

EIN HOCHLEISTUNGSREAKTOR FÜR HOHE GASQUALITÄT UND HOHE PRODUKTIONSRATEN

Mit dem zum Patent angemeldeten «High Efficiency – High Throughput»-Konzept für einen Methanisierungsreaktor wird ein wichtiger Schritt in Richtung des Ziels der Schweizer Gaswirtschaft von 30% erneuerbare Gase im Wärmemarkt bis 2030 gemacht. In Kombination mit einer Sensorneuentwicklung lässt das innovative Konzept auch die Steuerung von Power-to-Gas-Anlagen und ein «Real-Time Pricing» der einzuspeisenden Gase zu.

Andre Heel; Samuel Hecht, UMTEC, OST – Ostschweizer Fachhochschule
Daniel Matter, Mems AG

Die Einbindung von regenerativ erzeugten Energien in Form von Biogas, Wasserstoff oder synthetischem Methan steht im Mittelpunkt zahlreicher Strategien verschiedener Industriezweige. Als Beitrag zur Begrenzung der Klimaerwärmung sind die Energieversorger bemüht, die Nutzung fossiler Energieträger und damit deren klimaschädliche CO₂-Emissionen einzuschränken, dabei aber die Versorgungssicherheit jederzeit zu gewährleisten. Auf Basis der «Klimaziele 2050» will die schweizerische Gasbranche bis 2030 erneuerbare Gase im Umfang von 30% in den Wärmemarkt der Schweiz integrieren. Um das Ziel der Defossilierung schnell zu erreichen, ist neben dem Ausbau von Biogasanlagen auch der Einbezug neuer Konzepte in Form von Power-to-Gas-(PtG-)Technologien notwendig. Die Diversifizierung durch lokal einspeisende Technologien in das Erdgasnetz führt jedoch in Zukunft zu deutlich heterogeneren Gasqualitäten im

Gasnetz. Denn es gibt nicht nur das eine PtG-Konzept, sondern diverse Verfahren, die in unterschiedlichen Gaszusammensetzungen – vor allem in Bezug auf Methan (CH₄), Wasserstoff (H₂) und residuales CO₂ – resultieren.

Im Hinblick auf diese Systemtransition und die damit zunehmenden Veränderungen im Gasnetz wurden die SVGW-Richtlinien G13 «Einspeisung von erneuerbaren Gasen» [1] und G18 «Gasbeschaffenheit» [2, 3] revidiert, die gemäss Rohrleitungssicherheitsverordnung (RLSV, SR 746.12) zusammen mit anderen Richtlinien als Regeln der Technik gelten. Schlussendlich benötigt es jedoch neben einem reinen Monitoring auch eine Kontrolle der Einhaltung von Gasqualitäten und eine Brennwertbewertung, die Konsumenten, Versorgern und Einspeisenden ein faires Pricing der Gasmischung erlaubt. Denn der Brennwert ändert sich mit der Gaszusammensetzung, insbesondere mit einer signifikanten Zugabe von bis zu 10 mol% H₂, wie es gemäss SVGW-Richtlinie G18 neu erlaubt ist.

RÉSUMÉ

UN RÉACTEUR HAUTE PERFORMANCE POUR UNE QUALITÉ DE GAZ ET DES CADENCES DE PRODUCTION ÉLEVÉES

Le concept «High Efficiency – High Throughput» pour un réacteur de méthanisation, qui fait l'objet d'une demande de brevet, permet de faire un pas important vers l'objectif de l'industrie gazière suisse de 30% de gaz renouvelables sur le marché de la chaleur d'ici 2030. Combiné à un nouveau capteur, ce concept innovant permet également la commande d'installations Power-to-gas et une tarification en temps réel des gaz à injecter dans le réseau. Au cœur du concept, le catalyseur *SmartCat* s'appuie sur du nickel et de la zéolite présentant des capacités d'adsorption. Lors de la réaction de méthanisation, il se forme non seulement du CH₄, mais aussi du H₂O, qui est adsorbé sur la zéolite, ce qui déplace l'équilibre réactionnel sur le produit, c'est-à-dire sur le méthane. Ainsi, un mélange stœchiométrique des produits de départ CO₂ et H₂ est intégralement transformé en méthane. Le méthane obtenu est si pur qu'il peut être injecté dans le réseau de gaz sans traitement. La qualité du produit gazeux est surveillée à l'aide du capteur *gasQS™* et la régénération du réacteur est déclenchée dès que le catalyseur est saturé d'eau.

