

*Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Baden-Württemberg | v3 vom 13. April 2018*

Technologiebericht

4.2a Power-to-gas (Methanisierung chemisch-katalytisch)

innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende

Maike Schmidt

Simon Schwarz

Bernd Stürmer

Leon Wagener

Ulrich Zuberbühler

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Disclaimer:

Das diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 03ET4036A-C durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren und Autorinnen.

Bitte den Bericht folgendermaßen zitieren:

Schmidt, M.; Schwarz, S.; Stürmer, B.; Wagener, L.; Zuberbühler, U. (2018): Technologiebericht 4.2a Power-to-gas (Methanisierung chemisch-katalytisch). In: Wuppertal Institut, ISI, IZES (Hrsg.): Technologien für die Energiewende. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken.

Hinweis:

Die multi-kriterielle Bewertung und generell die Erstellung dieses Berichts basiert auf den Vorgaben, die in Teilbericht 1 beschrieben sind:

Viebahn, P.; Kobiela, G.; Soukup, O.; Wietschel, M.; Hirzel, S.; Horst, J.; Hildebrand, J. (2017): Technologien für die Energiewende. Teilbericht 1 (Kriterienraster zur Bewertung der Technologien innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende) an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Wuppertal Institut, Fraunhofer ISI, IZES: Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken.

Kontakt:

Dr. Ulrich Zuberbühler
Tel.: +49 711 / 7870 – 239
Fax: +49 711 / 7870 – 200
E-Mail: ulrich.zuberbuehler@zsw-bw.de

Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
Meitnerstr. 1
70563 Stuttgart

Review durch:

Bodo Groß (Institut für ZukunftsEnergie- und Stoffstromsysteme gGmbH)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Verzeichnis von Abkürzungen, Einheiten und Symbolen	4
Tabellenverzeichnis	5
Abbildungsverzeichnis	6
Zusammenfassung (Steckbrief)	8
1 Beschreibung des Technologiefeldes	10
1.1 Power-to-Gas (PtG): Erzeugung von Erdgassubstitut durch katalytische Methanisierung von H ₂ /CO ₂	10
1.2 Grundlagen der Methansynthese	10
1.3 Reaktorsysteme	12
1.3.1 <i>Festbettreaktor</i>	13
1.3.2 <i>Wirbelschichtreaktor</i>	14
1.3.3 <i>Drei-Phasen-Reaktor</i>	14
1.4 Exkurs: CO ₂ -Bereitstellung aus der Luft (DAC Direct Air Capture)	15
2 Aktueller Entwicklungsstand und zukünftiger Entwicklungsbedarf	17
2.1 Stand der Methanisierungstechnik	19
2.1.1 <i>Festbettreaktor</i>	20
2.1.2 <i>Wirbelschichtreaktor</i>	22
2.1.3 <i>Drei-Phasen-Reaktor</i>	23
2.2 Fazit des Entwicklungsstandes	24
3 Relevanz öffentlicher Förderung	27
3.1 Kriterium 1: Vorlaufzeiten	27
3.2 Kriterium 2: Forschungs- und Entwicklungsrisiken	28
4 Detaillierte Bewertung des Technologiefeldes	31
4.1 Kriterium 3: Marktpotenziale	31
4.2 Kriterium 4: Beitrag zu Klimazielen und weiteren Emissionsminderungszielen	34
4.3 Kriterium 5: Beitrag zur Energie- und Ressourceneffizienz	35
4.4 Kriterium 6: Kosteneffizienz	36
4.5 Kriterium 7: Inländische Wertschöpfung	37
4.6 Kriterium 8: Stand und Trends von F&E im internationalen Vergleich	39
4.7 Kriterium 9: Gesellschaftliche Akzeptanz	40
4.8 Kriterium 10: Unternehmerisch-technische Pfadabhängigkeit und Reaktionsfähigkeit	41
4.9 Kriterium 11: Abhängigkeit von Infrastrukturen	42
4.10 Kriterium 12: Systemkompatibilität	42
5 F&E-Empfehlungen für die öffentliche Hand	45
Literaturverzeichnis	47

Verzeichnis von Abkürzungen, Einheiten und Symbolen

Abkürzungen

DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
IWES	Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik
PtG	Power-to-Gas
SNG	Substitute Natural Gas
EE	Erneuerbare Energien
TRL	Technology Readiness Level
WIPO	World Intellectual Property Organization
IPC	International Patent Classification
CNG	Compressed Natural Gas
dena	Deutsche Energie-Agentur GmbH
DAC	Direct Air Capture
CAGR	compound annual growth rate

Einheiten und Symbole

TWh	Terawattstunde
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
%	Prozent
kJ	Kilojoule
mol	Mol
ΔH_0^R	Standardreaktionsenthalpie
CH ₄	Methan
H ₂	Wasserstoff
W	Watt
m ²	Quadratmeter
K	Kelvin
°C	Grad Celsius
bar	Bar
%	Prozent
€	Euro
kg	Kilogramm
Ni	Nickel
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
NO _x	Stickstoffoxide
SO ₂	Schwefeldioxid
ppm	Parts per million
Ru	Ruthenium
Fe	Eisen
Co	Cobalt
Rh	Rhodium
Pd	Blei
Pt	Platin
Ir	Iridium


Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1	Techno-ökonomische Kennzahlen der katalytischen Methanisierung (2015)-----	13
Tab. 1-2	Potenzialabschätzung (vor-) konzentrierter CO ₂ -Quellen in Deutschland -----	15
Tab. 2-1	Darstellung von weltweiten PtG-Projekten -----	18
Tab. 2-2	Gegenüberstellung der Methanisierungstechniken: Festbett, Wirbelschicht und Drei-Phasen-----	26
Tab. 3-1	Vorlaufzeiten bis zur Kommerzialisierung von katalytisch erzeugtem Methan-----	27
Tab. 3-2	Aktuelles Entwicklungsstadium der katalytischen Methanisierungstechnologien -----	28
Tab. 3-3	Bewertung technischer und wirtschaftlicher Forschungs- und Entwicklungsrisiken in Zusammenhang mit der katalytischen Methanisierung -----	29
Tab. 4-1	Bandbreite des globalen Technologieeinsatzes für katalytisch erzeugtes Methan (absolute Werte aller installierten Anlagen im jeweiligen Stichjahr) -----	31
Tab. 4-2	Analyse des globalen Marktpotenzials für katalytisch erzeugtes Methan -----	32
Tab. 4-3	Entwicklung der Volllaststunden und Wirkungsgrade (2020-2050)-----	32
Tab. 4-4	Bandbreite des nationalen Technologieeinsatzes für katalytisch erzeugtes Methan (absolute Werte aller installierten Anlagen im jeweiligen Stichjahr) -----	33
Tab. 4-5	Analyse des nationalen Marktpotenzials für katalytisch erzeugtes Methan-----	33
Tab. 4-6	Ermittlung der Wachstumsraten für katalytisch erzeugtes Methan (Szenarienbereich DE_80 %)-----	34
Tab. 4-7	Jährlich vermiedene Treibhausgas-Emissionen durch katalytisch erzeugtes Methan in Deutschland im Vergleich zum Referenzfall (für alle installierten Anlagen im Jahr)-----	35
Tab. 4-8	Jährlich vermiedener Primärenergieeinsatz durch katalytisch erzeugtes Methan Deutschland im Vergleich zum Referenzfall (für alle installierten Anlagen im Jahr)-----	36
Tab. 4-9	Entwicklung der CO ₂ -Zertifikatspreise-----	37
Tab. 4-10	Jährliche direkte und indirekte Kosteneinsparpotenziale (oder Mehrkosten) durch katalytisch erzeugtes Methan in Deutschland im Vergleich zum Referenzfall (nicht abgezinst auf ein Basisjahr)-----	37
Tab. 4-11	Analyse des bisherigen Marktanteils für katalytisch erzeugtes Methan -----	38
Tab. 4-12	Globales und nationales Marktpotenzial Deutschlands für katalytisch erzeugtes Methan-----	38
Tab. 4-13	Inländische Wertschöpfung basierend auf katalytisch erzeugtem Methan hinsichtlich des globalen und des nationalen Absatzmarktes -----	39
Tab. 4-14	Internationale Aufstellung der deutschen Industrie hinsichtlich katalytischer Methanisierung -----	39
Tab. 4-15	Bewertung von Stand und Trends der Forschung und Entwicklung der katalytischen Methanisierung – Output-Orientierung-----	40
Tab. 4-16	Bewertungsraster für die Akzeptanz von katalytisch erzeugtem Methan zum Status Quo (2015)-----	41
Tab. 4-17	Indikatoren zur Bewertung der Pfadabhängigkeit und Reaktionszeit von katalytisch erzeugtem Methan-----	42
Tab. 4-18	Abhängigkeit des katalytisch erzeugten Methans von Infrastrukturen -----	42

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1	Methanausbeute (db: dry basis) im Gleichgewicht als Funktion von Temperatur und Druck ([barg] = [barabs] – [baratm]); Eduktgas: 80 Vol.- % H ₂ ; 20 Vol.- % CO ₂ -----	11
Abb. 1-2	Festbettreaktor: adiabatisch (links) und wandgekühlter Reaktor: nicht-adiabatisch (rechts) -----	14
Abb. 1-3	Wirbelschichtreaktor (links) und Drei-Phasen-Reaktor (rechts)-----	15
Abb. 2-1	Einfluss der Fließrichtung und der Fließgeschwindigkeit (v_s) des Kühlmediums auf das Temperaturprofil im Reaktor (A= Isotherm, B= Gleichstrom, C= Gegenstrom) -----	21
Abb. 2-2	Bauarten von Blasenreaktoren -----	24

Zusammenfassung (Steckbrief)

Technologiefeld Nr. 4.2a Power-to-gas (Methanisierung chemisch-katalytisch)																																																														
A) Beschreibung des Technologiefeldes und F&E-Bedarf																																																														
Beschreibung des Technologiefeldes																																																														
<ul style="list-style-type: none"> –A: Festbettreaktor: Umsetzung der Edukte mittels heterogener Katalyse an der Oberfläche eines Katalysators. Dieser ist als Schüttung in den Reaktionsraum eingebracht. –B: Wirbelschichtreaktor: Methanisierung in katalytischem Wirbelbett. –C: Drei-Phasen-Reaktor: Katalysator wird in einem temperaturstabilen Wärmeträgermedium suspendiert und durch den Edukt-Gasstrom fluidisiert. 																																																														
Technologische Reife: <ul style="list-style-type: none"> –A: Demonstration (TRL=8) –B: Demonstration (TRL=6) –C: Technologieentwicklung (TRL=4) 																																																														
Kritische Komponenten: Katalysatormaterial																																																														
Entwicklungsziele																																																														
<ul style="list-style-type: none"> –A: Kostensenkungspotenziale durch Serienproduktion, Scale-Up, Betriebsautomation erreichen –B: Heben der Technologie auf TRL 8-9 –C: Heben der Technologie auf TRL 6-7, Entwicklung von Prototypen und Demo 																																																														
Technologie-Entwicklung																																																														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Variable</th> <th style="text-align: left;">Einheit</th> <th style="text-align: center;">Heute</th> <th style="text-align: center;">2020</th> <th style="text-align: center;">2030</th> <th style="text-align: center;">2040</th> <th style="text-align: center;">2050</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Marktpotenziale Deutschland *)</td> <td>TWh</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">21</td> <td style="text-align: center;">52</td> <td style="text-align: center;">90</td> </tr> <tr> <td>Marktpotenziale International *)</td> <td>TWh</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">210-525</td> <td style="text-align: center;">520-1.300</td> <td style="text-align: center;">900-2.250</td> </tr> <tr> <td>Volllaststunden</td> <td>h</td> <td style="text-align: center;">5.000-7.000</td> <td style="text-align: center;">5.000-7.000</td> <td style="text-align: center;">5.000-7.000</td> <td style="text-align: center;">5.000-7.000</td> <td style="text-align: center;">5.000-7.000</td> </tr> <tr> <td>Systemwirkungsgrad (bez. auf Brennwert)</td> <td>%</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">80</td> </tr> <tr> <td>Ökonomische Nutzungsdauer</td> <td>Jahre</td> <td style="text-align: center;">30</td> <td style="text-align: center;">30</td> <td style="text-align: center;">30</td> <td style="text-align: center;">30</td> <td style="text-align: center;">30</td> </tr> <tr> <td>Spezifische Investition</td> <td>€₂₀₁₅/kW</td> <td style="text-align: center;">800</td> <td style="text-align: center;">800</td> <td style="text-align: center;">603</td> <td style="text-align: center;">559</td> <td style="text-align: center;">534</td> </tr> <tr> <td>Fixe Kosten an spezifischer Investition</td> <td>%</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> </tbody> </table>	Variable	Einheit	Heute	2020	2030	2040	2050	Marktpotenziale Deutschland *)	TWh	0	0	21	52	90	Marktpotenziale International *)	TWh	0	0	210-525	520-1.300	900-2.250	Volllaststunden	h	5.000-7.000	5.000-7.000	5.000-7.000	5.000-7.000	5.000-7.000	Systemwirkungsgrad (bez. auf Brennwert)	%	80	80	80	80	80	Ökonomische Nutzungsdauer	Jahre	30	30	30	30	30	Spezifische Investition	€ ₂₀₁₅ /kW	800	800	603	559	534	Fixe Kosten an spezifischer Investition	%	5	5	5	5	5	*) Szenarienbereich DE_80 % bzw. INT_2°C (Min-Max)					
Variable	Einheit	Heute	2020	2030	2040	2050																																																								
Marktpotenziale Deutschland *)	TWh	0	0	21	52	90																																																								
Marktpotenziale International *)	TWh	0	0	210-525	520-1.300	900-2.250																																																								
Volllaststunden	h	5.000-7.000	5.000-7.000	5.000-7.000	5.000-7.000	5.000-7.000																																																								
Systemwirkungsgrad (bez. auf Brennwert)	%	80	80	80	80	80																																																								
Ökonomische Nutzungsdauer	Jahre	30	30	30	30	30																																																								
Spezifische Investition	€ ₂₀₁₅ /kW	800	800	603	559	534																																																								
Fixe Kosten an spezifischer Investition	%	5	5	5	5	5																																																								
F&E-Bedarf																																																														
Eher geringes technisches F&E-Risiko und hohes wirtschaftliches F&E-Risiko.																																																														
<ul style="list-style-type: none"> –A: Verbesserung der Wärmeabfuhr. –B: Entwicklung neuer Katalysatoren. –C: Erhöhung der Temperaturstabilität des Wärmeträgerfluids. 																																																														

B) Multikriterielle Bewertung
Beitrag zu Klimazielen und weiteren Emissionsminderungszielen (gegenüber Referenz)
Einsparung von THG ggü. Referenztechnologie Erdgas (Szenario DE_80 %) in 2050: 25 Mio. t CO ₂ -äq.
Beitrag zur Energie- und Ressourceneffizienz (gegenüber Referenz)
– Steigerung PE-Bedarf ggü. Referenztechnologie – Kein Verbrauch kritischer Rohstoffe.
Kosteneffizienz (gegenüber Referenz)
Teilweise (geringe) Mehrkosten im Vergleich zur Referenztechnologie.
Inländische Wertschöpfung
– Marktanteil von 50 % in Deutschland und 15 % international möglich bis 2050. – Inländische Wertschöpfung ansteigend von 0 Mrd. €/a in 2020 auf 1 Mrd. €/a in 2050 im Szenario INT_2 %.
Stand und Trends von F&E im internationalen Vergleich
– Deutschland besitzt eine internationale Technologieführerschaft. – Hoher Anteil der in Deutschland geschriebenen Publikationen bzw. der deutschen Patente am internationalen Aufkommen.
Gesellschaftliche Akzeptanz
– Mittlere Marktakzeptanz. – Eher hohe sozialpolitische und lokale Akzeptanz.
Unternehmerisch-technische Pfadabhängigkeit und Reaktionsfähigkeit
– Langfristig gebundene, hohe Investitionsgüter – Flexible Einsatzmöglichkeiten von Methan (Wärme, Kraftstoff, Energiespeicher, chemischer Rohstoff).
Abhängigkeit von Infrastrukturen
Zur Nutzung und Verbreitung des Methans kann bestehende Infrastruktur genutzt werden.
Systemkompatibilität
Positive Wechselwirkung mit Energiesystem: Darstellung CO ₂ -neutraler Wärmeversorgung und Mobilität Aufbauend auf bestehender Infrastruktur – Möglichkeit zur saisonalen Stromspeicherung – bidirektionale Verbindung der Energiesektoren (Strom- und Gasnetz) – Systemdienstleistung (Regelenergie) – ggf. Minderung des Stromnetzausbaubedarfs – Erweiterung des Kraftstoffportfolios Negative Wechselwirkung: – Steigerung des Stromverbrauchs ggü. direkter Stromnutzung

1 Beschreibung des Technologiefeldes

1.1 Power-to-Gas (PtG): Erzeugung von Erdgassubstitut durch katalytische Methanisierung von H_2/CO_2

Power-to-Gas (PtG) ist ein Lösungsansatz zur (saisonalen) Speicherung erneuerbarer Energie. Fluktuierend anfallende Elektrizität aus erneuerbarer Energie, insbesondere aus Windkraft und Photovoltaik, dient im PtG-Prozess zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff, der mit CO_2 in einem Synthesereaktor zu Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas, konvertiert und als Erdgassubstitut (engl. SNG; Substitute Natural Gas) in das Erdgasnetz eingespeist werden kann. In der vorhandenen Erdgas-Infrastruktur wird der aus erneuerbaren Ressourcen hergestellte, chemische Energieträger Methan effizient gespeichert, verteilt und zur bedarfsgerechten Nutzung bereitgestellt. Ein besonderer Vorteil gegenüber anderen Speicheroptionen ist die Nutzung des Erdgasnetzes mit seiner hohen Speicher- und Transportkapazität.

