



Das Kernteam des Projekts Biogas2H2 (von links): Karl Totter, Geschäftsführer der Ökostrom Mureck GmbH, Viktor Hacker, Forscher an der TU Graz, Gernot Voitig, Projektleiter bei Rouge H2 Engineering, Karl Totter sen., Gründer der Ökostrom Mureck GmbH, und Bernd Stoppacher, Doktorand an der TU Graz.

WASSERSTOFF AUS BIOGAS

Methan-Spaltung statt Wasser-Elektrolyse

Um aus Biogas Wasserstoff erzeugen zu können, muss sozusagen „die Dampf-Reformierung reformiert werden“. Doch auch die Hightech-Alternative „kaltes Plasma“ ist im Anmarsch. Drei Startups testen bereits ihre Pilotanlagen. Wir stellen die Pioniere vor auf ihrem Weg, eine neue Verwertungsform für Biogas zu erschließen.

Von Christian Dany

In einem Punkt sind sich die meisten Experten mittlerweile einig: Damit die Energiewende vollständig funktionieren kann, wird Wasserstoff (H_2) gebraucht. Überall, wo Wind- und Solarstrom nicht direkt eingesetzt werden können, kommt H_2 als speicherbarer Energieträger ins Spiel: in der Stahl- und Chemieindustrie, im Schwerlast- und Luftverkehr. Die Klimapolitik favorisiert „grünen“ Wasserstoff, hergestellt durch das Verfahren der Elektrolyse, weil bei der Spaltung von Wasser mithilfe elektrischer Energie kein CO_2 ausgestoßen wird.

Da das Wassermolekül aber eine hohe Bindungsenergie aufweist, benötigt die Elektrolyse enorm viel Energie. Weitere Probleme sind ungeklärte Fragen nach der Verfügbarkeit und dem Import von grünem H_2 sowie die hohen Kosten der Elektrolyseure, zumal diese – nur mit überschüssigem Wind- und Solarstrom betrieben – schlecht ausgelastet werden können. So-

weit die Diskrepanz zwischen Zukunftsszenario und Startproblemen.

Wasserstoffbedarf für die Düngerproduktion

Heutzutage wird Wasserstoff vor allem für die Produktion von Ammoniak als Düngemittel-Grundstoff und für Erdölraffinerien hergestellt. Weltweit sind das rund 120 Millionen (Mio.) Tonnen. Etwa 60 Prozent davon werden mit dem Prozess der Dampfpreformierung aus Erdgas erzeugt – also aus Methan. Bei der Dampfpreformierung reagiert Methan oder ein anderer Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf zu Wasserstoff und CO_2 . Weil die Zeit des billigen Gases nun vorbei sein dürfte, hat zum Beispiel der weltgrößte Chemiekonzern BASF angekündigt, eine seiner zwei Ammoniak-Anlagen im Werk Ludwigshafen stillzulegen. Die Suche nach einer Brückentechnologie – bis für die Elektrolyse genügend Wind- und Solarstrom sowie

FOTO: FRANKL, TU GRAZ

günstige Elektrolyseure da sind – sowie die Suche nach klimafreundlichen, schnell umsetzbaren Alternativen zum Erdgas werfen die Frage auf: Ist das großindustrielle Verfahren der Dampfreformierung auch mit Biogas umsetzbar? Lässt es sich auf biogaseignete Größenordnungen herunterskalieren und kommt es mit den speziellen Anforderungen von Biogas zurecht? Zum Beispiel war das Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe bereits in einem internationalen Verbund an der Entwicklung eines robusten Biogas-Reformers beteiligt (Projekt Biorobur plus). Die Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg arbeitet zurzeit im Projekt BiogasGoesHydrogen an einem neuartigen „Heat-Plate-Reformer“.