GASQUALITÄTSMANAGEMENT UND «REAL-TIME PRICING» VON EINSPEISEGASEN

Die Richtlinien G13 und G18 definieren die Gaszusammensetzung und Gasqualität einerseits über die erlaubten Komponenten wie Methan (CH₄), höhere Kohlenwasserstoffe (C2–C6), Wasserstoff (H₂) sowie CO₂ und deren Grenzwerte. Andererseits definieren die beiden Richtlinien auch Eigenschaften wie *Wobbe*-Index, Brennwert und relative Dichte, weil sich insbesondere Gasdichte und Brennwert von H₂ deutlich von denjenigen von CH₄, dem Hauptbestandteil von Erdgas, unterscheiden. Aufgrund der fortschreitenden Diversifizierung der Gaserzeugung (Fig. 1) ist ein zukunftsorientiertes und gleichzeitig kostengünstiges Gasqualitätsmanagement unter Verwendung eines Industriesensors zwingend erforderlich. Nur mit einer einheitlichen Sensorik im gesamten Gasnetz können Gasqualitäten an Einspeisepunkten überprüft und bewertet werden.

Um dieser Herausforderung und dem Bedarf in Energiesystemen gerecht zu werden, unterstützte der Forschungsfonds des Verbandes der Schweizer Gasindustrie (FOGA) und der Forschungsfonds Aargau (FFA) die Entwicklung eines *in-situ*-PtG-

Kontakt: andre.heel@ost.ch

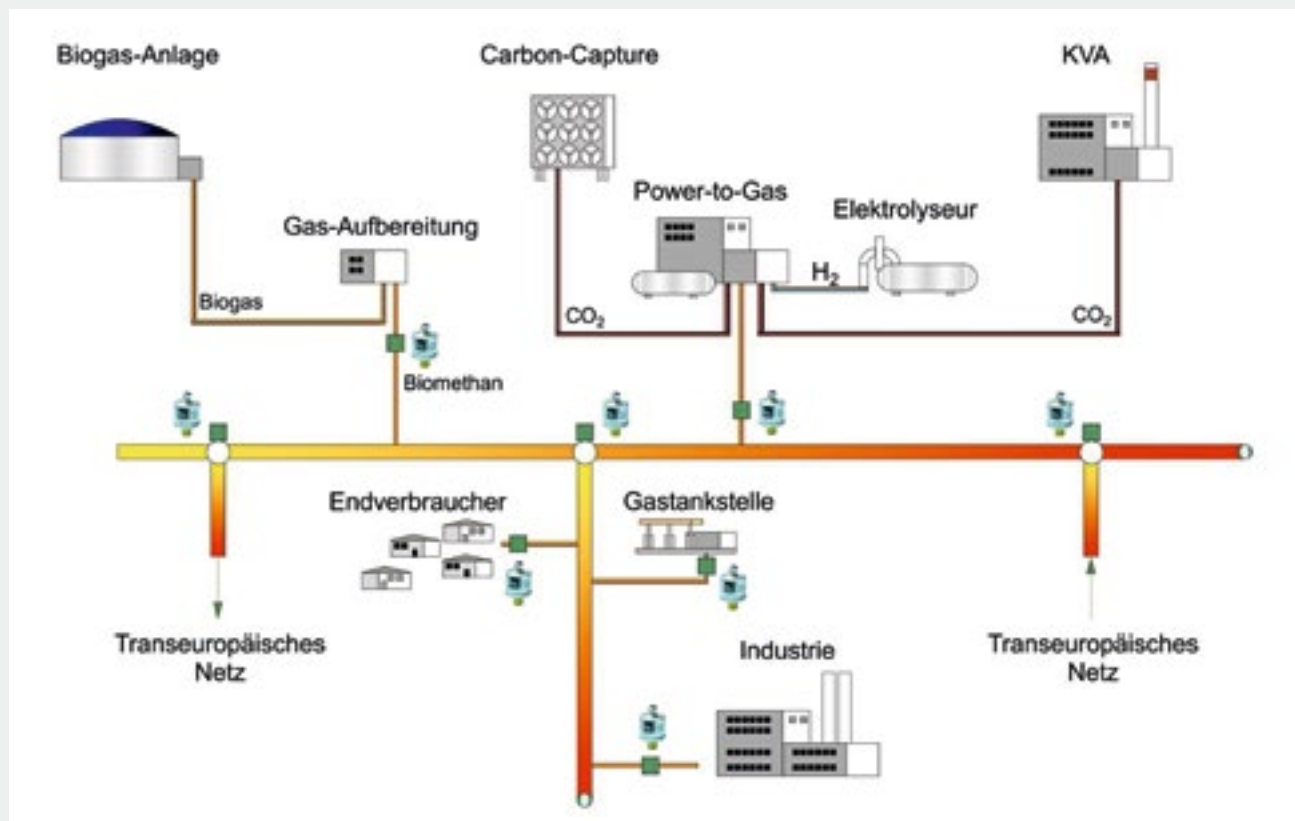


Fig. 1 Künftige Anwendungen von Gasqualitätssensoren und mögliche Kontrollpunkte im Gasnetz.

