

AUS CO₂ WIRD DER ENERGIETRÄGER METHAN

Biogasanlagen haben zwei Gesichter: Zum einen produzieren sie erneuerbares Methan und damit einen klimafreundlichen Erdgasersatz, zum anderen entlassen sie Kohlendioxid (CO₂), das zuvor in der Biomasse gebunden wurde, ungenutzt in die Umwelt. Die Ostschweizer Fachhochschule zeigt nun, wie sich das biogene CO₂ ebenfalls energetisch nutzen und sich damit der Ertrag von Biogasanlagen verdoppeln lässt. Mittel zum Zweck ist ein bisher einmaliger Katalysator auf der Basis des gut verfügbaren und kostengünstigen Metalls Eisen.

Benedikt Vogel, im Auftrag des Bundesamts für Energie (BFE)

Einem Energieträger sieht man oft nicht an, ob er fossilen Ursprungs ist oder aus erneuerbarer Quelle stammt: Strom ist ein Fluss aus Elektronen, unabhängig davon, ob er aus einem Kohlekraftwerk oder von Solarzellen stammt. Ähnlich ist es beim Haushaltsgas: Dieses besteht aus Methan (CH₄). Methan wird heute in der Regel aus Erdgasfeldern gefördert und ist dann fossilen Ursprungs (Erdgas). Methan lässt sich aber auch in Biogasanlagen durch Vergärung von Gülle, Pflanzenresten oder Lebensmittelabfällen gewinnen. Dann redet man von Biogas. Dieses Methan gilt als erneuerbar, da bei seiner Verbrennung nur so viel Kohlendioxid freigesetzt wird, wie zuvor im Gärgut aus der Atmosphäre gebunden wurde.

Das Rohgas, das im Fermenter einer Biogasanlage entsteht, enthält gut 50% Methan, zudem etwa 45% CO₂ und weitere Gase. Heute wird in den meisten Anlagen nur das Methan energetisch genutzt. Die übrigen Gase werden abgetrennt und in die Umwelt entlassen. Doch es geht auch anders, denn das CO₂ lässt sich ebenfalls energetisch nutzen: Durch Aufreinigung werden aus dem Rohbiogas Schwefel, Ammoniak und weitere Gase entfernt; es verbleibt ein Gemisch aus Methan und CO₂. Wird diesem Gemisch Wasserstoff (H₂) zugesetzt, kann das CO₂ in Methan umgewandelt (d. h. methanisiert) werden. Mit der Methanisierung des CO₂ kann praktisch die gesamte Gasproduktion eines Fermenters in energetisch nutzbares Biogas umgewandelt wer-

den. Voraussetzung ist, dass der dabei verwendete Wasserstoff «grün» ist, also mit erneuerbarem Strom erzeugt wurde.

NEUARTIGER NICKEL-KATALYSATOR

Damit die Methanisierungsreaktion in Gang kommt, hilft ein metallischer Katalysator. Dieser spaltet CO₂ und H₂ auf und ermöglicht so die Neukombination der Elemente zu CH₄ (Methan) und H₂O (Wasser). Dieses Verfahren ist seit über 100 Jahren bekannt. Doch erst seit Biogas als klimafreundlicher Energieträger hoch im Kurs steht, wird intensiv untersucht, ob bzw. wie die Methanisierung von CO₂ eingesetzt werden könnte, um den Ertrag von Biogasanlagen zu erhöhen. Geforscht wird beispielsweise an der Ostschweizer Fachhochschule in Rapperswil SG. Dort haben Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler um *Andre Heel* in den letzten zehn Jahren den sogenannten Smart-Cat entwickelt: ein Katalysator auf der Grundlage von Nickel, der das CO₂ bereits bei atmosphärischem Druck und 300 °C vollständig in Methan umwandelt (siehe auch Artikel im *Aqua & Gas* 11/2023, S. 45-49).

«Der SmartCat produziert nahezu reines Methan, was kein anderer Katalysator bisher schafft. Allerdings kann Nickel für Mensch und Umwelt problematisch sein, und der Preis des Metalls ist in den letzten Jahren stark gestiegen», sagt Andre Heel. «Daher haben wir in einem neuen Forschungsprojekt danach gefragt, ob wir mit dem Katalysatormetall Eisen ähnlich gute Ergebnisse erzielen, denn Eisen ist unschädlich, breit verfügbar und richtig günstig.» Umgesetzt wurde das BFE-finanzierte Forschungsprojekt in den letzten zwei Jahren durch die promovierte Chemieingenieurin *Stefanie Mizuno*.

