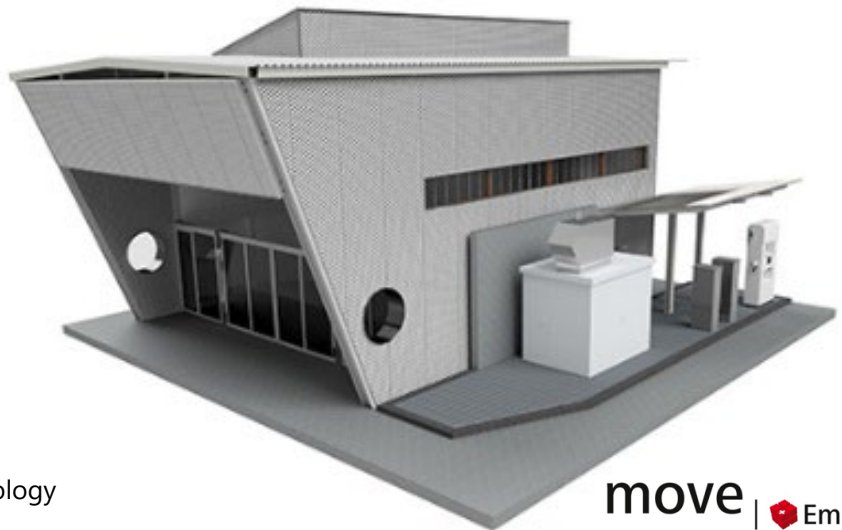


Empa-Projekt Nr. 5211.01511

Projekt move-MEGA

Sorptionsverstärkte Methanisierung

Abschlussbericht



Empa Materials Science and Technology
Überlandstrasse 129
CH-8600 Dübendorf

move |  Empa

Abteilung Chemische Energieträger und Fahrzeugsysteme
Forschungsgruppe Reaktoren und Prozesse für Power-to-X

Autoren:

Florian Kiefer, Andreas Borgschulte, Christian Bach

Projektteam (alphabetisch):

Jürg Ardüser, Christian Bach, Andreas Borgschulte, Adrian Gonzalez, Florian Kiefer, Marin Nikolic,
Karin Schröter

Dübendorf, den 30.05.2025

Projektpartner:

Die Empa und das move-MEGA-Projektteam danken den Projektpartnern für die grosse Unterstützung. Ohne sie wäre das Projekt nicht möglich gewesen. Ein weiterer Dank gebührt den Technologiepartnern für die Unterstützung bei der Realisierung der Anlage.



Beat Lehmann, Michael Tobler



Fabian Nagel



Rainer Deutschmann, Tobias Geisser



Dr. Roland Bilanz



Dr. Hanspeter Kaufmann



Daniel Stolz



Mauro Montella

Technologiepartner:

Swagelok Switzerland, HAUG Sauer Kompressoren AG, Eugen Seitz AG, Emch + Berger ImmoConsult AG

Disclaimer:

Die Verantwortung für den Inhalt des Berichts liegt ausschliesslich bei den Autoren.

Inhalt

1. Zusammenfassung	4
2. Stand der Technik zu Projektbeginn	6
3. Forschungsfragestellungen	7
4. Das move-MEGA Power-to-Gas-System	8
4.1 Wasserstoffversorgung	8
4.2 CO ₂ -Versorgung	9
4.3 Methanisierungsanlage	12
4.4 Wärmeintegration.....	13
5. Sorptionsverstärkte Methanisierung im Druck- und Temperaturwechselprozess	16
5.1 Grundlagenexperimente zu neuartigen Methanisierungsreaktoren (TRL 1-3)	16
5.2 Labordemonstrator und Prozessentwicklung (TRL 3-5)	18
5.3 Demonstrationsanlage (TRL 5-7)	22
6. Energiebilanz von synthetischem Methan im Vergleich zu Erdgas	25
7. Ausblick und Folgeprojekte	27
8. Dissertation und Studienarbeiten.....	28

1. Zusammenfassung

Das Projekt move-MEGA (MEthanGAs) hatte zum Ziel, die Technologie der sorptionsverstärkten Methanisierung von der Laborphase in eine anwendungsreife Demonstrationsanlage zu überführen. Der entwickelte Prozess basiert auf der Kombination einer klassischen katalytischen Methanisierung mit einem innovativen Sorptionskonzept, das sowohl die Umwandlungseffizienz als auch die Produktqualität verbessert. Im Fokus stand die Erzeugung von synthetischem Methan aus CO₂ und grünem Wasserstoff zur Einspeisung ins Erdgasnetz als Beitrag zur Defossilisierung des Energiesektors.

Motivation und Ausgangslage

CO₂-Methanisierung ist als katalytische Reaktion seit Langem bekannt, wurde jedoch bisher nur in wenigen grosstechnischen Anwendungen umgesetzt. Kommerzielle Katalysatoren sind meist nicht für CO₂/H₂-Gemische geeignet, und rein katalytische Verfahren stossen an thermodynamische Grenzen, die eine vollständige Umwandlung verhindern. Um die Anforderungen für die Netzeinspeisung zu erfüllen (>96 % CH₄), wurde an der Empa eine sorptionsverstärkte Methanisierung entwickelt. Diese verändert die Reaktionsbedingungen gezielt durch das Abfangen des Reaktionswassers auf dem Katalysatorträger im Reaktor, was sowohl die Kinetik als auch die Thermodynamik der Methanisierungsreaktion verbessert.

Projektstruktur und technologische Entwicklung

Das move-MEGA-Projekt verfolgte einen technologieorientierten Aufbau entlang der Technologie-Reifegrade (Technology Readiness Level; TRL):

- TRL 1–3: Grundlagenforschung mit Fokus auf Mechanismen der Sorptionskatalyse, Materialcharakterisierung und Entwicklung neuer Messverfahren (z.B. Neutronenstreuung zur Bestimmung der Wasserverteilung im Reaktor).
- TRL 3–5: Bau und Betrieb eines Labordemonstrators mit mehreren Litern Katalysatorvolumen. Es wurden Temperaturprofile, Reaktionsfronten und Materialverhalten analysiert. Hieraus resultierte ein Patent zur thermischen Regulation des Reaktorbetriebs sowie ein optimierter Prozess.
- TRL 5–7: Entwicklung und Inbetriebnahme einer 50 kW-Demonstrationsanlage. Diese modular aufgebaute Anlage ermöglicht flexible Betriebsmodi (ein- und zweistufig), Nutzung verschiedener Katalysatoren sowie umfassende Messung und Bilanzierung der Energieflüsse.

Innovationshöhe und Ergebnisse

Die zentrale technologische Innovation ist der zweistufige Reaktoransatz: Eine konventionelle katalytische Stufe erzeugt bereits einen Grossteil des Methans bei hoher Last. In der zweiten, sorptionsverstärkten Stufe wird das Rest-CO₂ nahezu vollständig (>99.95 %) umgesetzt. Die im ersten Schritt freiwerdende Wärme dient als Energiequelle für die Regeneration (Trocknung) der mit Wasser benetzten Sorptionskatalysatoren – so entsteht ein vollständig intern temperierter Prozess, der ohne externe Wärmequellen auskommt.

Ein weiterer Projekterfolg ist die Herstellung des Sorptionskatalysators im Industriemassstab. Dafür wurde ein skalierbares Verfahren zur homogenen Imprägnierung von Zeolith-Kugeln als Katalysator entwickelt.

Systemintegration und Nachhaltigkeit

Das move-MEGA Projekt integriert – neben der bestehenden PV-, Batteriespeicher- und Elektrolyseanlage – folgende Power-to-Gas-Komponenten:

- DAC-Anlage (Climeworks) zur CO₂-Entnahme aus der Luft,
- Hochtemperaturwärmepumpe zur thermischen Kopplung beider Prozesse,
- zweistufiger Methanisierungsprozess,
- umfassendes Wärmemanagement.

Insgesamt kann der gesamte PtG-Prozess von (fluktuierender) erneuerbarer H₂-Produktion über atmosphärische CO₂-Versorgung und Methanisierung abgebildet werden. Zudem erlaubt dieses Gesamtsystem Abwärme der Elektrolyse als Prozesswärme in der DAC-Anlage zu nutzen.

In einer Begleitstudie wurde die Prozesskette zur Bereitstellung von fossilem und synthetischem Methan verglichen. Die energetische Gesamtbilanz zeigt: Die Herstellung von 1 MWh Prozesswärme mit synthetischem Methan verursacht 67 % weniger CO₂-Emissionen als fossiles Erdgas – bei einem doppelt so hohen Primärenergiebedarf. Der grösste Anteil des Energieeinsatzes entfällt auf die H₂-Elektrolyse (~90 %).

Ausblick und Anschlussprojekte

move-MEGA stärkt die Rolle der Empa in der Forschung zu synthetischen Energieträgern. Während der Projektlaufzeit wurden unter anderem Folgeprojekte initiiert:

- Joint Initiative Synthetic Fuels mit PSI (Ethylen-Oligomerisierung zu Flugkraftstoffen),
- reFuel.ch (SWEET-Projekt zu erneuerbaren Treibstoffen für die Schweiz),
- ESCoDAC (Materialentwicklung und Prozessoptimierung für DAC-Systeme).

Fazit

Mit move-MEGA wurde ein skalierbarer, effizienter und CO₂-armer Methanisierungsprozess mit hoher Lastflexibilität und vollständiger Systemintegration realisiert. Zum ersten Mal wurde die sorptionsverstärkte Methanisierung in dieser Grössenskala verwirklicht und Pionierarbeit zur sorptionsverstärkten Katalyse aus wissenschaftlicher und ingenieurstechnischer Sicht geleistet.

2. Stand der Technik zu Projektbeginn

Die Umwandlung von Wasserstoff in Methan über die sogenannte Methanisierung von CO_2 ist eine der ersten bekannten katalytischen Reaktionen. So sollte man annehmen können, dass für eine technische Umsetzung alle Parameter bekannt sind. In der Realität ist das nicht so, da die Methanisierung grosstechnisch in der Vergangenheit nur selten umgesetzt wurde und deshalb praktische Erfahrung fehlt. Kommerziell verfügbare Katalysatoren sind für die Methanisierung von geringen Anteilen Kohlenmonoxid in Gasgemischen ausgelegt und aufgrund der hohen Reaktivität nicht für die Umwandlung von Wasserstoff- CO_2 -Gemischen geeignet. Dazu kommt, dass bestimmte Anforderungen an das produzierte Gas gestellt werden, wenn es in das Erdgasnetz eingespeist werden soll. Wichtigster Parameter ist eine Methankonzentration von über 96% ¹. Eine solch hohe Konzentration ist grosstechnisch durch ein einfaches katalytisches Verfahren nicht erreichbar. Deshalb wurden zusammen mit dem Aufkommen von Biogasanlagen ab den 2000er Jahren weltweit verschiedene neue Verfahren entwickelt.

