

## SmartCat - Ein Wirkungsgradrekord

Bestehende Systeme zur Umwandlung von CO<sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) und H<sub>2</sub> (Wasserstoff) in CH<sub>4</sub> (Methan, Erdgas) benötigen hohe Temperaturen und Drücke. Dank eines neu entwickelten Katalysators, dem «SmartCat», kann die Reaktion bei atmosphärischem Druck stattfinden und erst noch einen vollständigen Umsatz erzielen. Entwickelt wurde diese Innovation u.a. von Prof. Andre Heel, neuer Professor und Leiter der Gruppe «Advanced Materials & Processes» am UMTEC. Anwendung finden könnte der neue Sorptionskatalysator bei der Umwandlung von erneuerbarem H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (beispielsweise aus Zementwerken) zu CH<sub>4</sub>, das im Gasnetz fossiles Erdgas ersetzen kann.

### Erneuerbare Energieträger und Power-to-X

Im Rahmen einer nachhaltigen Energieversorgung in der Schweiz spielen zunehmend regenerativ gewonnene und CO<sub>2</sub>-neutrale Energieträger eine wichtige Rolle. Da erneuerbare Energieträger aus Sonnen-, Wasser- und Windkraft stark fluktuieren, ist es sinnvoll und effektiv diese Energieträger - zumindest partiell - mittels eines sogenannten Power-to-Gas Prozesses (PtG) in einen speicherbaren Energieträger wie Wasserstoff (H<sub>2</sub>) überzuführen.

Da die Einspeisung von erneuerbaren Energieträgern in Form von H<sub>2</sub> technischen Grenzen und rechtlichen Sicherheitsvorschriften unterliegt - in der Schweiz die *Richtlinie zur Einspeisung von erneuerbaren Gasen (G13)* mit < 2 vol% H<sub>2</sub> - wird die Umwandlung von H<sub>2</sub> in synthetisches Erdgas (Methan, CH<sub>4</sub>) mittels einer CO<sub>2</sub>-Methanisierung erprobt. Nicht weil die Erdgasnetze dies materialtechnisch nicht vertragen, sondern weil die eingesetzten Gasverbraucher (Erdgasfahrzeuge, Kraftwerke oder Gasbrenner) nicht mit einem beliebigen H<sub>2</sub>-Gehalt betrieben werden können. H<sub>2</sub>-intensive Gase weisen zum Beispiel abweichende Zündtemperaturen und Flammgeschwindigkeiten auf oder reagieren mit Dichtungsmaterialien im Fahrzeugbau. Um Wasserstoff direkt zu nutzen, wären umfangreiche und teure Infrastrukturänderung im Energie- und Mobilitätssektor notwendig. Die Einbindung von erneuerbarem Wasserstoff durch dessen Umwandlung mit CO<sub>2</sub> zu Methan hat den grossen Vorteil, dass die bereits bestehende auf CH<sub>4</sub> angepasste Endverbraucher-Infrastruktur verwendet werden kann.

### Katalytische CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Die der CO<sub>2</sub>-Methanisierung zugrundeliegende Chemie ist seit 1902 bekannt und wurde 1912 mit einem Nobelpreis für Paul Sabatier geehrt [1]. Bei dieser Reaktion wird unter Einsatz eines Katalysators, heute meist Nickel, CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O (Wasser) umgesetzt:



Die katalytische Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> läuft typischerweise bei Temperaturen zwischen 300 - 550 °C und bei einem Druck von 10 - 100 bar ab. Als Katalysator können u.a. Elemente wie Nickel (Ni), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh) und Kobalt (Co) eingesetzt werden. Derzeit wird vor allem Ni verwendet, da es neben der hohen Aktivität und Selektivität zu Methan auch ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis bietet.

Die Speicherung und Verteilung von regenerativen Energien in Form von CH<sub>4</sub> im Gasnetz wurde erstmals 1996 durch Hitachi Zosen in Zusammenarbeit mit der Tohoku University in Japan publiziert [2]. 2009 wurde das PtG-Konzept vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES) und der Firma Etogas in Deutschland demonstriert [3]. Heute ist das Unternehmen in Besitz von Hitachi Zosen Inova (Schweiz/Japan).