EISEN ERSETZT NICKEL

Der Eisen-Katalysator basiert auf dem gleichen Konzept wie zuvor der Nickel-Katalysator (*Fig. 1* und *2*): Die Partikel des Katalysatormetalls werden auf ein porenreiches Trägermaterial (ein sogenannter Zeolith) aufgebracht, der die Fähigkeit hat, das während der Methanisierung entstehende Wasser «aufzunehmen». Dieser Adsorptionsprozess ist essenziell, damit der

*Auskünfte zum Projekt: Sandra Hermle, Leiterin des BFE-Forschungsprogramms
Bioenergie, sandra.hermle@bfe.admin.ch*

RÉSUMÉ

LE CO₂ DEVIENT DU MÉTHANE, UN AGENT ÉNERGÉTIQUE

Les installations de biogaz ont deux faces: D'une part, elles produisent du méthane renouvelable et donc un substitut au gaz naturel respectueux du climat, et d'autre part, elles rejettent dans l'environnement du dioxyde de carbone (CO₂), auparavant lié dans la biomasse. La Haute école spécialisée de Suisse orientale (OST) montre comment le CO₂ biogène peut également être utilisé à des fins énergétiques et ainsi doubler le rendement des installations de biogaz, à savoir par la réaction de méthanisation au cours de laquelle le CO₂ et l'hydrogène sont transformés en méthane et en eau. Pour que cette réaction se produise réellement, un catalyseur est requis. L'OST a développé un catalyseur unique en son genre à base de fer, un métal facilement disponible et bon marché.

Methanisierungsprozess ungehindert abläuft und möglichst alles CO₂ in Methan umgewandelt wird.

Stefanie Mizuno ist es gelungen, einen Eisen-Katalysator zu designen, der fast die gleiche Leistung zeigt wie zuvor schon der SmartCat auf der Basis von Nickel. Ein erster Anlauf mit reinem Eisen verlief – wie oft in der Forschung – noch unbefriedigend. Der Katalysator verlor recht schnell seine Aktivität. Doch im zweiten Anlauf stabilisierte Mizuno das Eisen mit einem zweiten Metall in minimaler Menge (Dotierung). Dank dieser Beigabe bleibt das Eisen auch über einen längeren Zeitraum als Katalysator aktiv. «Wir konnten erstmals zeigen, dass die Methanisierung mit einem Eisen-Katalysator auch nahezu vollständig abläuft», bringt Mizuno das Hauptergebnis ihrer Studie auf den Punkt. Der Prozess erfordert einen Druck von 15 bar und eine Temperatur von 400 °C (gegenüber 1 bar und 300 °C im Falle des Nickel-Katalysators). Dank der Prozessvariation kann die OST-Forscherin Nickel durch das deutlich günstigere Eisen ersetzen. Das hierbei entstehende Methan besitzt direkt – also ohne nachgeschaltete, teure Aufreinigung – die für die Netzeinspeisung erforderliche Qualität.

KONTINUIERLICHER PROZESS ALS ZIEL

«Wir sind die ersten, denen es gelungen ist, Eisen für die Methanisierung und mit einer derart hohen Leistung zu nutzen. Unser Katalysator auf Eisenbasis ist tatsächlich die vielversprechendste Lösung für die grossindustrielle Methanisierung von CO₂ aus Biogasanlagen», erklärt Andre Heel. Der nächste Schritt hin zu einer solchen kommerziellen Anwendung ist eine Prototypenanlage, die in den nächsten Monaten im OST-Labor im Rahmen eines neuen BFE-Projekts gebaut werden soll. Mit ihr soll die Umwandlung von CO₂ in Methan weiter gesteigert werden. Aktuell liegt die Umwandlungsrate (Selektivität) bei über 90% und resultiert in einem ebenso hohen Methananteil, was für einen Eisen-Katalysator schon sehr hoch ist. Durch geschickte Prozessführung soll überdies eine kontinuierliche Methanisierung ermöglicht werden. Dieses Ziel ist nicht ganz einfach zu erreichen, weil der Eisen-Katalysator (genauer: der wassergesättigte Zeolith) getrocknet werden muss, bevor er wiederverwendet werden kann. Um dieses Problems Herr zu werden, setzen die OST-Forschenden

