

Synthetisches Erdgas aus Wasserstoff - immer noch eine Option?

(Prof. Dr.-Ing. habil. Tobias Zschunke, Fred Haaser, M.Eng., Hochschule Zittau/Görlitz, IPM,
Dr. rer. nat. Fabian Rachow, BTU Cottbus-Senftenberg)

1 Motivation

Für die sogenannte Saisonspeicherung von Energie aus Wind- und Sonnenenergie ist derzeit vor allem Wasserstoff als Speichermedium im Gespräch. Speicherung und Transport von Wasserstoff sind aber wegen dessen thermodynamischer Eigenschaften mit größerem technischem Aufwand verbunden, als das bisher für das fossile Erdgas mit dem Hauptbestandteil Methan (CH_4) der Fall ist. Bevor in der Transformation des Energiesystems Pfadabhängigkeiten einsetzen, sollte die Prüfung von Optionen für die Saisonspeicherung intensiviert werden. Zu diesen Optionen gehört die Methanisierung des Wasserstoffs mit CO_2 .

„Im Speichersystem Power-to-Gas-Methan (PtGCH_4) kommt zur Elektrolyse die weitere Ladetechnologie Methanisierung hinzu. Der generierte Wasserstoff wird auf chemischem oder biologischem Weg mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) in die Produkte Methan (CH_4) und Wasser (H_2O) gewandelt. Das daraus entstehende Methan lässt sich dank seiner höheren Energiedichte leichter verdichten, lagern, transportieren und nutzen als reiner Wasserstoff, was die größten Vorteile dieses Konzeptes sind. Der Nachteil liegt in einem weiteren Wandlungsschritt mit entsprechenden Abwärmen und dem Bedarf an CO_2 . Dadurch sinkt der Wirkungsgrad des Gesamtprozesses.“ [3, S. 456]

Dies wurde in einem Radiobeitrag des MDR (Redaktion Karin Schirner) am 28.07.2023 auf die Frage „Netze, Verbraucher und Speicher vorhanden, wie kann Wasserstoff diese Systeme effizient bedienen?“ zugespitzt und auf die Formel „Mit grünem Methan kann aktuelles Gasnetz erhalten bleiben“ gebracht. Der Autor von [3] wird im Beitrag zitiert mit der Aussage „Die Technologie ist ausgereift, es ist alles da.“

2 Einleitung

Im Rahmen des FH-Impuls-Vorhabens „LaNDER³ - Lausitzer Naturfaserverbundwerkstoffe Dezentrale Energie, Rohstoffe, Ressourcen und Recycling“ der Hochschule Zittau/Görlitz am Institut für Prozesstechnik, Prozessautomatisierung und Messtechnik (IPM) der Arbeitsgruppe Kraftwerks-/Dampferzeuger- und Feuerungstechnik (KDFT) ist das Impulsprojekt 4 „katalytische Methanisierung“ durchgeführt worden.

Das Projekt widmete sich der Entwicklung einer Anlage, um den Sabatier-Prozess (katalytische Methanisierung) einstufig umzusetzen. Dieser die Methanisierung ermöglichende Ansatz würde bei seiner breiten Umsetzung den Anspruch erfüllen, bestehende Infrastruktur in der Transformation der Energieversorgungsstruktur nutzen zu können und dadurch ein kosteneffizientes Energiespeichersystem zu etablieren.

Bei der Bearbeitung der Aufgaben konnte auf Erfahrungen und Ergebnisse aus vorhergehenden Projekten zu den jeweiligen Forschungsinhalten zurückgegriffen werden.

Fachspezifische Unterstützung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Jan Ingo Flège, Leiter des Fachgebietes Angewandte Physik und Halbleiterspektroskopie der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg, und seines Teams zum Sabatierprozess liegt dem Projekt zu Grunde.

3 Sabatierreaktion

Während sich die Sabatier-Reaktion direkt auf die Umwandlung von CO₂ zu Methan bezieht, ist der Ausgangsstoff bei der Herstellung von synthetischem Methan nicht grundsätzlich beschränkt auf CO₂, sondern auch reiner Kohlenstoff, z.B. in Form von Kohle, oder Kohlenmonoxid sind – mit modifizierten Verfahren – einsetzbar. Nach der Entdeckung der Sabatier-Reaktion im Jahre 1902 von Paul Sabatier und Jean-Baptiste Senderens, stand die Bildung von Methan als „Synthetic Natural Gas (SNG)“ gerade in den 70er Jahren im Rahmen der Öl-Krise im Fokus. Die steigende Nachfrage an Erdgas in den USA und Deutschland machte die Gewinnung von SNG aus Kohle lukrativ und eine Vielzahl von Projekten wurden zwischen 1960 und 1980 in Angriff genommen, wobei neben Demonstrations- und Pilot-Anlagen nur eine kommerzielle Anlage 1984 in North Dakota, USA entstand.

Dennoch wurden zahlreiche Verfahren und Reaktorkonzepte entwickelt, die auch heute noch relevant sind. Ab 2000 stieg das Interesse an der Produktion von SNG wieder, zunächst bedingt durch die steigenden Erdgaspreise und der Abhängigkeit von Importen und später als CO₂-neutraler Energiespeicher und Energiequelle. In den USA und auch in China wurde und wird verstärkt die Methanisierung aus Kohle angestrebt, wohingegen Projekte aus Europa die Aufbereitung von Biogas bevorzugen.

Die Methanisierung von CO₂ mit Wasserstoff aus der Elektrolyse von „grünem Strom“ ist durch eine Reduzierung der CO₂-Emission motiviert, und dementsprechend wurden in den letzten 10 Jahren viele Veröffentlichungen zu diesem Thema verfasst. Parallel dazu tritt die Methanisierung von CO auf, wobei das Interesse hier vorrangig der Entfernung von CO aus dem bei der Dampfreformierung entstehenden Synthesegas gilt. [2]

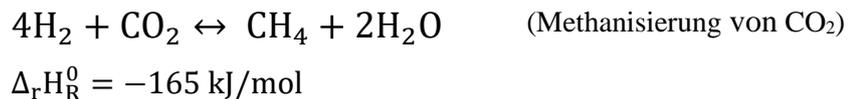
Aktuell bekannte Projekte/Forschungen:

Die folgende Aufzählung benennt exemplarisch größere Projekte der letzten Zeit zur genannten Thematik:

- HELMETH – Power-to-SNG mit hohem Wirkungsgrad (Erzeugung von Erdgassubstitut mittels erneuerbarer Energien); Karlsruhe Institute of Technology / sunfire GmbH
- E-Gas Anlage in Werlte (erste Anlage im industriellen Maßstab; Christian Zuber, E-Gas GmbH)
- Effiziente Wandlung von Biogas durch neuartige Eisenoxid-Katalysatoren (EfFekt); Dr.-Ing. Jörg Nitzsche, DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg
- Pilot-SBG - Bioressourcen und Wasserstoff zu Methan als Kraftstoff, DBFZ-Pilotanlage in Leipzig; Karin Naumann, DBFZ gGmbH

- Verbundvorhaben P2X-2: Erforschung, Validierung und Implementierung von Power-to-X Konzepten (FENES/TUM); Prof. Sterner, OTH Regensburg

Bei der exothermen Gesamtreaktion des Sabatier-Prozesses wird Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff in Methan und Wasser umgewandelt.



Die Reaktion verläuft exotherm. Dadurch ist der Prozess in der Lage, sich selbst thermisch zu erhalten. Ein Wärmemanagement, welches die freiwerdende Energie zuverlässig abführt, ist daher unerlässlich, um die Methanisierungsreaktion in einem günstigen Temperaturbereich zu halten und das Reaktionsgleichgewicht in Richtung Methan zu verschieben.

