

# **SMARTCAT**

## Smart Catalysts for Biogas Applications

Renaud Delmelle, Renata Bessa Duarte, Roman Kontic, Thomas Zähringer  
Andreas Borgschulte, Andre Heel

23. April 2015

BFE Biomasseforschung 2015

# Projektteam

---

# Projektteam



Dr. Andre Heel



## ZHAW

IMPE - Institute of Materials & Process Engineering  
Labor für Prozesstechnik

- Andre Heel
- Renata Bessa Duarte
- Thomas Zähringer



Dr. Andreas Borgschulte



## EMPA

Analytische Chemie

- Andreas Borgschulte
- Renaud Delmelle



Schweizerische Eidgenossenschaft  
Confédération suisse  
Confederazione Svizzera  
Confederaziun svizra

## BFE

- Sandra Hermle



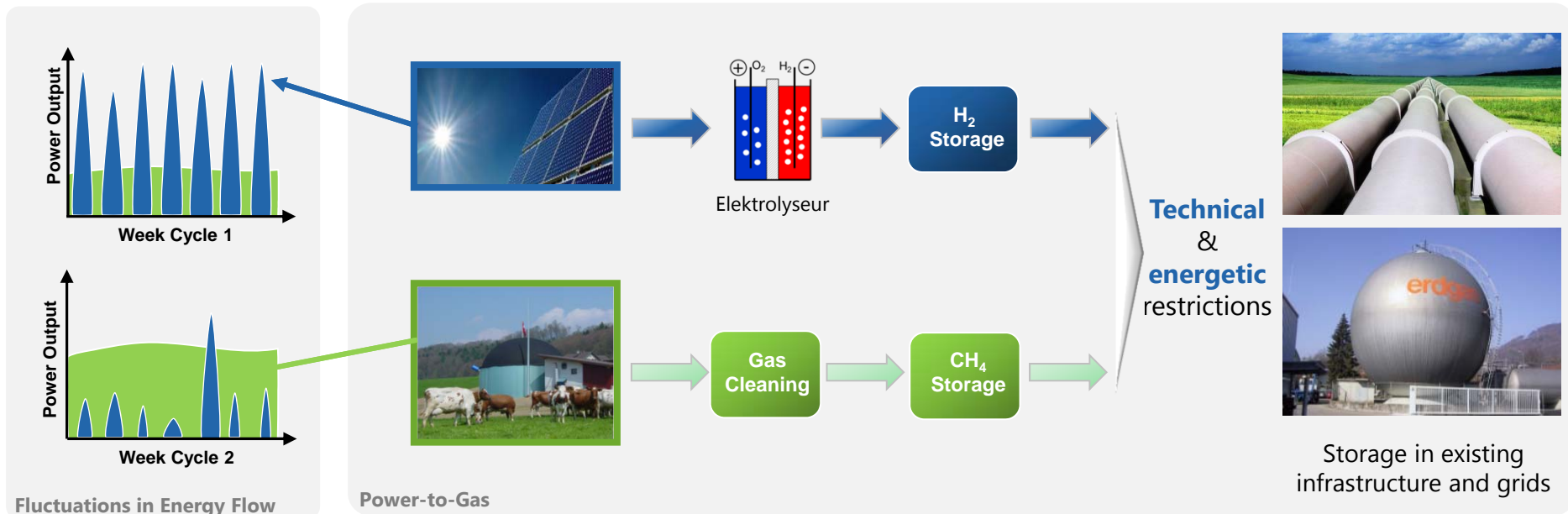
## SVGW / FOGA

- Martin Seifert

# SMARTCAT

---

# Erneuerbare Energien Speicherung



## Problem

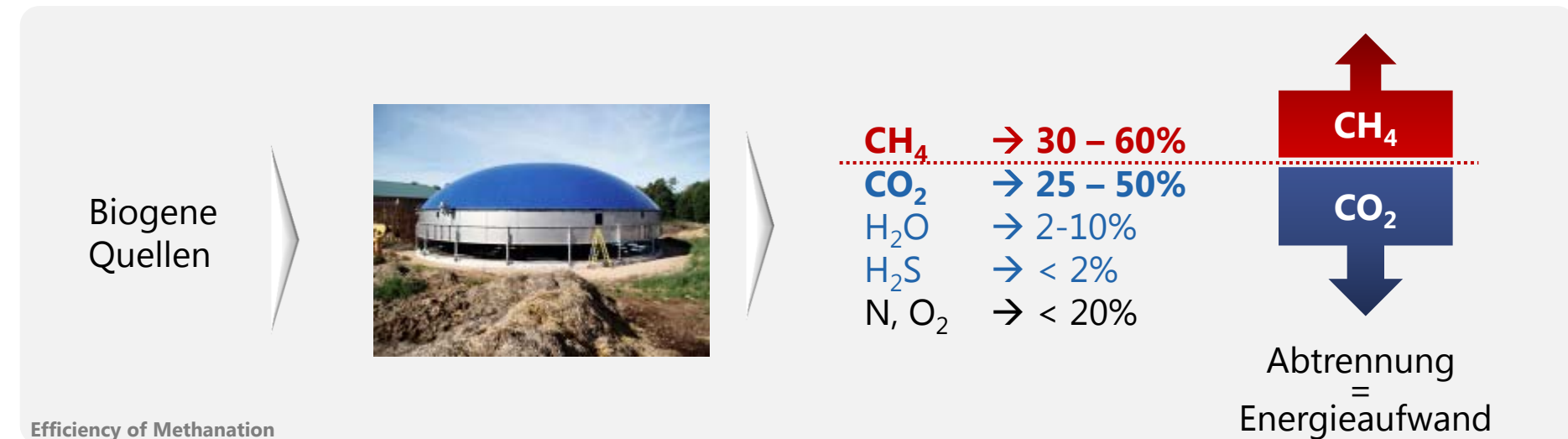
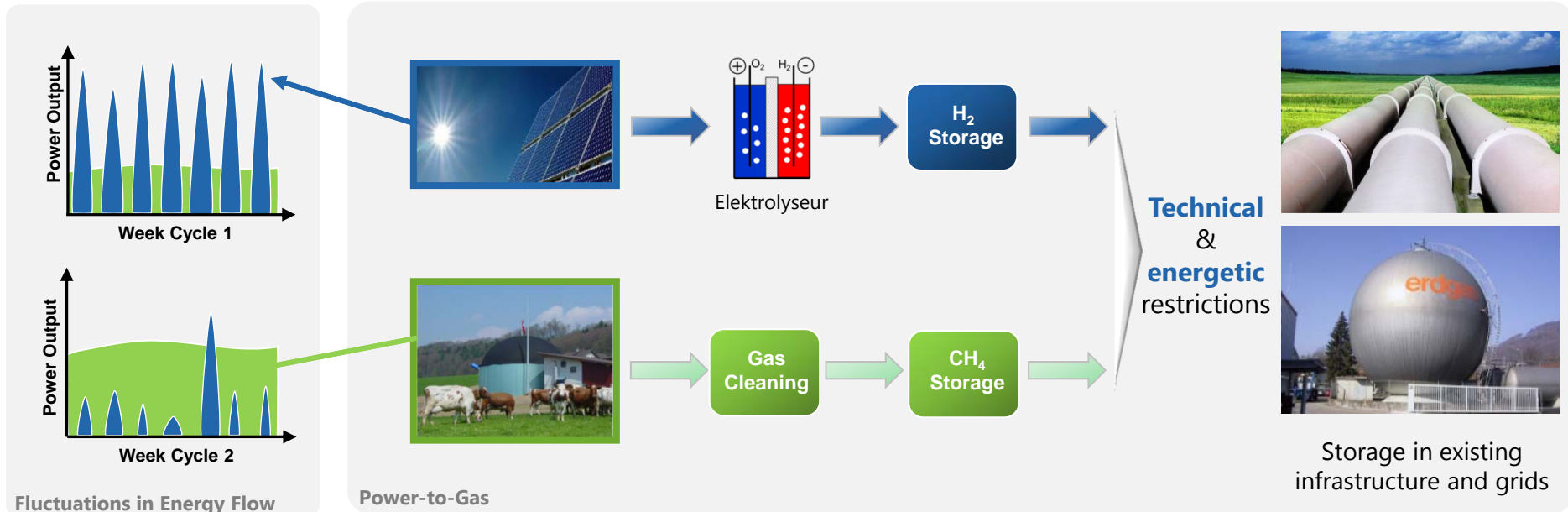
- Saisonale bis stündliche Fluktuation & Diskrepanz Verbrauch-Erzeugung
  - Limitierungen im Hinblick auf Technologien, Energiedichte, Sicherheit
- **H<sub>2</sub>-Anteil** max. 0.5% (NL) bis 2 vol% (CH): Endkunden - Grossindustrielle Anlagen, Gasfahrzeuge
- Gas Reinheit: Abtrennung von **CO<sub>2</sub>, Schwefel, H<sub>2</sub>O**

