



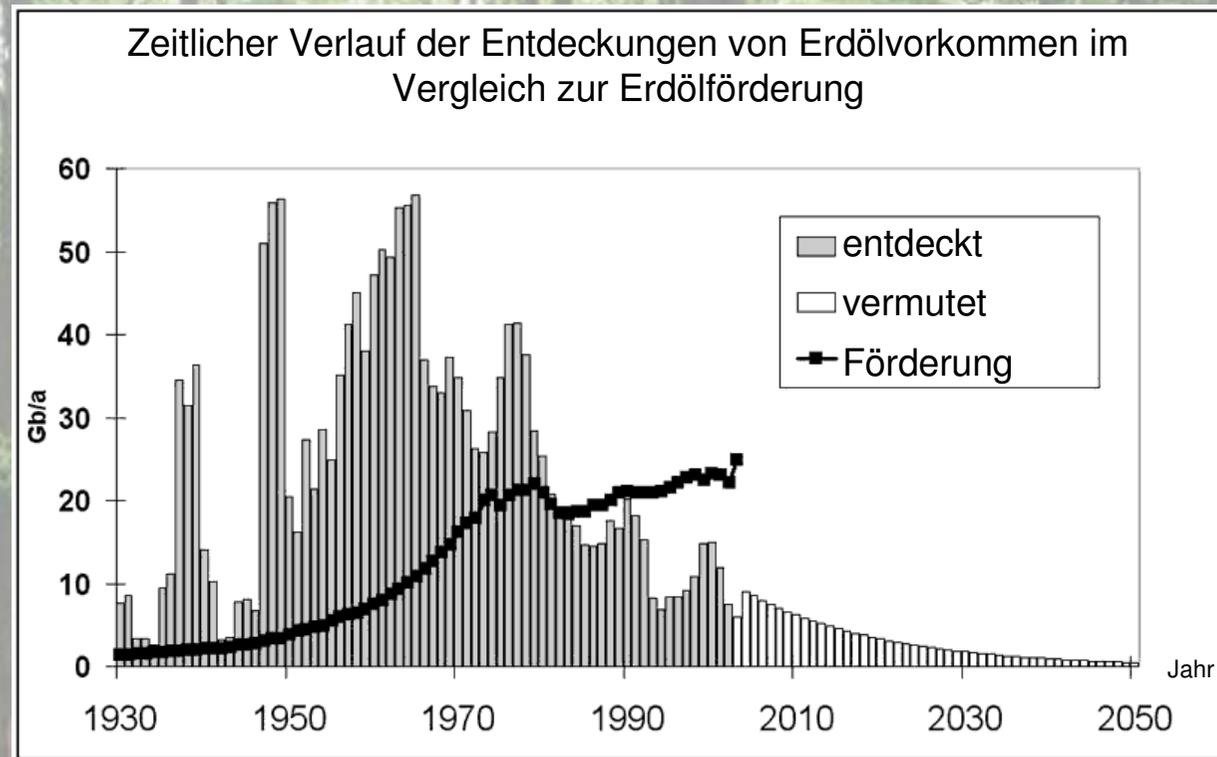
Methanol aus Biomasse - Die Natur zum Vorbild ?

Markus Stähler

RWTH Aachen, 16. September 2005

Problemstellung

- Bei steigender Erdölnachfrage sinkt die Zahl der neu entdeckten Vorkommen.



⇒ Langfristig wird das Erdöl durch andere flüssige Rohstoffe ersetzt werden müssen.

Methanol als Erdölersatz in unterschiedlichen Anwendungen

**Benzinersatz:
Verbrennungsmotor**



Als Wasserstoffträger
 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$



**Methanol
 CH_3OH**

**Industriechemikalie, die
bisher aus Erdöl/Erdgas
hergestellt wird**



**Direktverstromung in
Direkt-Methanol-
Brennstoffzellen**

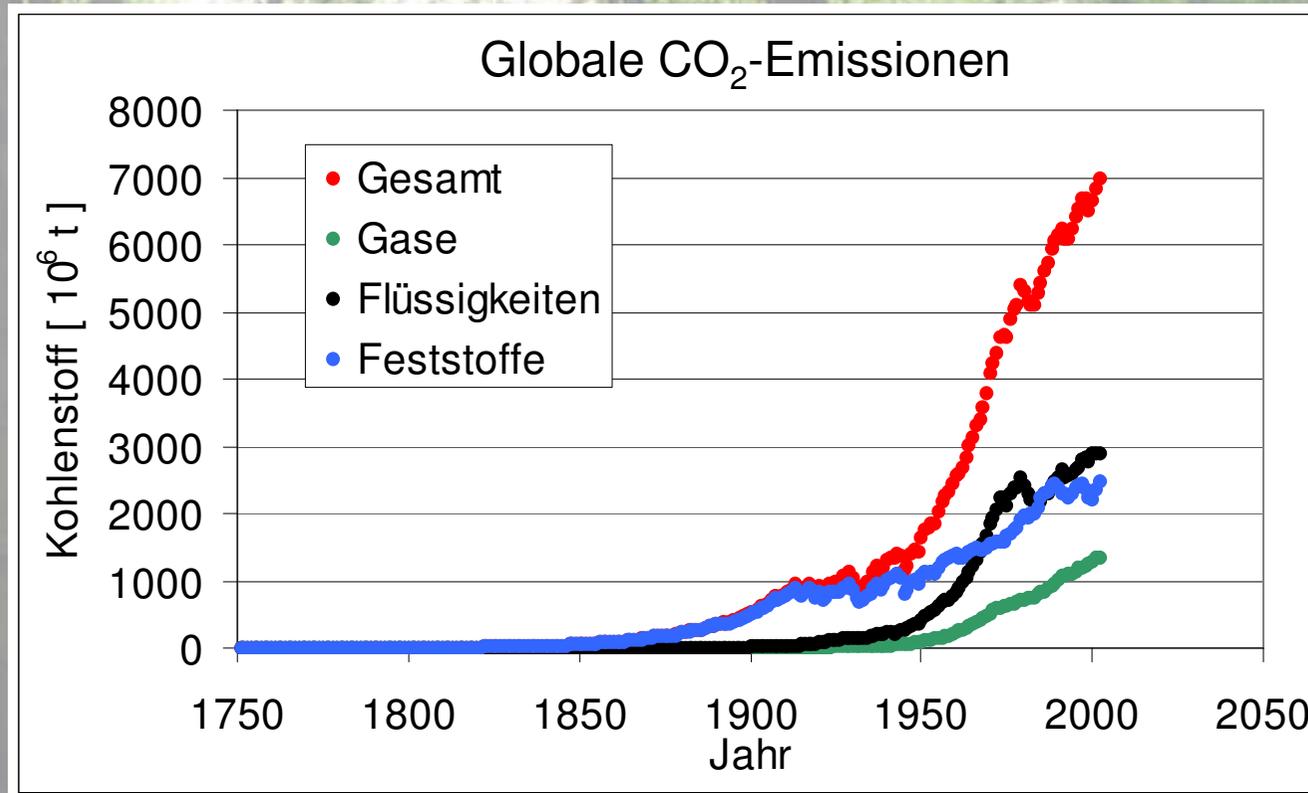


Eigenschaften

- Siedepunkt 65 °C
- 50% der Energiedichte von Benzin
- kann zu CO_2 und H_2 umgewandelt werden

**Jahresverbrauch
2002 → 37 Mt**

Globale CO₂-Emissionen und der Treibhauseffekt



Kohlendioxid wird als „Treibhausgas“ für eine globale Erwärmung mitverantwortlich gemacht. Der weitere Anstieg des CO₂ Gehaltes in der Atmosphäre soll daher reduziert werden.