4 Eignung für die Integration grünen Stroms

Auf diese Weise erzeugtes „erneuerbares“ oder „grünes“ Methan lässt sich problemlos in die bestehende Energieinfrastruktur integrieren, da es Erdgasqualität hat und somit als Austauschgas Erdgas 1:1 ersetzen kann. Anders als bei Wasserstoff können Gasturbinen, Porenspeicher, Verteilleitungen, Dichtungen, Anwendungen wie Verbrennungsmotoren oder Gasherde bei jedem Beimischungsverhältnis bis hin zu reinem „grünem“ Methan sicher eingesetzt werden.

Zudem ist schon heute eine flächendeckende Infrastruktur für Transport-, Speicher- und Anwendungstechnologien vorhanden, d.h. es gibt in jedem Energiesektor und auch in der chemischen Industrie Anwendungen, die seit langem Stand der Technik sind. Ein weiterer Vorteil ist die höhere volumetrische Energiedichte von Methan im Vergleich zu Wasserstoff. Bezogen auf den Heizwert pro Normkubikmeter ist die Energiedichte von Methan um den Faktor 3,3 höher als die von Wasserstoff, so dass für die Speicherung von Methan kleinere Speicher und für den Leitungstransport kleiner Querschnitte und Druckgefälle ausreichen, was Platz und Kosten spart. Die Kostensituation für das Speichersystem ist differenziert zu betrachten. Bis zum Erreichen der Wasserstoffbeimischungsgrenze ist ein System mit Wasserstoff, aber ohne Methanisierung kostengünstiger, da auf die Einheiten Methanisierung und CO₂-Bereitstellung verzichtet werden kann. Ist diese Grenze erreicht, ist es aus heutiger Sicht möglicherweise makroökonomisch kostengünstiger, erneuerbare Energien in Form von Methan zu speichern, als die Infrastruktur in Deutschland an einen höheren Wasserstoffanteil anzupassen.

Ein Nachteil von Power-to-Gas-Methan ist die notwendige Bereitstellung von CO₂. Der damit verbundene Mehraufwand führt zu einer Erhöhung der irreversiblen Wärmeverluste des Gesamtprozesses und damit zu einer weiteren Steigerung des Bedarfs an Grünstrom.

5 Thermomanagement / Aufbau

Die Versuchsanlage der HSZG ist für die Realisierung eines einstufigen Verfahrens ausgelegt. Abb. 1 zeigt eine Fotografie und eine Wärmebildaufnahme des Reaktors.



Abb.1: Temperaturverteilung am Reaktor (links), Sabatier-Versuchsanlage der HSZG (rechts)

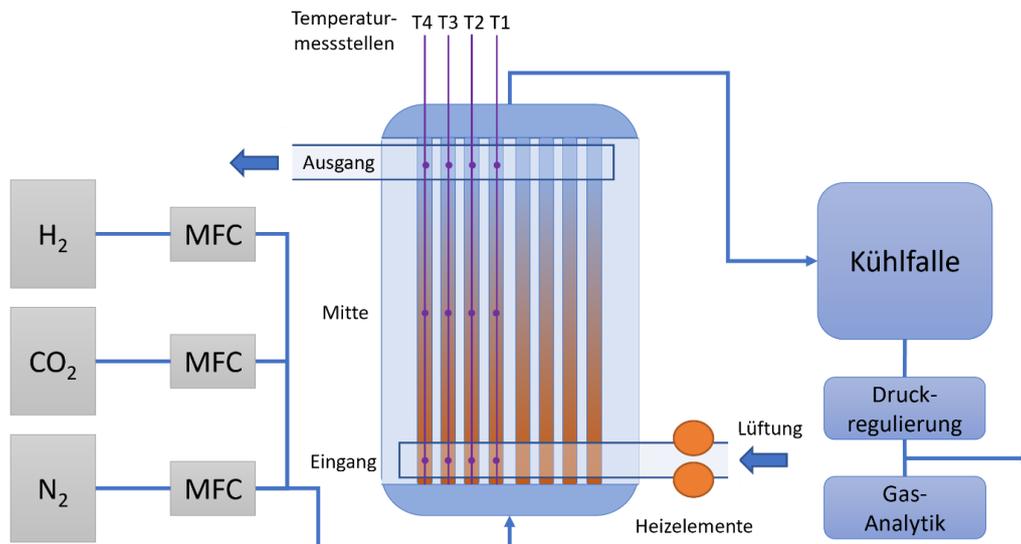


Abb.2: Vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus

Wie in Abb.2 zu sehen, erfolgt die Gasversorgung mit H₂, CO₂ und N₂ (letzteres als Spülgas für An- und Abfahrvorgänge) über Gasflaschen und die Dosierung über Mass-Flow-Controller (MFC). Die Gasmischung wird in den Rohrstrahlreaktor geleitet. Die Rohrstrahlen sind mit einem Nickel-basierten Katalysator über eine Länge von 1m gefüllt. Die Temperaturmessung im Katalysatorbett findet an 12 Messstellen innerhalb 4 ausgewählter Rohre in Nähe Eingang,

Reaktormitte und Reaktorausgang statt. Wasser wird aus dem Reaktionsprodukt über die Kühlfalle entfernt, und danach ein Teilstrom für die Gasanalytik (CH_4 , CO_2 , CO , H_2) abgeleitet.

Im Rahmen des Projektes werden die thermodynamischen Bedingungen und Prozesse betrachtet, um die Effizienz der Gasumwandlung zu untersuchen und Maßnahmen zu deren Steigerung zu betrachten. Weitere Erkenntnisse des Wärmemanagements aus den Versuchsfahrten in den nun nachfolgenden Projekten fließen in die künftige Weiterentwicklung von Design und Betriebsweise der Anlage ein.

6 Prozessbeschreibung

Als Sollmenge (100%) für den stabilen Betrieb der Anlage ist ein Durchsatz von 100 kg CO_2 pro Tag angesetzt, was volumetrische Mengen von 2,12 m^3/h CO_2 und 8,49 m^3/h H_2 bei physikalischen Normbedingungen entspricht.

