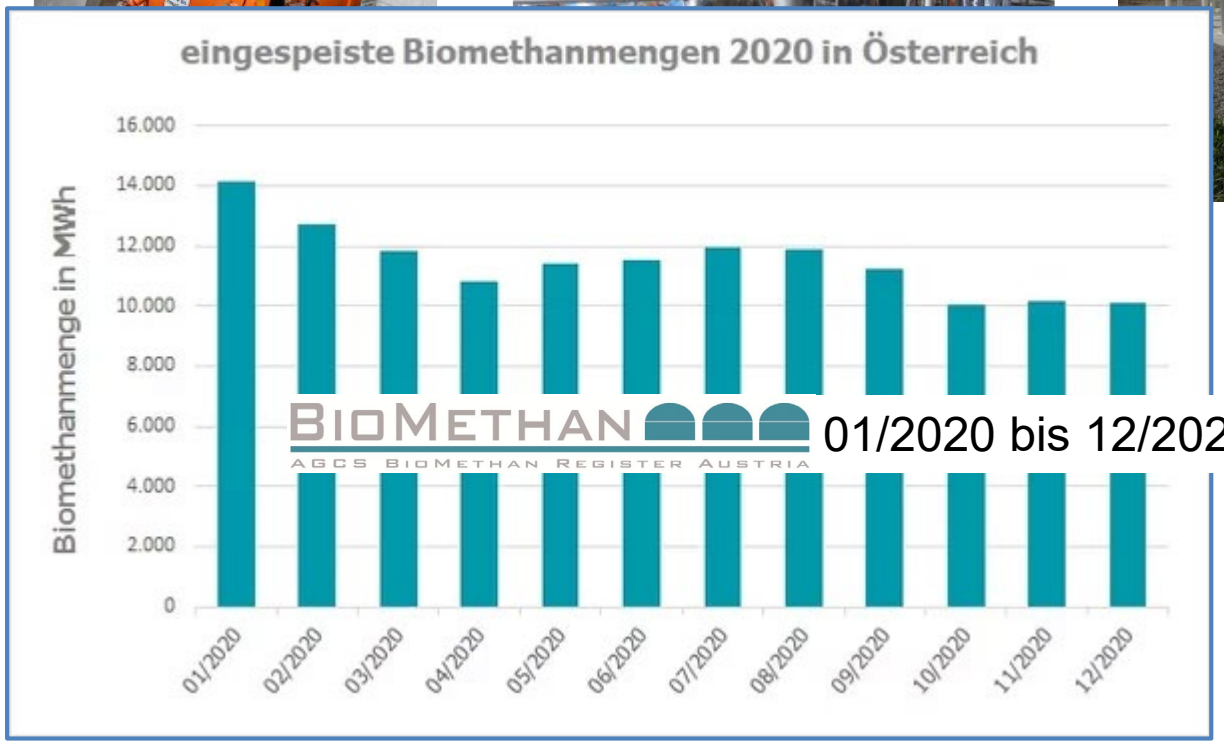
Methanisierung von CO_2 – Technischer Stand und Anforderungen an die Infrastruktur

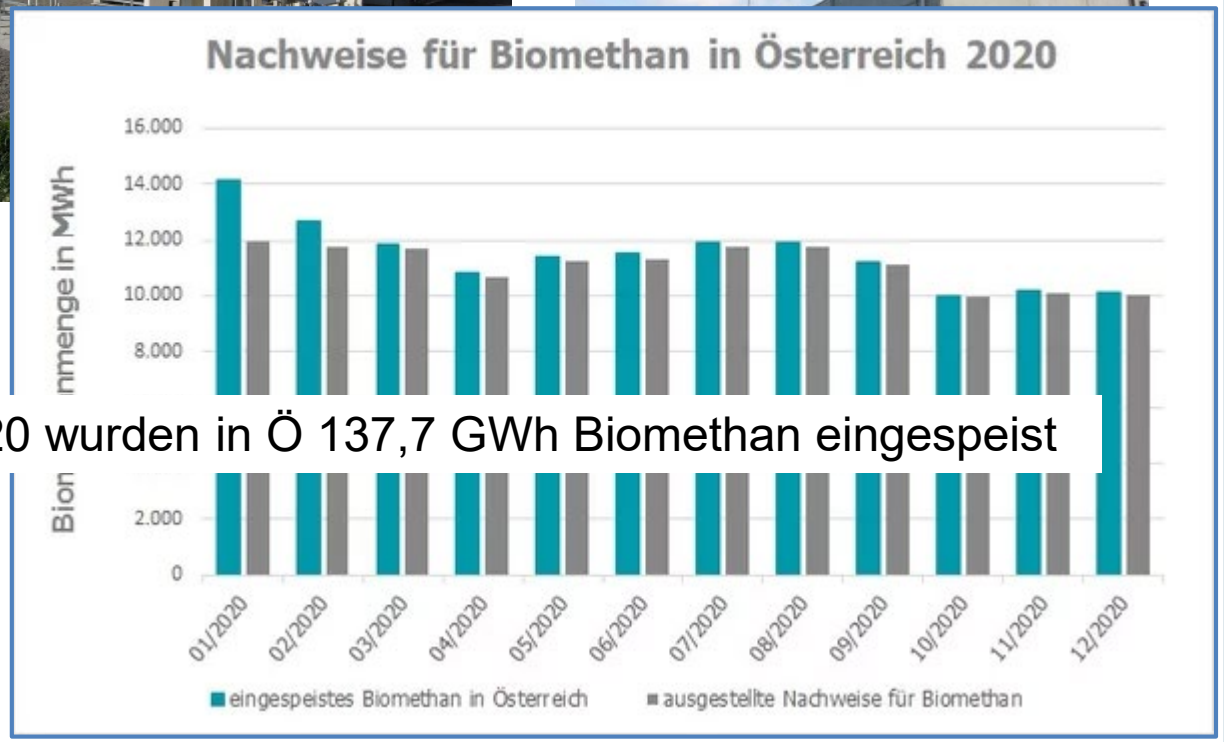
Ao.Univ.Prof. DI Dr. Michael Harasek
Technische Universität Wien
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
michael.harasek@tuwien.ac.at

biogas 21
9.12. - 10.12. ONLINE

Biomethan – Nützen wir unsere (Abfall-)Ressourcen!

Biomethan aus Biogas – eine etablierte Technologie!





BIOMETHAN
AGCS BIOMETHAN REGISTER AUSTRIA

01/2020 bis 12/2020 wurden in Ö 137,7 GWh Biomethan eingespeist

- 2020 in Österreich: 137 GWh Biomethan ins Erdgasnetz eingespeist, das entspricht **ca. 12,5 Mio m³ CH_4**, also eingespeistes Biomethan

