfalls als Purgegase aus dem Synthesekreislauf entfernt werden, damit sie sich nicht im Kreislauf anreichern.

[0004] Aus der DE 20 2010 012 734 U1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem man mittels aus einer regenerativen Energiequelle erzeugter elektrischer Energie in einer Elektrolyseeinheit durch Elektrolyse von Wasser Wasserstoff erzeugt und diesen Wasserstoff anschließend in einer Reaktoreinheit katalytisch mit Kohlendioxid umsetzt, um so Methanol oder Methan

herzustellen. Das dabei erhaltene Methan oder Methanol wird als kohlenwasserstoffhaltiger Energieträgerstrom in einer Brennkammer verbrannt und die thermische Energie des bei der Verbrennung gebildeten Rauchgases wird dann in einem Gasturbinenprozess oder einem Dampfturbinenprozess zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt.

[0005] In der Druckschrift WO 2014/173452 A1 wird ein Verfahren zur Synthese von Methanol beschrieben, wobei das Methanol in einer exothermen Reaktion aus Kohlendioxid und Wasserstoff hergestellt wird und der dabei eingesetzte Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser gewonnen wird. Das Produktgasgemisch aus der Methanolsynthese wird hier am Produktauslass in einen Anteil methanolhaltiges Produkt, einen Kreisgasanteil und einen Purgegasanteil getrennt, wobei ein Teil des Purgegasanteils zu einer Eingangsstufe zurückgeführt und erneut durch den Reaktor geführt wird. Das Purgegas enthält Kohlendioxid, Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Methanol oder Methan durch Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff hinsichtlich des Wirkungsgrads, des Energiebedarfs, der anfallenden Abgasströme und Abwasserströme und der Produktreinheit zu optimieren.

[0007] Die Lösung dieser Aufgabe liefert ein Verfahren zur Herstellung von Methanol oder Methan durch Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist vorrangig ein Verfahren sowie eine Anlage zur Herstellung von Methanol oder Methan. Grundsätzlich sind die hierin beschriebene Verfahrensweise sowie die Anlagenkonzeption aber auch für die Herstellung anderer Alkohole, insbesondere niederer Alkohole wie beispielsweise Ethanol oder die Herstellung anderer Kohlenwasserstoffe anstelle von Methan geeignet, beispielsweise von niederen Alkanen.

[0009] Erfindungsgemäß ist mindestens ein Destillationsschritt und/oder mindestens ein Kondensationschritt im Anschluss an die Synthese eines Rohmethanols oder Rohmethans vorgesehen, in dem mindestens eine leichtflüchtige Komponente und/oder Wasser von einem Methanol- oder Methan-haltigen Produktstrom abgetrennt wird, wobei ein mindestens eine abgetrennte leichtflüchtige Komponente enthaltender Gasstrom als Abgas vollständig oder nur teilweise aus dem System abgeführt wird und/oder dieser Gasstrom oder ein Teil dieses abgetrennten Gasstroms wieder in die Methanol- oder Methansynthesereaktion zurückgeführt wird.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren kann gemäß einer von mehreren möglichen alternativen Va-

rianten mit einer derartigen Anlagenkonfiguration so betrieben werden, dass ein Abgasstrom völlig vermieden oder zumindest minimiert ist. Die durch die optimierte Verschaltung anfallenden Abgasströme sind bei dieser Variante der erfindungsgemäßen Methanol- oder Methanherstellung so klein, dass im Normalbetrieb weder eine Fackel noch eine Abgasaufbereitung notwendig wird.

[0011] Bei der Methanherstellung fällt im Normalbetrieb kein Abgasstrom an, aber beim Anfahren der Anlage ist eine Abgasaufbereitung von Vorteil und kann eine Fackel ersetzen. Bei dieser Variante der Erfindung ist bevorzugt eine katalytische Abgasreinigung eines Abgas- und/oder Purgegasstroms vorgesehen.

[0012] Ist eine solche katalytische Abgasreinigung vorgesehen, dann umfasst diese vorzugsweise eine katalytische Nachverbrennung. Diese katalytische Nachverbrennung erfolgt mit Zufuhr eines Zusatzbrennstoffes.

[0013] Sofern eine katalytische Nachverbrennung des Abgasstroms vorgesehen ist, kann die Emission insbesondere von Kohlenwasserstoffen in die Umwelt reduziert werden. Das mit den Schadstoffen belastete Abgas wird dann durch eine Einrichtung geleitet, in der sich wenigstens ein Katalysator befindet. Die katalytische Nachverbrennung arbeitet nach dem Prinzip der heterogenen Katalyse. Vorteilhaft ist, dass es sich um ein Verfahren zur Abgasreinigung handelt, welches bei einer vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperatur erfolgen kann. Die in dem Abgasstrom enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden in der Regel zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Diese Oxidation kann entweder direkt oder über Zwischenstufen erfolgen.

[0014] Als Zusatzbrennstoff bei der katalytischen Nachverbrennung kann beispielsweise Luft oder Sauerstoff, der bei der Wasserelektrolyse neben H_2 anfällt, eingesetzt werden. Durch den Zusatz von Sauerstoff werden Oxidationsprozesse unterstützt und/oder beschleunigt.

[0015] Bei den Varianten, bei denen kein oder nur ein minimaler Abgasstrom aus dem System abgeführt wird, können bei der Destillation oder Kondensation abgetrennte leichtflüchtige Komponenten wieder in die Methanol- oder Methansynthesereaktion zurückgeführt werden. Dadurch werden eine Erhöhung der Produktausbeute und eine Verbesserung des Wirkungsgrads des Verfahrens insgesamt erzielt. Zudem führen diese Maßnahmen zur Vermeidung bzw. starken Verminderung von Umweltbelastungen.

[0016] Das im Destillationsschritt oder durch Kondensation von dem Methanol- oder Methan-haltigen

Produktstrom abgetrennte Wasser kann ebenfalls zurückgeführt werden, anstatt es als Abwasser aus dem System abzuführen, wobei dies insbesondere bei einer bevorzugten Verfahrensvariante interessant ist, bei der bei der Synthese von Methanol oder Methan als Edukt eingesetzte Wasserstoff zuvor durch Elektrolyse von Wasser gewonnen wurde. Bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise zuvor insbesondere aus regenerativen Energien gewonnener elektrischer Strom zur Elektrolyse von Wasser eingesetzt werden. Der dabei erzeugte Wasserstoff kann danach mit Kohlendioxid zu Methanol umgesetzt werden (Methanolsynthese) oder gemäß einer Variante alternativ mit Kohlendioxid zu Methan umgesetzt werden (Methanisierungsreaktion). Das dabei entstehende Produkt wird anschließend durch geeignete Trennverfahren aufbereitet.

[0017] Prinzipiell kann bei den erfindungsgemäßen Verfahren das Prozesswasser direkt in eine Kanalisation gegeben werden. Bei dezentralen Anlagen kann allerdings eine Entsorgung aufwändig sein. Daher ist es vorteilhaft, wenn gemäß der zuvor genannten Verfahrensvariante das Prozesswasser im Prozess wieder verwertet werden kann und nicht entsorgt werden muss. Durch die Verwertung des Prozesswassers wird der Bedarf an Frischwasser signifikant reduziert, beispielsweise um mehr als 30 %.

[0018] Eine Aufbereitung des Prozesswassers kann bei der Variante mit Herstellung des Wasserstoffs durch Wasserelektrolyse in Abhängigkeit von der eingesetzten Elektrolysetechnologie notwendig sein. Diese Wasseraufbereitung, beispielsweise durch Ionenaustausch und/oder Umkehrosmose kann zusammen mit derjenigen des Frischwassers durchgeführt werden.

[0019] Das bei der Methanolsynthesereaktion oder der Methanisierungsreaktion als Edukt eingesetzte Kohlendioxid kann beispielsweise mindestens zum Teil kryogen zur Verfügung stehen. Für die Verdampfung und Erwärmung des Kohlendioxids kann in diesem Fall die Wärme aus dem Rücklauf eines im Prozess verwendeten Kühlmediums genutzt werden. Diese Kopplung der Kühlung eines Kühlmediums aus einem geschlossenen Kühlkreislauf mit der Verdampfung und Erwärmung von CO_2 ist eine vorteilhafte Variante, da dann keine separate Wärmeabfuhr für die CO_2 -Verdampfung notwendig ist und eine separate aufwändige Kühlung des Kühlmediums entfällt. Als Kühlmedium kann beispielsweise ein Glykol/Wasser-Gemisch verwendet werden. Dieses kann zum Beispiel in einer vorgeschalteten Luft- oder Wasserkühlung vorgekühlt werden.

[0020] Gemäß einer möglichen bevorzugten Variante des Verfahrens ist eine der Methanolsynthesereaktion oder der Methanisierungsreaktion vorgeschalte-

te Misch- und Verdichtersektion vorgesehen, welcher von extern Kohlenmonoxid oder Wasserstoff oder ein Kohlenstoffoxide und Wasserstoff haltiges Synthesegas zugeführt wird. Vor allem bei der Methanolsynthese wird durch die Zugabe von Kohlenmonoxid die Laufzeit des Katalysators erhöht, denn die Deaktivierung des Katalysators verläuft bei reinem Kohlendioxid schneller. Steht an einem Standort Wasserstoff zur Verfügung, kann dieser dem System zugeführt und somit die Wasserelektrolyse entlastet werden, so dass der Strombedarf gesenkt wird.

[0021] Durch Kombination des zuvor beschriebenen Systems beispielsweise mit einer konventionellen Synthesegaserzeugung, beispielsweise durch Steam Reforming, Combined Reforming oder katalytische POX (autothermes Reforming) kann eine weitere Optimierung des Verfahrens erfolgen. Die optimale Position für die Zugabe externer Gase hängt unter anderem von dem Druckniveau ab, bei dem das Gas anliegt.

[0022] Wenn durch die externe Gaszugabe bezüglich der Produktsynthese inerte Komponenten in das System gelangen, die in den nachfolgenden Trennprozessen nicht im Gemisch mit dem Produkt und nicht im Wasser anfallen, beispielsweise Stickstoff, kann ein kleiner Abgasstrom notwendig werden, um eine Akkumulation der Inert-Komponenten im System zu vermeiden. Bei reinen Komponenten ist hingegen kein oder ein minimaler Abgasstrom vorgesehen.

[0023] Bei einer Basisversion des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man beispielsweise als Ausgangskomponenten kryogenes Kohlendioxid sowie elektrischen Strom vorsehen, mittels dessen man den für die Synthese notwendigen Wasserstoff elektrolytisch aus Wasser erzeugt. Es sind jedoch viele alternative Varianten im Rahmen der Erfindung möglich, wenn zum Beispiel in einer Kläranlage, einem Kraftwerk oder dergleichen CO₂ schon gasförmig vorliegt oder wenn zum Beispiel über eine Pipeline oder am Standort einer Chemiefabrik H₂ zur Verfügung steht. In diesen Fällen können die Verdampfung und Aufwärmung des CO₂ bzw. die Wiederverwertung des Prozesswassers im System entfallen.

[0024] Im Rahmen von Weiterbildungen des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung können neben der Destillation verschiedene Trennprozesse zur Aufbereitung und Reinigung des Produktstroms vorgesehen sein. Beispielsweise kann ein bei der Methanolsynthesereaktion erhaltener Produktstrom zunächst einem Niederdruckabscheider zugeführt werden und ein in diesem Niederdruckabscheider von dem Methanol-haltigen Produktstrom abgetrennter Gasstrom kann anschließend dem Destillationsschritt zugeführt werden. Eine direkte Zugabe der Gasphase aus einem Niederdruckabscheider in eine Destil-

lationsvorrichtung hat die Vorteile der Minimierung der Abgasmenge und der Erhöhung des Gesamtwirkungsgrads der Anlage.