Sensors. Die Firma *Mems AG* und das *Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (UMTEC)* an der OST lancierten ein Projekt mit dem Titel «Gasqualitätsbasierte Sensoren für industrielle Qualitätskontrolle & Management von Gaseinspeisepunkten und PtG-Anlagen» oder kurz und bündig: GASEM. Dafür wurde die industriell bewährte MEMS-Sensortechnologie mit dem *gasQS™* [4] für die Ermittlung und Berechnung von neuen Gasqualitätskriterien, wie der Brennwertbestimmung bei hohen H₂-Gehalten, eingesetzt.

Der Sensor wurde dabei als Full-Range-Sensor ausgelegt, um auch für Gaszusammensetzungen mit deutlich über 10 mol% H₂ zuverlässig die Gasqualität in Form von Brennwert oder *Wobbe-Index* ermitteln zu können. Um überdies H₂ nicht nur in einem binären, sondern auch in komplexeren PtG-Gasgemischen bestimmen zu können, wurden neue Algorithmen und Berechnungsmethoden implementiert. Damit ist der Sensor in der Lage, an beliebigen Einspeisestellen in Echtzeit den H₂-Anteil in Methan und gleichzeitig Verunreinigungen durch CO₂ zu bestimmen. An Ort und Stelle und zu jeder Zeit lässt sich damit Qualität und Preis des eingespeisten Gases beurteilen. Diese Gasbeurteilung lässt sich flexibel an beliebigen Einspeisepunkten zur Qualitätsüberwachung einsetzen und erlaubt damit ein gasqualitätsbasiertes «Real-Time Pricing» des einzuspeisenden Gases. In diesem Sinne setzt der neue Sensor Massstäbe im Gasmanagement und in der Qualitätssicherung bei Erzeugung, Einspeisung und Transport von erneuerbaren Gasen.

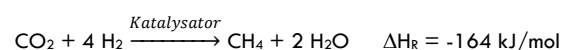
Führt man den Gedanken des industriekompatiblen Sensors weiter, eröffnet sich auch der Einsatz des Sensors in PtG-Anlagen. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich bei den Gasgemischen um Wasserstoff aus einem Elektrolyseur handelt, um Methan aus einer Biogasanlage oder aus einer katalytischen CO₂-Methanisierung. Für den vorgesehenen Einsatz in einem industriellen

Umfeld stehen zudem die Eigensicherheit und der Explosionsschutz des Sensors in einem H₂- und Brenngasumfeld im Fokus. Zusätzlich verfügt der Sensor über das HART-Kommunikationsprotokoll sowie eine Bus-Schnittstelle zur Einbindung in Anlagensteuerungen und zentrale Leitsysteme (siehe *Box*).

«HIGH EFFICIENCY»-KONZEPT FÜR 100% EINSPEISEFÄHIGES METHAN

SmartCat - Herzstück der Methanisierung

Die katalytische Umwandlung von CO₂ zu CH₄ gemäss der *Sabatier-Reaktion* [5] läuft heutzutage typischerweise bei Temperaturen zwischen 300 und 550 °C und bei Drücken von 10 bis 100 bar ab. Für die CO₂-Methanisierung wird ein CO₂:H₂-Verhältnis von 1:4 benötigt (*Gleichung 1*), das präzise eingestellt werden muss, sonst kommt es zu signifikanten Gasqualitätseinbussen oder Verkokung:



Gl. 1

Als Katalysator können Elemente wie Nickel, Ruthenium, Rhodium, Kobalt oder Eisen eingesetzt werden, jedoch wird derzeit nur Nickel verwendet, weil es neben der hohen Aktivität und Selektivität zu Methan auch ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis bietet. Am UMTEC entwickelt die Gruppe «Advanced Materials & Process» unter Leitung von *Andre Heel* umweltfreundliche Katalysatoren und innovative Reaktorsysteme für die Herstellung von synthetischen Energieträgern. Davon ausgehend werden Hochleistungsverfahren für die Herstellung von Methan, Methanol und Vorläufern für Treibstoffe und Chemikalien entwi-