Der neu entwickelte Prozess der Empa beruht auf der Beobachtung, dass die meisten Katalysatoren gute Umsatzraten nur bei sehr hohen Temperaturen ermöglichen, bei denen der maximal erreichbare Umsatz allerdings thermodynamisch limitiert ist. Anders als bei der etablierten Forschungsstrategie, neue Katalysatoren zu entwickeln, die bei tieferen Temperaturen arbeiten, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Thermodynamik der Reaktion bei der Arbeitstemperatur von kostengünstigen Katalysatoren zu ändern. Dies ist möglich, indem man die katalytische Reaktion an einen Adsorptionsprozess koppelt, die sogenannte Sorptionskatalyse. Wie sich zeigte, ändert sich dabei aufgrund des Wegfalls des Wassers auf der Produktseite nicht nur die Thermodynamik der katalytischen Reaktion, sondern auch die Kinetik verbessert sich. Die angestrebte hohe Ausbeute von Methan konnte damit im Labormassstab problemlos erreicht werden. Allerdings ist die Prozessführung einer Sorptionskatalyse anders als in einem klassischen "plug-flow"-Reaktor. Im Verlauf des Projektes wurde zudem deutlich, dass der Gesamtprozess technisch einfacher umgesetzt werden kann, wenn die Sorptionskatalyse einer einfachen katalytischen Methanisierung nachgeschaltet wird. Im move-MEGA Projekt mussten daher die Grundlagen für die grosstechnische Umsetzung des kombinierten Prozesses erarbeitet werden. Der Stand der Technik zu Projektbeginn ist in den Publikationen von Borgschulte et al. ^{2 3 4} und Walspurger et al. ⁵ umfangreich dokumentiert.

3. Forschungsfragestellungen

Basierend auf dem Stand der Technik zu Projektbeginn zielte das Projekt auf einen effizienten Syntheseprozess zur Herstellung von einspeisefähigem Methan, gewonnen aus CO₂ und Wasserstoff. Hierzu sollte die von der Empa entwickelte sorptionsverstärkte Katalyse vom Labormassstab zu einem Demonstrator skaliert werden.

Die zugrundeliegenden Forschungsfragestellungen liegen hauptsächlich im Bereich Reaktor- und Prozessingenieurwesen und können wie folgt zusammengefasst werden:

- Welcher Prozess ist notwendig, um die sorptionsverstärkte Katalyse im Festbettreaktor optimal nutzbar zu machen?
- Wie kann dieser Prozess intensiviert werden, um einen hohen Umsatz auf minimalem Reaktordvolumen zu erreichen?
- Kann der Prozess in einer Demonstrationsanlage (Leistung laut Projektzielen 50 kW bezogen auf den Heizwert des Produktgases) sinnvoll demonstriert werden?
- Wie kann die Energieeffizienz des gesamten Power-to-Gas-Prozesses durch Wärmeintegration gesteigert werden?

Darüber hinaus wurden während der Projektlaufzeit die folgenden technischen Fragen beantwortet:

- Was ist der optimale Sorptionskatalysator und wie kann er im industriellen Massstab produziert werden?
- Welche Alterungsprozesse des Katalysators treten bei der sorptionsverstärkten Methanisierung von CO₂ auf und wie können diese minimiert werden?
- Welches Reaktorkonzept ist notwendig, um den Prozess sicher und stabil zu betreiben?
- Wie kann die Reaktorgrösse und das Reaktordesign optimiert werden?

4. Das move-MEGA Power-to-Gas-System

Das Power-to-Gas-System besteht aus den Subsystemen Stromversorgung, Wasserelektrolyse, CO₂-Versorgung, Methanisierungsanlage und Wärmemanagement, die in Abbildung 1 schematisch dargestellt sind und im Weiteren beschrieben werden. Jedes Subsystem verfügt über eine eigene Steuerung und wird mit einer übergeordneten Anlagensteuerung betrieben.

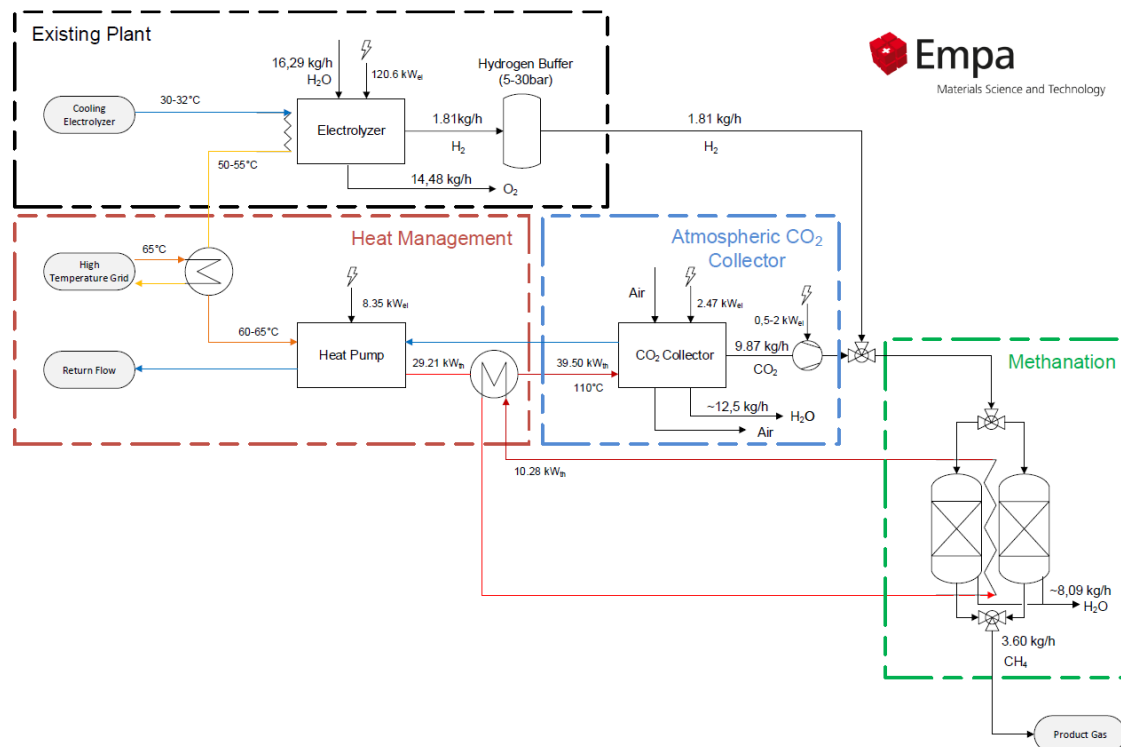


Abbildung 1: Power-to-Gas System move-MEGA inklusive Elektrolyse, Wärmemanagement, CO₂-Kollektor, Methanisierung (schematische Darstellung).

4.1 Wasserstoffversorgung

Der für die Methanisierung benötigte Wasserstoff wird mittels Proton Exchange Membrane (PEM)-Elektrolyse elektrochemisch aus Wasser hergestellt (Abbildung 2). Der Mobilitätsdemonstrator "move" war zu Projektstart bereits mit einem PEM-Elektrolyseur mit einer Nennleistung von 180 kW (elektrisch) und einer maximalen Produktionsrate von 30 Nm³/h (2.7 kg/h) ausgestattet.

Der Elektrolyseur der Firma PROTON Energy Systems (C Series Hydrogen Generator) produziert Wasserstoff gegen einen Druck von 30 bar mit einer Reinheit von 99.9998%. Die elektrochemische Kompression auf diesen Druck geschieht bei einem sehr hohen Wirkungsgrad und kommt ohne weiteren apparativen Aufwand aus, was zudem auch Verunreinigungen des Wasserstoffs verhindert. Der Wasserstoff wird in Pufferspeicherelementen gespeichert, anschliessend mit einem Kolbenverdichter von AtlasCopco auf bis zu 400 bar komprimiert und in einem Mitteldruckspeicher gepuffert. Dieser Puffer wird aufgrund seiner Grösse für das move-MEGA Projekt zur Wasserstoffversorgung genutzt.

Die zusätzliche Kompression auf 400 bar wäre für den Methanisierungsprozess der bis zu maximal 20 bar arbeitet nicht notwendig. In einem industriellen Prozess würde der Pufferspeicher bei 30 bar ausreichen, jedoch ein grösseres Puffervolumen oder einen flexiblen Betrieb der Anlage benötigen, der sich nach der

Verfügbarkeit von Wasserstoff richtet. Für das Demonstrationsprojekt eignet sich der verfügbare Mitteldruckspeicher, da die Anlage flexibel entkoppelt vom Elektrolyseur betrieben werden kann und unterschiedliche Betriebsbedingungen simuliert werden können. Der Druck am move-MEGA Methanisierungsmodul wird von 400 bar entspannt, sodass die gleichen Randbedingungen wie bei einer Kopplung mit dem 30 bar Pufferspeicher vorliegen.

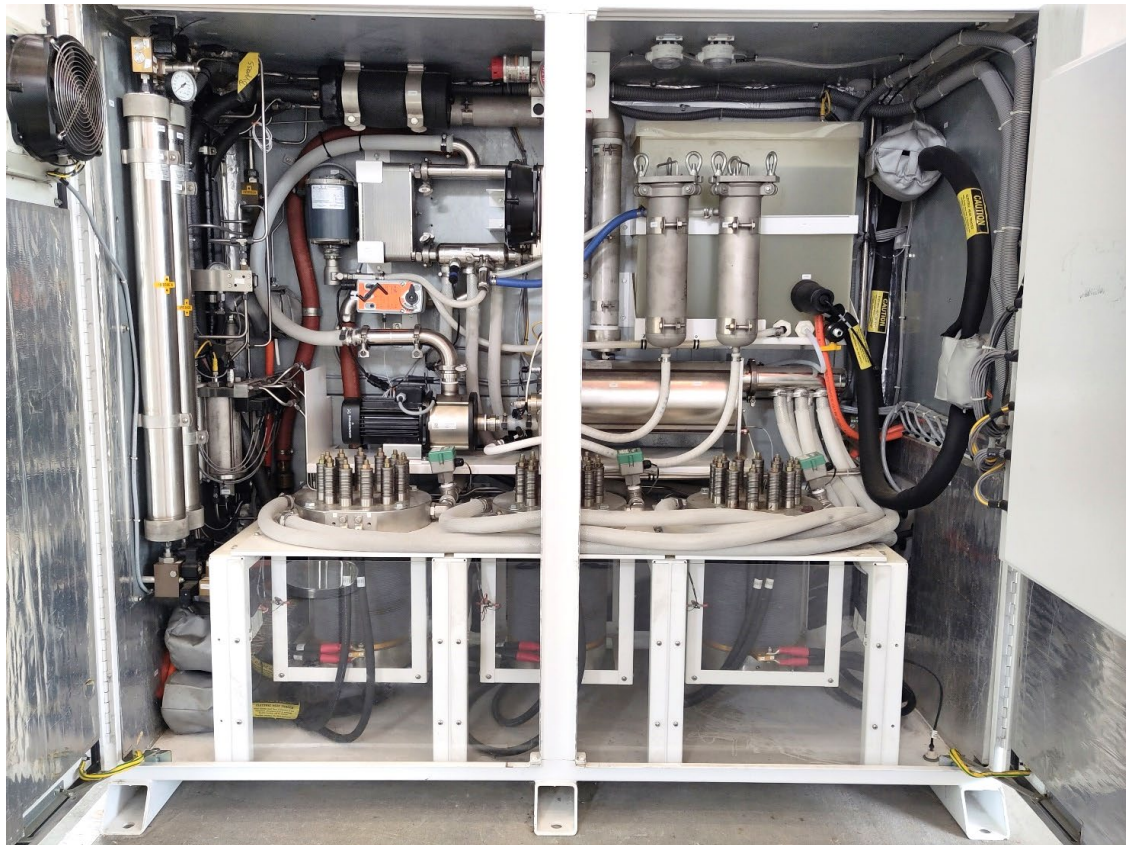


Abbildung 2: Blick in den PEM-Elektrolyseur der Empa. Kernstück sind drei Membran-Stacks (im unteren Bereich des Bildes).