[0025] In dem Destillations- bzw. Kondensationschritt abgetrennte leichtflüchtige Komponenten können teilweise oder vollständig in eine der Methanol- oder Methansynthese vorgeschaltete Misch- und Verdichtersektion zurückgeführt werden. Diese Misch- und Verdichtersektion kann mindestens zwei hintereinandergeschaltete Verdichterstufen umfassen. Dies ist unter anderem abhängig von dem Reaktordruck. Viele Wasserelektrolysen arbeiten bei erhöhtem Druck von beispielsweise etwa 10 bara, so dass CO₂ und H₂ vor dem Verdichter gemischt werden können. In einem solchen Fall müsste ein recycelter Strom vor der Zugabe zu CO₂ und H₂ zunächst in einer ersten Verdichterstufe komprimiert werden.

[0026] Bei anderen Varianten der Wasserelektrolyse fällt hingegen der Wasserstoff nur bei geringem Überdruck an, beispielsweise im Bereich von einigen 100 mbar. In diesem Fall ist es vorteilhaft, zunächst den rückgeführten Strom mit H₂ zu mischen und dann in einer ersten Verdichterstufe zu komprimieren. Danach könnte dann CO₂ zugegeben und das Gemisch dann auf den gewünschten Druck verdichtet werden.

[0027] Prinzipiell kann ein Verdichter mit mehreren Stufen oder alternativ auch zwei oder mehrere getrennte Verdichter eingesetzt werden.

[0028] Bei der erfindungsgemäßen Methanolsynthese können in dem Destillationsschritt Wasser über Sumpf und die leichtflüchtigen Komponenten über Kopf abgetrennt werden. Das so gewonnene Methanol kann dann zum Beispiel einem Ottokraftstoff zugegeben werden. Soll hochreines Methanol hergestellt werden, ist es vorteilhaft zwei oder mehrere Destillationskolonnen einzusetzen.

[0029] Eine andere bevorzugte Weiterbildung der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass ein bei der Methanolsynthesereaktion erhaltener Produktstrom zunächst einem Hochdruckabscheider zugeführt und ein in diesem Hochdruckabscheider von einem Methanol-haltigen Produktstrom abgetrennter Gasstrom teilweise als Kreisgas in die Methanolsynthesereaktion rückgeführt und ein weiterer Teilstrom aus dem Hochdruckabscheider dem Destillationsschritt zugeführt wird.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Fortbildung der vorgenannten Variante kann beispielsweise ein bei einer Methanolsynthesereaktion erhaltener gasförmiger Produktstrom zunächst nach Abkühlung einem Hochdruckabscheider zugeführt werden, in dem ein erster Gasstrom von einem flüssigen Methanol-haltigen Produktstrom abgetrennt wird und der Methanol-haltige Produktstrom danach unter Druckreduzie-

nung einem Niederdruckabscheider zugeführt werden, in dem ein zweiter Gasstrom von dem Methanol-haltigen Produktstrom abgetrennt wird, wobei der erste Gasstrom mindestens teilweise als Kreisgas in die Methanolsynthesereaktion rückgeführt, der zweite Gasstrom anschließend dem Destillationsschritt zugeführt wird und der übrige Methanol-haltige Produktstrom ebenfalls dem Destillationsschritt zugeführt wird.

[0031] Durch die Rückführung des Kopfprodukts aus dem Destillationsschritt in eine Misch- und Verdichtersektion ergeben sich in vorteilhafter Weise eine signifikante Minimierung der Abgasmenge und eine Erhöhung des Gesamtwirkungsgrads der Anlage.

[0032] Durch den Abzug eines Teilstroms vom Kreisgas zur Destillationsvorrichtung kann zum einen ein konstanter Strom über einen Recycle-Kompressor zum Reaktor zurückgeführt werden. Zum anderen kann durch die Aufteilung des Fluidstroms das H_2 zu CO_2 Verhältnis in bestimmten Grenzen eingestellt werden. Bei Wegfall dieses Teilstroms ist es vorteilhaft, einen Teil des Recycle-Stroms (des Stroms von der Destillationsvorrichtung zur Misch- und Verdichtersektion) abzuführen. Möglich ist es auch an beiden Stellen jeweils einen kleinen Abzug (Abgasstrom) vorzusehen.

[0033] Durch die bevorzugte Zugabe eines Teilstroms zur Destillationsvorrichtung kann ein Abgasstrom praktisch vollständig vermieden werden und die Anlage ist bei dieser Variante emissionsfrei. Man kann aber auch beispielsweise einen Teilstrom mit dem Gasstrom aus einem Niederdruckabscheider mischen. Ein kleiner Abgasstrom kann anfallen, wenn ein Katalysator mit schlechter Selektivität eingesetzt wird, wodurch sich vermehrt Nebenprodukte bilden, oder wenn ungünstige Betriebsparameter (beispielsweise hohe Temperaturen) bei schon fortgeschrittener Deaktivierung des Katalysators gewählt werden und so verstärkt Nebenprodukte gebildet werden.

[0034] Sofern sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigende Abgasströme ergeben, die trotz kleiner Mengen der katalytischen Abgasreinigung zugeführt werden, können diese beispielsweise Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid und/oder Wasser enthalten, sowie Reste von Methanol, Wasserstoff und Nebenprodukte wie beispielsweise Methylformiat und Dimethylether.

[0035] Die Methansynthese (Methanisierung) aus Wasserstoff und Kohlendioxid nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von etwa 200 °C bis etwa 400 °C. Die Methanolsynthese nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 200 °C bis etwa 300 °C.

[0036] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Anlage zur Herstellung von Methanol oder Methan durch Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff, umfassend wenigstens eine Reaktoreinheit für die Methanolsynthese oder die Methansynthese sowie umfassend wenigstens eine der Reaktoreinheit nachgeschaltete erste Trennvorrichtung zur Abtrennung leichtflüchtiger und/oder flüssiger Bestandteile von einem Methanol-haltigen bzw. Methan-haltigen Produktstrom, wobei die Anlage weiterhin wenigstens eine der ersten Trennvorrichtung nachgeschaltete weitere Trennvorrichtung zur Abtrennung leichtflüchtiger Bestandteile durch Destillation oder zur Abtrennung von Wasser durch Kondensation aufweist, wobei wenigstens eine mit der Trennvorrichtung verbundene Rückführleitung für eine zumindest teilweise Rückführung eines in der Trennvorrichtung abgetrennten Gasstroms in einen Bereich stromaufwärts der Reaktoreinheit vorgesehen ist und/oder wenigstens eine mit der Trennvorrichtung verbundene Abgasleitung zur teilweisen oder vollständigen Abführung eines Abgasstroms aus der Anlage vorgesehen ist.

[0037] Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Anlage weiterhin eine Elektrolysevorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser, sowie Mittel zur Zuführung des bei der Elektrolyse erzeugten Wasserstoffs zu der Reaktoreinheit zur Herstellung von Methanol oder Methan. In der Elektrolysevorrichtung kann die zum Beispiel aus Stromspitzen stammende elektrische Energie zur Elektrolyse von Wasserstoff aus Wasser genutzt werden. Da sich der Wasserstoff nicht gut speichern lässt, ist es vorteilhaft, den Wasserstoff in einen anderen Energieträger umzuwandeln, wozu man diesen gemäß der Erfindung bevorzugt mit Kohlendioxid zu Methanol oder Methan umsetzt. Methan lässt sich dann beispielsweise in Tanks speichern und mit Erdgas bei Bedarf als Heizgas verwenden. Das Methanol lässt sich ebenfalls in geeigneten Tanks speichern und kann als Energieträger zu einem gegebenen Zeitpunkt genutzt werden oder aber als reaktive Komponente zur Herstellung von weiteren chemischen Grundstoffen eingesetzt werden.

[0038] Sofern es gemäß einer der zuvor genannten Verfahrensvarianten Abgasströme gibt, die aus dem System abgeführt werden müssen, umfasst die erfindungsgemäße Anlage vorzugsweise weiterhin wenigstens eine Einrichtung zur katalytischen Abgasreinigung eines aus der Anlage abzuführenden Abgas- und/oder Purgegasstroms, welche mit der Reaktoreinheit über die Abgasleitung mittelbar oder unmittelbar in Wirkverbindung steht.

[0039] Vorzugsweise umfasst diese Anlage weiterhin wenigstens einen zwischen der Elektrolysevorrichtung und der Reaktoreinheit angeordneten Verdichter, mittels dessen der Eduktgasstrom auf den für

die Reaktoreinheit notwendigen Eingangsdruck gebracht werden kann.

[0040] Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Anlage weiterhin als erste Trennvorrichtung wenigstens einen der Reaktoreinheit nachgeschalteten Hochdruckabscheider zur Abtrennung gasförmiger Bestandteile von einem Methanol-haltigen Produktstrom oder einer Wasserphase von einem Methanol-haltigen Produktstrom. In dem Hochdruckabscheider können durch eine vorgeschaltete Kühlung und hohen Druck flüssige Komponenten wie beispielsweise Methanol und Wasser von leichtflüchtigen Komponenten abgetrennt werden. Als Kühlmedium kann beispielsweise das im CO₂-Verdampfer abgekühlte Kühlmedium eingesetzt werden. Eine Kühlung mit Wasser oder Luft ist prinzipiell ebenfalls möglich.

[0041] Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Anlage weiterhin als Trennvorrichtung wenigstens einen der Reaktoreinheit nachgeschalteten, vorzugsweise einem Hochdruckabscheider nachgeschalteten Niederdruckabscheider zur Abtrennung flüssiger und/oder gasförmige Bestandteile von einem Methanol-haltigen oder Methan-haltigen Produktstrom. In dem Niederdruckabscheider wird das Fluidgemisch entspannt und es wird eine Gasphase erzeugt, die dann zum Beispiel entweder vollständig oder auch nur teilweise der Destillationsvorrichtung zugeführt werden kann. Bei der letztgenannten Variante kann ein Teilstrom aus dem Niederdruckabscheider als Abgas, gegebenenfalls nach katalytischer Reinigung, aus dem System abgeführt werden. Eine solche Abführung von Abgas kann aber alternativ auch nach der Destillationsvorrichtung erfolgen, die erfindungsgemäß bevorzugt als weitere Trennvorrichtung verwendet wird.

[0042] Um die in der Destillationsvorrichtung abgetrennten Komponenten erneut der Methanolsynthese zuzuführen, umfasst die erfindungsgemäße Anlage bevorzugt wenigstens eine Rückführleitung für die Rückführung eines in der Destillationsvorrichtung abgetrennten Gasstroms in einen Bereich stromaufwärts der Reaktoreinheit.

[0043] Sofern ein Abführen eines Teilstroms als Abgas aus dem Prozess vorgesehen ist, kann dies auch beispielsweise nach dem Trennvorgang im Hochdruckabscheider erfolgen, so dass in diesem Fall die Anlage vorzugsweise wenigstens eine Gasleitung von dem Hochdruckabscheider zu der Einrichtung zur katalytischen Abgasreinigung umfasst. Alternativ dazu kann auch ein Abführen eines Teilstroms als Abgas nach dem Trennvorgang im Niederdruckabscheider vorgesehen sein, so dass dann vorzugsweise wenigstens eine Gasleitung von dem Niederdruckabscheider zu der Einrichtung zur katalytischen Abgasreinigung vorgesehen ist. Oder aber das Abführen eines Teilstroms als Abgas oder Purgegas erfolgt

nach der Destillation, so dass dann vorzugsweise wenigstens eine Gasleitung vorgesehen ist, die von der Destillationsvorrichtung zu der katalytischen Abgasreinigung führt. Durch Rückführung der in der Destillation abgetrennten Komponenten und die erfindungsmäßige Verschaltung der Gasströme aus den Abscheidern werden mögliche Abgasströme soweit minimiert, dass eine Abgasreinigung nicht unbedingt erforderlich ist. Allerdings ist es von Vorteil, eine geeignete Position für ein Abblasen an die Umgebung sicherzustellen.