IM GASEM-PROJEKT VERWENDETER SENSOR: GASQS™ STATIC

Der *gasQS™ static* (Fig. 2) der Firma Mems AG dient der präzisen Bestimmung von Gaseigenschaften auf Basis der Wärmeleitfähigkeit. Er wurde speziell für industrielle Anwendungen entwickelt und ist zertifiziert für den Einsatz in IECEx-Zone 0 (= Bereich, in dem ständig oder langfristig eine explosionsfähige Atmosphäre aus einem Gemisch von Luft mit brennbaren Substanzen in Form von Gas, Dampf oder Nebel vorhanden ist). Das Gerät zeichnet sich durch eine einfache Integrationsmöglichkeit, schnelle Messungen sowie den Verzicht auf bewegliche Teile, Träger- und Kalibriergase aus. Entwickelt für binäre und quasibinäre Gasgemische, liefert der *gasQS™ static* genaue und reproduzierbare Gasqualitätsdaten wie den Brennwert, den *Wobbe*-Index, die relative Dichte und den Molaranteil der Gaskomponenten. Diese Ausgabewerte sind direkt temperatur- und druckkompensiert, was eine zuverlässige und präzise Messung gewährleistet. Im Rahmen des Projektes GASEM wurde der *gasQS™ static* weiterentwickelt und

mit dem HART-Protokoll ausgestattet. Das «Highway Addressable Remote Transducer»-(HART-)Protokoll ist ein standardisiertes Kommunikationssystem zum Aufbau industrieller Feldbusse. Es ermöglicht die digitale Kommunikation zwischen Teilnehmern, wie Feldgeräten und deren Steuerung, über einen analogen 4- bis 20-mA-Anschluss. Somit lassen sich zusätzliche Messwerte wie Temperatur, Druck oder Gasqualitätsdaten übertragen, was beispielsweise eine Echtzeit-Tarifierung erlaubt. Zudem lässt das HART-Protokoll nicht nur das Umschalten zwischen Kalibrierbereichen zu, was insbesondere für mehrstufige Industrieprozesse von Interesse ist, sondern auch die Aktualisierung und Überwachung der im Feld installierten Messgeräte. Zur Regelung der Methanproduktion wurden mehrere *gasQS™-static*-Geräte integriert, um relevante Inputdaten für den Prozesszustand zu liefern. Durch eine zustandsabhängige Auswertung kann die Regelung des Prozesses flexibler gestaltet



Fig. 2 Der Sensor *gasQS™ static* zur Überwachung von Gaseigenschaften wurde im Rahmen des GASEM-Projekts weiterentwickelt und im Methanisierungsreaktor eingesetzt.

und eine genauere Bestimmung der Eigenschaften von nichtbinären Gasgemischen erzielt werden.

ckelt. Im Fokus der Entwicklungsarbeiten steht der Anspruch, Prozesse effizienter und vor allem ökonomisch attraktiver zu gestalten.

Unter Einsatz des «SmartCat» genannten Katalysators wird das bei der Umsetzungsreaktion von CO_2 zu CH_4 entstehende H_2O (siehe Gleichung 1) mittels eines sorptionsfähigen Zeolithen von den Reaktionszentren des Nickels entfernt und im Porensystem temporär eingelagert (Fig. 3). Dadurch wird ein 100%iger Umsatz der beiden Ausgangsstoffe H_2 und CO_2 erreicht, und das bereits bei atmosphärischem Druck und 300°C . Mit konventionellen Katalysatoren lässt sich solch ein Vollumsatz noch nicht einmal bei einem Prozessdruck von 20 bar und mehr erreichen.

Durch die Wasseradsorption verschiebt sich – gemäß dem Prinzip von *Le Chatelier* – das Gleichgewicht der Reaktion gemäß Gleichung 1 hin zur Produktseite und damit zu Methan. Der Grund hierfür liegt in der unmittelbaren Adsorption der durch die Reaktion gebildeten Wassermoleküle im Zeolithen, wodurch einerseits die Reaktionszentren des Nickelkatalysators freigehalten werden und andererseits die Rückreaktion unterbunden wird. In diesem «High Efficiency»-Modus wird das

CO_2/H_2 -Gemisch in direkter Konsequenz vollständig zu CH_4 umgesetzt, das den Reaktor in hoher Reinheit verlässt, da das zweite Reaktionsprodukt (H_2O) durch die Adsorption im Zeolithen im Reaktor zurückgehalten wird. Das erhaltene Methan kann also direkt ohne Aufbereitung eingespeist werden.