## Tragfähige Lösung

- Bidirektionale Konvertierbarkeit «**Strom/Gas**»
- **Energiespeicherung** & **Transport** in bestehender Infrastruktur (Erdgasnetz)

# Erneuerbare Energien

## Nachhaltigkeit & Effizienz



# Vom Biogas zum Syngas CO<sub>2</sub>-Valorisierung



100% C



40% CO<sub>2</sub>

60% CH<sub>4</sub>

60% CH<sub>4</sub>

100% C



40% CO<sub>2</sub>

60% CH<sub>4</sub>

100% CH<sub>4</sub>

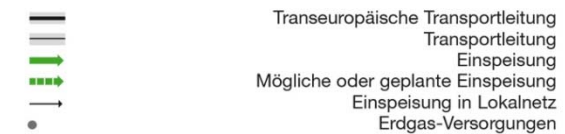
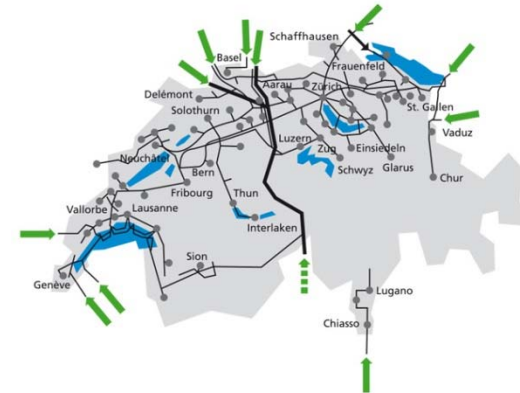
Überschussenergie



H<sub>2</sub>

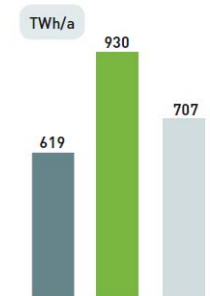
Konvertierung

## Hauptnetz der Schweizerischen Erdgas-Versorgung

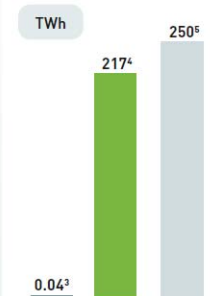


Anzahl lokale Erdgas-Versorgungen	120
Anzahl Erdgas versorgte Gemeinden	927
Länge des Rohrleitungsnetzes	19'103 km
– davon Transportnetz (> 5 bar)	2'279 km
– davon Verteilnetz (bis 5 bar)	16'824 km

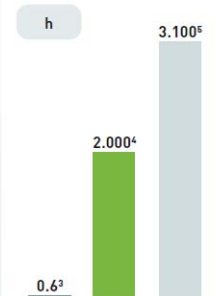
### Verbrauch



### Speicherkapazität



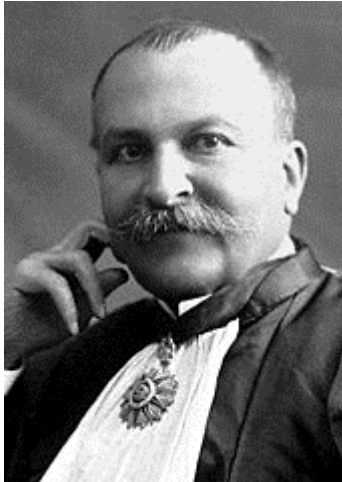
### Rechnerische Speicherreichweite



Strom Erdgas Flüssig

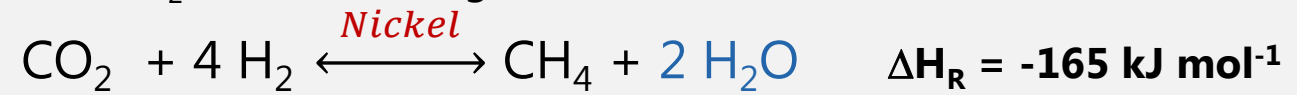
Speicherkapazitäten Deutschland, 2008 (Quelle: AEE & ZSW SolarFluel)



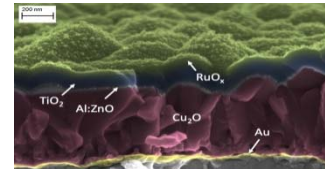


Paul Sabatier (1854-1941)  
1902 Prinzip  
1912 Nobelpreis

Sabatier (CO<sub>2</sub> Methanisierung)



Sabatier Reaktion





# Valorisierung von CO<sub>2</sub>

## Sorptionskatalysator

Sabatier (CO<sub>2</sub> Methanisierung)



$$\Delta H_R = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Wassergas Shift Reaktion

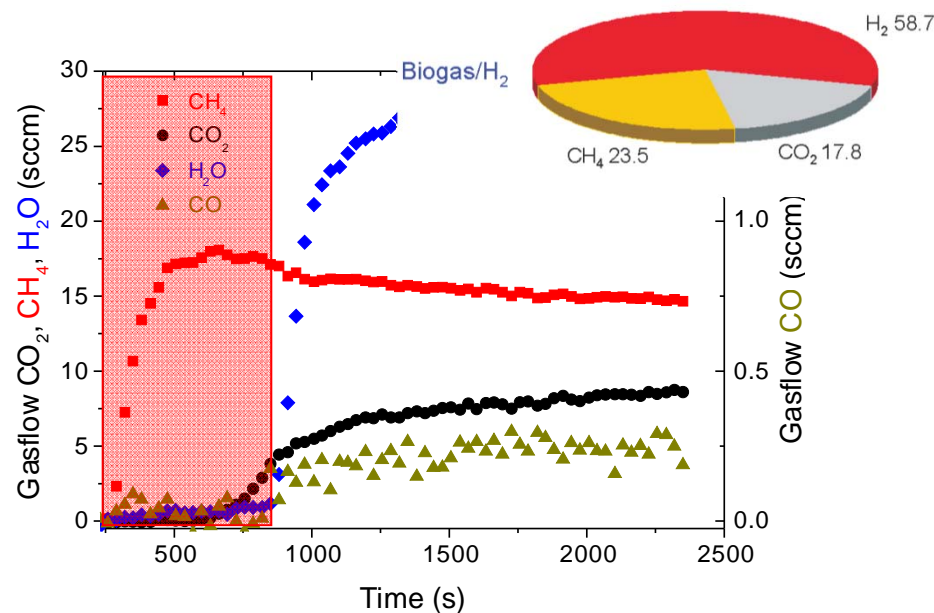


$$\Delta H_R = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sabatier Reaktion