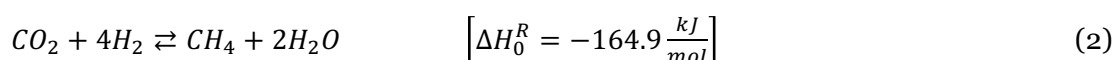
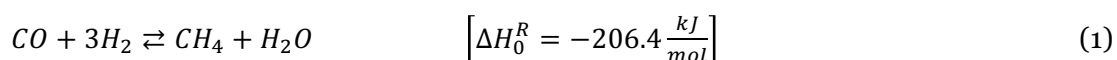
Der PtG-Prozess bietet die Option der Konvergenz von Stromnetz und Gasnetz zu einem integrierten Gesamtsystem für die bedarfsgerechte Bereitstellung und Speicherung von Energie. Für eine Langzeitspeicherung und den saisonalen Ausgleich von Erneuerbaren Energien (EE) kommen heute nur chemische Sekundärenergieträger wie Wasserstoff und kohlenstoffbasierte Brennstoffe (zum Beispiel SNG), die sich aus verschiedenen EE herstellen lassen, in Betracht. Sie stellen die einzige derzeit absehbare Option dar, EE mit einer Kapazität im Bereich von TWh (Beispiel Deutschland) saisonal zu speichern.

SNG kann in modernen Gas- und Dampf-Kraftwerken oder in dezentralen Blockheizkraftwerken zu Strombedarfszeiten rückverstromt werden, in der Industrie zum Einsatz kommen oder als Kraftstoff – zum Beispiel als „e-gas“ in der Mobilität – Verwendung finden. Die zentralen Prozesskomponenten einer PtG-Anlage sind die Wasser-Elektrolyse und die Methanisierung. Als Kohlenstoffquelle für die Methansynthese sind neben industriellen kohlenoxidhaltigen Synthesegasen oder Abgasen insbesondere Gase erneuerbaren, regenerativen Ursprungs, wie z. B. Biogas oder Luft, interessant.

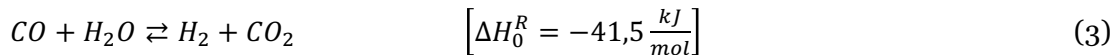
1.2 Grundlagen der Methansynthese

Die Umsetzung von Kohlenoxiden (CO , CO_2) mittels Wasserstoff zu Methan ist durch Sabatier und Senderens (1902) seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt. In einem technologisch relevanten Maßstab wurde der Prozess der katalytischen Methansynthese bislang vorwiegend an Kohlevergasungsanlagen eingesetzt. Dabei wird CO -reiches Synthesegas aus der Kohlevergasung katalytisch zu einem methanreichen Produktgas umgewandelt. Allerdings gewinnt auch die Methanisierung von regenerativ erzeugtem Wasserstoff mit Hilfe von CO_2 immer mehr an Bedeutung. Die Methansynthese wird dabei durch folgende Hauptreaktionen beschrieben:

Methanisierungsreaktionen:



Shift-Reaktion:



Bei der Methanisierung werden Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mittels Wasserstoff zu Methan und Wasser konvertiert (Gleichung 1 und 2). Die Methanisierungsreaktionen sind miteinander durch die CO-Shift-Reaktion (Gleichung 3) gekoppelt. Nach gängiger Lehrmeinung erfolgt die CO₂-Methanisierung in zwei Schritten, der Retroschift-Reaktion (Rückreaktion von Gleichung 3) und der anschließenden CO-Hydrierung (Gleichung 1). Auch der Reaktionsmechanismus einer direkten Methanisierung von Kohlendioxid nach Gleichung 2 wird diskutiert (Zagli und Falconer 1981).

Die Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ist volumenreduzierend und stark exotherm, weshalb nach dem Prinzip von Le Chatelier die Methanisierungsreaktionen durch hohe Drücke und niedrige Temperaturen begünstigt werden.

Für die im PtG-Verfahren eingesetzten Methanisierungsverfahren kommt es darauf an, mit möglichst geringem Aufwand eine hohe CH₄-Konzentration im erzeugten Produktgas zu erzielen. Eine Grundvoraussetzung für einen hohen Umsatz sind optimale Reaktionsbedingungen. Abb. 1-1 zeigt zur Veranschaulichung den im chemischen Gleichgewicht erreichbaren Methangehalt des Produktgases der CO₂-Methanisierung in Abhängigkeit der Parameter Betriebstemperatur und -druck.

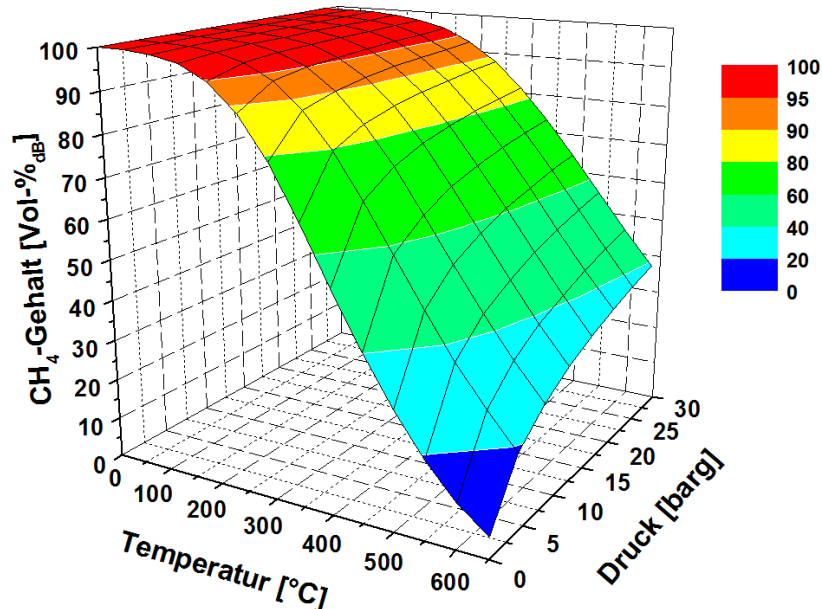


Abb. 1-1 Methanausbeute (db: dry basis) im Gleichgewicht als Funktion von Temperatur und Druck ([barg] = [barabs] – [baratm]); Eduktgas: 80 Vol.- % H₂; 20 Vol.- % CO₂

Wie aus Abb. 1-1 ersichtlich wird, ist bei niedrigen Temperaturen die Erzeugung eines Austauschgases ($y_{\text{CH}_4} > 95\text{Vol-}\%$) nach den Regularien G260 und G262 des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches (DVGW) theoretisch möglich. Das Erreichen der Gleichgewichtslage setzt zunächst eine beliebig lange Verweilzeit im Re-

aktorsystem voraus. Durch den Einsatz eines Katalysators kann die Verweilzeit auf ein technisch realisierbares Maß beschränkt werden.

Katalysatoren

Zur katalytischen Methansynthese können insbesondere Metalle der 8. Nebengruppe eingesetzt werden. Die Katalysatoren sind in Bezug auf Aktivität und Selektivität unterschiedlich gut geeignet (Hedden et al. 1986):

- Aktivität: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir
- Selektivität: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

Aus Kostengründen und aufgrund der hohen Aktivität sowie Selektivität bzgl. der Methanbildung werden meist Ni-basierte Katalysatoren eingesetzt (Seglin et al. 1975). Des Weiteren unterstützen Nickel-Katalysatoren die Methanisierung von Kohlendioxid, da sie neben der CO-Hydrierung auch die Retro-Shift-Reaktion begünstigen (Althaus und Urban 2005):

Wie bei allen katalytischen Prozessen, kann auch bei der Methansynthese die Aktivität der Katalysatoren durch Deaktivierungsmechanismen beeinträchtigt werden. Als relevante Deaktivierungsvorgänge sind dabei nach Bartholomew (2004) folgende zu benennen:

- Mechanische Schädigung
 - Die Bildung von Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, die gegebenenfalls Poren verstopfen, führt zur Blockade der katalytisch aktiven Oberfläche.
 - Die mechanische Abnutzung, bei der die Katalysatoroberfläche durch Erosionsvorgänge abgerieben wird, tritt bei Wirbelschicht- und Slurry-Reaktoren auf und ist bei Festbettschüttungen nicht relevant.
- Chemische Prozesse
 - Die Vergiftung: Katalysatorgifte werden an katalytisch aktiven Stellen adsorbiert und blockieren diese somit für die eigentlich erwünschte katalytische Reaktion.
 - Reaktionen, die inaktive und volatile Komponenten produzieren: Diese treten auf, wenn Reaktanden, das Trägermaterial oder Zusatzstoffe mit dem Katalysatormaterial reagieren.
- Thermische Deaktivierung
 - Eine Deaktivierung durch thermische Vorgänge erfolgt insbesondere durch die Versinterung des Katalysators und/oder seines Trägermaterials, bei extrem hohen Temperaturen. Gekennzeichnet ist das Versintern durch einen Verlust an katalytischer Oberfläche aufgrund von Kristallwachstum, teilweisem Aufschmelzen und Porenkollaps.

1.3 Reaktorsysteme

Zur Methanisierung von Kohlenoxiden können unterschiedliche Reaktorsysteme zur Anwendung kommen. Differenziert wird dabei nach Festbett-, Wirbelschicht- und Drei-Phasen-Reaktoren. Diese müssen den Anforderungen einer ausreichenden Wärmekontrolle in der Hauptreaktionszone und eines guten Reaktionsumsatzes ge-

nügen (Frick 2013). Eine weitere Form ist die mikrobiologische Methanisierung, die in *Technologiebericht 4.2b: Power-to-gas (Methanisierung biologisch)* gesondert betrachtet wird. Techno-ökonomische Kennzahlen der katalytischen Methanisierung sind der Tab. 1-1 zu entnehmen.

Tab. 1-1 Techno-ökonomische Kennzahlen der katalytischen Methanisierung (2015)

Kriterium	Einheit	Wert
Temperaturbereich	°C	200-750
Druck	bar	4-80
CO ₂ -Umsatz	%	80-95
CH ₄ -Selektivität	%	≥99
Kommerziell erhältliche Katalysatoren	-	Ni- oder Ru-basiert
Wirkungsgrad	%	70-85
Spezifische Investition	€/kW SNG	600-1.000
Katalysatorkosten	€/kg	bis zu 250

Quelle: Eigene Darstellung nach Gwi et al. (2014), Lehner et al. (2014), ergänzt durch ZSW

1.3.1 Festbettreaktor

Festbettreaktoren sind in der chemischen Industrie weit verbreitet. Die Umsetzung der Edukte erfolgt dabei mittels heterogener Katalyse an der Oberfläche eines Katalysators, welcher als Schüttung in den Reaktionsraum eingebracht wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Einsatzgebiete gibt es vielfältige Reaktortypen, die grundsätzlich zur Methansynthese im Rahmen des PtG-Verfahrens eingesetzt werden können. Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen adiabatisch und nicht-adiabatisch betriebenen Reaktorsystemen. Der grundsätzliche Aufbau dieser beiden Reaktortypen ist in Abb. 1-2 dargestellt.

Adiabatische Festbettreaktoren bestehen im einfachsten Fall aus einem zylindrischen Mantel, in welchem der Katalysator auf einem Gittersieb lose aufliegt und axial durchströmt wird (Eigenberger 2005). Bei selektiven Reaktionen, die durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert sind, werden dabei zur Gewährleistung einer hohen Produktausbeute meist mehrstufige Reaktorsysteme mit Zwischenkühlung eingesetzt. Zur thermischen Kontrolle des Syntheseprozesses sind verschiedene Technologien, wie die Gasrückführung, Dampfmoderation (beide gleichgewichtlimitierend) oder die kinetische Limitierung des Umsatzes, bekannt. In der Regel besitzen die Festbettreaktoren verschiedene Temperaturniveaus, um sowohl die Verweilzeit als auch die Umsatzraten zu optimieren (Rönsch und Ortwein 2011).

Wandgekühlte Reaktortypen (nicht-adiabatisch, isotherme) ermöglichen es, die thermische Prozessführung den Erfordernissen an einen maximalen Umsatzgrad anzupassen. Dies ermöglicht einen nahezu vollständigen Umsatz in einer einzigen Reaktorstufe (Seglin et al. 1975). Durch die Einbringung der Wärmeüberträgerfläche in die Festbettschüttung kann die entstehende Wärmemenge, hervorgerufen durch die

exotherme Hydrierung der Edukte, während der Methansynthese abgeführt werden. Der Festbett-Rohrbündelreaktor stellt dabei den ältesten und immer noch vorherrschenden Vertreter der Reaktorklassifikation dar. Die Katalysatorschüttung befindet sich in den Einzelrohren des Rohrbündels, während das Wärmeüberträgermedium (z. B. Druckwasser, Thermalöl oder Salzschnmelze) um das Rohrbündel durch einen externen Wärmeüberträger zirkuliert (Eigenberger 2005). Im Allgemeinen werden Festbettreaktoren bei stationären Prozessen eingesetzt, d. h. unter konstanten Prozessbedingungen betrieben (ebd.).

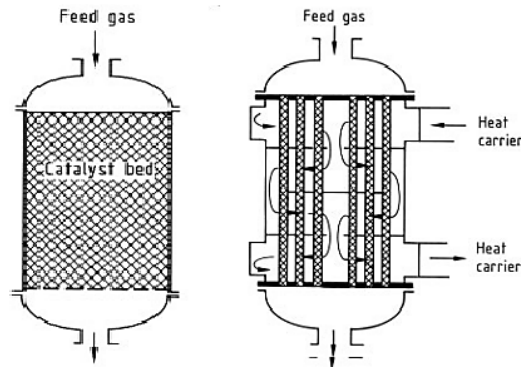


Abb. 1-2 Festbettreaktor: adiabatisch (links) und wandgekühlter Reaktor: nicht-adiabatisch (rechts)

Quelle: Eigenberger (2005)

1.3.2 Wirbelschichtreaktor

Bei Wirbelschichtreaktoren erfolgt die Methanisierung in einem katalytischen Wirbelbett. Dabei wird das Bettmaterial (Katalysator) durch die einströmenden Edukte fluidisiert. Die intensive Bewegung und gleichmäßige Verteilung des Katalysators ermöglicht hohe Wärmeübertragungsraten und homogene Reaktionsbedingungen im gesamten Reaktionsraum. Durch einen Wärmeübertrager im Wirbelbett kann die Reaktionswärme der exothermen Methanisierungsreaktion abgeführt werden und damit nahezu isotherme Bedingungen im Reaktor erzeugt werden (Rönsch und Ortwein 2011). Der Wärmeübergangskoeffizient liegt typischerweise zwischen 200 und 700 W/m²K (Froment und Bischoff 1979). Unterstützend kann wie bei Festbettverfahren ein Teil des Produktgases zurückgeführt werden (Seglin et al. 1975). Der Aufbau eines Wirbelschichtreaktors ist in Abb. 1-3 dargestellt.

