

CO₂-Vermeidung durch katalytische Biogasmethanisierung

Projekt – KatMethCon

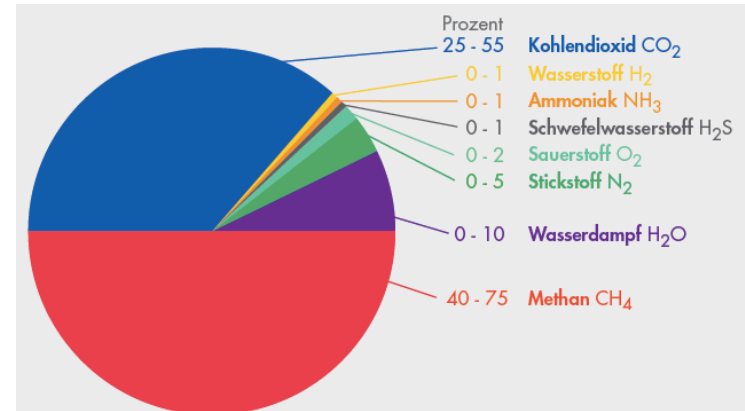


Inhalt

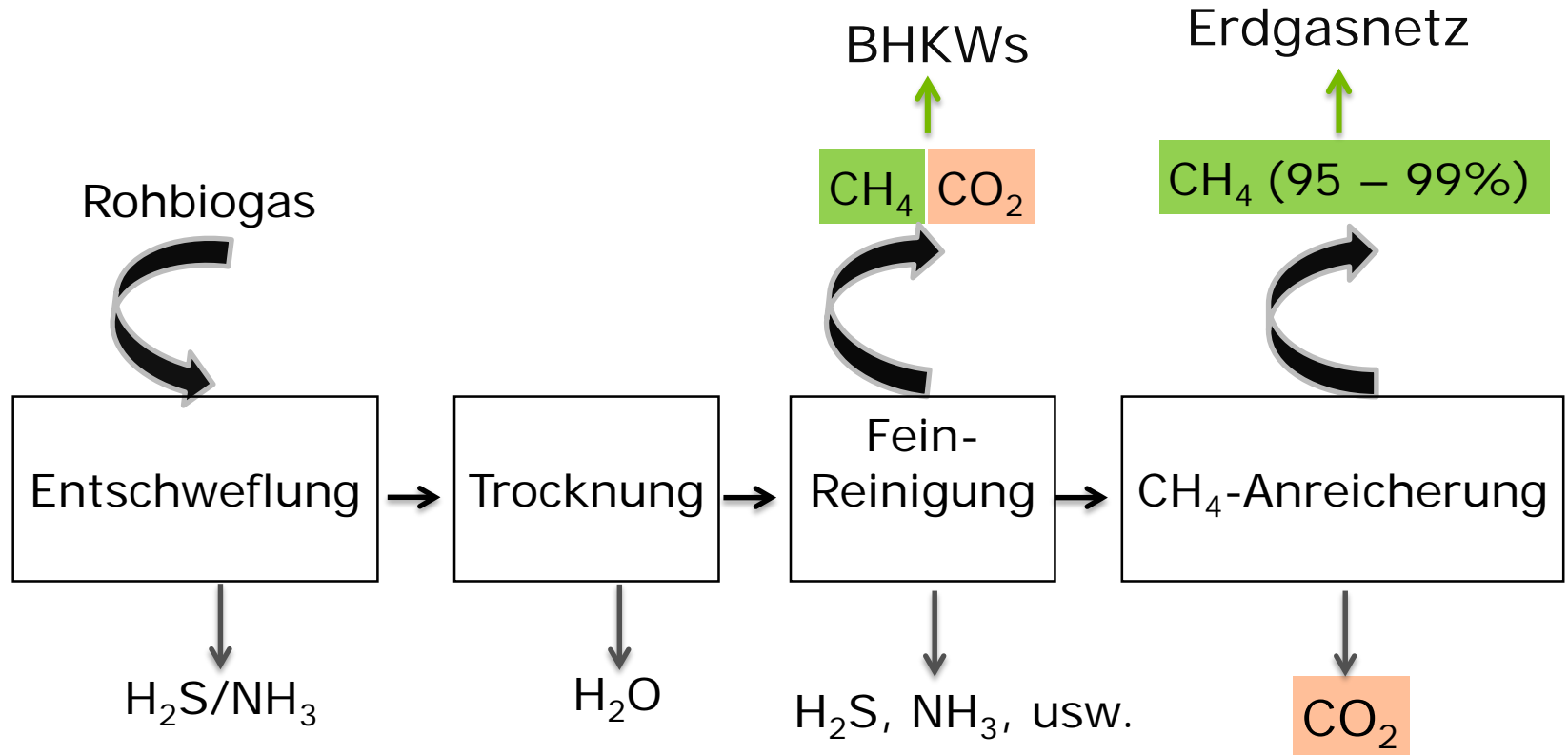
- Motivation und Ausgangslage
- Zielsetzung
- KatMethCon-Konzept
- Lösungsansätze
- Ergebnisse
- Zusammenfassung