**Sorptionskatalyse:**

**Output  
Bestimmt durch  
Kinetik  
auf Katalysator und  
Sorbent**

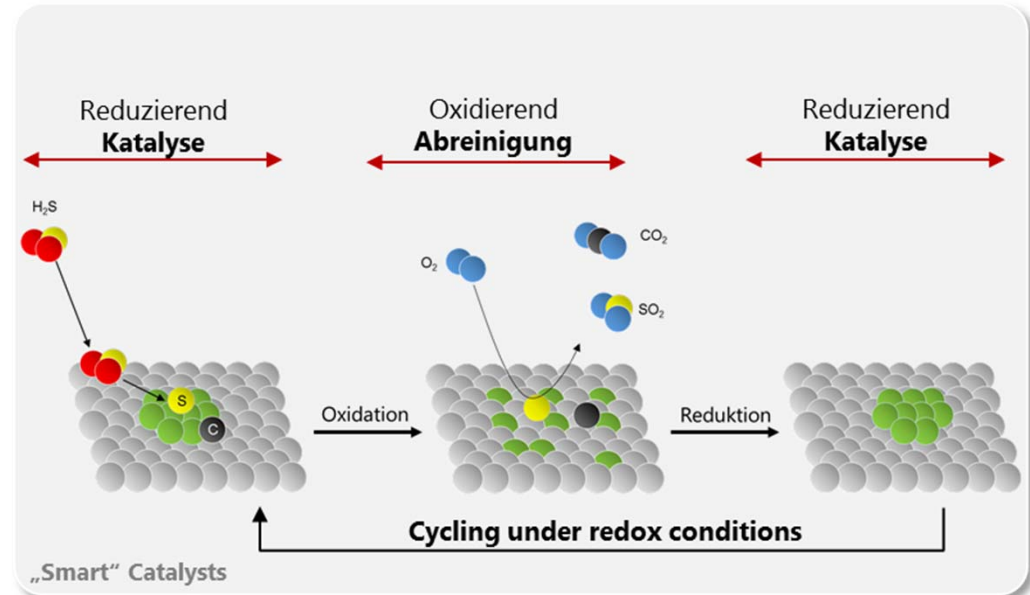
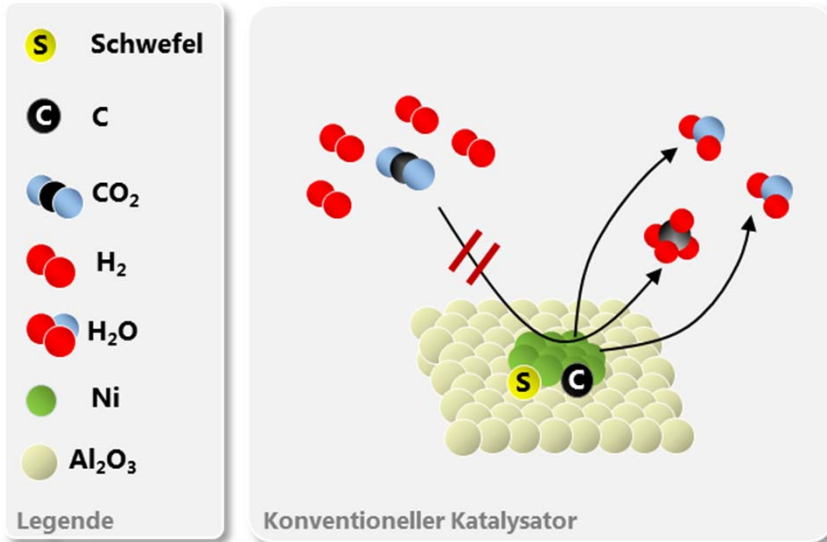


**Klassische Katalyse:**

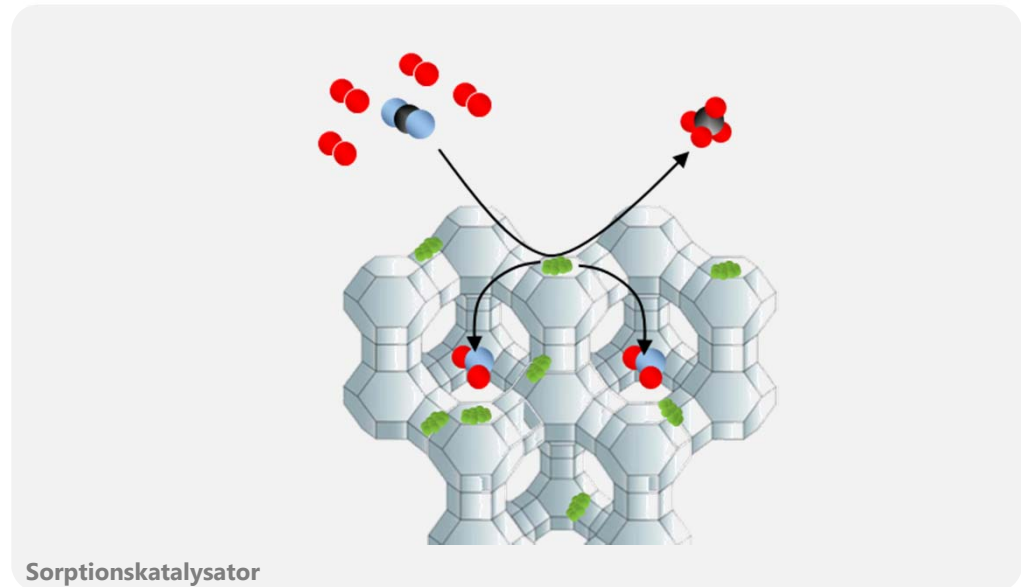
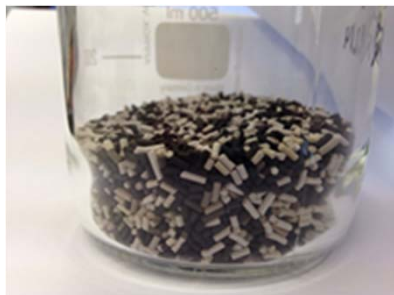
**Output  
Bestimmt durch  
chemisches  
(thermodynamisches)  
Gleichgewicht**