1.3.3 Drei-Phasen-Reaktor

Zur Umsetzung der Methanisierung in Drei-Phasen-Reaktoren (Suspensionsreaktor) wird der Katalysator in einem temperaturstabilen Wärmeträgermedium suspendiert und durch den Edukt-Gasstrom fluidisiert (Bajohr et al. 2012). Die freiwerdende Reaktionswärme wird dabei auf den zirkulierenden Kühlmedienstrom (Wärmeträger) übertragen. Durch Wärmeabgabe der Flüssigphase an interne oder externe Kühlflächen erfolgt die eigentliche Kühlung des Reaktorsystems. Zusätzlich kann das Wärmeträgermedium auch verdampft werden (Seglin et al. 1975). Somit kann eine zuverlässige thermische Kontrolle des Systems bis hin zu einem isothermen Betrieb er-

reicht werden. Der Aufbau eines Drei-Phasen-Reaktors ist in Abb. 1-3 dargestellt. Prinzipiell ist ein weitgehender Reaktionsumsatz in diesem Reaktor realisierbar. Unter Umständen erfordert dies aber sehr große Reaktorvolumina (Blum et al. 1974).

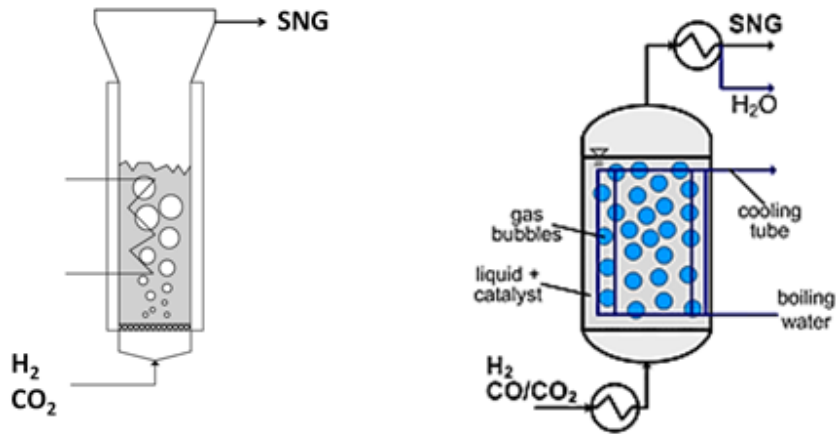


Abb. 1-3 Wirbelschichtreaktor (links) und Drei-Phasen-Reaktor (rechts)

Quelle: Biollaz (2015); eigene Darstellung nach Götz (2014)

1.4 Exkurs: CO₂-Bereitstellung aus der Luft (DAC Direct Air Capture)

Für die Methanisierung (oder allgemein Kohlenwasserstoffsynthesen) werden Kohlenstoffoxide (CO und CO₂) in konzentrierter Form benötigt, die mit möglichst geringem Kosten- und Energieaufwand bereitgestellt werden und idealer Weise aus erneuerbaren Quellen stammen. Bei den bestehenden PtG-Demoanlagen erfolgt die CO₂-Bereitstellung meist aus konzentrierten Quellen, weil dort der Energieaufwand zur Aufkonzentration wesentlich geringer ist als bei der Bereitstellung aus Luft (DAC), wo das CO₂ in sehr verdünnter Form vorliegt (400 ppm). Eine Übersicht konzentrierter biogener und fossiler Quellen ist in Tab. 1-2 zusammengestellt. Das Methan-Potenzial in TWh ergibt sich aus dem CO₂-Potenzial unter Beachtung des Energiegehaltes eines m³ Methans von 10 kWh.

Tab. 1-2 Potenzialabschätzung (vor-) konzentrierter CO₂-Quellen in Deutschland

	CO ₂ -Konzentrationsbereich	CO ₂ -Potenzial	Methan-Potenzial
Einheit	Vol %	Mrd. m ³ /a	TWh/a
Fermentation: Biogas-, Klär-, Ethanol-Anlagen	30-100	7	70
Industrie: Stahl-, Zementwerke	10-20	34	340
Chemie: Ammoniak-, Ethylenoxid-Synthese	bis 100	2	20
Thermische Kraftwerke	10-15	147	1470
Gesamt		190	1900

Quelle: ZSW

Das ausgewiesene CO₂-Potenzial übersteigt den für PtG prognostizierten Bedarf (Kapitel 4.1). Das in Tab. 1-2 dargestellte Methan-Potenzial stellt lediglich ein theoretisches und kein wirtschaftliches Potenzial, welches in Kapitel 4.1 dargestellt ist, dar. Dennoch kann es sinnvoll sein, langfristig die CO₂-Breitstellung für Kohlenwasserstoffsynthesen mittels DAC zu realisieren.

- DAC liefert synthesesetaugliches CO₂ an weltweit nahezu beliebigen Standorten (auch in abgelegenen Gebieten ohne CO₂-Quellen).
- DAC liefert CO₂ (on site/demand), man benötigt keine weitere CO₂-Logistik (Aufbereitung, Speicherung, Transport).
- Der Energieaufwand für DAC setzt sich je nach Verfahren aus einem elektrischen und thermischen Anteil zusammen. Ziel heutiger Verfahrensentwicklung ist es, den elektrischen Anteil zu minimieren (< 2 kWh/m³ CO₂) und den thermischen Anteil (< 4-6 kWh/m³ CO₂) durch Prozessintegration aus Abwärmern anderer Prozessschritte wie z. B. Elektrolyse und Synthese zu bestreiten.

Unter der Annahme, dass die CO₂-Bereitstellung für PtG (und weitere Kohlenwasserstoffe) langfristig zumindest partiell über DAC bereitgestellt wird, sollte dies aus ökonomischen Gründen mit einem möglichst geringen, zusätzlichen Energieaufwand verbunden sein.

Die CO₂-Bereitstellung aus Luft ist ein innovatives Themenfeld. Im Vergleich zu anderen Technologieentwicklungen gibt es weltweit bislang eine überschaubare Anzahl von Playern zu Material und Verfahrensentwicklungen, die im Review von Goepfert (2012) beschrieben sind. Alle Verfahren befinden sich noch im frühen F&E- bzw. Demonstrationsstadium, woraus sich noch erheblicher Forschungsbedarf ableiten lässt. Neben der CO₂-Sorbents- und Verfahrensentwicklung geht es dabei um die Minimierung des Energiebedarfs, die Prozessintegration (Abwärmenutzung aus Elektrolyse und Methanisierung) und das Anlagen Scale-up.

Dieses Kapitel ist lediglich ein kleiner Exkurs. Für eine ausführliche Analyse sei auf den *Technologiebericht 4.4: Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft* verwiesen, der erst nach Abschluss dieses Berichts erstellt wurde.

2 Aktueller Entwicklungsstand und zukünftiger Entwicklungsbedarf

Die katalytische Methansynthese erlangte insbesondere während der Ölkrise in den 1970er Jahren an industrieller Bedeutung. Eine Vielzahl der Technologien zur Konvertierung eines aus der Kohlevergasung stammenden Synthesegases in ein Erdgassubstitut lassen sich auf diesen Zeitraum zurückführen. Im weiteren Verlauf der Jahre rückte dann die Hydrierung eines biomassestämmigen Synthesegases in den Fokus der Wissenschaft. Ein detaillierter Überblick über die einzelnen Technologien zur Methanisierung ist in Kopyscinski et al. (2010) dargestellt.

Die Methanisierung von Kohlenoxiden, hauptsächlich Kohlendioxid, zur Speicherung und Verteilung regenerativer Energien im Gasnetz wurde erstmals 1994 von Koji Hashimoto veröffentlicht (Bailera et al. 2016). 2009 wurde das PtG-Konzept vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES) und der Firma Etogas in Form einer 25 kW Containeranlage demonstriert und als saisonale Speichermöglichkeit in den Fokus der Öffentlichkeit und Forschung gebracht. Bailera et al. (2016) zeigt durch eine Zeitleiste die Entwicklung der weltweiten PtG-Projekte. Dabei stellt Deutschland den Vorreiter in der Entwicklung von PtG-Systemen unter Nutzung der katalytischen Methansynthese dar. Als Kohlendioxidquelle wird meist regeneratives Kohlendioxid, beispielsweise aus Biogas eingesetzt. CO₂ aus der Atmosphäre und weitere CO₂-Quellen sind dabei eher sporadisch vertreten.

In Bailera et al. (2016) ist eine Übersicht der weltweiten Projekte zum PtG-Verfahren gegeben. Dabei werden auch Labor-, Pilot- und Demoanlagen mit dem Zielprodukt Methan beschrieben. Tab. 2-1 zeigt einen Auszug der weltweiten PtG-Projekte, bei denen die katalytische Methansynthese eine der Hauptkomponenten darstellt.

Tab. 2-1 Darstellung von weltweiten PtG-Projekten

Projekt	Projektart	Reaktortechnologie	Zeitraum	Ort	Institutionen
STORE & GO	Demo	Wabenreaktor (isotherm)/ Strukturreaktor (k. A.) Biologische Methanisierung (k. A.) Modularer Reaktor (k. A.)	2015 – 2019	Schweiz, Deutschland, Italien	Electrocha- ea u. a.
El-opgraderet biogas	Demo	k. A.	2013 – 2016	Foulum, Däne- mark	Haldor Top- soe u. a.
MeGa-stoRE – Methane Gas storage of Renewable Energy	Demo	Festbett (T: 260; p: 8)	2013 – 2015	Lemvig, Däne- mark	AU u. a.
MeGa-stoRE 2 – Optimis- ing and Upscaling	Demo	Festbett (T: 260; p: 9)	2015 – n/a	Lemvig, Däne- mark	AU u. a.
Technical assumptions, technology demonstration and results P2G project	Demo	Adiabates Festbett (T: 200-500; p: 15)	2013 – 2015	Rozenburg, Niederlande	DNV GL u. a.
Alpha-plant	Pilot	Wandgekühlter Rohrreaktor (T: 200-300; p: 6)	2010 – 2011	Werlte, Deutschland	ZSW u. a.
RENOVAGAS	Pilot	Mehrfachkanal (T: 275-330; p: 25)	2014 – 2016	Spanien	Enagas u. a.
DemoSNG	Pilot	Wabenreaktor (T< 300)	2011 – 2015	Köping, Schwe- den	DVGW-EBI, KIT u. a.
Storage of electric energy from renewable sources in the natural gas grid – wa- ter electrolysis and syn- thesis of gas components	Pilot	Festbett-/Slurryreaktor (k. A.)	2011 – 2014	Baden- Württemberg, Deutschland	DVGW-EBI, EnBW u. a.
CO ₂ -SNG	Pilot	Strukturreaktor (k. A.)	2014 – 2017	Polen	Tauron u. a.
Kommunale Kläranlagen als Energiespeicher	Pilot	Reaktor (isotherm) (T: 335)	2012 – 2014	Emden, Deutschland	Stadtwerke Emden u. a.
Pilot- und Demonstrati- onsanlage Power-to- Methane HSR	Pilot	Wandgekühlter Rohrreaktor (T: 300)	2014 – 2015	Rapperswil, Schweiz	HSR-IET, HSR u. a.
CO ₂ Conversion to Me- thane Project	Pilot	Festbett/ Slurryreaktor (T: 200)	2012 – 2016	Rayong, Thai- land	Hitachi Zo- sen u. a.
Pilot plant – Tohoku Insti- tute of Technology	Pilot	k. A.	2002 – 2005	Tohoku, Japan	Tohoku Uni- versity u. a.
CO ₂ -Methanation of flue gas	Pilot	Festbett (T: 350; p: 10)	2013 – 2015	Brandenburg, Deutschland	BTU u. a.
CO ₂ catalysis, pilot plant - Technikum 1 & 2	Pilot	Festbett (k. A.)	2013 – 2014	Cottbus	BTU

Projekt	Projektart	Reaktortechnologie	Zeitraum	Ort	Institutionen
Power to Gas 250	Forschung	Festbett (Thermoplatten- und Rohrbündelreaktor) (k. A.)	2012 – 2014	Stuttgart, Deutschland	ZSW u. a.
Alpha-plant	Demo	Wandgekühlter Rohrreaktor (T:200-600; p: 6)	2011	Morbach, Deutschland	ZSW u. a.
Alpha-plant	Demo	Wandgekühlter Rohrreaktor (T:200-600; p: 6)	2009	Stuttgart, Deutschland	ZSW u. a.
HELMETH	Forschung	k. A. (T: 300; p: 30)	2014 – 2017	Europa	Sunfire u. a.
Synthetic methane: a medium for storage and transportation of excess renewable energy	Forschung	k. A. (T: 230-240; p: 6)	2011 – 2014	Niederlande	ECN u. a.
EE-Methan from CO ₂	Forschung	Wabenreaktor (T> 350; p: 1-20)	2013 – 2016	Leoben, Österreich	JKU Linz u. a.
RENERG2	Forschung	Wirbelschicht (k. A.)	2013 – 2016	Villigen, Schweiz	PSI u. a.
CO ₂ recycling via reaction with hydrogen	Forschung	Festbettreaktor (T: 300-350)	2009	Reno, USA	DRI u. a.
Catalytic methanation of industrially-derived CO ₂	Forschung	Festbettreaktor (k. A.)	2014 – 2017	Dübendorf, Schweiz	EMPA u. a.
HyTech	Forschung	k. A.	2012 – 2015	Dübendorf, Schweiz	EMPA u. a.
Dual function materials for CO ₂ capture and conversion using renewable H ₂	Forschung	Festbettreaktor (k. A.)	2013 – 2015	New York, USA	Columbia University u. a.
GeoEn	Forschung	Festbettreaktor (k. A.)	2011 – 2013	Cottbus	BTU u. a.
Prototype plant – Tohoku University	Prototyp	k. A.	1996	Tohoku, Japan	Tohoku University u. a.
Audi e-gas	Praxis	Festbett (Rohrbündelreaktor) (k. A.)	2013	Werlte, Deutschland	ETOGAS u. a.

T = Temperatur, p = Druck, k. A. = keine Angabe, u. a. = und andere

Quelle: Bailera et al. (2016); Store & Go (o.J.); Competence Center Energy and Mobility (CCEM) (2016); Energiforskning (o. J.)

2.1 Stand der Methanisierungstechnik

Analog zur konventionellen Methanisierung von Synthesegas (hauptsächlich CO und H₂) können auch im Rahmen des PtG-Verfahrens für die CO₂-Methanisierung verschiedene Reaktorsysteme eingesetzt werden. Im Folgenden werden die bekannten verfahrenstechnischen Prozesse gemäß der Einteilung nach dem Reaktortyp kurz erläutert.

2.1.1 Festbettreaktor

Der Festbettreaktor stellt dabei die am häufigsten eingesetzte bzw. untersuchte Reaktortechnologie dar.