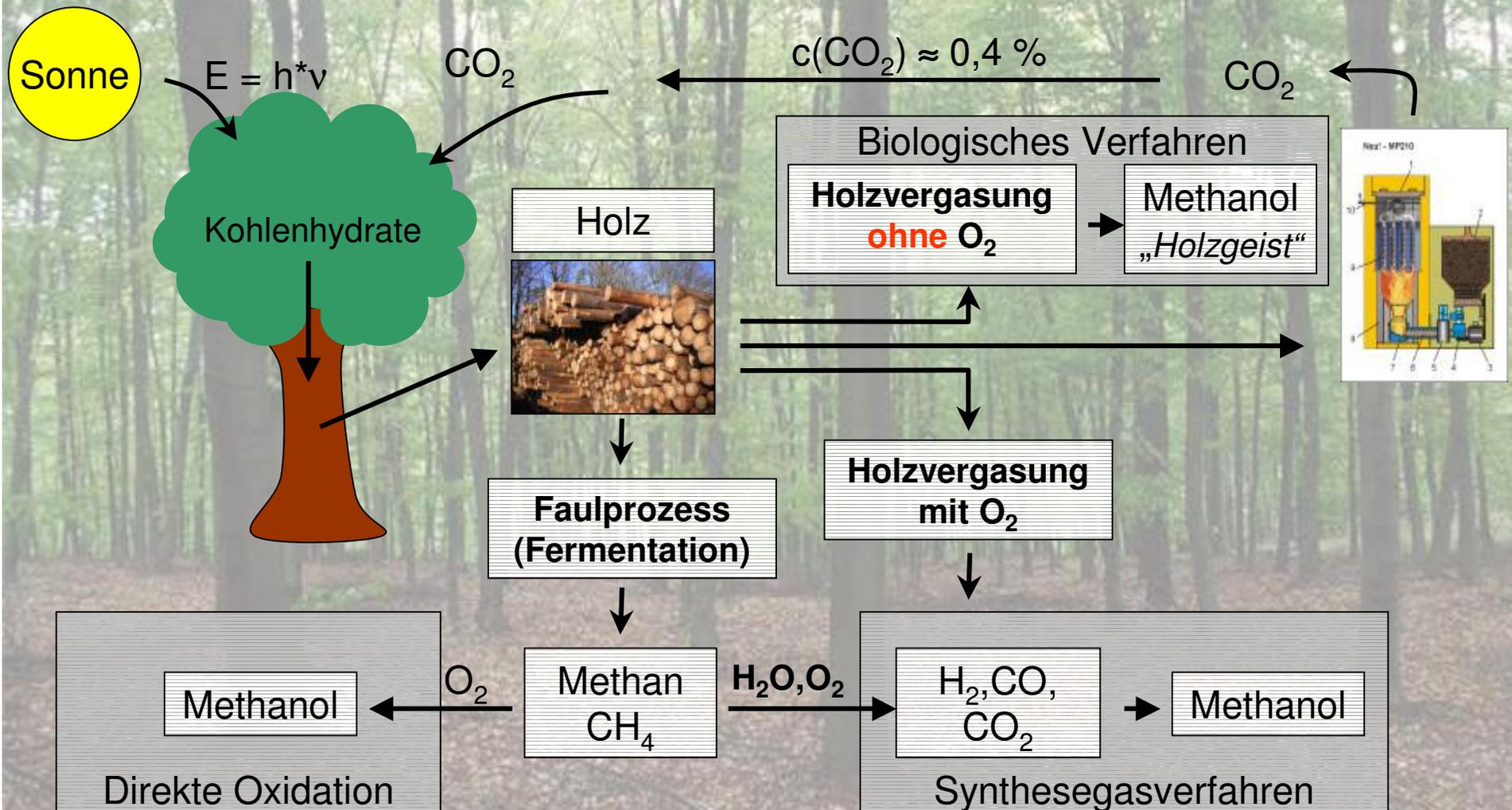
Quelle: G. Marland, T.A. Boden, R.J. Andres. 2000. Global, Regional, and National CO₂ Emissions. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., USA

Gliederung

- **Herstellungsverfahren für Methanol aus nachwachsender Biomasse**
- Kriterien für den Vergleich der Verfahren
- Darstellung der Verfahren
 - Synthesegasverfahren
 - Direkte Oxidation von Methan zu Methanol
 - Biologisches Verfahren
- Vergleich
- Zusammenfassung

Methanol aus nachwachsender Biomasse

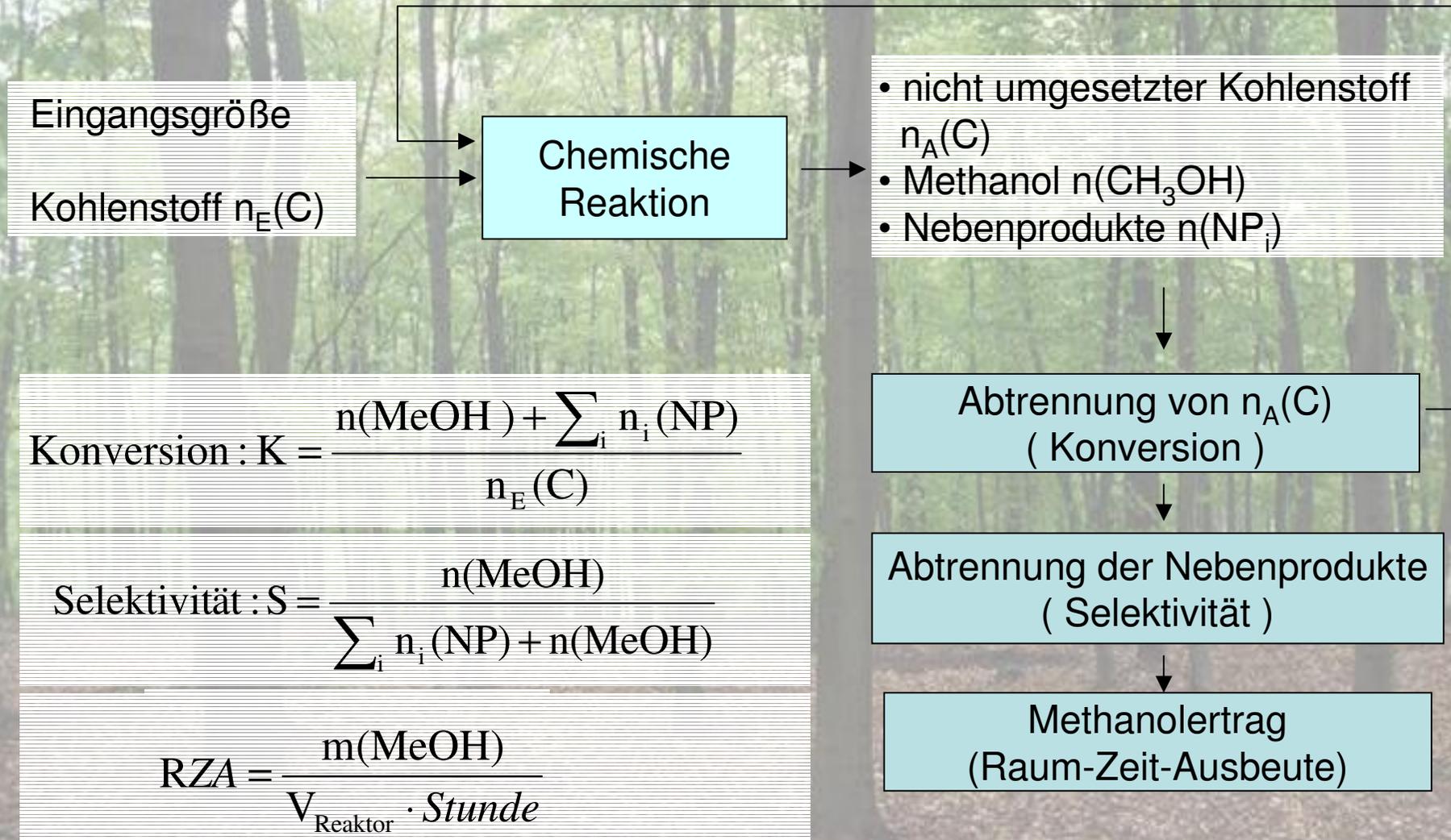
Definition Biomasse:
Durch Photosynthese entstandene organische Primär- und Sekundärstoffe.