Prozessüberwachung

Sobald die Wasseradsorptionskapazität des Zeolithen erreicht und der Katalysator mit Wasser gesättigt ist, wechselt «SmartCat» in den konventionellen Modus

und verhält sich damit wie alle anderen Katalysatoren, d. h., die Umwandlung des CO_2/H_2 -Gemischs sinkt und es entsteht ein Gasgemisch, das nur zu 80% aus CH_4 besteht und daneben H_2 , CO_2 und Feuchtigkeit enthält. Solch ein Gasgemisch ist nicht einspeisefähig und müsste kosten- und infrastrukturintensiv gereinigt und getrocknet werden. Um dies zu vermeiden, befindet sich nach dem Reaktor ein *gasQS™*-Sensor (siehe Fig. 2). Aufgrund seiner Spezifikationen erkennt dieser die Änderung der Gasqualität frühzeitig, z. B. in Form des ansteigenden H_2 - respekti-

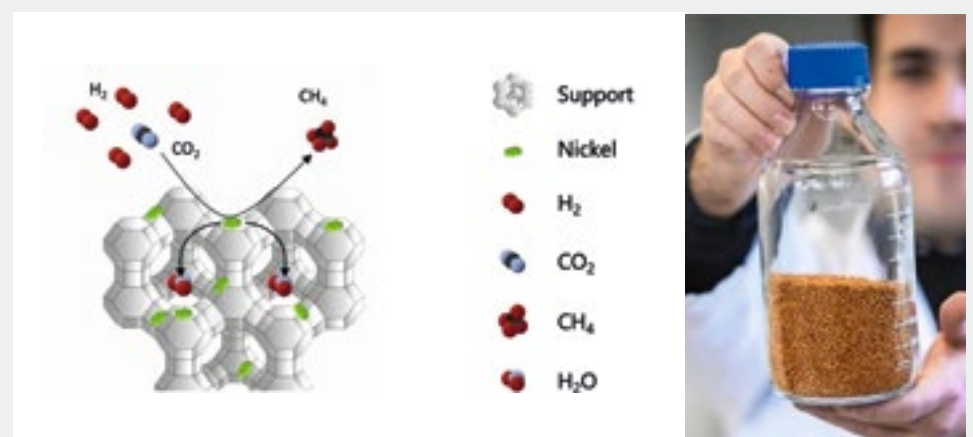


Fig. 3 Prinzip des Sorptionskatalysators zur Synthese von reinem CH_4 aus CO_2 und H_2 (links) und Pellets des neu entwickelten SmartCat-Katalysators auf Zeolithbasis (rechts).