Adiabate Schüttbettreaktoren werden vorwiegend in mehrstufigen Verschaltungsweisen mit Zwischenkondensation und Temperaturgefälle ausgeführt, um eine hohe Methanausbeute zu erzielen. Zur Limitierung der Prozesstemperatur, insbesondere im ersten Reaktionsraum, wird die Rückführung von Produktgasen angewandt und damit die Verschiebung des Gleichgewichtes hin zur Eduktseite erwirkt. Aber auch der Einsatz von in Reihe verschalteten, adiabaten Reaktoren mit Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität (Ni-Anteil, Aktivkomponente) wurden untersucht. Hierbei erfolgt die Reduzierung der Schüttbetttemperatur durch die Begrenzung des Umsatzes an Edukten, aufgrund der geringen Anzahl an aktiven Zentren am Katalysatorkorn. Um jedoch einen hohen Konversionsgrad, einhergehend mit einer hohen Methanausbeute, zu erlangen, werden im Verlauf der Prozessführung Katalysatoren mit immer stärkerer Aktivität eingesetzt. Eine besondere Bauform eines adiabaten Festbettreaktors zur Methanisierung von Kohlendioxid mittels elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs stellt der Hordenreaktor dar. Bei dieser Bauweise werden die verschiedenen adiabaten Stufen, inklusive Zwischenkühlung zur Minderung der Edukt-Gastemperatur der einzelnen Stufen, in einem Reaktorturm realisiert. Die letzte Reaktionsstufe muss dabei die niedrigste Betttemperatur aufweisen, um gemäß thermodynamischem Gleichgewicht hohe Methangehalte zu erzielen. Die Ausführung bzgl. der Prozess- bzw. Temperaturkontrolle der einzelnen Stufen kann durch den Umsatz (Aktivitätsprofil) oder auch kinetisch (Verweilzeit) limitiert werden.

Bei nicht-adiabaten Festbett-Reaktorsystemen zur Methansynthese wird der Katalysator (Schüttung oder auch Wabenstruktur) über in das Katalysatorbett eingebrachte Wärmeüberträgerflächen „temperiert“. Dabei erfolgt die, zumindest teilweise, Abfuhr der Reaktionswärme bzw. die Temperaturhaltung während der Standby-Phase im Rahmen eines PtG-Prozesses. Zur Temperierung werden verschiedene Medien wie Salzschnmelze, Druckwasser, Thermalöle oder auch Gase (nur in Laborreaktoren) eingesetzt. In Festbettreaktoren ist der Wärmetransport in der Katalysatorschüttung der limitierende Faktor, wodurch Temperaturspitzen, sogenannte Hot-Spots, im Schüttungsinnen auftreten können. Zur Vermeidung bzw. Begrenzung der Katalysatorbetttemperatur kann neben den bereits bei den adiabaten Festbettreaktoren beschriebenen verfahrenstechnischen Prozessen auch die gestufte Eduktzugabe und damit die Ausbildung mehrerer Zonen höchster Aktivität (Hot-Spots) angewandt werden. Zudem beeinflusst die Fließrichtung des Kühlmediums (Gleich- bzw. Gegenstrom) das axiale Temperaturprofil der Schüttung und damit den Umsatzgrad (vgl. Abb. 2-1). Isotherme Bedingungen sind in einem technisch relevanten Maßstab nicht zu erzielen.

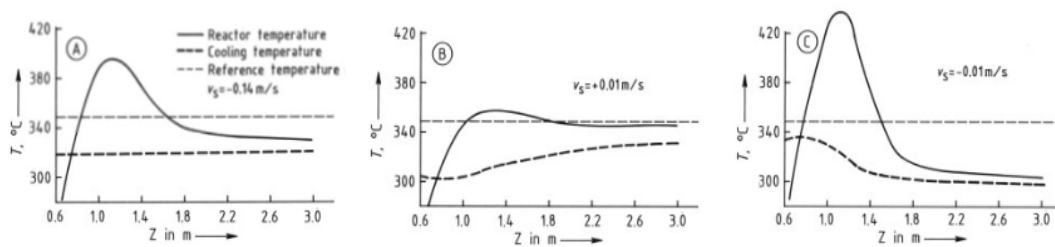


Abb. 2-1 Einfluss der Fließrichtung und der Fließgeschwindigkeit (v_s) des Kühlmediums auf das Temperaturprofil im Reaktor (A= Isotherm, B= Gleichstrom, C= Gegenstrom)

Quelle: Eigenberger (2005)

Die Bauformen der untersuchten bzw. entwickelten wandgekühlten Festbettreaktoren sind vielfältig. In Forschungsanlagen kommen vorwiegend einfache Rohrreaktoren mit Doppelmantel zum Einsatz, welche als Rohrbündelreaktor skaliert werden können. Bei diesem einfachen Reaktortyp fließt zwischen Hüllrohr und Reaktorrohr (umschließt die Festbettschüttung) ein Wärmeträgermedium. Struktur- oder auch Mehrfachkanalreaktoren sind bereits in ersten Demoanlagen zu finden. Hierbei werden Katalysatorpartikel in Kanäle eingebracht bzw. Oberflächen mit einem katalytisch aktiven Material beschichtet, was den Wärmeübergang und somit die Abfuhr der Reaktionswärme verbessern soll. Wie im klassischen Reaktorbau findet auch bei PtG-Anlagen der Rohrbündelreaktor Anwendung. Die einfache Skalierbarkeit sowie die Erfahrungen bezüglich Eduktgasverteilung und der Prozessführung des Kühlmediums, zur gleichmäßigen Temperierung über den Rohrboden, stellen eine gute Basis für die Konzeption und die Auslegung eines Methanisierungsreaktors dar. Eine weitere spezielle Bauform nicht-adiabater, gekühlter Festbettreaktoren stellt der Plattenreaktor dar. Bei diesem Reaktortyp werden kissenförmige Thermoplatten, die zu einem Wärmeüberträgerpaket verbunden sind, mit einem Druckwasser-/Dampf-Kühlmedium durchströmt. Zwischen den Thermoplatten befindet sich die Katalysatorschüttung. Die Reaktionswärme wird durch die Teilverdampfung des Druckwassers in den Thermoplatten im Bereich des Hot-Spots abgeleitet.

Entgegen adiabaten Festbettreaktoren, können wandgekühlte Reaktorsysteme bei Einsatz von Katalysatoren der neuesten Generation und optimaler Reaktorfahrweise nach nur einem einfachem Reaktordurchgang (once through) sehr hohe Methanausbeuten aufweisen. Um dabei den Anforderungen an die Kinetik und Thermodynamik der Methansynthese gerecht zu werden, sind mehrere Temperierzonen (Kühlkreisläufe) denkbar. Aber auch eine mehrstufige Verschaltung von nicht-adiabaten Festbettreaktoren ist Gegenstand der Entwicklung.

Vorteile von Festbettreaktoren sind die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten im Reaktor und die geringe mechanische Belastung des Katalysators. Des Weiteren haben Festbettreaktoren bezüglich der Temperatur und des Drucks einen weiten Betriebsbereich, ermöglichen eine einfache Katalysatorhandhabung sowie Auslegung und bieten eine gute Skalierbarkeit.

Nachteilig sind jedoch ggf. die auf den Katalysator wirkenden hohen thermischen Belastungen in Bereichen höchster Aktivität (Hot-Spots) mit den erforderlichen Maßnahmen zur Temperaturbegrenzung.

Forschungsbedarf besteht in der Verbesserung der Temperierung des Reaktorsystems zur Methansynthese. Neben der Wärmeabfuhr der exothermen Methansynthese sollte auch der Temperaturhaltung im Standbybetrieb Rechnung getragen werden, da die Stillstandzeiten im zukünftigen intermittierenden Betrieb relevant sind. Bei der Optimierung von Reaktorsystemen sind noch weitere Reduzierungen der spezifischen Investitions- und Betriebskosten nötig, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen. Zum Reaktorsystem zählen dabei nicht nur der bzw. die katalysatortragenden Reaktionsbehälter, sondern ebenso die peripheren Anlagen. Ansatzpunkte zur Forschung bestehen daher auch in der Gasbehandlung „upstream“ und „downstream“ der Methanisierungseinheit. Zudem ist, aufbauend auf den vielversprechenden Ergebnissen aus der Entwicklung neuer hochaktiver Katalysatoren, die Resistenz gegen verschiedene Deaktivierungsmechanismen zu verbessern. Dadurch können die Standzeit wesentlich erhöht und die Betriebskosten gesenkt werden.

2.1.2 Wirbelschichtreaktor

Bereits 1952 hat das ehemalige „Bureau of Mines“ in den USA ein Programm gestartet, das SNG aus Kohle mittels Vergasung und Methanisierung gewonnen und anschließend auf Erdgasqualität aufbereitet hat (Greyson 1955; Schlesinger 1956). Innerhalb dieses Projekts wurden die ersten Reaktoren entwickelt, bei denen die Methanisierung mittels eines katalytischen Wirbelbetts umgesetzt wurde.

Das Prinzip eines Wirbelschichtreaktors unterscheidet sich stark vom dem eines Festbettreaktors, da hier die Katalysatorpartikel durch das Eduktgas fluidisiert werden. Dies hat den Vorteil, dass so örtliche Überhitzungen (Hot-Spots) vermieden werden. Der Eduktgasstrom sollte dabei den sogenannten Lockerungspunkt erreichen, sodass die Partikel in der Reaktionszone fluidisiert werden (Hertwig 2012). Allerdings muss dabei beachtet werden, dass der Gasstrom richtig eingestellt ist, damit die Katalysatorpartikel nicht aus der Reaktionszone ausgetragen werden. Der Aufbau des Verfahrens ist mit nur einem Reaktor relativ einfach. Im Reaktor befindet sich ein Wärmeübertrager, der die Reaktionswärme über ein Kühlmedium (z. B. Wasser) aufnimmt und abführt.

Wirbelschichtreaktoren sind sehr gut für den Großbetrieb von heterogen katalysierten Reaktionen mit starker Exothermie geeignet. Die gute Durchmischung des fluidisierten Materials (Katalysator) erzeugt dabei annähernd isotherme Verhältnisse im Reaktor, wodurch eine einfache Kontrolle der Operationsbedingungen ermöglicht wird. Durch die effektive Abfuhr der Reaktionswärme ist es möglich, einen hohen Umsatzgrad in nur einem Reaktor zu erzielen. Der Wärme- und Massentransport ist vergleichbar mit dem eines Festbettreaktors (Kunii 1991). Vorteilhaft ist auch der einfache Austausch von Katalysatoren während des Betriebs (Seemann et al. 2010; Kopyscinski et al. 2011; Rönsch et al. 2011).

Nachteilig erweist sich der Verschleiß und das Mitreißen von Katalysator- und Wandpartikeln durch die hohen mechanischen Belastungen im Wirbelbett, was eine Deaktivierung des Katalysators zur Folge hat (Bartholomew 2001). Nachteilig ist die

Entstehung von Gasblasen in der Wirbelschicht und die damit verbundene unvollständige Hydrierung von Kohlendioxid, was zur Erzeugung eines Austauschgases der Gruppe H-Gas mehrere Methanisierungsreaktoren oder Gasaufbereitungsstufen erfordert. Ein wesentlicher Nachteil ist die Begrenzung der Gasgeschwindigkeit im inneren des Wirbelschichtreaktors. Bei zu geringer Gasgeschwindigkeit ergeben sich keine Wirbelschicht-Bedingungen, dagegen ist bei zu hohen Geschwindigkeiten ein Austrag des Bettmaterials möglich. Dadurch entstehen Einschränkungen bei der Prozessflexibilität, wie z. B. bei Lastwechselanforderungen an den Reaktor.

Forschungsbedarf besteht in der Verbesserung des Stofftransportes im Reaktor zur Erhöhung des Reaktionsumsatzes. Zudem sind die Entwicklung neuer, z. B. mechanisch beständiger, Katalysatoren sowie verfahrenstechnische Maßnahmen zur Reduzierung der Katalysatorbelastung erforderlich. Aus dem zukünftig fluktuierenden Stromangebot für PtG-Anlagen ergeben sich besondere Anforderungen bezüglich der Prozessflexibilität, wie z. B. einem weiten Variationsbereich der Gasgeschwindigkeiten im Reaktor.

2.1.3 Drei-Phasen-Reaktor

Die Methanisierung von Kohlenoxiden in einem Drei-Phasen-Reaktor wurde analog zu den Festbettreaktoren in den 70er Jahren erstmals untersucht (Alper 1976; Kopyscinski 2010). Neben zwei kleineren Versuchsanlagen erfolgte auch der Aufbau einer größeren Pilotanlage (Blum 1974), die das CO-reiche Gas aus der Kohlevergasung zu Methan konvertierte. Die Projekte wurden jedoch wie viele andere SNG-Projekte aufgrund sinkender Erdgaspreise und Problemen mit der Temperaturstabilität der eingesetzten Öle, die als Katalysatorträger fungierten, nicht weiter verfolgt (Bajohr et al. 2012).

Drei-Phasen-Reaktoren werden grundsätzlich nach dem Bewegungszustand des Feststoffes (Katalysators) eingeteilt (Festbett-, Wirbelschicht- und Suspensionsreaktoren). Dabei eignen sich insbesondere Suspensionsreaktoren, speziell Blasenreaktoren, zur Methanisierung von Kohlenoxiden. Der pulverförmige Methanisierungskatalysator wird bei dieser Bauart in einer temperaturstabilen Flüssigkeit (z. B. Öl) suspendiert und durch den Gasstrom indirekt fluidisiert. Neben einer guten Temperaturkontrolle weist der Reaktortyp durch die kleinen Katalysatorpartikel eine Minderung der Porendiffusionshemmung auf, was sich vorteilhaft auf das Umsatzverhalten auswirkt (Götz 2014). Aus der Literatur sind verschiedene Bauarten von Blasenreaktoren bekannt. Diese sind in Abb. 2-2 dargestellt.

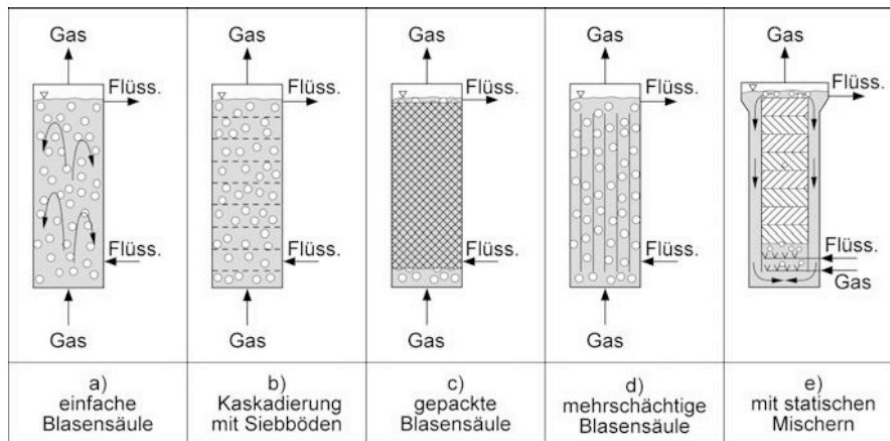


Abb. 2-2 Bauarten von Blasenreaktoren

Quelle: Kraume (2012)

Durch Einbauten, wie z. B. Siebböden, kann der Großblasenanteil reduziert, der Stoffaustausch intensiviert sowie die Rückvermischung in den Phasen verringert werden (Götz 2014).

Ein großer Vorteil des Drei-Phasen-Reaktors ist die einfach zu gestaltende Energieaustrag- und Temperaturregelung, wodurch eine besonders effektive Abfuhr der Reaktionswärme erfolgt und so eine nahezu isotherme Fahrweise ermöglicht wird. Des Weiteren ist die hohe Wärmekapazität der Suspensionsflüssigkeit im Hinblick auf wiederkehrende Standby-Zeiten vorteilhaft, da die Auskühlung des Reaktors verzögert werden kann. Zudem ermöglicht die Reaktorbauweise den Austausch von Katalysatoren während des Betriebs.

Nachteile dieser Technologie sind jedoch die Verdunstung und Zersetzung der Suspensionsflüssigkeit, die flüssigkeitsseitigen Stofftransport-Beschränkungen, einhergehend mit der Limitierung des Konversionsgrades sowie die Rückvermischungsvorgänge in der Gas- und insbesondere Flüssigphase.

Forschungsbedarf besteht in der Optimierung des Feststoffgehaltes des Katalysators und Erhöhung der Temperaturstabilität des Wärmeträgerfluids. Um hohe Umsatzgrade bzw. Methanausbeuten wie bei Festbettreaktoren zu erzielen, bedarf es der Verbesserung von Stofftransport und Reaktionskinetik.