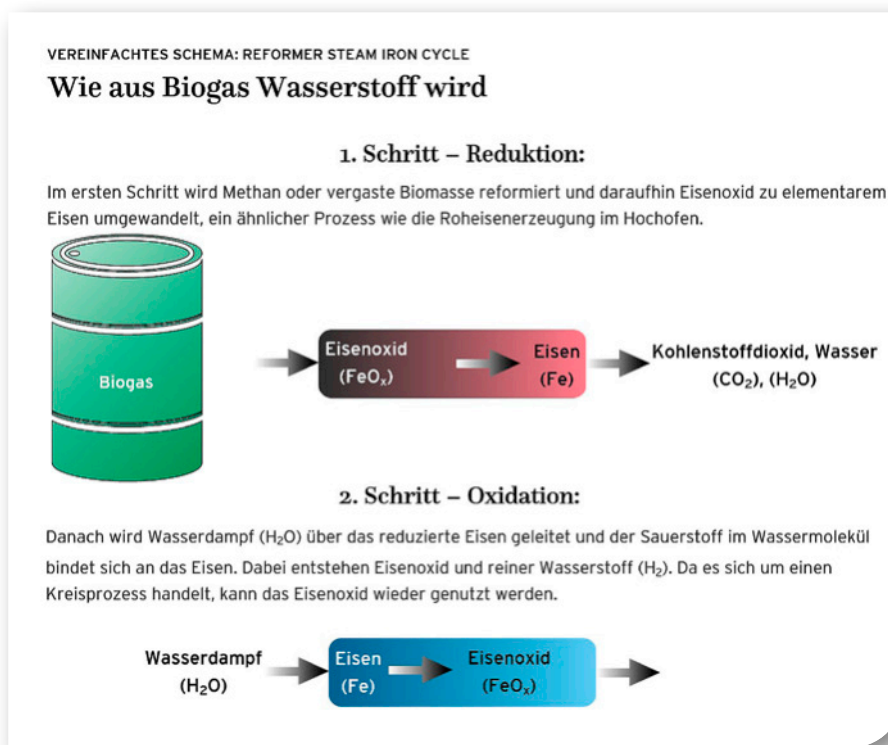
Startups auf dem Weg in den Markt

Drei Startup-Unternehmen sind schon auf dem Sprung von der Universität in die freie Wirtschaft und testen ihre Pilotanlagen mit Biogas oder Deponiegas: Die BtX energy GmbH ist als Ausgründung aus der Hochschule Hof in Kooperation mit der WS Wärmeprozessstechnik GmbH aus Renningen bei Stuttgart entstanden. Einen erdgasbetriebenen Klein-Reformer für 50 Normkubikmeter (Nm³) Wasserstoff pro Stunde hat die WS-Firmengruppe bereits im Programm. Darin arbeitet ein flammenloser, hocheffizienter Flox-Brenner. BtX hat für den Klein-Reformer ein Anlagendesign für Biogas entworfen, das derzeit auf der Biogasanlage des Landwirts Werner Schleupen in Krefeld getestet wird (siehe Beitrag auf Seite 48).

Von Krefeld nach Dollnstein im bayerischen Altmühltal: Auf der Biogasanlage von Josef Kerner steht ein schöner holzverkleideter 20-Fuß-Container. Er gehört der Sybox GmbH, einem von Wissenschaftlern der TU München gegründeten Startup. Geschäftsführer Dr. Gianluca Pauletto erlaubt im Containerinnern keine Fotos. Einige Peripherieteile der Versuchsanlage zur Biogas-Dampfreformierung haben Umzugskartongröße, wie der Gasverdichter und die Wasseraufbereitung.

Der mit Nickelkatalysator ausgestattete Reformer selbst, ein querliegendes Stahlrohr, misst keine 20 Zentimeter Durchmesser. „Biogas ist zu wertvoll, um es zu verbrennen. Wir nutzen stattdessen eine elektrische Direktkontakt-Widerstandsheizung genau mittig im Inneren des Reaktors“, erklärt der Italiener. Durch die elektrische Direktbeheizung sei kein Wärmetransfer in den Reaktor nötig und dieser könne sehr kompakt gebaut werden.