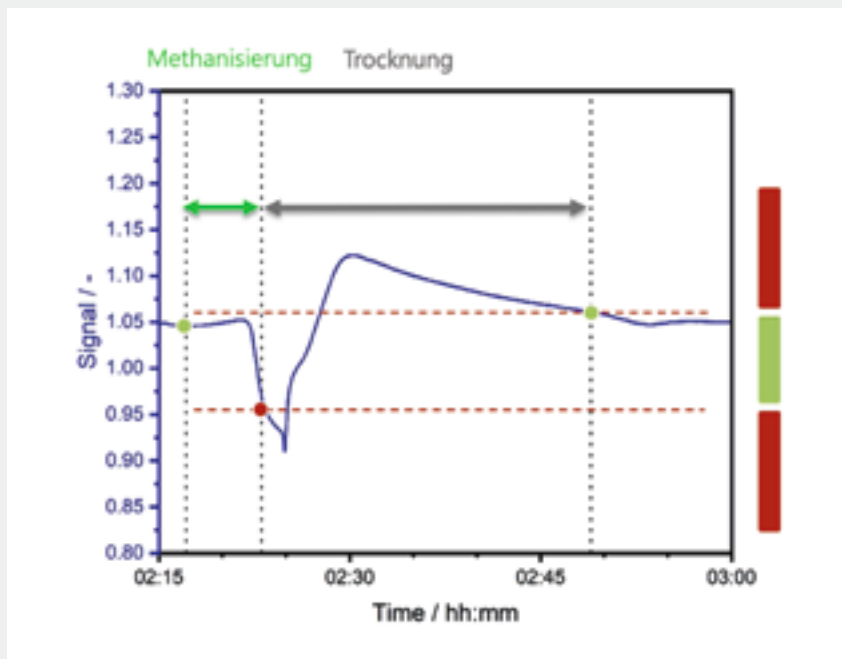


Fig. 4 Zyklus des Sensorsignals am Reaktorausgang: Im grünen Bereich (siehe Balken rechts) ist die Gasqualität von $>96\%$ CH_4 gewährleistet und das Gas kann eingespeist werden. Ist der Katalysator trocken, wird er mit dem Eduktgas beschickt (grüner Punkt: Start der Methanisierung). Mit der Sättigung des Zeolithen entsteht vermehrt CO_2 , was sich in einem Absinken des Sensorsignals bemerkbar macht. Sobald das Produktgas der Methanisierung die Qualitätsanforderungen nicht mehr erfüllt (roter Bereich), wird eine Trocknung initiiert. Auch die Trocknungsphase wird mit dem Sensor überwacht.

ve CO_2 -Gehalts im Reaktionsgemisch (Fig. 4). Bevor das Reaktionsgemisch die vom Endkunden beliebig wählbaren Gasqualitätskriterien nicht mehr einhalten und ins Netz eingespeist werden würde, schaltet der Sensor den Reaktor von der Produktionsphase im «High Efficiency»-

Modus in die Regenerationsphase, sprich, es wird eine Trocknung in Gang gesetzt.

TWIN-REAKTORSYSTEM FÜR KONTINUIERLICHEN BETRIEB

Um einen automatisierten kontinuierlichen Betrieb zu realisieren, wurden

zwei Reaktor-Sensor-Einheiten zu einem TWIN-Reaktorsystem verschaltet (Fig. 5). Die Sensoren wurden hierzu mit dem industriellen HART-Standard für Steuer- und Kommandofunktionen versehen. So ausgerüstet, lässt sich einerseits die Gasqualität aus den Reaktoren messen und andererseits können die integrierten Steueralgorithmen gleichzeitig mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) kommunizieren.

Der Sensor am Reaktoreingang (E1) überwacht das CO_2 : H_2 -Verhältnis, so dass dieses präzise stöchiometrisch eingestellt werden kann (siehe Gleichung 1). Die Sensoren A1 und A2 überwachen die Gasqualität an den beiden Reaktorausgängen in Echtzeit. Sie ermöglichen, einen beliebigen, vom Anwender wählbaren Grenzwert für die CH_4 -Gasqualität voreinzustellen und zu kontrollieren. In Abhängigkeit der gewünschten Gasqualität steuern sie den Wechsel zwischen Methanisierung und Trocknung.

Durch eine verfahrenstechnisch korrekte Gas- und Temperaturführung bildet sich zwischen der Methanisierungs- und der Trocknungszeit ein Verhältnis von 1:1 aus, ohne dass ein «Temperature-Swing»- oder «Pressure-Swing»-Konzept zur Anwendung kommen müsste. So erreicht die «SmartCat/TWIN-Reaktor»-Kombination bei einer eingestellten Gasqualität von $>96\%$ CH_4 im kontinuierlichen «High Efficiency»-Modus stets eine Methanpro-

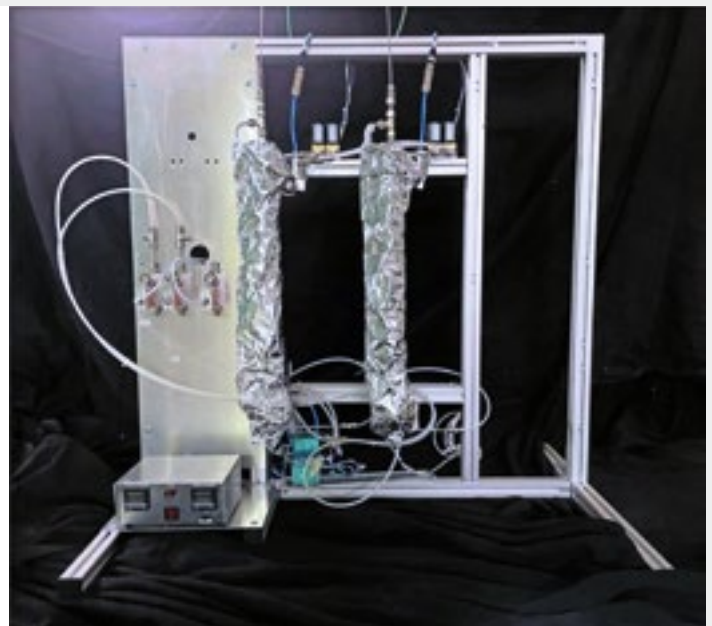
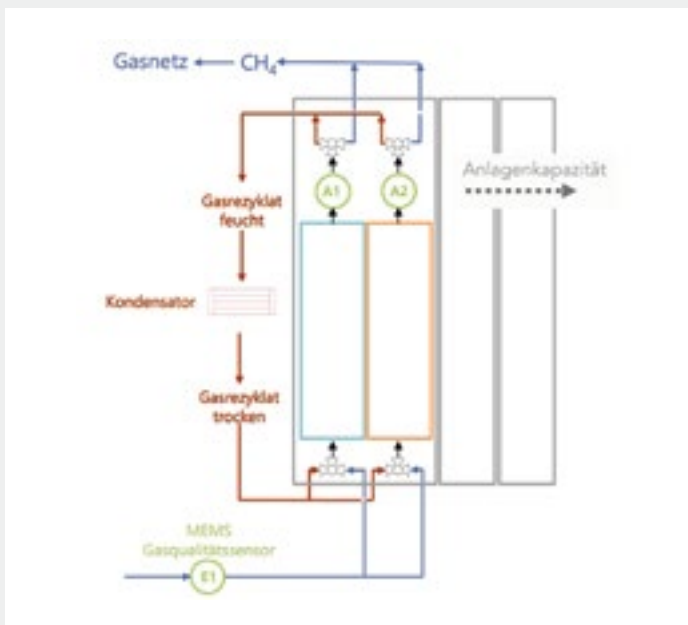