2.2 Fazit des Entwicklungsstandes

Entgegen der „klassischen“, industriell genutzten Technologie zur Methanisierung von Synthesegasen (CO , H_2) besteht bei der Methansynthese im Rahmen des PtG-Verfahrens (CO_2 , H_2) eine besondere Herausforderung an die Reaktionsführung. Durch die weitgehend stöchiometrisch eingestellten Kohlenoxid-Wasserstoff-Edukt-Gasgemische und der Anforderung an einen hohen Konversionsgrad zur Erlangung der länderspezifischen Einspeisevorgaben für synthetisches Erdgas (Austauschgas) ist der gesteigerten Wärmetönung der Reaktion verfahrenstechnisch entgegenzutreten. Bei einer Überschreitung der Katalysatorgrenztemperatur ist mit negativen Auswirkungen auf den Katalysator, einhergehend mit einer Reduzierung des Umsatzgrades, zu rechnen. Des Weiteren sind möglichst niedrige Reaktortemperaturen

in Bereichen mit fortgeschrittenem Reaktionsumsatz (in Richtung des Reaktoraustritts) einzustellen, um die Methanausbeute zu maximieren. Diese Temperatur ist jedoch nach unten durch die Anspringtemperatur des eingesetzten Katalysators und dessen Umsatzverhalten begrenzt. Die Wärmekontrolle bzw. die Wärmeabfuhr nimmt daher eine zentrale Rolle bei der technischen Umsetzung von Methanisierungsverfahren ein.

Die Temperierung des Synthesereaktors sollte in technisch relevanten Anlagen in ein Wärmemanagementsystem eingebettet sein. Der fluktuierend anfallende Strombezug und die daraus resultierende diskontinuierliche Betriebsweise der Methansynthese beschreibt dabei insbesondere an die Temperaturhaltung im Standbybetrieb eine ungewohnte und neuartige Aufgabenstellung. Zukünftig werden Reaktorkonzepte benötigt, die eine energiearme und lang anhaltende Standby-Haltung auch ohne komplexes Wärmemanagementsystem ermöglichen.

Weiterer Forschungsbedarf besteht bei der Optimierung von Katalysatoren hinsichtlich der Steigerung des Konversionsverhaltens und der Beständigkeit gegenüber Deaktivierungsmechanismen für die Methanisierung von CO₂ aus regenerativen Quellen. Mit den derzeit am Markt verfügbaren Katalysatoren lassen sich (mit 1-stufigen „once through“ Reaktoren) aufgrund der kinetischen und thermodynamischen Limitierung des Reaktionsumsatzes vorwiegend nur einspeisefähige Erdgas-substitute der Klassifikation L-Gas (> 90 Vol.- % CH₄) erzeugen. Die Erzeugung von einspeisefähigem H-Gas (> 95 Vol.- % CH₄) erfordert mehrstufige Reaktorkonzepte oder eine nachgeschaltete Gasaufbereitung. Der intermittierende PtG-Betrieb erschwert die Erzeugung einspeisefähiger Austauschgase, insbesondere bei instationären An- und Abfahrvorgängen entstehen nicht einspeisekonforme Mischgase, was sich direkt auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt. Ziel einer weiteren Entwicklung ist hierbei die Minimierung der nicht verwertbaren produzierten Gasmengen. Am ZSW wurden bereits vielversprechende Untersuchungen zur Gasaufbereitung mittels Membrantechnologie im intermittierenden Betrieb mit einem Festbettreaktor durchgeführt (Zuberbühler et al. 2016). Der intermittierende PtG-Betrieb, die verschiedenen Reaktorkonzepte sowie neue Konzepte zur Gaseinspeisung erfordern hier die Entwicklung neuer innovativer Verfahren bzw. Prozessoptimierungen.

Um die Wirtschaftlichkeit des PtG-Verfahrens aufgrund der fluktuierend anfallenden Betriebszeiten zu gewährleisten, ist bei der Entwicklung neuer verfahrenstechnischer Ansätze die Reduzierung der spezifischen Investitionen und Betriebskosten zwingend erforderlich. Ein möglicher Ansatz ist dabei die Vereinfachung der Anlagentechnik bzw. die Minderung der Peripheriesysteme.

In Abb. 2-2 sind abschließend die wichtigsten Vor- und Nachteile bezogen auf die Reaktortypen zur Methanisierung im Rahmen des Power-to-Gas-Verfahrens und der aktuelle Forschungsbedarf zusammengefasst.

Tab. 2-2 Gegenüberstellung der Methanisierungstechniken: Festbett, Wirbelschicht und Drei-Phasen

Kriterium	Festbett	Wirbelschicht	Drei-Phasen
Status	Demonstration	Demonstration	F&E
Vorteile	<p>Hohe Reaktionsgeschwindigkeit</p> <p>Geringe mechanische Belastung des Katalysators</p> <p>Weiter Betriebsbereich (T, p)</p> <p>Einfache Katalysatorhandhabung</p> <p>Einfache Auslegung</p> <p>Einfaches Scale-up</p>	<p>Gute Wärmeabfuhr</p> <p>Moderate Temperaturgradienten</p> <p>Guter Stofftransport</p> <p>Nur 1 Reaktor notwendig</p> <p>Katalysatorausaustausch im Betrieb möglich</p>	<p>Einfache Wärmeabfuhr</p> <p>Isotherm</p> <p>Gutes Speichervermögen für thermische Energie bei Lastwechseln</p> <p>Optimaler Weise nur 1 Reaktor notwendig</p> <p>Katalysatorausaustausch im Betrieb möglich</p>
Nachteile	<p>Hohe thermische Belastung des Katalysators</p> <p>Viele Apparate und Maschinen nötig</p> <p>Gegebenenfalls Verdünnung der Eduktgase</p> <p>Katalysatorausaustausch nur bei Stillstand möglich</p> <p>Stofftransportlimitierung durch große Katalysatorpartikel</p> <p>Gegebenenfalls mehrere Reaktoren nötig</p>	<p>Hohe mechanische Belastung des Katalysators (Abrieb)</p> <p>Katalysatorausaustausch</p> <p>Umsatzminderung durch Blasenbildung</p> <p>Dynamischer Betrieb nur begrenzt möglich (Fluidisierungs-, Austragspunkt)</p>	<p>Flüssigseitige Stofftransportlimitierung</p> <p>Verdampfen/Zersetzen der Flüssigkeit</p> <p>Rückvermischung</p>
Forschungsbedarf	<p>Verbesserung der Wärmeabfuhr</p> <p>Entwicklung neuer Katalysatoren bzw. bessere Schonung der Katalysatoren</p>	<p>Entwicklung neuer Katalysatoren bzw. bessere Schonung der Katalysatoren</p> <p>Erhöhung der Flexibilität</p>	<p>Erhöhung der Temperaturstabilität des Wärmeträgerfluids</p> <p>Verbesserung des Stofftransportes</p> <p>Skalierung</p>

Quelle: Eigene Darstellung nach Götz (2014); Ghaib et al. (2016)

3 Relevanz öffentlicher Förderung

3.1 Kriterium 1: Vorlaufzeiten

Der kommerzielle Einsatz von katalytisch erzeugtem Methan aus regenerativen Quellen mit dem Power-to-Gas-Verfahren befindet sich derzeit noch in der Entwicklungs- bzw. Erprobungsphase. Die Funktionalität der Anlagentechnologie zur katalytischen Erzeugung eines methanreichen Produktgases wurde bereits nachgewiesen. Hingegen bedarf das Erreichen der wirtschaftlichen Entwicklungsziele, wie z. B. die Reduzierung der spezifischen Investitionen und Betriebskosten, weiterer Forschungsarbeiten in den nächsten Jahren.

Des Weiteren hängt die Markteinführung dieser Technologie von mehreren Faktoren ab, wie z. B. von der Entwicklung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien, der Erzeugung von Wasserstoff und dem Ausbau des Stromnetzes. Sobald die erneuerbare Stromerzeugung ein bestimmtes Level erreicht hat, bei dem entweder durch den fluktuierenden Anfall erneuerbarer Energien zeitweise zu viel Strom produziert wird oder aber der Ausbau des Stromnetzes nicht zeitnah erfolgt, besteht die Notwendigkeit, diesen Strom zu speichern. Da die bisherigen Speichermöglichkeiten, z. B. die Speicherung in Pumpspeicherkraftwerken, nur begrenzte Kapazitäten vorweisen, bietet sich die Option der Speicherung größerer Mengen Strom in Form von Wasserstoff. Jedoch sind auch hier die Möglichkeiten begrenzt. Während kleine Mengen in Druckgasflaschen gespeichert werden können, besteht bei größeren Mengen nur die Möglichkeit der Speicherung in Salzkavernen oder die direkte Einspeisung ins Erdgasnetz. Die Volumenzugabe von Wasserstoff ins Erdgasnetz ist jedoch gemäß den Richtlinien der DVGW und weiterer Verordnungen limitiert. Für die Verwendung von Erdgas als Kraftstoff liegt die zulässige Wasserstoffkonzentration im Erdgasnetz zurzeit bei zwei Vol.-% (DVGW 2013). Aufgrund der limitierten Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff im Erdgasnetz besteht bei großen Einspeisemengen die Notwendigkeit, den Wasserstoff mit Kohlendioxid in Methan zu konvertieren, welches als Austauschgas ins Erdgasnetz eingespeist werden kann. Die Vorlaufzeit bis zur Kommerzialisierung von katalytisch erzeugtem, erneuerbarem Methan hängt unmittelbar mit der Kommerzialisierung von Wasserstoff als Energiespeicher zusammen. Da die Relevanz der Wasserstofftechnologie, aus Gründen, die im *Technologiebericht 4.1: Power-to-gas (Wasserstoff)* erwähnt wurden, zwischen 2020 und 2030 gerechnet wird, ist bei der katalytischen Methanisierung von einer ähnlichen Kommerzialisierungsphase auszugehen.

Tab. 3-1 Vorlaufzeiten bis zur Kommerzialisierung von katalytisch erzeugtem Methan

Abhängig von den verschiedenen Szenarien-Entwicklungen und öffentlicher Förderung ist mit der Inbetriebnahme der ersten kommerziellen Anlage in Deutschland zu rechnen ...

Szenarienbereich DE_80 % bis 2020 bis 2030 bis 2040 bis 2050 nach 2050

Szenarienbereich DE_95 % bis 2020 bis 2030 bis 2040 bis 2050 nach 2050

3.2 Kriterium 2: Forschungs- und Entwicklungsrisiken

Teilkriterium 2.1 Entwicklungsstadium

Wie in Tab. 2-2 und Tab. 3-1 deutlich wird, befinden sich die einzelnen Methanisierungstechnologien für den PtG-Einsatz in unterschiedlichen Entwicklungsstadien. Daher schwankt der Technology Readiness Level (TRL) aufgrund der Heterogenität der verschiedenen Anlagen auch innerhalb der einzelnen Technologien.

Während sich Suspensionsreaktoren für den PtG-Einsatz im F&E-Stadium befinden, weisen Wirbelschichtreaktoren (zumindest für den kontinuierlichen Betrieb) und verschiedene Festbettreaktoren bereits nahezu marktreife Technologien im Demonstrationbetrieb auf. Insbesondere die e-Gas-Anlage der Fa. Audi (Festbett-Rohrbündelreaktor) deutet bereits kommerzielle Einsatzmöglichkeiten der Methan-synthese an, jedoch an einem für den Entwicklungsstand der Technologie günstigen und seltenen Standort mit Zugang zum Erdgasnetz der Klassifikation L-Gas (mit weit geringeren Anforderungen an die Gasbeschaffenheit als im weit verbreiteten H-Gas Netz).

Tab. 3-2 Aktuelles Entwicklungsstadium der katalytischen Methanisierungstechnologien

Grobklassifizierung	Feinklassifizierung	T1	T2	T3
Grundlagenforschung				
	TRL 1 – Grundlegende Prinzipien beobachtet und beschrieben, potenzielle Anwendungen denkbar	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Technologieentwicklung		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	TRL 2 – Beschreibung eines Technologiekonzepts und/oder einer Anwendung	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	TRL 3 – Grundsätzlicher Funktionsnachweis einzelner Elemente einer Anwendung/Technologie	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	TRL 4 – Grundsätzlicher Funktionsnachweis Technologie/Anwendung im Labor	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Demonstration		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	TRL 5 – Funktionsnachweis in anwendungsrelevanter Umgebung	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	TRL 6 – Verifikation mittels Demonstrator in anwendungsrelevanter Umgebung	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	TRL 7 – Prototypentest in Betriebsumgebung	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	TRL 8 – Qualifiziertes System mit Nachweis der Funktionstüchtigkeit in Betriebsumgebung	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Kommerzialisierung				
	TRL 9 – Erfolgreicher kommerzieller Systemeinsatz	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

TRL= Technology Readiness Level

T1= Festbettreaktor, T2= Wirbelschichtreaktor, T3= Drei-Phasen-Reaktor

Teilkriterium 2.2 Technisches und wirtschaftliches F&E-Risiko

Die Bewertung des technischen Forschungs- und Entwicklungsrisikos ist aufgrund der unterschiedlichen Reaktortechnologien schwierig. Während Festbettreaktoren und Wirbelschichtanlagen zur Methansynthese einen hohen Entwicklungsstand aufweisen, befinden sich Suspensionsreaktoren noch in der Technologieentwicklung. Betrachtet man jedoch das System zur Methansynthese unabhängig von der eingesetzten Reaktortechnologie, ist das Risiko zum Erlangen der technischen Forschungs- und Entwicklungsziele als eher gering einzustufen. Die erforderlichen verfahrenstechnischen Entwicklungs- bzw. Optimierungsschritte sollten bei entsprechender Förderung in den nächsten Jahren erreicht werden.

Das wirtschaftliche Forschungs- und Entwicklungsrisiko ist entgegen dem technischen als hoch einzustufen. Der kommerzielle Einsatz von Methansynthesenanlagen hängt von vielen Faktoren der Entwicklung des Energiesystems ab. Neben Marktdurchdringung bzw. Skaleneffekten der Power-to-Gas-Technologie birgt auch die Entwicklung anderer Technologiepfade, wie z. B. Batterien zur Langzeit-Speicherung von Stromüberschüssen oder Brennstoffzellenfahrzeuge (Nutzung des erzeugten Wasserstoffs), erhebliche Unsicherheiten.

Tab. 3-3 Bewertung technischer und wirtschaftlicher Forschungs- und Entwicklungsrisiken in Zusammenhang mit der katalytischen Methanisierung

	sehr gering	gering	eher gering	eher hoch	hoch	sehr hoch
Das <i>technische</i> Forschungs- und Entwicklungsrisiko ist ...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Das <i>wirtschaftliche</i> Forschungs- und Entwicklungsrisiko ist ...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Teilkriterium 2.3 Rohstoffrisiken

Für den Methanisierungsprozess werden Rohstoffe eingesetzt, die ein geringes Risiko aufweisen. Die medienberührenden Teile der Reaktoren und Peripheriesysteme bestehen vorwiegend aus Edelstahl. Nickel als Aktivkomponente und Aluminiumoxid bzw. Siliziumoxid als Trägermaterial bilden den Rohstoff der Katalysatoren. Möglich wären auch auf Ruthenium basierende Katalysatoren, diese werden jedoch bei der Hydrierung von Kohlendioxid im technisch relevanten Maßstab nicht eingesetzt, da die Vorteile des Edelmetalls gegenüber Nickel nicht zum Tragen kommen und die Materialkosten wesentlich höher sind. Auch Wärmeträgeröle oder ionische Fluide bei Suspensionsreaktoren stellen kein großes Rohstoffrisiko dar.

Allerdings steigt durch den Aufbau der Produktionsinfrastruktur für SNG der rohstoffseitige Aufwand stark an. Vor allem der Nickelbedarf für den Katalysator des Methanisierungsreaktors führt bei einem starken Ausbau von Methanisierungsanlagen zu einem steigenden Nickel-Verbrauch. Langfristig können so Nutzungskonflikte mit dem steigenden Nickel-Bedarf in der Stahlindustrie entstehen (Wuppertal Institut 2014). Des Weiteren können auch Konkurrenzen mit Festoxid- bzw. Schmelzkarbonatbrennstoffzellen auftreten.