A. Borgschulte, et al. PCCP (2013);  
B. Specht et al., ERDÖL ERDGAS KOHLE (2010)

# Selbstregenerierender Sorptionskatalysator



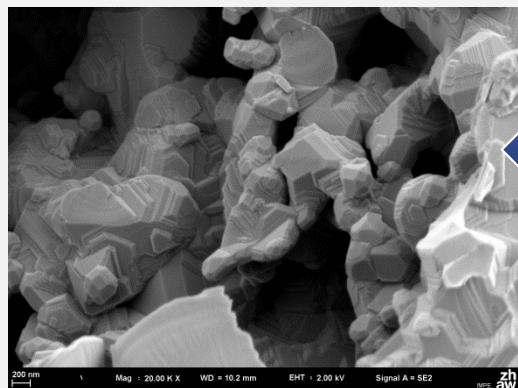
## Katalysatorvergiftung/Coking



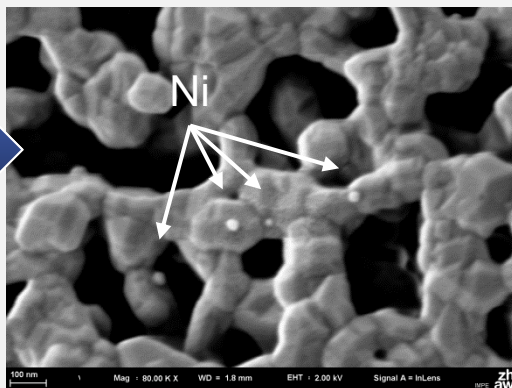
## Resultate

---

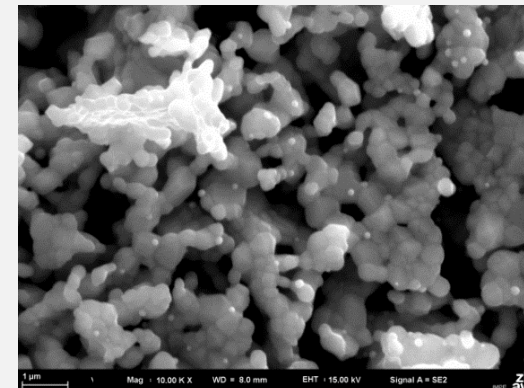
# Microstructural Self-Regeneration



Oxidised

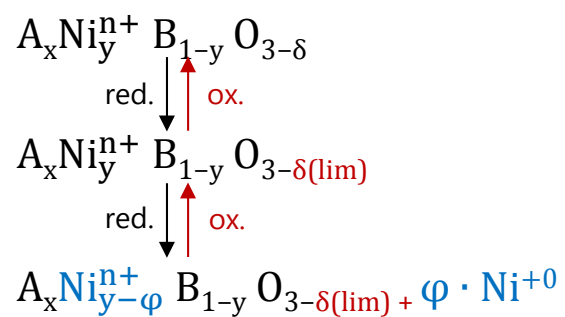


Reduced



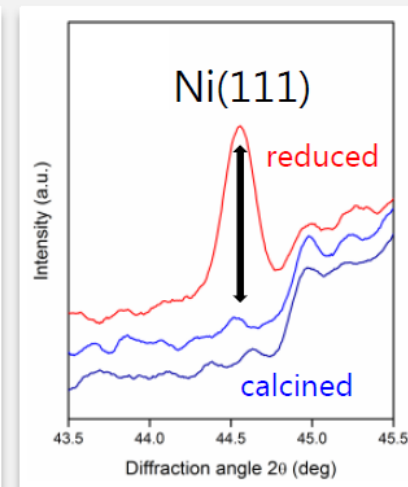
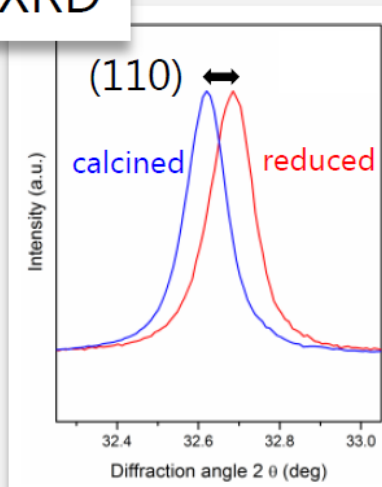
Reduced

Exsolution of Nickel by SEM

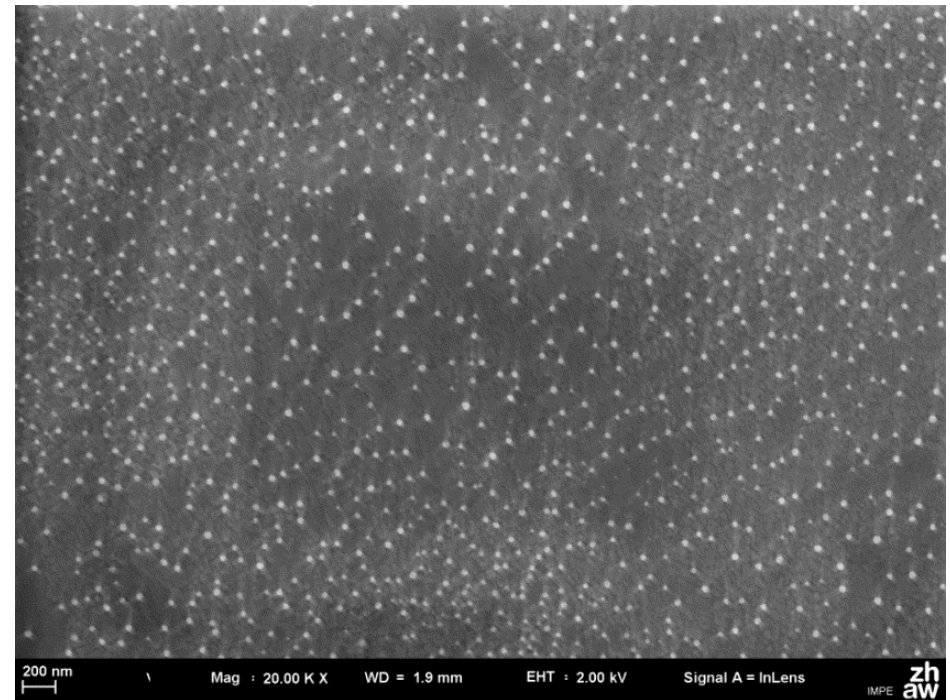
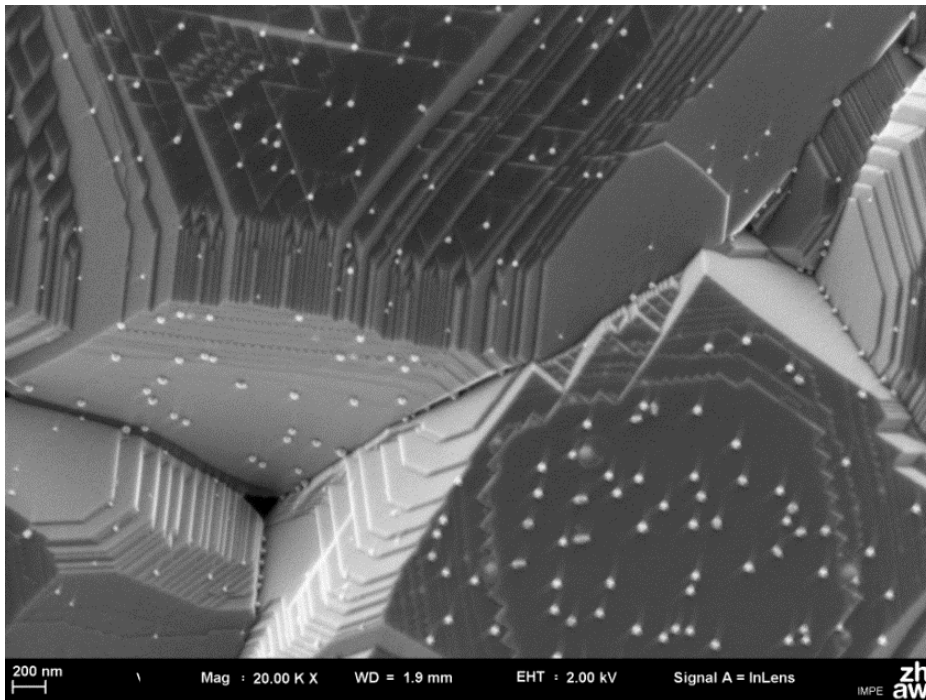