Gliederung

- Herstellungsverfahren für Methanol aus nachwachsender Biomasse
- **Kriterien für den Vergleich der Verfahren**
- Darstellung der Verfahren
 - Synthesegasverfahren
 - Direkte Oxidation von Methan zu Methanol
 - Biologisches Verfahren
- Vergleich
- Zusammenfassung

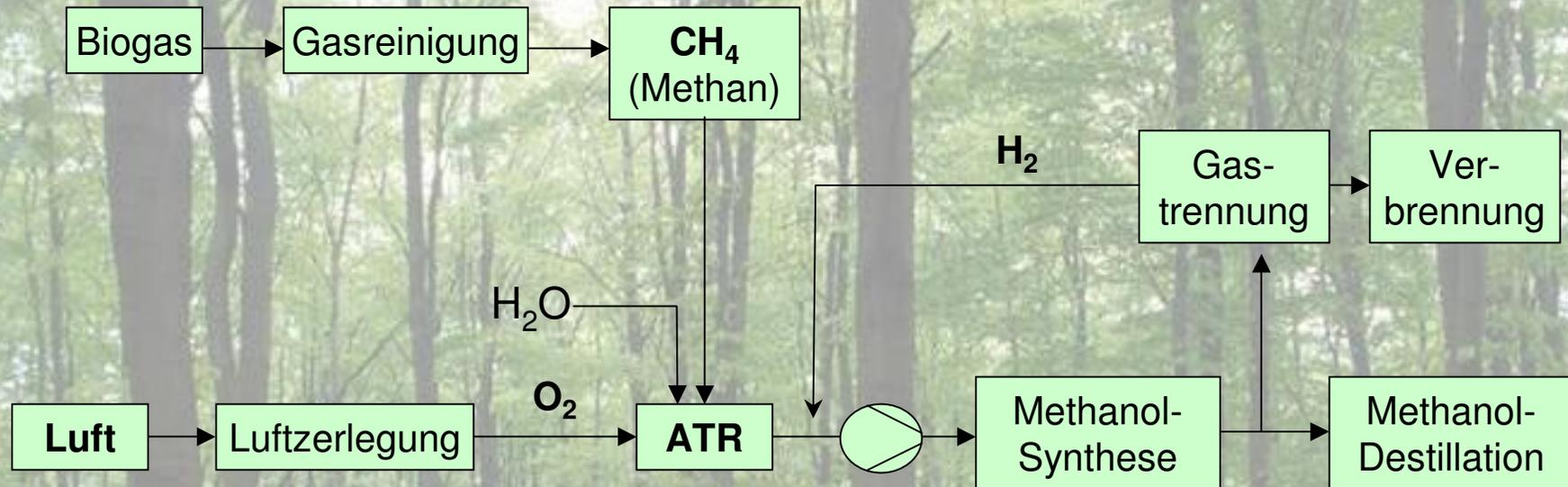
Kriterien für den Vergleich der Verfahren



Gliederung

- Herstellungsverfahren für Methanol aus nachwachsender Biomasse
- Kriterien für den Vergleich der Verfahren
- **Darstellung der Verfahren**
 - **Synthesegasverfahren**
 - Direkte Oxidation von Methan zu Methanol
 - Biologisches Verfahren
- Vergleich
- Zusammenfassung

Das Synthesegasverfahren: *Umsatz von Biogas*



Umsatz von Erdgas (90 % Methan)

Konversion	K > 95 %
Selektivität	S > 95%
RZA	= 1,5 kg/(Liter*Stunde)