Des Weiteren führt ein starker Ausbau von Methanisierungsanlagen zu einem hohen CO₂-Bedarf, da pro kg erzeugtes Methan, gemäß der stöchiometrischen Reaktionsgleichung, ca. 2,75 kg CO₂ benötigt werden. Neben den bereits in Demo- und Pilotanlagen genutzten konzentrierten CO₂-Quellen, wie z. B. Biogasanlagen oder aus Abgasen, sind dann weitere CO₂-Quellen zu erschließen, wie z. B. die in Kapitel 1.4 erläuterte CO₂-Bereitstellung aus der Luft (DAC).

4 Detaillierte Bewertung des Technologiefeldes

4.1 Kriterium 3: Marktpotenziale

Methan ist ein wichtiger Energieträger und wird heute vor allem in Form von Erdgas für verschiedene Anwendungen eingesetzt. Diese Anwendungen sind z. B. die Dampfreformierung zu Wasserstoff, die Anwendung für Heizzwecke oder die Verwendung im Automobil-Bereich als alternativer Kraftstoff (engl. CNG; Compressed Natural Gas). Mengenmäßig hat die chemisch-katalytische Erzeugung von Methan aus Wasserstoff derzeit keine Bedeutung. Abhängig von den Entwicklungen im Bereich der erneuerbaren Wasserstofferzeugung ist das zukünftige Marktpotenzial entsprechend.

Abschätzung des energetischen, nationalen Marktpotenzials

Zur Ermittlung des nationalen Bedarfs an katalytisch erzeugtem Methan wurden verschiedene Studien ausgewertet.

Teilkriterium 3.1 Globales Marktpotenzial

Das globale Marktpotenzial wurde ebenfalls mit Hilfe der untersuchten Studien bestimmt. Allerdings wurden zunächst das nationale Marktpotenzial ermittelt und auf dessen Grundlage verschiedene Hochrechnungen vom nationalen Substitutionsbedarf des fossilen Erdgases auf den globalen Bedarf getätigt. Im „Min-Szenario“ wurde anhand einer konservativen Abschätzung mit dem Faktor 10 multipliziert. Diese Abschätzung beruht auf der Grundlage des Anteils Deutschlands am weltweiten Erdgasverbrauch. Im „Max-Szenario“ wurde der Hochrechnungsfaktor 25 gewählt. Dieser ist nach einem Vergleich mit anderen Technologien als plausibel anzusehen (Windkraft: Faktor 15, Photovoltaik: Faktor 50). Die Ergebnisse der Marktpotenzialberechnungen sind der Tab. 4-1 zu entnehmen. Der dargestellte Leistungsbedarf in GW beruht dabei auf der Berücksichtigung der in Tab. 4-4 dargestellten Wirkungsgrade und Volllaststunden.

Tab. 4-1 Bandbreite des globalen Technologieeinsatzes für katalytisch erzeugtes Methan (absolute Werte aller installierten Anlagen im jeweiligen Stichjahr)

Jahr	Szenarienbereich INT_2°C		Szenarienbereich INT_besser_2°C	
	Min	Max	Min	Max
Einheit	GW/TWh		GW/TWh	
2020	0/0	0/0	0/0	0/0
2030	94/210	52/525	0/0	0/0
2040	232/520	130/1300	18/40	10/100
2050	402/900	225/2250	85/190	47/475

Das reale Marktpotenzial ist in Tab. 4-2 dargestellt. Dabei werden die bis Ende der vorangegangenen Dekade weltweit realisierten Umsetzungen sowie notwendiger Ersatzbedarf berücksichtigt.

Tab. 4-2 Analyse des globalen Marktpotenzials für katalytisch erzeugtes Methan

Jahr	Szenarienbereich INT_2°C		Szenarienbereich INT_besser_2°C	
	GW/TWh		GW/TWh	
	Min	Max	Min	Max
2014-2020	0/0	0/0	0/0	0/0
2021-2030	94/210	52/525	0/0	0/0
2031-2040	138/310	40/757	18/40	10/100
2041-2050	264/590	184/1475	67/150	38/375

Teilkriterium 3.2 Nationales Marktpotenzial

Das in Tab. 4-4 dargestellte nationale Marktpotenzial ergibt sich auf Grundlage der zuvor erwähnten Annahmen aus der Summe der Studiauswertungen und dem substituierbaren fossilen Erdgas.

Ableitung der erforderlichen Leistung zur Bereitstellung des nationalen, energetischen Marktpotenzials

Im Folgenden wird die notwendige Anlagenleistung zur Bereitstellung der in Tab. 4-4 dargestellten energetischen Arbeit ermittelt. Die Umrechnung erfolgt anhand der Annahmen zum Wirkungsgrad und einer unterstellten Volllaststundenzahl (Benutzungsstunden pro Jahr), welche der Tab. 4-3 zu entnehmen sind.

Tab. 4-3 Entwicklung der Volllaststunden und Wirkungsgrade (2020-2050)

Jahr	Szenarienbereich DE_80 %				Szenarienbereich DE_95 %			
	Volllaststunden (h)		Wirkungsgrad (%) der Methanisierung		Volllaststunden (h)		Wirkungsgrad (%) der Methanisierung	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
2020	5.000	7.000	80	80	5.000	7.000	80	80
2030	5.000	7.000	80	80	5.000	7.000	80	80
2040	5.000	7.000	80	80	5.000	7.000	80	80
2050	5.000	7.000	80	80	5.000	7.000	80	80

Quelle: Eigene Darstellung nach Gwi et al. (2014), ergänzt durch ZSW

Dabei ist zu beachten, dass eine minimale Volllaststundenanzahl einen maximalen Leistungsbedarf erfordert und eine maximale Stundenanzahl einen minimalen Leistungsbedarf bewirkt. Anhand dieses Bedarfs kann der Leistungszubau abgelesen und die Überlegungen dahinter erläutert werden. Diese sind folgende:

- 2020: Kein Leistungsbedarf
- 2020-30: Zubau \approx 0-0,5 GW/Jahr
- 2030-40: Zubau \approx 0-1 GW/Jahr
- 2040-2050: Zubau \approx 0,5-1 GW/Jahr
- Zunächst Zubau von kleineren Anlagen, später größere.
- Niedriger Bedarf im DE_95 %-Szenario, da eher Ausbau anderer erneuerbarer Energieträger.

Tab. 4-4 Bandbreite des nationalen Technologieeinsatzes für katalytisch erzeugtes Methan (absolute Werte aller installierten Anlagen im jeweiligen Stichjahr)

Jahr	Szenarienbereich DE_80 %		Szenarienbereich DE_95 %	
	GW/TWh		GW/TWh	
	Min	Max	Min	Max
2020	0/0	0/0	0/0	0/0
2030	4/21	5/21	0/0	0/0
2040	9/52	13/52	1/4	1/4
2050	16/90	22/90	3/19	5/19

Das reale Marktpotenzial ist in Tab. 4-5 dargestellt. Dabei werden die bis Ende der vorangegangenen Dekade weltweit realisierten Umsetzungen sowie notwendiger Ersatzbedarf berücksichtigt.

Tab. 4-5 Analyse des nationalen Marktpotenzials für katalytisch erzeugtes Methan

Jahr	Szenarienbereich DE_80 %		Szenarienbereich DE_95 %	
	GW/TWh		GW/TWh	
	Min	Max	Min	Max
2014-2020	0/0	0/0	0/0	0/0
2021-2030	4/21	5/21	0/0	0/0
2031-2040	5/31	8/31	1/4	1/4
2041-2050	11/59	15/59	2/15	4/15

Zur besseren Veranschaulichung werden in Tab. 4-6 zusätzlich die Wachstumsraten des Technologiefeldes angegeben. Diese werden mit Hilfe der mittleren jährlichen Wachstumsraten CAGR (engl. compound annual growth rate) dargestellt. Gleichung (4) beschreibt die Formel, welche zur Berechnung des CAGR angewendet wird, wobei $N(t)$ für die Anzahl der jährlichen Neuzulassungen steht.

$$CAGR(t,t') = (N(t')/N(t))^{(1/(t'-t))} - 1 \quad (4)$$

Tab. 4-6 Ermittlung der Wachstumsraten für katalytisch erzeugtes Methan (Szenarienbereich DE_80 %)

Zeitraum	CAGR
2020-2030	35,6 %
2030-2050	7,5 %

4.2 Kriterium 4: Beitrag zu Klimazielen und weiteren Emissionsminderungszielen

Als Referenztechnologie für die Erzeugung von chemisch-katalytischem Methan wird Erdgas betrachtet. Bei der Verbrennung von Erdgas werden die Treibhausgase CO_2 , CH_4 und N_2O freigesetzt. Inklusiv der Vorkette entspricht dies nach Gemis 4.95 (2017) einer Treibhausgasmenge von 250 g $CO_2\text{-äq}/kWh$. Für die Berechnung der Treibhausgasminderung wird angenommen, dass der in der Prozesskette zur Erzeugung von katalytischem Methan eingesetzte Strom zu 100 % aus regenerativen Energieanlagen stammt und daher als CO_2 -neutral zu bewerten ist.

Teilkriterium 4.1 Vermiedene Treibhausgas-Emissionen

Anhand der soeben erläuterten Annahmen und unter Einbeziehung des Primärenergieeinsatzes können die jährlich vermiedenen Treibhausgas-Emissionen ermittelt werden. Der Primärenergiefaktor für den Referenzfall und das katalytisch erzeugte Methan beruht auf folgenden Annahmen:

Für die Berechnung im Referenzfall wird angenommen:

- Primärenergieeinsatz von Erdgas 1,14 kWh/kWh. Laut Gemis 4.95 (2017) enthält Erdgas einen durchschnittlichen Energieinhalt von 10,1 kWh/m³ und erfordert 11,47 kWh/m³ Primärenergie. Daraus ergibt sich der Primärenergiefaktor von 1,14 kWh/kWh.

Für die Berechnung des Primärenergieeinsatzes des katalytisch erzeugten Methans wird angenommen:

- Der eingesetzte Strom stammt ausschließlich aus regenerativen Energiequellen mit einem Primärenergiefaktor von 1.
- Der Wirkungsgrad der Methanisierung entwickelt sich nach dem in Tab. 4-3 dargestellten Pfad.

Diese sind in Tab. 4-7 dargestellt.

Tab. 4-7 Jährlich vermiedene Treibhausgas-Emissionen durch katalytisch erzeugtes Methan in Deutschland im Vergleich zum Referenzfall (für alle installierten Anlagen im Jahr)

Mio. t CO ₂ -äq./a	Szenarienbereich DE_80 %	Szenarienbereich DE_95 %
2020	0,0	0,0
2030	6,0	0,0
2040	14,8	1,1
2050	25,6	5,4

Anmerkung: Es werden die vermiedenen Emissionen im Bezugsjahr dargestellt, nicht die kumulierten vermiedenen Emissionen bis zum Bezugsjahr.

Teilkriterium 4.2 Vermiedene oder gestiegene andere Emissionen

Beim Vergleich der Erzeugung von katalytischem Methan mit Erdgas werden THG-Emissionen, wie in Tab. 4-7 aufgeführt, gemindert. Darüber hinaus finden weitere Emissionsreduktionen bei der Nutzung des katalytischen Methans statt. In der zukünftigen Energiewelt soll das Methan vor allem Kraftstoffe im Verkehrsbereich substituieren (vorwiegend Benzin und Diesel). Allerdings lässt sich die Reduktion der Emissionen (Bsp. Feinstaubminderung im Bereich des Dieserverkehrs) generell nur schwer quantitativ ermitteln und im Rahmen dieses Forschungsvorhabens lediglich qualitativ nennen.

Minderungen werden im Bereich folgender Luftschadstoffe erwartet:

- SO₂ (bis zu 0,012 g/kWh)
- NO_x (vorwiegend NO₂; bis zu 0,166 g/kWh)
- Staub (bis zu 0,071 g/kWh)

4.3 Kriterium 5: Beitrag zur Energie- und Ressourceneffizienz

Für die Bewertung des vermiedenen Primärenergieeinsatzes bedarf es einer Reihe von Annahmen. Diese wurden bereits in Kapitel 4.2 genauer erläutert und dienen auch als Grundlage der Berechnungen in diesem Kapitel.

Prinzipiell erfolgt die Berechnung auf Grundlage der Marktpotenziale durch die Bildung der Differenz des Primärenergiebedarfs zwischen der Referenztechnologie Erdgas und der katalytischen Methanisierung.

Nicht berücksichtigt wird bei der katalytischen Methanisierung die Nutzung der Verlustenergie (Niedertemperaturwärme). Theoretisch könnte diese, vergleichbar einer Kraft-Wärme-Kopplungsmaschine, ebenfalls ganz oder zum Teil für Heizzwecke genutzt werden. Dies würde den Gesamtnutzungsgrad bzw. die Effizienz der Anlage erhöhen. Außerdem wird die Möglichkeit eines systemdienlichen Einsatzes (z. B. Stabilisierung des Stromsystems oder Verarbeitung von nicht integrierbarer, regenerativer Überschussleistung) nicht betrachtet. Eine Steigerung des Primärenergiebedarfs im Vergleich zum Referenzfall ist aufgrund des resultierenden höheren Primärenergie-

faktors daher nicht verwunderlich, sondern zeigt die Herausforderung den Wert systemverbindender Technologien im Energiesystem richtig darzustellen. Die Bewertung anhand eines einzelnen Kriteriums ist daher nicht zielführend. Die ermittelten Ergebnisse des vermiedenen Primärenergieeinsatzes sind in Tab. 4-8 aufgezeigt.

Tab. 4-8 Jährlich vermiedener Primärenergieeinsatz durch katalytisch erzeugtes Methan Deutschland im Vergleich zum Referenzfall (für alle installierten Anlagen im Jahr)

PJ/a	Szenarienbereich DE_80 %	Szenarienbereich DE_95 %
2020	0,0	0,0
2030	- 8,6	0,0
2040	- 21,4	- 1,6
2050	- 37,0	- 7,8

Es wird der vermiedene Primärenergieeinsatz im Bezugsjahr dargestellt, nicht der kumulierte vermiedene Primärenergieeinsatz bis zum Bezugsjahr.

Grau hinterlegte Felder: negative Werte (Anstieg des Primärenergieeinsatzes)

4.4 Kriterium 6: Kosteneffizienz

Teilkriterium 6.1 Einsparungen direkter und indirekter Kosten

Für die Berechnung und den Vergleich der direkten Kosten sind ökonomische Annahmen erforderlich. Im Folgenden werden die Annahmen kurz vorgestellt und begründet. Generell lässt sich sagen, dass die Annahmen äußerst sensitiv auf die Kostenbetrachtung wirken.

Referenztechnologie:

- Brennstoffkosten: Die Preise für Erdgas steigen beginnend von 2020 8,1 €/GJ auf 13,9 €/GJ in 2050 (Öko-Institut und Fraunhofer ISI 2015). Die Anlage wird im stationären Bereich betrieben und erreicht 8.000 Volllaststunden/a.
- Die spezifischen Investitionen für die Erdgasherstellung liegen bei 0 €/kW, da es in freier Form im Boden vorliegt. Die Kosten zur Erdgasgewinnung werden hier nicht berücksichtigt.
- Es werden pauschal 4 % der spezifischen Investitionen als gleichbleibende Fixkosten für die Betriebskosten (Wartung, Instandhaltung, Betrieb) angesetzt.

Katalytische Methanisierung:

- Brennstoffkosten: Für die Brennstoffkosten sind die Kosten des eingesetzten Wasserstoffs von entscheidender Bedeutung. Diese sinken von Minimum 20,29 €/GJ und Maximum 47,26 €/GJ im Jahr 2020 auf minimal 9,5 €/GJ und maximal 20 €/GJ ab dem Jahr 2040.

- Die spezifischen Investitionen sind in 2020 auf Grund der geringen Marktpenetration noch hoch und sinken durch Skalen-, Lern- und technologische Entwicklungseffekte deutlich bis zum Zieljahr 2050.
- Für die Betriebskosten werden Fixkosten in Höhe von 5 % veranschlagt.