Exsolution of Nickel by XRD

XRD



# Exsolution



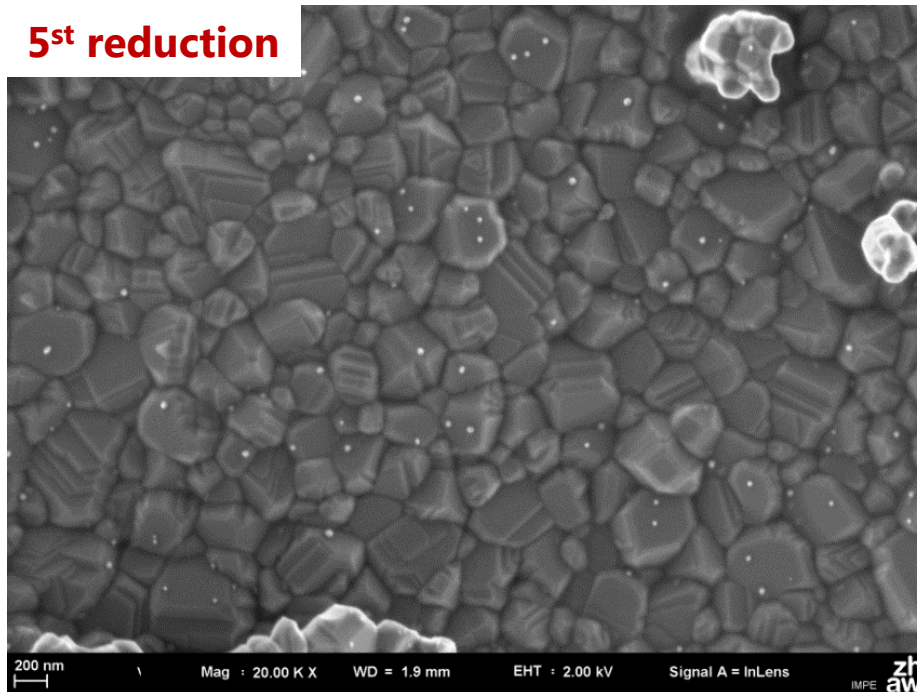
Exsolution of Ni from oxide support



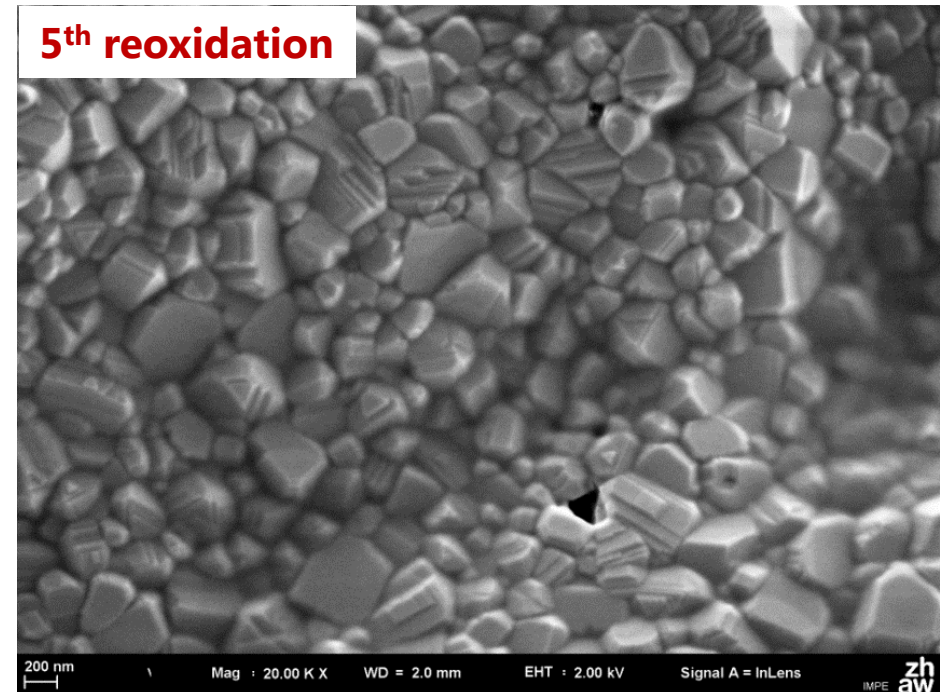
# Reversible Microstructural Self-Regeneration



5<sup>th</sup> reduction



5<sup>th</sup> reoxidation



Exsolution and reintegration of Ni particles into the oxide support is reversible  
→ Adaption of microstructural self-regeneration on methanation process conditions

# XRD Analysis

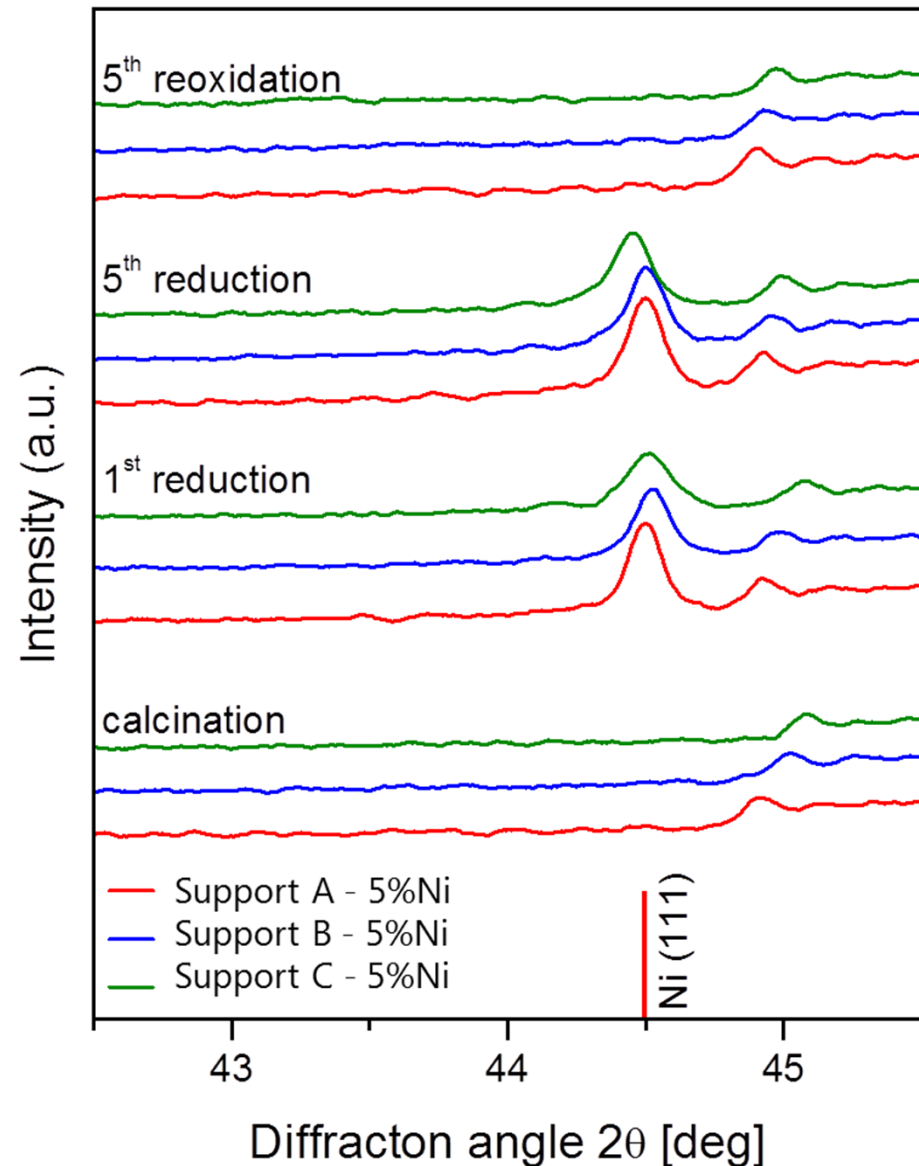
## Oxide Support with 5%Ni

- Repetitive Auslösung der katalytisch aktiven Ni Partikel

- Keine NiO Reflexe sichtbar (Hauptspitze 43.2° 2θ)

Fazit:

- Keine Änderung der Auslösungseffizienz
- Prozess vollständig reversibel !