Der PEM-Elektrolyseur besteht aus drei Membran-Stacks, einer Wasserversorgung und einer Druckwechseladsorption zur Gastrocknung. Vorteil der Technologie ist neben der hohen Reinheit des Produkts die Lastflexibilität bei hohem Teillastwirkungsgrad. So können entsprechend der Verfügbarkeit von günstigem erneuerbarem Strom schnelle Lastwechsel gefahren werden und die Anlage auch bei niedriger Teillast bei einem hohen Wirkungsgrad betrieben werden. Der Elektrolyseur eignet sich somit für den Betrieb in direkter Kopplung mit erneuerbarer Elektrizitätserzeugung und minimalen elektrischen Pufferspeichern.

4.2 CO₂-Versorgung

Die Methanisierung benötigt neben der Wasserstoff- auch eine CO₂-Versorgung. Damit eine entsprechende CO₂-Reduktion stattfindet, muss dieses entweder aus erneuerbaren Quellen oder aus der Atmosphäre entnommen werden. So wird sichergestellt, dass bei energetischer Verwertung des Methans nur die Menge CO₂ freigesetzt wird, die vorher der Atmosphäre – entweder direkt oder über Biomasse – entzogen wurde. Dies ist zum einen möglich mit CO₂ aus biogenen Quellen, z.B. Biogas, Klärgas, oder sonstiger Biomasseverwertung. Vorteilhaft ist die häufig günstige Verfügbarkeit, insbesondere da bei Biogas für die Einspeisung ohnehin eine Abscheidung des CO₂ stattfindet und dieses ungenutzt in die Atmosphäre geleitet wird. Allerdings ist die örtliche Nähe zu einer Biomasseverwertung notwendig. Eine örtlich flexiblere Option ist die

Gewinnung des CO₂ aus Luft, mittels sogenanntem Direct Air Capture (DAC). In Hinblick auf die Skalierbarkeit des Prozesses und Produktion von synthetischem Methan in Regionen mit hoher Verfügbarkeit von erneuerbarer Elektrizität bei niedrigen Kosten, ermöglicht DAC eine hohe Verfügbarkeit und eine komplette Ortsunabhängigkeit.

Für das move-MEGA Projekt wurde eine Anlage der Firma Climeworks beschafft und installiert (Abbildung 3). Die Anlage vom Typ DAC3 besitzt drei Adsorbereinheiten, die mit einer Prozesseinheit verbunden sind. Das CO₂ wird direkt einem Luftstrom entzogen, wobei der hier verwendete Prozess auf der Adsorption im Festbett basiert. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, dass die CO₂-Konzentration in Luft nur bei ca. 420 ppm liegt (Schwankungsbreite über den Tag und saisonal bei ca. ± 10 ppm). Entsprechend müssen grosse Luftmengen durch das Adsorbermaterial geleitet werden. Dies ist mit einem energetischen Aufwand für den Betrieb der Ventilatoren verbunden. Der gesamte Energiebedarf des Prozesses setzt sich aus den folgenden Teilen zusammen:

1. Elektrische Energie für Ventilation der Luft
2. Elektrische Energie für die Erzeugung von Vakuum
3. Elektrische Energie für die Kälteanlage
4. Elektrische Energie für sonstige für den Betrieb notwendige Prozesse (z.B. Umwälzpumpen, Steuerung)
5. Thermische Energie für das Temperaturwechselverfahren

Der genaue Bedarf ist vom verwendeten Prozess sowie den Randbedingungen Wetter und Klima abhängig. Der Wassergehalt der Luft ist eine Herausforderung für den Prozess. Im Allgemeinen beeinflusst der Wasserpartialdruck die Aufnahmekapazität von CO₂ und den spezifischen Energiebedarf für die Austreibung des CO₂. Allerdings kann das als Nebenprodukt anfallende Wasser in den Prozess integriert werden und zum Beispiel den Wasserbedarf der Elektrolyse decken. Dies könnte insbesondere für Anlagen in Regionen mit Wasserknappheit interessant sein, da auf eine Meerwasserentsalzung verzichtet werden kann; erfordert aber einen entsprechend ausgelegten Prozess.

Die im move-MEGA Projekt genutzte DAC-Anlage wurde im Gebäude des Mobilitätsdemonstrators "move" installiert. Die Zuluft wird aus dem Gebäudeinneren angesaugt und die Abluft über einen Kanal mit Schalldämpfer aus dem Gebäude abgeführt. So wird eine Rezirkulation CO₂-armer Luft vermieden.

Die Ansaugung aus dem Gebäudeinneren ist ohne Probleme möglich, da die Gebäudehülle nicht geschlossen und somit eine gute Ventilation gewährleistet ist. Die Anlage besteht, wie in der Abbildung zu sehen, aus einer Prozesseinheit (Container), drei Adsorbern, jeweils mit einem Ventilator ausgestattet, und einem Schichtspeichertank. Der Prozess nutzt Temperatur- und Druckwechsel zur Austreibung des CO₂ aus dem Adsorbermaterial. Dazu wird nach Sättigung des Materials mit CO₂ der Adsorber luftdicht verschlossen und der Regenerationsprozess gestartet. Das Wasser wird vom Produktgas in einem Kondensationstrockner abgeschieden und sobald die gewünschte Reinheit erreicht wird, in einem Pufferspeicher zwischengespeichert. Als Pufferspeicher dient ein Ballonspeicher.

Um das CO₂ weiter zu trocknen und dem Methanisierungsprozess zur Verfügung zu stellen, wird es in einer Kompressoreinheit (siehe Abbildung 4) auf ca. 30 bar komprimiert und in einem Druckbehälter gespeichert. Der luftgekühlte Kompressor der Firma Haug Sauer mit einer Fördermenge von max. 14.4 Nm³/h arbeitet ölfrei, um eine Kontamination des Gases mit Öl zu vermeiden.



Abbildung 3: DAC-Anlage mit drei Adsorbereinheiten (Ansaugstutzen mit geöffneten Klappen sichtbar), Pufferspeicher (roter Ballon) und CO₂-Kompressoreinheit (links)



Abbildung 4: CO₂-Kompressoreinheit mit Kolbenverdichter (rechts oben) und Druckspeicher (rechts unten)

4.3 Methanisierungsanlage

Die Methanisierungsanlage wandelt CO₂ und Wasserstoff in Methan und Wasser sowie Abwärme um (Sabatier Prozess $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, $\Delta H_0 = -165 \text{ kJ/mol}$). Aus vier Molekülen Wasserstoff und einem Molekül CO₂ entstehen ein Methan- und zwei Wassermoleküle sowie 165 kJ an Abwärme.

Der Prozess findet typischerweise bei ca. 300 °C und einem Druck von ca. 10 bar statt. Wasser sowie nicht umgewandelte Edukte müssen vom Produktgas abgeschieden werden, um die Anforderungen der Einspeisung in das Gasnetz zu gewährleisten. Die geforderte Qualität wird mit dem hier entwickelten sorptionsverstärkten Druck- und Temperaturwechselprozess direkt erreicht, sodass keine weitere Aufreinigung des Gases notwendig ist. Der Prozess wird in Kapitel 5 im Detail beschrieben.

Die technisch umgesetzte Methanisierungsanlage besteht aus vier Sub-Modulen:

1. Kompressormodul: Dieses Modul enthält einen Wasserstoffkompressor zum Komprimieren und Trocknen des Spülgases sowie einen Kompressor für das Produktgas Methan. Des Weiteren sind im Modul Puffervolumen installiert, um einen sicheren Betrieb der Kompressoren sicherzustellen.
2. Prozessmodul: Das Prozessmodul beinhaltet soweit möglich alle Prozesskomponenten wie Massenstrom- und Druckregler, Wärmeübertrager und Ventile. Es ist in einen als ATEX-Zone 2 klassifizierten Bereich und einen Bereich ohne ATEX-Klassifizierung unterteilt. Alle Komponenten im nicht als ATEX klassifizierten Bereich sind als dauerhaft technisch dicht ausgeführt.
3. Reaktormodul: Das Reaktormodul beinhaltet die zwei Reaktorstufen (siehe Kapitel 5) mit jeweils zwei Rohrbündelreaktoren. Neben dem Reaktormodul sind drei Elektroheizer für die Vorwärmung der Gase installiert, je einen für jeden Reaktor in Stufe 2 und einen für den Einlass in den ersten Reaktor der Stufe 1. Das gesamte Modul ist als ATEX-Zone 2 klassifiziert.
4. Wärmemodul: Das Wärmemodul enthält drei Thermalölsysteme für die Temperierung der Reaktoren. Jedes Thermalölsystem ist separat steuerbar und enthält einen Elektroheizer, einen Öl-Wasser-Wärmetauscher zur Kühlung des Öls sowie eine Zirkulationspumpe und Prozessüberwachung mit Temperaturregelung. Die Reaktoren der Stufe 2 sind jeweils mit einem Ölsystem verbunden. Reaktorstufe 1 wird mit einem einzelnen Ölsystem temperiert.

Die Anlage wird von einer SPS-Steuerung gesteuert, wobei diese Sicherheitskreise bis Safety-Integrity-Level (SIL) 2 beinhaltet und auf die Explosionsschutzanforderungen angepasst ist. Die Anlage ist in unterschiedliche Zonen eingeteilt, wobei die Reaktoren und einige Prozesskomponenten sich in einer als ATEX-Zone 2 klassifizierten Umgebung befinden. Alle Teile der Anlage die Gase führen sind eingehaust und werden auf explosionsfähige oder giftige Gase überwacht und zwangsbelüftet.

Das Anlagenkonzept zielt auf einen lastflexiblen Betrieb ab. Das bedeutet, dass die Anlage als einstufige Anlage im sorptionsverstärkten oder im konventionellen, nicht sorptionsverstärkten Betrieb genutzt werden kann, oder aber im kombinierten zweistufigen Betrieb mit einer konventionellen, nicht sorptionsverstärkten ersten Stufe und einer sorptionsverstärkten zweiten Stufe. Darüber hinaus können Temperaturbereiche bis 350 °C auf Seite des Thermalöls sowie Drücke bis 20 bar untersucht werden. Diese Flexibilität ermöglicht die Anlage weiter zu optimieren und optimierte Betriebsprotokolle für den lastflexiblen Betrieb zu entwickeln.



a) Kompressoren b) Prozesseinheit d) Rektoreinheit c) Wärmemanagement

Abbildung 5: CAD-Modell der Methanisierungsanlage MEGA

4.4 Wärmeintegration

Die Integration von Wärmeströmen ist essenziell für die Systemeffizienz einer Power-to-Gas Anlage. Auch wenn es sich um eine Demonstrationsanlage handelt, soll die Wärmeintegration möglich sein oder zumindest simuliert werden können. Das System enthält die folgenden Wärmequellen mit entsprechendem Temperaturniveau:

1. Elektrolyse (50 °C)
2. Gleichrichter des Elektrolyseurs (50 °C)
3. Methanisierungsreaktoren Stufe 1 und Stufe 2 während der Reaktionsphase (300-350 °C)

Die folgenden Wärmesenken sind im System vorhanden:

1. Direct-Air-Capture-Anlage (90-100 °C)
2. Methanisierungsreaktoren der Stufe 2 während der Desorptionsphase (300-350 °C)

Damit enthält das System mit den Reaktoren Wärmequellen und eine Wärmesenke auf hohem Temperaturniveau (300-350 °C), wobei die erste Reaktorstufe als kontinuierliche Wärmequelle betrachtet werden kann, die zweite Reaktorstufe im Temperaturwechsel sowohl als Wärmequelle als auch als Wärmesenke fungiert. Die grösste Wärmeleistung kommt vom Elektrolyseur, jedoch auf niedrigem Temperaturniveau. Die grösste Wärmesenke ist der Desorptionsprozess der DAC-Anlage.