## Smart Materials: Innovation made by UMTEC

An der HSR erforscht und entwickelt das UMTEC, im Zuge der neuen Gruppe «Advanced Materials & Processes» von Prof. Dr. Andre Heel, neue Materialien, Katalysatoren und Verfahren für die Umwelt- & Energieverfahrenstechnik. So lassen sich mit verschiedenen Katalysatoren nicht nur Methan, sondern auch Methanol, Ameisensäure, Flugbenzin oder Kerosin und andere chemische Vorläufer für Treibstoffe und Chemikalien erzeugen. Gerade die letztgenannten Substanzen weisen eine wesentlich attraktivere Wertschöpfungskette und Rentabilität auf, weil diese auf dem Rohstoffmarkt teurer sind als Methan. Mit der zunehmenden Einbindung von neuen Produkten stellen sich aber auch weitere Fragen, denen sich das UMTEC widmet: Woher stammt das CO<sub>2</sub> für diesen Prozess und wie lässt es sich wirtschaftlich und vor allem deutlich effizienter nutzen?

Genau hier setzen die Entwicklungsarbeiten zu innovativen Materialien, Katalysatoren und Verfahrenskonzepten in Form einer sogenannten «Sorptionskatalyse» an. Unter Einsatz des «SmartCat» Katalysators wird das bei der Umsetzungsreaktion zu CH<sub>4</sub> entstehende H<sub>2</sub>O mittels eines sorptionsfähigen Trägermaterials (Zeolith) von den Reaktionszentren des Nickels entfernt und in dessen Porensystem temporär eingelagert (Abbildung 1, links).

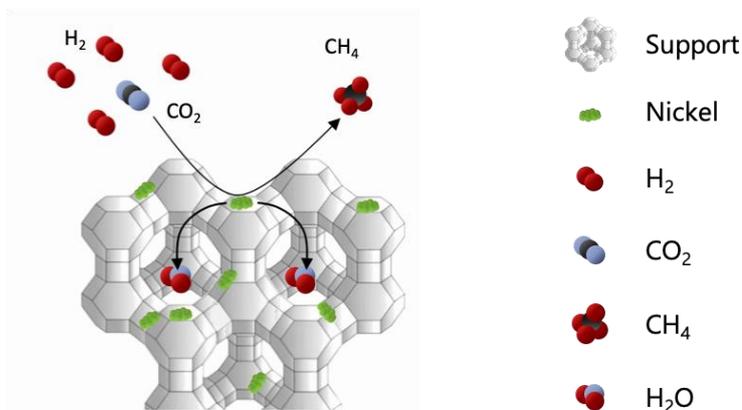


Abbildung 1: Prinzip des Sorptionskatalysators zur Synthese von reinem CH<sub>4</sub> aus CO<sub>2</sub>-Quellen.

Durch diese Wasseradsorption verschiebt sich - gemäss dem Prinzip von Le Chatelier - das Gleichgewicht der Reaktion hin zur Produktseite und damit zum Methan. In diesem Sorptionsmodus wird als direkte Konsequenz CO<sub>2</sub> hocheffizient und vollständig zu CH<sub>4</sub> umgesetzt (Abbildung 2, Bereich t = 5 bis 70 min). Ein kleiner Effekt aber mit grosser Wirkung, denn «SmartCat» erreicht damit 100% Umsatz bereits bei atmosphärischem Druck und 300°C, während konventionelle Katalysatoren dies noch nicht einmal bei 20 bar erreichen können.

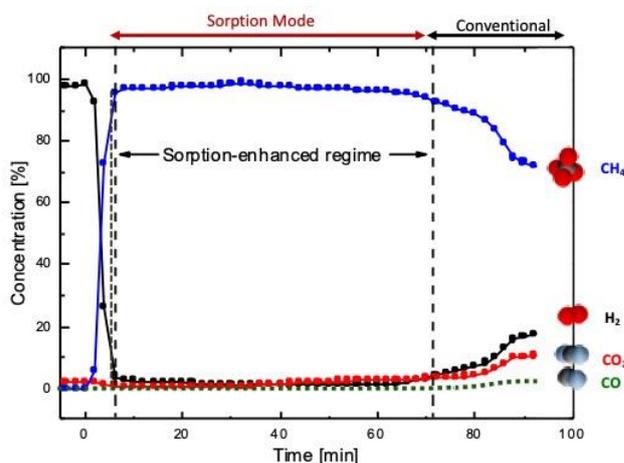


Abbildung 2: Produktgasqualität bei der sorptionsbasierten Methanisierung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> bei 300 °C. Die Gaszusammensetzung ist direkt nach dem Methanisierungsreaktor und ohne Gasaufbereitung gemessen.

Der Grund hierfür liegt in der unmittelbaren Adsorption der Wassermoleküle, wodurch die Reaktionszentren am Nickel freigehalten werden. Die mehrstufige Umwandlung des  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_4$  wird nicht mehr durch lokal adsorbierte Wassermoleküle blockiert und die Methanausbeute der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung wird stark erhöht. In Zusammenarbeit mit Dr. Andreas Borgschulte (EMPA) konnte die Adsorption des Wassers im Träger durch die räumliche Wasserverteilung in einem Festbettreaktor mit zeitaufgelöster Neutronenabbildung gemessen werden [4,5]. Aufgrund des hohen Neutronenabschwächungskoeffizienten von Wasserstoffatomen ergibt das adsorbierte Wasser im Sorptionskatalysator einen hohen Kontrast, so dass die Entstehung verfolgt und seine Verteilung abgebildet werden kann. Während der sorptionsverstärkten Reaktion durchläuft eine Reaktionsfront den Reaktor (Abbildung 3). Im Anschluss muss der Katalysator durch eine Trocknung "regeneriert" werden, so dass der Sorptionsmodus wieder einsetzen kann. Daher werden zwei Reaktoren parallel eingesetzt, wobei sich ein Reaktor im Sorptionsmodus und der andere im Regenerationsmodus befindet.

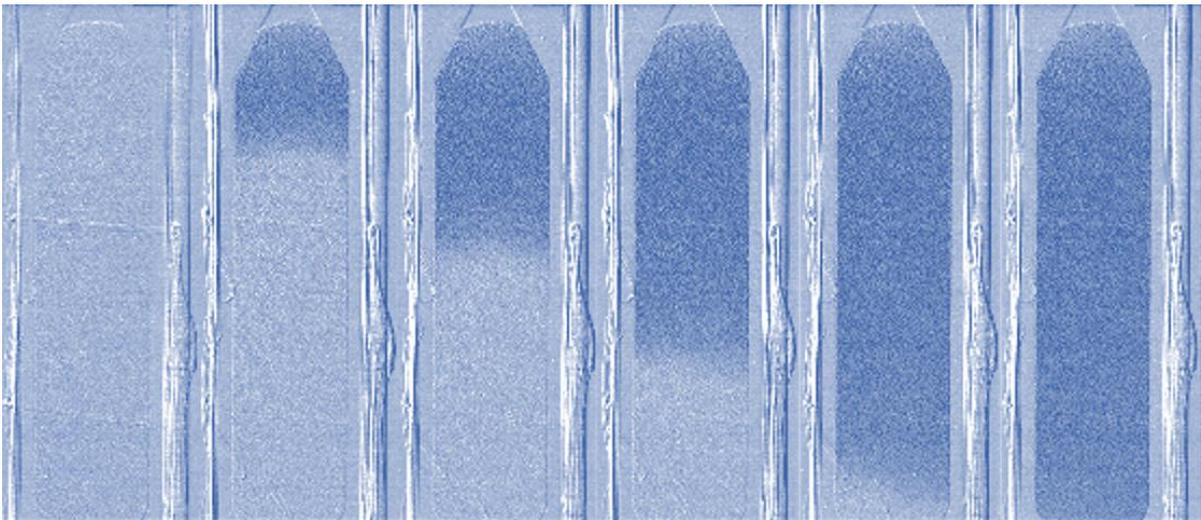


Abbildung 3: Verlauf der Sorptionsfront durch den Reaktor.

Sobald die Reaktionsfront den Auslass erreicht, nimmt die Umsatzrate der sorptionsverstärkten Methanisierung ab. Ab diesem Zeitpunkt verhält sich unser «SmartCat» wie jeder andere Katalysator und erreicht übliche Produktqualitäten wie andere konventionelle Nickelkatalysatoren (Abbildung 2, rechter Bereich ab  $t = 90$  min).

### Verbesserungen gegenüber aktuellen Systemen

Die sorptionsbasierte  $\text{CO}_2$ -Methanisierung ist ein komplexer Prozess, bei dem die größte Herausforderung in der kombinierten Optimierung der Katalysatoraktivität und der Wasseradsorptionseigenschaften durch den Zeolithen besteht. In Folge dessen wurden verbesserte Katalysatoren auf Nickelbasis mit einer höheren Wasseraufnahmefähigkeit entwickelt und katalytisch untersucht. Performance-Struktur-Korrelationen zeigen, dass neben Temperatur und Druck, die Zeolithstruktur und Morphologie eine entscheidende Rolle spielen. Bedingt durch eine höhere Wasser-Sorptionskapazität bei der Reaktionstemperatur von  $300\text{ °C}$  zeigt ein 13X Zeolith als SmartCat-Träger dreimal höhere Betriebszeiten im sorptionsverstärkten  $\text{CO}_2$ -Methanisierungsmodus im Vergleich zum ursprünglichen Referenzzeolithen. Eine weitere Verbesserung konnte durch eine Betriebsparameterstudie erreicht werden, in der die Betriebsdauer nochmal um den Faktor 3 verbessert werden konnte. Damit konnte der Sorptionsmodus in der ersten Entwicklungsphase nahezu 10-fach verlängert werden. Interessanterweise zeigen unsere aktuellen Studien, dass der Sorptionsmodus vollständige Umsätze erlaubt, selbst wenn  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  mit bis zu 70% weiteren Ballastgasen wie  $\text{N}_2$  (z.B. in Zementabgas) oder  $\text{CH}_4$  (z.B. in Biogas) gemischt sind.

## Perspektive und Zukunft

Zahlreiche Industriezweige wie die Stahl- und Zementindustrie, Brauereien, Kläranlagen aber auch gewöhnliche KVA und Biogasprozesse emittieren grosse Mengen an CO<sub>2</sub>. Bisher musste das CO<sub>2</sub> entweder vorgängig separiert werden, um es effektiv katalytisch umsetzen zu können oder einer umfangreichen Nachbereitung unterzogen werden, um die geforderte Gasqualität zu erreichen. Hohe Investitionskosten für zusätzliche Aufbereitungsprozesse können nun mit dem neu entwickelten Verfahren eingespart werden, weil das CO<sub>2</sub> direkt im Gasstrom zu CH<sub>4</sub> umgesetzt werden kann. Der «SmartCat» erreicht einen vollständigen Umsatz von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> und liefert damit direkt und ohne Aufbereitung ein einspeisefähiges Gas. Damit übertrifft dieser innovative Katalysator alle konventionellen Katalysatoren. Diese erreichen lediglich 80 – 85% Umsatz bei gleichen Bedingungen und benötigen wegen des nicht umgesetzten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> eine kostenintensive Aufbereitung mittels Membranen oder Aminwäschern, um das Gas mit der erforderlichen Qualität und Reinheit einzuspeisen zu können.

Ein Biogasstrom, der nur zu etwa 50% aus Methan und weiteren 50% CO<sub>2</sub> besteht, erfährt hierbei eine enorme energetische und ökonomische Aufwertung durch die «SmartCat» Technologie, wodurch eine direkte Einleitung in das bestehende Erdgasnetz möglich wäre. Grosses Potential besteht auch bei CO<sub>2</sub> aus Zementwerken: in einer kürzlich veröffentlichten Studie haben die Autoren dieses Artikels gezeigt, dass sich das CO<sub>2</sub> in so grossen Mengen nutzen liesse, dass 30% aller fossilen Erdgasimport der Schweiz ersetzt werden könnten [6].

Autor:

**Prof. Dr. Andre Heel**

UMTEC, HSR Hochschule für Technik Rapperswil



## Acknowledgement

Die Autoren bedanken sich bei Dr. Andreas Borgschulte (EMPA) für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Projekt. Wir bedanken uns weiter für die Förderung beim Bundesamt für Energie (BFE) sowie beim Forschungs-, Entwicklungs- und Förderungsfonds der Schweizerischen Gasindustrie (FOGA) für die Förderung des Projekts «SmartCat».

## Referenzen

- [1] P. Sabatier, and J. B. Senderens. New Synthesis of Methane, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances del Academie des Sciences, vol. 134, pp. 514-516, 1902.
- [2] M. Bailera et al. (2016): Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO<sub>2</sub>. Renewable and Sustainable Energy Reviews 69, 292–312, 2016.
- [3] M. Specht, F. Baumgart, F. Feigl, V. Frick, B. Stürmer, U. Zuberbühler, M. Sterner, G. Waldstein. Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz. In: FVEE Jahrestagung 2009, Berlin.
- [4] A. Borgschulte, R. Delmelle, R. B. Duarte, A. Heel, P. Boillat, and E. Lehmann. Water distribution in a sorption enhanced methanation reactor by time resolved neutron imaging, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 18, no. 26, pp. 17217–17223, 2016.
- [5] J. Terreni, M. Trottmann, R. Delmelle, A. Heel, P. Trtik, E.H. Lehmann, A. Borgschulte. Observing Chemical Reactions by Time-Resolved High-Resolution Neutron Imaging. J. Phys. Chem. C 122, 23574–23581, 2018.
- [6] J. Baier, G. Schneider, and A. Heel, A cost estimation for CO<sub>2</sub> reduction and reuse by methanation from cement industry sources in Switzerland, Front. Energy Res., Vol. 6, No. FEB, 2018.