Um die energiewirtschaftlichen Vorteile einer Technologie zu bewerten, ist die Einschätzung der Kostenersparnisse (bzw. der Mehrkosten) im Vergleich zur Referenztechnologie erforderlich. Die Kostenersparnisse werden schließlich unter Einbeziehung der Marktpotenziale, der vermiedenen Treibhausgasemissionen, der Wirkungsgrade, Brennstoffkosten und spezifischen Investitionen der Referenztechnologie und der katalytischen Methanisierung berechnet. Des Weiteren müssen der Zubau der installierten Leistung sowie die in Tab. 4-9 dargestellte Entwicklung der CO₂-Zertifikatspreise in die Berechnungen einbezogen werden.

Tab. 4-9 Entwicklung der CO₂-Zertifikatspreise

€/t	Szenarienbereich DE_80 %	Szenarienbereich DE_95 %
2020	23	30
2030	50	87
2040	90	143
2050	130	200

Quelle: Öko-Institut und Fraunhofer ISI (2015)

Für die unterschiedlichen Zeithorizonte werden im Vergleich zur Referenztechnologie die Kosteneinsparpotenziale gemäß Tab. 4-10 eingeschätzt.

Tab. 4-10 Jährliche direkte und indirekte Kosteneinsparpotenziale (oder Mehrkosten) durch katalytisch erzeugtes Methan in Deutschland im Vergleich zum Referenzfall (nicht abgezinst auf ein Basisjahr)

Mrd. € _{2015/a}	Szenarienbereich DE_80 %	Szenarienbereich DE_95 %
2020	0 - 0	0 - 0
2030	- 3,65 - - 1,42	- 3,65 - 0
2040	- 1,65 - 0,05	- 1,65 - 0,08
2050	- 0,99 - 2,01	- 0,99 - 0,87

Grau hinterlegte Felder: negative Werte (Mehrkosten)

4.5 Kriterium 7: Inländische Wertschöpfung

Die Ermittlung der möglichen inländischen Wertschöpfung beruht auf den im Kapitel 4.1 berechneten Marktpotenzialen. Zunächst muss dazu das globale und nationale Marktpotenzial unter Einbeziehung des Marktanteils bestimmt werden. Zur Bestimmung dieses Potenzials wird folgende Annahme getroffen: Der Anteil der deut-

schen Industrie am Weltmarkt sinkt gemäß des in Tab. 4-11 dargestellten Pfads von 25 % im Jahr 2020 auf 15 % im Jahr 2050.

Tab. 4-11 Analyse des bisherigen Marktanteils für katalytisch erzeugtes Methan

%	2020	2030	2040	2050
Marktanteil deutscher Unternehmen in Deutschland (in %)	50	50	50	50
Marktanteil deutscher Unternehmen weltweit (in %)	25	20	18	15

Durch Multiplikation des Marktanteils mit den Marktpotenzialen kann schließlich das globale und nationale Marktpotenzial bestimmt werden (Tab. 4-12).

Tab. 4-12 Globales und nationales Marktpotenzial Deutschlands für katalytisch erzeugtes Methan

Jahr	International				National			
	Szenarienbereich INT_2°C		Szenarienbereich INT_besser_2°C		Szenarienbereich DE_80 %		Szenarienbereich DE_95 %	
	GW		GW		GW		GW	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
2014-2020	0	0	0	0	0	0	0	0
2021-2030	19	11	0	0	2	3	0	0
2031-2040	24	7	3	2	3	4	0	1
2041-2050	40	28	10	6	5	7	1	2

Allerdings wird die Bruttowertschöpfung dieser Technologie nicht im Export des katalytischen Methans sondern im Maschinenbau gesehen. Daher wurde für die Berechnung der inländischen Wertschöpfung (Tab. 4-12) der Anteil der Bruttowertschöpfung des Maschinenbaus an der gesamtwirtschaftlichen Bruttowertschöpfung betrachtet. Dieser liegt derzeit laut Statista (2013) bei 3,5 %. Die Berechnung der inländischen Wertschöpfung beruht folglich auf dem globalen und nationalen Marktpotenzial, den Volllaststunden, den spezifischen Investitionen und auf dem Anteil der Bruttowertschöpfung des Maschinenbaus.

Tab. 4-13 Inländische Wertschöpfung basierend auf katalytisch erzeugtem Methan hinsichtlich des globalen und des nationalen Absatzmarktes

Jahr	International				National			
	Szenarienbereich INT_2°C		Szenarienbereich INT_besser_2°C		Szenarienbereich DE_80 %		Szenarienbereich DE_95 %	
	Mrd. € _{2015/a}		Mrd. € _{2015/a}		Mrd. € _{2015/a}		Mrd. € _{2015/a}	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
2014-2020	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2021-2030	0,5	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
2031-2040	0,6	0,1	0,1	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0
2041-2050	1,0	0,3	0,2	0,1	0,4	0,3	0,1	0,1

4.6 Kriterium 8: Stand und Trends von F&E im internationalen Vergleich

Teilkriterium 8.1 Internationale Aufstellung der deutschen Industrie

Tab. 2-1 zeigte einen Auszug der weltweiten PtG-Projekte, bei denen die katalytische Methansynthese eine der Hauptkomponenten darstellt (Methanisierung bei der Kohlevergasung wird hier nicht betrachtet). Es ist zu erkennen, dass es in Deutschland elf von weltweit insgesamt 30 Projekten gab. Einige davon wurden jedoch aufgrund des Ablaufs der Projektzeit vor kurzem eingestellt. Kein anderes Land der Welt hat in diesem Technologiefeld mehr Erfahrung. Deutschland nimmt hier eine klare Vorreiterrolle ein. Auch die weltweit erste Power-to-Gas-Pilotanlage im industriellen Maßstab wurde in Deutschland, am Anlagenstandort Werlte, gebaut. Diese bietet die Möglichkeit, Erkenntnisse aus dem laufenden Betrieb einer solchen Anlage zu ziehen und wird dadurch wichtige Erkenntnisse für die Industrie liefern und vermutlich die Vorreiterrolle Deutschlands weiter stärken.

Tab. 4-14 Internationale Aufstellung der deutschen Industrie hinsichtlich katalytischer Methanisierung

Welchen Status hat die deutsche Industrie hinsichtlich des Know-hows innerhalb dieses Technologiefeldes weltweit?

Technologiefeld Technologieführerschaft wettbewerbsfähig
 nur in Einzelanwendungen konkurrenzfähig abgeschlagen

Teilkriterium 8.3 F&E-Outputs

Zwischen 2010 und 2015 wurden weltweit 67 Publikationen zum Thema katalytische Methanisierung veröffentlicht, davon 9 in Deutschland. Dies entspricht einem relativen Anteil von 13,4 %. Zudem war ein Anstieg des Anteils deutscher Publikationen von durchschnittlich 1,3 % pro Jahr zu beobachten. Die hier aufgeführten Publikationen wurden unter dem Stichwort „CO₂ methanation“, „Sabatier reaction“ und „CO₂-Methanisierung“ in der wissenschaftlichen Online-Zitations- und Literaturdatenban-

ken „web of science“ gefunden und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Dennoch vermitteln sie einen guten Eindruck bezüglich des Anteils deutscher Publikationen am internationalen Aufkommen.

Der Anteil der von deutschen Firmen/Privatpersonen und Institutionen eingereichten Patente am weltweiten Aufkommen lag im Zeitraum von 1978 bis 2012 bei 42 von 283 Patenten. Dies entspricht einem relativen Anteil von 14,8 %. Der Anstieg des Anteils deutscher Publikationen lag im Zeitraum von 2000 bis 2012 bei 2 % pro Jahr. Die Patentsuche wurde mithilfe der Datenbank der World Intellectual Property Organization (WIPO) durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind den International Patent Classifications (IPC) C10L3/06 und C10L3/08 zuzuordnen. Die Entwicklung der Patentaufkommen wurde bewusst nur bis 2012 betrachtet, da durch zeitliche Diskrepanzen der Patentaufnahme in die Datenbank der WIPO eine Unvollständigkeit der Daten der letzten Jahre zu vermuten ist.

Tab. 4-15 Bewertung von Stand und Trends der Forschung und Entwicklung der katalytischen Methanisierung – Output-Orientierung

	Einheit	Wert
Akademische Publikationen als Forschungsindikator		
Relativer Anteil der in Deutschland geschriebenen Publikationen am weltweiten Aufkommen beim Status Quo (2014)	Absolutwert	67
	% bzgl. Welt	13,4
Zeitlicher Trend (über mindestens die letzten 5 Jahre)		
	%/a bzgl. Absolutwert	1,3
Patente (nach Anmeldejahr) als Entwicklungsindikator		
Relativer Anteil der von deutschen Firmen/Privatpersonen und Institutionen eingereichten Patente am weltweiten Aufkommen beim Status Quo (2014)	Absolutwert	42
	% bzgl. Welt	14,8

4.7 Kriterium 9: Gesellschaftliche Akzeptanz

Chemisch besteht kein Unterschied zwischen fossilem und synthetisch hergestelltem erneuerbarem Methan (CH₄). Da bisher keine Studien zur Akzeptanz von EE-Methan durchgeführt wurden, beruhen die folgenden Aussagen auf Übertragungen zur Akzeptanz von fossilem Methan.

Methan wird seit vielen Jahrzehnten von der Bevölkerung genutzt und weist eine sehr hohe Akzeptanz auf. Sowohl die Marktakzeptanz als auch die sozialpolitische und lokale Akzeptanz sind auf einem hohen Level. Die hohe Marktakzeptanz zeigt sich anhand der Tatsache, dass in vielen Haushalten nach wie vor Heizungs-, Warmwasseraufbereitungssysteme und Herde mit Gas betrieben werden. Auch in der Industrie herrscht eine hohe Akzeptanz für Methan. Vor allem in der chemischen Industrie dient Methan als Ausgangsprodukt für eine Vielzahl technischer Synthesen. Eine hohe Marktakzeptanz für CNG-Fahrzeuge konnte allerdings bisher nicht erreicht werden.

Auch auf Ebene der Gesellschaft und auf lokaler Ebene ist ausgehend von der bisherigen Einstellung der Bevölkerung zu Methan mit keinen größeren Protestbewegungen zu rechnen. Ausnahmen können auftreten, sofern Pipelines durch lokal geschützte Gebiete verlegt werden.

Tab. 4-16 Bewertungsraster für die Akzeptanz von katalytisch erzeugtem Methan zum Status Quo (2015)

Technologien	Ebene Markt		Ebene Gesellschaft		Lokale Ebene	
	Marktakzeptanz		Sozialpol. Akzeptanz		Lokale Akzeptanz	
	Kunden, Haushalte, Nutzer, Industrie: Wie viel investieren Marktakteure?		Soziopolitische Entwicklungen, gesellschaftliche Stimmung / Diskurse; Image		Lokale Konflikte, Klagen, Aktivitäten von Bürgerenergie	
	Bewertung	Begründung/ Quelle (Studien)	Bewertung	Begründung/ Quelle (Studien)	Bewertung	Begründung/ Quelle (Studien)
Methanisierung chemisch-katalytisch	Eher hohe Akzeptanz (3)	Etablierte Energieform, Geringe Akzeptanz von CNG-Autos	Hohe Akzeptanz (1)	Hohe Befürwortung	Hohe Akzeptanz (1)	Keine besondere Gefahr

Bewertung mittels 5-stufiger Skala: Hohe Akzeptanz (1), eher hohe Akzeptanz (2), mittlere Akzeptanz (3), eher niedrige Akzeptanz (4), niedrige Akzeptanz (5)

4.8 Kriterium 10: Unternehmerisch-technische Pfadabhängigkeit und Reaktionsfähigkeit

Die katalytische Methansynthese mit Hilfe von CO₂ erlangte insbesondere während der Ölkrise in den 1970er Jahren industrielle Bedeutung. Der internationale Markt der Methanisierung von CO₂ ist allerdings noch sehr klein.

Bis zur Fertigstellung einer Methanisierungsanlage vergehen ungefähr zweieinhalb Jahre. Der erste Schritt ist dabei die Planungsphase, die etwa ein Jahr dauert. Die nachfolgende Genehmigungsphase nimmt ein halbes Jahr in Anspruch. Die eigentliche Bauphase zieht sich ungefähr über ein Jahr. Ab 2030 kann diese voraussichtlich durch einfachere Anlagenkonzepte auf 6-8 Monate verkürzt werden. Die Nutzungsdauer eines Systems kann unter Durchführung anstehender Revisionen im Zyklus von fünf Jahren kurzzeitig und zukünftig etwa 30 Jahre betragen. Der Anteil fixer Kosten an den spezifischen Investitionen liegt derzeit bei 5 %. Zur Bestimmung des Entwicklungspfads wurde zunächst der Zubau der installierten Leistung pro Jahr berechnet. Die Entwicklung der spezifischen Investitionen wurde anschließend anhand des Zubaus mit Hilfe einer Lernkurve abgebildet.

Aufgrund erhöhter Automatisierung und Einsparung von Arbeitskräften, die mit einer Vergrößerung der Anlagen einhergehen, sinken auch die fixen Kosten. Der Anteil der fixen Kosten an den spezifischen Investitionen wird jedoch als konstant angenommen.

Tab. 4-17 Indikatoren zur Bewertung der Pfadabhängigkeit und Reaktionszeit von katalytisch erzeugtem Methan

Variable	Einheit	Heute	2020	2030	2040	2050
Planungszeit	Monate	12	12	8	8	8
Bauzeit	Monate	12	12	6-8	6-8	6-8
Ökonomische Nutzungsdauer	Jahre	30	30	30	30	30
Spezifische Investition	€ ₂₀₁₅ /kW	800	800	600	560	530
Fixe Kosten an spezifischer Investition	%	5	5	5	5	5

Quelle: Albrecht et al. (2013); Gwi et al. (2014), ergänzt durch ZSW

4.9 Kriterium 11: Abhängigkeit von Infrastrukturen

Für die Speicherung und Verteilung von katalytisch erzeugtem Methan kann grundsätzlich das existierende überregionale Erdgasnetz verwendet werden. Im überregionalen Transportnetz ist nicht mit einer Limitierung der Einspeisemengen von Austauschgas mangels Transportkapazitäten zu rechnen. Bei einer Einspeisung in das Verteilnetz kann es, z. B. an Sommertagen mit wenig Gasverbrauch, zu Transportengpässen kommen, was lokal einen Ausbau der Infrastruktur erfordert.

Auch die signifikante Steigerung der Einspeisemengen von erneuerbarem Austauschgas würde laut Szenarien mit einer Substitution des fossilen Erdgases konform gehen und somit keinen unmittelbaren Ausbau der Infrastruktur erfordern.

Tab. 4-18 Abhängigkeit des katalytisch erzeugten Methans von Infrastrukturen

	Ja	Nein
Die Nutzung der Technologie(n) ist <i>unabhängig</i> von Infrastrukturen möglich.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Die Nutzung und Verbreitung der Technologie(n) ist von <i>bestehenden</i> Infrastrukturen abhängig.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Zur Verbreitung und Nutzung der Technologie(n) müssen <i>bestehende</i> Infrastrukturen ausgebaut werden.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Zur Verbreitung und Nutzung der Technologie(n) müssen <i>neue</i> Infrastrukturen gebaut werden.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

4.10 Kriterium 12: Systemkompatibilität

Anwendungsfall 1: Katalytisch erzeugtes Methan als Speicher fluktuierender erneuerbarer Energieträger (Einzelanlage und Anlagenbestand)

Teilkriterium 12.1 Rückwirkungen

Die potenziellen Rückwirkungen sind im Einzelfall und im Fall eines größeren Anlagenbestandes als mäßig einzuschätzen. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Investitionskosten einer Anlage mit 800 €/kWh relativ gering sind. Außerdem werden

die Lastprofile der Anlagen an den Anfall fluktuierender Energieträger angepasst, wodurch keine zusätzliche Belastung der regionalen oder überregionalen Stromerzeugung anfällt. Es kann allerdings durch eine Verhinderung der Netzüberlastung bei einem hohen Stromanfall in Schwachlastzeiten zu positiven Rückwirkungen kommen. Des Weiteren ist mit einer Rückwirkung auf die Primärregelleistungspreise zu rechnen, wodurch die Wirtschaftlichkeit der dort verwendeten Speicher beeinflusst werden könnte.

