

Methanisierung im Umfeld von „Power to Gas“

Philipp BIEGGER¹, Ana Roza MEDVED¹, Markus LEHNER¹,
Hannes Michael EBNER², Alfred FRIEDACHER²

¹Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Department Umwelt- und Energieverfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben; Franz-Josef-Straße 18, A-8700 Leoben; Tel: +43 (0)3842 402 5008; Fax: +43 (0)3842 402 5002; E-Mail: philipp.biegger@unileoben.ac.at, Web: <http://vtiu.unileoben.ac.at/>

²Christof Industries GmbH; Plabutscherstraße 115, A-8051 Graz; Tel: +43 (0)502080 8452; Fax: +43 (0)502080 8999; E-Mail: h.ebner@christof.com, Web: www.christof.com

Kurzfassung: Die chemische Methanisierung von CO bzw. CO₂ wurde im Umfeld der Kohletechnik entwickelt, um fossiles Erdgas zu substituieren und die Abhängigkeit von den Lieferanten zu mindern. Diese Anlagen wurden für einen Dauerbetrieb bei konstanter Last konzipiert und weiterentwickelt. Um eine Methanisierung im Umfeld von Power to Gas zur chemischen Energiespeicherung einzusetzen, sind Attribute wie Lastwechselfähigkeit und Stand-by-Verhalten von großer Bedeutung. Speziell in Anwendungen zur Umwandlung von überschüssiger erneuerbarer Energie ist mit großen Lastschwankungen zu rechnen, welche derzeit hauptsächlich durch Zwischenspeicher abgefangen werden.

Die Entwicklung einer an die Power to Gas – Technologie angepassten Methanisierung ist das Ziel des Forschungsprojektes „EE-Methan aus CO₂“, welches seit 2013 an der MU Leoben bearbeitet wird. Zentrale Elemente sind hierbei der Einsatz eines keramischen Wabenkatalysators anstelle der herkömmlichen Schüttkatalysatoren sowie ein verbessertes Verfahrenskonzept, welches sich positiv auf das Betriebsverhalten auswirken soll. Im Zuge des Projektes wurde eine Laboranlage errichtet, in welcher die verschiedenen Katalysatortypen eingehend getestet werden können. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihen sind bereits sehr vielversprechend. Vergleichsmessungen mit kommerziellen Katalysatoren offenbarten weiteres Verbesserungspotential, die Differenzen waren entsprechend dem Entwicklungsstand durchaus zu erwarten. Durch Weiterentwicklungen im Bereich der Katalyse konnten die Ergebnisse der Wabenkatalysatoren nochmals gesteigert und somit der Abstand zum kommerziellen Vergleichsprodukt verringert werden.

Keywords: Power to Gas, Methanisierung, Energiespeicherung, PtG

1 Hintergrund

Die Klimaschutzziele der europäischen Union haben in den letzten Jahren zu massiven Veränderungen in der Energieversorgung geführt, der Ausbau der erneuerbaren Energieträger wurde stark gefördert und vorangetrieben. Der Anteil an „grüner“ Energie wächst rasant und drängt fossile Energie mehr und mehr aus dem Markt, so können beispielsweise viele der modernen Gaskraftwerke aufgrund von mangelnder Auslastung nicht mehr rentabel betrieben werden [1]. Die Energiebereitstellung durch erneuerbare

Quellen wie Windkraft oder Photovoltaik ist starken zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterworfen, wodurch sie nur zu einem geringen Teil der Grundlastbereitstellung dienen können. Als Konsequenz wird die Residuallast, die Differenz zwischen Angebot und Nachfrage im Stromnetz, mittel- bis langfristig stark ansteigen. Die Konsequenzen sind eine zeitweise Über- und Unterversorgung des elektrischen Stromnetzes, was nur durch geeignete Speichertechnologien ausgeglichen werden kann. [2]

Eine Möglichkeit zur Speicherung von Energie ist die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie durch die „Power to Gas“-Technologie. Diese bedient sich der Wasserelektrolyse um Wasserstoff (H_2) zu erzeugen, welcher in einem optionalen Folgeprozess, der Methanisierung, mit Kohlendioxid (CO_2) oder Kohlenmonoxid (CO) zu Methan (CH_4) reagiert. Energieträger wie Wasserstoff oder Methan können in großtechnischem Maßstab auch saisonal gespeichert werden und stellen für die Zukunft vielversprechende Optionen dar. Um den Prozess der Methanisierung für die Anwendung im Rahmen der volatilen Energiespeicherung besser nutzen zu können, sind Weiterentwicklungen v.a. im Bereich der Lastflexibilität notwendig. Dazu wurde 2013 ein Research Studio Austria „EE-Methan aus CO_2 “ gestartet, um ein neuartiges Verfahren zur Methanisierung von CO_2 zu konzipieren und zu erproben.

2 Speichertechnologien

Zur Gewährleistung einer stabilen Frequenz im Drehstromsystem und somit einer sicheren Stromversorgung sind entsprechende Speichertechnologien unumgänglich, um örtliche und zeitliche Abweichungen auszugleichen. Bei Energienetzen, welche auf chemischen bzw. stofflichen Energieträgern basieren, wie beispielsweise das Erdgasnetz, kann das Versorgungsnetz selbst einen nicht unerheblichen Anteil zum Lastausgleich übernehmen, während strombasierte Netze selbst über keine Pufferfunktionen verfügen. Die anfallenden Residuallasten in der Stromversorgung müssen somit mittels geeigneten Speichertechnologien ausgeglichen werden. Neben den großen saisonalen Speichern sind sehr rasch reagierende Kurzzeitspeicher zur Regelung ebenso essentiell für ein funktionierendes Stromnetz. [3,4]

2.1 Chemische Energiespeicher

Diese Art der Energiespeicherung wird auch als Speicherung in stofflicher Form bezeichnet, da die Energie in stofflichen Energieträgern wie H_2 , CH_4 , Methanol CH_3OH , Ammoniak NH_3 , oder ähnlichem gespeichert wird. Sie zeichnen sich durch sehr hohe Energiedichten aus, was sich einem äußerst geringen Platzbedarf niederschlägt. Folglich dienen sie primär der Bereitstellung von großtechnischen Langzeitspeichern. [4,5]

Die Möglichkeit der Verbindung von elektrischen und stofflichen Energienetzen ist eine herausragende Eigenschaft der stofflichen Energieträger bzw. der Power to Gas - Technologie. Dabei kann H_2 anteilig und CH_4 beinahe ohne Einschränkungen ins bestehende Erdgasnetz eingespeist werden. Dies offenbart neben der klassischen Rückverstromung verschiedenste Anwendungsmöglichkeiten wie die Wärmebereitstellung oder die Anwendung im Mobilitätssektor. Alternative Transportrouten der Energie,

beispielsweise über das Gasnetz anstelle des Stromnetzes, werden, aufgrund der großen zu erwartenden Probleme beim Bau eines Hochspannungsnetzes, zunehmend attraktiver. Der Rückgriff auf eine bestehende Infrastruktur, dem Erdgasnetz mit seinen Speichern, ist also ein weiterer, wesentlicher Vorteil der Power to Gas – Technologie.

Eine weitere Besonderheit ist die Überschneidung mit den Techniken zu Kohlenstoffnutzung, den sogenannten „Carbon Capture and Utilization“-Technologien (CCU). Sie ermöglichen eine Einbindung von klimaschädlichem CO₂ in die Energiebereitstellung, was zu einem gewissen Anteil eine Kreislaufführung darstellt. Alternativ können die durch CCU-Prozesse erzeugten Produkte auch in der Grundstoffchemie oder Düngemittelproduktion eingesetzt werden. [6,7]

3 Power to Gas

Unter dem Begriff „Power to Gas“ (PtG) wird die Umwandlung von elektrischer Energie in chemisch gebundene Energie in Form eines Gases (H₂ oder CH₄) verstanden (siehe Abbildung 1).