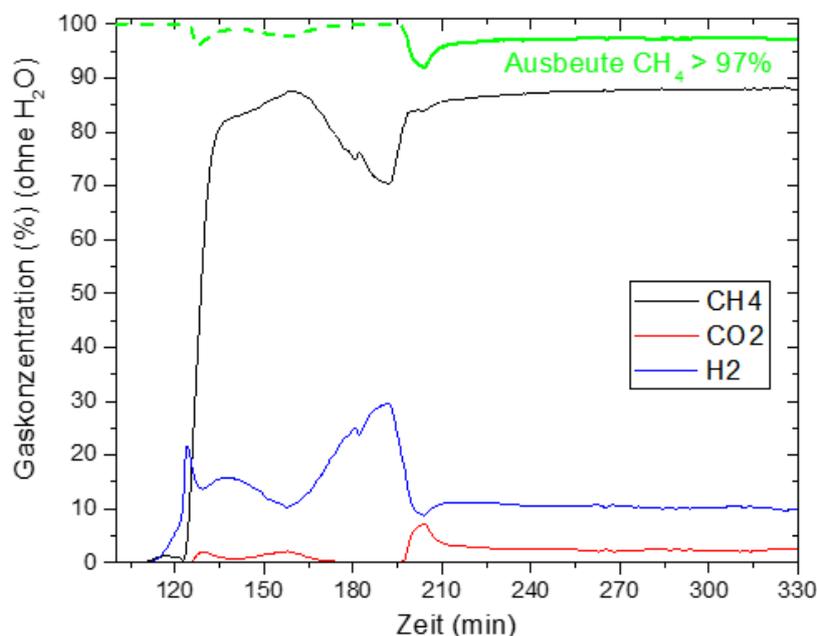


Abb.3: Verlauf der Gasmesswerte über die Messzeit

Abb.3. zeigt Ergebnisse der Gasanalyse während einer Messfahrt. Das System wird auf Temperaturen von bis zu 450°C am Reaktoreingang und ca. 300°C am Reaktorausgang für 2 Stunden erhitzt. Um eine Oxidation des Katalysators durch Sauerstoff im System vorzubeugen, wird die Anlage während der Aufheizphase mit Stickstoff gespült. Der Druck beträgt dabei 8 bar. Es folgt eine kurze thermische Beruhigungsphase im Reaktorraum, damit sich die Temperaturen über die Länge des Reaktors angleichen bzw. im Mittel eine Temperatur von ca. 350°C erreicht wird bevor die Gasumwandlung beginnen kann. Hier wird die Heizung bzw. Kühlung abgeschaltet. Anschließend erfolgt der Wechsel auf ein CO_2/H_2 -Gemisch mit 100 % des oben genannten Sollthroughsatzes. Nach einer Stunde ist eine Ausbeute von 97% erreicht, was einem Gasgemisch von 87,5% CH_4 , 10,4% H_2 und 2,1% CO_2 (volumetrisch) entspricht. Die Ausbeute an CH_4 , also der Anteil der Kohlenstoffatome des zugeführten CO_2 , die in das finale Produkt Methan umgewandelt wurden, stellt sich innerhalb von 2,5 Stunden (300 min)

auf einem etwas höheren Niveau von 97,3% ein. Die Temperaturen im Reaktor zeigen ein Temperaturgefälle zwischen Ein- und Ausgang von bis zu 100°C für die innenliegenden Rohre. Bei der Messung der Temperaturverteilung im Reaktor in axialer Richtung ergaben sich am Reaktoreingang Temperaturdifferenzen von ca. 40°C zwischen Mitte und Außenrohren. In der Mitte reduzieren sich diese auf 20°C und in der Nähe des Reaktoraustritts ist der Temperaturunterschied nahezu aufgehoben.

7 Ergebnisse und Ausblick

Die anvisierte Ausbeute von 96% bei 350°C und 8 bar Systemdruck wurde erreicht bzw. sogar übertroffen. Für den Dauerbetrieb der Anlage bei 8 bar und dem geplanten Umsatz an CO₂ von 100 kg pro Tag hat sich die Verwendung von Luft als Temperiermedium bewährt. Es ist nicht nur kostengünstig, sondern mögliche Nebenwirkungen, wie z.B. die Verkokung am Rohrbündel bei Thermoöl, können ausgeschlossen werden. Die Größe der Mantelfläche des Rohrbündels ermöglicht eine hohe Wärmeabgabe an die Umgebung. Das System könnte daher für höhere Durchsätze ausgelegt werden. Damit wäre auch eine ausreichende Temperaturentwicklung in allen Rohren des Bündels gewährleistet.

Die Anlage hat sich grundsätzlich als geeignet erwiesen, Optimierungen am Verfahren zu untersuchen.

Mit der Anpassung des Thermomanagements bei der katalytischen Methanisierung im durchgeführten LaNDER³-Impulsprojekt 4 und in der damit gestarteten Projektlinie reiht sich das Vorhaben in die Bemühungen ein, Anlagenbaukompetenz in der Region zu erhalten und wirtschaftlich nutzbar zu machen sowie in diesem Zusammenhang die sozioökonomischen Nachteile des Kohleausstiegs zu kompensieren.

8 Quellen

- [1] Zschunke, Tobias (2023): Schlussbericht LaNDER³-Impulsprojekt 4 „katalytische Methanisierung von regenerativen Wasserstoff mit CO₂“, FH-Impuls 2016 (BMBF) / FKZ 13FH2|04|A, Hochschule Zittau/Görlitz
- [2] Rachow, Fabian (2017): Prozessoptimierung für die Methanisierung von CO₂, Dissertation, BTU Cottbus - Senftenberg
- [3] Sterner, Michael (2017): Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration; Springer Verlag GmbH; ISBN 978-3-662-48892-8