

AUS CO₂ WIRD DER ENERGIETRÄGER METHAN

Biogasanlagen haben zwei Gesichter: Zum einen produzieren sie erneuerbares Methan und damit einen klimafreundlichen Erdgas-Ersatz, zum anderen entlassen sie Kohlendioxid (CO₂), welches zuvor in der Biomasse gebunden wurde, ungenutzt in die Umwelt. Die Ostschweizer Fachhochschule zeigt nun, wie sich das biogene CO₂ ebenfalls energetisch nutzen und 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.

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 anfällt, wie zuvor im Gärgut aus der Atmosphäre gebunden worden war.

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



Stefanie Mizuno im Labor der OST. Die Chemieingenieurin studierte in Brasilien und schloss ihre Doktorarbeit am Paul Scherrer Institut (Villigen/AG) und an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ab. Heute arbeitet die Wissenschaftlerin mit Spezialwissen zu Zeolithen in der Forschungsgruppe von Andre Heel. Foto: OST

energetisch genutzt. Die übrigen Gase werden abgetrennt und in die Umwelt entlassen. Doch es geht auch anders, denn auch das CO₂ lässt sich 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 ('methanisiert') werden. Mit Methanisierung des CO₂ kann praktisch die gesamte Gasproduktion eines Fermenters in energetisch nutzbares Biogas umgewandelt werden. Voraussetzung ist, dass der dabei verwendete Wasserstoff 'grün' ist, also mit erneuerbarem Strom erzeugt wurde.

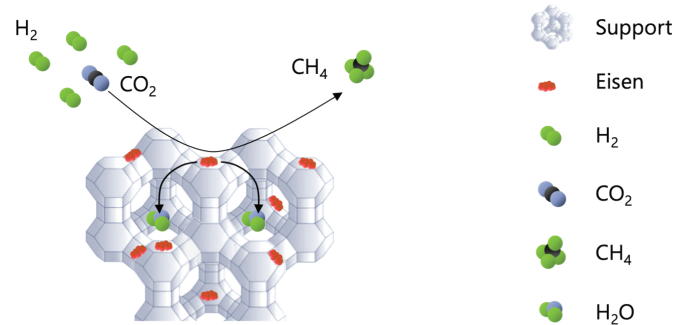
Neuartiger Nickel-Katalysator

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 Prof. Dr. Andre Heel in den letzten zehn Jahren den sogenannten SmartCat entwickelt: Ein Katalysator auf der Grundlage von Nickel, der das CO₂ bereits bei atmosphärischem Druck und 300 °C vollständig in Methan umwandelt.

«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

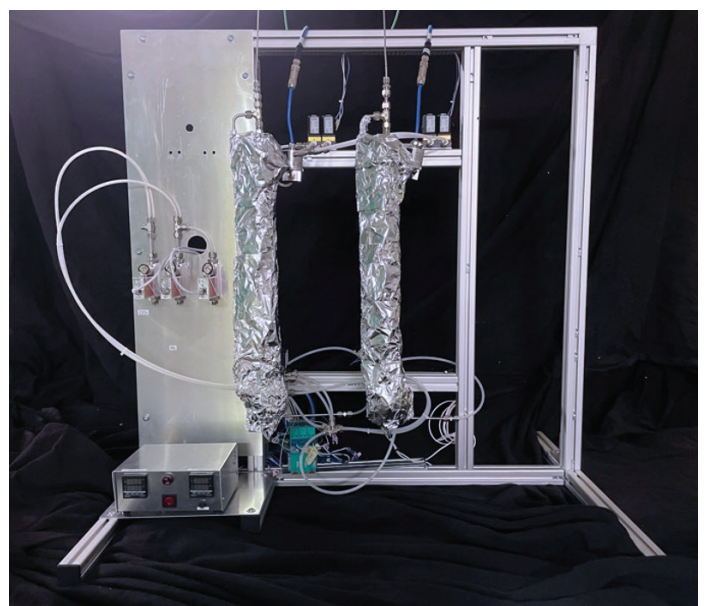
Der Eisen-Katalysator basiert auf dem gleichen Konzept wie zuvor der Nickel-Katalysator: Die Partikel des Katalysatormetalls werden auf ein porenreiches Trägermaterial (ein sogenannter Zeolith) aufgebracht, der die Fähigkeit hat, das während der Methanisierung entstehende Wasser 'aufzu-