Ein optimierter Betriebsmodus für die zweistufige Methanisierungsanlage wird in Kapitel 4 beschrieben. Schliesslich kann durch das im Projekt entwickelte Konzept die Wärme für die Regeneration der sorptionsverstärkten Reaktoren in der Methanisierungsanlage durch interne Wärmerückgewinnung bereitgestellt werden. Aus Perspektive des Gesamtsystems ist die Methanisierungsanlage somit eine Wärmequelle bei 300 °C.

Abbildung 6 zeigt ein Sankey-Diagramm mit den Energieflüssen zur Deckung der Wärme, die von der DAC-Anlage benötigt wird. Da der Climeworks-Prozess einen intermittierenden Wärmebedarf hat, nutzt die Anlage einen Pufferspeicher, der gleichzeitig auch für die prozessinterne Wärmerückgewinnung genutzt wird.

Um die Abwärme des Elektrolyseurs nutzbar zu machen, wurde eine Hochtemperaturwärmepumpe (Abbildung 7) in den Prozess integriert. Diese pumpt die Wärme von 50 °C auf ca. 90 °C. Die verbleibende Differenz zum vom Climeworks-Prozess benötigten Temperatur kann durch elektrisches Heizen erbracht werden. Von einer Integration der Abwärme aus dem Methanisierungsprozess wurde für die Leistung der Demonstrationsanlage abgesehen. Die Leistungen werden messtechnisch erfasst und können bilanziell nachgewiesen werden.

Das System ist mit dem Mitteltemperaturnetz der Empa gekoppelt. Wird keine Wärme über die Wärmepumpe angefordert, wird die Abwärme durch das Mitteltemperaturnetz anderen Verbrauchern zugeführt.

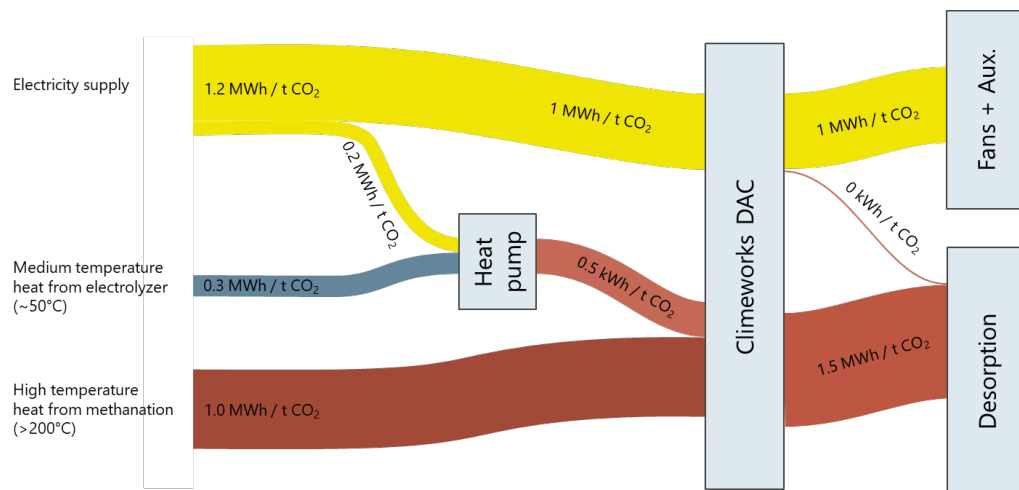


Abbildung 6: Energieflüsse im Wärmemanagement des move-MEGA Projekts. Strom- und Wärmebedarf der DAC-Anlage basierend auf Angaben von Climeworks.



Abbildung 7: Hochtemperatur-Wärmepumpe und Climeworks Schichtspeicher (im Hintergrund links)

5. Sorptionsverstärkte Methanisierung im Druck- und Temperaturwechselprozess

Das move-MEGA Projekt startete basierend auf den an der Empa in 2013 entwickelten Grundlagen zur sorptionsverstärkten Katalyse von CO_2 zu Methan. Deshalb findet die Unterteilung der nächsten Abschnitte als Untersuchungen im Labormassstab (Technology Readiness Level (TRL) 1-3), mit Grundlagenuntersuchungen, Labordemonstration inklusive Prozessentwicklung (TRL 3-5) und Demonstrationsanlage mit angestrebtem TRL 5-7 statt.

5.1 Grundlagenexperimente zu neuartigen Methanisierungsreaktoren (TRL 1-3)

Die Herausforderung bei der grosstechnischen Umsetzung der sorptionskatalysierten Methanisierung rührt von der Verkettung der Prozesse auf allen Grössenskalen von der atomistischen, über die mikroskopischen bis zur makroskopischen Ebene (siehe Abbildung 8).

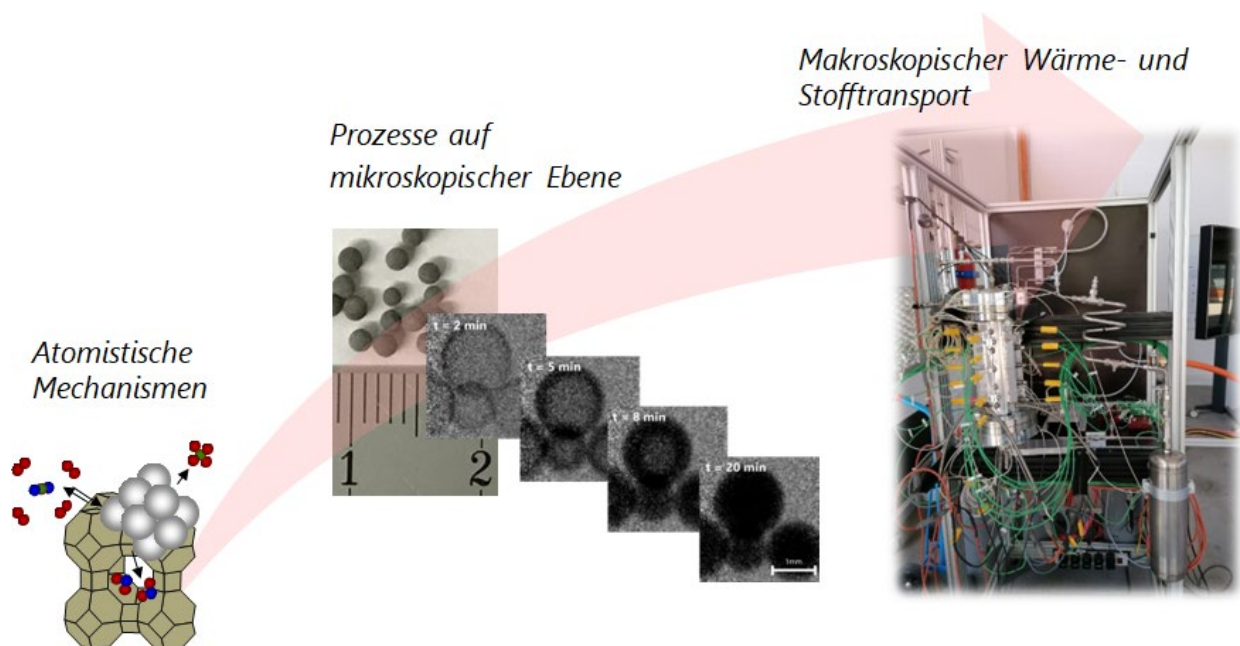


Abbildung 8: Verdeutlichung der Grössenskalen, auf denen die Prozesse ablaufen, die die Performanz eines Reaktors bestimmen. Links das Schema der sorptionsbasierten Methanisierung: CO_2 und H_2 werden zu Methan und Wasser auf dem katalytischen Metallpartikel (grau) umgewandelt; das Reaktionsprodukt Wasser wird aktiv vom Reaktionszentrum durch Aufnahme in einem Sorbens (grau/braun) entfernt. Das Foto in der Mitte zeigt typische Katalysatorpellets: innerhalb dieser Kügelchen müssen die Reaktionsedukte- und -produkte diffundieren. Letzteres kann z.B. durch Neutronenstreuung nachgewiesen werden.⁶ Die lokale Konzentration wird auch auf der makroskopischen Ebene über die Reaktordimension und Form definiert (rechts), zusätzlich zum Stofftransport muss auch der Wärmehaushalt berücksichtigt werden.

In den ersten Studien^{2,3} wurde der Fokus auf die Beschreibung der atomistischen Mechanismen gelegt, insbesondere um die Wirksamkeit der Sorptionskatalyse wissenschaftlich zu untermauern. Der die Reaktionsrate stimmende Schritt wird durch eine hohe Wasserbedeckung des Katalysators gehemmt⁴. Die aktive Entfernung des Reaktionsproduktes Wasser vom Reaktionszentrum (üblicherweise ein Metall-Nanopartikel) über dessen Absorption in einem Sorbent erhöht deshalb die Reaktionsrate. Im Prinzip könnte man alle weiteren Parameter aus diesen Erkenntnissen ableiten. So hängt die Reaktionsrate davon ab, ob der Sorbent (üblicherweise ein Zeolith) noch Wasser absorbieren kann. Letzteres wird bestimmt von vielen weiteren technischen Parametern, u.a., wieviel Wasser der Sorbent bei der Arbeitstemperatur und Druck absorbieren kann, aber auch wie schnell das Wasser vom Reaktionszentrum entfernt werden kann. Dieses hängt wiederum von der Reaktionsrate, der Diffusionsgeschwindigkeit der Edukte und Produkte in dem Katalysatorpellet (Abbildung 8, Mitte) als auch deren makroskopischen Transport im Reaktor ab. Die für die Berechnung/Simulation zugrundeliegenden Parameter müssen empirisch ermittelt werden. Dies wurde zum einen in Modellexperimenten durchgeführt: Die effektive katalytische Reaktionsrate von verschiedenen Methanisierungskatalysatoren wurde in Laborreaktoren ermittelt. Dabei zeigte sich u.a. eine starke Abhängigkeit von der Metallbeladung und dem Sorbent ("Support"), als auch von der Form des Katalysators. Die ermittelten Parameter wurden direkt für die Modellierung eines Modell-Laborreaktors verwendet. In Zusammenarbeit mit dem Paul-Scherrer-Institut wurde ein bildgebendes Verfahren auf Basis von Neutronenstreuung entwickelt, mit dem die Verteilung von Wasser in einem Modellreaktor lokal gemessen wurde. Die Verteilung bestätigt die Ergebnisse der Simulation, welche dann auf den Rohrbündel-Methanisierungsreaktor extrapoliert wurden, der als Vorstufe für den Sorptionsreaktor dient.

Die Wasserabsorptionkapazität ist einer der wichtigsten Parameter für den Sorptionsreaktor. Die getesteten Materialien (Zeolithe) mit theoretisch grosser Wassersabsorptionkapazität werden schon für die Gastrocknung verwendet, und sind deshalb kommerziell in grossen Mengen verfügbar. Allerdings liegen die typischen Trocknungstemperaturen als auch Wasserpartialdrücke viel tiefer als die optimale Arbeitstemperatur und der Arbeitsdruck eines Sorptionsreaktors. Daher wurden die Wasserabsorptionsisothermen verschiedener Absorbermaterialien bei Prozessbedingungen vermessen. Ein wichtiges Resultat ist das Degenerationsverhalten des Sorbents: die Kapazität des schlussendlich verwendeten Sorbents Zeolith 13X sinkt nach wenigen Zyklen auf ca. 80% des initialen Wertes ab. Dieser Wert bleibt allerdings lange erhalten, und wird deshalb für die Dimensionierung des Demonstrators verwendet.