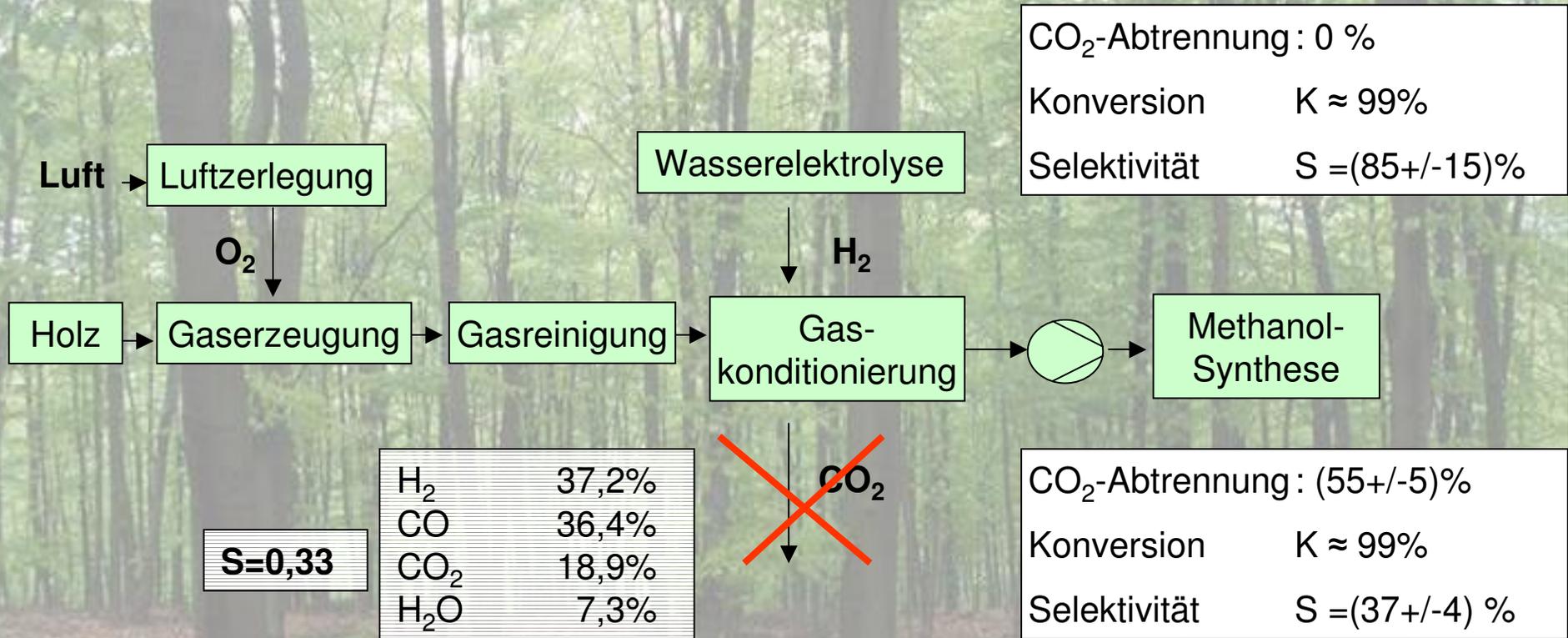
Methanolsynthese



Stöchiometriefaktor S

$$S = \frac{n(\text{H}_2) - n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)} \approx 2$$

Das Synthesegasverfahren: *Umsatz von Holz*



Quelle: B. Wolf, „Bio-Methanol als Treibstoff aus regionalen Quellen“, UET Umwelt- und Energietechnik Freiberg GmbH

Das Synthesegasverfahren: Besonderheiten

1. Anteile an Inertgas müssen gering sein → Sauerstoffanreicherung
2. Der Umweg über CO_2 und H_2O erfordert im Vergleich zur direkten Oxidation von Methan zum Methanol einen Sauerstoffüberschuss.

Autotherme Erdgasreformierung bei 1100 °C, 40 bar ->
(47 % H_2 , 20 % CO , 5 % CO_2 , 25 % H_2O)²

Annahme: $\beta(\text{CH}_4) = 100\%$ ⇒ 25 % Sauerstoffüberschuss

3. Bis zu 40 % der Synthesegas-Herstellungskosten entstehen durch die O_2 -Erzeugung.¹

⇒ Die direkte Oxidation von Methan zu Methanol würde die benötigte O_2 -Menge reduzieren und das Verfahren günstiger machen

Quelle: ¹ A.S. Bodke, S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, J.Catal.,179 (1998) 32

² über eine Stoff- und Energiebilanz am I WV-3 mit dem Programm Pro II berechnet

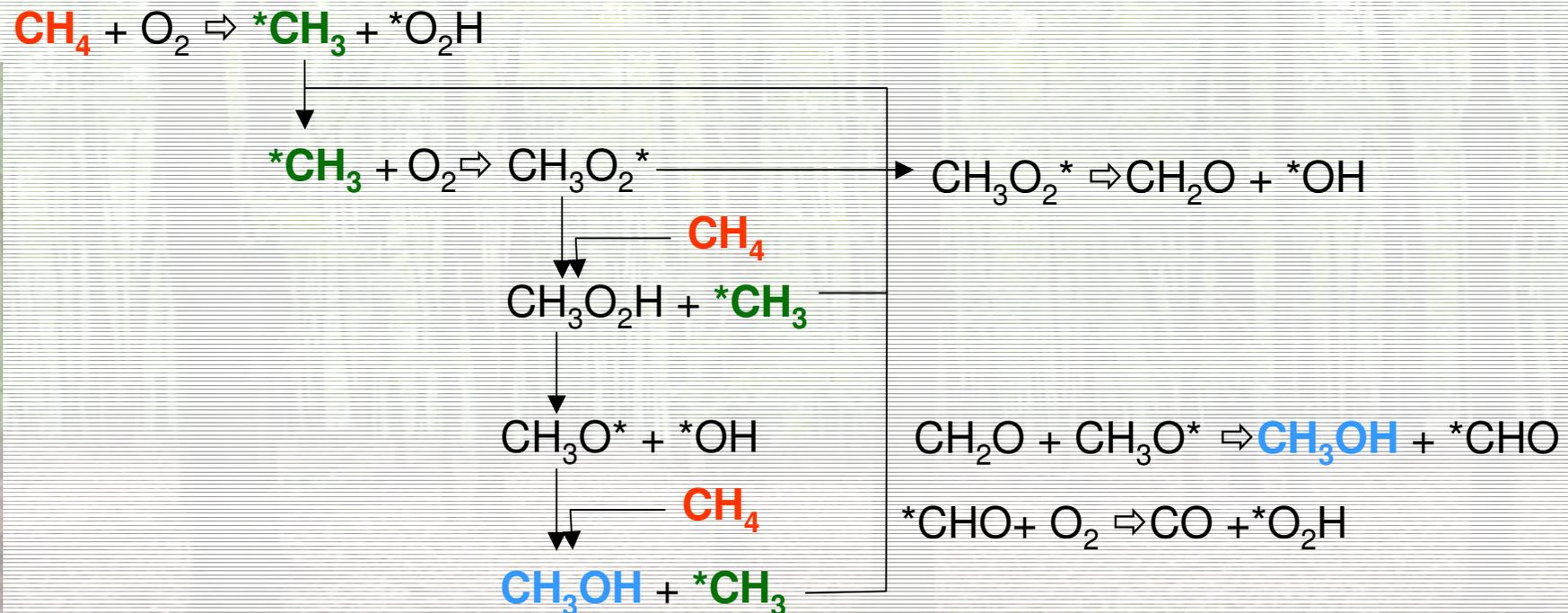
Gliederung

- Herstellungsverfahren für Methanol aus nachwachsender Biomasse
- Kriterien für den Vergleich der Verfahren
- **Darstellung der Verfahren**
 - Synthesegasverfahren
 - **Direkte Oxidation von Methan zu Methanol**
 - Biologisches Verfahren
- Vergleich
- Zusammenfassung

Die direkte Oxidation von Methan zu Methanol



$$\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{O}_2)} = 2 \Rightarrow \chi(\text{O}_2) = 33\%$$



Quelle: P.S. Yarlagadda, L.Morton, N.Hunter, H.D. Gesser, „Direct Conversion of Methane to Methanol in a Flow Reactor“, Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 252-256

Die direkte Oxidation von Methan zu Methanol

Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

Ergebnisse aus Arbeit von Geerts et.al.⁽¹⁾

Annahmen:

Methan kann vollständig zurückgeführt werden

Jahresproduktion 400 kt/Jahr

Raumgeschwindigkeit ($\text{GHSV}^{(2)} = V'/V_{\text{Reaktor}}$) ca. 2600 1/h

Ergebnis:

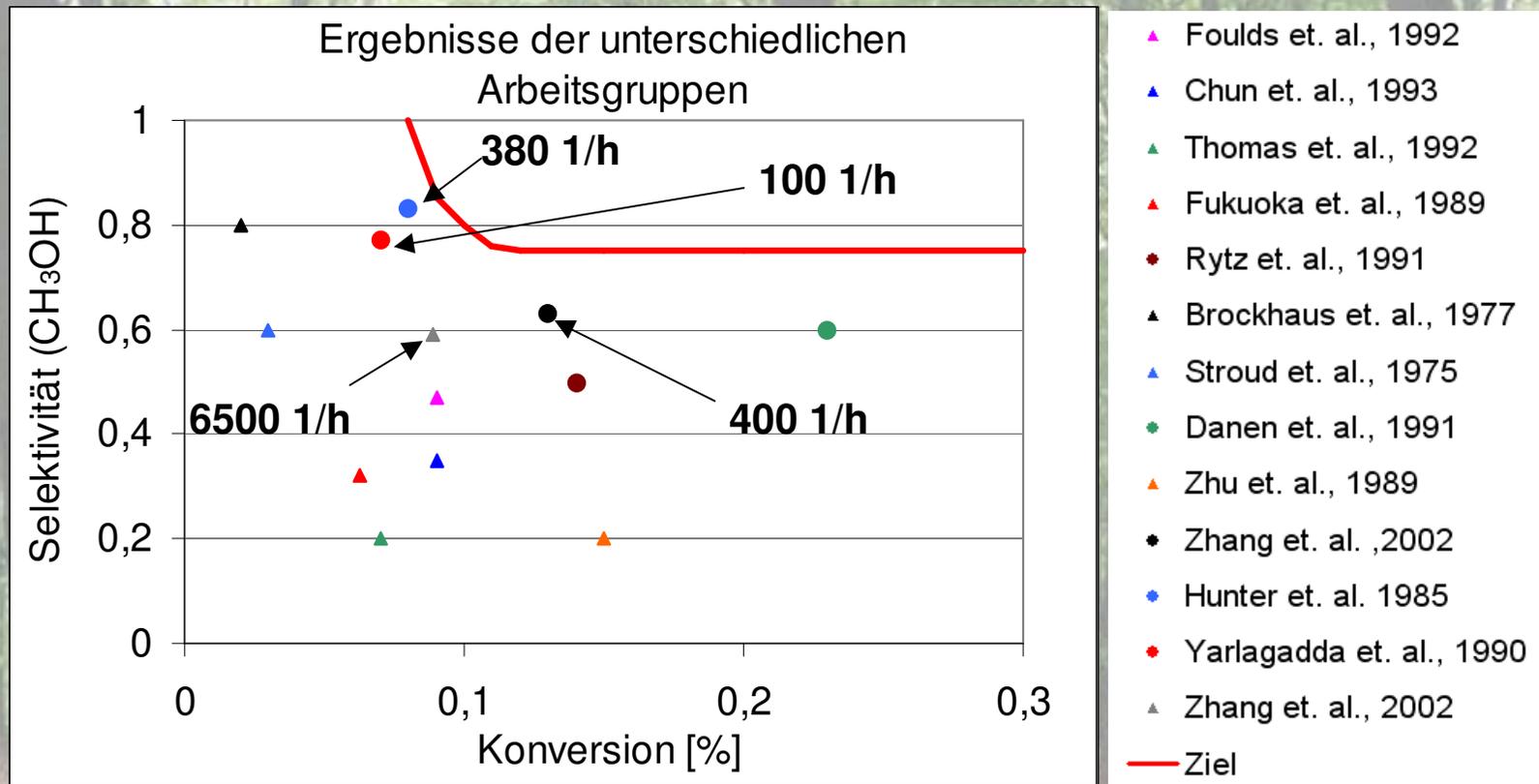
Die direkte Oxidation von Methan zu Methanol ist mit dem Synthesegasverfahren konkurrenzfähig, wenn Selektivitäten von über 75 % bei Methankonversionen von 10 % oder mehr erzielt werden können.

Quelle: ⁽¹⁾ J.W.M.H. Geerts, J.H.B. Hoebink, K. van der Wiele, Catalysis Today, 6 (1990) 613-620

⁽²⁾ GHSV-Gas Hour Space Velocity

Die direkte Oxidation von Methan zu Methanol

Stand der Forschung



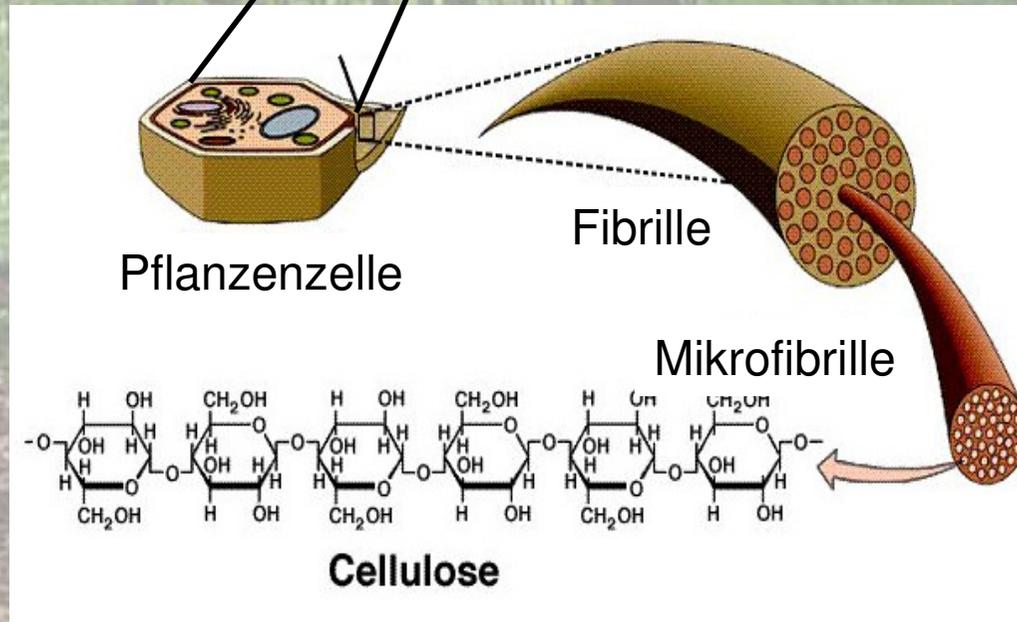
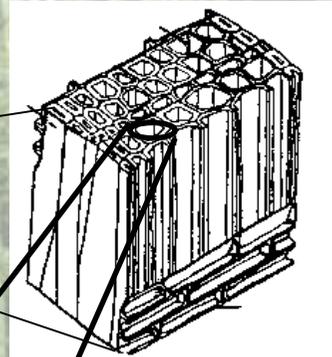
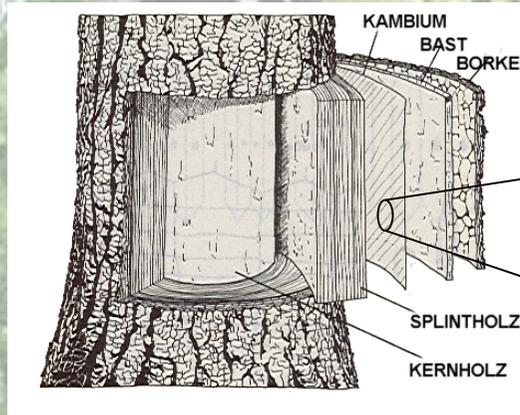
Die direkte Oxidation von Methan kann in Zukunft eine Alternative zum Synthesegasverfahren darstellen. Voraussetzung ist, dass die Selektivität der Reaktion weiter gesteigert wird.

Gliederung

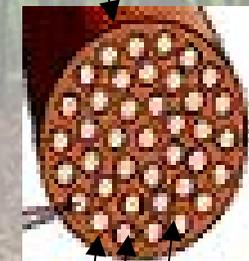
- Direkte und indirekte Herstellungsverfahren für Methanol
- Kriterien für den Vergleich der Verfahren
- **Darstellung der Verfahren**
 - Synthesegasverfahren
 - Direkte Oxidation von Methan zu Methanol
 - **Biologisches Verfahren**
- Vergleich
- Zusammenfassung

Ein biologisches Verfahren

Ursprung des Methanols im Holz



Ligninmatrix

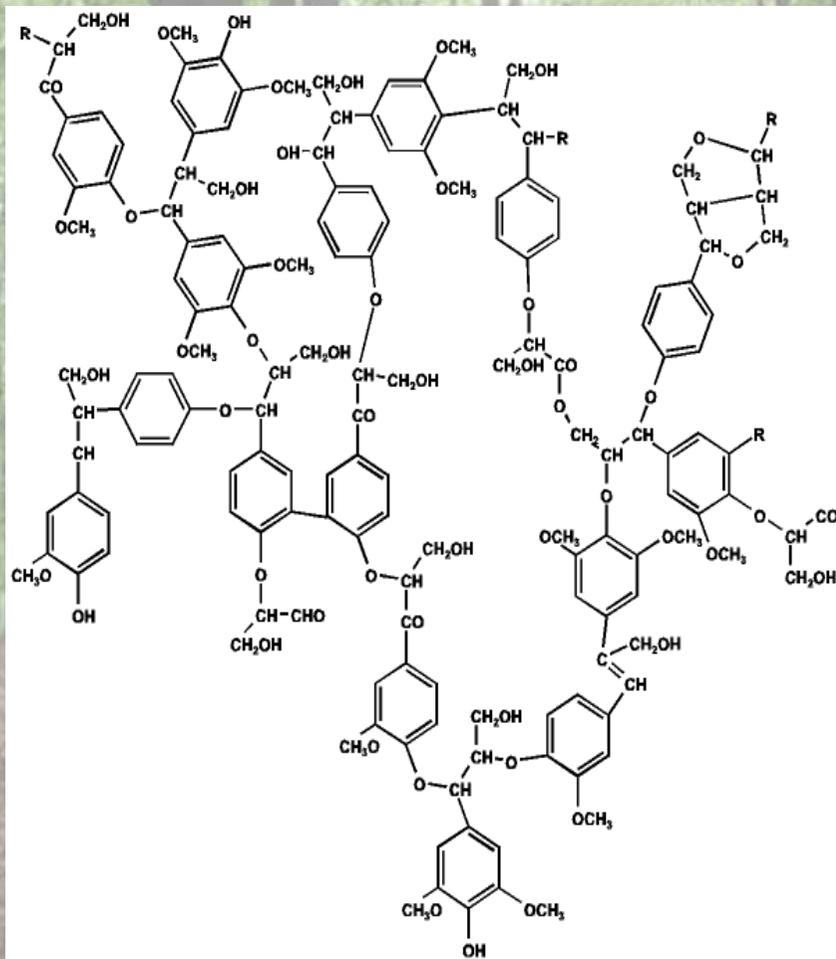


Cellulosestränge

Ein biologisches Verfahren

Ursprung des Methanols im Holz

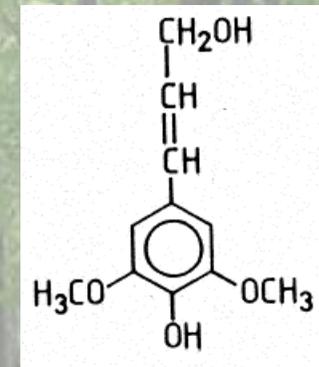
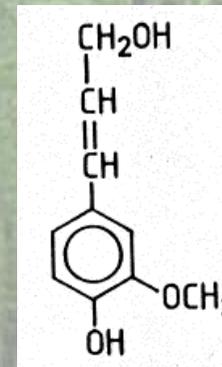
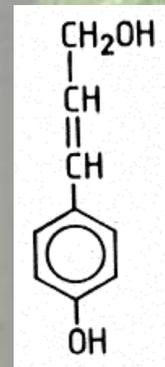
Molekularer Aufbau des Lignins



Reaktion während der Holzvergasung



Monomereinheiten des Lignins

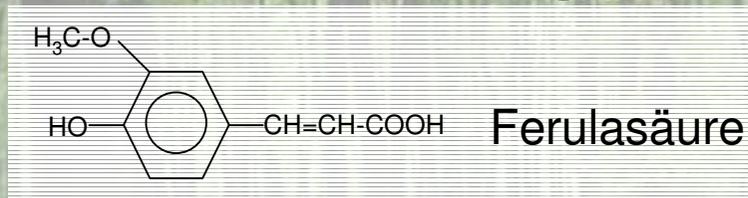
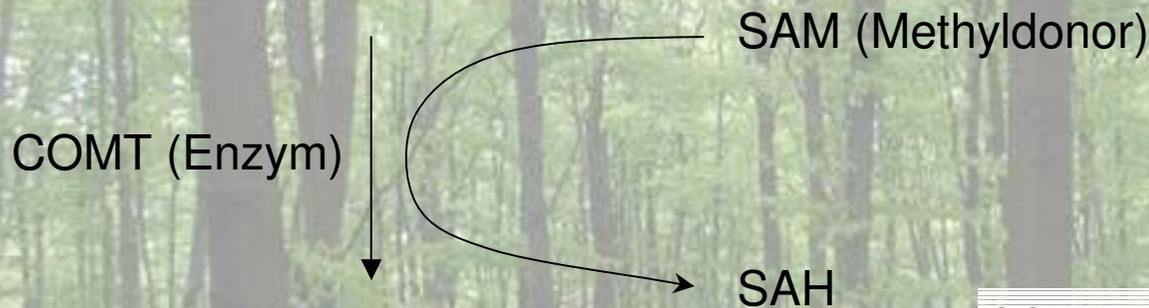
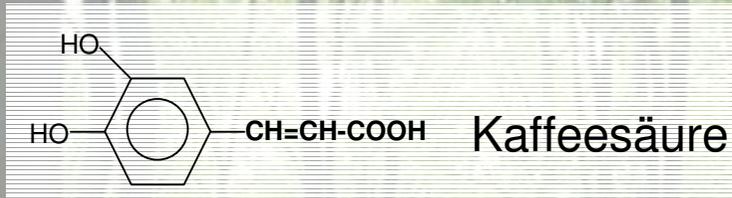