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 Zeolithen temporär eingelagert (Adsorption), damit es die Methanisierungsreaktion nicht behindert. Später muss das Wasser mittels Trocknung aus dem Zeolithen entfernt werden (Desorption), bevor dieser von neuem verwendet werden kann. Grafik: OST

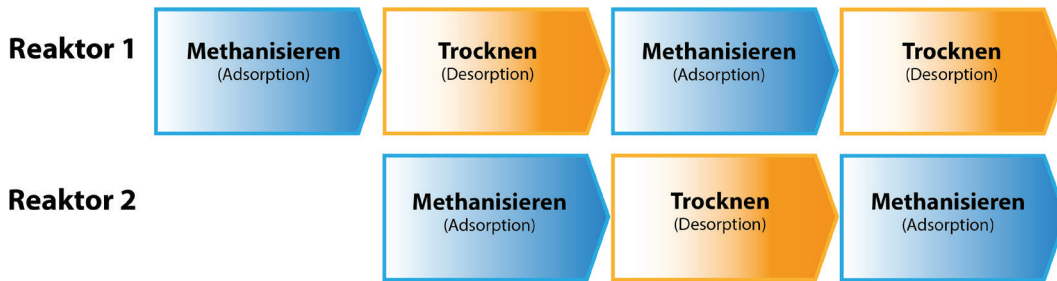
nehmen'. Dieser Adsorptionsprozess ist essenziell, damit der Methanisierungsprozess ungehindert abläuft und möglichst alles CO₂ in Methan umgewandelt wird.

Stefanie Mizuno ist es gelungen, einen Eisen-Katalysator zu designen, der fast die gleiche Leistung zeigt wie zuvor schon der SmartCat auf 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



Der an der OST entwickelte Zwillingsreaktor. Foto: OST

Arbeitsweise des Zwillingsreaktors (schematische Darstellung)



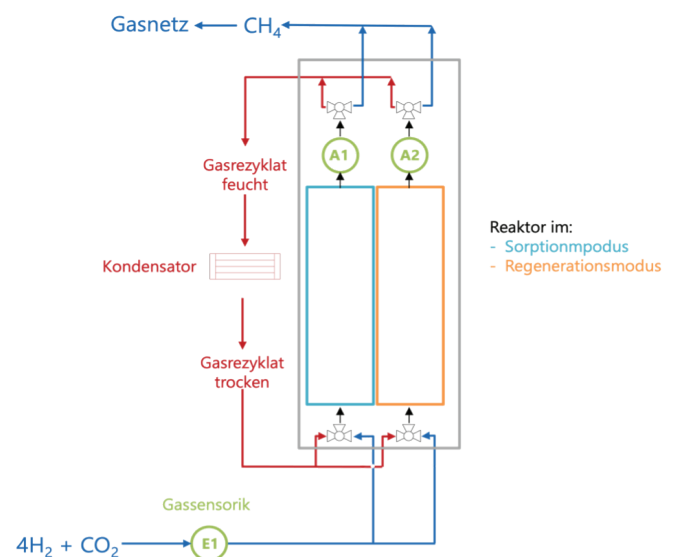
Die beiden Reaktoren des Zwillingsreaktors werden im Wechsel für Methanisierung (Einlagerung des Wassers im Zeolithen) und Trocknung (Wasserentfernung aus dem Zeolithen) verwendet. Damit daraus ein kontinuierlicher Methanisierungsprozess entsteht, müssen Methanisierungs- und Trocknungsphasen gleich lange 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