Neben dem offensichtlichen Nutzen für die Konzipierung des Demonstrators wurden im Rahmen der Untersuchungen neue Messverfahren entwickelt, die für ähnliche Anwendungen in der Zukunft von grossem Nutzen sein werden. Dazu gehört das oben genannte bildgebenden Verfahren zur Ermittlung der Verteilung von Reaktionsprodukten in technischen Reaktoren mittels Neutronenstreuung. Es wurde eine weitere Methode ebenfalls beruhend auf Neutronenstreuung entwickelt, mit der die Menge von Wasserstoff in Katalysatoren unter Prozessparametern gemessen werden kann.⁷ Das Prinzip des Verfahrens "Catalytic Impedance Spectroscopy",⁸ mit dem der Raten-bestimmende Schritt ermittelt wurde, ist zwar schon länger bekannt. Wir konnten aber demonstrieren, dass trotz des einfachen experimentellen Zugangs komplexe Reaktionsmechanismen entschlüsselt werden können, und daher grosses Potential bei der Entschlüsselung von Reaktionsmechanismen anderer Reaktionen hat.

5.2 Labordemonstrator und Prozessentwicklung (TRL 3-5)

Zum Untersuchen des Katalysators in einem relevanten Volumen wurde ein Labordemonstrator aufgebaut (Abbildungen 9 und 10). Diese Anlage war notwendig, um Katalysatorschüttungen mit relevanten Abmessungen auf ihr chemisches und thermisches Verhalten zu charakterisieren. Im Projektverlauf wurden zwei Reaktorgeometrien untersucht. Beide Geometrien hatten ein Katalysatorvolumen von ca. 1 Liter, wobei der erste Reaktor einen Bettdurchmesser von 90 mm hatte. Dieser Reaktor war mit Thermoelementen auf unterschiedlichen Positionen in axialer und radialer Richtung ausgestattet, sodass das thermische Verhalten der Pelletschüttung charakterisiert werden konnte. Der Reaktor wurde über einen elektrisch beheizten Mantel temperiert. Die Erkenntnisse sind im Detail in Kiefer et al. 2022⁹ dokumentiert und werden im Folgenden zusammengefasst.

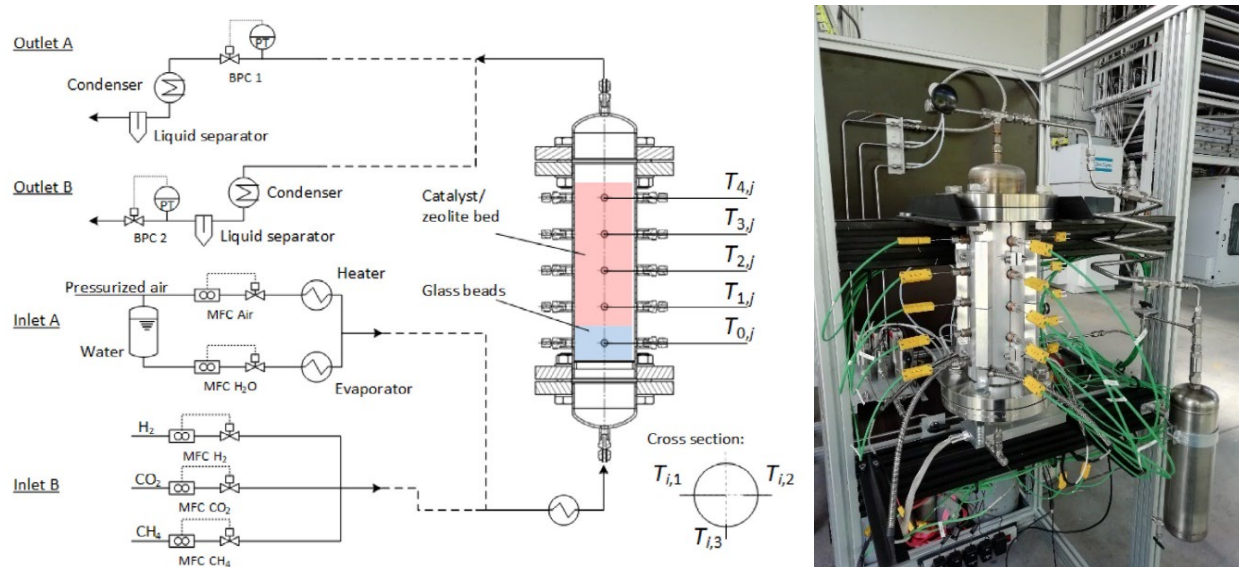


Abbildung 9: Prozessschaltbild (links) und elektrisch beheizter Reaktor (rechts) des Labordemonstrators

Basierend auf den mit diesem Versuchsaufbau gewonnenen Erkenntnissen, wurde ein zweiter Reaktortyp mit einem Durchmesser von 30 mm entwickelt. In diesem Fall wurden Reaktoren mit je einer Betthöhe von 1 m parallel durchströmt. Die Reaktoren wurden mit einem Thermalölsystem temperiert. Erkenntnisse, die mit diesem Versuchsaufbau gewonnen wurden, sind zum Teil in Barbaresi et al. 2023¹⁰ und Barbaresi et al. 2024¹¹ publiziert oder befinden sich aktuell noch im Publikationsprozess.

Des Weiteren wurde aus den Erkenntnissen ein Patent¹² entwickelt. Dieses beinhaltet eine Modifikation am Katalysatorbett zur thermischen Regulierung der exothermen Reaktionsphase und endothermen Trocknungsphase.

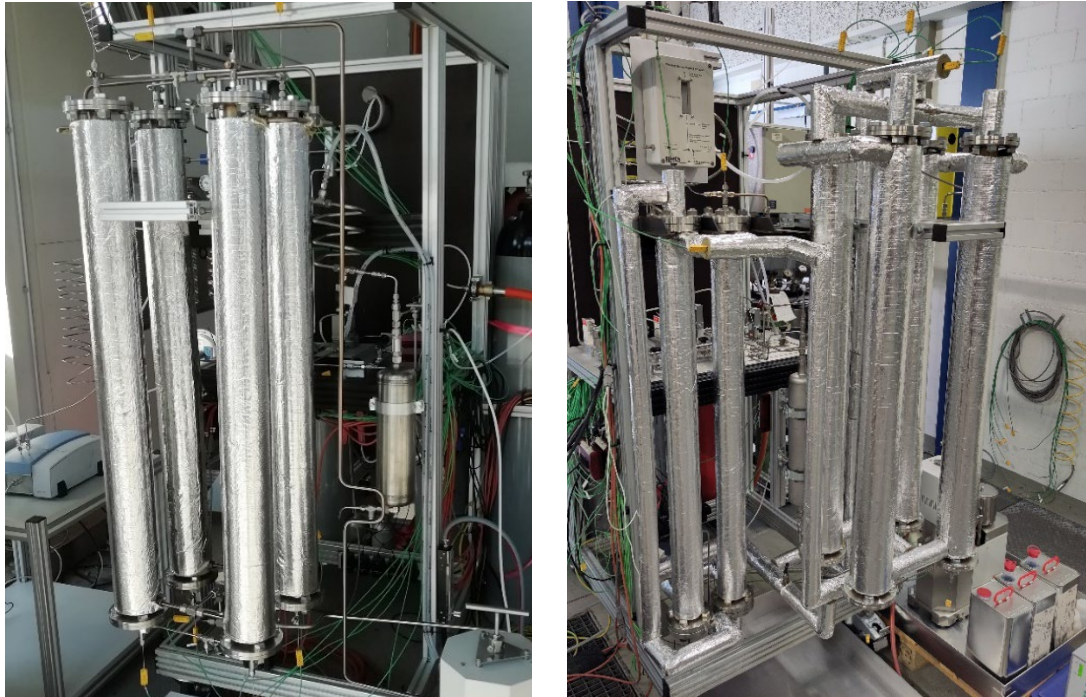


Abbildung 10: Labordemonstrator mit öltemperierten Rohrreaktoren in einstufiger Ausführung (links) und zweistufiger Ausführung (rechts)

Thermisches Verhalten des Katalysatorbettes

Der in Abbildung 9 gezeigte Reaktor wurde zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens des Katalysatorbettes sowie zur Bestimmung der Sorptionskapazität des Katalysators genutzt. Aufgrund des grossen Durchmessers des Reaktors und der geringen Wärmeleitfähigkeit des Katalysators konnte im Reaktorinneren ein nahezu adiabates Verhalten und im Wandbereich ein nahezu isothermes Verhalten beobachtet werden. Im Gegensatz zu Voruntersuchungen im Labor, die mit kleinen Bettdurchmessern durchgeführt wurden, konnte so das Verhalten eines grösseren Reaktors simuliert werden. Aufgrund der starken Wärmefreisetzung durch Reaktion und Adsorption von Wasser, erhöht sich die Temperatur im Reaktorinneren massgeblich.

Das Wechselspiel aus Temperaturerhöhung durch Reaktion und Adsorption mit der temperaturabhängigen Sorptionskapazität des Katalysators führt dazu, dass sich unter bestimmten Betriebsbedingungen eine Reaktionsfront ausbildet und durch den Reaktor läuft. Diese Reaktionsfront kann mit Hilfe der lokalen Temperaturen im Reaktorbett wie in Abbildung 11 gezeigt verfolgt werden. Dabei zeigt sich, dass sich stromauf der Reaktionsfront eine Gleichgewichtstemperatur einstellt, die nur durch Ableitung von Wärme aus dem Reaktorbett gesenkt werden kann. Nahe dem Einlass findet eine kontinuierliche Temperaturerhöhung statt, die auf Reaktion auch ohne Sorptionsverstärkung zurückgeführt wurde. Gründe hierfür können die fehlende Wasserinhibition und hohe Edukt drücke sein. Der Vergleich zwischen Wasseradsorption im Zeolithen ohne Reaktion (Abbildung 11, links) und im sorptionsverstärkten Reaktor (rechts) zeigt drei wesentliche Unterschiede:

- Wird das Wasser durch die Reaktion eingebracht, wird neben der Adsorptionswärme auch die Reaktionswärme frei, was zu einer höheren Temperatur im Zentrum des Reaktors führt.
- Nahe des Gaseinlasses steigt die Temperatur im Fall der Reaktion auch nach Passieren der Reaktionsfront kontinuierlich an (Pfeil 1). Dies ist ein kritischer Punkt für die Dimensionierung des Reaktors. Je nach Dauer der Reaktionsphase, also Beaufschlagung des Reaktors mit Edukten, kann diese Temperatur für den Katalysator kritische Werte erreichen oder zu einem "fortlaufen" der Reaktion führen (thermal runaway).
- Die Adsorptions-/Reaktionsfront führt zu einem initial langsamen Temperaturanstieg (Pfeile 2-5), wobei dies insbesondere am Reaktoreinlass (Pfeil 2) deutlich wird. Dies steht im Gegensatz zur Wasseradsorption (linke Abbildung), wo für alle Positionen im Pelletbett ein steiler Anstieg der Temperatur beobachtet wird. Dies wird der kinetischen Limitierung der Reaktion zugeschrieben. Ab einer Temperatur von ca. 320 °C ist diese kinetische Limitierung in den Positionen 3-5 nicht mehr sichtbar, verstärkt sich jedoch erheblich für geringere Temperaturen, Drücke und höhere Gasflüsse.