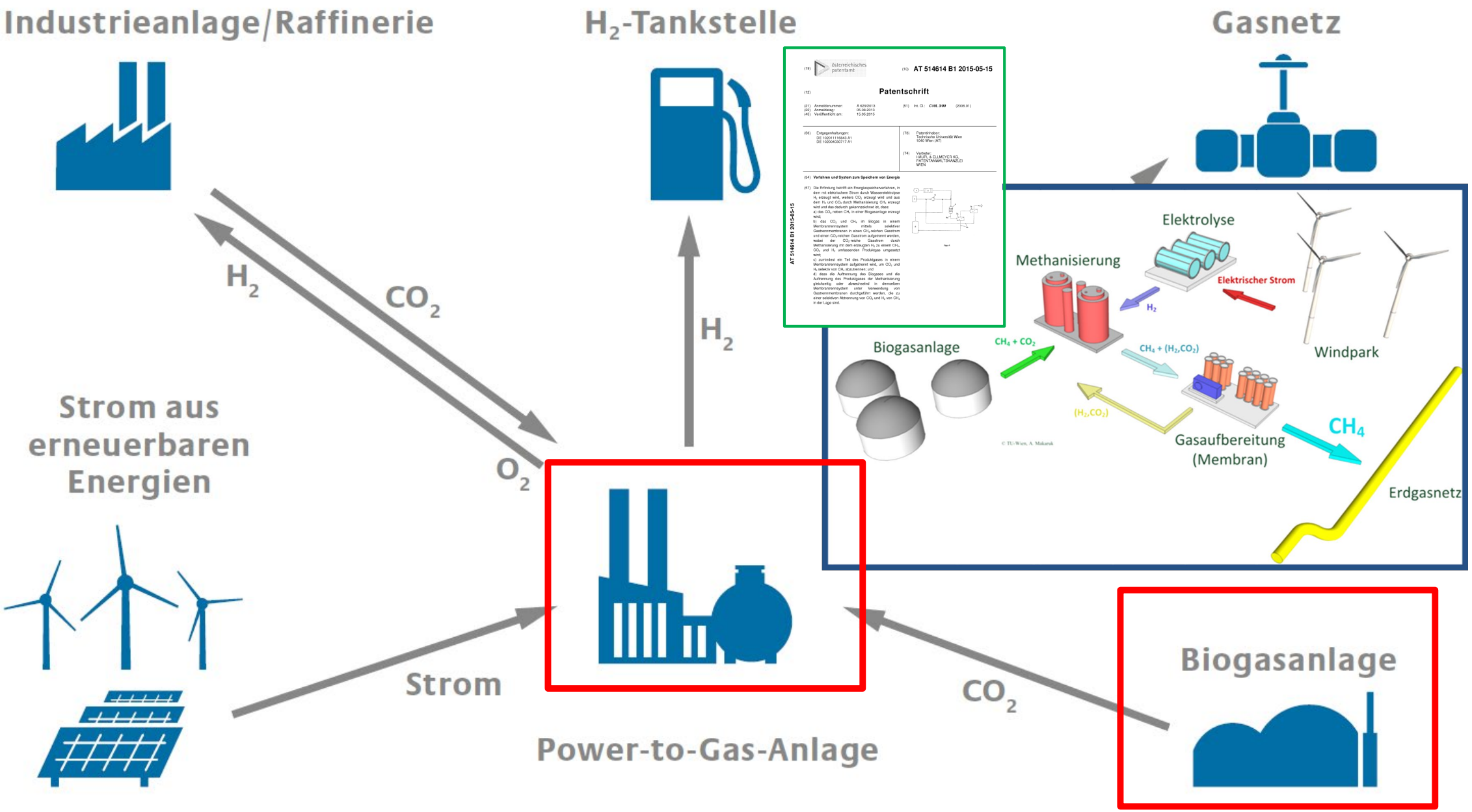
- CO_2-Gehalt im Biogas: 35 bis 50 v% => **ca. 8 bis 10 Mio m³ CO_2** (ca. 16.000 t bis 20.000 t CO_2) als Nebenprodukt der Gasaufbereitung

Wie könnte dieses CO_2 genützt werden?

=> Glashaus-Gemüsekulturen düngen, Algen füttern, oder:

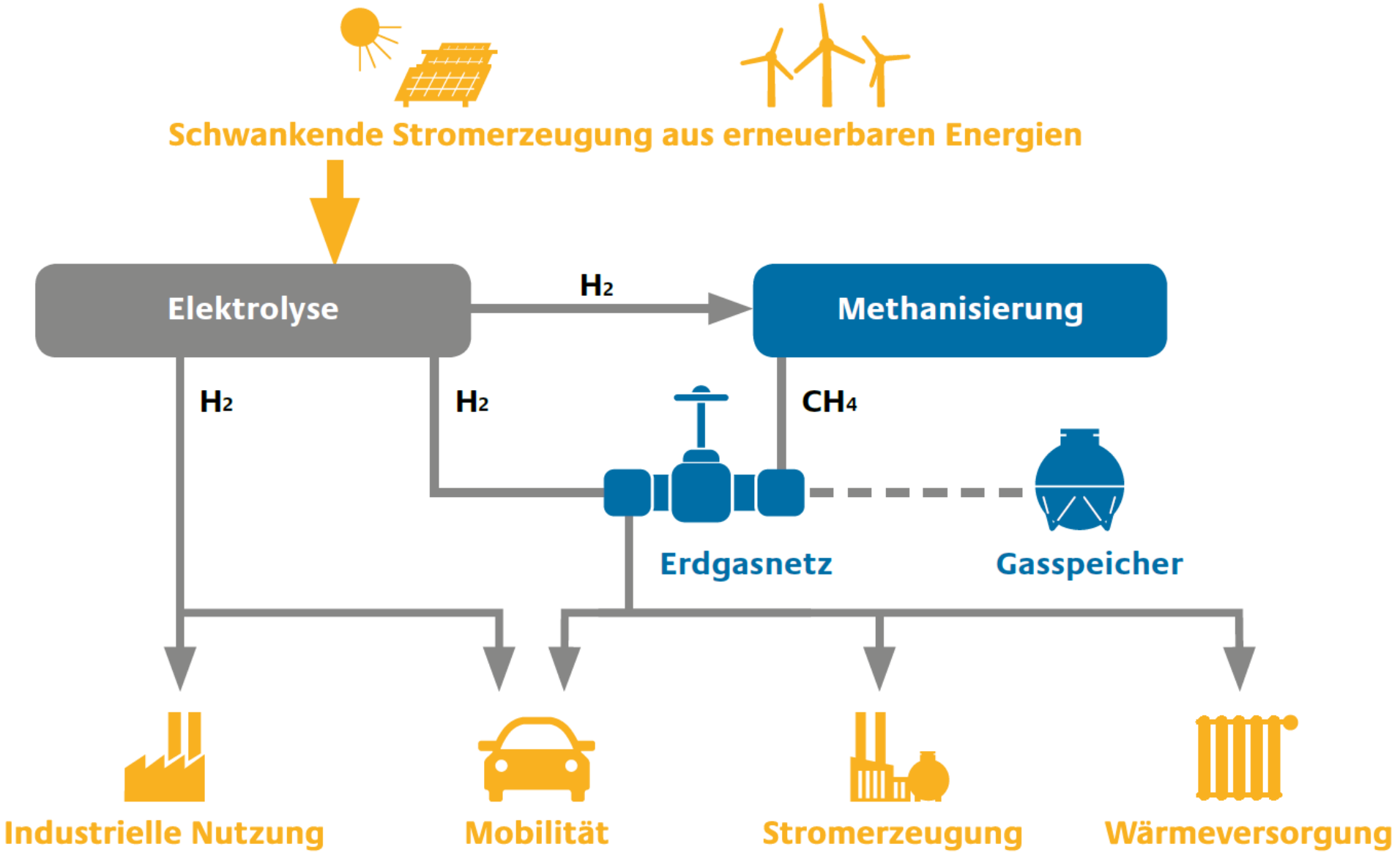
=> z.B. durch **Methanisierung** weitere bis zu **10 Mio. m³ CH_4 pro Jahr** erzeugen und bestehende Infrastruktur nützen !

Integration von Power-to-Gas – CO_2-Quelle Biogas (!)



[Deutsche Energie Agentur:„Fachbroschüre Power to Gas Integration“ (2015)]

Power-to-Gas als Schlüsseltechnologie zur Sektorkopplung



[Deutsche Energie Agentur:„Fachbroschüre Power to Gas Integration“ (2015)]

Thermochemische Methanisierung von CO_2 und CO

Methanisierung / Hydrogenierung von Kohlenstoffoxiden:

$$CO + 3H_2 \Longleftrightarrow CH_4 + H_2O + 206\ kJ/mol$$

$$\underline{CO_2 + 4H_2 \Longleftrightarrow CH_4 + 2H_2O + 165\ kJ/mol}$$

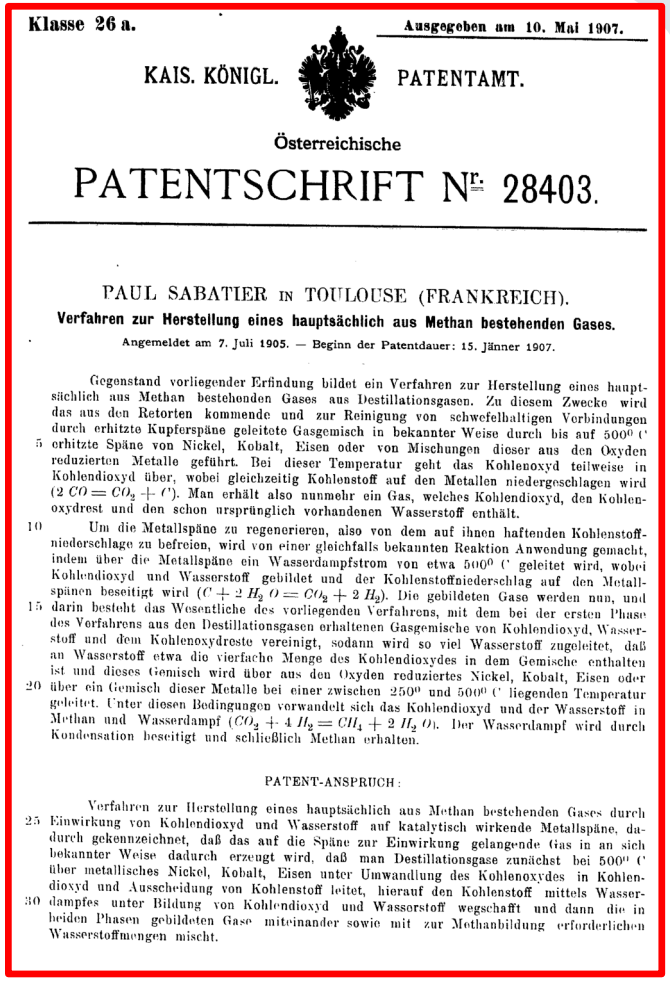
Sabatier-Reaktion

Stark-exotherme Reaktion (1 mol% CO_2 umgesetzt --> Temperaturanstieg 60-70 K).

Reverse Water Gas Shift-Reaktion:

$$CO_2 + H_2 \Longleftrightarrow CO + H_2O - 41\ kJ/mol$$

Bildung von CO ist ausgeprägt bei hohen CO_2-Konzentrationen (ca. 80% (v/v)) und hohen Temperaturen (ca. 670 K),
1-2 mol% CO sind im Produktgas möglich => Problem bei Aufbereitung und Einhaltung von Einspeisegrenzwerten!



Klasse 26 a. Ausgegeben am 10. Mai 1907.

KAIS. KÖNIGL. PATENTAMT.

Österreichische

PATENTSCHRIFT Nr. 28403.

PAUL SABATIER IN TOULOUSE (FRANKREICH).

Verfahren zur Herstellung eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases.

Angemeldet am 7. Juli 1905. — Beginn der Patentdauer: 15. Jänner 1907.

Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases aus Destillationsgasen. Zu diesem Zwecke wird das aus den Retorten kommende und zur Reinigung von schwefelhaltigen Verbindungen durch erhitzte Kupferspäne geleitete Gasgemisch in bekannter Weise durch bis auf 500° C erhitzte Späne von Nickel, Kobalt, Eisen oder von Mischungen dieser aus den Oxyden reduzierten Metalle geführt. Bei dieser Temperatur geht das Kohlenoxyd teilweise in Kohlendioxyd über, wobei gleichzeitig Kohlenstoff auf den Metallen niedergeschlagen wird ($2\,CO = CO_2 + C$). Man erhält also nunmehr ein Gas, welches Kohlendioxyd, den Kohlenoxydrest und den schon ursprünglich vorhandenen Wasserstoff enthält.

Um die Metallspäne zu regenerieren, also von dem auf ihnen haftenden Kohlenstoffniederschlage zu befreien, wird von einer gleichfalls bekannten Reaktion Anwendung gemacht, indem über die Metallspäne ein Wasserdampfstrom von etwa 500° C geleitet wird, wobei Kohlendioxyd und Wasserstoff gebildet und der Kohlenstoffniederschlag auf den Metallspänen beseitigt wird ($C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$). Die gebildeten Gase werden nun, und darin besteht das Wesentliche des vorliegenden Verfahrens, mit dem bei der ersten Phase des Verfahrens aus den Destillationsgasen erhaltenen Gasgemische von Kohlendioxyd, Wasserstoff und dem Kohlenoxydreste vereinigt, sodann wird so viel Wasserstoff zugeleitet, daß an Wasserstoff etwa die vierfache Menge des Kohlendioxydes in dem Gemische enthalten ist und dieses Gemisch wird über aus den Oxyden reduziertes Nickel, Kobalt, Eisen oder über ein Gemisch dieser Metalle bei einer zwischen 250° und 500° C liegenden Temperatur geleitet. Unter diesen Bedingungen verwandelt sich das Kohlendioxyd und der Wasserstoff in Methan und Wasserdampf ($CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O$). Der Wasserdampf wird durch Kondensation beseitigt und schließlich Methan erhalten.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases durch Einwirkung von Kohlendioxyd und Wasserstoff auf katalytisch wirkende Metallspäne, dadurch gekennzeichnet, daß das auf die Späne zur Einwirkung gelangende Gas in an sich bekannter Weise dadurch erzeugt wird, daß man Destillationsgase zunächst bei 500° C über metallisches Nickel, Kobalt, Eisen unter Umwandlung des Kohlenoxydes in Kohlendioxyd und Ausscheidung von Kohlenstoff leitet, hierauf den Kohlenstoff mittels Wasserdampfes unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff wegschafft und dann die in beiden Phasen gebildeten Gase miteinander sowie mit zur Methanbildung erforderlichen Wasserstoffmengen mischt.

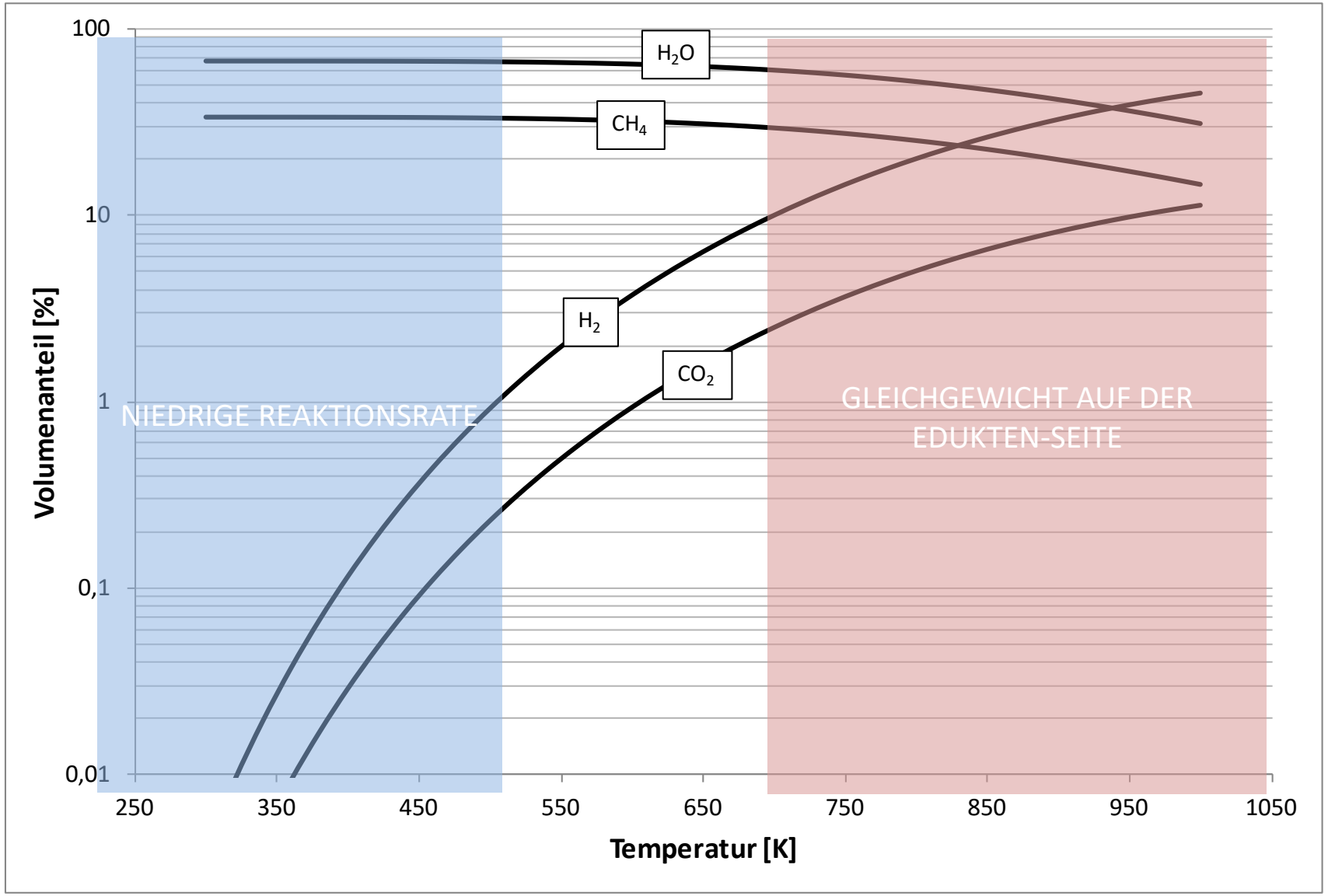
Chemisches Gleichgewicht – Methanisierung von CO_2

Reaktion:

$CO_2 + 4H_2 \Longleftrightarrow CH_4 + 2H_2O$

Zusammensetzung /Rohgas:

20% CO_2 und 80% H_2 (v/v)



Katalysatoren bei der CO_2-Methanisierung

Mehrere Metalle sind **katalytisch aktiv**: Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd, Ag (nach fallender Aktivität)

Nickel ist die übliche Wahl für die Methanisierung von Kohlenstoffoxiden auf Grund der höheren Aktivität und niedrigen Kosten

Typische Probleme im Betrieb eines Nickel-Katalysators:

- Deaktivierung durch **Schwefelkomponenten** (1 ppm H_2S gilt als Limit)
- Bildung von Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$ (nur bei höheren CO-Konzentrationen)
- Überhitzung des Reaktors (Sintering /Reduktion der Porosität)

Biologische Methanisierung: Bioreaktoren mit Mikroorganismen (Archeen) als „Bio-Katalysatoren“ zur direkten Umsetzung von CO_2 und H_2 zu CH_4 und H_2O

Auslegung der Methanisierungs-Prozesskette

Thermochemische Methanisierung

Serie adiabater Reaktoren und dazwischen liegende Wärmetauscher zur Abführung der Reaktionswärme

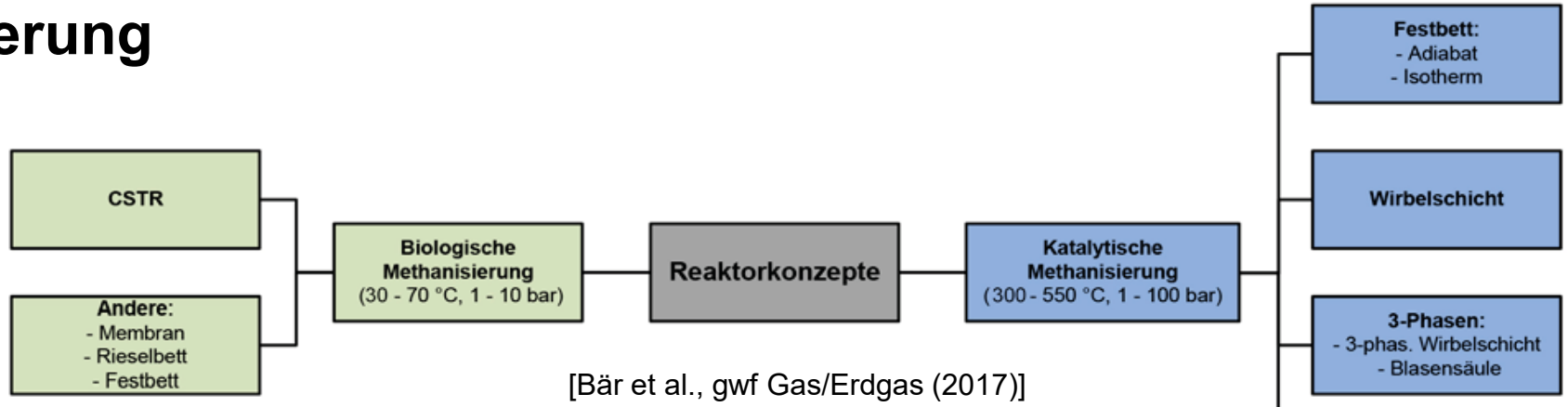
- Einfache Serienschaltung
- Recycle-Gasströme zur Reduktion von Reaktorvolumen

Isotherme Reaktoren

- Kombination aus Wärmetauscher und Festbettreaktor
- Wirbelschichtmethanisierung

Biologische Methanisierung

- Rührkessel
- Tropfkörperreaktoren



[Bär et al., gwf Gas/Erdgas (2017)]

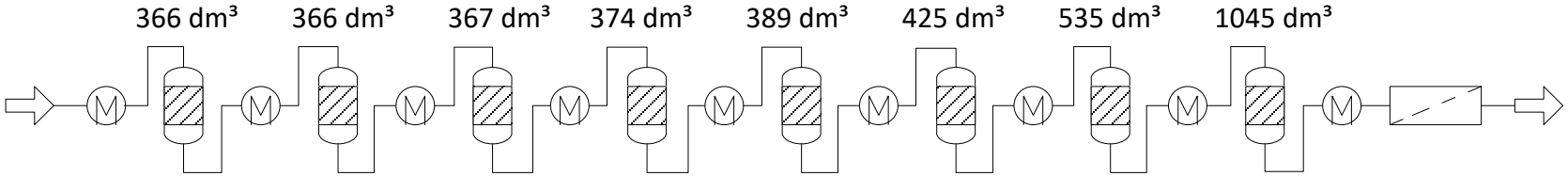
Vergleich thermochemische / biologische Methanisierung

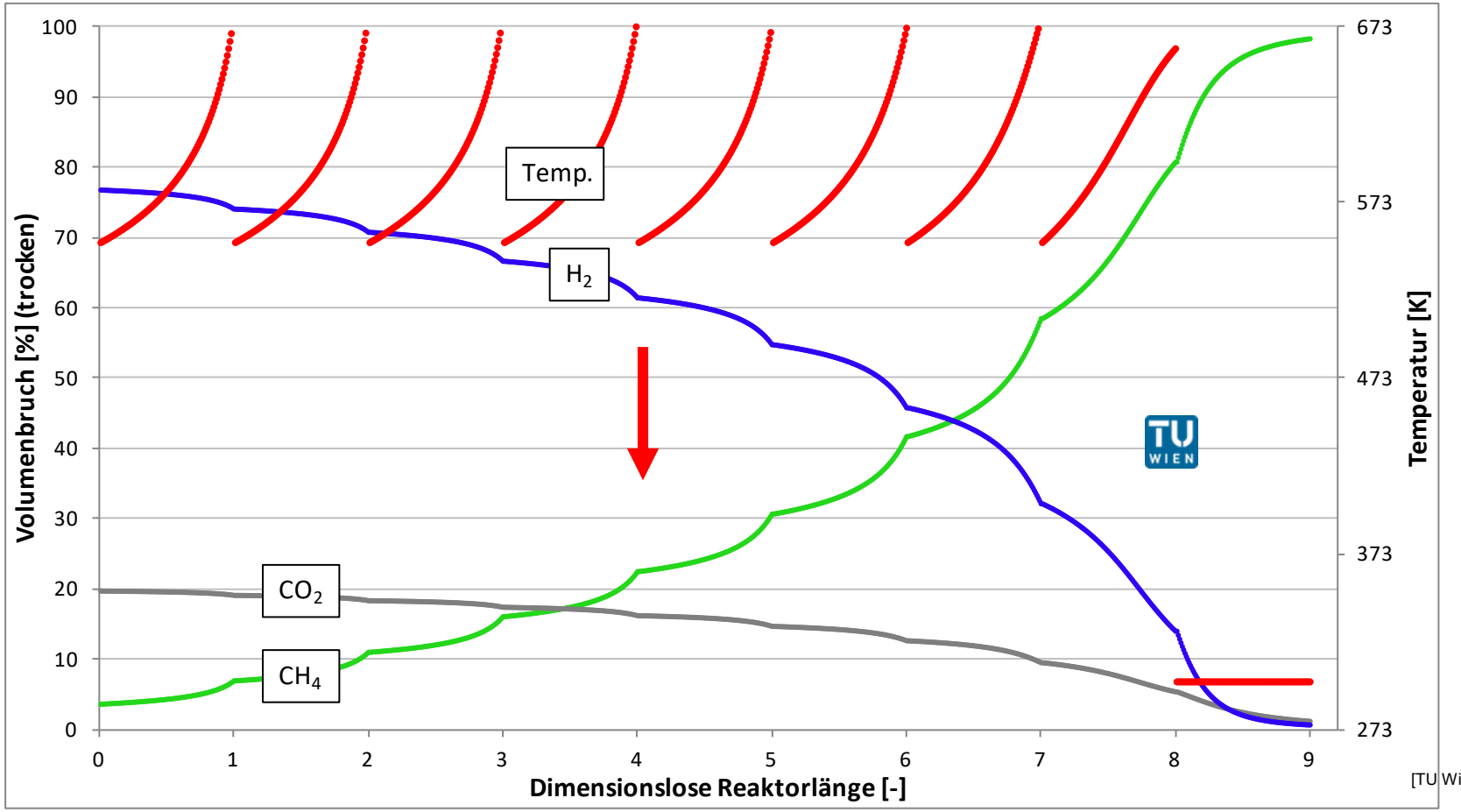
Reaktor Typ	BM (in situ) CSTR	BM (extern) CSTR	3PM	FB
Katalysator	Mikroorganismen	Mikroorganismen	Ni-basiert	Ni-basiert
Stufen	1	1–2 [21]	1–2	2–6
T in °C	30–60	40–70	300–350	300–550
p in bar	1	1–10	20	> 10
Entwicklungsstand	Labor- und Pilotmaßstab	Labormaßstab	Labormaßstab	Kommerziell
GHSV in h^{-1}	< 13 [18]	< 100	500–1 000	2 000–5 000
Limitierungen	Stofftransport Gas-Flüssigkeit Kohlenstoffquelle	Stofftransport Gas-Flüssigkeit, Rückvermischung	Stofftransport Gas-Flüssigkeit	Gleichgewicht
Toleranz gegenüber Verunreinigungen	hoch	hoch	niedrig–mittel	niedrig
Dynamischer Betrieb	Limitiert durch Regelung und Anlagenperipherie			
Strombedarf in kWh/m^3 SNG (Einspeisedruck 16 bar)	~1,8 [18]	0,3–1,3 [18]	< 0,4	< 0,4
Wärmerückgewinnung	schlecht	schlecht	gut–sehr gut	sehr gut

[Bär et al., gwf Gas/Erdgas (2017)]

Beispieldesign: mehrstufige adiabate thermochemische Methanisierung

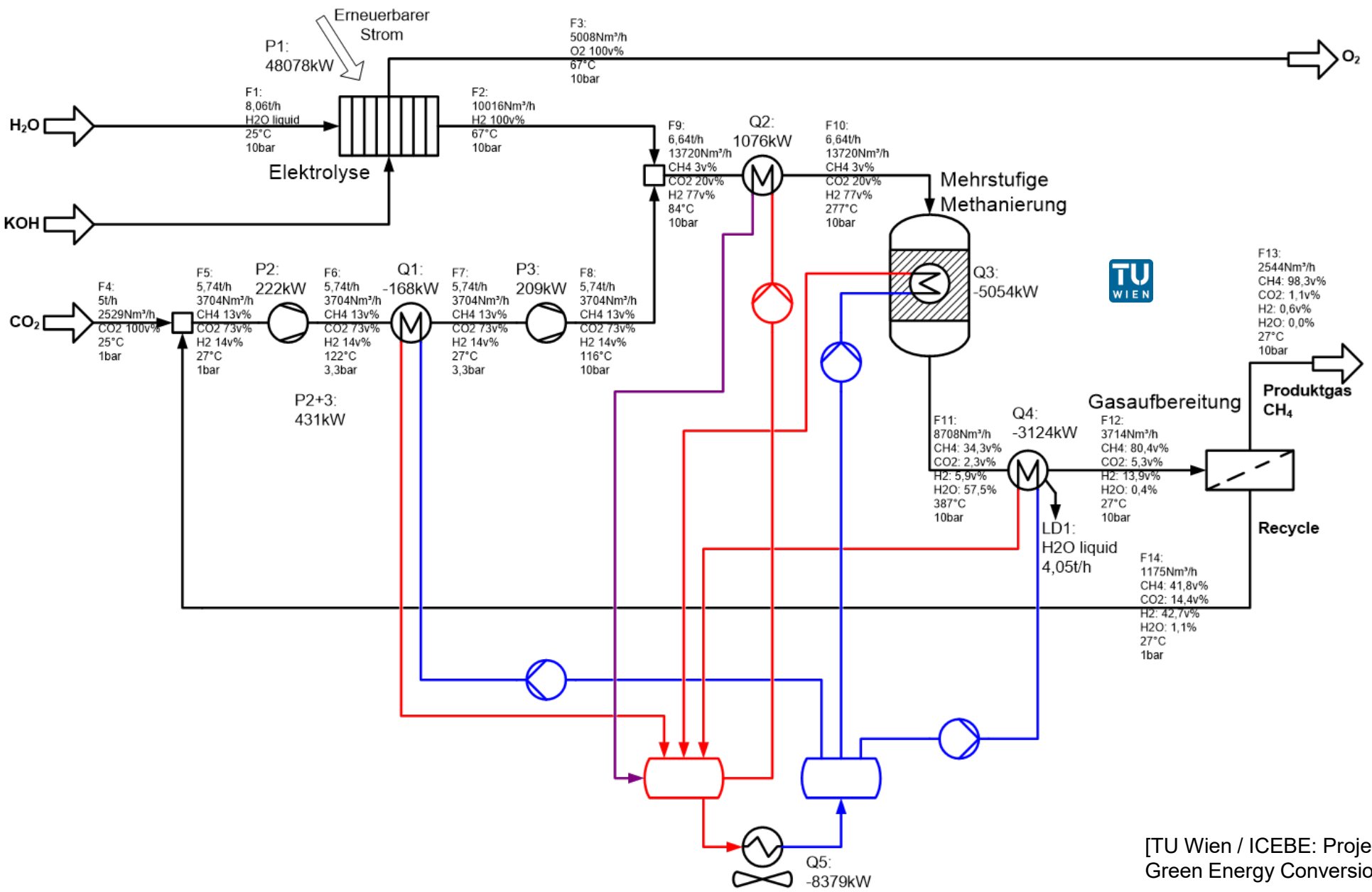
CO_2-Massenstrom: 5t/h (2500m³/h) **Produktgas-CH_4: 98% (v/v)**





[TU Wien / ICEBE: Projekt GECO (2012)]

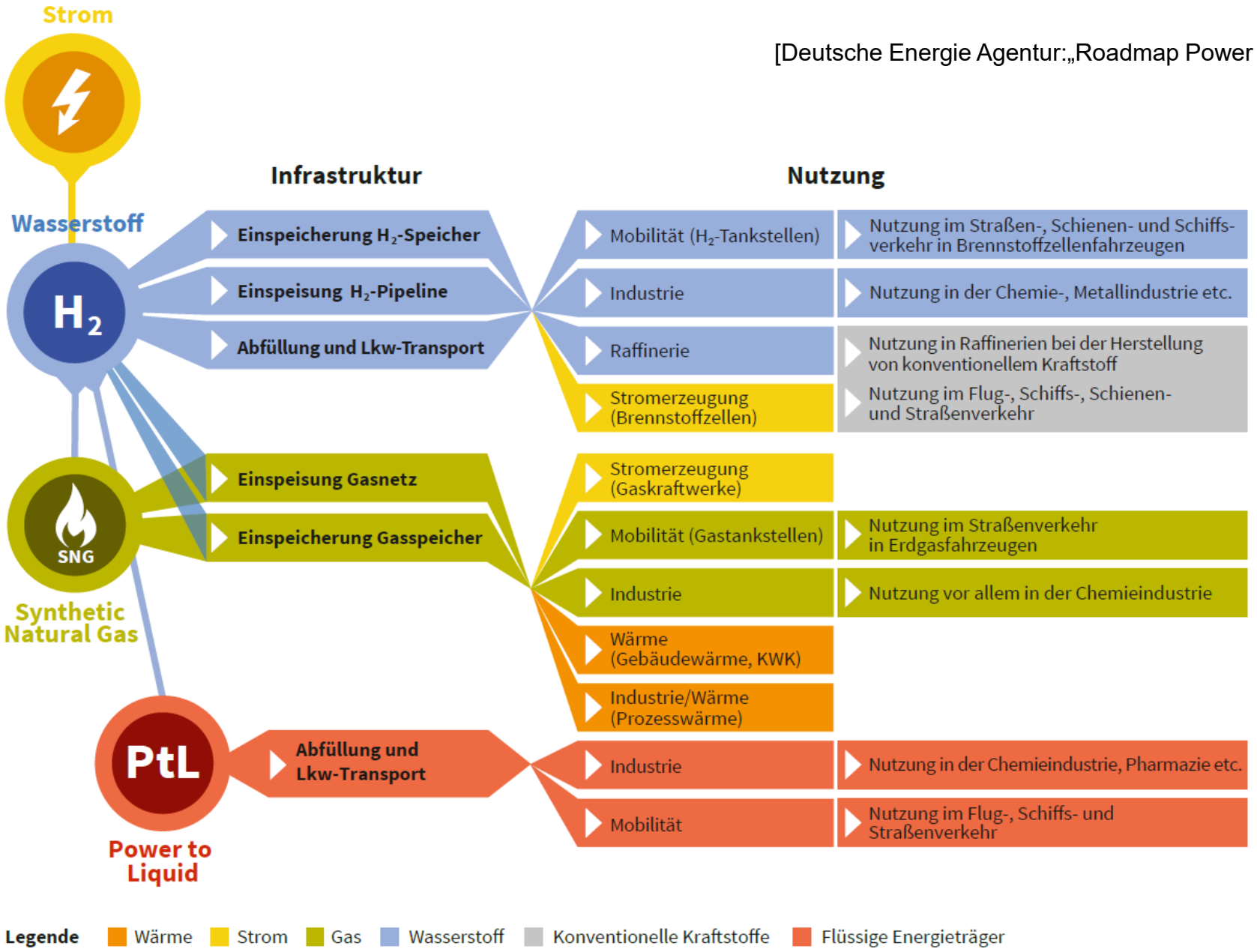
Beispieldesign: Prozessbilanz + Wärmeintegration



[TU Wien / ICEBE: Projekt GECO – Green Energy Conversion & Storage (2012)]

Power-to-Gas: Möglichkeiten / Nutzungsszenarien

[Deutsche Energie Agentur:„Roadmap Power to Gas“ (2017)]



Bewertung des Stand der Technik – mittelfristige Perspektive

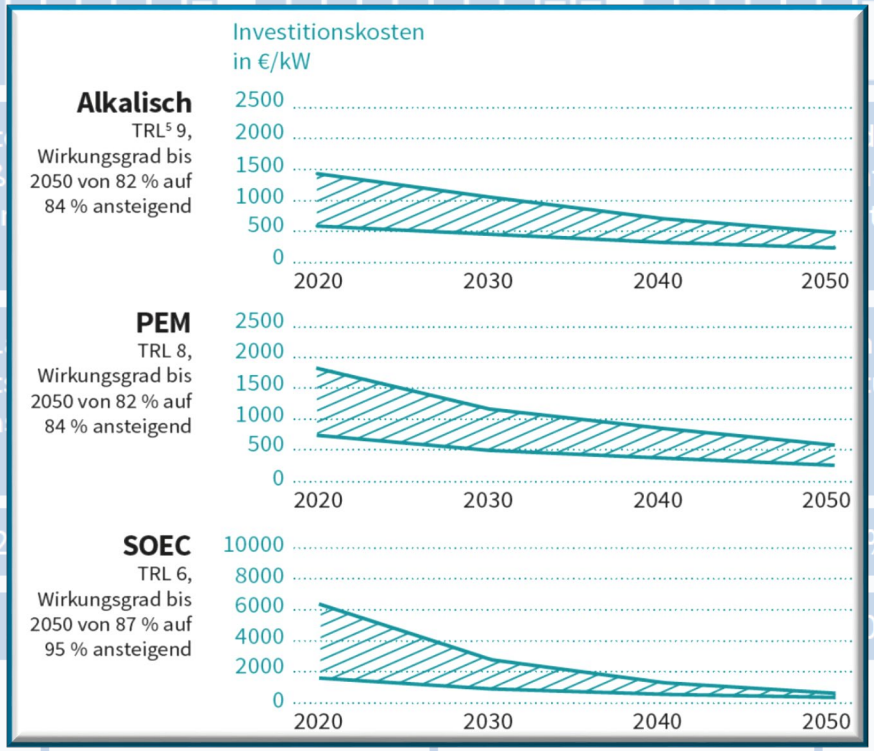
	ELEKTROLYSE			METHANISIERUNG	
IST-SITUATION	Alkalische Elektrolyse	PEM-Elektrolyse	Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC)	Katalytische Methanisierung	Biologische Methanisierung
Technology Readiness Level	9	8	6	8	7
Vorteile	kostengünstig (große Anlagen), langjährige Erfahrung	kompakte Bauweise, bessere Dynamik, gute Skalierbarkeit, keine Korrosion	bei Nutzung der Abwärme effizienter und kostengünstiger	gute Skalierbarkeit, hochwertige Abwärme	robust, flexibel, schnelle Reaktionszeit
Herausforderungen	Laugen, Kaltstart- und Teillastverhalten	teure Werkstoffe, Materialanforderungen	Prozess bei hoher Temperatur	teure Werkstoffe, geringe Flexibilität, Reinheit der Eingangsgase	biologisches System, bisher noch keine Multi-MW-Anlage realisiert
Wirkungsgrad	62 – 82 %	65 – 82 %	65 – 85 %	77 – 83 %	77 – 80 %
Investitionen	800 – 1.500 €/kW	900 – 1.850 €/kW	2.200 – 6.500 €/kW	400 – 1.230 €/kW	400 – 1.980 €/kW
PERSPEKTIVE	↓	↓	↓	↓	↓
Wirkungsgrad	**78 – 84 %**	**75 – 84 %**	**87 – 95 %**	**77 – 90 %**	**79 – 90 %**
Investitionen	**250 – 400 €/kW**	**300 – 700 €/kW**	**270 – 800 €/kW**	**130 – 400 €/kW**	**200 – 400 €/kW**

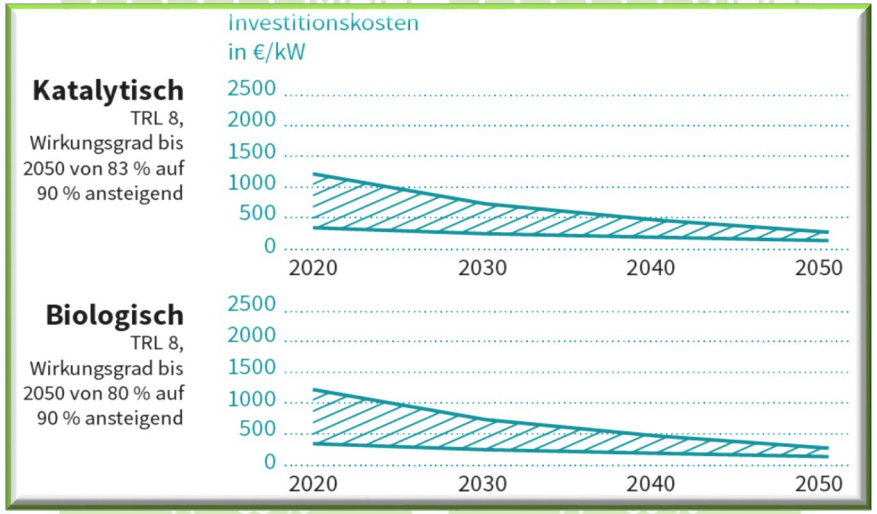
Wirkungsgrad bezogen auf unteren Heizwert; Investitionen bezogen auf Nennleistung der Anlage

[Deutsche Energie Agentur:„Roadmap Power to Gas“ (2017) sowie https://www.powertogas.info/power-to-gas/die-technologie/]

Bewertung des Stand der Technik – mittelfristige Perspektive

	ELEKTROLYSE			METHANISIERUNG	
IST-SITUATION	Alkalische Elektrolyse	PEM-Elektrolyse	Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC)	Katalytische Methanisierung	Biologische Methanisierung
Technology Readiness Level				8	7
Vorteile	kost (groß langjähr		ler Ab- ter und tiger		
Herausforderungen	L Kalt Teilla		oher ur		
Wirkungsgrad	62		%		
Investitionen	800 –		€/kW	400 – 1.230 €/kW	400 – 1.980 €/kW
PERSPEKTIVE					
Wirkungsgrad	78 – 84 %	75 – 84 %	87 – 95 %	77 – 90 %	79 – 90 %
Investitionen	250 – 400 €/kW	300 – 700 €/kW	270 – 800 €/kW	130 – 400 €/kW	200 – 400 €/kW



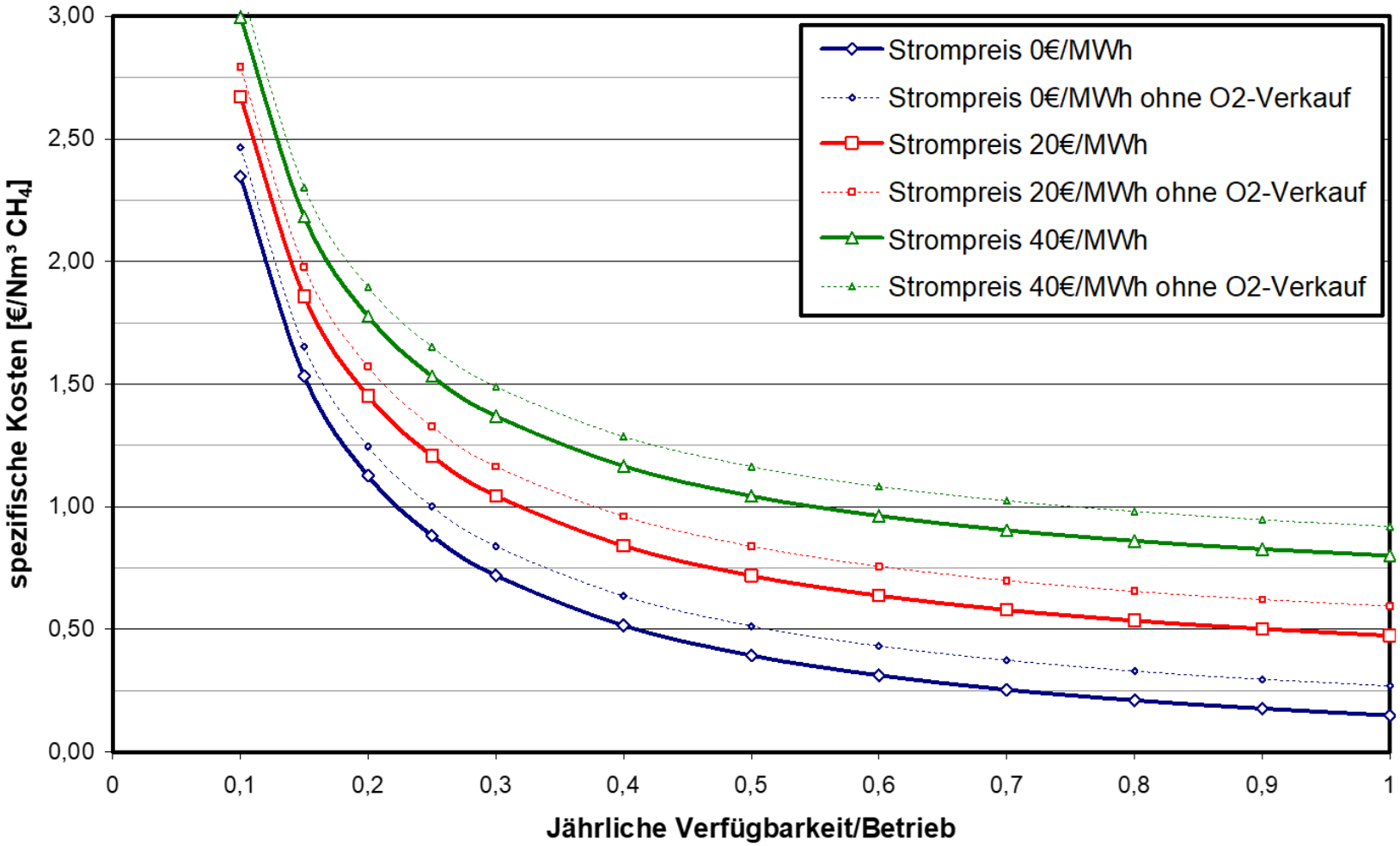


Wirkungsgrad bezogen auf unteren Heizwert; Investitionen bezogen auf Nennleistung der Anlage

Strategieplattform Power to Gas

[Deutsche Energie Agentur:„Roadmap Power to Gas“ (2017)]

Beispieldesign: produktspezifische Kosten – CH_4 aus CO_2



Investition: 50 M€, Abschreibung der Anlage: 13 Jahre
Anteil der Investmentkosten für Wartung und Instandhaltung: 3%/a
Anteil der Kosten für Consumables (Katalysatoren, Adsorbens) und Betriebsunterstützung: 2%/a
Keine Finanzierungskosten

- Verfügbarkeit/Betrieb: 10 … 100 %
- Einkaufspreis CO_2: 15€/t
- Verkaufspreis Sauerstoff: 50 €/t
- Kapazität: 5t CO2/h, 50 MWel

Einbettung von PtG im Energiesystem – Hindernisse und Potentiale

Strombezugsoptionen

Strommarkt
Hohe Belastung der Strombezugspreise durch Abgaben und Umlagen

Systemdienst-leistungen

Nicht integrierbarer Strom
Eingeschränkte Möglich-keiten zur Nutzung

Power-to-Gas-Anlagen

Industrialisierung birgt Potenzial zur Kostendegression und Steigerung des Wirkungsgrads

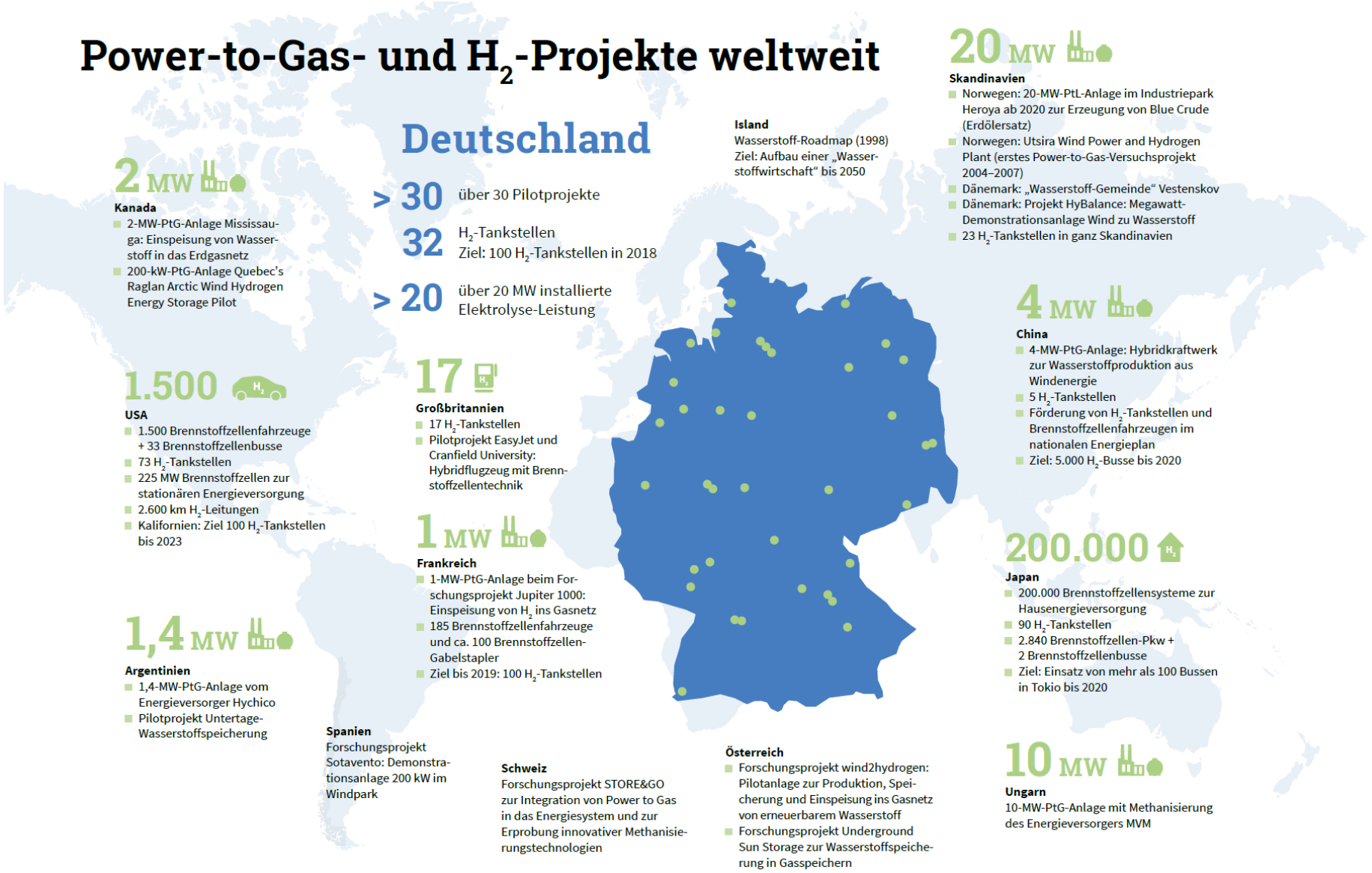
Outputseite

Geringe Erlösmöglichkeiten für PtG-Produkte

- Produkte für den Wärmesektor
- Produkte für den Verkehrssektor
- Produkte für den Industriesektor
- Produkte für den Strommarkt

[Deutsche Energie Agentur:„Roadmap Power to Gas“ (2017)]

PtG und H_2-Projekte – internationaler Kontext

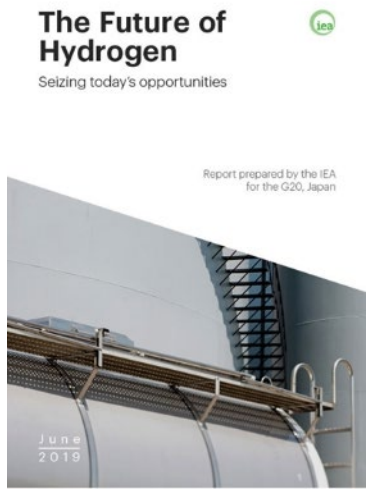


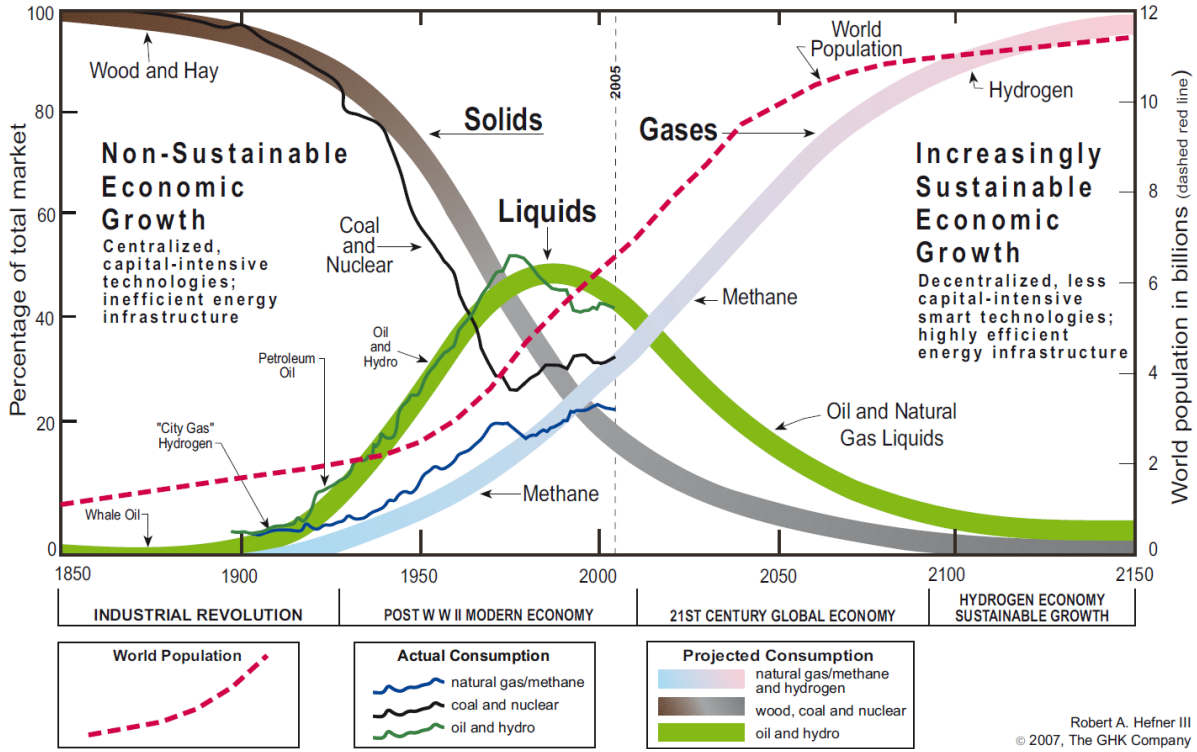
[Deutsche Energie Agentur: „Roadmap Power to Gas" (2017)]

PtG als Schlüsseltechnologie für die Energiewende

- Power-to-Gas ist eine Schlüsseltechnologie für die Strategie „Greening the Gas Grid“ und könnte auch **für Biogasanlagenbetreiber interessant** werden!
- Power-to-Gas (CH_4 oder H_2!) ist ein wichtiges Element zur Sektorkopplung.
- Power-to-Gas erschließt ein riesiges Potential für den Energietransport und
- Power-to-Gas erschließt ein riesiges Energiespeicherpotential.
- Power-to-Gas wird dort gebraucht, wo die Weiterentwicklung des Energiesystems basierend auf einer weitgehenden Elektrifizierung in Verbindung mit dem Einsatz erneuerbarer Energien an ihre Grenzen stößt.
- Power-to-Gas ist sinnvoll, wenn die vorhandene Infrastruktur genutzt werden kann und dadurch Kosten (z. B. für neue Infrastruktur) geringer ausfallen.
- Um Power-to-Gas zu einem Business Case zu machen, braucht es politischen Willen und **klare gesetzliche Rahmenbedingungen**.

Herzlichen Dank!





Kontakt:

Ao.Univ.Prof. DI Dr. Michael Harasek
Technische Universität Wien
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
Getreidemarkt 9/166
A-1060 Wien

michael.harasek@tuwien.ac.at

www.membran.at www.cfd.at