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 beim Nickel-Katalysator). 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», sagt Andre Heel. Der nächste Schritt hin zu einer solchen kommerziellen Anwendung ist eine Prototypen-Anlage, 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 Eisenkatalysator schon sehr hoch ist. Durch geschickte Prozessführung soll überdies eine kontinuierliche Methanisierung ermöglicht werden. Dieses Ziel ist nicht ganz einfach zu erreichen, weil der Eisenkatalysator (genauer: der wassergesättigte Zeolith) getrocknet werden muss, bevor er wiederverwendet werden kann.

Um diesem Problem Herr zu werden, setzen die OST-Forschenden ein System aus zwei Reaktoren (Zwillingsreaktor) ein, die abwechselnd für Methanisierung und Trocknung genutzt werden: 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 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



Der Zwillingsreaktor der Ostschweizer Fachhochschule 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, welche eine Direkteinspeisung ins Gasnetz erlaubt. Grafik: OST

eisenbasierten Katalysator, weil die zugrundeliegende Struktur die Trocknung beim Eisen verzögert.

Langfristig stabiler Betrieb

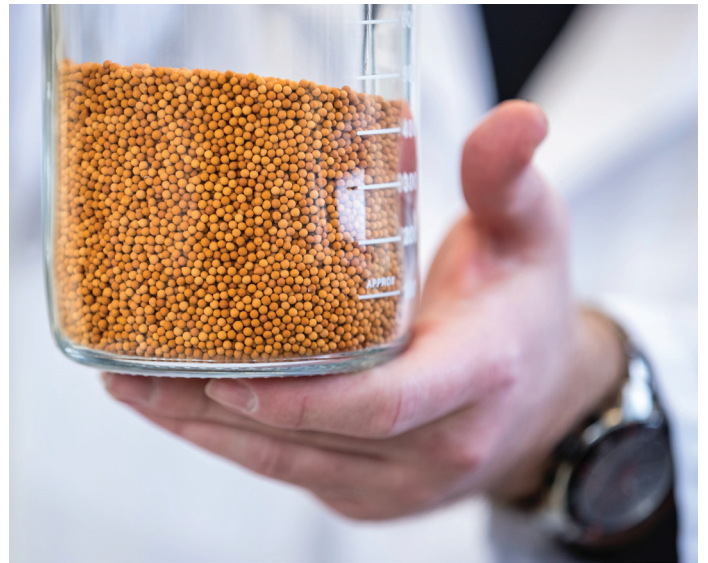
Bis zu einer kommerziellen Methanisierungsanlage mit Eisen-Katalysator sind weitere Hürden zu überwinden. So muss sichergestellt werden, dass der Katalysator auch langfristig stabil läuft, also nicht degradiert, weil geringe Mengen an Schwefel den Katalysator vergiften. Um dies zu erreichen, bietet Eisen grundsätzlich günstige Voraussetzungen. Die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler wollen zudem den Nachweis erbringen, dass die Methanisierung mittels Eisen-Katalysator energetisch autark abläuft, indem die für den Prozess erforderliche Wärme aus der Reaktionswärme rekupiert wird.

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 Eisen-Katalysator hat, wird man sehen, wenn der definitive Prozess in einer realen Umgebung, also bei einer Biogasanlage, betrieben wird.

➤ **Auskünfte** erteilt Sandra Hermle, Leiterin des BFE-Forschungsprogramms Bioenergie:

sandra.hermle@bfe.admin.ch

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



Das 'Füllmaterial' eines Eisen-Katalysators sind sphärische Pellets. Sie bestehen aus einem Trägermaterial (Zeolith), das mit Partikeln aus dotiertem Eisen versehen ist. Das Eisen ist der Katalysator der Methanisierungsreaktion. Foto: OST