Während der Regeneration des Reaktor- oder Adsorberbettes, also der Desorption von Wasser, ist das Verhalten gleich, vorausgesetzt es wurden die gleichen Gleichgewichtsbedingungen erreicht.

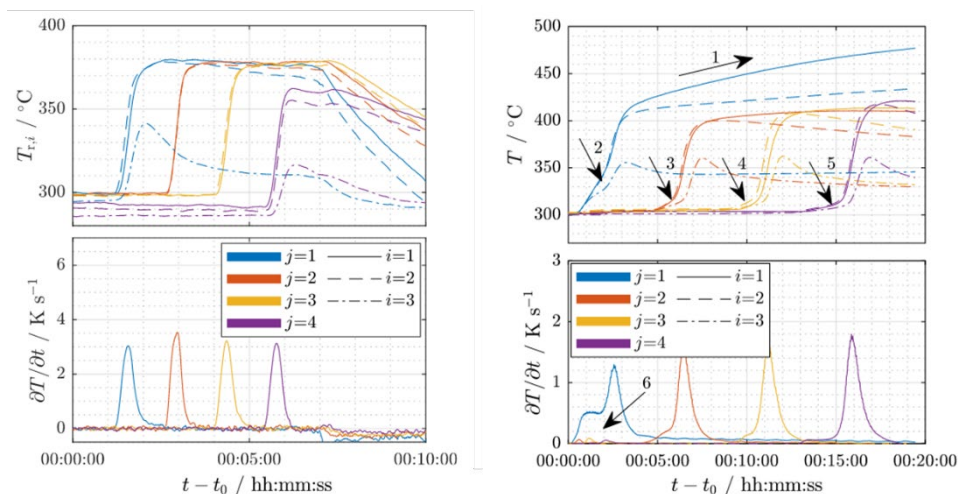


Abbildung 11: Temperaturverläufe im Reaktorbett während der Wasseradsorption (links) und während sorptionsverstärkter Katalyse (rechts) ⁹

Prozessintensivierung und -optimierung der sorptionsverstärkten Methanisierung

Mithilfe des Labordemonstrators wurden Untersuchungen zur Optimierung und Intensivierung des Prozesses durchgeführt. Hierfür wurde das Verhalten des sorptionsverstärkten Prozesses sowie der Regeneration abhängig von den Betriebsparametern Druck, Temperatur und Fluss bestimmt. Während Druck, Temperatur und Fluss sowie Materialalterung die Dauer der sorptionsverstärkten Reaktionsphase bestimmen, ist das Prozessdesign stark von der Regenerationsphase abhängig. Die Resultate zur Prozessoptimierung werden noch in einer Fachzeitschrift veröffentlicht. Im Folgenden sind die Hauptgesichtspunkte zusammengefasst.

Ziel ist einen quasi-kontinuierlichen Prozess zu erreichen, was bedeutet, dass immer ein Reaktor Methan produziert, während ein oder mehrere Reaktoren regeneriert werden. Um dies zu erreichen, muss die Reaktionsphase eines Reaktors so lange dauern wie die Regenerationsphase des zweiten Reaktors im Fall von zwei parallel genutzten Reaktoren. Dies kann über die Anpassung des Flusses während der Reaktionsphase

oder über die Optimierung der Desorptionsphase erreicht werden. Die Untersuchungen zeigten, dass die Dauer der Reaktionsphase kann über den Fluss kann unter Einhaltung eines maximalen Flusses flexibel variiert werden. Allerdings bedeutet dies, dass für kleinere Flüsse pro Katalysatormasse eine geringere spezifische Performance erreicht wird, was zu einem grösseren Reaktorvolumen bei gleicher Leistung führt.

Im Rahmen des Projekts wurde ein zweistufiges Anlagenkonzept entwickelt. Auf diese Weise kann das Wärmemanagement im Druck-/Temperaturwechselprozess optimiert werden und gleichzeitig die Anlage mit höherer volumetrischer Kapazität betrieben werden. Dazu wird die Reaktion auf zwei Reaktorstufen aufgeteilt. Die erste Reaktorstufe ist mit einem konventionellen Nickel-Katalysator gefüllt, der keine Sorptionsverstärkung nutzt. Diese Reaktorstufe kann bei hoher spezifischer Last und auf einem höheren Temperaturniveau betrieben werden. Der Betrieb erfolgt kontinuierlich. Das Produktgas erfüllt nicht die Reinheitsanforderungen sondern enthält massgebliche Anteile an Edukten.

Nach Abscheidung des Produktwassers wird das Gasgemisch in die zweite Reaktorstufe geleitet, wo eine Umwandlung des restlichen CO_2 und H_2 zu CH_4 stattfindet. Das enthaltene CH_4 beeinflusst die Reaktion in der zweiten Stufe nicht. Einzig der niedrigere Wasserpartialdruck beeinflusst die Kapazität der Reaktoren. Dies kann über eine Druckanpassung überkommen werden.

Dieser zweistufige Betrieb bringt die folgenden Vorteile mit sich:

- In der ersten Reaktorstufe kann ein Grossteil der Reaktion auf kleinem Volumen stattfinden, sodass das Volumen der Reaktoren massgeblich reduziert werden kann.
- Die sorptionsverstärkten Reaktoren (zweite Stufe) gewährleisten eine sehr hohe CO_2 -Umwandlung (grösser 99.95 % laut Messungen im Labordemonstrator).
- Die in der ersten Stufe freigesetzte Wärme auf einem Temperaturniveau, das über dem Reaktions-temperaturniveau der zweiten Stufe liegt, kann zum Beheizen der Reaktoren der zweiten Stufe während der Desorptionsphase genutzt werden. Auf diese Weise kann ein Temperaturwechselprozess realisiert werden, ohne dass zusätzliche externe Wärmezufuhr erforderlich ist.
- Das Verhältnis von Eduktgas zu Spülgas kann angepasst werden. Relativ zur Leistung der zweistufigen Anlage wird für die kleinere zweite Reaktorstufe weniger Spülgas benötigt. Dieses kann bei richtiger Dimensionierung direkt als Eduktgas genutzt werden. Damit verringert sich der Trocknungsbedarf und der Prozess vereinfacht sich. Der verbleibende Wasseranteil im Spülgas hat einen positiven Effekt als Moderator für die erste Reaktorstufe.

Teillastbetrieb der Anlage

Ein wichtiges Kriterium für den Betrieb von Power-to-Gas Anlagen ist deren Lastflexibilität. Dies bedeutet, dass die Anlage mit variierender Leistung betrieben werden kann. Dies ist insbesondere für die Kopplung mit erneuerbaren Energien wichtig. Wie bereits beschrieben ist der PEM-Elektrolyseur für eine direkte Kopplung mit erneuerbarer Stromproduktion geeignet, da er schnell an- und abgefahren werden kann und auch bei niedriger Last einen guten Wirkungsgrad aufweist. Der produzierte Wasserstoff kann dann in einem Pufferspeicher zwischengespeichert werden. Gleiches gilt für das CO_2 . Für einen Tag-Nacht-Ausgleich, um eine mit Photovoltaik gekoppelte Anlage bei konstanter Leistung fahren zu können, wäre dies mit erheblichen Speichervolumina und/oder zusätzlichem Kompressionsaufwand verbunden, was Kosten erhöht und den Systemwirkungsgrad verringert. Deshalb ist ein möglichst niedriger Teillastbetrieb der Methanisierungsanlage wünschenswert. In den Untersuchungen mit dem Labordemonstrator wurde gezeigt, dass die Reaktoren auf einen maximalen Gasfluss dimensioniert werden müssen und unterhalb dieser maximalen Leistung flexibel betrieben werden können. Tatsächlich verbessert sich das Verhalten des Reaktors bei niedriger Teillast, da langsame Transportprozesse wie Temperatúrausgleich und Diffusion im Katalysator

zu einer besseren Ausnutzung des Adsorbermaterials führen. Selbst ein temporärer Unterbruch der Zufuhr von Edukten ist möglich.¹⁰

Produktion des Katalysators in industriellem Massstab

Im Rahmen des Projektes wurde die Herstellung des sorptionsverstärkten Katalysators zusammen mit Industriepartnern untersucht. Grundlegend handelt es sich um eine Imprägnierung von kommerziellen Zeolithpellets (Kugelform). Der ursprünglich im Labor genutzte Ansatz zur Imprägnierung ist grosstechnisch nicht umsetzbar. Stattdessen wird die sogenannte "Incipient Wetness"-Methode bevorzugt. Um diese anwenden zu können, wurden die notwendigen Prozessschritte ermittelt. Diese sind notwendig, um eine gleichmässige Verteilung des Katalysators im Pellet zu gewährleisten. Diese gleichmässige Verteilung ist für den Prozess essenziell, da sie die Kinetik der sorptionsverstärkten Katalyse und schliesslich den Prozess beeinflusst.

5.3 Demonstrationsanlage (TRL 5-7)

Die Demonstrationsanlage (Abbildung 12) hat die Aufgabe die sorptionsverstärkte Methansynthese in einem Umsetzungsrelevanten Massstab zu demonstrieren, wobei der entwickelte Prozess unter relevanten Bedingungen dargestellt wird. Gleichzeitig zielt die Anlage darauf ab, Prozessparameter weiter optimieren zu können. Die im Projekt definierte Kapazität von 50 kW (bezogen auf den Heizwert des erzeugten Methans) wurde als Designwert herangezogen. Diese Leistung passt zur Kapazität der DAC-Anlage für den kontinuierlichen Betrieb, wobei durch Pufferspeicher eine Lastflexibilität abgebildet werden kann. Die Anlage ist so ausgelegt, dass eine gewisse Betriebsspanne um diesen Designwert für Optimierungszwecke variabel eingestellt werden kann. Der für den Prozess kritische Systemdruck wurde im Designwert auf 10 bar gelegt. Die Komponenten sind jedoch auf einen Reaktordruck von 5 bis max. 20 bar ausgelegt, sodass dieser während der Prozessoptimierung angepasst werden kann. Entsprechend ergibt sich der Betriebsbereich von 400 NI/min H₂ und im stöchiometrischen Betrieb 100 NI/min CO₂ als maximale Kapazität was bei einer vollständigen Umwandlung zu einem Produktstrom von 100 NI/min CH₄ führt und somit ca. 20% über der Designkapazität liegt.

Aufgrund der geringen Leistung und deshalb relativ zur Leistung hohen thermischen Verluste, wurde von einer vollen Integration der vier Reaktoren in ein Thermalölsystem abgesehen. Stattdessen ermöglichen drei separate Systeme die flexible Simulation unterschiedlicher Betriebsmodi. Das System ist so ausgestattet, dass eine umfassende Energiebilanzierung möglich ist. Drei elektrische Gasheizer können dafür genutzt werden die gasseitigen Temperaturen an den Reaktoreinlässen flexibel einzustellen.

Das System ermöglicht das für die Regeneration der sorptionsverstärkten Reaktoren genutzte Spülgas aufzubereiten und entweder als Edukt zu nutzen oder als Spülgas zu im Kreis zu führen und nur partiell zu erneuern.