Schema des RESC-Prozesses



Quelle: TU Graz

Elektrowärme: Die bessere Option?

Mit seinem Mix aus Deutsch und Englisch greift Pauletto auf einfache Vergleiche zurück: „Ein Elektroheizlüfter ist einfacher und gefahrloser zu bedienen als ein Bunsenbrenner.“ Die erforderlichen 900 Grad Celsius für den Reformer elektrisch zu erzeugen, sei eine große Innovation. Dadurch erreiche der Reformer eine Energieeffizienz von 95 Prozent. Nach der Integration in die Biogasanlage komme der Gesamtprozess auf einen Wirkungsgrad von ungefähr 80 Prozent.

„Aus einem Normkubikmeter Biogas und 2,2 Kilowattstunden (kWh) Strom erzeugen wir 1,6 Nm³ Wasserstoff. Zudem wird Warmwasser erzeugt, das in der Biogasanlage verwendet werden kann“, fährt der Chemie- und Verfahrenstechniker fort. Die Hälfte des Wasserstoffes komme vom Methan, die andere Hälfte vom Wasserdampf. Im Vergleich zur Wasser-Elektrolyse sei das Sybox-Verfahren viel effizienter: „Um ein Kilogramm Wasserstoff herzustellen, brauchen wir 15 kWh Strom. Bei der Elektrolyse sind es 55 kWh.“ Zu erwähnen ist hier noch, dass die Elektrolyse dafür keine Kohlenwasserstoffe benötigt, sondern Strom als Primärenergie einsetzt und CO₂-frei arbeitet. Die Mini-Anlage in Dollnstein wurde, ferngesteuert von der TU München, über sechs Monate getestet. Keine Probleme machten Pauletto zufolge die wechselnden Methan- und hohe Schwefelgehalte. Größenbedingt produzierte die Versuchsanlage nur 2 Kilogramm (kg) Wasserstoff am Tag. Deshalb lohnte es nicht, den Wasserstoff vom CO₂ und anderen Restgasen abzutrennen. ▶



Das Innenleben des an der TU Graz entwickelten H₂-Generators. Beim blauen Quader handelt es sich um die Kernentwicklung: einen Gasofen mit vier Rohrreaktoren, in denen der Chemical-Looping-Prozess zur Wasserstoffproduktion abläuft.

Laut Pauletto komme hierfür in erster Linie eine Druckwechseladsorption infrage. Um das Produktgas dennoch zu verwerten, sei es dem BHKW zugeleitet worden. Allerdings plane Sybox schon eine zweihundertmal größere Anlage, die 400 kg H₂ pro Tag liefern soll. Diese Anlage solle dann alle Komponenten inklusive Gastrennung in einem 40-Fuß-Container unterbringen. 2025 soll sie hier an gleicher Stelle in Betrieb gehen.

Flexibler mit Wasserstoffproduktion?

Wie Pauletto erläutert, wolle Sybox vor allem bestehende Biogasanlagen mit einer Sybox-Anlage nachrüsten. Die Bedingungen hierfür seien günstig: „Stromnetzanschluss und Trafostation sind schon da. Wenn der Spotmarktpreis hoch ist, kann der Betreiber Strom mit dem Blockheizkraftwerk (BHKW) produzieren. Ist der Preis niedrig, kann er mit Strom aus dem Netz Wasserstoff produzieren.“ Das sei eine bessere Flexibilität als eine Mehrfachüberbauung des BHKW mit unsicheren Einsatzzeiten und Bedingungen in der Zukunft.

Anlagenbetreiber und Öko-Landwirt Josef Kerner denkt in Kreisläufen und will dabei neue Wertschöpfungsketten erschließen. Er erhofft sich, einmal den Wasserstoff als Kraftstoff nutzen zu können. Auf einem nahegelegenen Betonteilewerk betreibt er ein Satelliten-BHKW. Die Geschäftsführung dort mache

sich Gedanken über alternative Antriebsenergien für ihren großen Lkw-Fuhrpark.