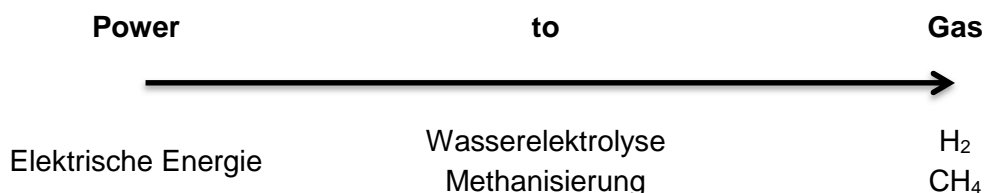


Abbildung 1: Schema "Power to Gas"

In einem ersten Prozessschritt wird via Wasserelektrolyse H₂ und O₂ erzeugt. H₂ stellt das Hauptprodukt dar, während das Nebenprodukt O₂ vor allem für Verbrennungsanwendungen und andere industrielle Prozesse interessant sein kann. Neben den bekannten Problemen der Wasserstoffspeicherung, sind auch die Defizite der Infrastruktur sowie die derzeit nur eingeschränkt vorhandenen Anwendungsmöglichkeiten die Hauptgründe für einen weiteren Umwandlungsschritt.

In der sog. katalytischen Methanisierung reagieren H₂ und eine Kohlenstoffquelle, wie CO oder CO₂, zu CH₄ und Wasserdampf (H₂O). Methan stellt mit über 96 Vol-% den Hauptbestandteil von Erdgas dar und kann nach entsprechender Aufbereitung ohne Einschränkungen ins Erdgasnetz eingespeist werden. Das per Methanisierung erzeugte Erdgas wird auch als SNG, Synthetic Natural Gas, bezeichnet und kann als Substitut des fossilen Erdgases angesehen werden. Dieser zusätzliche Prozessschritt der Power to Gas – Kette bedingt zwar Wirkungsgradeinbußen, ermöglicht jedoch wesentliche Vorteile hinsichtlich Speicherung, Verteilung und Nutzung.

3.1 Wasserstoff

Die Wasserelektrolyse stellt das Kernstück des PtG-Prozesses dar, da dieses Verfahren als Ausgangspunkt für alle folgenden Prozessschritte unumgänglich ist. Die drei bekannten Technologien zur elektrolytischen Wasserspaltung sind die alkalische Elektrolyse (AEC: Alkaline Electrolysis Cell), die Protonenaustauschmembran Elektrolyse (PEM: Proton

Exchange Membrane Electrolysis) und die Hochtemperaturelektrolyse (SOEC: Solid Oxide Electrolysis Cell). Im technischen Maßstab wird AEC, im größeren Pilotmaßstab wird PEM angewendet. SOEC befindet sich noch im Bereich der Entwicklung. Die Einzelreaktionen unterscheiden sich je nach zugrunde liegender Technologie, die Summenreaktion lautet jedoch bei allen Elektrolysetechnologien wie folgt:

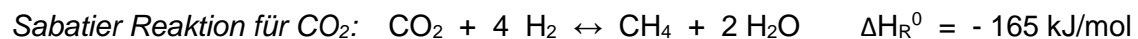


Die Anwendungsmöglichkeiten für H_2 sind breit gefächert, denn die Rückverstromung in Brennstoffzellen, die Nutzung zur Wärmeversorgung, die Verwendung als Reduktionsmittel, der Einsatz in der Mobilität sowie die anteilige Einspeisung ins Erdgasnetz (in Österreich bis 5 Vol-% [8]) bieten viele Optionen. Eine hohe Energiedichte ermöglicht auch eine Speicherung großer Energiemengen, wobei sich die physikalischen Eigenschaften von H_2 negativ auf eine kostengünstige Speicherung auswirken. Die Einspeisung ins bestehende Erdgasnetz ist zwar theoretisch bis zum festgelegten Grenzwert zulässig, in der praktischen Umsetzung sind aber weitere Hürden wie Dichtheit, Veränderung der Gas- und Brenneigenschaften, erhöhter Verdichtungsaufwand und Korrosion zu überwinden. Eigene Netze zur Wasserstoffversorgung sind nur regional vorhanden, ein Ausbau auf zwei parallele Versorgungsnetze für Erdgas und Wasserstoff erscheint unwahrscheinlich. Aus ökonomischer Sicht ist die H_2 -Produktion per Elektrolyseur im Vergleich zur herkömmlichen Herstellung durch Dampfreformierung nachteilig zu bewerten.

Die Wasserelektrolyse eignet sich gut zur Speicherung der volatil anfallenden Residuallast, da die Ansprechzeiten (niedriger Sekundenbereich) der Elektrolyseure sehr kurz sind. Eine schwankende Energieversorgung der Elektrolyse geht jedoch mit einer unsteten Produktion des Wasserstoffs einher, was sich negativ auf Nutzung, Speicherung oder Weiterverarbeitung auswirkt. Somit sind H_2 -Zwischenspeicher für eine kontinuierliche Versorgung der nachfolgenden Systeme unausweichlich. Nur wenn die nachgeschalteten Prozesse ähnlich flexibel wie die Elektrolyseure gestaltet sind, können die Speicherkapazitäten reduziert bzw. darauf verzichtet werden.

3.2 Methan

Die Erzeugung von CH_4 bzw. synthetischem Erdgas (SNG: Synthetic Natural Gas) erfolgt durch die katalytische Reaktion von H_2 mit einer Kohlenstoffquelle wie CO oder CO_2 . Die sog. Sabatier-Reaktionen werden von Metallen der 8. Nebengruppe katalysiert, wobei Ni-Verbindungen am häufigsten zum Einsatz kommen. [9]



Die Exothermie der Sabatier-Reaktionen stellt eine Herausforderung an die Prozessgestaltung und -führung dar, da sich hohe Reaktionstemperaturen zwar positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch negativ auf das thermodynamische Gleichgewicht auswirken. Dementsprechend muss auf Wärmeauskopplung und folglich auf Wärmenutzung großes Augenmerk gelegt werden. Eine Erhöhung des Betriebsdruckes wirkt sich ebenfalls positiv aus, da die Sabatier-Reaktion volumenmindernd abläuft. Folglich verschiebt sich das Gleichgewicht bei einer Druckerhöhung auf die volumenverkleinernde Seite. Nach heutigem Wissenstand werden drei verschiedene Reaktortypen zur Methanisierung von CO_2

eingesetzt, welche sich vor allem durch die Möglichkeiten des Wärmemanagements unterscheiden.

Am weitesten verbreitet ist die klassische Festbettmethanisierung, bei der der Katalysator als Stückgut in einer Festbettschüttung vorliegt. Festbettverfahren werden meist als mehrstufige, adiabate Reaktoren realisiert, da die axiale und radiale Wärmeabfuhr bei Festbettreaktoren begrenzt ist. Die Verschaltung der Reaktoren kann vielfältig gestaltet werden, selbiges gilt für Wärmeauskopplungen, Gasentnahme und –Einspeisung. [10,11]

Die zweite etablierte Technologie ist die Methanisierung in einem Wirbelschichtreaktor, in welchem das Katalysatormaterial fluidisiert wird. Charakteristisch für Wirbelschichtanlagen sind neben der intensiven Durchmischung und der homogenen Reaktionsbedingungen die hohen Wärmeübergangszahlen, welche durch geeignete Wärmeabfuhrreinrichtungen einen beinahe isothermen Betrieb ermöglichen. Nachteilig wirken sich die mechanischen Belastungen des Katalysators in Form von Verschleiß und Abrasion aus. [10,11]

Als drittes Verfahren ist die Dreiphasen-Methanisierung bekannt, bei welchem der Katalysator in einer flüssigen Phase suspendiert und durch den Gasstrom fluidisiert wird. Der große Vorteil der zusätzlichen Komponente liegt darin, dass die Flüssigphase abgezogen, gekühlt und anschließend wieder rückgeführt werden kann. Die Dreiphasen-Methanisierung befindet sich jedoch noch in der Entwicklungsphase und wird großtechnisch nicht eingesetzt. [11,12]

Die Vorteile von SNG gegenüber H_2 liegen vor allem in der bestehenden Infrastruktur, den bekannten Technologien zur Nutzung und den zahlreichen Abnehmern. Erdgasversorgungsnetze sind weitgehend ausgebaut, Erdgasspeicher sowie Gaskraftwerke ebenfalls vorhanden. Zusätzlich kann Erdgas auch von Endverbrauchern mit bekannten Technologien wie Gasthermen oder Erdgasautos genutzt werden. Der zusätzliche Konversionsschritt wirkt sich jedoch nachteilig auf den Wirkungsgrad des Gesamtprozesses aus, was die Gestehungskosten von SNG im Vergleich zu fossilem Erdgas auf ein deutlich höheres Preisniveau steigen lässt.

4 Research Studio Austria „EE-Methan aus CO_2 ”

In der Sonderausschreibung im Rahmen der Energieforschungsinitiative der FFG wurde 2013 ein Research Studio Austria mit dem Titel „EE-Methan aus CO_2 : Entwicklung eines katalytischen Prozesses zur Methanisierung von CO_2 aus industriellen Quellen“ bewilligt. Im Forschungsprojekt arbeiten die Forschungseinrichtungen Montanuniversität Leoben, TU Wien, Profactor GmbH sowie das Energieinstitut an der JKU Linz gemeinsam mit den Industriepartnern Christof Industries, Repotec, EVN und OMV an der Weiterentwicklung des PtG-Prozesses.

Eine Gemeinsamkeit aller kommerziellen Methanisierungsanlagen ist die Auslegung für einen Dauerbetrieb bei konstanter Last, ohne größere Schwankungen, Stand-by-Phasen oder Lastwechsel. Im Sinne einer Power to Gas – Anwendung, idealerweise zur Speicherung von volatil anfallender Überschussenergie aus erneuerbaren Quellen, sind jedoch rasche Ansprechzeiten erforderlich, um einen ökonomischen Betrieb zu ermöglichen. In Zeiten einer ausgewogenen elektrischen Energieversorgung sollen PtG – Anlagen kostengünstig auf Stand-by-Betrieb gehalten werden, um rasch wieder anfahren zu können.

Im Gegensatz zu den Elektrolyseuren können Methanisierungsverfahren diese Anforderungen nur bedingt erfüllen. Rasche Ansprechzeiten des Prozesses sind durch die Versorgung der Eduktgase bei Betriebsdruck und v.a. durch die hohe Exothermie der Reaktion limitiert. Kurzzeitige Lastwechsel können zu starken Temperaturschwankungen im Reaktor, im schlimmsten Fall zur Versinterung des Katalysators durch Temperaturspitzen oder zur Beschädigung des Apparates führen. Längere Betriebsstillstände bewirken einen Temperaturabfall im Katalysatorbett, ggf. unter die Mindesttemperatur von ca. 250°C. Ein sicheres Anfahren der Reaktion ist dann nicht mehr gewährleistet, da sich bei Einsatz von Nickelkatalysatoren bei einer Temperatur unter 210°C hochgiftige Nickelcarbonyl-Verbindungen bilden können. Des Weiteren sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit zu weit ab um eine hohe Produktqualität zu garantieren. Zur Vermeidung von Temperaturspitzen bei Wiederaufstart der Reaktion ist eine erhöhte Starttemperatur ebenfalls förderlich. Somit ist eine kostenintensive Begleitbeheizung der Reaktoren bzw. der Katalysatorschichten für einen Stand-by-Betrieb unumgänglich.

Eine charakteristische Größe der Methanisierung ist die Raumgeschwindigkeit GHSV (Gas Hourly Space Velocity), welche sich aus dem Verhältnis des Gasvolumenstromes bei Normbedingungen zu Katalysatorvolumen ergibt (siehe nachstehende Gleichung).

$$\text{Raumgeschwindigkeit GHSV:} \quad GHSV\left[\frac{1}{h}\right] = \frac{\dot{V}_{Gas}\left[\frac{Nm^3}{h}\right]}{V_{Katalysator}[m^3]}$$

Sie gibt an in welchem Ausmaß der Katalysator belastet wird. Hohe Raumgeschwindigkeiten bedeuten hohe Volumenströme der Eduktgase, gemessen am Katalysatorvolumen. Bei niedrigen GHSV sind die Verweilzeiten der Reaktionsgase länger, die Belastung des Katalysators geringer und somit die Reaktionsumsätze höher. Reaktoren und Katalysatoren sind für einen bestimmten Einsatzbereich ausgelegt, die Raumgeschwindigkeit sollte nur innerhalb dieser Grenzen variiert werden. Naturgemäß führen Überlastungen zu schlechteren Umsätzen, zu niedrige Lasten können jedoch zu einem Hitzestau im Katalysator führen und ihn dauerhaft schädigen.

Die Entwicklung eines katalytischen Prozesses zur chemischen Methanisierung von CO₂, welcher speziell auf die Anforderungen einer PtG-Technologie angepasst ist, ist das Ziel des Research Studios „EE-Methan aus CO₂“. Zentrale Elemente dabei sind der eingesetzte Katalysator sowie das Reaktor- bzw. Verfahrensdesign.

4.1 Verfahrensentwicklung Methanisierung

Die erste Herausforderung ist das Stand-by-Verhalten der Methanisierung, welches eine Begleitheizung der jeweiligen Reaktoren erfordert. Ein Ansatz zur besseren Temperierung der Reaktionszonen ist die Realisierung in einem einzelnen, großen Reaktor. So soll in einer Umsetzung im kommerziellen Maßstab anstelle der üblichen Variante mit mehreren Reaktoren, ein Hordenreaktor zum Einsatz kommen. In einem Hordenreaktor befinden sich mehrere Reaktionskammern übereinander angeordnet. Die Durchströmung erfolgt meist in Serie, durch Bypass- sowie Versorgungsleitungen sind aber auch andere Verschaltungen realisierbar, als auch die gezielte Gasentnahme bzw. Gasrückführung. Wärmetauscher innerhalb der Horde zur Wärmeauskopplung sorgen für ein kontrolliertes Wärmemanagement. Die genannten Möglichkeiten der Strömungsführung und der

Temperaturkontrolle kommen bei den herkömmlichen, mehrstufigen Festbettverfahren auch zum Einsatz, sind jedoch von einander räumlich getrennt. Ein Hordenreaktor integriert die einzelnen Reaktionsstufen sowie die Wärmeauskopplungen in nur einen Behälter. Dieser komplexe Aufbau hat im Stand-by den entscheidenden Vorteil, dass nur ein großer Behälter temperiert werden muss. Ein schematischer Aufbau eines Hordenreaktors ist in Abbildung 2 dargestellt.

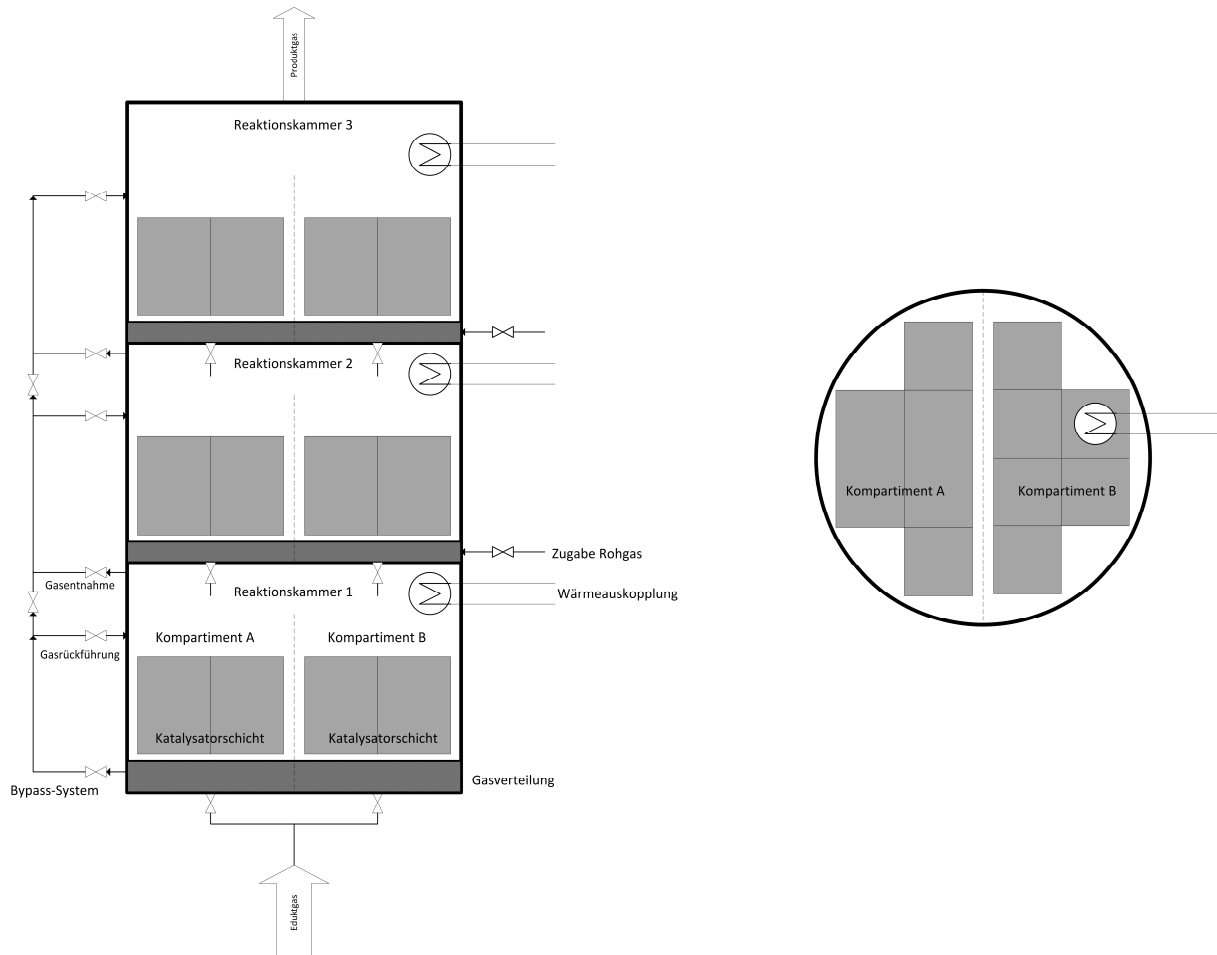


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Hordenreaktors. Links: Aufriss; Rechts: Grundriss

Die Verbesserung der Lastflexibilität ist das zweite große Thema der Verfahrensentwicklung. Auch hier kann das vorgeschlagene Reaktorkonzept entscheidende Vorteile bieten. Die Katalysatorschichten sind zusätzlich in mehrere Kompartimente (vgl. Abbildung 2) unterteilt, welche einzeln angeströmt werden können. Bei Volllast werden alle Kompartimente gleichmäßig angeströmt und dadurch die Katalysatoren innerhalb des Betriebsfensters belastet. Bei geringerer Auslastung ist eine gezielte Abschaltung einzelner Kompartimente angedacht, wodurch nur mehr die verbleibenden Katalysatorschichten durchströmt werden. Somit kann einer Unterschreitung der Betriebsgrenzen entgegengewirkt werden.

Die so erzielte Lastflexibilität soll anhand des folgenden Beispiels erläutert werden. Bei einer Unterteilung der Reaktionskammern in vier Kompartimente und einer Auslegung der Raumgeschwindigkeit auf 4000 /h ergeben sich die in Tabelle 1 dargestellten Abstufungen.

Tabelle 1: Beispielhafte Darstellung der Lastfälle (4 Kompartimente, GHSV = 4000 /h)

Betriebspunkt	# Kompartimente	Katalysatorbelastung	GHSV
100 %	4	100 %	4000 /h
75 %	3	100 %	4000 /h
50 %	2	100 %	4000 /h
25 %	1	100 %	4000 /h

Durch die Verwendung von vier Kompartimenten lassen sich geringe Lasten von bis zu 25 % realisieren, wobei der verwendete Katalysator stetig bei der gewünschten Auslastung von 100% betrieben wird.

Eine zusätzliche Erweiterung des Betriebsfensters kann durch die Variierung der Katalysatorbelastung erzielt werden, denn der Katalysator selbst lässt auch eine gewisse Abweichung der Raumgeschwindigkeit zu, beispielsweise zwischen 2000 /h und 6000 /h. Analog zum obigen Beispiel wären somit Lasten zwischen 150% und 12,5% realisierbar. Eine Aufstellung ist in Tabelle 2 zu sehen.

Tabelle 2: Beispielhafte Darstellung der Lastfälle (4 Kompartimente, GHSV = 2000 /h bis 6000 /h)

Betriebspunkt	# Kompartimente	Katalysatorbelastung	GHSV
150 %	4	150 %	6000 /h
125 %	4	125 %	5000 /h
100 %	4	100 %	4000 /h
75 %	4	75 %	3000 /h
50 %	4	50 %	2000 /h
50 %	3	75 %	3000 /h
50 %	2	100 %	4000 /h
25 %	1	100 %	4000 /h
12,5 %	1	50 %	2000 /h

Durch diese Reaktionsanordnung kann der Prozess sehr variabel gestaltet und dabei die Betriebsgrenzen der Katalysatoren eingehalten werden

Die Zu- und Abschaltung der einzelnen Kompartimente erfolgt über ein Ventilsystem, welches auch zyklisch betrieben werden kann, wodurch eine gleichmäßige Nutzung der Katalysatoren erreicht wird. Zusätzlich können die Kompartimente durch die periodische Schaltung gezielt auf Temperatur gehalten werden, da die freiwerdende Reaktionswärme das jeweilige Kompartiment aufheizt.

Basierend auf diesen Überlegungen musste das verwendete Katalysatorsystem überarbeitet werden. Anstelle der kommerziell eingesetzten pellet- oder kugelförmigen Katalysatoren

kommen eigens entwickelte Wabenkatalysatoren zum Einsatz. Als Grundkörper dient eine keramische Wabe aus Cordierit $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$, die aufgrund der Materialeigenschaften, wie geringe Wärmedehnung, als besonders temperaturwechselbeständig gilt. Durch Aufbringung von Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$ sowie des Bindemittels Mowital B30H entsteht nach entsprechender Temperaturbehandlung eine keramische Beschichtung aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, welche als Träger des katalytisch aktiven Materials (Nickel) dient. Die beschichteten Waben werden anschließend mit einer Nickelnitratlösung infiltriert und getrocknet. Ein Katalysator mit den Abmessungen $L \times B \times H = 50 \times 50 \times 100 \text{ mm}$ sowie einer Kanaldichte von 100 cpsi (Channels per Square Inch) ist in nachfolgender Abbildung 3 dargestellt. [13]

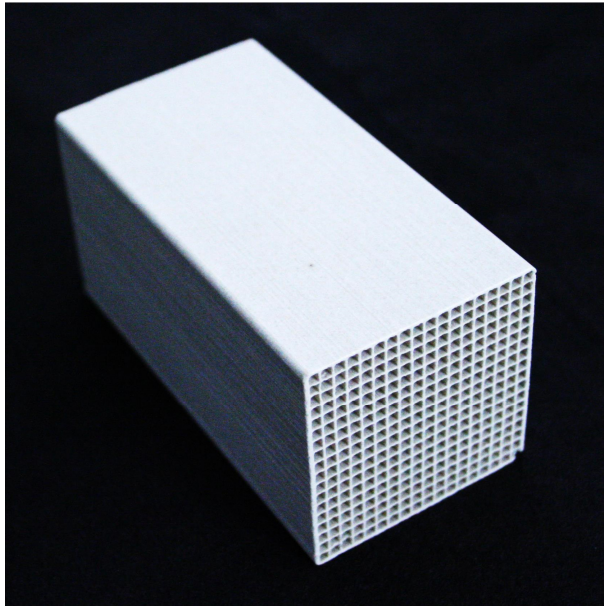


Abbildung 3: Keramische Wabe, $L \times B \times H$ 50x50x100 mm, 100 cpsi

Die monolithischen Keramikkörper verfügen über eine hohe keramische Masse, welche als Wärmespeicher in den Reaktionskammern fungiert und das Stand-by-Verhalten positiv beeinflussen soll. Des Weiteren verspricht die definierte Geometrie der Wabenkatalysatoren eine gleichmäßige Durchströmung, womit Hot-Spots vermieden werden können, sowie eine erleichterte Skalierbarkeit der Anlagen.

Das Gesamtkonzept sieht somit den Einsatz von keramischen Wabenkatalysatoren in einem Hordenreaktor vor, welcher zusätzlich in Kompartimente unterteilt ist, um den Anforderungen einer PtG-Anwendung gerecht zu werden. Zur Untersuchung dieses Katalysatorsystems wurde an der Montanuniversität Leoben eine Laboranlage konzipiert und errichtet.

Ein derart komplexer Aufbau kann im Labormaßstab nur erschwert und mit sehr hohen Kosten verbunden realisiert werden. Daher beschränkt sich die Laboranlage auf drei in Serie geschaltete Reaktoren, in welche jeweils eine Katalysatorwabe eingebracht werden kann. Das nachfolgend beschriebene vereinfachte Verfahrensschema ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Eduktgase aus Gasflaschen werden über Massendurchflussregler gezielt dosiert und anschließend in einer Mischstrecke homogenisiert. Die Versorgung mit CH_4 dient zur Beeinflussung der Gaszusammensetzung (Verhältnis Edukt/Produkt) und als Stützgas der Gasfackel. N_2 wird für verschiedene sicherheitsrelevante Anwendungen benötigt und dient als Spülgas. Anschließend wird das Gasgemisch in einer beheizten Zone vorgewärmt um mit Reaktionstemperatur in den Reaktor einzuströmen. In den Reaktoren wird über

Begleitheizungen eine Mindesttemperatur von 250 °C eingestellt, was primär der Vermeidung der Nickelcarbonyl-Bildung dient. Zusätzlich werden die Reaktoren zwischen den Versuchen temperiert, um den Katalysator in aktiviertem Zustand zu halten und lange Anfahrzeiten zu vermeiden. Da Gase mit hohem Wasseranteil im Labormaßstab nicht ausreichend genau gekühlt werden können, durchläuft das aus den Reaktoren ausströmende Gas zuerst eine Kühlwendel, um an Umgebungstemperatur abgekühlt zu werden. In einer nachfolgenden beheizten Zone wird das Gas wieder auf einen definierten Wert aufgeheizt und durchläuft anschließend den zweiten Reaktor. Die dritte Reaktorstufe ist analog zum beschriebenen Aufbau ausgeführt. Zur Kondensatausschleusung sind nach dem dritten Reaktor eine Wasserkühlung und ein Kondensatabscheider installiert. Aus Sicherheitsgründen wird das getrocknete Gas am Ende des Prozesses in einer Fackel verbrannt und die Verbrennungsabgase abgesaugt. Vor- und nach jedem Reaktor können Gasproben entnommen werden, welche online auf ihren Gehalt an CO₂, CO, CH₄ (Infrarot-Photometer, ABB EL3000 Uras26) und H₂ (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, ABB EL3000 Caldos27) analysiert werden.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 4 auf die Darstellung von Bypass-Leitungen, Regelkreisen, Probenahmestellen sowie weitere Prozessarmaturen und Instrumente verzichtet.

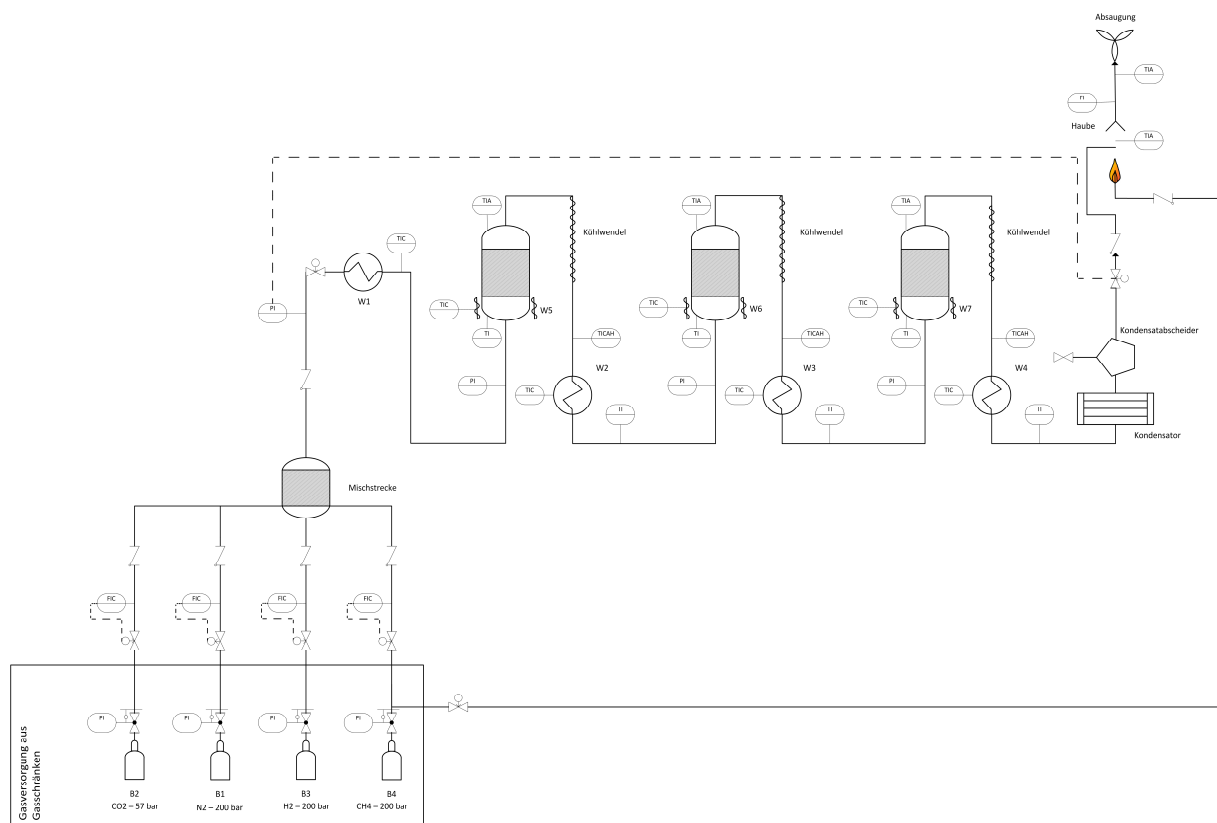


Abbildung 4: Vereinfachtes Verfahrensfließbild

In der Laboranlage (siehe Abbildung 5) können Durchflüsse von bis zu 50 NL/min bei maximal 20 bar abs realisiert werden. Temperatur- und Drucksensoren, sowie Rückschlagklappen, Überströmventile und weitere Sicherheitseinrichtungen gewährleisten

einen sicheren Betrieb der Anlage. Eine zusätzliche Absaugung des Gehäuses verhindert die Bildung von zündfähigen Gemischen, was durch einen UEG-Sensor dauerhaft überwacht wird.



Abbildung 5: Laboranlage zur Methanisierung von CO₂

4.2 Verfahrensentwicklung Gasaufbereitung

Das gesamte Verfahrenskonzept des Research Studios sieht vor, ein Gasgemisch zu erzeugen, welches nach dem Regelwerk der ÖVGW ins Erdgasnetz eingespeist werden kann. [8]

Mit einer dreistufigen Methanisierungsanlage können diese Grenzwerte jedoch nicht eingehalten werden, was die Konzipierung einer Gasaufbereitungsanlage notwendig macht. Neben der Trocknung des Gases sind die verbleibenden Eduktgase H₂ und CO₂ sowie das Zwischenprodukt CO aus dem Gasgemisch abzutrennen. Dazu wurde von der TU Wien ein Trennverfahren, basierend auf Polymermembranen, entwickelt und eine eigene Laboranlage errichtet. Die Membranen eignen sich sehr gut zur Aufbereitung des SNG, da die Hauptkomponenten CH₄, CO₂ und H₂ kostengünstig und effektiv separiert werden können. Das Zwischenprodukt CO muss durch geeignete Betriebsbedingungen innerhalb der Methanisierung möglichst vollständig umgesetzt werden, da es von den Membranen nicht abgeschieden werden kann. [14]

Im Zuge des Forschungsprojektes wurde eine Verschaltung der Laboranlagen zur Methanisierung und zur Gasaufbereitung realisiert, um den Anlagenverbund auf seine Funktionsfähigkeit hin zu untersuchen und zu verifizieren.

4.3 Versuchsreihen und Ergebnisse

4.3.1 Versuchsreihe „Wabenkatalysator 1“

In einer ersten Versuchsreihe wurde primär die Funktion der Wabenkatalysatoren bei verschiedenen Betriebsdrücken und Raumgeschwindigkeiten untersucht. Eine Aufstellung der Versuche ist in Tabelle 3 dargestellt. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten wurden Vergleichsmessungen mit einem kommerziell erhältlichen Festbettkatalysator durchgeführt. Bei diesen Versuchen kam jeweils nur ein Reaktor zum Einsatz, da bei einstufigem Betrieb die Randbedingungen leichter konstant gehalten werden können und somit die Vergleichbarkeit der Versuche ermöglicht.

Die Raumgeschwindigkeit wurde zwischen 2000/h und 6000/h variiert, da diese Versuchsbedingungen innerhalb des Betriebsfensters liegen und den angestrebten Betriebsbereich abdecken. Bei moderaten Raumgeschwindigkeiten und vollständig geöffnetem Druckhalteventil stellen sich Betriebsdrücke zwischen 1 und 2 bar ein. Versuche mit $GHSV \geq 5000/h$ konnten aufgrund der zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten nur bei erhöhtem Druck von mind. 5 bar durchgeführt werden. Die Temperatur der Reaktorbegleitheizung wurde bei allen Versuchen konstant gehalten, ebenso das stöchiometrische $H_2:CO_2$ -Verhältnis mit 4:1, welches per Massendurchflussregler (MFC) eingestellt wird.

Tabelle 3: Parameter der Versuchsreihe "Wabenkatalysator 1"

Versuch Nr	GHSV [h ⁻¹]	p [bar]	T _{Reaktorheizung} [°C]
1	2000	1-2	400
2	3000	1-2	400
3	4000	1-2	400
4	5000	5	400
5	6000	5	400
6	4000	5	400
7	4000	7,5	400
8	4000	10	400

Die Auswertung der Versuchsdaten zeigte das zu erwartende Verhalten der Methanisierung. Sowohl die erzielte Methankonzentration als auch der CO_2 -Umsatz konnten durch erhöhte Betriebsdrücke gesteigert werden. Dass niedrige Raumgeschwindigkeiten, aufgrund der längeren Verweilzeiten, ebenfalls zu höheren Methankonzentrationen im Produktgas führen, wurde durch die Versuche belegt. In der nachfolgenden Abbildung 6 und Abbildung 7 sind die erzielten Ergebnisse abhängig von Betriebsdruck bzw. Raumgeschwindigkeit dargestellt..

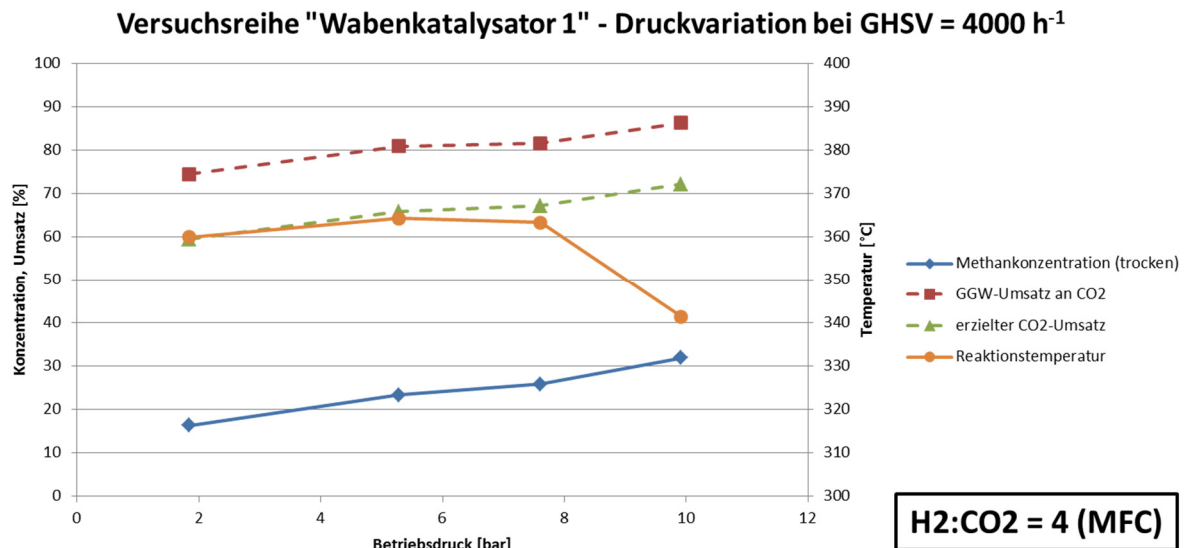


Abbildung 6: Einfluss des Betriebsdruckes bei konstantem H₂:CO₂-Verhältnis

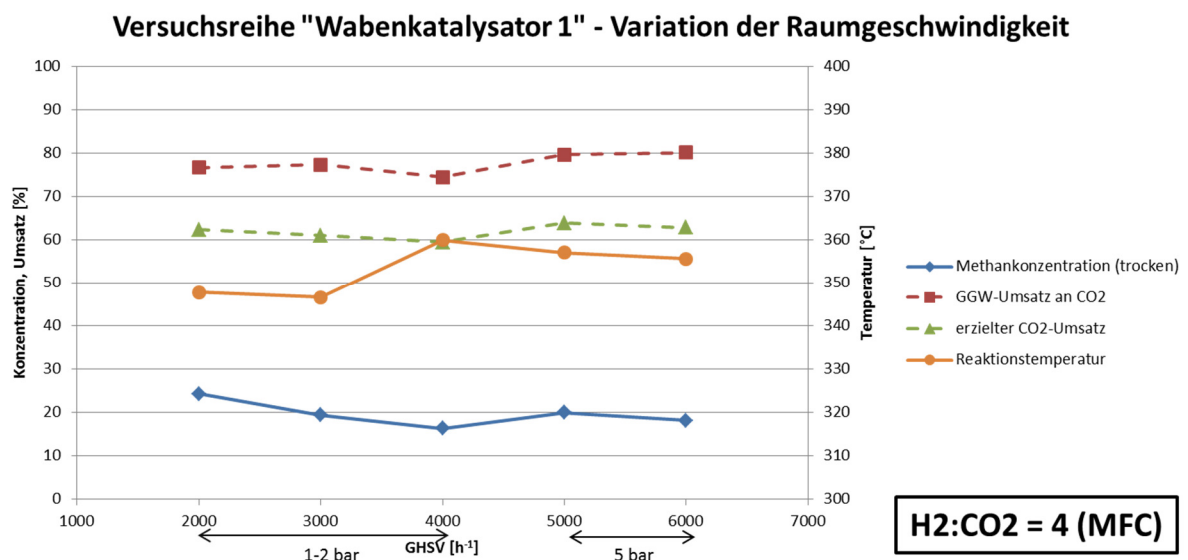


Abbildung 7: Einfluss der Raumgeschwindigkeit bei konstantem H₂:CO₂-Verhältnis

Die erste Versuchsreihe „Wabenkatalysator 1“ hat die Funktion der entwickelten Wabenkatalysatoren bewiesen, was durch die Übereinstimmung der Ergebnisse mit dem erwarteten Verhalten untermauert wird.

4.3.2 Vergleich des Wabenkatalysators mit kommerziellen Schüttkatalysatoren

Um die Performance des Wabenkatalysatorsystems einordnen zu können, wurden Vergleichsversuche mit kommerziellem Katalysator durchgeführt. Beim Vergleichskatalysator handelt es sich um ein kugelförmiges Produkt, welches für Anwendungen in Festbettschüttungen gedacht ist. Die Durchmesser der Katalysatorkugeln bewegen sich zwischen 3 und 6 mm.

Die Raumgeschwindigkeit GHSV ist für eine vergleichende Bewertung ein wichtiger Parameter. Daher wurde beim Versuchsaufbau darauf geachtet, möglichst gleiche Bedingungen zu garantieren, indem dasselbe Katalysatorvolumen wie beim Wabenkatalysator vorgelegt wurde. Somit konnten neben der Raumgeschwindigkeit auch der tatsächliche Volumenstrom gleich gehalten werden. Die Einstellungen der Begleitheizungen sowie des Betriebsdruckes wurden ebenfalls an die erste Versuchsreihe angepasst, lediglich die gemessene Reaktionstemperatur am Katalysator unterscheidet sich, bedingt durch die Position der Temperaturmessung, deutlich. Beim Wabenkatalysator wird die Temperatur knapp unterhalb gemessen, da eine Messung innerhalb des Keramikkörpers nicht möglich ist.

Im Vergleich mit kommerziell erhältlichen Katalysatoren schneidet der Wabenkatalysator zwar schlechter ab, jedoch liegt das Hauptaugenmerk des Katalysatorkonzeptes nicht auf maximalem Umsatz. Aus prozesstechnischer Sicht wird der Betrieb durch geringere Umsätze erleichtert, da die Wärmefreisetzung und somit die thermische Belastung für Katalysatoren und Material entsprechend niedriger ausfällt. Die Gegenüberstellung der beiden Katalysatoren ist in Abbildung 8 dargestellt.

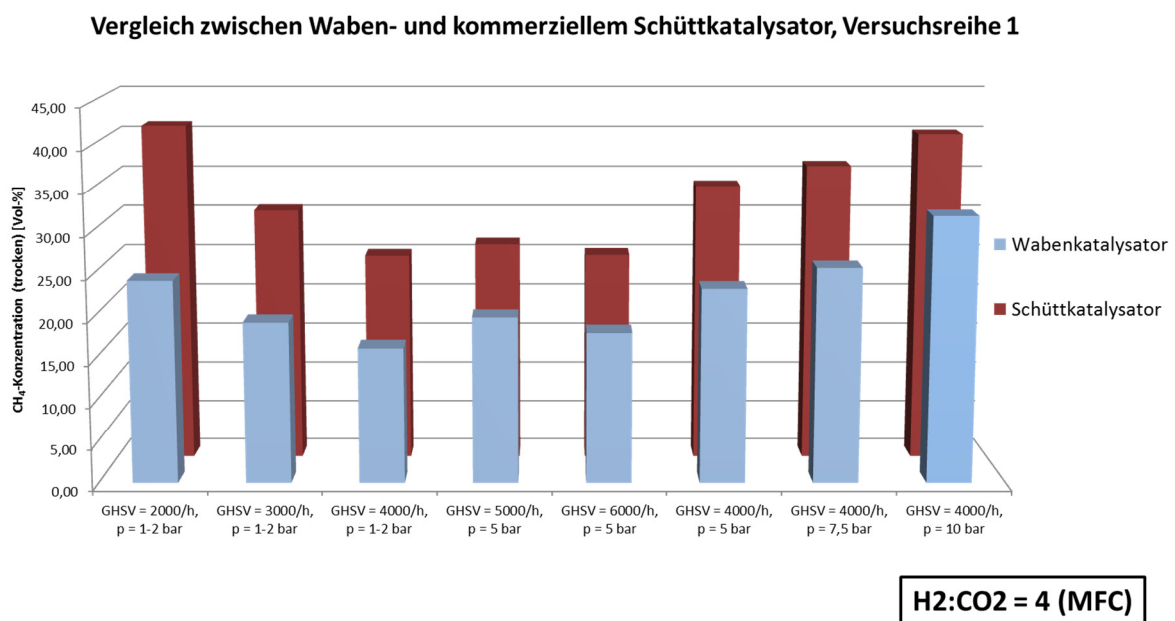


Abbildung 8: Vergleich der erzielten CH₄-Konzentration unter Einsatz verschiedener Katalysatorsysteme

Nach eingehender Analyse der Versuchsergebnisse wurden Verbesserungsmöglichkeiten im Bereich der Katalysatoraktivierung identifiziert. Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgt nach deren Einbau in die Reaktoren und ist ein essentieller Bestandteil einer ordnungsgemäßen Funktion. Die Aktivierung erfolgt mit einer Mischung aus H₂ und Inertgas (N₂), wobei N₂ anfänglich in großem Überschuss vorliegt. In definierten Intervallen werden die H₂-Anteile erhöht, die Anteile an N₂ gleichzeitig erniedrigt, um schlussendlich mit reinem H₂ zu arbeiten. Diese mehrstündige Prozedur reduziert die Nickelverbindungen an der Katalysatoroberfläche zu den katalytisch aktiven Zentren.

4.3.3 Versuchsreihe „Wabenkatalysator 2“

In einer zweiten, verkürzten Versuchsreihe „Wabenkatalysator 2“ wurde die verbesserte Aktivierungsprozedur angewandt und mehrere Versuche durchgeführt. Die Geometrie der Waben blieb mit $L \times B \times H = 50 \times 50 \times 100$ mm und 100 cpsi unverändert. Einen Vergleich der beiden Versuchsreihen ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Optimierungen schlugen sich unmittelbar in deutlich gesteigerten Methankonzentrationen nieder, der Abstand zum kommerziellen Katalysatorsystem wurde erheblich reduziert. Somit konnte die Funktion der Wabenkatalysatoren eindeutig nachgewiesen und deren Performance durch Optimierung des Aktivierungsvorganges gesteigert werden.

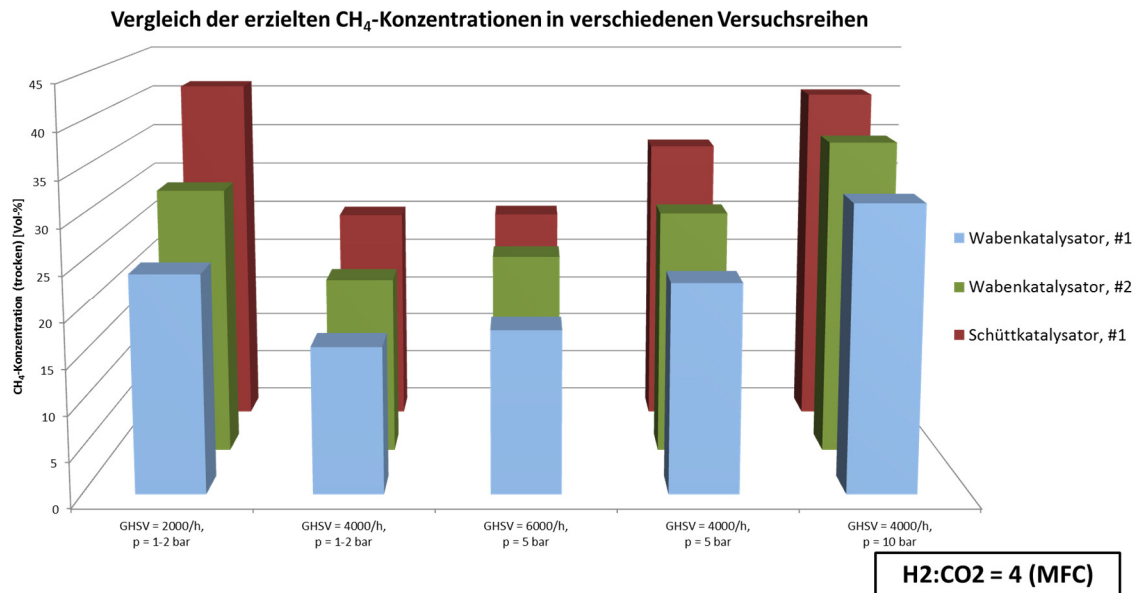


Abbildung 9: Gegenüberstellung der erzielten CH_4 -Konzentrationen verschiedener Katalysatorsysteme; #1 = Versuchsreihe 1, #2 = Versuchsreihe 2

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die in Kapitel 4.3 erläuterten Ergebnisse weisen die Funktion des neu entwickelten Katalysatorsystems nach.

Das Herstellungsverfahren der Wabenkatalysatoren war ebenfalls eine Eigenentwicklung innerhalb des Forschungsprojektes und musste anhand von Versuchen verifiziert werden, welche an der Laboranlage am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe „Wabenkatalysator 1“ waren bereits sehr vielversprechend, da sowohl Funktion als auch das charakteristische Verhalten, in Bezug auf Druck, Temperatur und Raumgeschwindigkeit, nachgewiesen werden konnte.

Vergleichsversuche mit kommerziell erhältlichem Schüttkatalysator zeigen Unterschiede in den erzielten Methankonzentrationen, was in dieser Phase des Entwicklungsstadiums durchaus zu erwarten war.

Der Unterschied zwischen monolithischen Waben und kugelförmigen Katalysatoren konnte durch Verbesserung des Aktivierungsprozesses signifikant verringert werden (Versuchsreihe „Wabenkatalysator 2“).

Insgesamt zeigt sich bei den Versuchen eine starke Abhängigkeit des CO₂-Umsatzes respektive des erreichten CH₄-Gehaltes von den Parametern GHSV und Druck. Eine Steigerung des Druckes, als auch eine niedrige Raumgeschwindigkeit wirken sich sehr positiv auf die Leistung des Prozesses aus.

Aufbauend auf den gewonnen Ergebnissen wurden 2015 weitere Versuchsreihen mit veränderten Katalysatorsystemen durchgeführt, die sich derzeit noch in der Auswertung befinden. Des Weiteren wurde durch Verschaltung der Laboranlagen „Methanisierung“ (MU Leoben) und „Gasaufbereitung“ (TU Wien) das Gesamtkonzept eingehend untersucht und verifiziert.

Bis zum Abschluss des Projektes sind noch weitere Versuche zum Einfluss der Katalysatorlänge sowie des Verhaltens eines mehrstufigen Prozesses vorgesehen. Es wird derzeit an einem Basic Engineering für eine vergrößerte Demoanlage gearbeitet, die im Auftrag mehrerer Industriepartner ab 2017 errichtet werden soll.

6 References

- [1] Handelsblatt. Systemrelevanz entscheidet - Energiekonzerne wollen alte Kraftwerke abschalten. [October 29, 2013]; Available from:
<http://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/systemrelevanz-entscheidet-energiekonzerne-wollen-alte-kraftwerke-abschalten-seite-all/8915382-all.html>.
- [2] Sterner M, Specht M. Erneuerbares Methan. Solarzeitalter 2010(1):51–8.
- [3] Gawlik W. Speicher für die Energiewende. Graz; 2013.
- [4] Ausfelder F, Beilmann C, Bertau M, Bräuninger S, Heinzl A, Hoer R et al. Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung: Energy Storage Technologies as Options to a Secure Energy Supply. Chemie Ingenieur Technik 2015;87(1-2):17–89.
- [5] Götz M, Buchholz D, Bajohr S. Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz. energie - wasser-praxis 2011(05):72–6.
- [6] Biegger P, Ellersdorfer M, Lehner M. Von CCS zu CCU - Verfahrenswege zur CO₂-Nutzung. In: Institut für Verfahrenstechnik, Johannes Kepler Universität Linz, editor. Book of Abstracts zum 8.Minisymposium der Verfahrenstechnik, 1st ed. Linz: Institut für Verfahrenstechnik, JKU Linz; 2012, p. 86–91.
- [7] Lehner M, Ellersdorfer M, Treimer R, Moser P, Theodoridou V, Biedermann H. Carbon Capture and Utilization (CCU) - Verfahrenswege und deren Bewertung. BHM 2012;157(2):63–9.
- [8] Österreichische Vereinigung für das Gas-und Wasserfach. Erdgas in Österreich - Gasbeschaffenheit(G 31). Wien; 2001.
- [9] Kaltenmaier K. Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO₂-reichen Gasen bei höheren Drücken. Karlsruhe; 1988.

- [10] Rönsch S, Ortwein A. Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen. Chemie Ingenieur Technik 2011;83(8):1200–8.
- [11] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Serge M. A. Biollaz. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. Fuel 2010;89(8):1763–83.
- [12] Bajohr S, Götz M, Graf F, Kolb T. Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette. gwf-Gas-Erdgas 2012;153(5):328–35.
- [13] Fuchsbauer A, Dittert B, Leichtfried H, Außerhuber H. Beschichtungsverfahren zur Herstellung der Wabenkatalysatoren. interner Bericht; 2014.
- [14] Kirchbacher F, Miltner M, Harasek M. Aufbau und Funktion der Gasaufbereitungsanlage. interner Bericht; 2015.