# Schema des Sorptionsreaktor

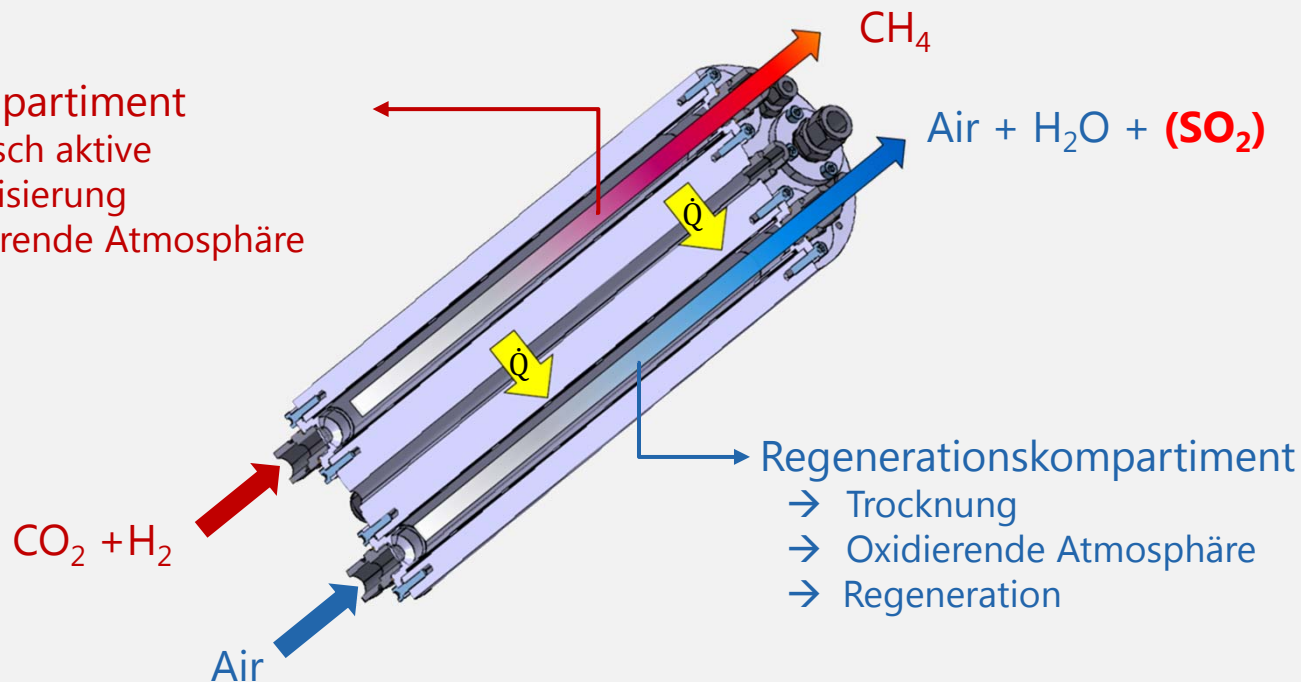
Integration des Regenerationszyklus (Trocknung)  
quasikontinuierlicher, sequentieller Betrieb  
Wärmenutzung

$V_{\text{Zeolith}} = 200 \text{ ml}$   
50 ml/min  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  (inlet)

→ **40 min production** of pure  **$\text{CH}_4$**

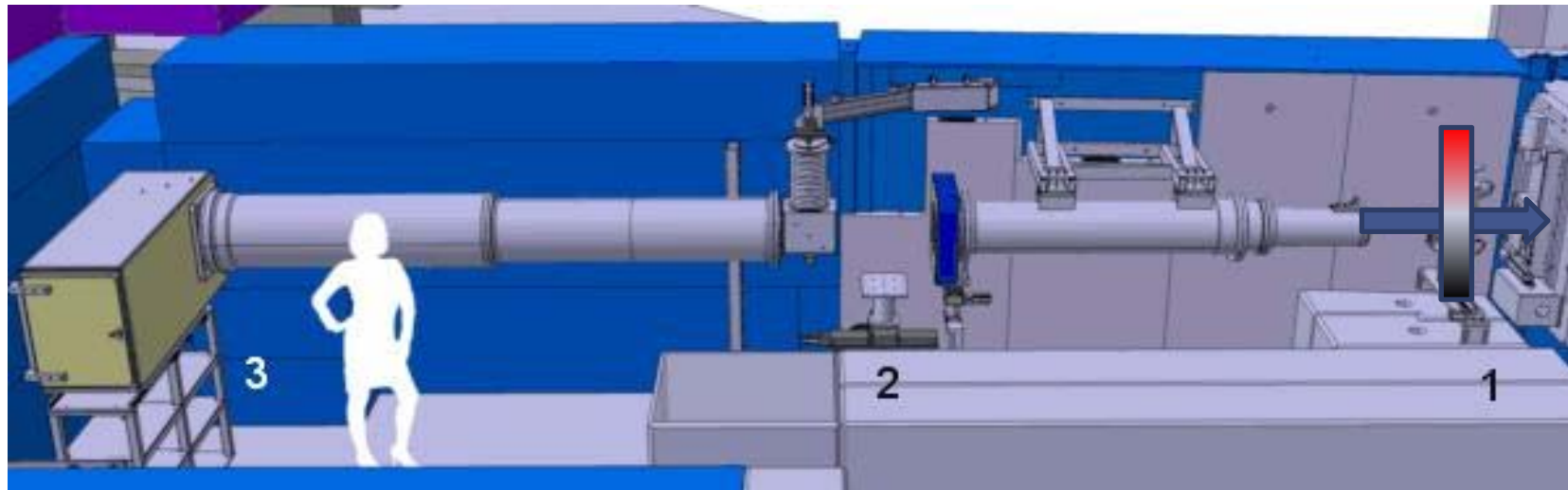
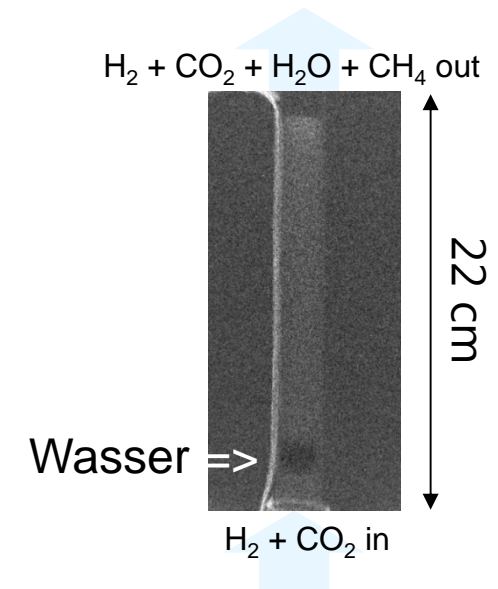
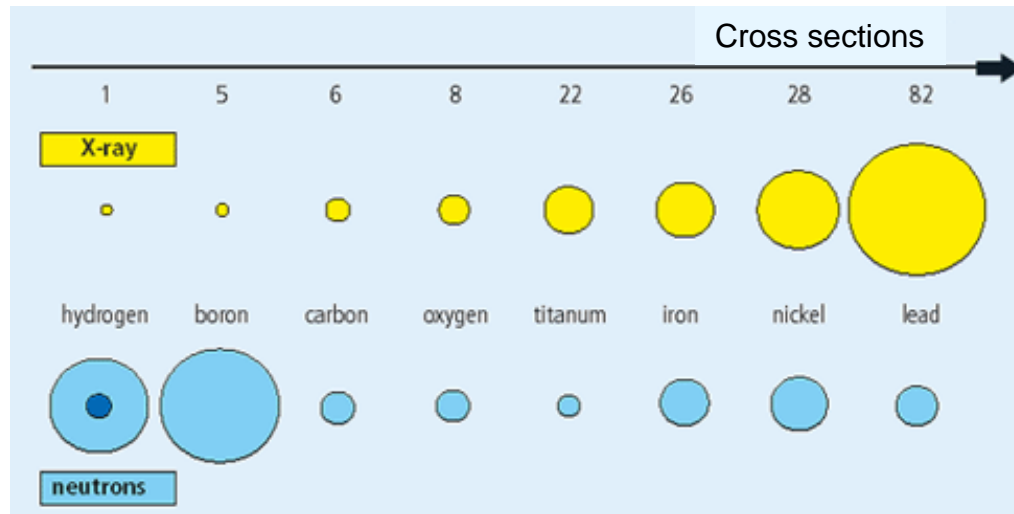
Reaktivkompartiment