Teilkriterium 12.2 Anpassungsbedarf

Für die Speicherung von Strom in Form von Methan könnten keine bestehenden Anlagen verwendet oder umgerüstet werden, sondern es müssten neue gebaut werden. Diese müssten in der Lage sein, mit einem fluktuierenden Wasserstoffangebot zu kommen, diesen in Methan umzuwandeln und ins Erdgasnetz einzuspeisen.

Teilkriterium 12.3 Wechselwirkungen

Im Einzelfall und im Fall eines größeren Anlagenbestandes führen Anlagen zu einer verbesserten Ausnutzung des fluktuierend anfallenden Stroms und schützen das Stromnetz vor Überlastungen. Sie stehen allerdings in Konkurrenz zu anderen Stromspeicheroptionen wie z. B. Pumpspeicherkraftwerken oder Batterien. Weiterhin unterliegt der Markt einer großen Unsicherheit durch mögliche neue Teilnehmer sowie die zunehmende europäische Harmonisierung und überregionale Kopplung der Regelleistungsmärkte.

Anwendungsfall: Katalytisch erzeugtes Methan für den Verkehrssektor (Einzelfahrzeug und Bestand)

Teilkriterium 12.1 Rückwirkungen

Die potenziellen Rückwirkungen sind im Einzelfall als gering einzuschätzen. Sie resultieren vor allem daraus, dass die SNG-Erzeugung durch die Methanisierung von Wasserstoff indirekt einen zusätzlichen Stromverbrauch generiert. Dieser ist jedoch bei Einzelfahrzeugen vernachlässigbar gering.

Die potenzielle Rückwirkung bei einem größeren Fahrzeugbestand ist als relevant einzustufen. Dies ist durch den erhöhten zusätzlichen Strombedarf des für die Methanisierung notwendigen Wasserstoffs zu begründen.

Teilkriterium 12.2 Anpassungsbedarf

Der Aufwand für eine Systemkompatibilität ist für Einzelfahrzeuge und im Fall eines größeren Fahrzeugbestandes eher gering. Dies kommt vor allem dadurch zu Stande, dass eine Umrüstung eines herkömmlichen Verbrennungsmotors auf einen SNG-Betrieb mit geringen technischen Änderungen verbunden ist. Zudem kann das bestehende Erdgasnetz zur Verteilung des Methans genutzt werden, so dass ein Ausbau der bestehenden bzw. der Bau einer neuen Infrastruktur nicht nötig ist.

Teilkriterium 12.3 Wechselwirkungen

Im Fall von Einzelfahrzeugen sind aufgrund der geringen Marktdurchdringung keine Wechselwirkungen mit anderen Technologien zu erwarten.

Im Fall eines größeren Fahrzeugbestandes führt die Nutzung von katalytisch erzeugtem EE Methan für den Verkehrssektor zu einer Verdrängung fossiler negativen Wechselwirkungen mit anderen Kraftstoffen und Fahrzeugtypen. Der Einsatz von SNG gegenüber Benzin/Diesel führt zur signifikanten CO₂-Minderung sowie der Partikelemissionen. Davon sind vor allem Fahrzeuge mit herkömmlichen Verbrennungsmotoren betroffen, da diese durch wenige technische Änderungen auf einen SNG-Betrieb umgestellt werden können. Durch den einen erhöhten Strombedarf zur SNG-Erzeugung bestehen positive Wechselwirkungen mit dem Ausbau von fluktuierenden EE. Zudem kann auch der Betrieb Ausbau von unflexiblen thermischen Kraftwerken sowie Stromhandelsflüssen durch den SNG-erhöhten Bedarf an kontinuierlich erzeugtem Methan begünstigt werden. Insofern kann der Verkehrssektor mit der Einführung von katalytisch erzeugtem Methan ein wesentlicher Treiber für den weiteren Ausbau erneuerbarer Energien sein.

5 F&E-Empfehlungen für die öffentliche Hand

Der kommerzielle Einsatz von katalytisch erzeugtem Methan aus regenerativen Quellen im Rahmen des Power-to-Gas-Verfahrens befindet sich derzeit noch in der Entwicklungs- bzw. Erprobungsphase. Die Funktionalität der Anlagentechnologie zur katalytischen SNG-Erzeugung eines methanreichen Produktgases wurde bereits nachgewiesen. Hingegen bedarf das Erreichen der wirtschaftlichen Entwicklungsziele, die Reduzierung der spezifischen Investitionen und der Betriebskosten, weiterer Forschungsarbeiten in den nächsten Jahren.

Der Ausbau dieser Technologie hängt von mehreren Faktoren ab. Diese sind die Ausweitung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien, die Erzeugung von Wasserstoff und der Ausbau des Stromnetzes. Sobald die Ausweitung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien ein bestimmtes Level erreicht hat, bei dem entweder durch den fluktuierenden Anfall erneuerbarer Energien zeitweise zu viel Strom produziert wird oder aber der Ausbau des Stromnetzes nicht zeitnah erfolgt, besteht die Notwendigkeit, diesen Strom zu speichern. Da die bisherigen Speichermöglichkeiten, z. B. die Speicherung in Pumpspeicherkraftwerken, nur begrenzte Kapazitäten vorweisen, bietet sich die Option der Konversion des Stroms, über den Zwischenschritt Wasserstoff, in Methan an.

Die einzelnen Methanisierungs-Technologien befinden sich in unterschiedlichen Entwicklungsstadien. Während sich Suspensionsreaktoren im F&E-Stadium befinden, weisen Wirbelschichtreaktoren und verschiedene Festbettreaktoren bereits nahezu marktreife Technologien im Demonstrationsbetrieb auf. Eine besondere Herausforderung stellt für alle Reaktortypen der intermittierende PtG-Betrieb und dabei die Wärmekontrolle dar und ist daher auch Gegenstand derzeitiger Forschung. Hierzu werden Konzepte benötigt, die eine energiearme und langanhaltende Standby-Haltung auch ohne komplexes Wärmemanagementsystem ermöglichen.

Weiterer Forschungsbedarf besteht bei der Optimierung von Katalysatoren hinsichtlich der Steigerung des Konversionsverhaltens, der Selektivität und der Beständigkeit gegenüber Deaktivierungsmechanismen für die Methanisierung von CO₂ aus regenerativen Quellen. Zusätzlicher Forschungsbedarf besteht bei der Entwicklung neuer innovativer Verfahren bzw. der Prozessoptimierung von Verfahren zum Gasupgrade.

Um schließlich die Wirtschaftlichkeit des PtG-Verfahrens aufgrund der fluktuierend anfallenden Betriebszeiten zu gewährleisten, sind bei der Entwicklung neuer verfahrenstechnischer Ansätze die Reduzierung der spezifischen Investitionen und Betriebskosten zwingend erforderlich. Ein möglicher Ansatz ist dabei die Vereinfachung der Anlagentechnik bei gleichzeitiger Etablierung industrieller Serienproduktion sowie die Minimierung der Peripheriesysteme.

Betrachtet man das System zur Methansynthese unabhängig von der eingesetzten Reaktortechnologie, ist das Risiko zum Erlangen der technischen Forschungs- und Entwicklungsziele als eher gering einzustufen. Die erforderlichen verfahrenstechnischen Entwicklungs- bzw. Optimierungsschritte sollten bei Förderung in den nächsten Jahren erreicht werden.

Das wirtschaftliche Forschungs- und Entwicklungsrisiko ist entgegen dem technischen als hoch einzustufen. Der kommerzielle Einsatz von Methansynthesenanlagen

hängt von vielen Faktoren der Entwicklung des Energiesystems ab. Neben Marktdurchdringung bzw. Skaleneffekten der Power-to-Gas-Technologie birgt auch die Entwicklung anderer Technologiepfade, wie z. B. Batterien zur Langzeit-Speicherung von Stromüberschüssen oder Brennstoffzellenfahrzeuge (Nutzung des erzeugten Wasserstoffs) erhebliche Unsicherheiten.

F&E-Potenziale bestehen auch bei der DAC-Technologie. Diese Technologie besitzt den Vorteil, dass die Atmosphäre das Transportmedium für CO₂ darstellt und somit eine Unabhängigkeit der CO₂-Bereitstellung von großen CO₂-Quellen besteht. Außerdem herrscht auf der ganzen Welt eine ähnliche CO₂-Konzentration, wodurch theoretisch überall eine Abscheidung möglich ist. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, eine solche Anlage in die Nähe einer CO₂-Lagerstätte bzw. -Recyclinganlage zu bauen. Dadurch müsste keine CO₂-Infrastruktur angelegt werden, sondern es würde eine vor-Ort-Nutzung stattfinden.

Um eine effiziente CO₂-Abscheidung aus der Luft zu erreichen, müssen jedoch zunächst geeignete Sorbentien mit hoher Absorptionskapazität und Absorptionsraten entwickelt werden. Außerdem müssen systemdienliche Gesamtkonzepte entwickelt werden, die eine effiziente CO₂-Abscheidung ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- Alper, S. B.; Sherwin, M. B. und Cochran, N. P. (1976): United States Patent 3,989,734.
- Althaus, W. und Urban, W. (2005): Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenziale der Biogaseinspeisung in Deutschland. [Buchverf.] BGW und DVGW. Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen: Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheit-, Energietechnik, Bd. 3.
- Bailera, M.; et al. (2016): Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (2016) 292–312.
- Bajohr, S.; et al. (2012): Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette. *gwf-Gas/Erdgas* 153.5 (2012) 328-335.
- Bartholomew, C. H. (2001): Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A General* 212 (2001) 17-60.
- Bartholomew, C. H. (2004): Catalyst Deactivation and Regeneration. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Hoboken: Wiley-Interscience 5 (2004) 255–322.
- Bär, K.; Mörs, F.; Götz, M.; Graf, F. (2015): Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten.
- Biollaz, S. (2015): Stand der Entwicklung im Bereich Holzmethanisierung: – Knacknüsse und Fortschritte. Bern: Paul Scherrer Institut.
- Blum, D. B.; Sherwin, M. B.; Frank, M. E. (1974): Liquid-Phase Methanation of High Concentration CO Synthesis Gas. In: L. Seglin (Hrsg.): *Methanation of Synthesis Gas*. *Advances in Chemistry*. Washington, D.C.: American Chemical Society (146) 149-159.
- Competence Center Energy and Mobility (CCEM) (2016): Annual Activity Report 2015.
- Deutsche Energie-Agentur GmbH (Dena) (2013): Power to Gas. Eine innovative Systemlösung auf dem Weg zur Marktreife.
- DNV GL (2015): Technical assumptions, technology demonstration and results P2G project, Power-to-Gas project in Rozenburg, The Netherlands.
- DVGW (2013): Arbeitsblatt G 260 (A) - Gasbeschaffenheit. Hrsg. von Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches. Bonn: Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser.
- DVGW (2011): Arbeitsblatt G 262 (A) - Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung. Hrsg. von Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches. Bonn: Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser.
- Eigenberger, G. (2005): Fixed-Bed Reactors. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Energiforskning (o. J.): <http://energiforskning.dk/en/node/7155>. Letzter Zugriff: 16.01.2017.
- Frick, V. (2013): Erzeugung von Erdgassubstitut unter Einsatz Kohlenoxid-haltiger Eduktgase - Experimentelle Untersuchung und simulationsgestützte Einbindung in Gesamtprozessketten. Universität Stuttgart. Dissertation.
- Froment, G. F.; Bischoff, K. B. (1979): Chemical reactor analysis and design. New York: John Wiley & Sons.
- Ghaib, K.; et al. (2016): Katalytische Methanisierung von Kohlenstoffdioxid. Chem. Ing. Technik 88 (10) 1435–1443.
- Goeppert, A.; Czaun, M.; Prakash, G.; Olah, A. (2012): Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere. Energy Environ. Sci. 5 (7) 8-33.
- Götz, M. (2014): Recent Developments in Three Phase Methanation. Methanation and Second Generation Fuels. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Methanation Workshop. Nürnberg.
- Götz, M. (2014): Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- Greyson, M.; Demeter, J. J.; Schlesinger, M. D.; Johnson, G. E.; Jonakin, J.; Myers, J. W. (1955): Synthesis of Methane, Technical report, Bureau of Mines, Report of Investigation 5137, Department of the Interior.
- Grube, T.; Höhle, B. (2013): Kosten der Wasserstoffbereitstellung in Versorgungssystemen auf Basis erneuerbarer Energien, Wasserstoff und Brennstoffzelle, Berlin, Heidelberg 2013, S. 225 – 239.
- Gwi; et al. (2014): Virtuelles Institut „Strom zu Gas und Wärme“ - Vorprojekt / Technologie Steckbrief.
- Hedden, K.; et al. (1986): Gleichzeitige Konvertierung und Methanisierung CO-reicher Gase. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut. Karlsruhe: Universität Karlsruhe (TH). Forschungsbericht T 86-044.
- Hertwig, K. (2012): Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag.
- Hiller, H.; et al. (2007): Gas Production. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kopyscinski, J.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. (2010): Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. Fuel 89.8 (2010) 1763-1783.
- Kopyscinski, J.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. (2011): Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: part I d Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition. Chem. Eng. Sci. 66 (2011) 924-934.

- Kraume, M. (2012): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg.
- Kunii, D.; Levenspiel, O. (1991): Fluidization engineering. Boston: Butterworth-Heinemann.
- Lehner, M.; et al. (2014): Power-to-Gas: Technology and Business Models, SpringerBriefs in Energy.
- Öko-Institut; Fraunhofer ISI (2015): Klimaschutzszenario 2050. 2. Endbericht. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Berlin, Karlsruhe.
- Rönsch, S.; Ortwein, A. (2011): Methanisierung von Synthesegasen – Grundlagen und Verfahrensentwicklungen. Chemie Ingenieur Technik 83 (8) 1200-1208.
- Sabatier, P.; Senderens, J.-B. (1902): Nouvelle synthèses du méthane. Paris: Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
- Seemann, M. C.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A. (2010): Fluidized bed methanation of wood-derived producer gas for the production of synthetic natural gas. Industrial Eng. Chem. Res. 49 (2010) 7034-7038.
- Seglin, L.; et al. (1975): Survey of Methanation Chemistry and Processes. In: L. Seglin (Hrsg.): Methanation of Synthesis Gas. Advances in Chemistry. Washington, D.C.: American Chemical Society 146 (1975) 1-30.
- Schlesinger, M. D.; Demeter, J. J.; Greyson, M. (1956): Ind Eng Chem 48 (1956) 68–70.
- Statista (2013): Anteil der Bruttowertschöpfung des Maschinenbaus an der gesamtwirtschaftlichen Bruttowertschöpfung* in Deutschland in den Jahren 2006 bis 2013. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/235891/umfrage/anteil-des-maschinenbaus-an-der-bruttowertschoepfung-in-deutschland/>. Letzter Zugriff: 21.03.2017.
- Store & Go (o. J.): Demonstration Sites. Characteristics of the three demonstration sites. <http://www.storeandgo.info/demonstration-sites/>. Letzter Zugriff: 16.01.2017.
- Weerawong, A. (2015): CO₂ Conversion to Methane Project. PTTEP.
- Wuppertal Institut (2014): KRESSE – Kritische mineralische Ressourcen und Stoffströme bei der Transformation des deutschen Energieversorgungssystems. Abschlussbericht 0325324 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) unter Mitarbeit von K. Arnold, J. Friege, C. Krüger, A. Nebel, M. Ritthoff, S. Samadi, O. Soukup, J. Teubler, P. Viebahn, K. Wiesen. Wuppertal: Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie.
- Zagli, E.; Falconer, J. L. (1981): Carbon dioxide absorption and methanation on ruthenium. Journal of Catalysis 69 (1981) 1.
- Zimmer, R. (2014): Social acceptance of hydrogen mobility in Germany. Wasserstoff als Energieträger, ein Industriemodell für die Energiewende in Frankreich und Deutschland. HyTrust. Berlin.

Zuberbühler, U.; Baumgart, F.; Brinner, A.; Feigl, B.; Jachmann, H.; Kindl, V.; Stürmer, B.; Steiert, S.; Specht, M. (2016): PtG250-II Fahrplanbetrieb einer 250 kWel Power-to-Gas-Anlage in Szenarien mit steigenden EE-Anteilen und Entwicklung einer Smart-Gaseinspeisung. TIB Hannover FKZ 0325709.