Abbildung 12: Demonstrationsanlage während der Installation

Wie in Abschnitt 3.3 eingeführt, ist die Anlage in vier Module unterteilt, die im Folgenden näher beschrieben werden:

Das Kompressormodul enthält die zwei Kolbenkompressoren für Spülgas und Produktgas. Der Spülgaskompressor verdichtet den als Spülgas verwendeten Wasserstoff. Das Gas wird vor dem Kompressoreintritt in einem Kondensator getrocknet. Während der Kompression anfallendes Kondensat wird abgeführt. Das komprimierte Gas wird dem Prozess wieder zur Verfügung gestellt: entweder zur weiteren Verwendung als Spülgas oder als Edukt für die Reaktion. Der Spülgaskompressor hat einen Ansaugdruck von 1.1-2.3 bar und erreicht einen Enddruck von max. 24 bar mit Liefermengen von 10-23 Nm³/h. Der Kompressor ist mit einem Bypass ausgestattet, um unterschiedliche Gasströme untersuchen zu können.

Der Produktgaskompressor komprimiert das erzeugte Methan und führt es einem Pufferspeicher zu. Um einen variablen, jedoch exakt geregelten Reaktordruck zu ermöglichen, wird das Gas nach der Trocknung in einem Kondensator über einen Vordruckregler entspannt und dem Kompressor zugeführt. Weiteres im Gas enthaltenes Wasser, das während der Kompression anfällt, wird abgeführt. Der Kompressor arbeitet bei einem Ansaugdruck von 3.8-5.0 bar und hat einen maximalen Enddruck von 54 bar. Die Liefermenge liegt im Bereich von 6.8-9.5 Nm³/h. Der Kompressor ist mit einem Bypass ausgestattet, sodass ein Betrieb der Anlage in einem grossen Lastbereich ohne zusätzliche Pufferspeicher möglich ist.

Das Kompressormodul enthält kleine Pufferbehälter, die für eine störungsfreie Druckentlastung der Kompressoren und einen komplikationsfreien Betrieb der Druckregelung notwendig sind.

Das Prozessmodul enthält den Grossteil der Prozesskomponenten wie Druck- und Massenstromregelung sowie Wärmeübertrager. Die Edukte werden von den Speichertanks zum Prozessmodul geleitet. Dort findet die Druckanpassung für die Methanisierungsanlage statt. Mit Massenstromreglern wird die Gaszusammensetzung des Eduktgases (Wasserstoff und CO₂) sowie der Fluss von Edukten und Inert- und Spülgasen geregelt. Das von den Reaktoren zurückkommende Produktgas wird in Rohrbündelwärmetauschern gekühlt und getrocknet, bevor es in die zweite Reaktorstufe geleitet oder zum

Vordruckregler geführt wird. Das Modul enthält drei Rohrbündelwärmetauscher: für die Wasserabscheidung zwischen den Reaktorstufen, für die Kühlung und Trocknung des Spülgases und für die Kühlung des Produktgases. Alle drei Rohrbündelwärmetauscher sind mit einem Kondensatabscheider ausgestattet.

Zur Prozesssicherheit wurde eine Stickstoffspülung installiert. Im Fall eines unkontrollierten Abkühlens der Anlage wird Stickstoff nachgeführt, um die Anlage zu spülen und die Bildung eines Unterdrucks zu verhindern.

Das Reaktormodul enthält die vier Reaktoren. Alle Reaktoren sind als öltemperierte Rohrbündelreaktoren ausgeführt, wobei das Öl im Mantel zirkuliert und die Rohre mit Katalysator gefüllt sind. Alle Reaktoren sind für einen maximalen Druck von 20 bar und maximal 400 °C rohrseitig ausgelegt. Zwei baugleiche Reaktoren mit einem rohrseitigen Volumen von je 9.7 Litern sind mit einem Katalysator ohne Sorptionsverstärkung gefüllt. Diese Reaktoren werden als erste Stufe bezeichnet und haben die Aufgabe einen möglichst grossen Umsatz von CO₂ zu Methan auf kleinem Raum zu schaffen. Die Reaktoren sind in Reihe geschaltet, wobei der erste Reaktor einen Bypass besitzt, sodass das Gas teilweise oder ganz in den zweiten Reaktor geleitet werden kann. Das Produktgas besteht, abhängig von den Betriebsbedingungen aus einer Mischung aus Edukten H₂ und CO₂ und Produkten CH₄ und Wasser.

Die Reaktoren der zweiten Stufe sind ebenfalls baugleich ausgeführt und besitzen ein rohrseitiges Volumen von je 151 Litern. Sie sind mit dem Sorptionskatalysator gefüllt und werden im Druck-/ Temperaturwechsel betrieben. Dies bedeutet, dass während in einem der beiden Reaktoren die Reaktion stattfindet, sich der andere Reaktor in der Regenerationsphase befindet. Während der Reaktionsphase verarbeitet der Reaktor das Produktgemisch aus der ersten Stufe oder reine Edukte und produziert Methan. Der Katalysator wird durch das auf der Mantelseite zirkulierende Öl gekühlt. Während der Trocknungsphase wird die Öltemperatur erhöht und der Reaktor mit Wasserstoff (Spülgas) durchströmt. Eine Druckabsenkung ermöglicht einen verbesserten Gasaustausch. Durch die Kopplung der Reaktoren der zweiten Stufe mit je einem Thermalölsystem können unterschiedliche Betriebsmodi und Temperaturniveaus für Reaktion und Regeneration untersucht werden und das System so optimiert werden.

Das Wärmemodul enthält drei baugleiche elektrische Gasheizer. Diese sind mit den Einlässen der Reaktoren der zweiten Stufe sowie dem Einlass zur ersten Stufe verbunden und dienen zur Regelung der Reaktoreinlasstemperatur. Darüber hinaus enthält das Wärmemodul drei Thermalölsysteme, ebenfalls je ein System pro Reaktor in der zweiten Stufe sowie ein System für die Reaktoren der ersten Stufe, die in Serie mit Öl durchströmt werden. Jedes Ölsystem enthält eine Umwälzpumpe, einen Öl-Wasser-Wärmetauscher zur Rückkühlung des Öls sowie einen Elektroheizer zum Aufheizen des Öls. Je nach Reaktorgrosse sind zwei Versionen mit unterschiedlich grossem Ausgleichsbehälter notwendig, um die thermische Ausdehnung des Öls zu kompensieren. Das verwendete Thermalöl Fragoltherm HAT ermöglicht eine maximale Vorlauf-temperatur von 350 °C und eine maximale Filmtemperatur von 380 °C und ist bis zu einer Temperatur von - 34 °C fliessfähig. Dies macht es als ideales Wärmeträgermedium für den gegebenen Prozess. Zum Schutz des Öls vor Oxidation und zum Verhindern von Gerüchen werden die Ölsysteme mit Inertgas (Stickstoff) überlagert. Jedes System besitzt eine separate Temperatur- und Flussregelung sowie notwendige Sicherheitseinrichtungen.

6. Energiebilanz von synthetischem Methan im Vergleich zu Erdgas

Heute wird Methan in Form von Erdgas und Biogas im Umfang von rund 30 TWh für die Erzeugung von Raumwärme in Gebäuden (45%), die Erzeugung von Hochtemperatur-Prozesswärme in der Industrie (33%), für Dienstleistungen (20%), in der Mobilität (1%) und übrige Anwendungen (1%) eingesetzt¹³. Der erneuerbare Anteil liegt bei rund 10% (3 TWh). Davon stammen rund 2.5 TWh aus dem Ausland und 0.5 TWh aus der Schweiz. Auch wenn diese Potentiale nicht ausgeschöpft sind, ist doch klar, dass für eine Defossilisierung des Gasmarktes auch synthetisches Methan und Wasserstoff notwendig sein wird. Inwieweit Methan als Energieträger in Zukunft eine Rolle spielen wird, hängt von vielen Faktoren ab. Die Energieperspektiven 2050+ des Bundesamtes für Energie zeigen eine Spannweite von 0 (Szenario ZERO Basis) bis 14 TWh im Szenario ZERO B.

Im Folgenden wird eine vereinfachte Energiebilanz für die Bereitstellung von 1 MWh Prozess-Wärme in der Schweiz dargestellt. In Abbildung 13 ist der Bereitstellungspfad für fossiles Erdgas und in Abbildung 14 für synthetisches Methan dargestellt. Die beiden Versorgungspfade unterscheiden sich nur im ersten Teil. Die Förderung von fossilem Erdgas wird durch die Methanisierung von Wasserstoff und atmosphärischem CO₂ ersetzt. Transport und Nutzung in der Schweiz wird hier als unverändert angenommen. Als Basis dienen die Well-to-Wheel-Analysen des JRC, EUCAR and Concawe¹⁴.

Der Vergleich zeigt, dass unter den angegebenen Annahmen für synthetisches Methan im Vergleich zu fossilem Erdgas eine CO₂-Reduktion von 67% resultiert. Gleichzeitig verdoppelt sich der Primärenergiebedarf um den Faktor 2; von 1.23 MWh Erdgas auf 2.48 MWh Elektrizität.

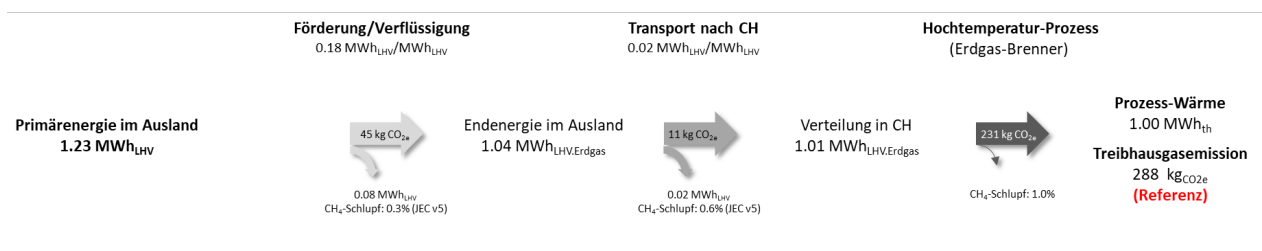


Abbildung 13: CO₂e-Bilanz der Bereitstellung von 1 MWh Prozesswärme in der Schweiz mittels Erdgas

Für die Methanisierung wurde eine Effizienz von 2.08 MWh_{el}/MWh_{th} angenommen, was einem Wirkungsgrad von 48% entspricht. Zudem wurde für die Verflüssigung ein energetischer Aufwand von 0.1 MWh_{el}/MWh_{th} angenommen, was für die Methanisierung/Verflüssigung zu einem energetischen Gesamtaufwand von 2.18 MWh_{el}/MWh_{th} führt. Für die atmosphärische CO₂-Bereitstellung wurde ein energetischer Verbrauch von 2.0 MWh/t_{CO2} angenommen, wovon 1.0 MWh/t_{CO2} in Form von Elektrizität und 1.0 MWh/t_{CO2} in Form von Abwärme aus der Elektrolyse und der Methanisierung. Für die Synthese von 1.04 MWh synthetischen Methans sind rund 220 kg CO₂ erforderlich, was zu einem Stromverbrauch von 0.22 MWh führt.

Damit verursacht die Produktion von Wasserstoff mittels Elektrolyse rund 90% des Strombedarfs und die atmosphärische CO₂-Versorgung rund 10%. Für die Herstellung der PV-Anlagen wurde ein Footprint von 25 kg/MWh_{el} angenommen, was für die Produktion von 2.48 MWh_{el} zu CO₂-Emissionen von 62 kg_{CO2} führt. Insgesamt werden durch den Footprint der PV-Anlagen - die in Wüstenregionen rund doppelt so hohe Erträge liefern, wie in Mitteleuropa - die atmosphärische CO₂-Versorgung und den Methanschlupf (Annahme: 0.25%) im vorliegenden Beispiel der Atmosphäre 148 kg entzogen, was zu der angegebenen CO₂-Reduktion führt.

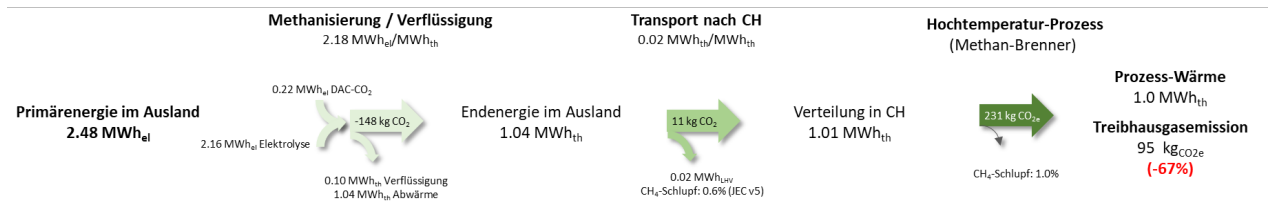


Abbildung 14: CO_{2e}-Bilanz der Bereitstellung von 1 MWh Prozesswärme in der Schweiz mittels synthetischem Methan

Falls das für die Methansynthese erforderliche CO₂ nicht atmosphärisch, sondern biogen bereitgestellt werden kann, reduziert sich der Primärenergieaufwand von 2.48 auf 2.26 MWh_{el}. Optimierungspotentiale gibt es im Bereich des Methan-Schlupfs. Im vorliegenden Beispiel ist der Methanschluß mit rund 29% an den Treibhausgasemissionen beteiligt.

Hinweis: Regulatorisch beträgt die CO₂-Einsparung für den vorliegenden Fall nicht 67 sondern 89%, da die CO₂-Emissionen der erneuerbaren Energie (im vorliegenden Fall die Bereitstellung von PV-Strom für die Wasserstoffherzeugung) nicht berücksichtigt werden.

7. Ausblick und Folgeprojekte

Durch das move-MEGA Projekt wurde an der Empa der Forschungsbereich synthetische Energieträger sowie die Forschungsschwerpunkte Katalyse, Reaktor- und Prozessingenieurwesen erheblich gestärkt. Schon während der Projektlaufzeit konnten diverse Forschungsprojekte angebahnt werden und begonnen werden, wovon im Folgenden exemplarisch drei Projekte vorgestellt werden. Darüber hinaus wurden in diesem Forschungsbereich eine breite Palette an Projekten akquiriert, was auch durch die gewonnene Sichtbarkeit durch das move-MEGA Projekt ermöglicht wurde.

Joint Initiative Synthetic Fuels from Renewable Resources:

Zusammen mit dem Paul-Scherrer-Institut hat die Empa Katalysatoren und Prozesse für die Herstellung von synthetischen Treibstoffen untersucht. Während am PSI der Fokus auf der elektrochemischen Reduktion von CO₂ zu Kohlenmonoxid lag, wurde an der Empa die direkte elektrochemische Herstellung von Ethylen aus CO₂ untersucht. Darüber hinaus wurden Prozesse zur Umwandlung der Grundchemikalie Methanol zu Olefinen – ungesättigten Kohlenwasserstoffen – untersucht. Diese dienen ebenfalls als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Treibstoffen. Während Kohlenmonoxid als reaktiver Ausgangsstoff für die etablierte Fischer-Tropsch Synthese von Kohlenwasserstoffen genutzt werden kann, ist das Olefin Ethylen der Grundbaustein für die Herstellung von Kohlenwasserstoffketten in Treibstoffen, Kunststoffen sowie einer grossen Palette an Produkten. An der Empa wurde ein Katalysator entwickelt, der Ethylen zu langkettigen Kohlenwasserstoffen oligomerisieren kann, welche die Anforderungen als Flugtreibstoffe erfüllen. Dieser Katalysator ist flexibel einsetzbar und kann sowohl elektrochemisch erzeugtes Ethylen als auch die aus Methanol abgeleiteten Olefine verarbeiten. Projektübergreifend wurden die unterschiedlichen Prozessketten verglichen und in Hirunsit et al. 2024 ¹⁵ publiziert.

reFuel.ch – Renewable Fuels and Chemicals for Switzerland ¹⁶:

Im vom BFE unter dem SWEET-Programm finanzierten Grossprojekt reFuel.ch untersucht die Empa zusammen mit 9 Forschungsinstituten und einem Industriepartner wie der Schweizer Bedarf an nachhaltigen Energieträgern und Treibstoffen sichergestellt werden kann. Das Projekt wurde am 1.1.2024 gestartet und läuft über 6 Jahre. In drei Projektübergreifenden Arbeitspaketen werden soziale, ökonomische und regulatorische Aspekte rund um Lieferketten im In- und Ausland untersucht sowie die Auswirkung auf das schweizerische Energiesystem und die CO₂-Emissionen. In vier technischen Arbeitspaketen werden kritische Technologien für die Umwandlung von CO₂ zu Treibstoffen und Basischemikalien untersucht.

Ein wesentlicher Bestandteil des Projekts ist auch der Austausch mit über 60 Kooperationspartnern aus Industrie, Wissenschaft, NGOs und Bundesämtern.

Mining-the-Atmosphere Projekt ESCoDAC – Efficient Sorbent Contactors for Direct Air Capture:

Das im Rahmen der von der Empa finanzierte Mining-the-Atmosphere Initiative finanzierte Projekt ESCoDAC befasst sich mit der Effizienzsteigerung der Direct Air Capture Technologie. Die Mining-the-Atmosphere Initiative der Empa ¹⁷ fördert Technologieentwicklung in der Wertschöpfungskette von CO₂ aus der Atmosphäre bis zur dauerhaften Speicherung und Nutzung in Produkten. Das Projekt ESCoDAC untersucht, wie durch Strukturierung von Adsorbern in DAC-Anlagen und der intelligenten Prozessintegration deren Effizienz gesteigert werden kann. Hierzu wird die Materialentwicklung, insbesondere die Entwicklung eines neuen Fertigungsprozesses, mit der Prozessentwicklung verknüpft. Auf diese Weise erwarten wir nicht nur eine Steigerung der Effizienz während des Adsorptionsprozesses, sondern auch während der Desorption des CO₂ aus dem Filtermaterial.

8. Dissertation und Studienarbeiten

Im Rahmen des Projektes wurden folgende Dissertation und Studienarbeiten angefertigt:

- Marin Nikolic (2024)
Microscopic and macroscopic insights into hydrogen-based energy systems with neutrons
Dissertation, Universität Zürich, Empa
- Jan Schubert (2021)
Modeling of sorption-enhanced CO₂ hydrogenation in pellet bed reactors
Semesterprojekt, ETH Zürich, Empa
- Andreas Locher (2024)
Sorption-enhanced CO₂ methanation: process intensification through experimental optimization of process parameters
Masterarbeit, ETH Zürich, Empa
- Fabian Amrein (2024)
Multi-porosity modeling of sorption-enhanced methane synthesis reactors
Masterarbeit, ETH Zürich, Empa

Referenzen

- ¹ SVGW Richtlinie für die Einspeisung von erneuerbaren Gasen, G13d, Ausgabe März 2016
- ² Borgschulte, A., Gallandat, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D., Arroyo, Y., Erni, R., Geerlings, H., Züttel, A., 2013. Sorption enhanced CO₂ methanation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 9620.
<https://doi.org/10.1039/c3cp51408k>
- ³ Borgschulte, A., Callini, E., Stadie, N., Arroyo, Y., Rossell, M.D., Erni, R., Geerlings, H., Züttel, A., Ferri, D., 2015. Manipulating the reaction path of the CO₂ hydrogenation reaction in molecular sieves. *Catal. Sci. Technol.* 5, 4613–4621. <https://doi.org/10.1039/C5CY00528K>
- ⁴ Borgschulte, A., Delmelle, R., Duarte, R.B., Heel, A., Boillat, P., Lehmann, E., 2016. Water distribution in a sorption enhanced methanation reactor by time resolved neutron imaging. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 17217–17223. <https://doi.org/10.1039/C5CP07686B>
- ⁵ Walspurger, S., Elzinga, G.D., Dijkstra, J.W., Sarić, M., Haije, W.G., 2014. Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations. *Chemical Engineering Journal* 242, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>
- ⁶ J. Terreni, M. Trottmann, R. Delmelle, A. Heel, P. Trtik, E.H. Lehmann, A. Borgschulte, Observing chemical reactions by time-resolved high-resolution neutron imaging, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (41), 23574–23581 (2018)
- ⁷ Nikolic, M., Kiefer, F., Cesarini, A., Saadun, A.J., Longo, F., Trtik, P., Strobl, M., Borgschulte, A., 2025. Rational design of a methanation reactor by neutron imaging. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 27, 9178–9189.
<https://doi.org/10.1039/D4CP04086D>
- ⁸ Borgschulte, A., Achermann, M., Nikolic, M., 2024. Catalytic Impedance Spectroscopy: Concept and Application on CO₂ Methanation. *J. Phys. Chem. Lett.* 15, 10451–10456.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c02442>
- ⁹ Kiefer, F., Nikolic, M., Borgschulte, A., Dimopoulos Eggenschwiler, P., 2022. Sorption-enhanced methane synthesis in fixed-bed reactors. *Chemical Engineering Journal* 449, 137872.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137872>
- ¹⁰ Barbaresi, A., Kiefer, F., Morini, M., Dimopoulos Eggenschwiler, P., Gambarotta, A., 2023. Partial-Load and Dynamic Operation of Methane Synthesis Reactors Using Sorption-Enhanced Catalysis, in: 36th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS 2023). Presented at the 36th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS 2023), ECOS 2023, Las Palmas De Gran Canaria, Spain, pp. 955–964. <https://doi.org/10.52202/069564-0086>
- ¹¹ Barbaresi, A., Morini, M., Gambarotta, A., Kiefer, F., Dimopoulos Eggenschwiler, P., 2024. Modeling sorption-enhanced methane synthesis for system control and operation. *Renewable Energy* 232, 121020.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121020>
- ¹² Kiefer, F., Borgschulte, A., Nikolic, M., Dimopoulos Eggenschwiler, P., Bach, C., n.d. Sorption-enhanced catalytic reactors with thermal moderators. WO2023156227A1 (patent pending).
- ¹³ Gaz energy, Jahresbericht 2023; [gazenergie_JB_2023_d.pdf](#)

- ¹⁴ Prussi, M., Yugo, M., De Prada, L., Padella, M. and Edwards, R., 2020. JEC well-to-tank report V5 – JEC well-to-wheels analysis – Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context, Publications Office, <https://data.europa.eu/doi/10.2760/100379>
- ¹⁵ Hirunsit, P., Senocrate, A., Gómez-Camacho, C.E., Kiefer, F., 2024. From CO₂ to Sustainable Aviation Fuel: Navigating the Technology Landscape. ACS Sustainable Chem. Eng. 12, 12143–12160. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c03939>
- ¹⁶ [Renewable Fuels & Chemicals for Switzerland | SWEET reFuel.ch](#)
- ¹⁷ <https://www.empa.ch/web/s604/mining-the-atmosphere>