Um möglichst reinen Wasserstoff zu gewinnen, sind sowohl bei BtX als auch bei Sybox ergänzend die sogenannte „Wassergas-Shift-Reaktion“ und eine Gastrennung erforderlich. Bei Letzterer können die von der CO₂-Abscheidung zur Biomethanproduktion bekannten Verfahren angewendet werden. Beim Wassergas-Shift wird das zunächst entstandene Kohlenmonoxid (CO) durch eine weitere Wasserdampfbehandlung zu CO₂ oxidiert, wobei der H₂-Gehalt ansteigt. Für diese Reaktion wird in der Regel ein Eisen(III)-oxid-Katalysator eingesetzt. Die zwei Prozessschritte sind für Kleinanlagen aufwendig und teuer.

Mit Eisenoxid ins Looping

Wasserstoffforscher an der TU Graz um Institutsleiter Viktor Hacker haben deshalb einen Reformer-Eisen-Dampf-Prozess (RESC) entwickelt, der mittels „Chemical Looping“ arbeitet. Das Eisenoxid wird dabei einem zyklischen Redox-Verfahren (Reduktion-Oxidation) unterworfen: Das im Reformer produzierte Synthesegas (CO und H₂) reduziert Eisenoxid bei 850 Grad Celsius zu elementarem Eisen; ein ähnlicher Prozess wie die Roheisenerzeugung im Hochofen. Durch die Zufuhr von Wasserdampf in den Reaktor bindet sich der Sauerstoff im Wassermolekül an das Eisen. Dabei wird das Eisen wieder zu Eisenoxid reoxidiert



Vor dem Sybox-Container, von rechts: Gianluca Pauletto von Sybox, Josef Kerner, Biogasanlagenbetreiber in Dollnstein, und Harald Bubel, Biogastechnik-Experte.

und Wasserstoff mit einem Reinheitsgrad größer 99,998 Prozent frei.

„Eine nachgeschaltete Gasreinigung ist nicht erforderlich“, sagt Michael Lammer von der TU Graz, „allerdings ist im Vorfeld der Anlage die Entschwefelung von Biogas notwendig, um das Eisenoxid als Sauerstoffträger vor Ablagerungen zu schützen, die im folgenden Oxidationsschritt in das Produktgas übergehen würden. Es wurde gezeigt, dass die Reaktivität des Materials durch die Chemisorption von Schwefel (100 ppm im Feedgas) bereits nach vier Zyklen um 12 Prozent abnahm.“ Ausgangsseitig müsse lediglich das entstandene Wasserstoff/Wasserdampf-Gemisch gekühlt werden. Der Dampf kondensiert dabei aus und trennt sich so vom Produktwasserstoff. Die RESC-Anlage schaffe es Lammer zufolge, als „chemischer Kompressor“ H₂ mit bis zu 100 bar zu erzeugen. Den Wasserstoff auf 700 bar zu komprimieren – der Standard zur Betankung von Wasserstoff-Fahrzeugen – sei sowohl knifflig als auch teuer. Das eingesetzte Eisenoxid sei zwar für den H₂-Erzeugungsprozess ein kostengünstiges Material, es erschöp-

fe sich aber durch mechanischen Bruch sowie Agglomeration und Versinterung, was einen Verlust aktiver Oberfläche bedeute. Gegen diese Effekte würden entsprechende Maßnahmen erforscht, wobei sich die zyklische Stabilität auf mehrere hundert Redox-Zyklen verbessern ließe.

OSOD-System mit Standby-Modus

Die Grazer Rouge H₂ Engineering AG arbeitet daran, die Wasserstoffentwicklungen der TU Graz kommerziell umzusetzen. In dem Startup mit dem deutschen Geschäftsführer Florian von Hofen engagiert sich die taiwanische Investorin Sable Huang. Die RESC-Anlage ist als kompaktes On-Site-On-Demand-(OSOD)-System konzipiert: „Bei geringer Nachfrage kann es in den Standby-Modus wechseln und die Wasserstoffproduktion jederzeit bei Bedarf wieder aufnehmen“, erklärt Gernot Voitic, Entwicklungsleiter bei Rouge H₂. Diese bedarfsorientierte H₂-Freisetzung und der integrierte Speicher seien große Vorteile des OSOD-Systems. 2021 ist eine Forschungsanlage mit 10 kW H₂-Erzeugungsleistung an der ▶

Entwässern, Trocknen, Verdampfen, Pyrolysieren zur Produktion von:

- **Feststoffdünger (N-Org)**
- **Flüssigdünger (NH₄-N)**
- **Mineraldünger (ASL)**
- **Prozesswärme**
- **Pflanzenkohle**



**REW Regenerative Energie
Wirtschaftssysteme GmbH**
Finkenweg 3 | D-49610 Quakenbrück
+49 (0) 5431 / 907091 | info@regenis.de

www.regenis.de



Sypox-Anlage im Container: Um ein Kilogramm Wasserstoff herzustellen, braucht das Sypox-Verfahren nur 15 kWh Strom. Bei der Elektrolyse sind es dagegen 55 kWh.

Biogasanlage Mureck südlich von Graz getestet worden. „Mit Biogas als Energiequelle zeigte das Konzept einen Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion von 62,6 Prozent“, sagt Lammer, „der Gesamtwirkungsgrad der Anlage wurde einschließlich einer Wärmeauskopplung für Fernwärme auf 84 Prozent geschätzt.“ Letztes Jahr fand der Testlauf einer RESC-Forschungs-Reformeranlage über 1.000 Betriebsstunden auf der Deponie Leppe in Nordrhein-Westfalen statt. Hier konnte die stabile Produktion von hochreinem Wasserstoff auch aus Deponiegasen mit durchschnittlich 45 Prozent Methangehalt bestätigt werden (siehe auch Biogas Journal 6_2022, Seite 54).

Vierversprechende Methanpyrolyse

Die für die Wasserstoff-Erzeugung aus Biogas – aber auch aus Erdgas – vielversprechendste Technologie hat noch den größten Rückstand: die Methanpyrolyse. Hier wird das Methan-Molekül thermochemisch gespalten in Wasserstoff und Kohlenstoff, wozu in der Regel Sauerstoffabschluss und hohe Temperaturen über 1.000 Grad Celsius erforderlich sind. Großer Vorteil der Pyrolyse ist, dass der anfallende elementare Kohlenstoff leichter klimafreundlich zu verwenden ist als das CO₂ bei der Dampfreformierung. Letzteres müsste erst mühsam aufgefangen, verdichtet oder verflüssigt werden, um es nutzen zu können.

FOTO: CHRISTIAN DANY

Gaskühlung mit 30% Energieeinsparung* durch integrierte Kälterückgewinnung und Anwärmung der Aktivkohle

Entschwefelungsfilter mit integrierter Gaserwärmung

*förderfähig

Gasaufbereitung für einen sicheren FLEXmotoren Betrieb



Dagegen ist elementarer Kohlenstoff viel attraktiver: Im einfachsten Fall wird er der Atmosphäre durch die Einlagerung unter Tage entzogen. Möglich sind aber auch industrielle Anwendungen als Industrieruß, Kohleersatz sowie als Grundstoff für Graphen, Nanoröhren oder Graphit. Wird Methan aus Biogas oder Biomethan pyrolysiert, ist das als „Bioenergie mit Kohlenstoffabscheidung und -speicherung“ und damit Negativemissions-Technologie einzustufen.