Fig. 5 Links: Schematische Darstellung der Doppelreaktoren inkl. Gasführung und der Messstellen der Sensoren. Sensor E1 steuert die Eduktgaszusammensetzung, während die Sensoren A1 und A2 für die Qualitätssicherung des Produktgases verantwortlich sind. Rechts: Der Demonstrator im Labormassstab ist mit zwei Reaktoren mit «nur» 0,5l Volumen ausgestattet, um schnelle Wechsel zu erlauben und die Funktionalität zu prüfen.

duktion mit einer Reinheit zwischen 97 und 99% (Fig. 6).

«HIGH THROUGHPUT»-KONZEPT: HOT-SPOT-FREIE REAKTOREN

Eine grosse Herausforderung bei der Bereitstellung von erneuerbaren Energieträgern via PtG-Verfahren ist, wie bei vielen anderen katalytischen Reaktionen auch, die hohe Exothermie der Reaktion (siehe Gleichung 1) und der damit verbundene effektive Abtransport dieser frei werden Wärme. Bei einer Sorptionskatalyse kommt neben der Reaktionsenergie auch noch die freigesetzte Energie der Wasseradsorption im Zeolithen hinzu. Ein unzureichender Wärmeabtrag würde schlussendlich zu einer lokalen Überhitzung und zu sogenannten Hot Spots führen, die den Katalysator irreversibel schädigen. Während man bei der CO₂-Methanisierung auf eine Temperatur von ungefähr 300 °C abzielt, werden häufig mehr als 500 oder 600 °C erreicht. Zusätzlich nachteilhaft ist im Falle der Methanisierung, dass höherer Temperaturen – thermodynamisch bedingt – zu geringeren Umsätzen führen und damit zu niedrigeren Methanqualitäten.

Um einen grossindustriellen Skalierungseffekt mit hohen Durchsätzen zu erreichen, wurde mit dem strategischen Partner *Fluitec*, einem Unternehmen mit Expertise in Misch- und Wärmeübertragung, ein neuer Reaktor für PtG-Anlagen konzipiert und zum Patent angemeldet. Der Reaktor zeichnet sich – neben einem für Katalysatorpellets (siehe Fig. 3) optimierten Handling und einer optimierten Fluidführung – durch eine besondere Wärmeübertragung aus, die einen isothermen, Hot-Spot-freien Betrieb erlaubt. Mit dieser neuen Konstruktion sind, obwohl «SmartCat» einen Vollumsatz bereits bei nur 1 bar erreicht, auch Betriebsdrücke bis zu 100 bar möglich.

Das erprobte Design, das in unseren Entwicklungslaboren zum Einsatz kommt, hat aktuell einen Durchmesser von 10 cm und ein Reaktionsvolumen von 10l. Im Hinblick auf grossindustrielle PtG-An-

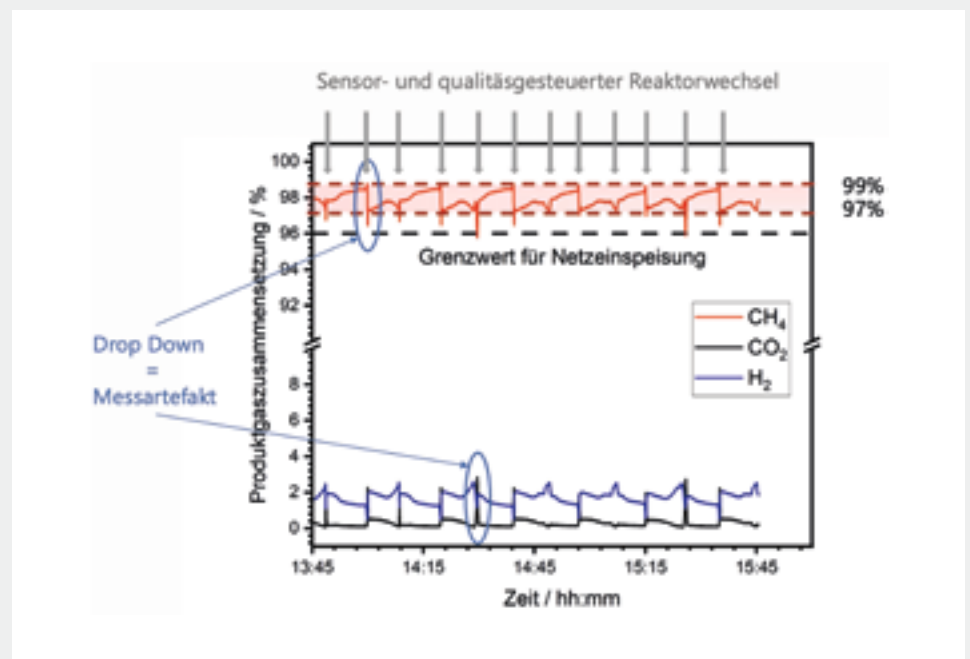


Fig. 6 Produktgaszusammensetzung über 12 Zyklen an zwei Reaktoren, bestimmt mit Massenspektrometrie. Eine kontinuierliche Methanproduktion (> 97% CH₄) und ein 100%iger CO₂-Umsatz sind ersichtlich.

lagen sind Durchmesser mit über 2 m und mit beliebiger Länge fertigbar. Damit sind deutlich höhere Durchsätze für die Methanisierung möglich und man gelangt in einen Bereich, wie er von industriell relevanten Anlagen erwartet wird. In diesem «High Throughput»-Konzept ist rein rechnerisch eine Methanproduktion von 10 000 m³/h bei einem Reaktorvolumen von 1,5 m³ (D=1 m und L=2 m) und einer Raumwechselrate von ca. 5000 h⁻¹ möglich. Das sind Prozessbedingungen, die selbst mit dem vorhandenen kleineren «High Throughput»-Reaktor mit lediglich 10l Volumen nicht mehr in einer Laborinfrastruktur betrieben werden können.

WAS BRINGT DIE ZUKUNFT?

Basierend auf den bisher erzielten Ergebnissen, wird ein Folgeprojekt angestrebt, das die Gesamttechnologie – also den TWIN-Reaktor mit den neuartigen MEMS-Steuersensoren im Verbund mit dem Hocheffizienz-SmartCat-Katalysator – in einem industriellen Umfeld und im Dauerbetrieb evaluiert. Dieses Pilot- und Demonstrationsprojekt hat zum Ziel,

den *Technology Readiness Level* (TRL) von derzeit 5 auf 7 zu erhöhen. Erste Industriepartner erwägen bereits den Einsatz. Aktuell kommen die Anfragen zur Skalierung der gemeinschaftlich entwickelten Schweizer Technologie allerdings vorwiegend aus dem EU-Ausland. Doch unser Konsortium ist zuversichtlich, und es wird auch angestrebt, die erste Anlage beim Innovationsweltmeister Schweiz in Betrieb nehmen zu können.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SVGW (2016): G13 – Richtlinie für die Einspeisung von erneuerbaren Gasen
- [2] Bordenet, B.; Hafner, M. (2021): Gasbeschaffenheit. *Aqua & Gas* 12/2021: 58–62. https://www.aquaetgas.ch/energie/gas/20211126_ag12_gasbeschaffenheit/
- [3] SVGW (2022): G18 – Richtlinie Gasbeschaffenheit
- [4] Krischker, F. et al. (2018): Messung der Gasbeschaffenheit bei Regelsystemen. *Aqua & Gas* 12/2018: 12–16
- [5] Sabatier, P.; Senderens, J.B. (1902): New Synthesis of Methane. *Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 134: 514–516