Motivation und Ausgangslage

- Energiewende durch Ausbau von Bioenergie (speziell **Biogas**)
- Aktueller Stand:
 - Bioenergie liefert 61 % sämtlicher EE (2017)¹
 - bezogen auf den Primärenergieverbrauch ~ ca. 8 %
- Zusammensetzung von Biogas:
 - 60 % CH₄
 - 35 % CO₂
 - 3 % H₂O
 - < 1 % H₂S
 - < 1 % NH₃



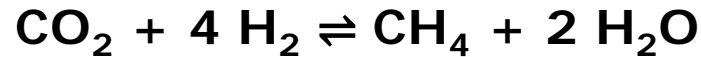
Biogasaufbereitung



Zielsetzung

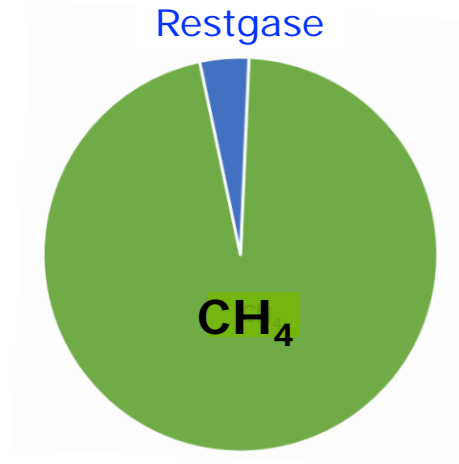
- direkte katalytische Methanisierung von CO₂ mit regenerativ erzeugtem H₂
- Biogas mit CH₄ > 95 Vol.%
 - Vermeidung der CO₂-Emission