[0044] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der vorliegenden Erfindung wird ein Kreisgas von dem Hochdruckabscheider ausgehend in die Methanolsynthese zurückgeführt. Bei dieser Variante ist somit wenigstens eine von dem Hochdruckabscheider ausgehende Rückführleitung für Gase zum Eingangsbereich der Reaktoreinheit vorgesehen, wobei die Anlage dann vorzugsweise weiterhin einen im Strömungsweg zwischen dem Hochdruckabscheider und einem Eingangsbereich der Reaktoreinheit, vorzugsweise in der Rückführleitung, angeordneten Verdichter umfasst.

[0045] Man kann auch bei der vorgenannten Variante vorsehen, dass ein Teilstrom des Kreisgases aus dem Hochdruckabscheider abgetrennt und in die Destillationsvorrichtung geleitet wird. Bei dieser bevorzugten Variante ist eine von dem Hochdruckabscheider ausgehenden Rückführleitung abzweigende Zweigleitung für die Zuführung mindestens eines Teilstroms der im Hochdruckabscheider abgetrennten leichtflüchtigen Bestandteile in den oberen Bereich der Destillationsvorrichtung vorgesehen. Diese Zweigleitung kann dann wiederum in eine Leitung einmünden, welche der Zuführung von im Niederdruckabscheider abgetrennten leichtflüchtigen Bestandteilen zum oberen Bereich der Destillationsvorrichtung dient.

[0046] Die erfindungsgemäße Anlage kann bei der Herstellung von Methan mindestens zwei hintereinandergeschaltete Methanisierungs-Reaktoreinheiten umfassen.

[0047] Bei einer solchen Anlagenkonfiguration kann beispielsweise wenigstens ein Hochdruckabscheider zur Abtrennung von Wasser zwischen den beiden Reaktoreinheiten angeordnet sein und/oder wenigstens ein weiterer Hochdruckabscheider nach der zweiten Reaktoreinheit angeordnet sein.

[0048] Weiterhin kann bei dieser Variante eine Rückführleitung für einen im Hochdruckabscheider oder in einem weiteren Hochdruckabscheider oder in einem Niederdruckabscheider oder in zwei oder mehreren dieser Trennvorrichtungen abgeschiedenen Recyclestrom vorgesehen sein, welcher die leichtflüchtigen Komponenten enthält, von denen bereits mindes-

tens teilweise Wasser abgetrennt wurde, wobei diese Rückführleitung in einen Bereich vor die erste Reaktoreinheit geführt wird. Bei einer solchen Anlagenkonfiguration kann man somit jeweils diejenigen abgetrennten Fluidströme, die Anteile der Eduktgase gegebenenfalls neben weiteren Komponenten enthalten, jeweils erneut der Methanisierungsreaktion zuführen.

[0049] Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung kann die Anlage beispielsweise wenigstens einen Hochdruckabscheider zur Abtrennung von Wasser von einem methanhaltigen Produktstrom und wenigstens einen dem Hochdruckabscheider nachgeschalteten Hochdruckadsorber zur Entfernung von Wasser beispielsweise bis auf wenige ppm umfassen.

[0050] Weiterhin ist bevorzugt wenigstens eine Rückführleitung für in einem Hochdruckabscheider oder in einem Niederdruckabscheider aus einem methanhaltigen Produktstrom abgetrenntes Wasser in die Wasserelektrolyse vorgesehen, so dass man gegebenenfalls alle jeweils in den Trennvorrichtungen abgeschiedenen Wasseranteile zurückführen und aus diesen Wasserstoff gewinnen kann, um dieses als Eduktgas für die Methansynthese einzusetzen.

[0051] Eine weitere mögliche Variante der Erfindung sieht vor, dass Wasserstoff in einem Wasserstoffspeicher gespeichert wird, der bevorzugt nach einem oder mehreren Verdichtern und vor der Reaktoreinheit für die Methanolsynthese oder Methansynthese angeordnet ist. Damit könnte ein Stromausfall für eine gewisse Zeit überbrückt werden, und so die Kapazität der Anlage geregelt angepasst werden und auf Teillast weiterbetrieben werden. Für den Wasserstoffspeicher könnte auch ein separater Verdichter vorgesehen werden, um den Wasserstoff bei einem hohen Druck zu speichern und dann bei Bedarf in die Verdichterstrecke zuzugeben.

[0052] Die in den Unteransprüchen genannten Merkmale betreffen bevorzugte Weiterbildungen der vorliegenden Erfindung. Weitere Vorteile ergeben sich aus der nachfolgenden Detailbeschreibung.

[0053] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigen:

[0054] Fig. 1 ein schematisches Fließbild einer ersten beispielhaften Anlage zur Herstellung von Methanol mit Verbrennung eines Teils der Purgegase/Abgase;

[0055] Fig. 2 ein schematisches Fließbild einer zweiten beispielhaften Anlage zur Herstellung von Methanol mit katalytischer Verbrennung eines Teils der Purgegase/Abgase;

[0056] Fig. 3 ein schematisches Fließbild einer dritten beispielhaften Anlage zur Herstellung von Methanol;

[0057] Fig. 4 ein schematisches Fließbild einer vierten beispielhaften Anlage zur Herstellung von Methanol mit Abführung eines Teils der Purgegase/Abgase;

[0058] Fig. 5 ein schematisches Fließbild einer fünften beispielhaften Anlage zur Herstellung von Methanol ohne Abführung eines Abgasstroms;

[0059] Fig. 6 ein schematisches Fließbild einer sechsten beispielhaften Anlage zur Herstellung von Methanol mit Zufuhr weiterer Eduktgase zur Methanolsynthese;

[0060] Fig. 7 ein schematisches Fließbild einer siebten beispielhaften Anlage zur Herstellung von Methanol mit einer vereinfachten Anlagenkonfiguration;

[0061] Fig. 8 ein schematisches Fließbild einer beispielhaften Anlage zur Herstellung von Methanol ohne oder gegebenenfalls mit Abführung eines Abgasstroms.

[0062] Nachfolgend wird zunächst auf die Fig. 1 Bezug genommen. Es handelt sich in dem Ausführungsbeispiel insbesondere um eine so genannte „Small-scale“-Anlage zur Methanolherstellung mit einer Kapazität in der Größenordnung von beispielsweise bis zu mehreren 10.000 t/a. Es ist eine externe Quelle für Kohlendioxid vorgesehen, welches beispielsweise kryogen vorliegen kann und einem Verdampfer **10** zugeführt wird, von wo aus das CO₂ über eine Leitung **11** in einen Verdichter **12** gelangt. Der zweite Ausgangsstoff für die Methanolherstellung ist Wasserstoff, welcher elektrolytisch aus Wasser gewonnen wird. Dazu wird vorzugsweise aus regenerativen Energien gewonnener Strom **13** eingesetzt, um die Elektrolysevorrichtung **14** zu betreiben. Das Edukt für die Elektrolyse ist Wasser, welches über eine Leitung **15** zunächst gegebenenfalls in eine Aufbereitungsvorrichtung **16** geleitet wird, in der zum Beispiel eine Umkehrosmose und/oder ein Ionenaustausch vorgesehen ist. Von dort aus gelangt das aufbereitete Wasser über die Leitung **17** als Edukt in die Elektrolysevorrichtung **14**. An dieser Stelle kann beispielsweise ein Teilstrom an Frischwasser für ein mögliches Dampf- und Kondensatsystem und/oder einen geschlossenen Kühlmediumkreislauf abgezweigt werden. Das Abwasser aus der Aufbereitungsvorrichtung kann im einfachsten Fall über die Abwasserleitung **42** aus dem System abgeführt werden.

[0063] Bei der Elektrolyse von Wasser entsteht neben dem Wasserstoff auch Sauerstoff, welcher aus der Elektrolysevorrichtung **14** über eine Leitung **18** abgeleitet werden kann und entweder bei der katalytischen Nachverbrennung der Purgegase/Abgase

als zusätzlicher Brennstoff eingesetzt wird oder aber einem anderen Verwendungszweck außerhalb des Systems zugeführt wird. Der bei der Elektrolyse erzeugte Wasserstoff wird über die Leitung **20** dem Verdichter **12** zugeführt, dem auch das CO₂ über die Leitung **11** zugeführt wird. Von dem Verdichter **12** aus wird dann das vereinigte Eduktgemisch aus CO₂ und H₂ über die Leitung **21** in den Methanolsynthesereaktor **22** eingespeist.

[0064] In dem Methanolsynthesereaktor **22** erfolgt die Methanolsynthese und der diesen Reaktor verlassende Produktstrom wird über die Leitung **23** einem Hochdruckabscheider **24** zugeführt. Von diesem aus kann eine Rückführleitung **25** zu einem Verdichter **19** vorgesehen sein, in dem ein edukthaltiges Gasgemisch, welches in dem Hochdruckabscheider **24** von dem Produktstrom abgetrennt wurde, verdichtet und nach Verdichtung zurückgeführt und wieder dem Methanolsynthesereaktor **22** zugeleitet wird. Dieser Methanolsynthesereaktor **22** arbeitet im vorliegenden Beispiel bei einer erhöhten Temperatur, beispielsweise in einer Größenordnung von 200 °C bis 300 °C und bei einem erhöhten Druck, welcher zum Beispiel in einem Bereich von etwa 30 bar bis 100 bar liegen kann. Außerdem wird für die Methanolsynthese in der Regel ein Katalysator verwendet. Der Methanol-haltige Produktstrom, der den Methanolsynthesereaktor **22** verlässt, wird einem Hochdruckabscheider **24** zugeführt, verlässt diesen über die Leitung **27**, wird dann gegebenenfalls einem Niederdruckabscheider **28** zugeführt, in dem eine weitere Abtrennung von Gasen von dem Methanol-haltigen Produktstrom erfolgt.

[0065] Eine weitere Reinigung dieses Rohmethanols erfolgt in einer mit dem Niederdruckabscheider **38** über eine Leitung verbundenen Destillationsvorrichtung **30**, in der zum einen eine Abtrennung von leichtflüchtigen Komponenten erfolgt, die vom Kopf der Destillationsvorrichtung **30** über eine Leitung **33** abgeleitet werden und im einfachsten Fall gegebenenfalls als Abgas aus dem System abgeführt werden können. Weiterhin ist eine zweite vom Niederdruckabscheider **28** ausgehende Leitung **31** vorgesehen, über die dort abgetrennte leichtflüchtige Komponenten ebenfalls dem Abgasstrom zugeführt werden können. Diese leichtflüchtigen Komponenten können insbesondere bei Anfall geringer Mengen über eine Fackel **39** verbrannt und das Abgas kann über die Leitung **40** aus dem System abgeführt werden.

[0066] Neben den leichtflüchtigen Komponenten kann in der Destillationsvorrichtung **30** Wasser über Sumpf von dem Methanol abgetrennt und über die Leitung **41** kann das Abwasser bei dieser einfachen Anlage aus dem System abgeführt werden. Das Methanol wird dann in einem hohen Reinheitsgrad über die Leitung **32** aus dem System ausgeschleust und kann beispielsweise in Tanks gespeichert werden.

[0067] Ein Teil der im Hochdruckabscheider **24** abgetrennten leichtflüchtigen Komponenten wird als Kreisgas über die Rückführleitung **25** einem weiteren Verdichter **19** zugeführt und dann von dort aus in die Leitung **21** für Edukte eingespeist, so dass diese Komponenten in den Methanolsynthesereaktor **22** zurückgeführt werden können.