p-Cumaryl- Coniferyl- Sinapylalkohol

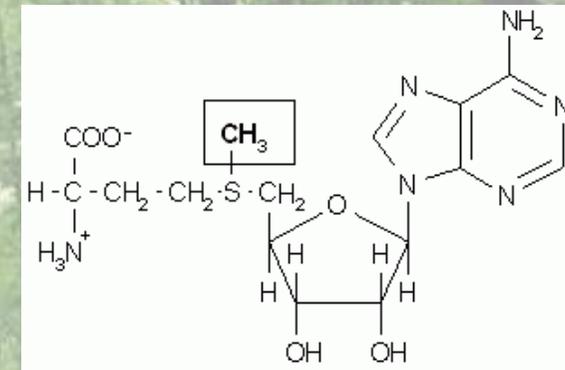
Die Phenylpropanol-Grundbausteine werden in den Zellen synthetisiert und in den Zellwänden polymerisiert

Ein biologisches Verfahren

Entstehung der Methoxy-Gruppe in den Lignin-Monomereinheiten⁽¹⁾



Coniferylalkohol



COMT - Caffeic Acid O-methyltransferase

SAM - S-Adenosylmethionin

SAH - S-Adenosylhomocystein

Methylierung durch Methyltransferasen sind

1. hochselektiv ⇒ S = 99%

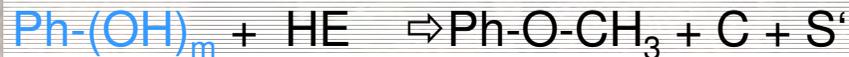
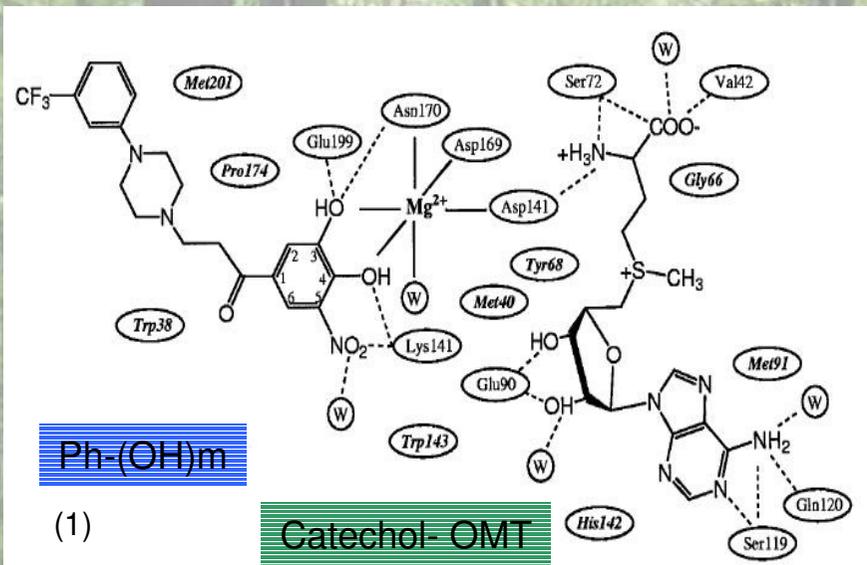
2. vollständig ⇒ K = 99%

Ein biologisches Verfahren

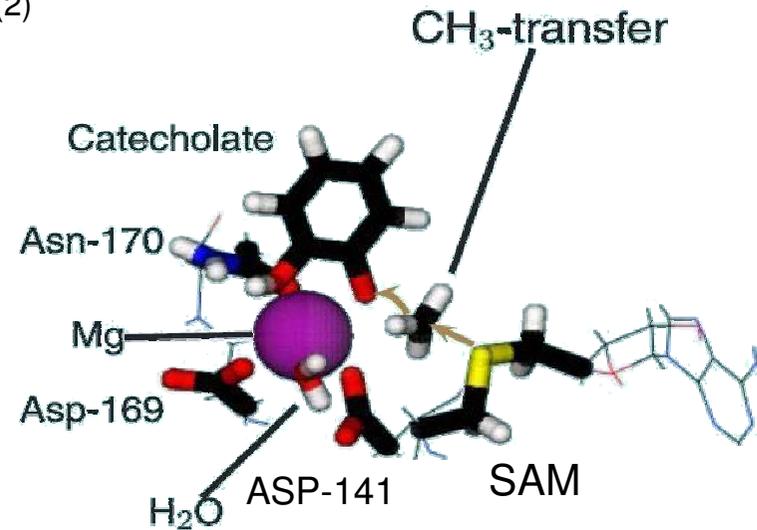
Reaktionsmechanismus

Enzym + Kofaktor \rightleftharpoons Holoenzym

COMT + SAM \rightleftharpoons COMT*⁺SAM = HE



(2)



Enzymatische Reaktion
mit Michaelis Menten-Kinetik

$$v = k \cdot [HE_0] \cdot \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

v-Reaktionsgeschwindigkeit

Quelle: (1) M. Joao et.al., Kinetics and Crystal Structure of COMT Complex with Co-Substrate and a Novel Inhibitor with Potential Therapeutic Application, Mol. Pharmacol., 62, 795-805, 2002

(2) T.H. Rod, U. Ryde „Quantum Mechanical Free Energy Barrier for an Enzymatic Reaction“, Phys. Rev. Letters. 94, (2005) 138302

Ein biologisches Verfahren

Reaktionsgeschwindigkeit

Reaktionsgeschwindigkeit für eine MM-Kinetik :
$$v = k \cdot [HE_0] \cdot \frac{[B]}{K_M + [B]}$$

Bei einer MM-Kinetik existiert eine obere Beschränkung für die Reaktionsgeschwindigkeit :