Sabatier-Reaktion



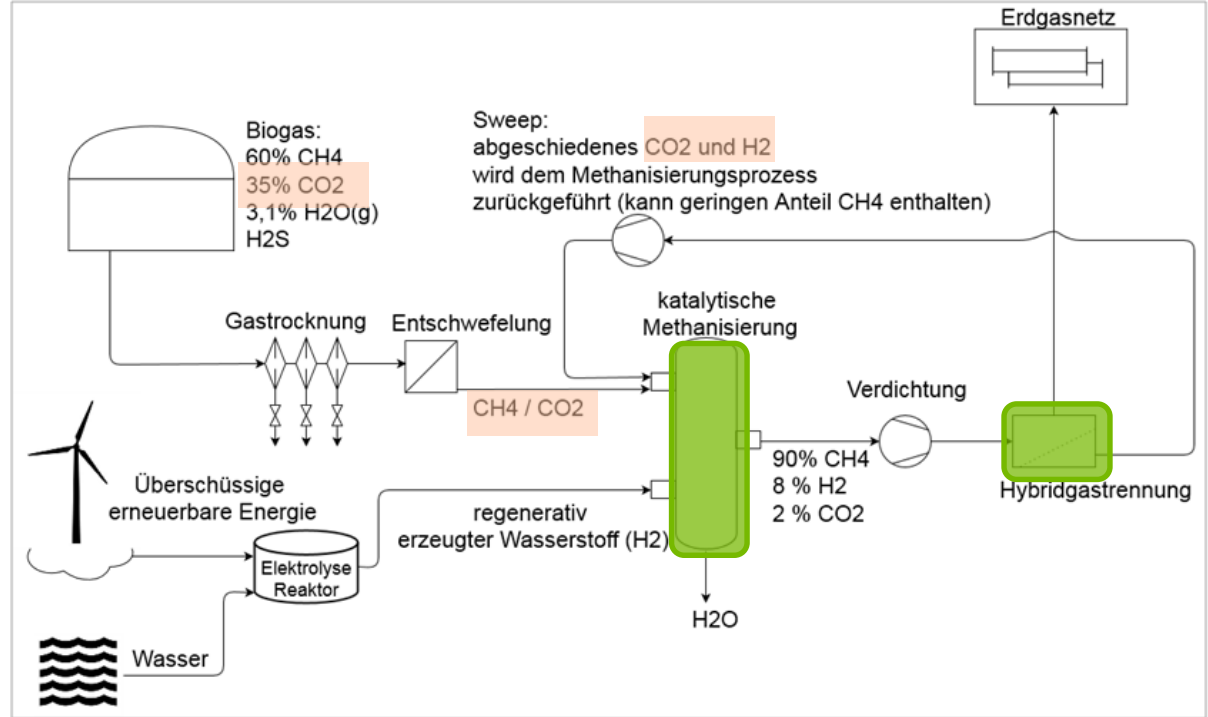
$$\Delta H = -165.0 \text{ kJ/mol}$$

Ni-Katalysator setzt die Aktivierungsenergie herab



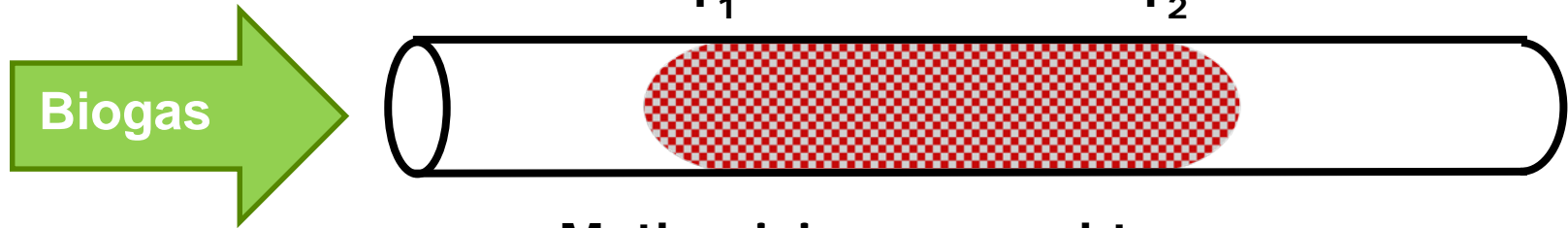
KatMethCon-Konzept

keine Trennung von CO_2 und CH_4 im Biogas vor dem Reaktor



Lösungsansatz - 1

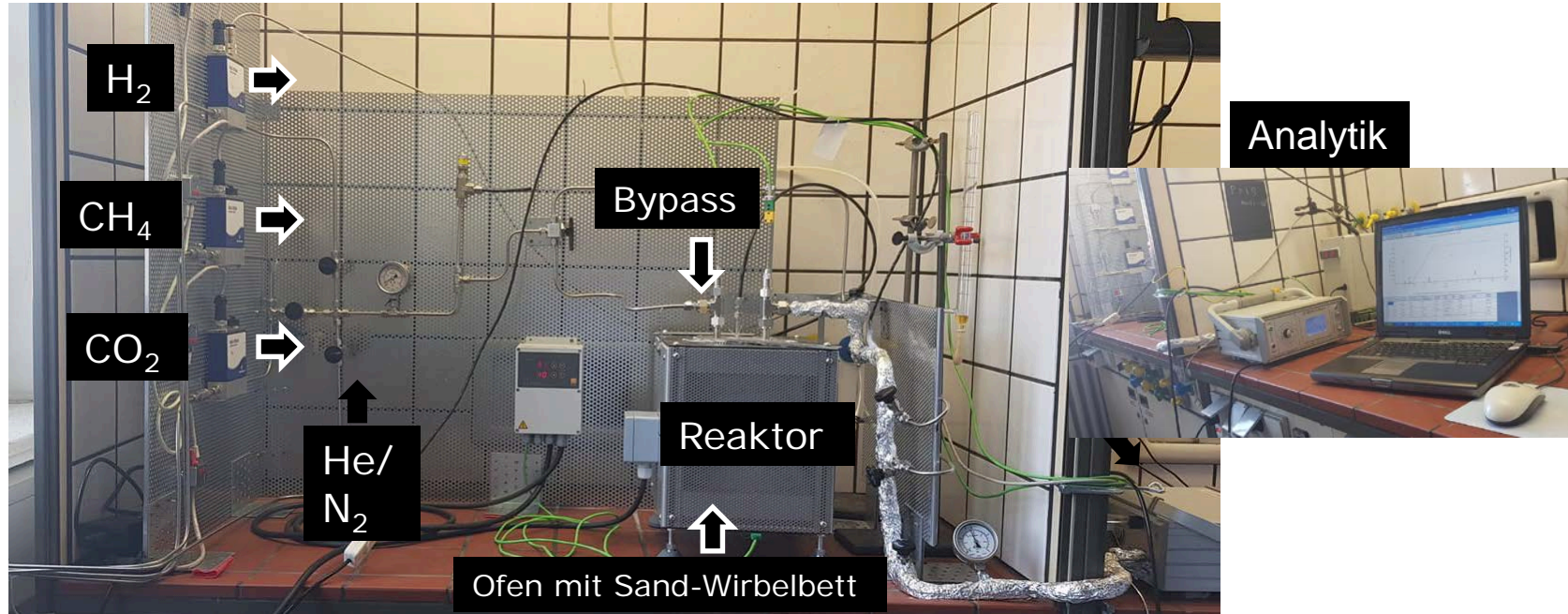
- Sabatier-Reaktion erfolgt katalytisch und exotherm
- Ohne effektiven Wärmeumtausch steigt die Temperatur $T_2 \gg T_1$ (100 – 400 °C)



Methanisierungsreaktor:

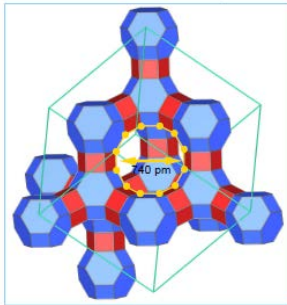
Ofen mit Fließbett aus Sand für einen effektiven Wärmeaustausch