[0068] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf **Fig. 2** ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Anlage zur Herstellung von Methanol beschrieben. Der Aufbau ist ähnlich wie bei dem zuvor anhand von **Fig. 1** beschriebenen Ausführungsbeispiel, denn auch hier handelt es sich um eine kleinere Anlage (small-scale) in einer Basiskonfiguration, wobei allerdings im Unterschied zu dem Beispiel von **Fig. 1** eine Abgasreinigung vorgesehen ist. Alle Anlagenbauteile, die dem Aufbau gemäß Figur entsprechen, werden hier nicht noch einmal erläutert. Insofern wird auf die obigen Ausführungen verwiesen. Der Unterschied zu dem Beispiel von **Fig. 1** besteht darin, dass anstelle der Fackel **39** eine Einrichtung **36** für die katalytische Abgasreinigung vorgesehen ist.

[0069] Über die Gasleitung **33** (siehe **Fig. 1**) wird der den Kopf der Destillationsvorrichtung **30** verlassende Gasstrom einer katalytischen Nachverbrennung **36** zugeführt. Der im Hochdruckabscheider **24** abgetrennte Anteil an leichtflüchtigen Komponenten wird als Purgegasstrom dem Kreislauf entzogen und über die Leitung **35** der Einrichtung **36** zur katalytischen Nachverbrennung zugeführt. Diese kann mit Sauerstoff über die Leitung **18** gespeist werden, welcher als Nebenprodukt in der Elektrolysevorrichtung **14** anfällt, so dass je nach Zusammensetzung der Purgegase der Sauerstoff als zusätzlicher Brennstoff zugeführt dienen kann, um die Verbrennung zu fördern. In der Einrichtung **36** erfolgt die katalytische Nachverbrennung, so dass ein gereinigter Abgasstrom erzeugt wird, welcher die Anlage über die Ausgangsleitung **37** verlässt.

[0070] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die **Fig. 3** ein drittes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung erläutert. Diese Variante unterscheidet sich von den beiden zuvor beschriebenen Ausführungsbeispielen zum einen dadurch, dass der Anfall von Abgas minimiert wurde. Der Fluidstrom der in der Destillationsvorrichtung **30** abgetrennten leichtflüchtigen Komponenten wird hier als Recycle-Strom über die Rückführleitung **34** in einen Bereich zurückgeführt, der vor einem ersten Verdichter oder einer ersten Verdichterstufe **12** und stromaufwärts des Methanolsynthesereaktors **22** liegt. Anders als bei den zuvor beschriebenen Varianten ist hier ein erster Verdichter (Verdichterstufe) **12** vorgesehen, dem zum einen der Wasserstoff aus der Elektrolyse **14** zugeführt wird und zusätzlich dieser Recyclestrom. Das den ersten Verdichter **12** verlassende Gemisch wird dann zusammen mit dem aus dem Verdampfer **10** über die

Leitung **11** zugeführten Kohlendioxid einem weiteren Verdichter oder einer weiteren Verdichterstufe **26** zugeführt, da eine mehrstufige Verdichtung notwendig ist, um die Eduktgase auf den für die Methanolsynthese vorgesehenen Druck zu bringen. Vom Ausgang des weiteren Verdichters **26** gelangt der Eduktstrom dann in den Methanolsynthesereaktor **22**, wobei diesem zusätzlich das vom Hochdruckabscheider **24** über die Rückführleitung **25** rückgeführte Kreisgas zugeführt wird, nachdem dieses in dem Verdichter **19** verdichtet wurde.

[0071] Weiterhin wird bei dieser Variante auch das bei der Destillation im Sumpf anfallende Wasser nicht aus dem System abgeführt, sondern im Kreislauf über die Rückführleitung als Prozesswasser zurück in die Wasserelektrolyse **14** geleitet. Gegebenenfalls kann dieses bei der Destillation abgetrennte Wasser auch zunächst in die Aufbereitung **16** geleitet werden, um dort im Wasser gelöste Substanzen oder andere Verunreinigungen abzutrennen. Wenn keine Aufbereitung des bei der Destillation abgetrennten Wassers notwendig ist, kann bei dieser Variante des Verfahrens die Reaktion geführt werden, ohne dass Abwasser anfällt. Sofern eine Aufbereitung des Wassers notwendig ist, wird das Abwasser aus der Aufbereitung **16** über die Abwasserleitung **42** aus dem System abgeführt.

[0072] Ein weiterer Unterschied liegt bei der Variante gemäß **Fig. 3** darin, dass man Kühlmedium aus einem geschlossenen Kühlkreislauf **46** verwendet, um das kryogene CO₂ im Verdampfer **10** zu verdampfen und zu erwärmen, bevor man es über die Leitung **11** der zweiten Verdichterstufe **26** zuführt. Als Kühlmittel kann ein Glykol/Wasser-Gemisch verwendet werden. Das aufgeheizte Kühlmedium muss man so nicht separat kühlen, sondern kann die im Kühlmedium enthaltene Wärme für die CO₂-Verdampfung nutzen.

[0073] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf **Fig. 4** ein viertes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung erläutert. Diese Anlagenkonzeption für die Methanolsynthese entspricht im Wesentlichen derjenigen, die zuvor unter Bezugnahme auf **Fig. 3** beschrieben wurde, mit dem Unterschied, dass bei der Variante gemäß **Fig. 4** ein Abgasstrom vorgesehen ist, der aus dem System abgeführt wird. Aus der Rückführleitung **34**, die vom Kopf der Destillationsvorrichtung **30** ausgehend den Recyclestrom in den Bereich vor dem ersten Verdichter (oder der Verdichterstufe) **12** zurückführt, wird ein Teilstrom über eine Abgasleitung **37** abgezweigt und aus dem System abgeführt. Die Abgasmenge kann jedoch minimiert werden, da bei der Variante gemäß **Fig. 4** ebenso wie bei derjenigen gemäß **Fig. 3** die Gasphase aus dem Niederdruckabscheider **28** über eine weitere Leitung **45** direkt in die Destillationsvorrichtung (Destillationskolonne) **30** zugegeben wird. Der Gesamtwirkungsgrad der Anlage wird dadurch erhöht. Die

Variante gemäß **Fig. 4** offenbart auch die Möglichkeit, zusätzlich einen kleinen Abgasstrom **47** vorzusehen, der aus der Leitung **25** abgezweigt wird, über die das Kreisgas in die Methanolsynthese zurückgeführt wird. Mit dem Abgasstrom **47** wird der Kreisgasstrom nicht zu groß und das Verhältnis H₂ zu CO₂ in den Reaktor kann in gewissen Grenzen eingestellt werden. Weitere Stellgröße zur Einstellung des gewünschten H₂ zu CO₂-Verhältnisses ist die Zugabe der beiden Edukte CO₂ und H₂ vor der Misch- und Verdichtersektion.

[0074] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf **Fig. 5** ein fünftes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung erläutert. Diese Anlagenkonzeption für die Methanolsynthese stellt eine Variante dar, bei der kein oder ein minimaler Strom an Abgas aus dem System abgeleitet wird. Von der zuvor beschriebenen Variante gemäß **Fig. 3** unterscheidet sie sich dadurch, dass von dem Kreisgas, welches vom Hochdruckabscheider **24** ausgehend über die Rückführleitung **25** und den Verdichter **19** in die Methanolsynthese **22** zurückgeführt wird, ein Teilstrom über eine Leitung **44** abgezweigt, welche in die weitere Leitung **45** einmündet. Eine Alternative dazu wäre die direkte Zufuhr in die Destillationsvorrichtung **30**. Auf diese Weise kann dieser Teilstrom dem Gasstrom zugemischt werden, welcher vom Niederdruckabscheider **28** direkt zur Destillationsvorrichtung **30** führt. Durch den Abzug eines Teilstroms vom Kreisgas kann zum einen ein konstanter Strom über den Recycle-Verdichter **19** zum Methanolreaktor **22** zurückgeführt werden. Durch die Aufteilung des Stroms wird eine Flexibilität bezüglich der rückgeführten Menge geschaffen.

[0075] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf **Fig. 6** ein sechstes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung erläutert. Diese Anlagenkonzeption für die Methanolsynthese sieht das Abführen eines kleinen Abgasstroms **37** aus der Rückführleitung **34** vor, über die der Recyclestrom in den Bereich vor den Verdichter **12** zurückgeführt wird. Ein solcher kleiner Abgasstrom **37** kann beispielsweise dann anfallen, wenn ein Katalysator mit schlechter Selektivität eingesetzt wird oder ungünstige Betriebsparameter bei fortgeschrittener Deaktivierung des Katalysators gewählt und so verstärkt Nebenprodukte gebildet werden.

[0076] Die Ausführungsform gemäß **Fig. 6** unterscheidet sich von den zuvor beschriebenen Varianten weiterhin dadurch, dass in die Misch- und Verdichtersektion, die die beiden Verdichter **12** und **26** bzw. Verdichterstufen umfasst, von außerhalb des Systems weitere Eduktgase zugegeben werden. Dazu ist eine weitere Leitung **48** vorgesehen, die von außerhalb zu der Misch- und Verdichtersektion führt, über die CO, H₂ oder ein Synthesegas umfassend CO, CO₂ und H₂ zugemischt werden kann. Diese

weiteren Gase werden in der Misch- und Verdichtersektion mit dem Wasserstoff aus der Elektrolyse **14** und/oder dem Kohlendioxid aus dem Verdampfer gemischt und das Gemisch wird dann dem Methanolsynthesereaktor **22** zugeleitet.

[0077] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf **Fig. 7** ein siebtes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung erläutert. Diese Variante betrifft eine etwas vereinfachte Anlagenkonzeption für die Methanolsynthese. Hier wird Kohlendioxid von außerhalb des Systems in gasförmigem Zustand über die Leitung **11** zugeführt in einen Bereich, der stromabwärts des ersten Verdichters bzw. der ersten Verdichterstufe **12** angeordnet ist. Der Wasserstoff wird nicht im System durch Elektrolyse erzeugt, sondern auch von außerhalb über die Leitung **20** zugeführt, was beispielsweise dann in Betracht kommt, wenn an einem Standort Wasserstoff zur Verfügung steht. Es sind auch beliebige andere Kombinationen für die Bereitstellung der Eduktgase möglich, beispielsweise die Verwendung von H_2 aus der Elektrolyse in Verbindung mit gasförmigem CO_2 oder beispielsweise die Verwendung von H_2 von außerhalb in Verbindung mit kryogenem CO_2 . Auch in **Fig. 7** kann analog wie oben bei **Fig. 6** beschrieben ein Abgasstrom **37** vorgesehen sein.

[0078] Beide Eduktgase gelangen in den Bereich zwischen dem ersten Verdichter bzw. der ersten Verdichterstufe **12** und dem zweiten Verdichter bzw. der zweiten Verdichterstufe **26**. Hier ist die Art der Verdichtung auch von dem Druckniveau der anliegenden Gase abhängig. Die Zugabe nach der ersten Verdichterstufe stellt eine von mehreren alternativen Möglichkeiten dar. Die Gase können analog zu **Fig. 7** der Misch- und Verdichtersektion an beliebiger Stelle zugeführt werden, in Abhängigkeit des Druckniveaus bei dem das Gas vorliegt. Der von der Destillationsvorrichtung **30** über die Rückführleitung **34** rückgeführte Recyclestrom wird hingegen in einen Bereich stromaufwärts des ersten Verdichters **12** geführt und dort zunächst verdichtet und dann ausgangseitig des ersten Verdichters **12** mit den frisch von außen zugeführten Eduktgasen Wasserstoff und Kohlendioxid gemischt und dieses Gemisch wird in den zweiten Verdichter **26** geleitet. Das Kreisgas wird wie bereits zuvor bei der Variante von **Fig. 1** beschrieben vom Hochdruckabscheider **24** kommend über die Rückführleitung **25** durch den Verdichter **19** geleitet, dort verdichtet und dann in dem Bereich stromabwärts des zweiten Verdichters **26** mit dem dort erzeugten Fluidstrom gemischt und dem Methanolsynthesereaktor **22** zugeleitet.

[0079] Das Prozesswasser wird bei dieser Variante nicht recycelt, da keine Wasserstoffherzeugung durch Elektrolyse im System vorgesehen ist, sondern das in der Destillationsvorrichtung **30** abgetrennte Wasser kann ähnlich wie bei der Variante gemäß **Fig. 1** über

eine Leitung **31** vom Sumpf der Kolonne ausgehend aus dem System abgeführt werden.

[0080] Nachfolgend wird auf die **Fig. 8** Bezug genommen. Es handelt sich in diesem Ausführungsbeispiel um eine Anlage zur Herstellung von Methan, bei der eine Abführung von Abgas im Betrieb in der Regel nicht notwendig ist. Lediglich beim Anfahren einer solchen Anlage und Störungen kann Abgas anfallen, wozu dann wie bereits in den übrigen Beispielen zuvor beschrieben wurde eine katalytische Nachverbrennung vorgesehen sein kann. Die in **Fig. 8** dargestellte Methansyntheseanlage umfasst einen Verdampfer **10** zur Erzeugung von gasförmigem Kohlendioxid, eine Wasserelektrolyse **14**, in der der Wasserstoff hergestellt wird, einen ersten Verdichter **12**, einen zweiten diesem nachgeschalteten Verdichter **26** und einen Methansynthesereaktor **22**. Für das zu elektrolysierende Wasser ist eine Aufbereitung **16** vorgesehen. Insoweit ist der Aufbau in den dem Reaktor **22** vorgeschalteten Bereichen ähnlich wie bereits oben bei der Methanolanlage gemäß **Fig. 3** beschrieben. Wasserstoff wird in dem ersten Verdichter **12** verdichtet, das verdampfte und erwärmte Kohlendioxid wird mit diesem verdichteten Wasserstoff gemischt und das Eduktgasgemisch wird in dem zweiten Verdichter **26** weiter verdichtet und dann dem Methanisierungsreaktor **22** zugeführt.

[0081] Die Methanisierung erfolgt bei dieser Variante in zwei Stufen, wobei in dem Reaktor **22** eine erste Methanisierungsstufe bei einem Druck von beispielsweise 10 bis 100 bar und einer Temperatur von beispielsweise 200 °C bis 400 °C vorgesehen ist. Nach dieser ersten Methanisierungsstufe **22** gelangt das Produktgemisch in einen ersten Hochdruckabscheider **24** und wird danach einem zweiten Methanisierungsreaktor **49** zugeführt. Das Produktgemisch aus diesem zweiten Methanisierungsreaktor **49** wird einem zweiten Hochdruckabscheider **50** zugeführt, in dem Wasser von dem Produktgemisch abgeschieden wird. Danach gelangt dieser abgetrennte Fluidstrom in einen Niederdruckabscheider **28**, von dem aus ein Recyclestrom über eine Rückführleitung **52** in den Bereich vor dem ersten Verdichter **12** zurückgeführt wird für eine erneute Methansynthese.

[0082] Das in den Hochdruckabscheidern **50** und **24** abgeschiedene Wasser gelangt zunächst in den Niederdruckabscheider **28** und wird dann über die Leitung **43** als Prozesswasser zur Wasserelektrolyse **14** zurückgeführt. Gegebenenfalls erfolgt eine Aufbereitung von Prozesswasser in der Aufbereitung **16** wie zuvor beschrieben. In dem ersten Hochdruckabscheider **24** bereits abgetrenntes Wasser kann über eine gesonderte Leitung **51** dem Wasserstrom zugeführt werden, der in dem zweiten Hochdruckabscheider **50** abgeschieden wird. Das Wasser kann alternativ auch direkt dem Niederdruckabscheider **28** zugeführt werden. Die Leitung **51** mündet in die Lei-

tung **53**, die von dem Hochdruckabscheider **50** zu dem Niederdruckabscheider **28** führt, so dass diese Wasserströme in der Leitung **53** zum Niederdruckabscheider **28** vereint werden.

[0083] Die im zweiten Hochdruckabscheider **50** abgeschiedenen leichtflüchtigen Bestandteile werden über eine Leitung **54** einem Hochdruckadsorber **55** zugeführt, aus dem ein Produktstrom von reinem Methan über die Leitung **56** aus dem System abgeführt werden kann. Sofern dies erforderlich wird, kann beim Anfahren der Methansyntheseanlage oder bei Störungen ein Abgasstrom über eine Abgasleitung **57** abgeführt werden, welcher entweder abgefackelt wird oder zur Vermeidung einer Fackel über eine katalytische Nachverbrennung gereinigt wird, so wie dies bei dem Ausführungsbeispiel von **Fig. 2** beschrieben wurde.

[0084] Gemäß einer alternativen Variante der Erfindung ist es auch möglich, einen zusätzlichen H₂-Speicher in der Anlage vorzusehen, wobei man beispielsweise das H₂ unter Druck in einem Behälter speichert. Dabei kann man beispielsweise bei einer Anlagenkonzeption wie sie zuvor unter Bezugnahme auf die **Fig. 3** beschrieben wurde, den H₂-Speicher im Bereich des ersten Verdichters **12** anordnen, wobei man zum kurzfristigen Ausgleich kleinerer Schwankungen stromabwärts des ersten Verdichters **12** und vor dem zweiten Verdichter **26** eine Leitung abzweigt, die zu der Eingangsseite des H₂-Speichers führt und von der Ausgangsseite des H₂-Speichers kann man eine Leitung in den Bereich vor dem ersten Verdichter **12** zurückführen. So kann zum Beispiel bei geringer Strombereitstellung die Kapazität der eigentlichen Methanol-Anlage geregelt angepasst werden. Dies ist vor allem für die Destillationskolonne **30** von Vorteil. Durch den Abzweig nach der ersten Verdichterstufe **12** wird zwar kein reiner Wasserstoff gespeichert. Der H₂-Gehalt liegt aber beispielsweise bei über 98%. Durch den Recycle-Strom gelangen weitere Komponenten wie CO₂, CO, Methanol, Dimethylether und Methylformiat hinzu. Dafür besteht aber der Vorteil, dass kein zusätzlicher Kompressor erforderlich ist.

[0085] Bei Einsatz von zum Beispiel Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyseuren (PEM-Elektrolyseuren) fällt der H₂ bei höheren Drücken (beispielsweise von bis zu 35 bar) an und kann dann direkt ohne eine Verdichterstufe gespeichert werden.

[0086] Wenn größere Speicherkapazitäten für Wasserstoff erforderlich sind, kann man eine alternative Variante wählen. Man kann dann beispielsweise in dem in **Fig. 3** dargestellten Anlagenschema eine nach der Wasserelektrolyse **14** und vor dem ersten Verdichter **12** abzweigende Zweigleitung für Wasserstoff vorsehen, die zunächst zu einem weiteren Verdichter führt, um den Wasserstoff auf einen höheren

Druck zu bringen und bei höherem Druck zu speichern. Stromabwärts dieses weiteren Verdichters ist dann der Wasserstoffspeicher angeordnet, von dessen Ausgang eine Leitung in den Bereich zwischen dem ersten Verdichter **12** und dem zweiten Verdichter **26** führt (siehe Anlagenschema gemäß **Fig. 3**). Durch den zusätzlichen Verdichter kann so reiner H₂ bei höheren Drücken gespeichert werden. Die Einspeisung kann hier aber auch alternativ vor dem ersten Verdichter **12** erfolgen.

[0087] Die vorgenannten alternativen Varianten der Anlage kommen sowohl bei der Herstellung von Methanol als auch bei der Herstellung von Methan in Betracht.

Bezugszeichenliste

10	Verdampfer
11	Leitung für CO ₂
12	Verdichter
13	Eingangsleitung für Strom
14	Elektrolysevorrichtung
15	Zuführleitung für Wasser
16	Wasseraufbereitung
17	Zuführleitung für Wasser
18	Leitung für Sauerstoff
19	Verdichter
20	Leitung für Wasserstoff
21	Leitung für Edukte
22	Methanolsynthesereaktor
23	Leitung für Produkt
24	Hochdruckabscheider
25	Rückführleitung
26	Verdichter
27	Leitung
28	Niederdruckabscheider
29	Leitung
30	Destillationsvorrichtung
31	zweite Leitung
32	Ausgangsleitung für Methanol
33	Leitung
34	Rückführleitung
35	Leitung zur Nachverbrennung
36	Einrichtung zur katalytischen Abgasreinigung
37	Ausgangsleitung
38	Rohmethanoltank
39	Fackel
40	Abgasleitung
41	Abwasserleitung
42	Abwasserleitung
43	Rückführleitung für Prozesswasser
44	Leitung für Teilstrom
45	Leitung
46	Kühlmittelkreislauf
47	Abgasstrom
48	weitere Leitung zur Misch- und Verdichterstufe
49	zweiter Methanisierungsreaktor
50	zweiter Hochdruckabscheider

- 51 Leitung
- 52 Rückführleitung
- 53 Leitung
- 54 Leitung
- 55 Hochdruckadsorber
- 56 Abführleitung für Methan
- 57 optionale Abgasleitung

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 202010012734 U1 [0004]
- WO 2014/173452 A1 [0005]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methanol oder Methan durch Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Destillationsschritt (30) und/oder mindestens ein Kondensationsschritt im Anschluss an die Synthese eines Rohmethanols oder Rohmethans vorgesehen ist, in dem mindestens eine leichtflüchtige Komponente und/oder Wasser von einem Methanol- oder Methan-haltigen Produktstrom abgetrennt wird, wobei ein mindestens eine abgetrennte leichtflüchtige Komponente enthaltender Gasstrom als Abgas vollständig oder nur teilweise aus dem System abgeführt wird und/oder dieser Gasstrom oder ein Teil dieses abgetrennten Gasstroms wieder in die Methanol- oder Methansynthesereaktion (22) zurückgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Teilstrom des von dem Methanol- oder Methan-haltigen Produktstrom abgetrennten Gasstroms einer katalytischen Abgasreinigung (36) zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die katalytische Abgasreinigung (36) eine katalytische Nachverbrennung unter Zufuhr eines Zusatzbrennstoffes umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der katalytischen Nachverbrennung Sauerstoff, insbesondere durch Elektrolyse gewonnener Sauerstoff, als Zusatzbrennstoff zugeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der bei der Synthese von Methanol oder Methan als Edukt eingesetzte Wasserstoff zuvor durch Elektrolyse (14) von Wasser gewonnen wurde.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem Destillationsschritt (30) oder durch Kondensation oder anderweitig von einem Methanol-haltigen oder Methan-haltigen Produktstrom abgetrenntes Wasser mindestens teilweise in die elektrolytische Wasserstoffgewinnung (14) aus Wasser zurückgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das bei der Methanolsynthesereaktion (22) oder der Methanisierungsreaktion von flüssigem (kryogenem) Kohlendioxid ausgegangen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Verdampfung und Erwärmung des für die Methanol- oder Methansynthese verwendeten Kohlendioxids vorgesehen ist,

wobei hierzu die Wärme aus dem Rücklauf eines Kühlmediums genutzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein bei der Methanolsynthesereaktion (22) erhaltener Produktstrom zunächst einem Niederdruckabscheider (28) zugeführt und ein in diesem Niederdruckabscheider von dem Methanol-haltigen bzw. Methan-haltigen Produktstrom abgetrennter Gasstrom anschließend dem Destillationsschritt (30) zugeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem Destillationsschritt (30) abgetrennte leichtflüchtige Komponenten teilweise oder vollständig in eine der Methanolsynthese vorgeschaltete Misch- und Verdichtersektion zurückgeführt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Misch- und Verdichtersektion mindestens zwei hintereinandergeschaltete Verdichter oder Verdichterstufen umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Teilstrom der in dem Destillationsschritt (30) abgetrennten leichtflüchtigen Komponenten als Abgas aus dem System abgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein bei der Methanolsynthesereaktion (22) erhaltener Produktstrom zunächst einem Hochdruckabscheider (24) zugeführt und ein in diesem Hochdruckabscheider von einem Methanol-haltigen Produktstrom abgetrennter Gasstrom teilweise als Kreisgas in die Methanolsynthesereaktion (22) rückgeführt und ein weiterer Teilstrom aus dem Hochdruckabscheider (24) dem Destillationsschritt (30) zugeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein bei einer Methanolsynthesereaktion (22) erhaltener Produktstrom zunächst einem Hochdruckabscheider (24) zugeführt wird, in dem ein erster Gasstrom von einem Methanol-haltigen Produktstrom abgetrennt wird und der Methanol-haltige Produktstrom danach einem Niederdruckabscheider (28) zugeführt wird, in dem ein zweiter Gasstrom von dem Methanol-haltigen Produktstrom abgetrennt wird, wobei der erste Gasstrom mindestens teilweise als Kreisgas in die Methanolsynthesereaktion (22) rückgeführt, der zweite Gasstrom anschließend dem Destillationsschritt (30) zugeführt wird und der übrige Methanol-haltige Produktstrom ebenfalls dem Destillationsschritt zugeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Wasserauf-

bereitung des für die Elektrolyse (14) als Edukt eingesetzten Wassers durch Ionenaustausch und/oder Umkehrosmose vorgesehen ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine der Methanolsynthesereaktion (22) oder der Methanisierungsreaktion vorgeschaltete Misch- und Verdichtersektion vorgesehen ist, welcher von extern Kohlenmonoxid oder Wasserstoff oder ein Kohlenstoffoxide und Wasserstoff haltiges Synthesegas zugeführt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein in dem Destillationsschritt (30) abgetrennter Gasstrom in die Methanolsynthesereaktion (22) zurückgeführt und kein oder nur ein minimaler Abgasstrom aus dem System abgeführt wird und in dem Destillationsschritt (30) oder einem Kondensationsschritt abgetrenntes Wasser als Prozesswasser in die elektrolytische Wasserstoffgewinnung (14) zurückgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein in dem Destillationsschritt (30) oder in einem Kondensationsschritt abgetrennter Gasstrom in eine der Methanol- oder Methansynthese vorgeschaltete Misch- und/oder Verdichtersektion zurückgeführt und zunächst in einem ersten Verdichter oder einer ersten Verdichterstufe verdichtet wird, nach dieser ersten Verdichtung wenigstens eines der Eduktgase, bevorzugt beide Eduktgase Kohlendioxid und Wasserstoff, mit dem verdichteten zurückgeführten Strom vereint wird und das so entstandene vereinte Gemisch danach wenigstens einem weiteren Verdichter oder einer weiteren Verdichterstufe zugeführt und nach dieser weiteren Verdichtung der Methanolsynthesereaktion (22) oder Methanisierungsreaktion zugeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass, eine der Methanolsynthesereaktion (22) oder der Methanisierungsreaktion vorgeschaltete Misch- und Verdichtersektion vorgesehen ist, welcher von extern Kohlenmonoxid oder Wasserstoff oder ein Kohlenstoffoxide und Wasserstoff haltiges Synthesegas zugeführt wird und welcher weiterhin im System durch Elektrolyse (14) erzeugter Wasserstoff zugeführt wird und/oder welcher weiterhin aus kryogen vorliegendem Kohlendioxid nach Verdampfung erzeugtes gasförmiges Kohlendioxid zugeführt wird und/oder welcher weiterhin ein Strom in dem Destillationsschritt (30) abgetrennter und zurückgeführter leichtflüchtiger Komponenten zugeführt wird.

20. Anlage zur Herstellung von Methanol oder Methan durch Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff, umfassend wenigstens eine Reaktoreinheit (22) für die Methanolsynthese oder die Methansynthese sowie umfassend wenigstens eine der Reaktorein-

heit (22) nachgeschaltete erste Trennvorrichtung (24, 28) zur Abtrennung leichtflüchtiger und/oder flüssiger Bestandteile von einem Methanol-haltigen Produktstrom, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anlage weiterhin wenigstens eine der ersten Trennvorrichtung (24, 28) nachgeschaltete weitere Trennvorrichtung (30) zur Abtrennung leichtflüchtiger Bestandteile durch Destillation oder zur Abtrennung von Wasser durch Kondensation aufweist, wobei wenigstens eine mit der Trennvorrichtung verbundene Rückführung (34) für eine zumindest teilweise Rückführung eines in der Trennvorrichtung (30) abgetrennten Gasstroms in einen Bereich stromaufwärts der Reaktoreinheit (22) vorgesehen ist und/oder wenigstens eine mit der Trennvorrichtung verbundene Abgasleitung zur teilweisen oder vollständigen Abführung eines Abgasstroms aus der Anlage vorgesehen ist.

21. Anlage nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese weiterhin wenigstens eine Einrichtung (36) zur katalytischen Abgasreinigung eines aus der Anlage abzuführenden Abgas- und/oder Purgegasstroms umfasst, welche mit der Reaktoreinheit (22) über die Abgasleitung mittelbar oder unmittelbar in Wirkverbindung steht.

22. Anlage nach Anspruch 20 oder 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese weiterhin eine Elektrolysevorrichtung (14) zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser umfasst, sowie Mittel zur Zuführung des bei der Elektrolyse erzeugten Wasserstoffs zu der Reaktoreinheit (22) zur Synthese von Methanol oder Methan.

23. Anlage nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese weiterhin wenigstens einen zwischen der Elektrolysevorrichtung (14) und der Reaktoreinheit (22) angeordneten Verdichter (12, 19) umfasst.

24. Anlage nach einem der Ansprüche 20 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese als erste Trennvorrichtung wenigstens einen der Reaktoreinheit (22) nachgeschalteten Hochdruckabscheider (24) zur Abtrennung gasförmiger Bestandteile von einem Methanol-haltigen oder flüssiger Bestandteile von einem Methan-haltigen Produktstrom umfasst.

25. Anlage nach einem der Ansprüche 20 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese als erste Trennvorrichtung wenigstens einen der Reaktoreinheit (22) nachgeschalteten, vorzugsweise weiterhin einem Hochdruckabscheider (24) nachgeschalteten Niederdruckabscheider (28) zur Abtrennung flüssiger und/oder gasförmige Bestandteile von einem Methanol-haltigen oder Methan-haltigen Produktstrom umfasst.

26. Anlage nach einem der Ansprüche 20 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weitere Trenn-

vorrichtung eine Destillationsvorrichtung (30) umfasst und wenigstens eine Rückföhrleitung (34) für die Rückföhrung eines in der Destillationsvorrichtung (30) abgetrennten Gasstroms in einen Bereich stromaufwärts der Reaktoreinheit (22) vorgesehen ist.

27. Anlage nach einem der Ansprüche 20 bis 26, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese weiterhin wenigstens eine Einrichtung (16) zur Aufbereitung von Wasser durch Abtrennung von im Wasser gelösten Substanzen aufweist sowie Mittel zur Zuföhrung des aufbereiteten Wassers zu der Elektrolysevorrichtung (14).

28. Anlage nach einem der Ansprüche 20 bis 27, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese wenigstens eine Einrichtung zur Bereitstellung von Kohlendioxid umfasst, wenigstens einen dieser Einrichtung nachgeschalteten Verdampfer (10) und gegebenenfalls wenigstens einen dem Verdampfer (10) nachgeschalteten Verdichter (12, 26) sowie Mittel zur Zuföhrung von Kohlendioxid von dem Verdampfer und/oder von dem Verdichter zu der Reaktoreinheit (22).

29. Anlage nach einem der Ansprüche 23 bis 28, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese wenigstens eine Gasleitung von dem Hochdruckabscheider (24) zu der Einrichtung zur katalytischen Abgasreinigung (36) und/oder wenigstens eine Gasleitung von dem Niederdruckabscheider (28) zu der Einrichtung zur katalytischen Abgasreinigung (36) und/oder wenigstens eine Gasleitung (33) von der Destillationsvorrichtung (30) zu der katalytischen Abgasreinigung (36) umfasst.

30. Anlage nach einem der Ansprüche 23 bis 29, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese wenigstens eine von dem Hochdruckabscheider (24) ausgehende Rückföhrleitung (25) für Gase zum Eingangsbereich der Reaktoreinheit (22) aufweist und/oder einen im Strömungsweg zwischen dem Hochdruckabscheider (24) und einem Eingangsbereich der Reaktoreinheit (22), vorzugsweise in der Rückföhrleitung (25), angeordneten Verdichter (26) umfasst.

31. Anlage nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine von der von dem Hochdruckabscheider (24) ausgehenden Rückföhrleitung (25) abzweigende Zweigleitung für die Zuföhrung mindestens eines Teilstroms der im Hochdruckabscheider (24) abgetrennten leichtflüchtigen Bestandteile in den Kopfbereich der Destillationsvorrichtung (30) vorgesehen ist.

32. Anlage nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zweigleitung in eine Leitung einmündet, welche der Zuföhrung von im Niederdruckabscheider (28) abgetrennten leichtflüchtigen Bestandteilen zum Kopfbereich der Destillationsvorrichtung (30) dient.

33. Anlage nach einem der Ansprüche 20 bis 32, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese eine einen oder mehrere Verdichter bzw. Verdichterstufen umfassende Misch- und Verdichtersektion umfasst, in der ein dieser von einem Verdampfer zugeföhrter Kohlendioxidgasstrom mit einem in der Anlage durch Wasserelektrolyse erzeugten Wasserstoffgasstrom und/oder einem von außerhalb der Anlage zugeföhrten Eduktgasstrom umfassend Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff und/oder ein Synthesegas gemischt und verdichtet wird, wobei die Misch- und Verdichtersektion der Reaktoreinheit (22) für die Methanolsynthese oder die Methansynthese vorgeschaltet ist und mit dieser in Wirkverbindung steht.

34. Anlage nach einem der Ansprüche 20 bis 33, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese bei der Herstellung von Methan mindestens zwei hintereinandergeschaltete Methanisierungs-Reaktoreinheiten (22, 49) umfasst.

35. Anlage nach Anspruch 34, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens ein Hochdruckabscheider (24) zur Abtrennung von Wasser zwischen den beiden Reaktoreinheiten (22, 49) angeordnet ist und/oder wenigstens ein weiterer Hochdruckabscheider (50) nach der zweiten Reaktoreinheit (49) angeordnet ist.

36. Anlage nach Anspruch 35, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese wenigstens eine Rückföhrleitung (52) für einen im Hochdruckabscheider (24) oder in einem weiteren Hochdruckabscheider (50) oder in einem Niederdruckabscheider (28) oder in zwei oder mehreren dieser Trennvorrichtungen abgeschiedenen Recyclestrom in einen Bereich vor die erste Reaktoreinheit (22) umfasst.

37. Anlage nach einem der Ansprüche 34 bis 36, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese wenigstens einen Hochdruckabscheider (24, 50) zur Abtrennung von Wasser von einem methanhaltigen Produktstrom und wenigstens einen dem Hochdruckabscheider (24, 50) nachgeschalteten Hochdruckadsorber (55) umfasst.

38. Anlage nach einem der Ansprüche 34 bis 37, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese wenigstens eine Rückföhrleitung (43) für in einem Hochdruckabscheider (24, 50) oder in einem Niederdruckabscheider (28) aus einem methanhaltigen Produktstrom abgetrenntes Wasser in die Wasserelektrolyse (14) umfasst.

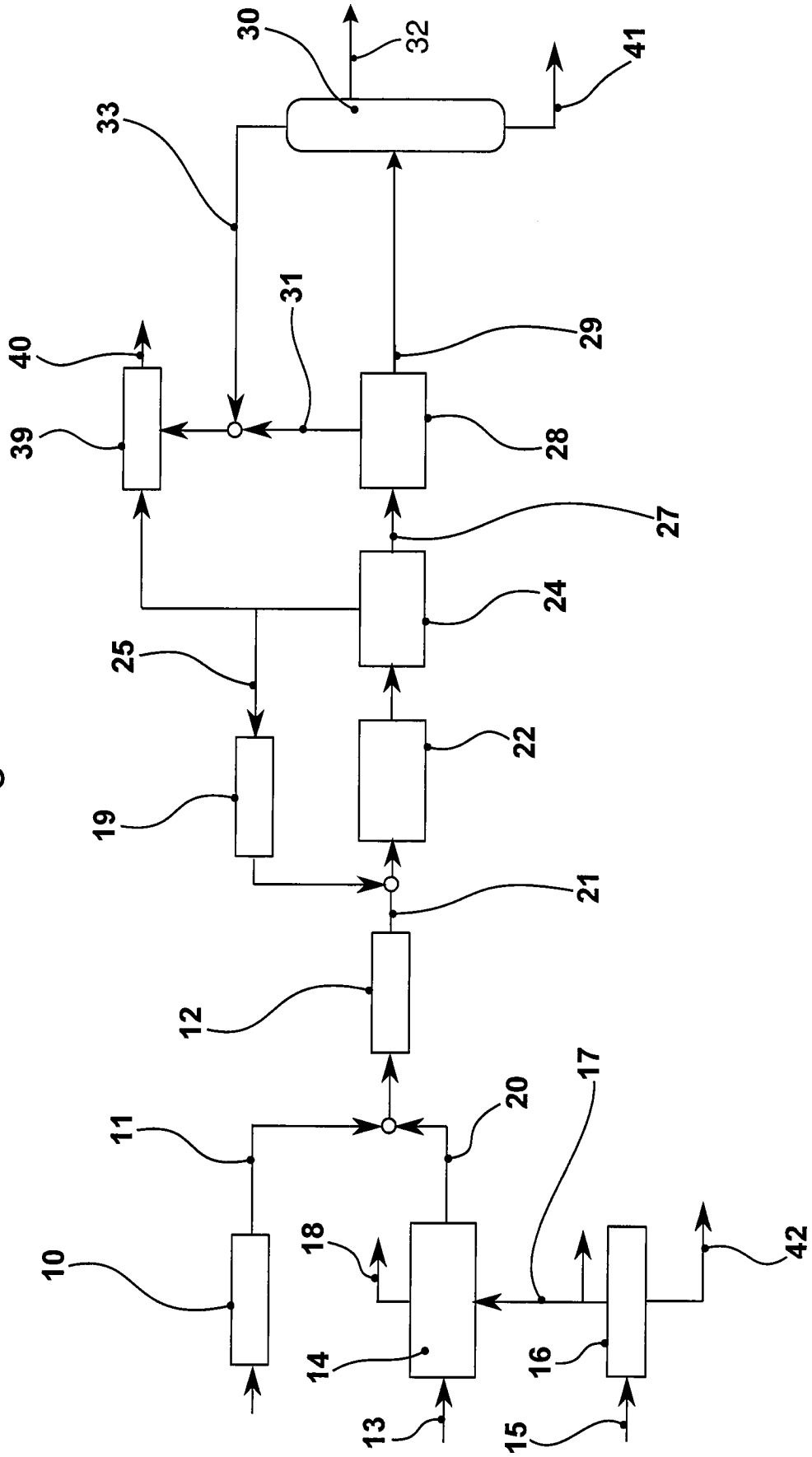
39. Anlage nach einem der Ansprüche 20 bis 38, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese einen Speicher für Wasserstoff, vorzugsweise einen Druckspeicher, umfasst, welcher stromabwärts der Wasserelektrolyse (14) angeordnet ist, wobei gegebenen-

falls ein weiterer Verdichter vorgesehen ist, um dem Speicher unter erhöhtem Druck stehenden Wasserstoff zuzuführen.

Es folgen 8 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1



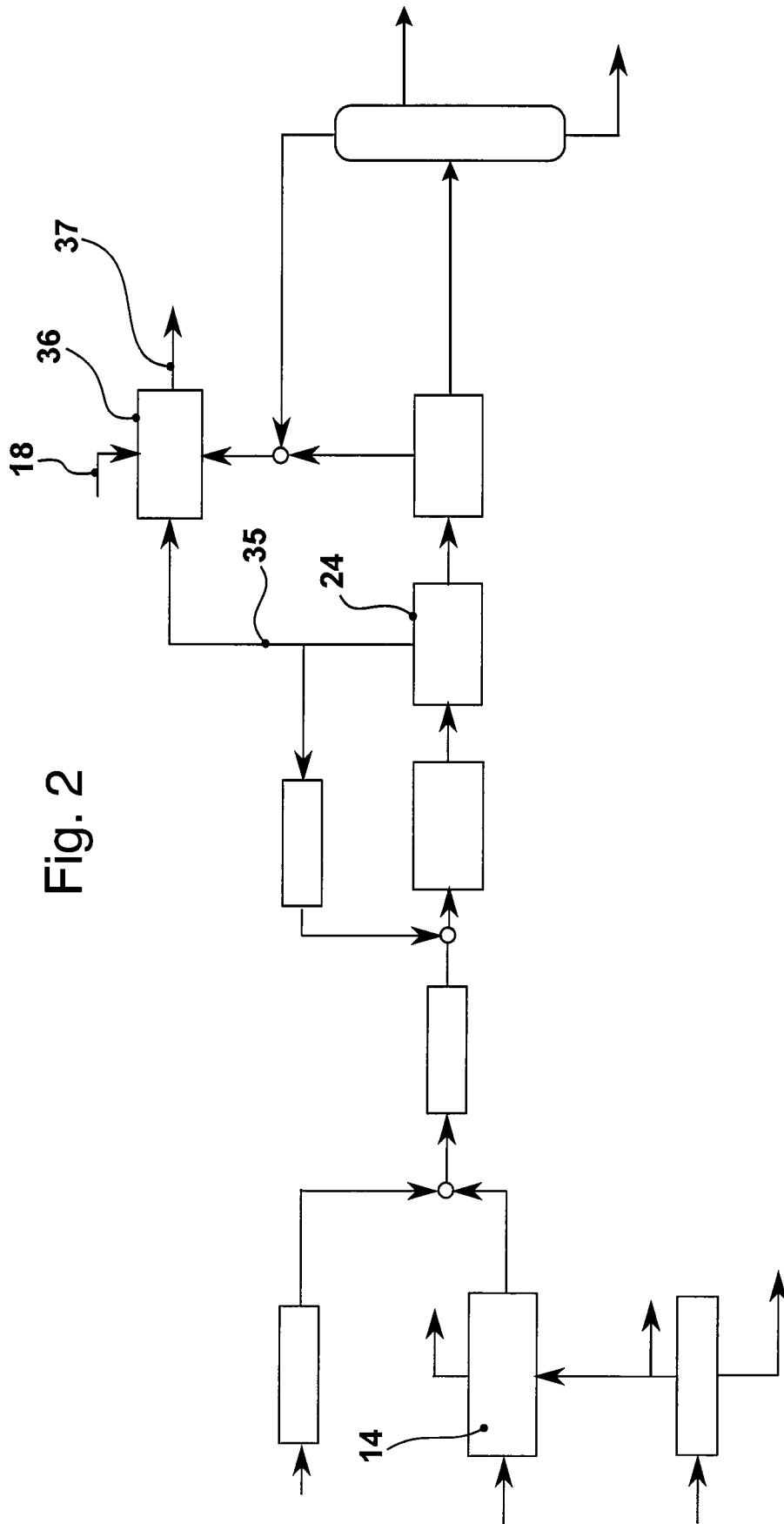
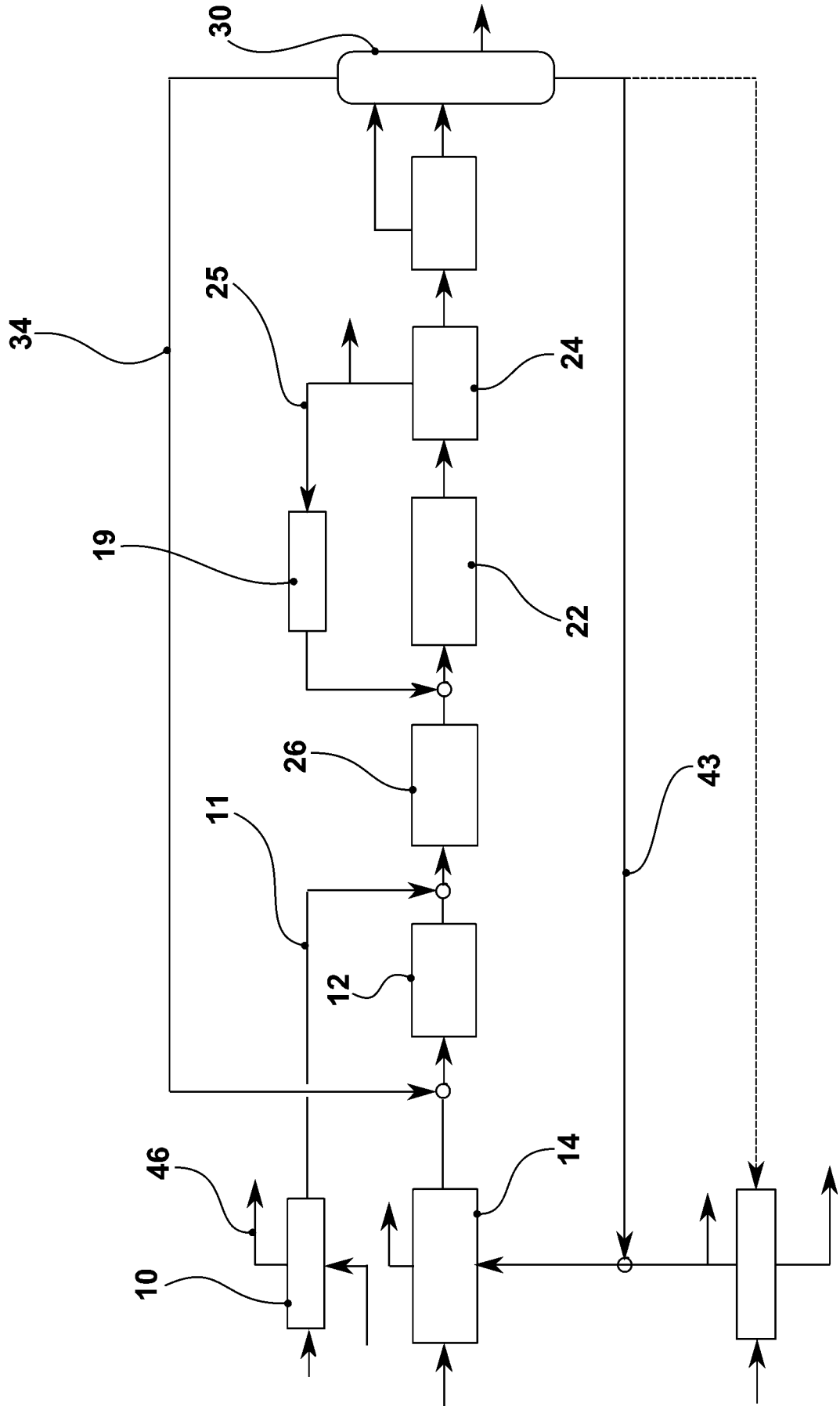


Fig. 2

Figur 3



Figur 4

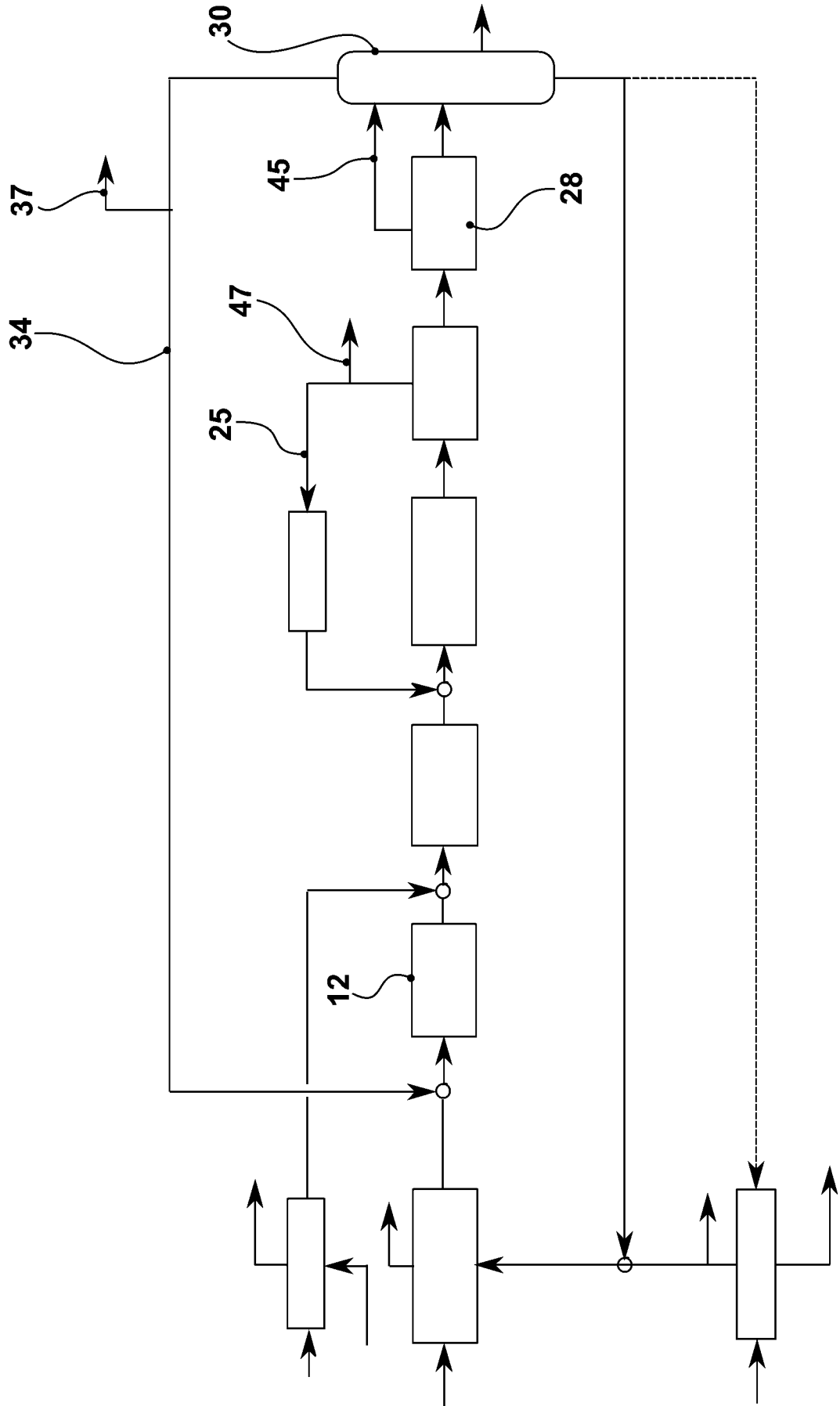
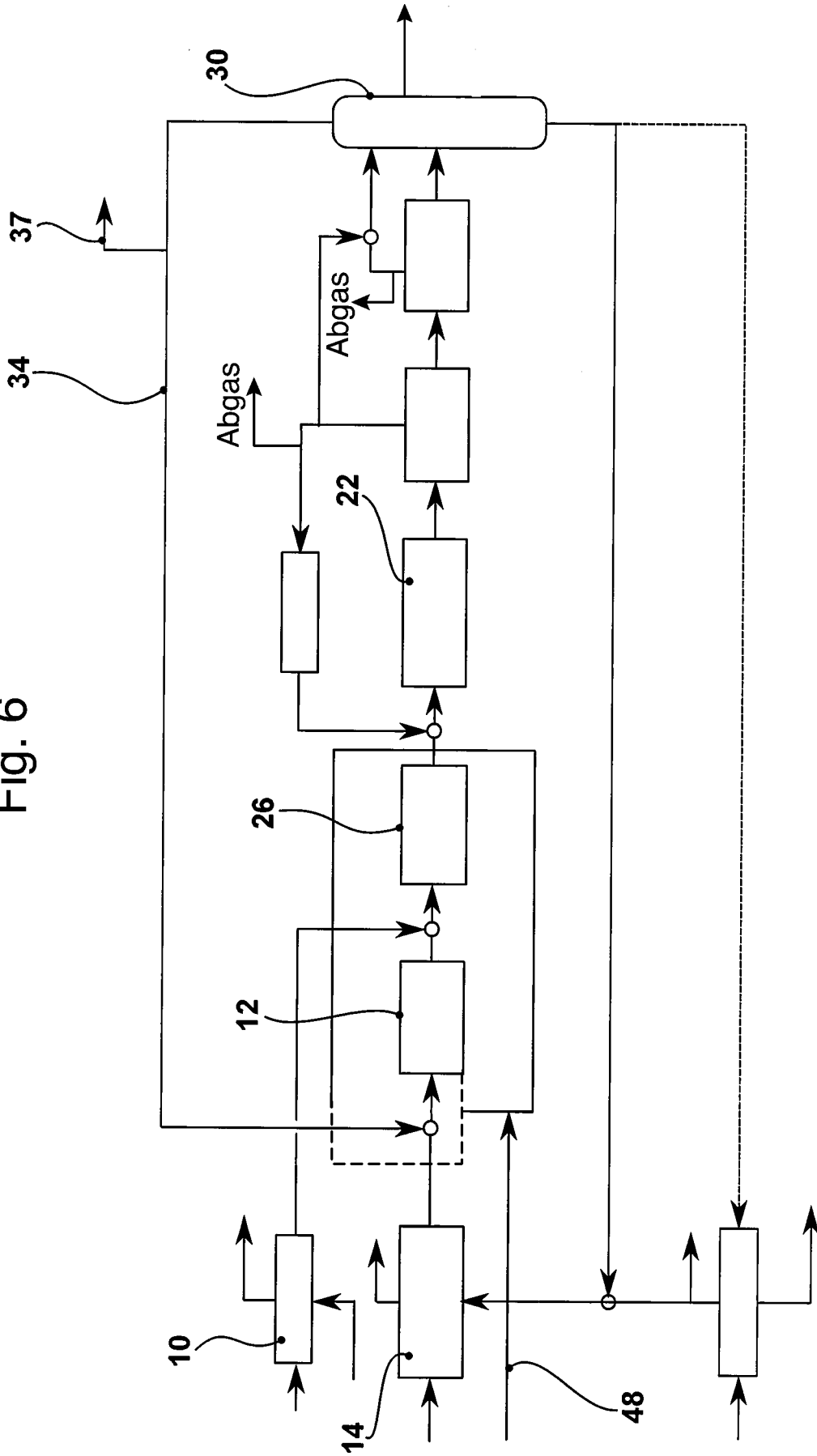
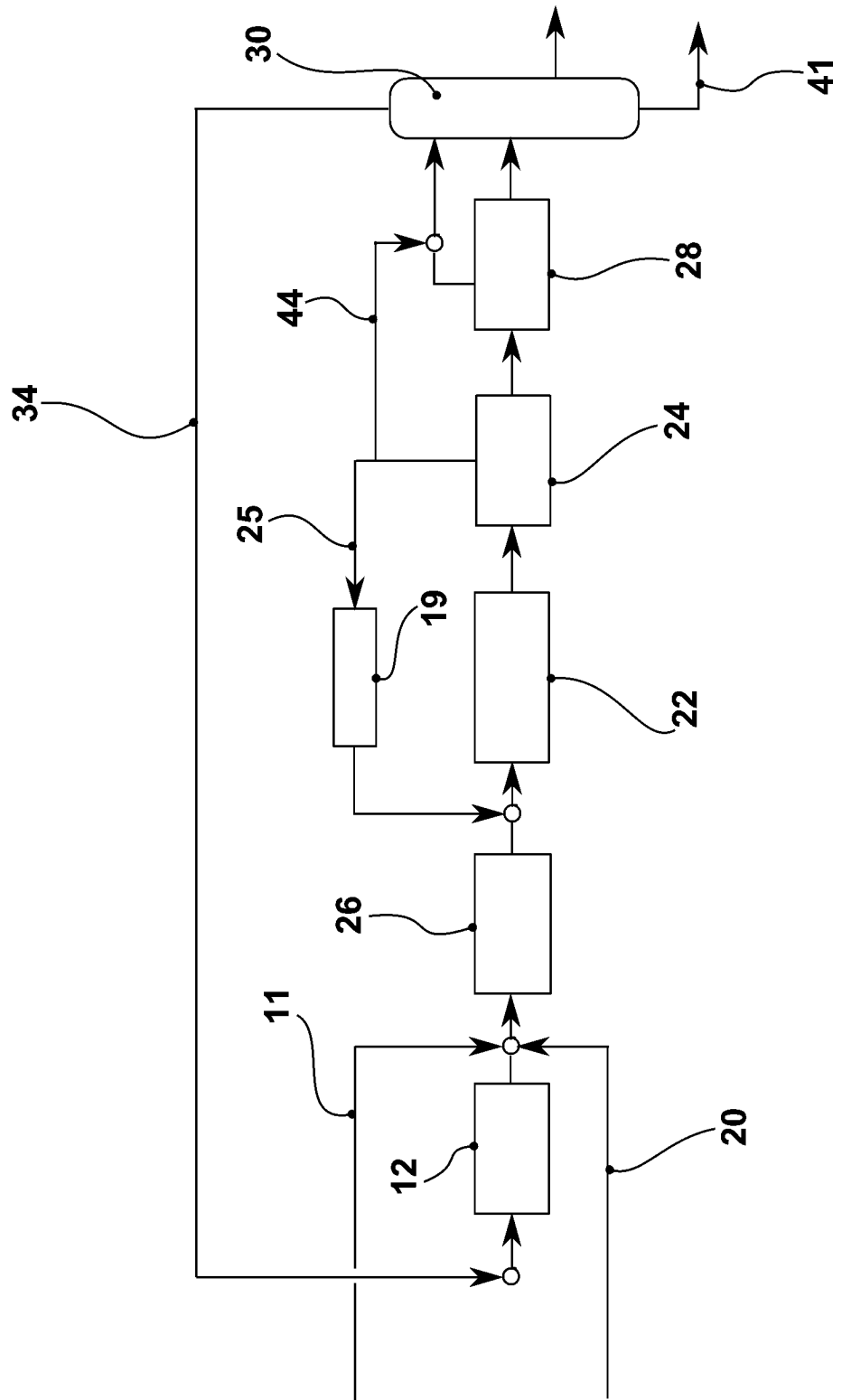


Fig. 6



Figur 7



Figur 8