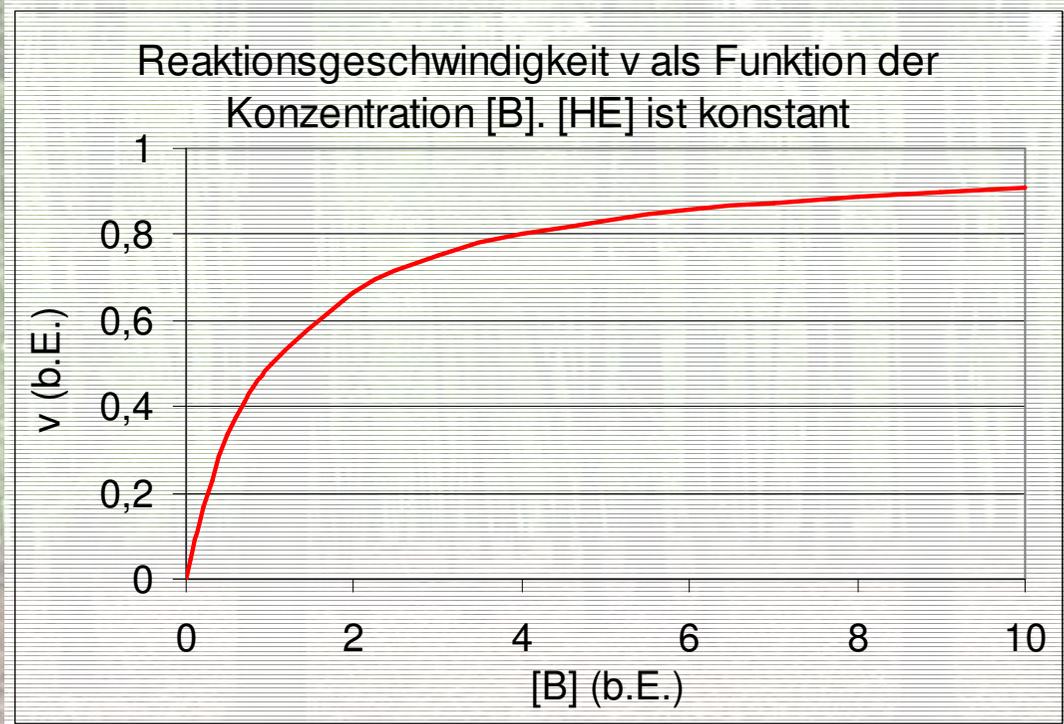
$$v = k \cdot [HE_0]$$

$$k \approx 1/s \text{ (1)}$$

$$[HE_0] \approx 1 \text{ mmol/l}$$

$$\Rightarrow v \approx 1 \text{ mmol/(s} \cdot \text{l)}$$

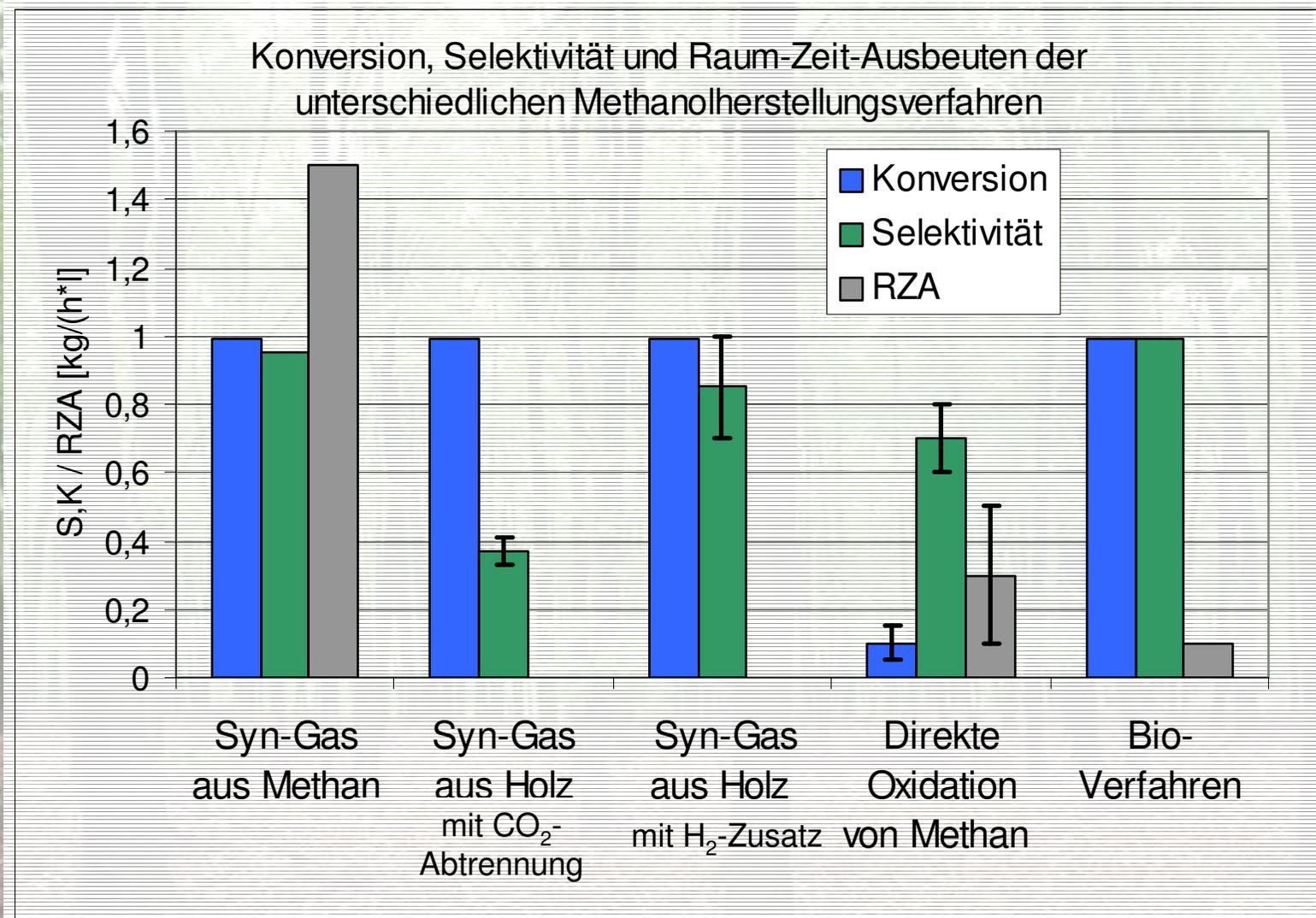
$$\Rightarrow \text{RZA} \approx 0,1 \text{ Kg/(Liter} \cdot \text{Stunde)}$$



Gliederung

- Direkte und indirekte Herstellungsverfahren für Methanol
- Kriterien für den Vergleich der Verfahren
- Darstellung der Verfahren
 - Standardverfahren
 - Selektives Oxidationsverfahren
 - Biologische Methode
- **Vergleich der Verfahren**
- Zusammenfassung

Vergleich der Verfahren



Zusammenfassung und Fazit

- Die Methanolherstellung aus Synthesegas liefert zur Zeit die besten Werte für Kohlenstoffkonversion, Methanelselektivität und Raum-Zeit-Ausbeuten.
- Die Synthesegasherstellung aus Holz erfordert für die Methanolsynthese die Zugabe von Wasserstoff. Im Fall der elektrolytischen Wasserstoffherzeugung sollte der Strom aufgrund der CO₂-Bilanz ebenfalls regenerativ produziert werden.
- Die direkte Oxidation von Methan zu Methanol kann zukünftig eine Alternative zum Synthesegasverfahren darstellen. Voraussetzung hierfür ist die weitere Steigerung der Methanelselektivität auf deutlich über 75%.
- Ein biotechnologisches Verfahren für die Methanolherstellung auf der Basis von Methyltransferasen ist aufgrund zu geringer Raum-Zeit-Ausbeuten technisch uninteressant.