Umsetzung – Methanisierungsanlage

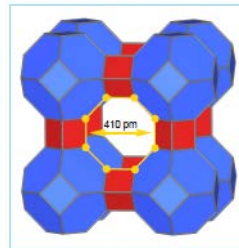


Lösungsansatz - 2

- Erhöhung der spezifischen Oberflächen des Katalysators durch dotieren in die Gitterstruktur des Zeolithformkörpers.
- **Zeolithe** – Tektosilikate mit großen Kanälen und Käfigen, die für die Einlagerung von Teilchen eines Stoffes zugänglich sind



NaX- und NaY-Zeolithe (FAU)



Typ A Zeolithe (LTA)

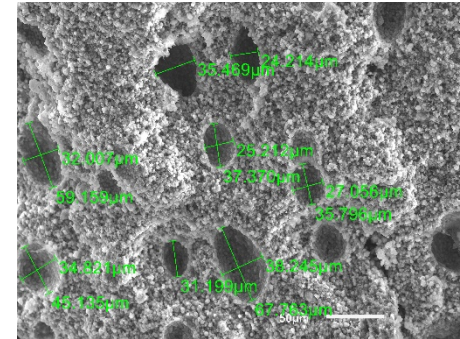
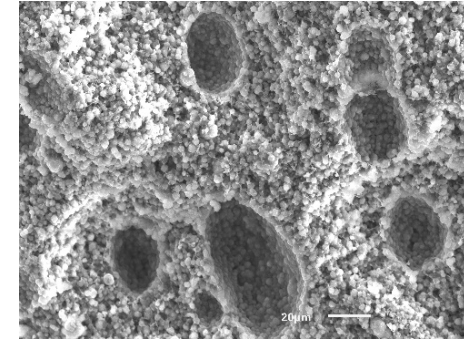
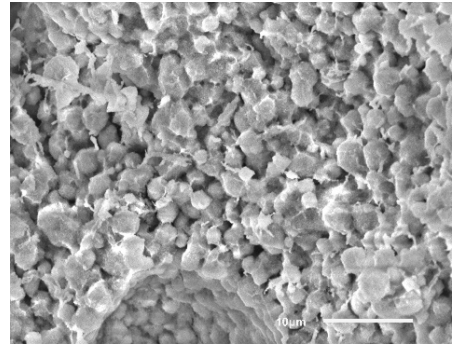


Zeolithformkörper

Umsetzung – Zeolithformkörper

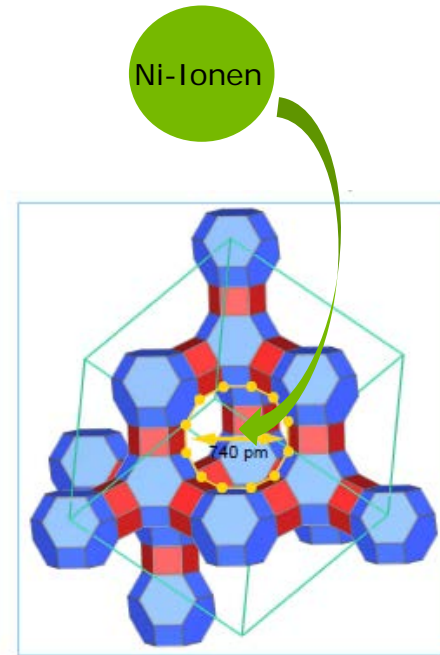
NaX-Zusammensetzung EDX Oberfläche REM

| Element | MasseNorm. [%] | rel. Fehler [%] |
|-------------|----------------|-----------------|
| Sauerstoff | 46,0 | 14,4 |
| Silizium | 39,0 | 4,5 |
| Aluminium | 8,5 | 6,1 |
| Natrium | 6,5 | 8,0 |
| Kohlenstoff | 0 | 10 |



Dotierung von NaX-Zeolith mit Ni-Katalysator

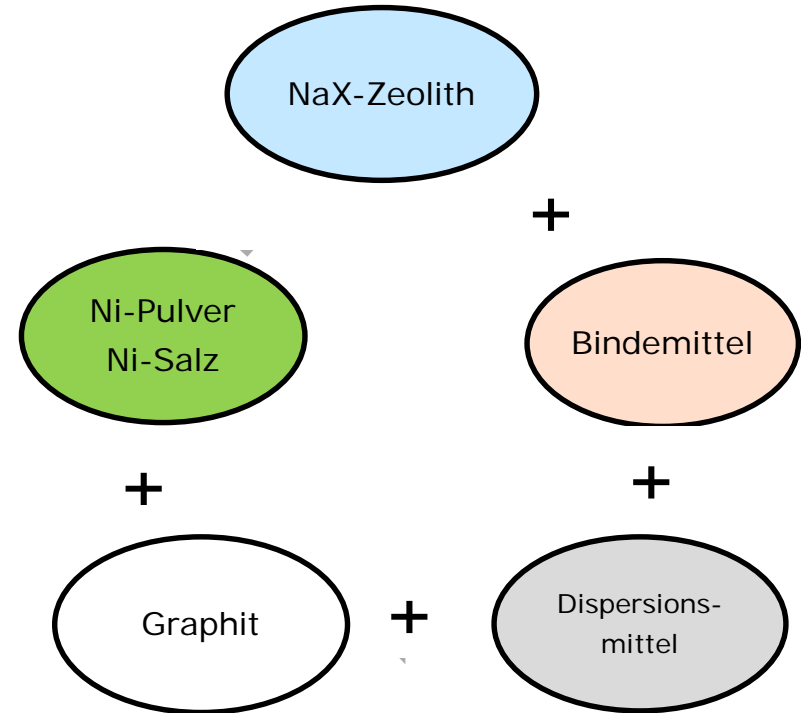
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ zu Ni reduziert
- Ni-Anteil zwischen 5 und 25 w%