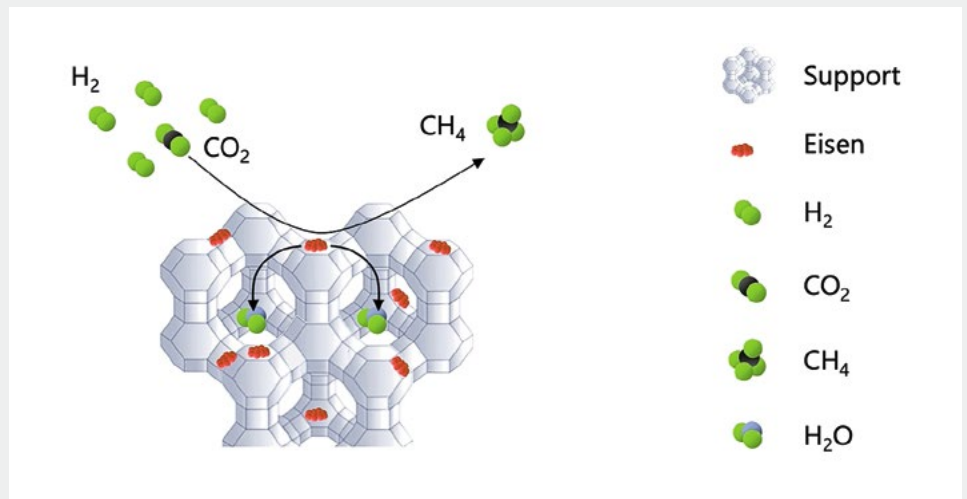


Fig. 1 Der an der OST entwickelte Eisen-Katalysator besteht aus einem porenreichen Stoff (Zeolith), der mit Eisen (rot dargestellt) beschichtet ist. Das während der Methanisierung entstehende Wasser (H₂O) wird in den Poren des Zeoliths temporär eingelagert (Adsorption), sodass es die Methanisierungsreaktion nicht behindert. Später muss das Wasser mittels Trocknung aus dem Zeolith entfernt werden (Desorption), bevor dieser von Neuem verwendet werden kann. (Grafik: OST)



Fig. 2 Sphärische Pellets des Eisen-Katalysators, bestehend aus dem Trägermaterial Zeolith, das mit Partikeln aus dotiertem Eisen versehen ist. Das Eisen ist der eigentliche Katalysator der Methanisierungsreaktion. (Foto: OST)

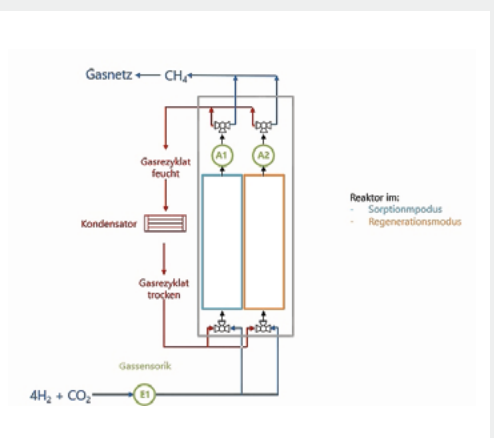
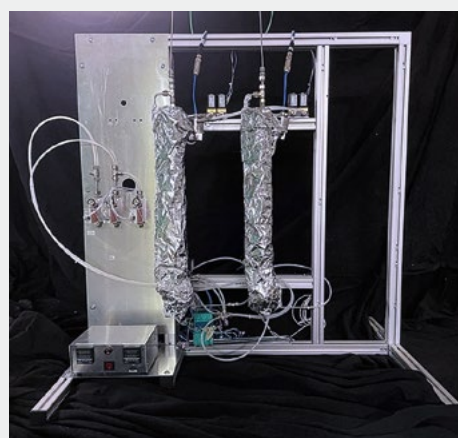


Fig. 3 Der an der OST entwickelte Zwillingsreaktor besteht aus zwei Reaktoren, von denen abwechselnd einer im Sorptionsmodus (Adsorption) und einer im Regenerationsmodus (Desorption) arbeitet. Mit dem Sorptionskatalysator auf der Basis von Nickel wurde eine Methanqualität von 98–99% erreicht, die eine Direkteinspeisung ins Gasnetz erlaubt. Für den Eisen-Katalysator liegt die Umwandlungsrate aktuell bei gut 90%. Hier besteht also noch Verbesserungspotenzial. (Grafik: OST)

Arbeitsweise des Zwillingsreaktors (schematische Darstellung)