Laut einem Faktenblatt der Initiative „Zukunft Gas“ liegt der Energiebedarf der Pyrolyse deutlich unter dem der Dampfreformierung und gravierend unter dem der Elektrolyse. Für die Methanpyrolyse sind entweder hohe Temperaturen oder Plasmaprozesse erforderlich. Die Hochtemperatur-Pyrolyse erforscht zum Beispiel der Chemiekonzern BASF. Dort wird ein Wanderbett-Reaktor entwickelt, in dem Kohlenstoff-Granulat im Gegenstrom zur Gasphase geführt wird. Spätestens 2030 will BASF die Methanpyrolyse im großtechnischen Maßstab verfügbar haben.

Thermische und nicht-thermische Plasmen

Im Bereich der Plasmatechnologien ist zwischen thermischen (Lichtbogen im Kvaerner Verfahren) und nicht-thermischen Plasmen zu unterscheiden. Thermische Plasmen weisen hohe Wasserstoffausbeuten auf, nicht-thermische dagegen eine vergleichsweise höhere Energieeffizienz. Im EU-Projekt Coldspark soll nun die „kalte Methanpyrolyse“ entwickelt werden. An dem Konsortium mit Partnern aus fünf Ländern ist aus Deutschland das IBBK in Kirchberg an der Jagst beteiligt. In dem 2022 gestarteten Projekt wird erforscht, wie sich Methan mithilfe eines nicht-thermischen Plasmas aufspalten lässt. „Das Molekül wird gewissermaßen ‚zerschossen‘ und in seine Einzelteile C und H zerlegt“, erklärt Michael Köttner vom IBBK.

Bei einem Plasma trennen sich die Elektronen eines Atoms teilweise oder ganz vom Atomkern und erzeugen einen neuen, elektrisch leitenden Zustand, der auch als „vierter Aggregatzustand“ der Materie gilt. Im Projekt Coldspark sollen die physikalischen Phänomene Gleitlichtbogen und Koronaentladung für ein nicht-thermisches Plasma genutzt werden. Die Technologie stammt von der norwegischen Firma Seid AS, die über mehr als 25 Jahre Erfahrung mit nichtthermischen Plasma- und Hochspannungsanlagen verfügt. Die Plasmareaktoren von Seid werden laut Köttner eingesetzt, um Gerüche zu vermeiden; zum Beispiel in der Tierfutterindustrie, Abwasserbehandlung und Wasseraufbereitung. Das Projektziel sei, einen neuartigen Kaltplasma-Reaktor für die Produktion von Wasserstoff und hochwertigem Kohlenstoff zu niedrigen Energiekosten (unter 15 kWh/kg erzeugtes H₂) zu entwickeln, ohne dass Katalysatoren und Wasser erforderlich seien. Die erste größere Testanlage soll noch dieses Jahr gebaut werden. ◀

Weitere Infos:

www.btx-energy.de

www.sypox.eu

www.rgh2.com

www.coldspark.eu

www.ibbk-biogas.com/coldspark-kalte-methanpyrolyse

Autor

Christian Dany

Freier Journalist

Gablonzer Str. 21 · 86807 Buchloe

☎ 0 82 41/911 403

☎ 01 60/97 900 831

✉ christian.dany@web.de

Eisenhydroxid

Wechselservice

Pflanzenkohle

Aktivkohle



NECA | sorb[®] neo - zur Minderung von Schwefelwasserstoff im Fermenter (Anwendungsbereich Biogas)

- ☑ Sehr hoher Eisengehalt!
- ☑ Natürliches Produkt, kaum Schwermetallanteile
- ☑ Keine Sedimentierung durch Materialeintrag im Fermenter
- ☑ Kein Abfall, sondern Nebenprodukt gem. KrWG!
- ☑ Keine Mengenbeschränkungen gem. DüMV

NECATEC 
new carbon + technologies

Hochleistungsprodukte zum kleinen Preis! Wir informieren Sie gerne.

Bredeneyer Str. 2 B | 45133 Essen | +49 201 - 99 99 96 60 | sales@necatec.de | www.necatec.de