NaX- und NaY-Zeolithe (FAU)

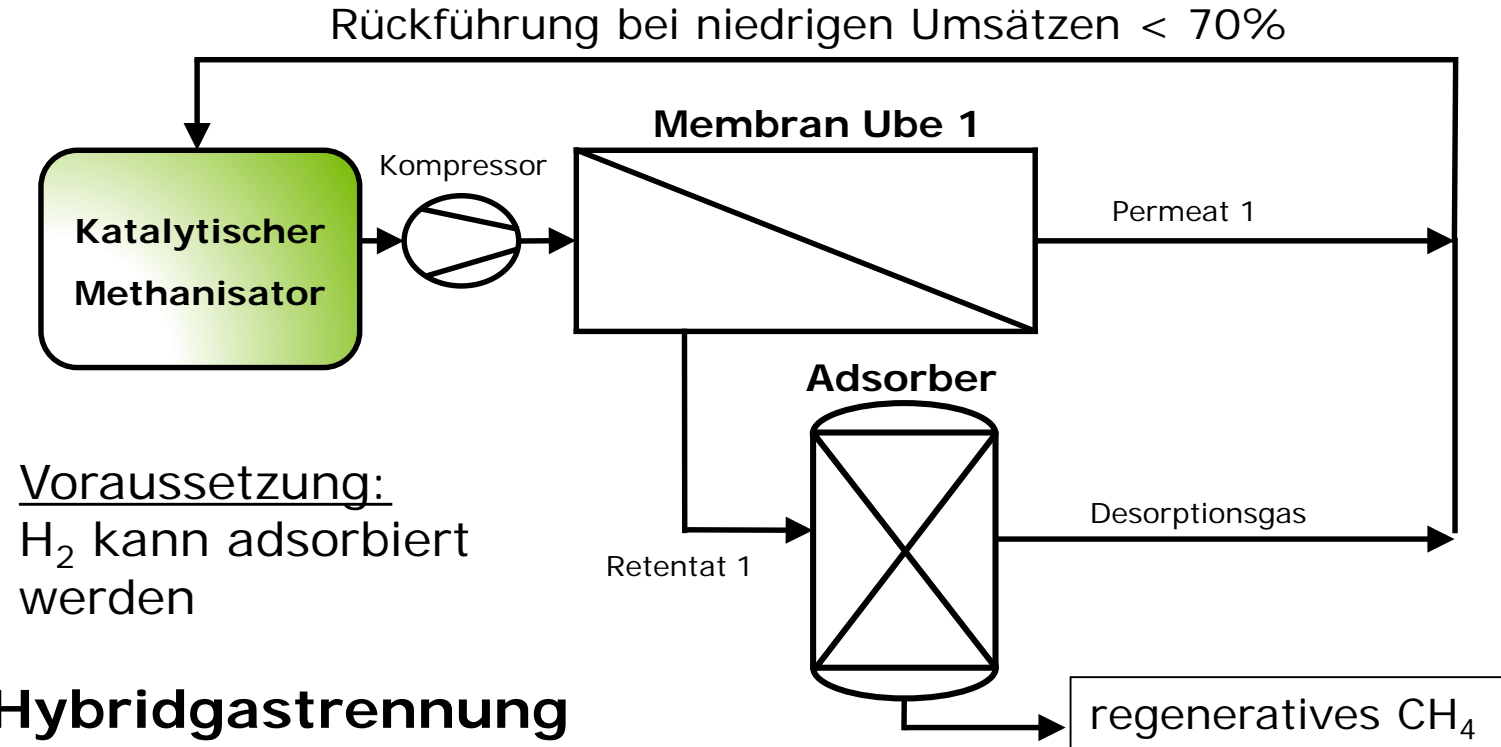
Zusammensetzung des Katalysator-Zeolithformkörpers:

- Zeolith NaX
- Zusatzstoff jeweils 5 bis 10 w%:
 - Bindemittel,
 - Dispersionsmittel
 - Graphit
- Ni-Pulver bzw. NiNO_3 ab 5 w%



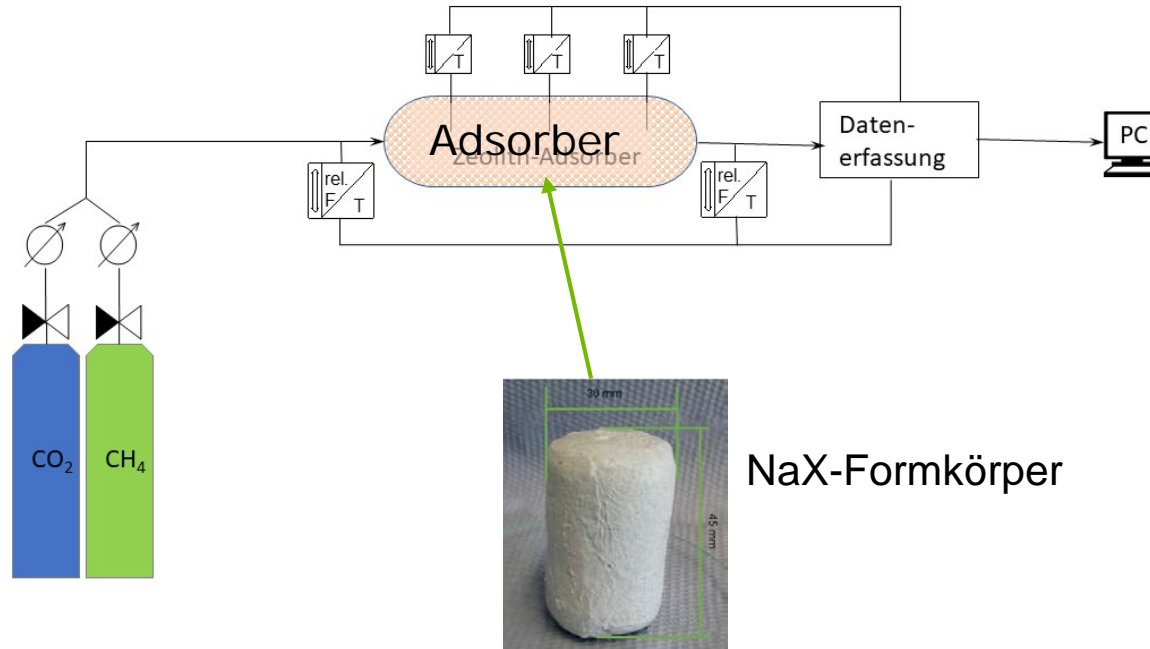
Mechanische Stabilität vs. gutes
Transportporensystem

Lösungsansatz - 3

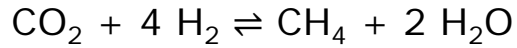


Hybridgastrennung

Umsetzung – Adsorption im Labormaßstab

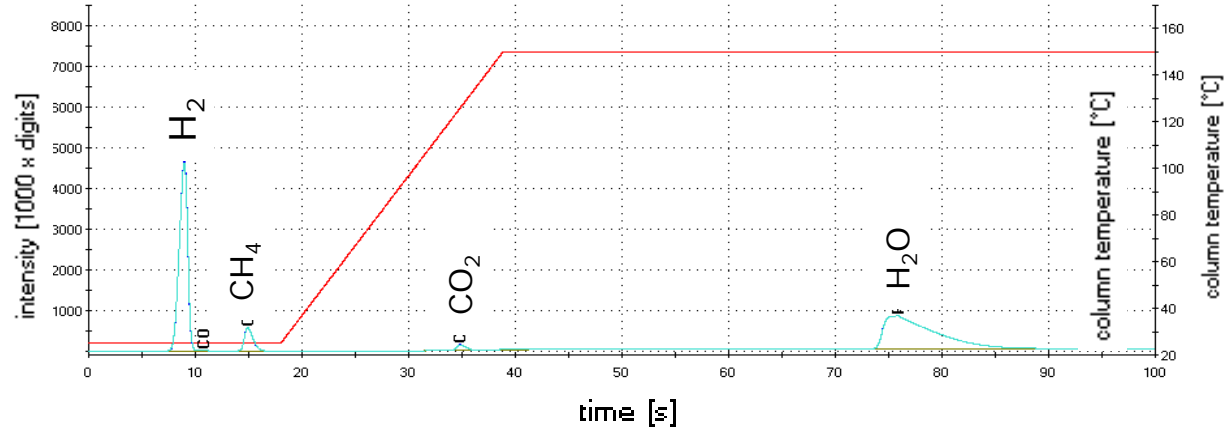


Versuchsergebnisse: Methanisierung



$$\Delta H_R = -165,0 \text{ kJ/mol}$$

Chromatogramm
der einzelnen
Gaskomponenten



| | Number | Component | Starting Time [s] | Measured Retention Time [s] | Retention Temperature [°C] | Stopping Time [s] | area [digits] | Area [%] | Calibrated Amount | Scaling | Heights [Digits] |
|---|--------|-----------|-------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------|---------------|----------|-------------------|---------|------------------|
| ▶ | 1 | H2 | 7,33 | 8,96 | 25 | 10,47 | 428135454 | 0 | 52,44 | % | 4669414 |
| | 2 | CH4 | 13,87 | 14,91 | 25 | 16,74 | 52531335 | 0 | 23,04 | % | 573132 |
| | 3 | CO2 | 32,48 | 34,8 | 125,8 | 36,46 | 13450814 | 0 | 17,82 | % | 136937 |
| | 4 | CO | 10,47 | 10,78 | 25 | 11,33 | 654997 | 0 | 0,6 | % | 11657 |
| | 5 | H2O | 73,08 | 75,9 | 149,9 | 89,7 | 445204386 | n. def. | +unendlich | % | 813775 |

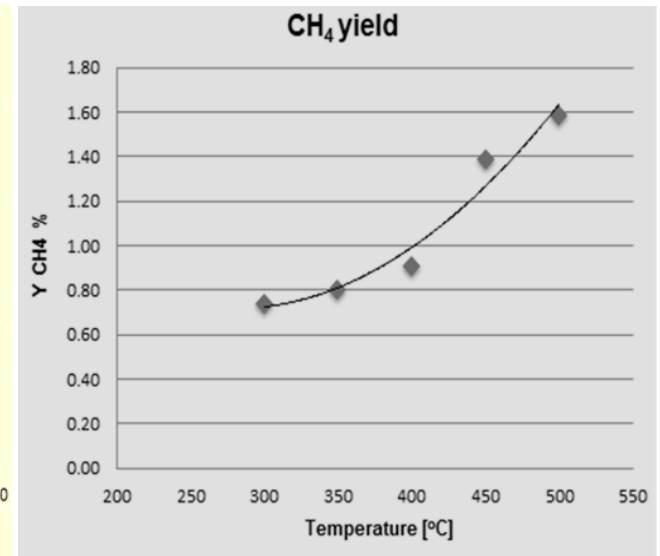
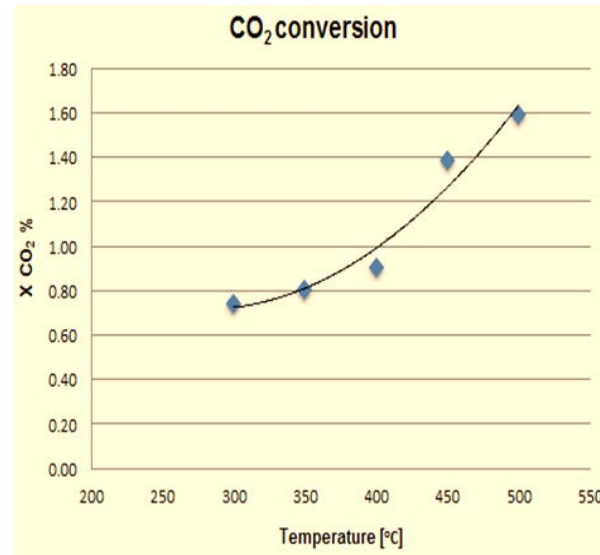
Katalytische Leistung



**HP-34-
Katalysator**
11g, nach der
Aktivierung bei 500
°C für 3 h

Flow = 100 ml/min

80% H₂, 20% CO₂



Gaszusammensetzung nach der Methanisierung mit einer Umsetzungsrate von 70 %

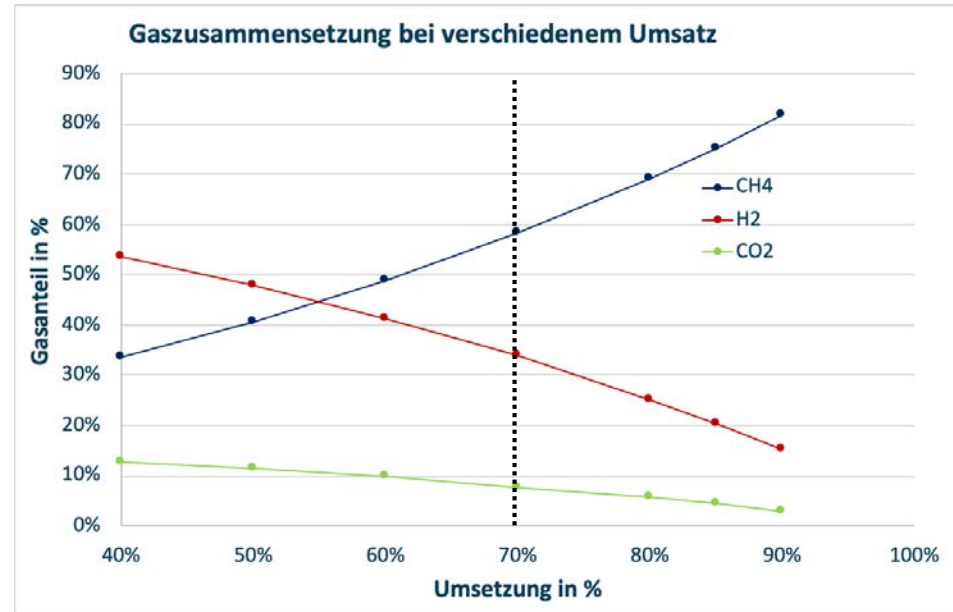
$$\sigma(\text{CH}_4) = 58,3 \text{ Vol.}\%$$

$$\sigma(\text{CO}_2) = 7,8 \text{ Vol.}\%$$

$$\sigma(\text{H}_2) = 33,9 \text{ Vol.}\%$$

Ziel:

- Gasrichtlinien erfüllen für die Gaseinspeisung mindestens 87 Vol.% CH₄ (H-Gas), H₂-Gehalt unterhalb von 5 Vol.%
- Restgehalt an H₂ und CO₂ abtrennen



Versuchsergebnisse: Gastrennung

Charakterisierung des NaX-Formkörpers

| Bezeichnung | H ₂ O-Adsorptionskapazität [w %] | Thermische Aktivierung [w %] |
|---|---|------------------------------|
| NaX-Formkörper | 14,9 | 14,5 |
| NaX-Formkörper, dotiert mit Ni-Pulver | 12,6 | 12,1 |
| NaX-Formkörper, imprägniert mit Ni-Salz | 9,8 | 9,2 |

Gastrennung mittels Adsorption

Beladung mit CO₂

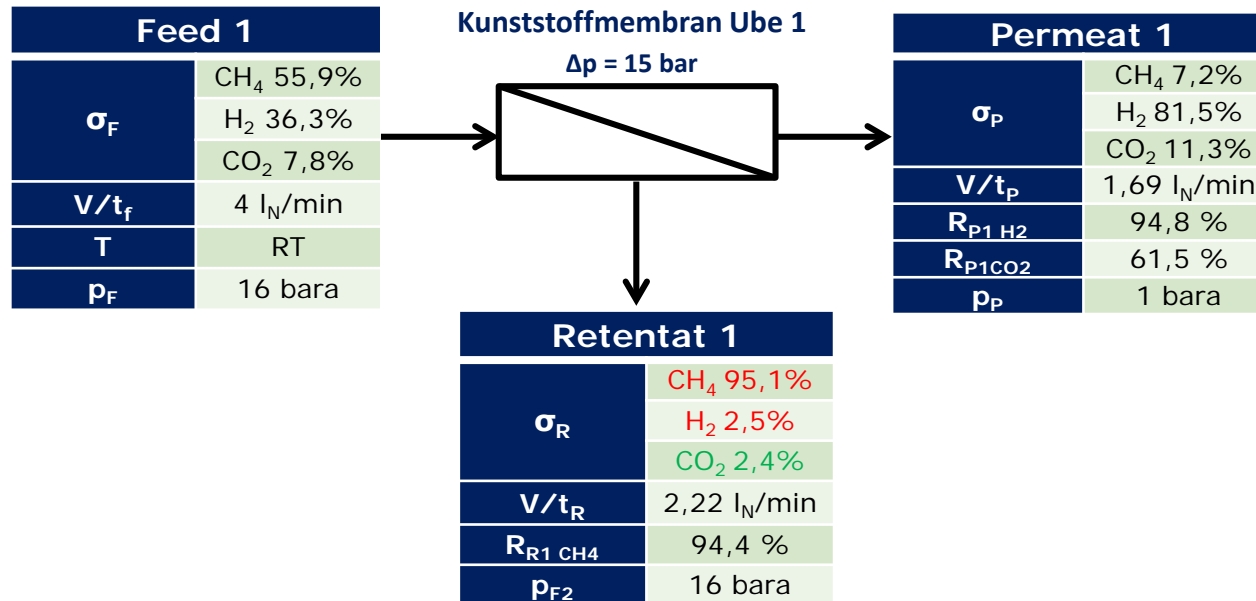
| Zeolithtyp | | Dynamische Beladung [w %] | Exotherm ΔT [°C] |
|------------|-----|---------------------------|--------------------------|
| hydrophil | 4A | 10 | 90 |
| | NaX | 19 | 80 |
| | NaY | 11 | 40 |

Beladung mit CH₄

| Zeolithtyp | | Dynamische Beladung [w %] | Exotherm ΔT [°C] |
|------------|-----|---------------------------|--------------------------|
| hydrophil | 4A | 0 | 2 |
| | NaX | 0 | 3 |
| | NaY | 0 | 3 |

Gastrennung mittels Membrantechnik

Ergebnisse der einstufigen Gasseparation bei 70% Umsatz und 4 NI/min



Zusammenfassung

Erhöhung des CH_4 -Anteil in Biogas von 60 Vol. % auf 95 Vol. %

- Aufbau einer Versuchsanlage mit Versuchsdurchführung und -auswertung
- Entwicklung der Katalysator-Zeolithformkörper
- Hybridgastrennung mit Zeolithen und Membranen
- Versuche zur CH_4 - H_2 - und CH_4 - CO_2 -Trennung zeigen gute Trennleistung der Membranen und Zeolithe



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

www.htw-berlin.de