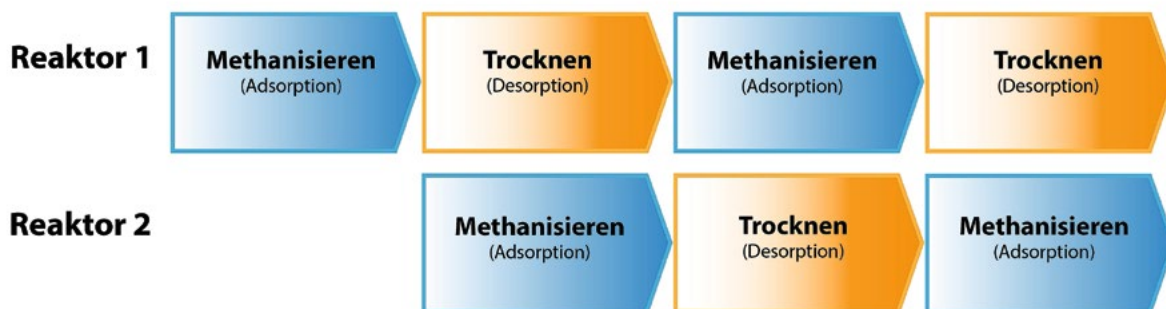


Fig. 4 Die beiden Reaktoren des Zwillingsreaktors werden im Wechsel für Methanisierung (Einlagerung des Wassers im Zeolith) und Trocknung (Wasserentfernung aus dem Zeolith) verwendet. Damit daraus ein kontinuierlicher Methanisierungsprozess entsteht, müssen Methanisierungs- und Trocknungsphasen gleich lange dauern. Dieses Ziel haben die OST-Forschenden für den Nickel-Katalysator bereits erreicht. Für den Eisen-Katalysator muss das Verfahren noch adaptiert werden, denn die Trocknungsphasen dauern bisher noch dreimal länger als die Methanisierungsphasen. (Illustration: B. Vogel)

ein System aus zwei Reaktoren (Zwillingsreaktor) ein, die abwechselnd für Methanisierung und Trocknung genutzt werden (Fig. 3): Im ersten Schritt wird in Reaktor 1 methanisiert. Im zweiten Schritt wird der Katalysator von Reaktor 1 getrocknet, und in Reaktor 2 wird methanisiert, bevor dort im dritten Schritt der Katalysator getrocknet und in Reaktor 1 wieder methanisiert wird. Ziel ist, den Wechsel aus Methanisierungs- und Trocknungsprozess so zu optimieren, dass eine kontinuierliche Methanisierung möglich ist. Bisher ist das mit dem nickelbasierten SmartCat gelungen, aber noch nicht mit dem eisenbasierten Katalysator, weil die zugrundeliegende Struktur die Trocknung beim Eisen verzögert (Fig. 4).

LANGFRISTIG STABILER BETRIEB

Bis zu einer kommerziellen Methanisierungsanlage mit Eisen-Katalysator sind weitere Hürden zu überwinden. So muss sichergestellt werden, dass der Katalysator auch langfristig stabil läuft, also nicht degradiert, denn bereits geringe Mengen an Schwefel vergiften den Katalysator. Um dies zu erreichen, bietet Eisen grundsätzlich günstige Voraussetzungen. Die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler wollen zudem den Nach-

weis erbringen, dass die Methanisierung mittels Eisen-Katalysator energetisch autark abläuft, indem die für den Prozess erforderliche Wärme aus der Reaktionswärme rekuperiert wird.

FAZIT

Die Methanisierung von CO₂ aus aufgereinigtem Rohbiogas hat ein erhebliches Potenzial zur Steigerung der Biogasproduktion. Hierbei ist zu beachten, dass grüner Wasserstoff aus erneuerbarem Strom gewonnen werden muss und dabei – je nach Technologie – Verluste von 30 bis 40% hinzunehmen sind. Welches Anwendungspotenzial die Methanisierung mit Eisenkatalysator tatsächlich hat, wird man sehen, wenn der definitive Prozess in einer realen Umgebung, also bei einer Biogasanlage, betrieben wird.

PUBLIKATIONEN IM BEREICH BIOENERGIE

Weitere Fachbeiträge über Forschungs-, Pilot-, Demonstrations- und Leuchtturmprojekte im Bereich Bioenergie sind unter www.bfe.admin.ch/ec-bioenergie zu finden.

Datendienstleistungen für Netzbetreiber

Wir unterstützen Versorgungsunternehmen kompetent in den Bereichen:

- Mess- und Energiedatenmanagement (Gas, Strom, Wärme, Wasser)
- Metering und Zählerfernauslesung
- Visualisierung, Auswertung und Reporting, Portale
- Datenschutz und Datensicherheit (ISO 27001 zertifiziert)
- Arbeitsunterstützung und Support

sysdex

Sysdex AG
Im Schörli 5
CH-8600 Dübendorf

Tel. 044 537 83 10
www.sysdex.ch

NEUTRAL

SICHER

ZUVERLÄSSIG