- Katalytisch aktive
- Methanisierung
- Reduzierende Atmosphäre

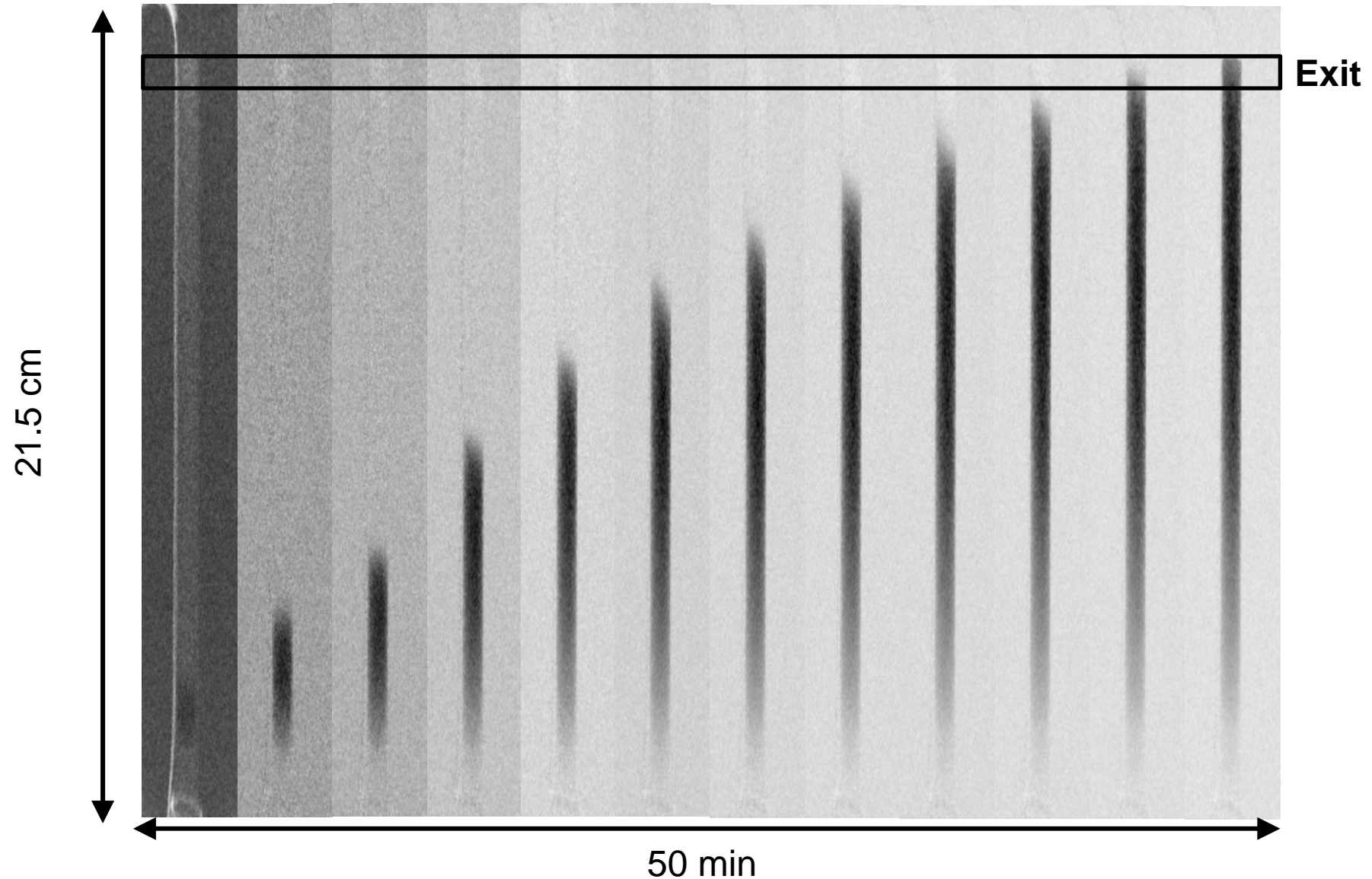


Quasikontinuierlicher Betrieb

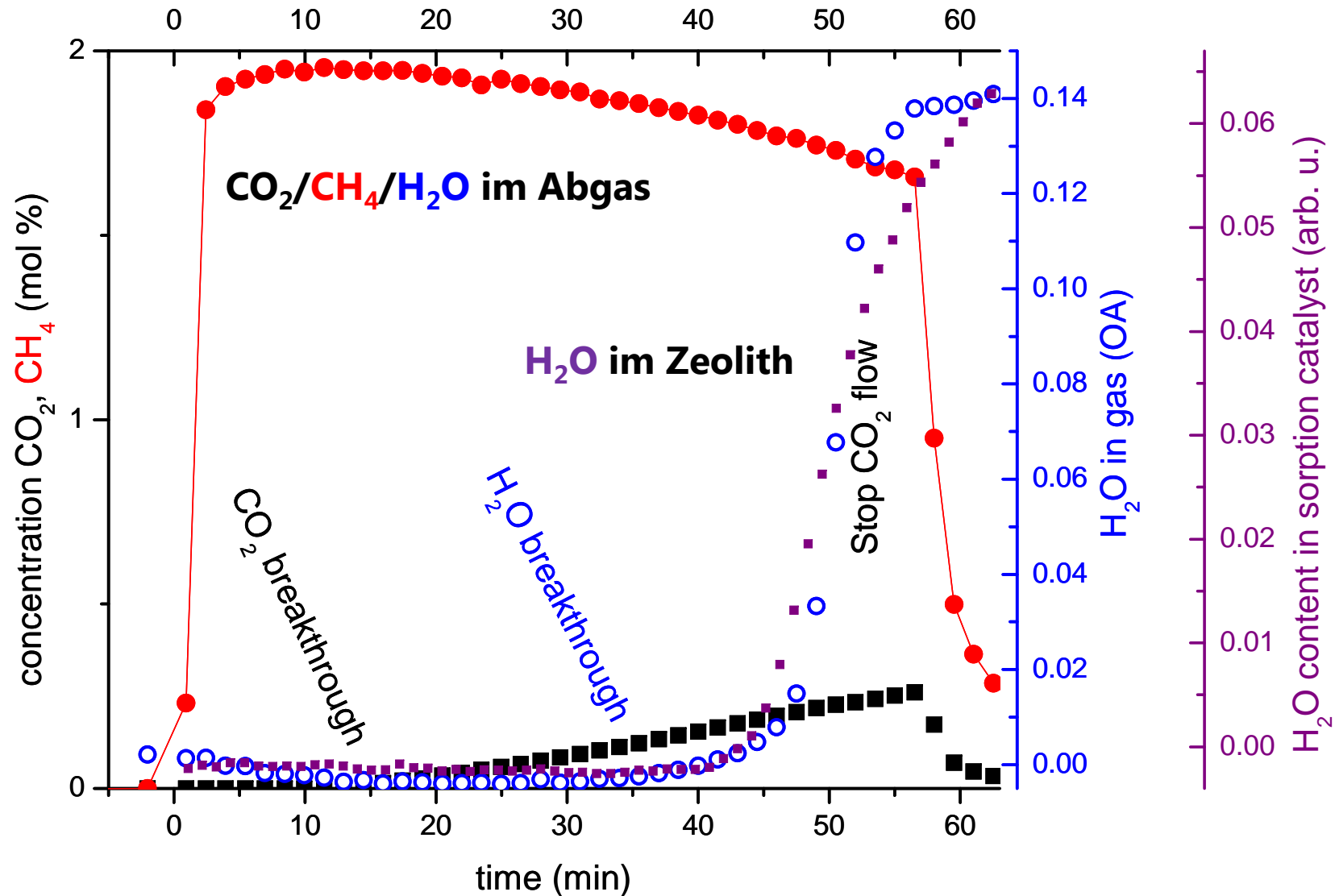
# Neutronenradiographie (NEUTRA @ PSI)



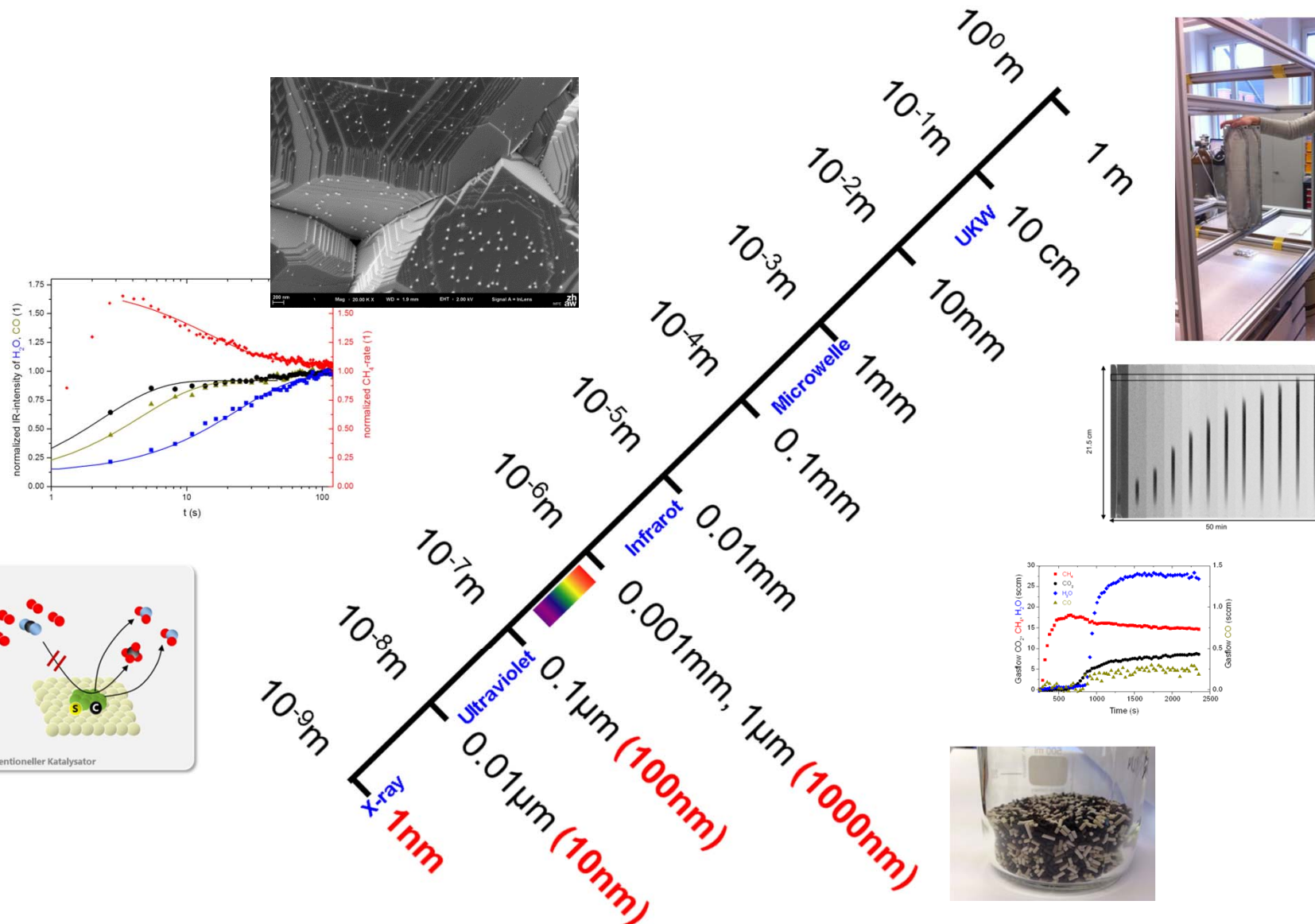
# N-Radiographie eines Modellreaktors



# Wasser im Zeolith / im Abgas



# Zusammenfassung auf der Grössenskala





**CO<sub>2</sub> (CO) Methanisierung ist aktuell das einzig tragfähige Konzept zum Ersatz von fossilen durch regenerative Energien (→ Übergangstechnologie)**

Konventionelle Verfahren und Materialien nutzen nicht das volle Potential

- Wirkungsgrad: 30 – 50% für Biogas Produktion & 5 – 20 % für H<sub>2</sub> Erzeugung

Nachhaltigkeit, Effizienz & Wertschöpfung lassen sich deutlich steigern

**Sorptionsbasierte Methanisierung**

→ Valorisierung von «wertfreiem» CO<sub>2</sub>

→ **Verdopplung der CH<sub>4</sub> Menge**

→ Sehr **hohe Methanreinheit mit über 99%**

→ direkte Erdgaseinspeisung möglich

→ hoher calorischer Wert: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> & CO-frei

**SmartCat für die Sorptionskatalyse**  
**Lösen der technischen Herausforderungen**

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit