

Karlsruhe, 28. November 2014
GT/FG/

**Schlussbericht zum Verbundvorhaben
„Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen
Quellen im Erdgasnetz
- H₂O-Elektrolyse und Synthese von Gaskomponenten - “
Im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und
Klimaschutz - Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“**

Förderkennzeichen: 033 RC 1010A-G

Projektlaufzeit: 01.01.2011 – 30.06.2014

Verfasser: Dennis Wilken, Claus Würfel, Uwe Küter, Dr. Tom Smolinka,
Manuel Götz, Dominik Schollenberger, Dr. Tanja Schaaf,
Jochen Grünig, Dr. Jan Wimberg, Dr. Thomas Schubert,
Maria Iglesias González, Prof. Georg Schaub, Dr. Thomas Aicher,
Christoph Brunner, Alexander Thomas, Kerstin Riester
Dr. Dominic Buchholz, Dr. Siegfried Bajohr, Dr. Frank Graf

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Management Summary	1
I. Kurzdarstellung	12
1 Aufgabenstellung	12
2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	13
3 Planung und Ablauf des Vorhabens.....	14
4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	14
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	18
II. Eingehende Darstellung	19
1 Erzielte Ergebnisse	19
1.1 AP 1: Elektrolyse	19
1.2 AP 2: Methanisierung	52
1.3 AP 3: Auswahl und Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Iolitec)	98
1.4 AP 4: Brennwertanpassung (KIT-EBI).....	112
1.5 AP 5: Systembetrachtung (DVGW-EBI, KIT-EBI, ISE).....	137
1.6 AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential (EnBW)	161
2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	185
2.1 AP 1a: Konstruktion eines PEM Elektrolyseurs (h-tec)	185
2.2 AP 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung (ISE)	185
2.3 AP 2a: Dreiphasen-Methanisierung (DVGW-EBI)	185
2.4 AP 2b: Gasphasen-Methanisierung (Outotec, DVGW-EBI)	186
2.5 AP 3: Auswahl und Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Iolitec)	186
2.6 AP 4: Brennwertanpassung (KIT-EBI).....	187
2.7 AP 5: Systembetrachtung (DVGW-EBI, KIT-EBI, ISE).....	187
2.8 AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential (EnBW)	188
3 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens von anderen Stellen.....	189
3.1 AP 1a: Konstruktion eines PEM Elektrolyseurs (h-tec)	189
3.2 AP 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung (ISE)	189
3.3 AP 2a: Flüssigphasen-Methanisierung (DVGW-EBI)	189

3.4	AP 2b: Gasphasen-Methanisierung (Outotec, DVGW-EBI)	189
3.5	AP 3: Auswahl und Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Iolitec)	190
3.6	AP 4: Brennwertanpassung (KIT-EBI).....	190
3.7	AP 5: Systembetrachtung (DVGW-EBI, KIT-EBI, ISE).....	190
3.8	AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential (EnBW)	190
4	Erfolge und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	191
4.1	AP 1a: Konstruktion eines PEM Elektrolyseurs (h-tec)	191
4.2	AP 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung (ISE)	191
4.3	AP 2a: Flüssigphasen-Methanisierung (DVGW-EBI)	192
4.4	AP 2b: Gasphasen-Methanisierung (Outotec, DVGW-EBI)	194
4.5	AP 3: Auswahl und Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Iolitec)	194
4.6	AP 4: Brennwertanpassung (KIT-EBI).....	195
4.7	AP 5: Systembetrachtung (DVGW-EBI, KIT-EBI, ISE).....	197
4.8	AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential (EnBW)	197
5	Literaturverzeichnis	197

Management Summary

Der Schwerpunkt des BMBF-Verbundvorhabens SEE „Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz - H₂O-Elektrolyse und Synthese von Gaskomponenten -“ lag auf der Verfahrensentwicklung und -optimierung eines Konzeptes zur chemischen Speicherung der durch Wind und Photovoltaik fluktuierend anfallenden elektrischen Energie in Form von einspeisefähigem SNG (Substitute Natural Gas), bei dem CO₂ als Kohlenstoffquelle dient (Abb. M. 1). Es wurde die gesamte Power-to-Gas (PtG)-Prozesskette, ausgehend von fluktuierend anfallendem Überschussstrom, über die Wasser-Druck-Elektrolyse, die CO₂-Methanisierung und die Brennwertanpassung mittels CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese betrachtet. Dazu wurde das Projekt in 6 übergeordnete und insgesamt 8 Arbeitspakete entsprechend Abb. M. 1 aufgeteilt. Das Konsortium umfasste 3 Partner aus der Forschung (DVGW-EBI, KIT-EBI, Fraunhofer ISE) sowie 4 Industriepartner (h-tec, lolitec, Outotec, EnBW).

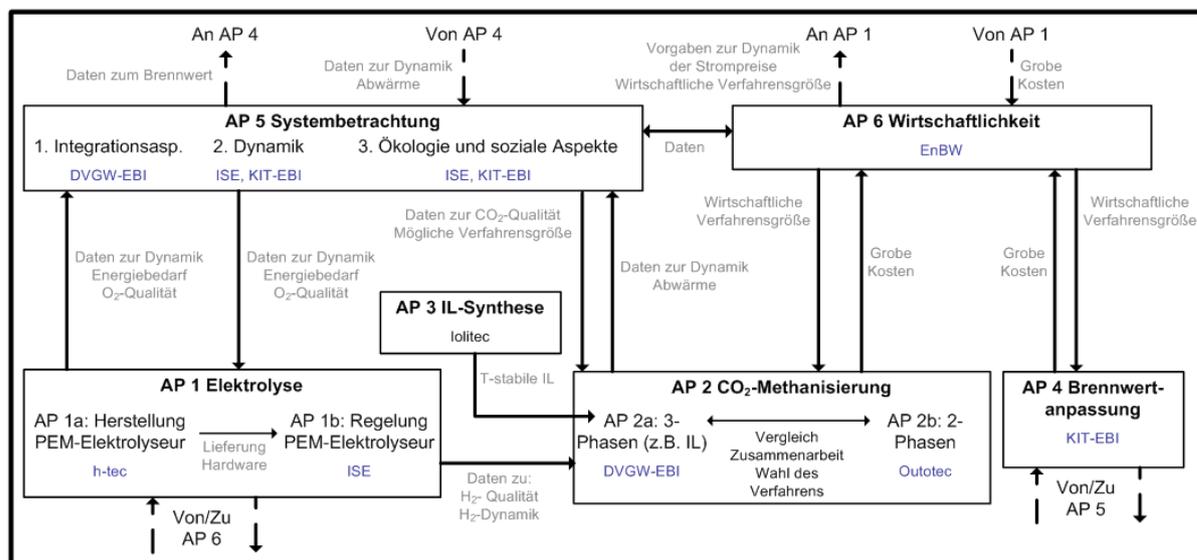


Abb. M. 1: Vernetzungsplan für die verschiedenen Arbeitspakete

Weiterentwicklung der druckbetriebenen PEM-Elektrolyse

Von der Firma H-TEC wurde ein bei 30 bar betriebener Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Elektrolyseur entwickelt und für die Anforderungen der Power-to-Gas-Prozesskette optimiert. Kern des Apparats ist eine Polymerelektrolytmembran (PEM), eine mit einem Katalysator beschichtete für das Gas undurchlässige Membran, die die Erzeugung von Wasserstoff mit hohem Wirkungsgrad ermöglicht. Das Kunststoffgerüst der Membran ist für H⁺ Ionen durchlässig, und ist als sog. Festelektrolyt für die Stromleitung zuständig. Im Rahmen des Projektes wurde bei der Stackoptimierung hauptsächlich die konstruktive Integration alternativer Materialien zur Optimierung von Wirkungsgrad, Lebensdauer, Druck und Kosten vorangetrieben. Aus Messdaten resultierende Strom-Spannungs-Kennlinien für einen optimierten Elektrolysestack sind in Abb. M. 2 dargestellt. Des Weiteren wurde eine Testumgebung aufgebaut. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag hierbei in der Quantifizierung der bei den verwendeten System-Komponenten hervorgerufenen Degradationen am Stack. Im Speziellen ging es darum, Verunreinigungen im Wasserkreislauf zu eliminieren, um die Lebensdauer

er des Stacks im System zu erhöhen. Hierzu wurde ein neuartiges Verfahren entwickelt und zum Patent angemeldet.

Der von H-TEC produzierte druckbetriebene PEM-Elektrolyseur *EL30* wurde am Fraunhofer ISE in Freiburg ausführlich getestet. Dazu wurden vier erzeugungsgetriebene und eine marktgeführte Messung mit dem EL30 durchgeführt. Bei zwei Messungen wurde der EL30 mit einem Erzeugungsprofil eines realen 36 MW Wind-Kraftanlagen-Parks beaufschlagt, bei den zwei anderen erzeugungsgeführten Messungen wurden Messdaten einer PV-Anlage verwendet. Alle Messkampagnen zeigten, dass der PEM-Elektrolyseur dem fluktuierenden Leistungsangebot praktisch verzögerungsfrei folgen kann. Auf Systemebene liegt das Antwortverhalten im Minutenbereich, auf Zellebene sogar im Sub-Sekundenbereich. Die Herstellung der Betriebsbereitschaft nach Abfahren liegt bei 30 min, wenn der letzte Betrieb länger als 24 h zurückliegt, ansonsten bei ca. 8 min.

Neben der Vermessung des EL30 wurde eine Messkampagne mit einem baugleichen Shortstack durchgeführt. Diese Messung diente zur Untersuchung des Degradationsverhaltens, welches für einen Zeitraum von insgesamt 3.120 h gemessen wurde. Die gemessenen Degradationsraten sind für die anvisierte Lebensdauer von ca. 40.000 bis 60.000 h noch zu hoch. Trotzdem war zum Ende des Projektes das Abschaltkriterium noch nicht erreicht. Neben dem Anstieg der Zellspannungen ist die Gasreinheit ein wichtiger Indikator für den Zustand des Zellstapels, insbesondere für den Zustand der Membran. Bis zum Projektende konnte bei den Langzeitmessungen am Shortstack keine eindeutigen Tendenzen erkannt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Membran nach den genannten 3.120 h Betrieb noch nicht das Ende ihrer Lebensdauer erreicht hat, da sich ansonsten eine deutliche Verschlechterung der Gasqualität hätte einstellen müsste. Abschließend kann gefolgert werden, dass die Degradationsraten im Projektverlauf merklich gesenkt werden konnten. Zukünftige Entwicklungen sollten sich unter anderem mit dem Bau größerer Elektrolyseeinheiten beschäftigen.

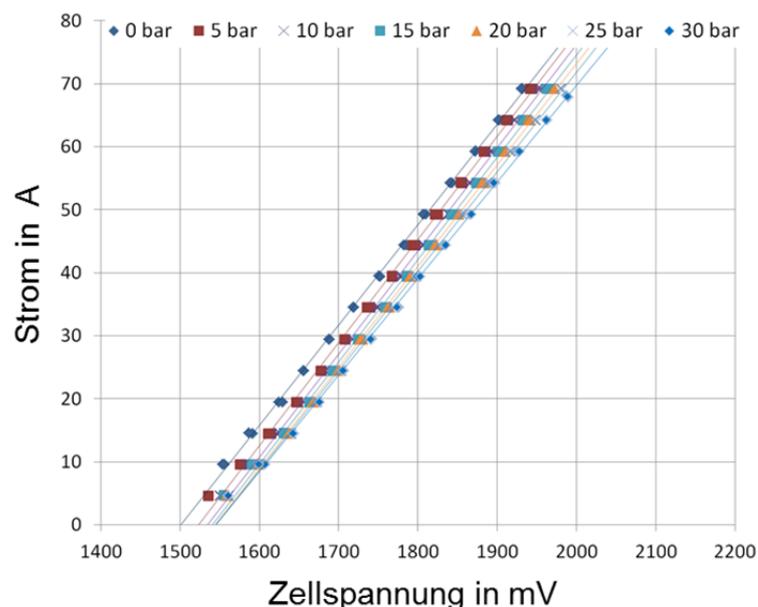


Abb. M. 2: Strom-Spannungs-Kennlinien eines optimierten Elektrolyseestacks

Entwicklung und Vergleich von CO₂-Methanisierungsverfahren

Im Rahmen des Projektes wurden erfolgreich drei Methanisierungsverfahren weiterentwickelt und verglichen, die Dreiphasen-, die adiabate Festbett- und die Waben-Methanisierung. Alle drei Verfahren sind prinzipiell für die Erzeugung von SNG aus H₂/CO₂-Mischungen geeignet. Es können bei Druckbetrieb von 20 bar jeweils hohe CO₂-Umsätze von deutlich über 95 % erreicht werden, wobei die CO₂-Methanisierung unabhängig vom Verfahren und von den Bedingungen mit einer Selektivität von fast 100 % verläuft. Das am besten geeignete Methanisierungsverfahren hängt von den anlagenspezifischen Parametern, vor allem der Anlagengröße und der Dynamik des Eduktgasvolumenstroms, ab. Ein Vergleich ist in Tab. M. 1 gegeben.

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass bei allen drei Verfahren bei dynamischer Fahrweise für Betriebszeiten von teilweise mehreren 1000 h keine merkliche Katalysatordeaktivierung bei der CO₂-Methanisierung beobachtet werden konnte. Die Lastwechselrate hängt bei allen drei Verfahren lediglich von der Anlagenperipherie (Wärmeübertrager, Pumpen/Verdichter...) ab.

Tab. M. 1: Vergleich Einordnung der Methanisierungsverfahren

	Dreiphasen-Methanisierung	Adiabate Festbett-Methanisierung	Waben-Methanisierung
Temperaturbereich	300 – 350 °C	250 – 500 °C	250 – 400 °C
GHSV in h⁻¹	500 – 1000	2000 - 5000	k. A.
Stufenzahl (Anlage ohne Rückverdichtung)	1 - 2	6	1 - 2
Dynamik	++	0	+
Einsatzbereich	kleine Anlagen	mittlere Anlagen	große Anlagen

Dreiphasen-Methanisierung und Auswahl und Synthese von dafür einsetzbaren ionischen Flüssigkeiten

Bei der von DVGW-EBI entwickelten Dreiphasen-Methanisierung in Blasensäulen-Reaktoren wird der Reaktionsraum mit einer inerten Wärmeträgerflüssigkeit gefüllt und der pulverförmige Katalysator darin suspendiert. Die Flüssigkeit ermöglicht eine effektive Abfuhr der Reaktionswärme und eine einfache Temperaturregelung. Im Rahmen des Projektes konnte das Verfahren erfolgreich entwickelt werden.

Die Versuche haben gezeigt, dass die thermische Stabilität der Flüssigkeit unter Methanisierungsbedingungen die größte Herausforderung ist. Daher wurden von DVGW-EBI und Iolitec ionische Flüssigkeiten (ILs) als mögliche Wärmeträgermedien für die Dreiphasen-Methanisierung untersucht. ILs sind salzartige Verbindungen, die ausschließlich aus Ionen bestehen und einen ungewöhnlich niedrigen Schmelzpunkt aufweisen. Sie sind schwer entzündbar, verfügen über einen vernachlässigbaren Dampfdruck und häufig über eine hohe thermische Stabilität. Durch die gezielte Auswahl von geeigneten Strukturmotiven für Kationen und Anionen ist es Iolitec gelungen, auch bei 300 °C langzeitstabile ILs zu synthetisieren. Neben den ILs [N₁₁₁₄][BTA] und [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] haben sich vor allem dikationischen ILs als vielversprechende Kandidaten herausgestellt, da sie im Vergleich zu Ihren monokationischen Analoga häufig eine noch höhere Stabilität aufweisen. Hinsichtlich der Eignung von ionischen Flüssigkeiten für die katalytische Methanisierungsreaktion sind allerdings gewisse Einschränkungen zu verzeichnen. Selbst ILs mit dem mutmaßlich thermisch äußerst stabilen BTA-Anion zeigen bereits bei Temperaturen von 250 °C, spätestens jedoch oberhalb von 300 °C deutliche Anzeichen einer Zersetzung in der Umgebung des reduzierenden Nickelka-

talysators und/oder Wasserstoffs. Um eine endgültige Aussage zur Stabilität der verwendeten BTA-Anionen machen zu können, sind in diesem Zusammenhang weitere Entwicklungen notwendig.

Neben ionische Flüssigkeiten sind Wärmeträgerölen wie Dibenzyltoluol mögliche Substanzen. Bei Einsatz dieser hochstabilen Wärmeträgeröle konnte gezeigt werden, dass hohe CO- und CO₂-Umsätze bei akzeptabler Reaktorvolumenausnutzung und sehr hoher Katalysatorausnutzung möglich sind. Dabei zeichnet sich das Verfahren auch dadurch aus, dass es besonders gut für den dynamischen Betrieb geeignet ist (Beispiel siehe Abb. M. 3). Das Verfahren kann in einem Lastbereich von 20 % - 100 % betrieben werden, wobei zukünftig auch Mindestlasten < 10 % denkbar sind. Neben den erfolgreichen Methanisierungsversuchen konnten neue Erkenntnisse zu Gaslöslichkeiten und zur Hydrodynamik in Blasensäulen-Reaktoren bei hohen Temperaturen gewonnen werden. Dabei wurde beispielsweise erstmals die Hydrodynamik von ILs bei > 100 °C untersucht.

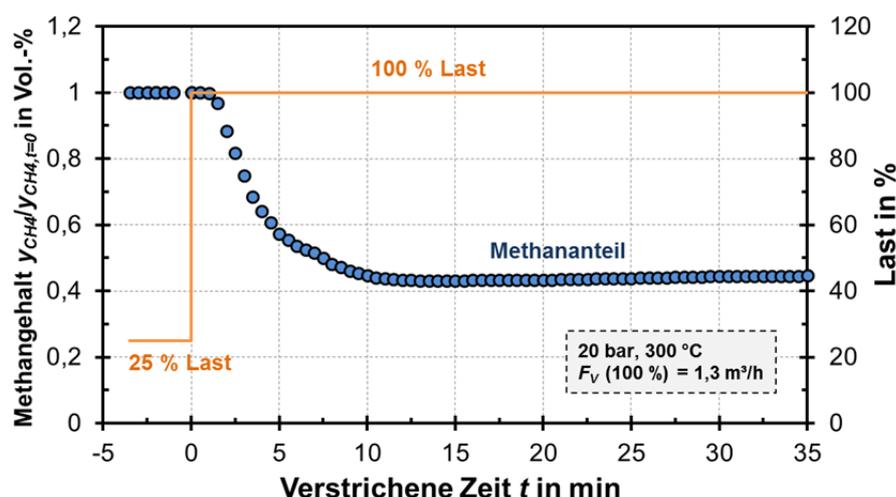


Abb. M. 3: Dauer für Lastwechsel von 25 % auf 100 % Leistung

Adiabate Festbett-Methanisierung im Hordenreaktor

Bei der adiabaten Festbett-Methanisierung werden mehrere Reaktoren hintereinander geschaltet. Ein im Rahmen des Projektes von Outotec GmbH entwickeltes Verschaltungskonzept ist in Abb. M. 4 abgebildet. Dabei wird die Methanisierungsreaktion in einem Hordenreaktor durchgeführt. Um die Exothermie der Reaktion zu reduzieren, wird CO₂ stufenweise in die ersten 4 Stufen des Reaktors zudosiert. Die jeweils hinzudosierbare Menge ist für die eingesetzten Katalysatoren über die maximale Reaktionstemperatur von ca. 500 °C begrenzt. Die Abtrennung von Wasser zwischen der Stufe 1 und 2 im Reaktor R1 ist notwendig, um die geforderte Produktgasspezifikation zu erreichen. Im Vergleich zu den anderen adiabaten Festbett-Konzepten entfällt in diesem Fall eine Gasrückführung über einen Kompressor. Die Kosten für den Kompressor stellen eine der höchsten Kostenpositionen der Methanisierungsanlage dar.

Für dieses und weitere Konzepte wurde die Prozess- und Anlagenentwicklung inklusive einer Kostenschätzung durchgeführt (Tab. M. 2). Über eine Wärmeintegration kann der Eigenenergiebedarf des Prozesses vollständig aus der anfallenden Abwärme gedeckt werden, der Überschuss an Abwärme kann teilweise auch für weitere Prozesse genutzt werden, sodass bei Wärmeintegration hohe energetische Gesamtwirkungsgrade ((chemische Energie + nutz-

barer Anteil der Abwärme) / eingesetzte elektrische Energie) für die Power-to-Gas Anlage möglich sind (Tab. M. 2). Der tatsächliche Wirkungsgrad hängt maßgeblich vom anlagen-spezifischen Standort und den damit vorhandenen Möglichkeiten zur Wärmeauskopplung ab.

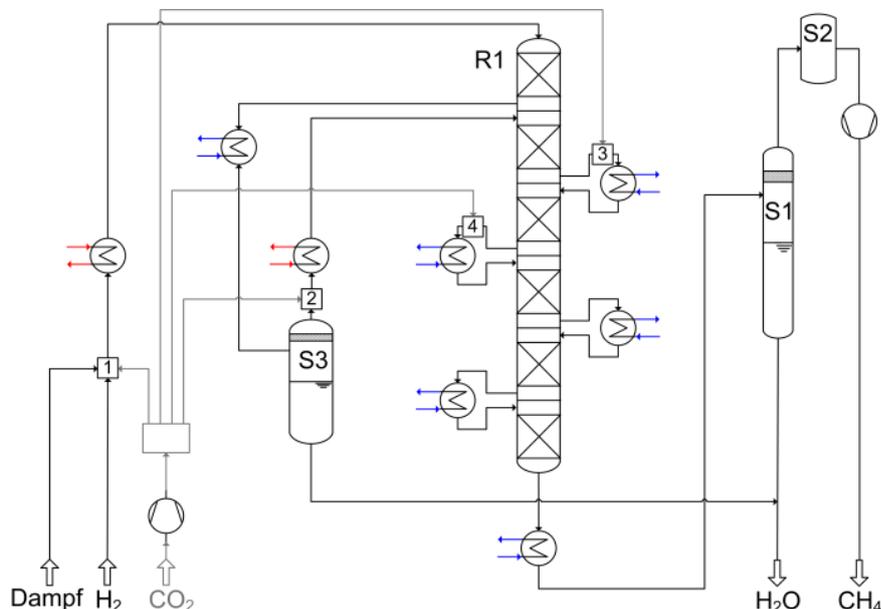


Abb. M. 4: Konzept von Outotec zur CO₂-Methanisierung in adiabaten Festbettreaktoren

Tab. M. 2: Investition für die Methanisierungsanlage und Wirkungsgrad der Power-to-Gas Prozesskette für verschiedene Fälle

Fall	Anlagengröße			
	1.000 m ³ /h - Biogas		10.000 m ³ /h CO ₂ aus Industrieprozess	
	Wirkungsgrad	Investition in €	Wirkungsgrad	Investition in €
H ₂ + SNG	0,58	1.503.663	0,58	12.100.000
H ₂ + SNG + Wärmeintegration	0,68	1.540.510	0,62	12.400.000
H ₂ + SNG + Wärmeintegration + Stromintegration	0,76	1.940.510	0,64	13.600.000
H ₂ + SNG + Wärmeintegration + Stromintegration + Wärmeauskopplung	0,86	2.000.000	0,90	13.800.000

In einer im Rahmen des Projektes errichteten Technikumsanlage wurden des Weiteren experimentelle Untersuchungen zu verschiedenen Methanisierungskatalysatoren unter unterschiedlichen Parametern wie GHSV und Temperatur untersucht. Es zeigte sich, dass die Katalysatoren zur CO-Methanisierung auch für die CO₂-Methanisierung geeignet sind. CO₂-Umsätze bis 70 % wurden in einer Stufe erreicht. Die höchsten Umsätze sind aus Gleichgewichtsgründen bei niedrigen Austrittstemperaturen erreichbar. Durch die oben beschriebene Hintereinanderschaltung der Horden kann schließlich Vollumsatz erzielt werden. Die beiden getesteten kommerziellen Katalysatoren zeigen vergleichbare Umsätze an CO₂.

Waben-Methanisierung

Die Methanisierung kann auch in strukturierten Katalysatorsystemen durchgeführt werden. Metallische Wabenkörper ermöglichen aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit eine effiziente Abfuhr der Reaktionswärme. Daneben sprechen auch geringe Druckverluste und die leichte Handhab- und Skalierfähigkeit für die Verwendung von metallischen Wabenkörpern als Träger für Methanisierungskatalysatoren.

Von DVGW-EBI wurden die Einflüsse der Edukte und Produkte auf die Kinetik der Reaktion untersucht. Die Wabenreaktoren bieten sich dafür an, da die Versuche nahezu isotherm und ohne Stofftransporteinflüsse durchgeführt werden können. Es zeigte sich, dass Methan und Wasser im relevanten Konzentrationsbereich keine Hemmungen der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur erreichbaren Gasqualität gemacht. Es wurde deutlich, dass der im Rahmen dieses Projektes festgelegte Druck von 20 bar notwendig ist, um hohe Methangehalte zu erreichen. Mit diesem Druck kann bis zu einer Austrittstemperatur von 270 °C ein Gas mit einem Methangehalt > Vol.-95 % erreicht werden.

Brennwertanpassung mittel Fischer-Tropsch Synthese (FTS)

In der Regel muss der Brennwert des in der Methanisierung erzeugten SNG durch Zugabe von C₂-C₄-Kohlenwasserstoffen erhöht werden, damit das SNG als Austauschgas in H-Gas-Netze eingespeist werden kann. Im Rahmen des Projektes konnte dabei vom Engler-Bunte-Institut am KIT nachgewiesen werden, dass eine technische Synthese von C₂ bis C₄ aus CO₂/H₂ mit der Fischer-Tropsch Synthese möglich ist. Damit kann die klassische Brennwertanpassung durch Zugabe von fossilem Flüssiggas durch regenerativ erzeugte Komponenten substituiert werden. Allerdings hat sich gezeigt, dass die möglichst selektive Erzeugung von C₂ bis C₄ Kohlenwasserstoffen komplex ist, wobei die Aspekte *Katalysator-Stabilität*, *p_{H2O}/p_{H2}-Verhältnis*, *Temperatur* und *p_{H2}/p_{CO2}-Verhältnis* besonders wichtig für die Prozessoptimierung sind. Da zum einen überstöchiometrische H₂/CO₂-Verhältnisse sinnvoll sind und des Weiteren hohe CO₂-Umsätze in der FTS nur schwer zu erreichen sind, hat sich eine Kombination der FTS mit der Methanisierung am gleichen Standort als sinnvollste Variante herausgestellt (Abb. M. 5). Es ist möglich, durch die Kombination von Fischer-Tropsch- und Methan-Synthese Mischungen herzustellen, die die Gasbeschaffenheitsanforderungen an H-Gase erfüllen.

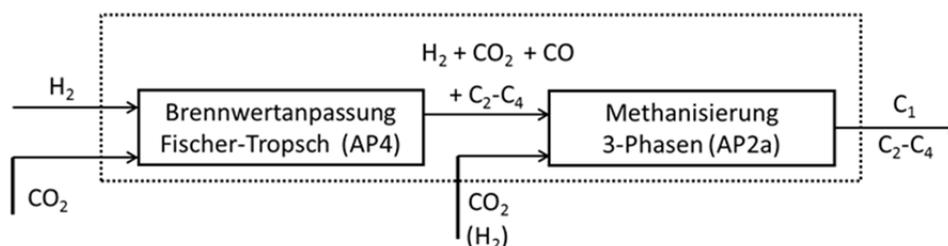


Abb. M. 5: Mögliche Verschaltung der Brennwertanpassung mit der Methanisierung zur Optimierung des Gesamtprozesses

Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass die Synthese zur Brennwertanpassung in einem polytropen Festbett-Reaktor innerhalb eines Lastbereiches von ca. < 50 - 100 % dynamisch betrieben werden kann. Die reaktionstechnischen Vorgänge am Katalysator

reagieren bei Lastwechsel sehr schnell (< 0,33 min), sodass die Dynamik dieses Prozesses lediglich durch die Anlagenregelung begrenzt ist.

Technische Systembetrachtung der Prozesskette Power-to-Gas

Im Rahmen des Projektes konnte gezeigt werden, dass Power-to-Gas Systeme zur Erzeugung von SNG aus CO₂ unter Einsatz von fluktuierendem Strom aus regenerativen Quellen geeignet sind. Als CO₂-Quellen stehen verschiedene Prozesse in unterschiedlichen Größen zur Verfügung (Tab. M. 3). Was die Integration von PtG-Systemen angeht, gibt es die größten Synergien mit Biogasanlagen, weil sich zum einen das Nebenprodukt Sauerstoff gut zur Entschwefelung des Biogases einsetzen lässt und zum anderen die Abwärme aus der Methanisierung zur Regeneration der chemischen CO₂-Wäsche und zum Beheizen des Biogasfermenters genutzt werden kann. Weitere geeignete CO₂-Quellen sind beispielsweise Chemieparcs und zukünftig (Biomasse-)Vergasungsanlagen.

Tab. M. 3: Kohlenstoffquellen und rechnerische Methanausbeuten für die PtG-Prozesskette

	Anlagengröße	klein (Biogasanlage)	mittel (Vergasung)	groß z. B. Industrie
Edukt-gase	CO ₂ (m ³ /h)	500	2.100	10.000
	CO (m ³ /h)	-	1.400	-
	CH ₄ (m ³ /h)	500	unterschiedlich	-
Produkt-gase	CH ₄ (m ³ /h)	1.000	3.500*	10.000
	CH ₄ (MW _{chem})	11	38,5	110

* ohne CH₄ im Synthesegas, da CH₄-Gehalt stark vom Vergasungsverfahren abhängig ist

Im Hinblick auf den Wirkungsgrad der gesamten Umwandlungskette nach Abb. M. 6 schlägt der hohe Energiebedarf zur Komprimierung des Wasserstoffs für die Pufferspeicherung stark negativ zu Buche und reduziert den Wirkungsgrad der gesamten Umwandlungskette um 5 bis 7 Prozentpunkte. Ein entscheidender Punkt zur Minimierung dieser Verluste ist es, die Methanisierung möglichst dynamisch betreiben zu können. Bezüglich Wirkungsgraderhöhung ist des Weiteren die Nutzung der Abwärme der Methanisierung von großer Bedeutung.

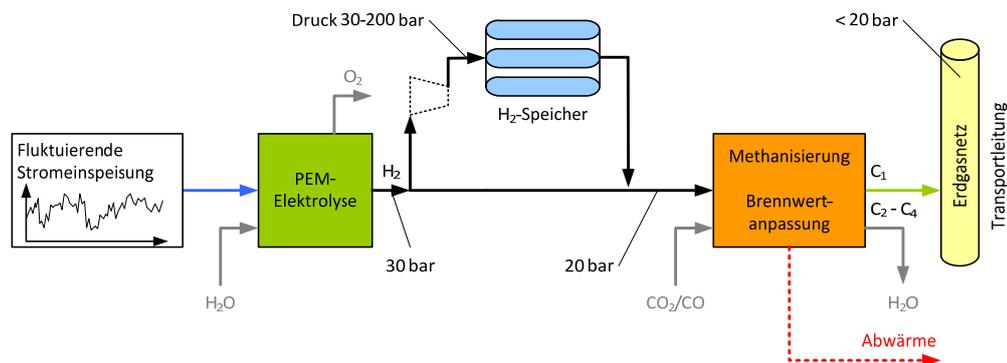


Abb. M. 6: Mögliche Verschaltung der Brennwertanpassung mit der Methanisierung zur Optimierung des Gesamtprozesses

Schließlich ist zu untersuchen, wie die SNG-Einspeisung durch Limitierungen durch das Gasnetz beeinflusst wird.

Allgemein: Wie bei der Einspeisung von aufbereitetem Biogas sind auch bei der PtG-Technologie die technischen Anforderungen an die Gaseinspeisung zu erfüllen, um synthetisch erzeugtes Gas (SNG) ins vorhandene Erdgasnetz einspeisen zu können. Hinsichtlich der Gasbeschaffenheit (Brennwert, Begleitstoffe, Wassergehalt) sind die Parameter nach DVGW-Vorgaben einzuhalten. In der Praxis ist in H-Gas-Gebieten üblicherweise eine Brennwerthöhung durch Flüssiggaszugabe erforderlich. Auf diese kann durch die in diesem Projekt untersuchte katalytische Brennwertanpassung verzichtet werden. Weiterhin ist für die Netzeinspeisung der Betriebsdruck von 20 bar in der PtG-Anlage von Vorteil, da hierdurch für die meisten Netzeinspeisungen keine zusätzliche Verdichtung erforderlich ist. Die technischen Randbedingungen von PtG-Anlagen bieten also gute Voraussetzungen, um einen einfachen Anschluss ans vorhandene Gasnetz realisieren zu können.

Gasnetz-Restriktionen: Die möglichen Einspeiseleistungen orientieren sich an den vorhandenen Durchflüssen im Leitungssystem. Bei der sog. Gasbezugsvermeidung geht es darum, dass die momentane Einspeiseleistung maximal so groß ist, wie der Durchfluss in der einspeisenden Leitung selbst. Beispielhaft wurde u. a. eine Transportleitung der Netze BW GmbH untersucht. Wird eine Verfügbarkeit des Gasnetzes zur Einspeisung von z. B. 98 % der Tage des Jahres zu Grunde gelegt, können 10.000 m³/h eingespeist werden. Dies entspricht einer SNG-Einspeiseleistung von immerhin 110 MW.

Mögliche Anlagenstandorte: Es wurden fünf konkrete Standorte von Biogaseinspeiseanlagen im Netzgebiet der Netze BW GmbH analysiert. Durch die Zuschaltung einer PtG-Anlage kann das Produktgas aus der bestehenden Biogasanlage verdoppelt werden. Die erreichbare CH₄-Produktion (Biogas + SNG aus PtG) variiert dabei von 520 - 1400 m³/h CH₄. Die vorhandenen Einspeiseanlagen können wegen der höheren Einspeiseleistung nicht weiterverwendet werden. Die vom Einspeiser zu tragenden Kosten für die zu errichtende Einspeiseanlagen sind nach der Gasnetzzugangsverordnung auf 250.000 € begrenzt. Für den Anschluss ans Stromnetz würden 190.000 – 2.530.000 € fällig. Standorte in den anderen Größenklassen entsprechend Tab. M. 3 konnten im Netzgebiet der Netze BW GmbH nicht identifiziert werden.

Energiewirtschaftliche Betrachtungen

Investitionen

Schließlich wurden die wirtschaftlichen Aspekte der PtG-Prozesskette untersucht. Dabei sollen zunächst die Investitionen für die verschiedenen Anlagenkomponenten verglichen werden. Um eine Entscheidung für die optimale Größe des Speichers und der Methanisierung treffen zu können, wurde eine grobe Abschätzung der Investitionen für eine Elektrolyseleistung von 36 MW für drei Fälle entsprechend Abb. M. 7 durchgeführt. Bei optimistisch geschätzten Kosten für Elektrolyseanlagen von 800 €/kW (el.) ergeben sich Kosten für den Elektrolyseur von 28,8 Mio. €. Wie Abb. M. 7 zeigt, dominieren diese Kosten den Investitionsaufwand der gesamten Power-to-Gas Anlage. Ein weiterer relevanter Aspekt ist der Investitionsaufwand für den H₂-Speicher. Die Kosten für die Methanisierung sind hingegen fast vernachlässigbar. Von großer Bedeutung ist allerdings die Dynamik der Methanisierung. Wird diese stationär betrieben (ganz links in Abb. M. 7), ergeben sich die höchsten Gesamtkosten. Je dynamischer die Methanisierung betrieben werden kann, desto höher werden zwar die Investitionen für die Methanisierung, desto geringer werden jedoch die Gesamtkosten aufgrund der geringeren H₂-Speicherkosten.

Daher wird empfohlen, dass zukünftige Entwicklungen zum einen die Preise für Elektrolyseure deutlich reduzieren und zum andern die Dynamik der Methanisierungs-Anlagen so stark verbessern, dass der Druckwasserstoffspeicher kleingehalten oder eventuell sogar vermieden werden kann und infolgedessen – in letzterem Fall - kein Kompressor erforderlich ist.

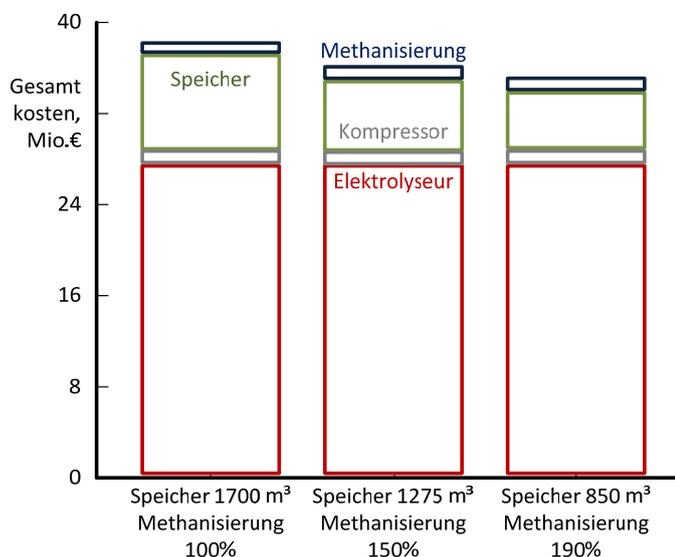


Abb. M. 7: Abschätzung der Gesamtinvestition des Speichersystems bestehend aus Elektrolyseur, Kompressor, H₂-Speicher und Methanisierungsanlage; links: Methanisierung stationär, Mitte und rechts: Methanisierung bis 40 % Last modulierbar

Erzeugungskosten

Die Analysen der einzelnen Teilprojekte haben gezeigt, dass es eine Vielzahl von Faktoren gibt, welche die Wirtschaftlichkeit von PtG-Anlagen beeinflussen. Dazu zählen neben den Prozess- und Standortparametern auch das gewählte Einsatzkonzept und die Kostendegression der verschiedenen Teilkomponenten. Da sich die PtG-Technologie noch in der Pilot- und Demonstrationsphase befindet, ist eine belastbare Kostenschätzung aller Komponenten und Teilprozesse derzeit nur begrenzt möglich. Um trotzdem eine möglichst realistische und zugleich anschauliche Darstellung der SNG-Gestehungskosten zu erhalten, wurden im Verlauf des Projektes bewusst nur wenige, nachvollziehbare Parameter variiert. Konkrete standort- und prozessspezifische Aspekte, die Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit haben, wie eine eventuelle Überlastfähigkeit der Elektrolyse, Kosten für den Strom- und Gasnetzanschluss oder mögliche Wärmeerlöse, blieben daher in der Gesamtbetrachtung zunächst unberücksichtigt. Andere Kosten, z.B. aufgrund der Mindestlast der Methanisierung bzw. für einen gegebenenfalls notwendigen Wasserstoffzwischenpeicher oder eine Brennwertanpassung des SNGs an Erdgasqualität, sind implizit in den Kosten für die Teilprozesse Elektrolyse oder Methanisierung enthalten.

Abb. M. 8 zeigt die Bandbreite der SNG-Gestehungskosten für eine technisch-optimistische und eine technisch-konservative Schätzung der EnBW. Dabei wurden beispielhaft zwei Fälle unterschieden: Strombezug zu 0 €/MWh (el.) (SNG exkl. Strombezug, blaue Fläche) und Strombezug zu 70 €/MWh (el.) (SNG inkl. Strombezug, graue Fläche). Zur besseren Interpretation der Ergebnisse sind ebenfalls die Wertigkeit für aufbereitetes Biogas in Erdgasqualität und der Grenzübergangspreis von Erdgas angegeben. Es wird deutlich, dass ein wirt-

schaftlicher Betrieb von PtG-Anlagen ohne eine entsprechende Förderung aus heutiger Sicht nur unter optimistischen Annahmen darstellbar ist. Maßgebliche Parameter für die Wirtschaftlichkeit von PtG sind demnach vor allem die Art des Strombezugs sowie der Auslastungsgrad der Anlage, d.h. die erzielbaren, jährlichen Volllaststunden.

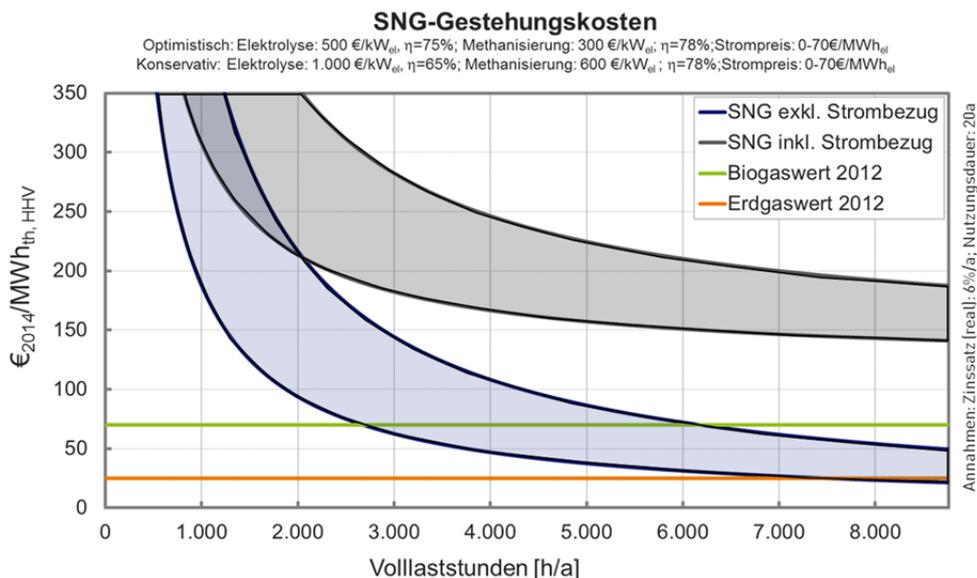


Abb. M. 8: Bandbreite der SNG-Gestehungskosten in Abhängigkeit der Annahmen bzgl. Investition und Strombezug

Da die Wahl des Strombezugs erheblichen Einfluss auf die Betriebsweise der Elektrolyse und damit auf die Dynamik des Gesamtsystems hat, wurden zu Beginn des Vorhabens die beiden folgenden Szenarien definiert:

- erzeugungsgeführtes, dezentrales Szenario
- marktgeführtes, zentrales Szenario

Im erzeugungsgeführten Szenario wird der Strom aus einer fluktuierenden erneuerbaren Anlage direkt genutzt. Der Elektrolyseur ist daher auf kurzfristige Lastwechsel zwischen 0 % und 100 % der elektrischen Anschlussleistung ausulegen (Abb. M. 9 oben). Im Gegensatz dazu wird im marktgeführten Szenario der Bezug standardisierter Börsenprodukte unterstellt, sodass sich für den Elektrolyseur stündliche Einsatzprofile mit konstanter elektrischer Aufnahmeleistung ergeben (Abb. M. 9 unten). Als Verbindungselement zwischen den Sektoren Strom und Gas kann der Einsatz von PtG sowohl im dezentralen als auch im zentralen Konzept jeweils von der Stromseite oder von der Gasseite aus betrachtet werden. Während beim stromseitigen Ansatz der Ausgleich von schwankender Nachfrage und fluktuierender, erneuerbarer Erzeugung im Vordergrund steht, basiert der gasseitige Ansatz auf dem Zubau zusätzlicher Erneuerbarer Energien (EE), um den Strom dieser Anlagen zur Erzeugung regenerativer Brennstoffe zu nutzen. Die Abgrenzung der beschriebenen Einsatzweisen ist in Abb. M. 9 schematisch dargestellt. Die Analyse der unterschiedlichen Einsatzkonzepte hat gezeigt, dass bei einem zentralen, marktgeführten Einsatz von PtG-Anlagen voraussichtlich höhere Volllaststunden und damit ein wirtschaftlicherer Betrieb zu erwarten ist als bei dezentralen Konzepten. Dieses Ergebnis ist im Wesentlichen auf die großräumige Vergleichsmäßigung fluktuierender EE bei zentralen Einsatzkonzepten zurückzuführen.

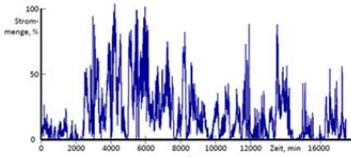
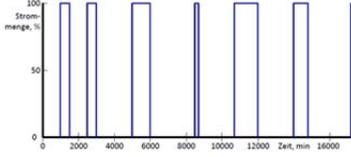
	Strom-Ansatz	Gas-Ansatz
Dezentral	<ul style="list-style-type: none"> - Ausgleich schwankender Nachfrage u. fluktuierender EE-Erzeugung 	<ul style="list-style-type: none"> - Reduzierung von Treibhausgasemissionen durch zusätzliche EE
	<ul style="list-style-type: none"> - Einsatzprofil entsprechend der jeweiligen Erneuerbaren-Dargebots-Charakteristik - Reduzierung des lokalen Netzausbaus - Lokale EE-Erzeugung >> lokale Nachfrage - Vrsl. Einsatz: < 500 VLH/a 	<ul style="list-style-type: none"> - Abwägung zw. Kosten u. Auslastung zusätzliche EE- u. PtG-Anlagen - Vrsl. Einsatz: ~ 500 - 4.500 VLH/a
Zentral	<ul style="list-style-type: none"> - Großräumige Vergleichsmäßigung fluktuierender, erneuerbarer Erzeugung - Vermeidung von EE- Abregelung innerhalb eines Marktgebietes - Vrsl. Einsatz: ~ 0 - 2.200 VLH/a 	<ul style="list-style-type: none"> - KEINE Erhöhung des Flexibilitätsbedarfs ggü. Strom-Ansatz zentral - Vrsl. Einsatz: ~ 2.500 - 5.000 VLH/a
		

Abb. M. 9: Vergleich unterschiedlicher Einsatzkonzepte für PtG-Anlagen

I. Kurzdarstellung

1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Verbundprojekts war die Entwicklung eines kurzfristig umsetzbaren Konzepts zur chemischen Speicherung der durch Wind und Photovoltaik volatil anfallenden elektrischen Energie durch Fixierung von CO₂. Als geeigneter chemischer Energieträger mit hoher Energiedichte bietet sich dabei Methan in Form von SNG (Substitute Natural Gas) an, welches in das in Deutschland sehr gut ausgebaute Erdgasnetz eingespeist und verteilt werden kann. Die Projektidee ist vereinfacht in Abb. I. 1 dargestellt. In diesem Forschungsvorhaben wurde zunächst im Elektrolyseur durch Druckelektrolyse Wasserstoff entsprechend Gl. I. 1 gewonnen. Ein PEM-Elektrolyseur wurde dabei bei bis zu 30 bar betrieben. Höhere Drücke sind in einem späteren Entwicklungsschritt möglich. Der erzeugte Wasserstoff kann anschließend in einer katalytischen Methanisierungsstufe mit CO₂ zu CH₄ entsprechend Gl. I. 2 umgesetzt werden:

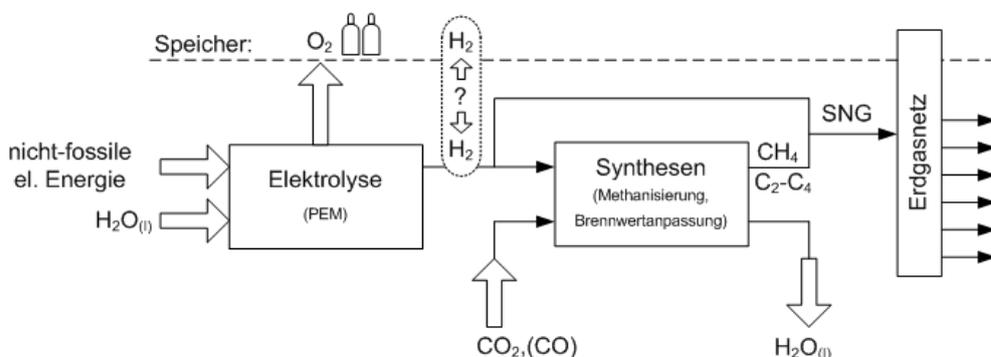
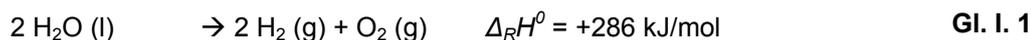


Abb. I. 1: Grundidee des Vorhabens zur Speicherung elektrischer Energie im Erdgasnetz

Die CO₂-Methanisierung muss für eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von ca. 250 °C betrieben werden. Für die Reaktion des CO₂ mit H₂ zu Methan wurde ein neues am DVGW-EBI entwickeltes Reaktorkonzept erprobt. Durch den Einsatz von funktionalen Flüssigkeiten, z. B. Ionischen Fluiden (Ionic Liquids, IL), soll der Wärmehaushalt der Reaktion optimal gesteuert werden. Die Flüssigkeit soll dabei als internes Wärmeträgermedium direkt im Reaktionsraum fungieren und die Wärmeabfuhr aus dem Reaktor erleichtern. Daher bestand ein Teil des Verbundprojektes in der Entwicklung solcher funktionaler Flüssigkeiten. Diese Entwicklung erfolgte gezielt durch einen IL-Zulieferer und konnte damit eine schnelle kommerzielle Verfügbarkeit gewährleisten. Von einem Anlagenbauer wurde eine Konzeptstudie zur Entwicklung eines Anlagenkonzepts für die Methanisierung im zweiphasigen Reaktor durchgeführt, durch Laborversuche verifiziert

und mit dem oben vorgestellten Konzept verglichen. Abschließend wurde ein optimales Reaktorkonzept für den Gesamtprozess evaluiert.

Bei der Einspeisung von Gasen ins Erdgasnetz muss neben anderen auch das DVGW-Arbeitsblatt G 685 („Gasabrechnung“) beachtet werden. Dieses besagt, dass das eingespeiste Gas in engen Grenzen den gleichen Brennwert und ähnliche brenntechnische Eigenschaften aufweisen muss wie das im Netz verteilte Gas. Die derzeit verwendeten Flüssiggase zur Brennwertanpassung stammen aus Erdöl-Raffinerien und sind damit fossiler Herkunft. Um eine vollständige Unabhängigkeit des Konzepts von fossilen Rohstoffen zu erreichen, wurden alternative Methoden zur Brennwertanpassung untersucht. Die Synthese solcher Stoffe erfolgte ebenfalls aus CO₂ und H₂, dies offeriert eine alternative Möglichkeit der Nutzung des regenerativen Stroms. Zudem können weitere nachhaltig erzeugte Stoffe für die chemische Industrie bereitgestellt werden.

Begleitet wurden die technischen Entwicklungen durch eine Systemanalyse und eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Zur Abschätzung des Potentials wurden Strommengen und Kosten aus historischen Daten ermittelt und bis zum Jahr 2030 prognostiziert. Zusammen mit den technischen und wirtschaftlichen Eckdaten des entwickelten Konzepts konnten die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten anhand von Szenarien bestimmt werden. Zudem wurde für eine Pilotanlage eine erste Standortanalyse für das Gasnetz der EnBW GAS GmbH durchgeführt.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Ausbau der erneuerbaren Energien ist ein Grundstein zum Erreichen der ehrgeizigen Klimaziele der Bundesrepublik Deutschland, bei denen u. a. die CO₂-Emissionen bis 2020 um 40 % gegenüber 1990 gesenkt werden sollen. In Deutschland besitzen Wind- und Sonnenenergie die größten Potenziale. 2008 wurden bereits 7 % (40,6 TWh) des Stroms durch Windkraft erzeugt. Die Erzeugung elektrischer Energie durch Wind und Sonne unterliegt jedoch starken zeitlichen Schwankungen. Da in das Stromnetz zu jeder Zeit gleich viel Energie entnommen wie eingespeist werden muss, um die Netzfrequenz von 50 Hz zu halten, müssen ausreichend regelbare Erzeugungskapazitäten zur Verfügung stehen, oder große Mengen an elektrischer Energie flexibel ein- und gespeichert werden. Um nicht in die Bedrängnis zu kommen, erneuerbare Energien herunterregeln zu müssen, bedarf es folglich innovativer Konzepte zur Speicherung volatil anfallender elektrischer Energie. Zur Speicherung großer Mengen elektrischer Energie über einen längeren Zeitraum kommen neben chemischen Speichern wie Wasserstoff lediglich Pumpspeicherkraftwerke (PSW) und Druckluftspeicher (CAES) in Frage. Die Kapazitäten für PSW in Deutschland sind jedoch nahezu ausgeschöpft. Damit muss trotz des hohen Wirkungsgrades von 70 – 85 % von Pumpspeicherkraftwerken nach Alternativen geforscht werden. Bei Druckluftspeichern werden aufgrund der geringen Energiedichte sehr große Speicher wie z. B. Kavernen benötigt. Um Wirkungsgrade von 50 – 60 % zu erreichen, muss die bei der Kompression anfallende Wärme ebenfalls gespeichert und bei der Expansion wieder dem sich abkühlenden Gas zugeführt werden.

Damit stellt die Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff bzw. Methan durch Elektrolyse die einzige großtechnisch in Deutschland einsetzbare (Speicher-)Möglichkeit zur Nutzung sehr großer fluktuierender Energiemengen dar. Die für diese als Power-to-Gas bezeichnete Prozesskette notwendigen Technologien, die Elektrolyse und die Methanisierung, müssen allerdings speziell auf die vorhandene Problematik maßgeschneidert werden, um den einen wirtschaftlichen und ökologischen Betrieb der Power-to-Gas Prozesskette zu ermöglichen.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Koordination des Verbundvorhabens wurde von der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Bereich Gastechologie vorgenommen. Neben regelmäßigen Projekttreffen wurde die Zusammenarbeit innerhalb der einzelnen Teilprojekte koordiniert. Die örtliche Nähe der meisten beteiligten Partner ermöglichte darüber hinaus einen umfangreichen persönlichen Kontakt. Der Koordinator übernahm die Organisation der Ergebnisveröffentlichungen (z. B. in Form von Workshops) und die Koordination der gemeinsamen Berichterstattung.

Das Vorhaben war dabei in die acht nachfolgend gezeigten Arbeitspakete unterteilt. Die Arbeitspakete 1 – 4 haben dabei einzelne Prozessschritte bearbeitet, während die Arbeitspakete 5 und 6 das Gesamtsystem ökologisch und ökonomisch betrachtet und bewertet haben.

- AP 1: Elektrolyse
 - AP 1a: Konstruktion eines PEM-Elektrolyseurs
 - AP 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung
- AP 2: Methanisierung
 - AP 2a: Flüssigphasen-Methanisierung
 - AP 2b: Gasphasen-Methanisierung
- AP 3: Synthese von ionischen Flüssigkeiten
- AP 4: Brennwertanpassung
- AP 5: Systembetrachtung
- AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Elektrolyse

Die Erzeugung von Wasserstoff durch Zersetzung von Wasser unter Zufuhr elektrischer Energie ist ein seit über 200 Jahren bekanntes Verfahren und wird bereits seit mehr als 100 Jahren in industriellen Anwendungen praktiziert. Stand der Technik waren große, überwiegend atmosphärisch betriebene alkalische Elektrolyseure. Unter kontinuierlichen

Betriebsbedingungen erreichen diese Elektrolyseure sehr hohe Stand- und Betriebszeiten. Durch ihr großes Totvolumen, lange An- und Abfahrzeiten sowie wenig bedingte Eignung für den Betrieb unter Druck sind sie jedoch nicht geeignet für die direkte Kopplung mit erneuerbaren Energien. Der typische Betriebsdruck beschränkt sich auf ca. 4 bis 10 bar Überdruck. Durch Einsatz eines zusätzlichen und kostenintensiven Druckbehälters konnten in Forschungsprojekten auch Drücke bis 120 bar erreicht werden.

Die Wasserelektrolyse auf Basis einer Protonen-Austausch-Membran (PEM-Elektrolyse) ist eine vergleichsweise junge Technologie die wesentliche Vorteile gegenüber der alkalischen Elektrolyse aufweist. Vor allem ihr großes Betriebsfenster, ihre hohen Leistungsdichten und damit guten Wirkungsgrade, ein einfacher Systemaufbau und die Eignung zum Betrieb unter hohen Drücken prädestinieren diese Technologie für die Kopplung mit erneuerbaren Energiequellen. Allerdings müssen vergleichsweise kostenintensive Materialien in den Zellen eingesetzt werden, so dass sich die PEM-Elektrolyse bisher nur in Nischenanwendungen durchsetzen konnte. Ferner erreichte die PEM-Elektrolyse nicht die Standzeiten, wie sie von alkalischen Elektrolyseuren bekannt sind. In den letzten Jahren konnten auf der Materialebene und bei der Lebensdauer erhebliche Fortschritte erzielt werden, so dass die Technik ein gestiegenes Interesse erfahren hat.

Methanisierung

Historisch wurde die Methanisierung lediglich zur Entfernung von CO-Spuren aus H₂-reichen Gasen z. B. für die Ammoniaksynthese eingesetzt. Aufgrund des steigenden Erdgasverbrauchs nach dem 2. Weltkrieg und verstärkt durch die Ölkrise wurden die Bemühungen zur SNG-Erzeugung (**S**ubstitute **N**atural **G**as) aus Kohlevergasungsgas in den 60ern und 70ern des letzten Jahrhunderts stark intensiviert. Die Technologie wurde in den 1970er Jahren zur industriellen Reife entwickelt und seit 1984 ist in North Dakota (USA) eine kommerzielle Anlage in Betrieb [9]. Nach einer längeren Phase mit abklingendem Interesse an der SNG-Erzeugung wurden die damals entwickelten Konzepte in neuerer Zeit wieder aufgegriffen. Allerdings steht nicht mehr die Kohlevergasung, sondern die Biomassevergasung im Zentrum des Interesses. Diese geänderten Rahmenbedingungen erfordern deutlich kleinere Anlagengrößen, da die damals entwickelten Konzepte weder technisch noch wirtschaftlich auf die SNG-Erzeugung aus Biomasse übertragen werden können.

Die Methanisierung ist stark exotherm. Die Reaktion wird heterogen durch einen festen Katalysator, meist Nickel auf Al₂O₃, katalysiert. Die effiziente Abfuhr der Reaktionswärme aus dem Reaktor ist als eine der größten technischen Herausforderungen des Gesamtprozesses anzusehen. Dazu steht eine Vielzahl an Reaktorkonzepten zur Verfügung. Die überwiegende Anzahl an Konzepten ist zweiphasig.

Die meisten Methanisierungsverfahren verwenden **Festbettreaktoren (FB)**. Bei den Festbettreaktoren liegt der Katalysator mit einer Größenordnung von Millimetern in einem Festbett vor und wird vom Einsatzgas durchströmt. Durch die stark exotherme Reaktion können sich Hot Spots innerhalb der Schüttung bilden, die zu einer Beschädigung des Katalysators führen können. Zudem wird bei Temperaturen von über ca. 350 - 500 °C (je nach Druck) der Umsatz aus thermodynamischen Gründen begrenzt. Zur Vermeidung der genannten Effekte werden meist mehrere Reaktoren hintereinander geschaltet und eine Kühlung zwischen den Reaktoren durchgeführt. Abhängig vom Verfahren gibt es 2 – 6 Stufen mit teilweise komplizierter Anlagenverschaltung. Dies erfordert hohe Investitionen.

In neuerer Zeit haben verschiedene Autoren über Weiterentwicklungen von Verfahren, die auf der Festbetttechnologie beruhen, berichtet. Das italienische Forschungsprojekt Prometeo der ENEA (Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development) befasst sich mit der Entwicklung eines Membranreaktors zur CO₂-Methanisierung, sowie von Komponenten zur H₂O-Elektrolyse und CO₂-Abtrennung ([12] – [15]). Die Firmen Südchemie und Foster Wheeler Italien bieten ein neu entwickeltes Verfahren zur SNG-Herstellung aus Synthesegas aus verschiedenen Quellen an, das auf einer Verschaltung adiabater Reaktoren beruht, ohne Hochdruckdampftrommel und Kreislaufkompressor auskommt und keine stöchiometrische Zusammensetzung des Feedgases erfordert [16]. Die kommerzielle Machbarkeit des Verfahrens wurde bisher nicht gezeigt.

Neben den Festbettvergäsern sind **Wirbelschichtverfahren (WS)** wie der Comflux-Prozess entwickelt worden. Die im Vergleich zum Festbett deutlich kleineren Katalysatorpartikel werden durch das Einsatzgas fluidisiert. Der Vorteil des Wirbelschichtreaktors ist die gute Wärmeabfuhr aus dem Reaktionssystem. Allerdings wirken auf die Katalysatorpartikel beim Wirbelschichtverfahren hohe mechanische Beanspruchungen, was zu vermehrtem Abrieb und letztendlich zur Zerstörung des Katalysators führt.

Alle zweiphasigen Reaktorkonzepte haben das Problem, dass für einen effizienten Betrieb das Einsatzgas (H₂, CO₂/CO) kontinuierlich anfallen muss und ein stationärer Betrieb anzustreben ist. Wird der Einsatzgasstrom unterbrochen, so kühlt der Reaktor schnell ab und es muss thermische Energie aufgewendet werden, um den Reaktor wieder auf Betriebstemperatur zu bringen. Unter dem Aspekt der Nutzung von zeitlich stark schwankend anfallenden Überschussströmen ist dies ein entscheidender Nachteil.

Neben den vorgestellten Gasphasenmethanisierungskonzepten wurde in den 70er Jahren auf Basis der Kohlevergasung das **LPM-Konzept** (Liquid Phase Methanation) von Chem. Systems entwickelt. Es ist bis heute das einzige Drei-Phasen-Konzept zur Methanisierung und wurde 1976 patentiert [17]. Neben zwei kleineren Versuchsanlagen wurde eine Pilotanlage zur Produktion von ca. 2000 m³/h SNG aufgebaut und über einen längeren Zeitraum betrieben. Das Konzept konnte sich jedoch nicht durchsetzen, da Probleme mit der Temperaturstabilität der verwendeten Öle aufgetreten sind.

Brennwertanpassung

a) Technik der Brennwertanpassung

Wenn SNG als Austauschgas in das deutsche Erdgasnetz eingespeist werden soll, muss es die Grenzen der DVGW Arbeitsblätter G 260 (Anforderungen an die Beschaffenheit für Gase der öffentlichen Gasversorgung) und G 262 (Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung) erfüllen. Diese geben u. a. Bereiche für den Brennwert, den Wobbe-Index und die relative Dichte sowie Grenzwerte für Störkomponenten wie H₂S und H₂O vor. Neben den genannten Arbeitsblättern muss jedoch auch das Arbeitsblatt G 685 (Gasabrechnung) beachtet werden. Dieses besagt u. a., dass ein eingespeistes Gas in engen Grenzen den gleichen Brennwert wie das im Netz verteilte Gas haben muss. In Deutschland gibt es zahlreiche Brennwertbezirke. In Bezirken, in denen sogenanntes H-Gas, also Gas mit einem hohen Brennwert, verteilt wird, kann der geforderte Brennwert des Erdgases höher sein als der von reinem Methan. Da Methan im SNG meist die einzige brennbare Komponente ist, müssen dem SNG vor der Einspeisung in solche Netze

Komponenten mit einem hohen Brennwert zugemischt werden. Derzeit werden Propan/Butan-Mischungen zur Brennwertanpassung verwendet. Dies bedingt jedoch zwei Probleme. Das verwendete Flüssiggas stammt aus Erdölraffinerien und ist damit fossilen Ursprungs. Somit wird eine komplette Unabhängigkeit der fermentativen und thermochemischen SNG-Erzeugung von fossilen Rohstoffen verhindert. Zudem gibt es Gebiete, in denen der geforderte Brennwert so hoch ist, dass so viel Flüssiggas zugemischt werden müsste, dass andere Vorgaben verletzt werden. Es dürfen beispielsweise laut DIN 51624 nur 6 % Propan und 2 % Butan im konditionierten Gas sein.

Gasgemische bestehend aus H₂/CO₂ oder H₂/CO₂/CO können in verschiedenen Syntheseverfahren zu hochwertigen Brennstoffen umgewandelt werden: Fischer-Tropsch Synthese (zu synthetischen Kohlenwasserstoffen), Methanol-Synthese, Dimethylether-Synthese und andere. Im Hinblick auf die Herstellung kurzkettiger, gasförmiger Kohlenwasserstoffe ist für die Fischer-Tropsch Synthese bekannt, bei welchen Bedingungen H₂/CO₂-Gasgemische unter Verwendung geeigneter Eisenkatalysatoren umgesetzt werden können (z.B. [29], [30]). CO₂ wird dabei zunächst zu CO reduziert, das nachfolgend zu hauptsächlich linearen Alkanen umgesetzt wird. Eine Maximierung der Kohlenwasserstoffe im Bereich C₂ bis C₄ wird begünstigt durch relativ hohe Synthesetemperaturen (oberhalb 250 °C). Diese erhöhte Synthesetemperatur sollte auch günstig sein für die Umsetzung von CO₂, wegen der vorgelagerten CO₂-Konvertierung zu CO, die als endotherme Gleichgewichtsreaktion bei höheren Temperaturen besser abläuft.

Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind bei Raumtemperatur flüssige, salzartige Verbindungen. Sie weisen auch bei hohen Temperaturen einen sehr geringen Dampfdruck auf und verfügen über eine hohe thermische Stabilität. Bei kurzfristigem Erhitzen sind bekannte ionische Flüssigkeiten bereits bis 400 °C stabil. Eine größere Herausforderung stellt die langfristige thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten dar. Die in der Literatur bereits vorhandenen Daten zur Thermostabilität von ionischen Flüssigkeiten müssen unter Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen evaluiert werden, da die Bestimmung der Thermostabilität bei schnellen Aufheizraten zu einer Überschätzung der tatsächlichen Temperaturstabilität führt ([38], [39]). Eine genaue Bestimmung der thermischen Stabilität ionischer Flüssigkeiten kann nach der von *Scott et al.* [38] beschriebenen Methode durch langsames Aufheizen der ionischen Flüssigkeit auf der Thermowaage erfolgen.

Aufgrund der Möglichkeit, maßgeschneiderte ionische Flüssigkeiten für spezielle industrielle Anwendungen zu designen, wird diesen für moderne industrielle Verfahren eine besondere Bedeutung zukommen [40]. Über die Löslichkeit von CO₂ in ionischen Flüssigkeiten sowie die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Reaktionen mit CO₂ wurde bereits in zahlreichen Publikationen berichtet ([40], [41]). Es konnte festgestellt werden, dass Phosphonium- und Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten eine vergleichbare CO₂-Löslichkeit besitzen. Die Löslichkeit wird hauptsächlich durch die Struktur des Anions und weniger durch die Struktur des Kations bestimmt. Eine ausführliche Untersuchung der Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid, Methan und Sauerstoff in Pyridinium- und Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten wurde von Brennecke et al. [43] durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten auch für andere Gase wie Methan und Sauerstoff hauptsächlich durch die Struktur des

II. Eingehende Darstellung

1 Erzielte Ergebnisse

1.1 AP 1: Elektrolyse

1.1.1 AP 1a: Konstruktion eines PEM Elektrolyseurs (h-tec)

Das Arbeitspaket 1a unterteilt sich in vier Teile.

Teil 1: Stackoptimierung Wirkungsgrad

Teil 2: Stackoptimierung Degradation

Teil 3: Testphase

Teil 4: Auswertung der Ergebnisse des ISE

Teil 1: Stackoptimierung Wirkungsgrad

Ausgangsbasis für die Wirkungsgradsteigerung war ein bei H-TEC entwickelter PEM-Elektrolyseur mit einem Betriebsdruck von 10 bar, der als Prototyp verfügbar war. Bei Drücken oberhalb von 10 bar bricht der Wirkungsgrad des Prototypen weiter ein, als es die theoretischen Berechnungen vorhersagen. Ziel für das Projekt war die Erstellung eines Elektrolyseurs mit einem Wasserstoffausgangsdruck von 30 bar, um den für die Methanisierung benötigten Druck direkt mit der Elektrolyse zu erzeugen und auf eine Verdichterstufe verzichten zu können. Um den vorhandenen 10 bar Elektrolyse Stack mit 30 bar betreiben zu können, sind verschiedene Anpassungen nötig gewesen. Einige Materialien mussten gegen mechanisch stabilere getauscht werden. Weitere Materialien mussten ersetzt werden, um bei den höheren Drücken die Elektrolyse mit gutem Wirkungsgrad betreiben zu können. Recherchen nach geeigneten Materialien wurden durchgeführt.

Für die Aufnahme der neuen Materialien und Bauteile im Stack wurden die nötigen Anpassungen der Konstruktion durchgeführt. Einige der für die Fertigung vorhandenen Werkzeuge wurden entsprechend angepasst.

In mehreren Versuchsaufbauten wurde das Verhalten neuer Materialien und Bauteile bei Drücken bis 30 bar untersucht. Die Bauteile, die sich am vielversprechendsten zeigten, wurden in einem Stack kombiniert. Dadurch ist es gelungen, den Wirkungsgrad der Elektrolyse bei 30 bar so zu steigern, dass er im zuvor erreichten Bereich der 10 bar Elektrolyse liegt.

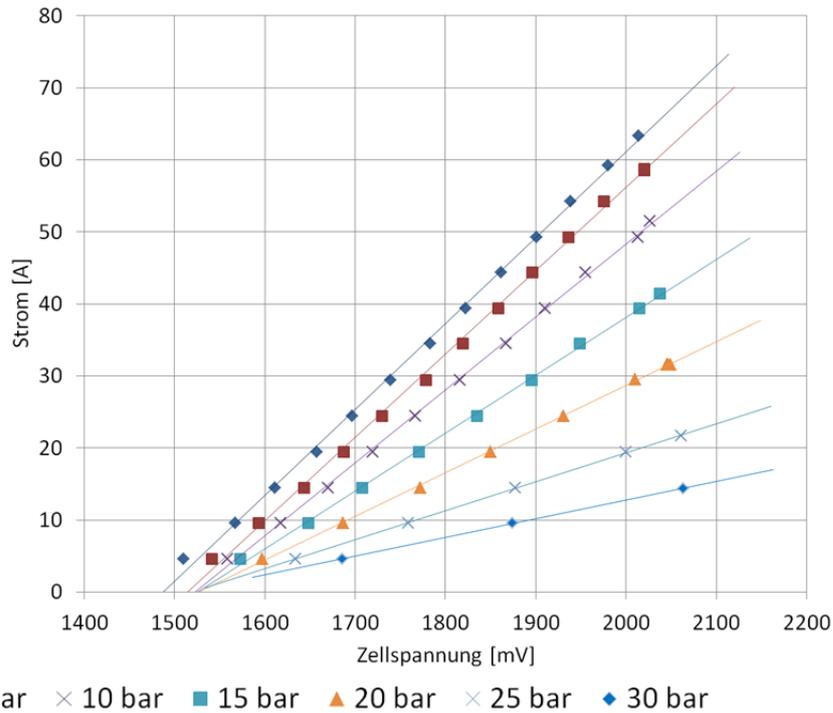


Abb. II.1. 1: Strom-Spannungs-Kennlinien des 10 bar Prototypen bei unterschiedlichen Drücken (Beginn des Projektes)

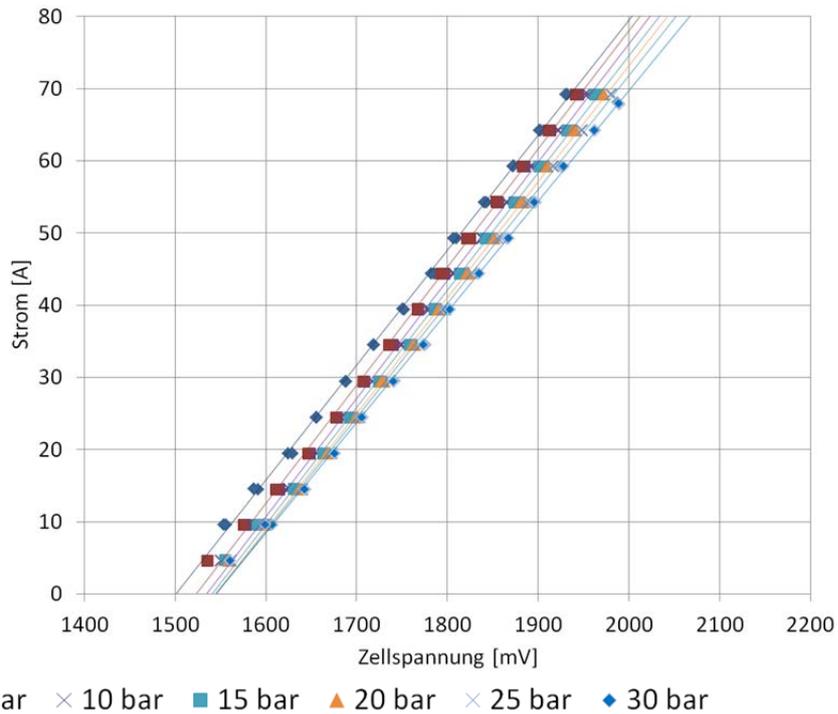


Abb. II.1. 2: Strom-Spannungs-Kennlinien des neuen Elektrolysestacks bei unterschiedlichen Drücken (Nach der Optimierung)

Bei der Integration des optimierten Teststacks in das Elektrolysesystem kam es immer wieder zu hard- und softwaretechnischen Problemen, die eine Auslieferung verhinderten. Diese Probleme konnten beseitigt werden, die Auslieferung des Elektrolysesystems an das Fraunhofer ISE wurde dadurch verzögert.

Das System wurde vom Fraunhofer ISE entgegengenommen und anschließend eigenständig in Betrieb genommen. Im Laufe des Betriebs gab es einen rapiden Druckanstieg mit anschließendem Druckabfall im System, so dass davon auszugehen war, dass eine der Membranen beschädigt sei. Das System wurde dann wieder an H-Tec geschickt. Nach Demontage des Stacks, konnte der Anfangsverdacht bestätigt werden, dass eine der Membranen beschädigt war. Sowohl an den Endplatten, den Bipolarplatten, als auch an den Rohrleitungen wurden außerdem erhebliche Korrosionsspuren sichtbar. Die Beschädigung der Membran wiederum wurde durch Korrosionspartikel hervorgerufen, die im Inneren des Stacks einen Kanal so stark verstopften, dass es zu einem Druckanstieg kam, dem die Membran nicht standhalten konnte. Wie sich nach eingehender Fehleranalyse zeigte, wurde die Korrosion durch das verwendete Netzteil hervorgerufen. Bei der verwendeten Netzteiltechnologie liegt das untere Potential nicht bei null. Hierdurch lag am Stack eine Potentialdifferenz an, die zu der Korrosion führte. Da eine Neuentwicklung des Netzteils für das laufende Projekt zu zeitintensiv wäre, wurde das Problem durch einen Potentialtrenner behoben. Nach Austausch aller durch Korrosion betroffener Teile, inkl. eines neuen Stacks und erfolgreichem Test des Potentialtrenners, konnte das System wieder ans Fraunhofer ISE ausgeliefert werden.

Teil 2: Stackoptimierung Degradation

Zur Erreichung einer langen Lebensdauer ist eine möglichst geringe Alterung (Degradation) des Zellstapels notwendig. Der im Prototyp verwendete Zellstapel ist bezüglich der verwendeten Materialien noch nicht auf eine geringe Degradation optimiert. Zur Optimierung wurde eine umfangreiche Materialrecherche durchgeführt. Erfahrungsgemäß sind die Angaben der Materialhersteller durch eigene Versuche zu überprüfen. Zum Teil können die Hersteller keine Angaben über das Verhalten ihrer Materialien unter den in der Elektrolyse herrschenden Bedingungen machen.

Für die eigenen Versuche wurde ein Teststand entworfen, der es ermöglicht, mit Materialproben einen beschleunigten Test mit speziellen Elektrolysezellen durchzuführen. Im Einzelnen besteht der Teststand aus 16 Probenkammern für die recherchierten Materialien. Die Auswirkungen der Proben werden mit jeweils drei einzelnen Elektrolyseuren ermittelt. Die Probenkammern nehmen dabei wesentlich mehr Material auf, als später im Stack verwendet wird. Die verwendeten Versuchselektrolyseure sind zudem empfindlicher ausgelegt, als die Zellen in dem für das Projekt geplanten Stack sein werden. Durch diesen Aufbau sind qualitative Aussagen über die Verwendbarkeit der Materialien in einem verkürzten Versuchszeitraum möglich.

Bei der Versuchsdurchführung wurden Materialien, die sich als ungeeignet erwiesen, durch weitere zu untersuchende Proben ausgetauscht. Auf diese Weise konnten mehr als 16 Proben untersucht werden. Ein Ergebnis der Versuche mit dem Teststand ist, dass einige Materialien zu Beginn des Versuchs eine starke Alterung der Versuchselektrolyseure erzeugten, die im weiteren Verlauf stark zurückging. Für diese Materialien wurde ein Reinigungsverfahren entwickelt, mit dem diese vorbehandelt werden können. Bei weiteren Versuchen mit den gereinigten Materialien zeigte sich eine signifikant geringere Degradation. Ein weiteres Ergebnis ist, dass einige Materialien eine gleichbleibend hohe Degradation erzeugen. Diese konnte auch mit dem entwickelten Reinigungsverfahren nicht vermindert werden. Für die jeweiligen Anwendungsgebiete im Stack wurden die Materialien mit der geringsten Degradation ausgewählt.

Mit den ausgewählten Materialien wurde ein Teststack gebaut, der am Fraunhofer ISE im Rahmen des Projektes 3120 h betrieben wurde. Die Ergebnisse sind in AP 1b beschrieben. Zusätzlich zu den Versuchen mit den Proben der im Stack verwendeten Materialien konnten mit dem Versuchsaufbau aus diesem Teil auch Materialproben der im Elektrolysesystem verwendeten Bauteile untersucht werden. Auch hier wurden die Materialien mit den geringsten Auswirkungen auf die Lebensdauer der Zellen ausgewählt.

Ein wesentlicher Punkt bei der Degradation von PEM Elektrolyse Stacks ist die Alterung der Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly – MEA). Für ein besseres Verständnis hierzu wurde ein Treffen mit dem Fraunhofer ISE, dem Hersteller der MEA und H-Tec durchgeführt. Der MEA Hersteller wurde über die Ergebnisse der Versuche aus diesem Projekt informiert und hat seinerseits Ergebnisse eigener Alterungstest mit H-TEC Stacks vorgestellt. Die Alterungseffekte liegen demnach nicht an der Ionenleitfähigkeit der Membran oder in der Aktivität des Katalysators. Im Fokus für zukünftige Untersuchungen liegen Oxid- bzw. Hydroxidschichten auf den Bipolarplatten und mechanische Aspekte.

Teil 3: Testphase

Eine Testumgebung für die Versuche in diesem Teil des Arbeitspaketes wurde aufgebaut. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag hierbei auf den durch die verwendeten Systemkomponenten hervorgerufenen Degradationen am Stack. Dabei wurden Ergebnisse der in Teil 2 durchgeführten Versuche zu den Systemkomponenten verwendet. Im Speziellen ging es darum, die Verunreinigungen im Wasserkreislauf zu eliminieren, um die Lebensdauer des Stacks im System zu erhöhen. Hierzu wurde ein neuartiges Verfahren entwickelt und zum Patent angemeldet.

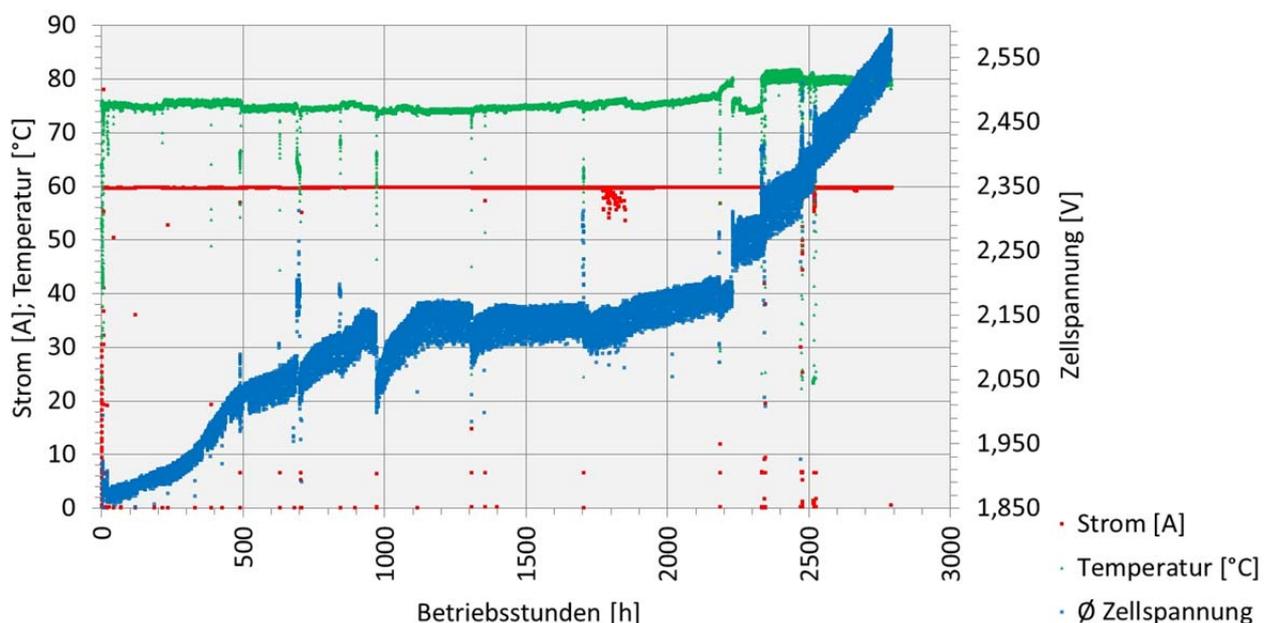


Abb. II.1. 3: zeitlicher Verlauf der durchschnittlichen Zellspannung (Stack Nr. 66)

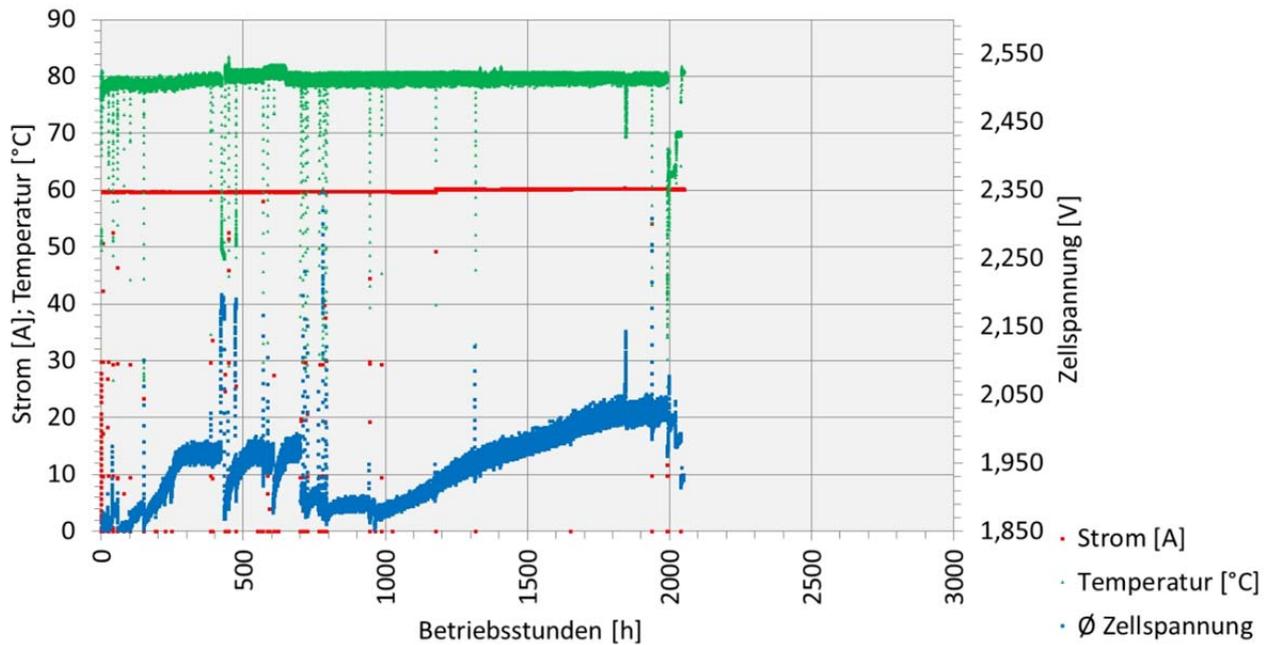


Abb. II.1. 4: Zeitlicher Verlauf der durchschnittlichen Zellspannung (Stack Nr. 67)

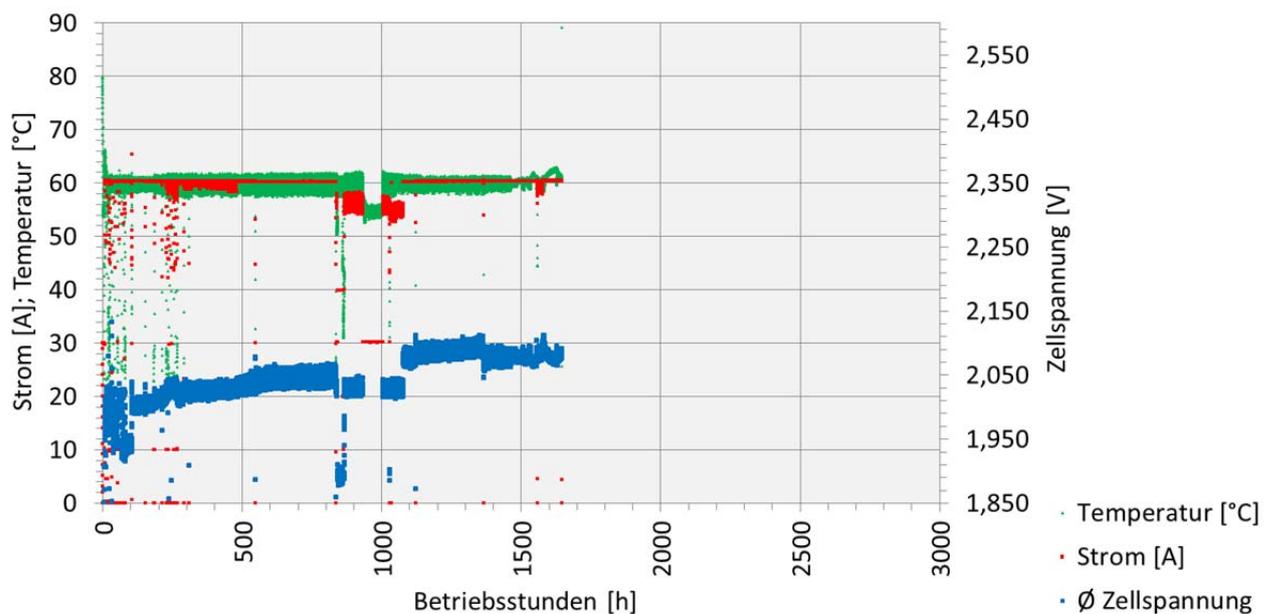


Abb. II.1. 5: Zeitlicher Verlauf der durchschnittlichen Zellspannung (Stack Nr. 74)

Die Degradation von Elektrolyse Stacks lässt sich am Anstieg der Zellspannungen (in den Grafiken blau) bei konstantem Strom ablesen. Aufgrund des sich langsam ändernden Verhaltens sind für die Betrachtung Zeiträume von mehreren 100 h nötig. Abb. II.1. 3, Abb. II.1. 4 und Abb. II.1. 5 zeigen Versuche zum Verlauf der durchschnittlichen Zellspannung. Die Versuche werden auch nach Projektende fortgeführt.

Teil 4: Auswertung der Ergebnisse des ISE

Durch die im Laufe des Projektes eingetretenen Verzögerungen und die enormen Datenmengen ist bei H-TEC ein Rückstand bei der Auswertung der Messergebnisse des Fraun-

hofer ISE eingetreten. Der Datenbestand hat sich bisher als sehr wertvoll erwiesen. Die Auswertung wird auch nach Projektende weiter fortgeführt werden.

1.1.2 AP 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung (ISE)

Erstes Jahr (2011)

Der Fokus des ersten Projektjahres lag auf der Konzeption und dem Aufbau einer Testfeldumgebung für die automatisierte Bedienung und Belastung des EL30 sowie auf der Abstimmung der Messdatenerfassungen der Testfeldumgebung und des EL30. Zur Simulation der nachgeschalteten Methanisierung wurde ein Massflow- und ein Druckregler und zum Ausgleich von Schwankungen der Gasproduktion im fluktuierenden Betrieb ein Pufferspeicher integriert.

Weiterhin wurde eine Gasanalyse zur Messung der Reinheit der produzierten Gase Sauerstoff (H₂ in O₂ -> Wärmeleitfähigkeitssensor) und Wasserstoff (O₂ in H₂ -> paramagnetischer Sensor) mit entsprechender Gasvorbereitung aufgebaut, siehe Abb. II.1. 6.



Abb. II.1. 6: Mobile Gasanalyse für die Dauermessungen in der Testfeldumgebung und für den Shortstack

Die Inbetriebnahme der Gasanalyse erfolgte an einem Teststand des Fraunhofer ISE durch Betreiben einer einzelnen Elektrolysezelle in einer Dauermessung über 1.000 h. Das ausgewählte Messverfahren erfordert planmäßig eine regelmäßige Kalibrierung, ist jedoch prinzipiell für die Testfeldumgebung geeignet.

Da die Testfeldumgebung bei einem Druck von 30 bar arbeitet, wurde ergänzend eine PAAG-Studie (**P**rognose, **A**uffinden der Ursache, **A**bschätzen der Auswirkungen, **G**egenmaßnahmen) durchgeführt. Abb. II.1. 7 zeigt das Fließbild der Gasanalyse und der Testfeldumgebung.

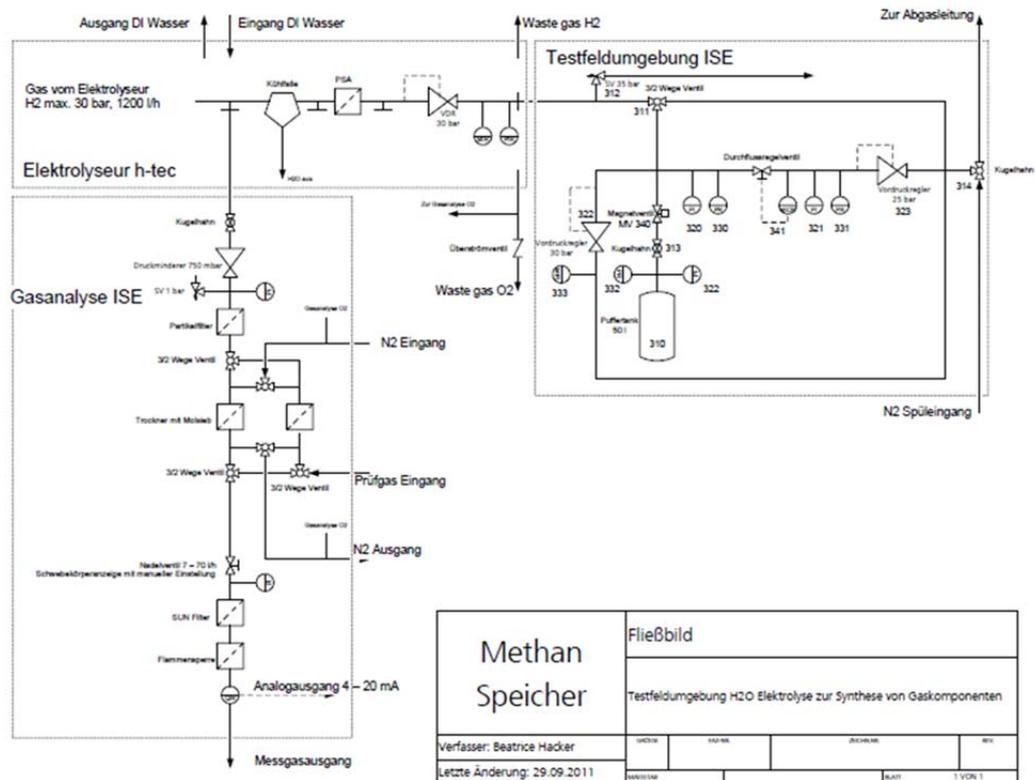


Abb. II.1. 7: RI-Fließbild der Testfeldumgebung mit Gasanalyse und Schnittstelle zum Elektrolyseur

Die Inbetriebnahme der Testfeldumgebung konnte aufgrund von Verzögerungen in AP 1a und der damit einhergehenden Verschiebung des Liefertermins des EL 30 von Oktober 2011 auf März 2012 im ersten Projektjahr nicht durchgeführt werden.

Zweites Jahr (2012)

Im zweiten Projektjahr konnten die Arbeiten aufgrund von weiteren Verzögerungen in AP 1a nicht wie geplant durchgeführt werden. Der Liefertermin des EL30 musste von März 2012 auf September 2012 verschoben werden.

Um die Fragestellungen in AP 1b / Teil 2 teilweise beantworten zu können, wurden mit Hilfe einer PEM-Elektrolyse-Laborzelle Versuche zur Dynamik durchgeführt. Dazu wurde der Zelle in Langzeitversuchen von 1.000 h ein dynamisches Leistungsprofil eines Windkraftanlagenparks aufgeprägt. Die Zelle arbeitete im galvanostatischen Betrieb und es wurde die Zellspannung als Antwortsignal aufgezeichnet. Es bestätigte sich, dass auf elektrochemischer Seite die PEM-Elektrolysezelle praktisch keiner Beschränkung in dynamischen Lastbetrieb unterliegt. Mit einer Abtastrate von 100 ms konnte kein Einfluss der Dynamik nachgewiesen werden (siehe Abb. II.1. 8).

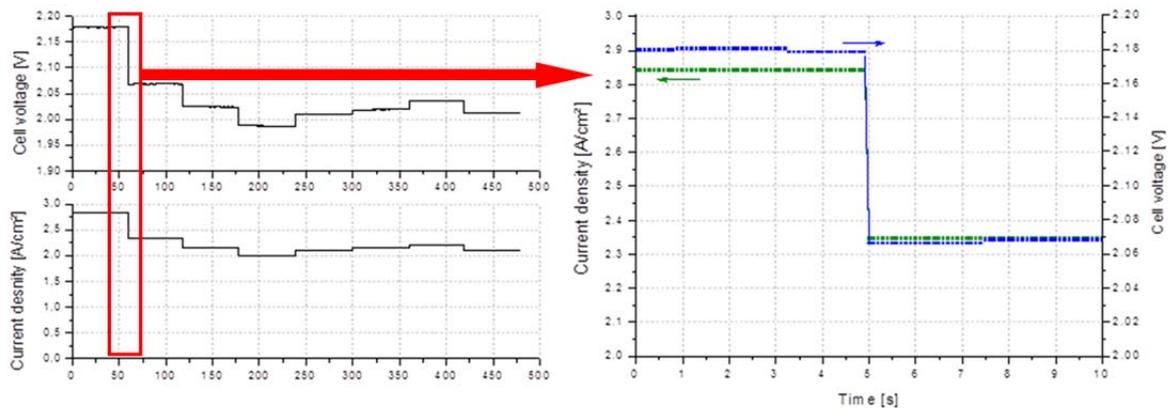


Abb. II.1. 8: Ausschnitt im Sekundenbereich aus der 1000 h Dauermessung zur Dynamik einer PEM-Elektrolysezelle

Ferner wurde eine Messreihe zur Gasqualität am Ausgang einer PEM-Elektrolysezelle bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Die Messergebnisse bei einem Druck von 10 bar und 1 bar zeigt Abb. II.1. 9. Mit steigendem Druck sinkt die Gasqualität, wie es typisch für PSFA-Membrane ist.

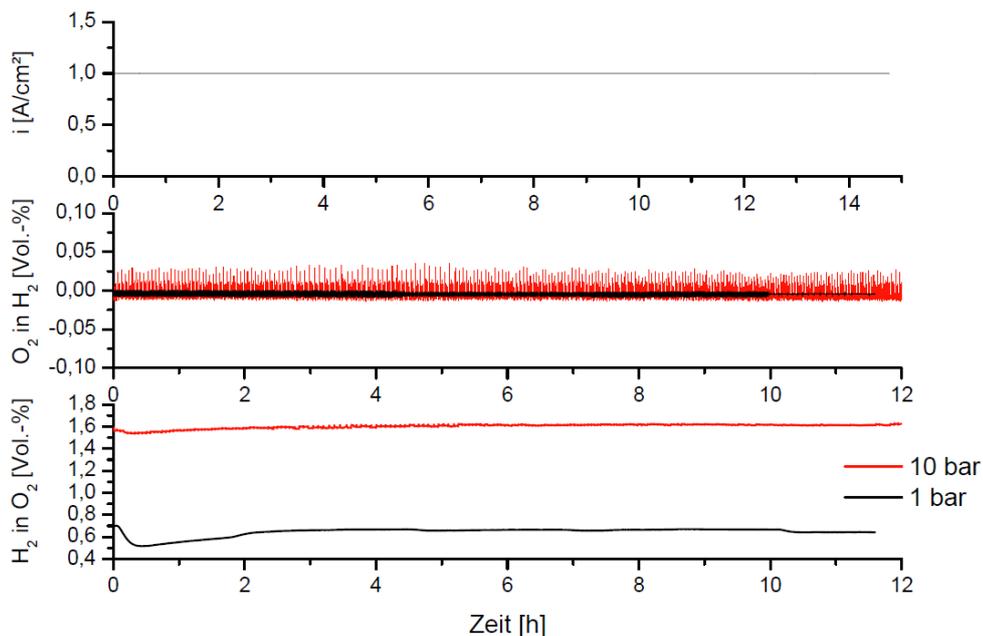


Abb. II.1. 9: Vorversuche zur Gasqualität in einer PEM-Elektrolyse-Laborzelle bei verschiedenen p

Nach Lieferung des EL30 wurde mit den eigentlichen Arbeiten von AP 1b begonnen. Im Vorfeld wurden die Testfeldumgebung und der begehbare Abzug so vorbereitet, dass der elektrische und verfahrenstechnische Anschluss direkt nach der Auslieferung erfolgen konnte. Die Inbetriebnahme und Übergabe des EL 30 erfolgte gemeinsam mit der Fa. H-TEC.



Abb. II.1. 10: Aufstellung des EL 30 in der Testfeldumgebung des Fraunhofer ISE

Dabei wurden durch die wasserstoff- und sauerstoffseitigen Abgasleitungen erhebliche Mengen an (Kondensat-) Wasser abgegeben, sodass zuerst bauseitig eine Lösung für das Kondenswasser gefunden werden musste. Für die „trockene“ Abfuhr der Abgase wurden Gasabscheider beschafft, angeschlossen und in Betrieb genommen. Es wurden weiterhin eine Betriebsanweisung, eine Gefährdungsbeurteilung und eine Explosionsgefährdungsbeurteilung angefertigt.

Anschließend wurde ein Eingangstest durchgeführt, der den stabilen Betrieb bei Nennlast, die Aufnahme einer U/I-Kennlinie sowie eine Gasanalyse beinhalten sollte. Abb. II.1. 11 zeigt die aufgenommene U/I-Kennlinie, welche die guten Leistungsdaten des EL 30 mit Stromdichten von bis zu 2 A/cm² bestätigte. Die Stackspannung von 92 V entsprach einer durchschnittlichen Einzelspannung von 2,1 V je Zelle. Bei geringen Stromdichten mit entsprechend niedriger Gasproduktion konnte der Systemdruck aufgrund des Gasverbrauchs der PSA (Pressure Swing Adsorption) nicht aufrechterhalten werden. Bei geringen Stromdichten genügte außerdem die Abwärme des Stacks nicht, um die Betriebstemperatur des Systems von 70°C aufrecht zu erhalten.

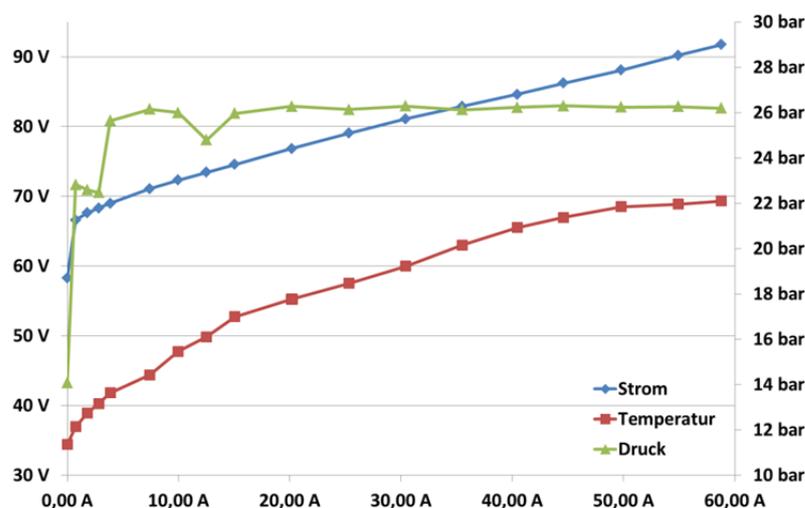


Abb. II.1. 11: Erste U/I-Kennlinie des EL 30 - Eingangstest

Während der laufenden Eingangstests wurde später ein Membranleck detektiert, so dass Ende November 2012 der EL 30 zur Reparatur an die Fa. H-tec gesendet werden musste. Die Rücklieferung war für Ende Januar 2013, die Wiederinbetriebnahme im Februar 2013 geplant. Die Automatisierung der Testfeldumgebung konnte in 2012 nicht komplett abgeschlossen werden. Zwar wurde das Kommunikationsprotokoll zwischen EL30 und Testfeldumgebung weitestgehend aufgesetzt und die Funktionalität softwareseitig getestet. Eine finale Fertigstellung aller Funktionalitäten und der Test des Datasockets konnte aufgrund der zeitlich begrenzten Verfügbarkeit des EL30 jedoch nicht erfolgen.

Zwischenzeitlich wurde ein Konzept für die energetische Bilanzierung des EL 30 erstellt und mit H-TEC abgestimmt. Bereits vor der Rücksendung wurden am EL 30 Hall-Sensoren an jeder der 3 Phasen der 400V-Leitung und zwei weitere Hallsensoren für die Messung des Energiebedarfs der Verbraucher an der 24V- und an der 48V-Leitung eingebaut. Abb. II.1. 12 zeigt die wesentlichen Energieflüsse des EL 30 für die energetische Bilanzierung.

Die elektrische Leistungsaufnahme des Zellstapels ergibt sich aus dem Produkt von Stromstärke und Stackspannung. Die Volumenstromerfassung des produzierten Wasserstoffes ermöglicht eine vollständige energetische Bilanzierung. Für die rechnerische Ermittlung des Energiebedarfs für die Peripherie wurde von H-TEC die Leistung der Mensch-Maschine-Schnittstelle sowie die Stromaufnahme der 48 V- und 24 V-Verbraucher in verschiedenen Betriebspunkten gemessen, bzw. aufgrund von Herstellerangaben abgeschätzt und vom ISE in der Bilanzierung ausgewertet. Für den Nennbetrieb (70 °C, 60 A) berechnete sich mit diesen Werten ein Energiebedarf für die Peripherie des EL 30 von 442 Wh/h, was bei einer Systemleistung von 6 kW rund 7 % der Systemleistung entspricht.

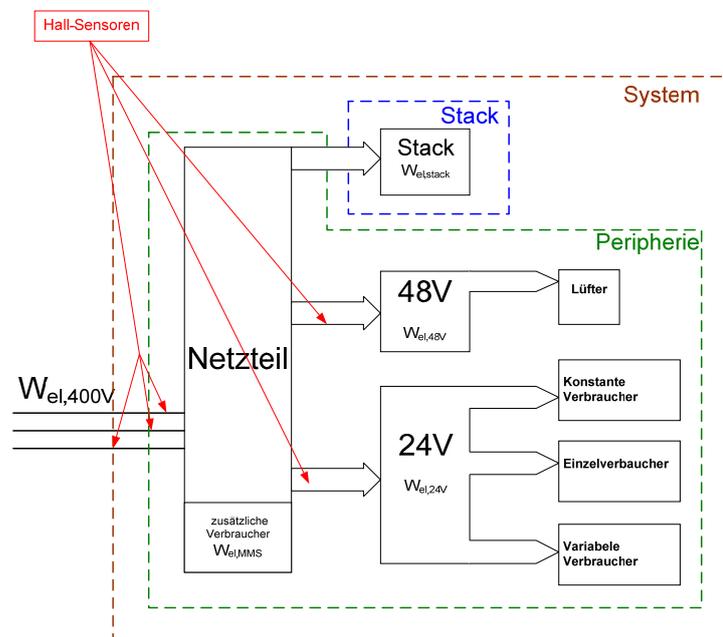


Abb. II.1. 12: Schematische Darstellung der Energieflüsse im EL 30

Neben den Arbeiten am EL30 und der Testfeldumgebung wurde im zweiten Projektjahr auch mit dem Aufbau eines Teststandes zur Charakterisierung des einzelnen Zellstapels mit 10 Zellen begonnen. Entgegen ersten Planungen musste der Teststand komplett neu konzipiert

und aufgebaut werden, da der Stack im Differenzdruckbetrieb arbeitet, die Hardware des vorhandenen Teststandes eine solche Betriebsweise aber nicht zuließ.

Drittes Jahr (2013)

Im dritten Projektjahr wurde von der Fa. H-TEC zunächst der beschädigte Zellstapel repariert und ein Trenntransformator für einen besseren Korrosionsschutz in das System integriert. Das Elektrosmose-Wasser wurde auf die Sauerstoffseite zurückgeführt und somit der Wasseraustrag an den wasserstoff- und sauerstoffseitigen Abgasleitungen verringert.

Im Februar 2013 stand der überarbeitete Elektrolyseur mit 43 Zellen wieder zur Verfügung. Bis Mai 2013 erfolgten die geplanten Messungen (Inbetriebnahme, Eingangstest, Kennlinie, Bilanzierung, Gasanalyse, Betriebsweise, Beginn fluktuierende Messungen, wiederkehrende Messungen), bevor Mitte Mai 2013 die Messungen erneut durch eine defekte Membran aufgrund örtlicher Überhitzung unterbrochen wurden.

Abermals wurde der EL30 von der Fa. H-tec überarbeitet und Ende Juni nach Freiburg zurückgeschickt, u.a. mit einem neuen 46-zelligen Stack und einer von 70 °C auf 60 °C herabgesetzten Betriebstemperatur. Im Zuge der Reparatur wurden weitere Verbesserungen am System vorgenommen, die u.a. auf den Betriebserfahrungen der ersten Messkampagnen beruhten. Dies war im Sinne der Projektziele, allerdings konnten die Messreihen aufgrund des modifizierten Stacks nicht mehr direkt miteinander verglichen werden.

Abb. II.1. 13 vergleicht die U/I-Kennlinien der Einzelzellen vom Februar (43 Zellen) mit denen von Juni (46 Zellen). Obwohl bei den Messungen mit dem neuen Stack die Betriebstemperatur um 10 °C niedriger lag, waren die Zellspannungen bei gleicher Stromstärke deutlich geringer. Zudem wiesen die einzelnen U/I-Kennlinien eine geringere Spreizung auf, was auf eine sehr homogene Verpressung des Stacks schließen lässt. **In AP 1b konnte somit nachgewiesen werden, dass die Entwicklungsarbeiten in AP 1a die gewünschten Erfolge zeigten.**

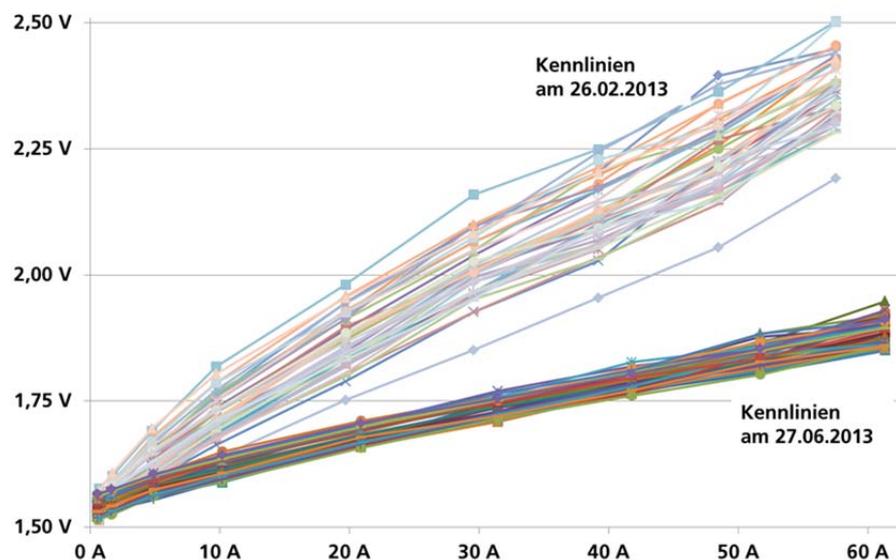


Abb. II.1. 13: U/I Kennlinie des EL 30 – Vergleich des Eingangstests der alten und der neuen Hardware.

Abb. II.1. 14 zeigt das Konzept für die energetische Bilanzierung unter Einbeziehung des neuen Trenntransformators. Dieser wird nicht erfasst und bei der späteren Bilanzierung nicht weiter berücksichtigt.

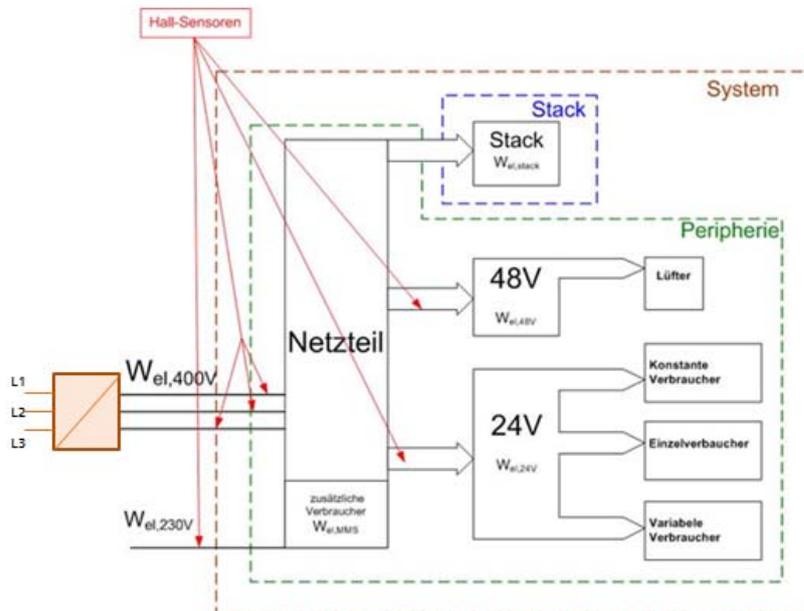


Abb. II.1. 14: Schematische Darstellung der energetischen Bilanzierung des EL 30 mit modifizierter Hardware

In Abb. II.1. 15 sind theoretische Gasproduktion und Wärmeverlust des neuen Zellstapels in Abhängigkeit des Lastpunktes dargestellt. Die faradayschen Verluste sind hier nicht berücksichtigt.

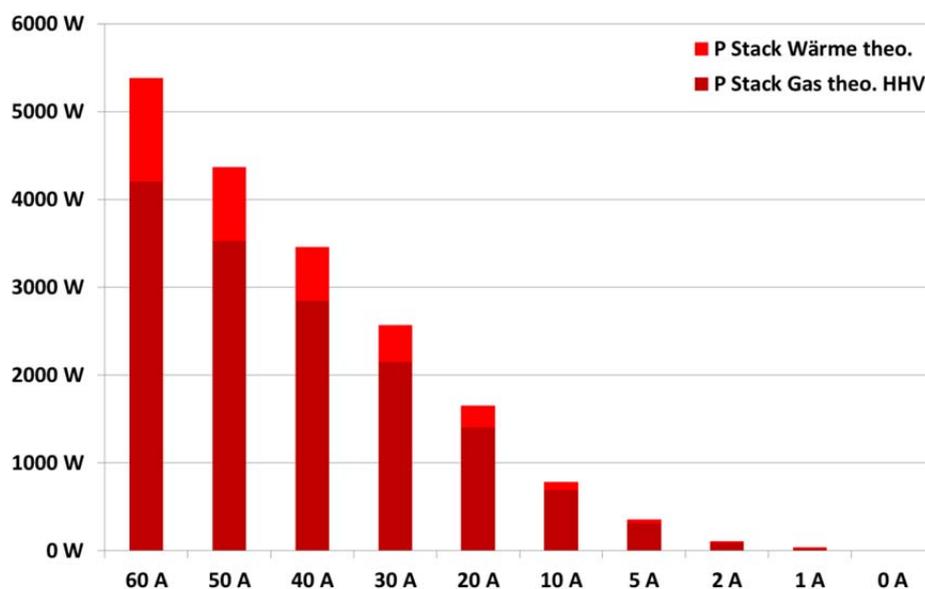


Abb. II.1. 15: Theoretische Gasproduktion und Wärmeverlust des Zellstapels.

Eine Zusammenfassung der peripheren Verbräuche in verschiedenen Lastpunkten zeigt Abb. II.1. 16. Abb. II.1. 17 zeigt hingegen nur den Energiebedarf der 24 V-Verbraucher.



Abb. II.1. 16: Energetische Bilanzierung der Peripherie.

Der periphere Energiebedarf liegt in der Größenordnung von 350 W und ist nahezu unabhängig vom Lastpunkt. Die gemessenen Werte lagen rund 100 W über dem gemessenen Eigenverbrauch zu Beginn des Jahres. Zu berücksichtigen ist, dass bei dieser Messung sehr hohe Außentemperaturen herrschten (> 30 °C) und andere Wärmequellen sich im Abzug befanden, sodass der Kühlbedarf größer sein musste. Ab Ende Juli lagen die Werte wieder im normalen Bereich von rund 250 W. Eine Entkopplung des Einflusses der Außentemperatur ließ sich leider in diesem Projekt nicht realisieren, da es die Nutzung einer Klimakammer erfordert hätte.

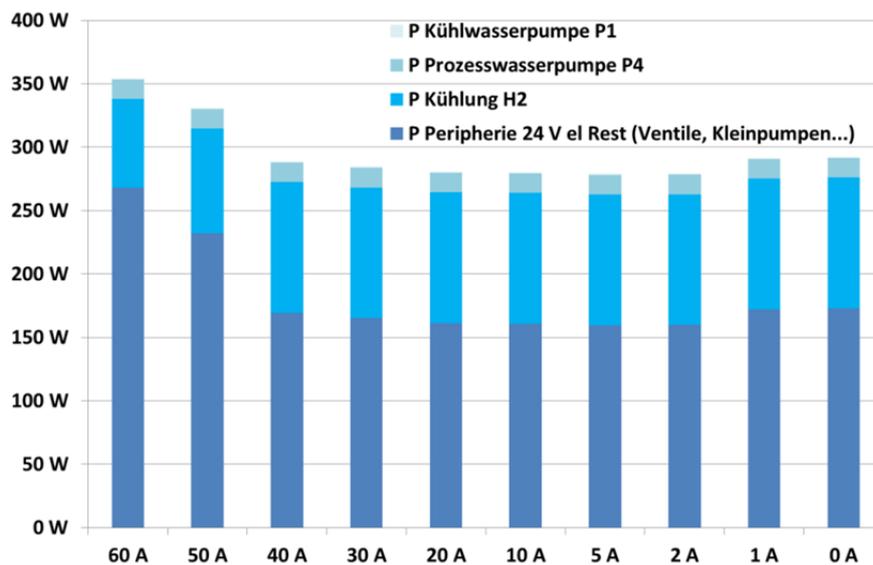


Abb. II.1. 17: Energetische Bilanzierung der 24 V Verbraucher

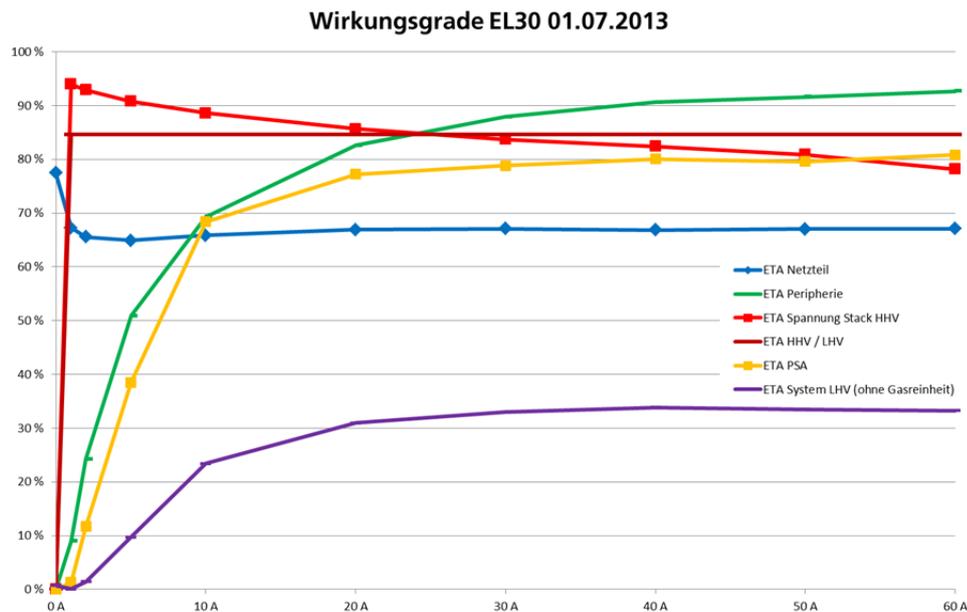


Abb. II.1. 18: Wirkungsgrade in verschiedenen Lastpunkten

Abb. II.1. 18 zeigt die verschiedenen Wirkungsgrade in den Lastpunkten. Für die Berechnung der Wirkungsgrade ν gilt:

$$\nu_{\text{Peripherie}} = \frac{1 - P_{\text{Peripherie el. ein}}}{P_{\text{Netzteil el. aus}}}$$

$$\nu_{\text{Spannung Stack HHV}} = \frac{1,48 \text{ V} * \text{Zellenzahl}}{U_{\text{Stack}}}$$

$$\nu_{\text{Verlust LHV}} = \frac{LHV_{H2}}{HHV_{H2}}$$

$$\nu_{\text{Gas aus LHV}} = \frac{P_{\text{System Gas aus}}}{P_{\text{Stack Gas theo.}}}$$

$$\nu_{\text{Netzteil}} = \frac{P_{\text{Netzteil el. aus}}}{P_{\text{Netzteil el. ein}}}$$

$$\nu_{\text{gesamt}} = \frac{P_{\text{System H2 aus}}}{P_{\text{System el. ein}}}$$

Der Stackwirkungsgrad sinkt mit zunehmender Stromdichte, während der periphere Wirkungsgrad und der Wirkungsgrad der PSA mit abnehmender Stromdichte – vor allem bei Strömen unter 20 A – stark sinkt. Somit bleibt der Systemwirkungsgrad über einen Bereich von 20 bis 60 A relativ konstant, während er bei Strömen unter 20 A stark absinkt.

Der insgesamt geringe Systemwirkungsgrad ist vor allem durch den schlechten Wirkungsgrad des Netzteils begründet. Da es sich bei diesem Netzteil um einen veralteten Prototypen handelt, der von H-TEC nicht mehr verwendet wird, wird darauf nicht näher eingegangen.

Um den Wirkungsgrad der PSA zu verbessern, sollte das Druckwechselintervall an die jeweilige Stromstärke angepasst werden.

Für die Gasanalyse wurde die gleiche Kennlinie, wie für die energetische Bilanzierung abgefahren, jeder Lastpunkt wurde 30 Minuten lang gehalten. Das Ergebnis ist vom Strom, dem Druck und der Temperatur abhängig. Für die Analyse des Wasserstoffs wurde die mobile

Gasanalyse an drei vorhandenen Messstellen des EL 30 angeschlossen. Dabei lag der O₂-Gehalt immer unter der Nachweisgrenze von 0,01 Vol.-%. Für die Analyse des Sauerstoffs wurde mittels einer Pumpe Gas aus der sauerstoffseitigen Abgasleitung in die mobile Gasanalyse gefördert. Abb. II.1. 19 zeigt den Wasserstoffgehalt im Sauerstoff bei verschiedenen Lastpunkten. Für die Mittelwertbildung wurden die ersten 10 Minuten nicht verwendet. Der Messpunkt für die 2A-Messung wurde nur 10 Minuten gehalten.

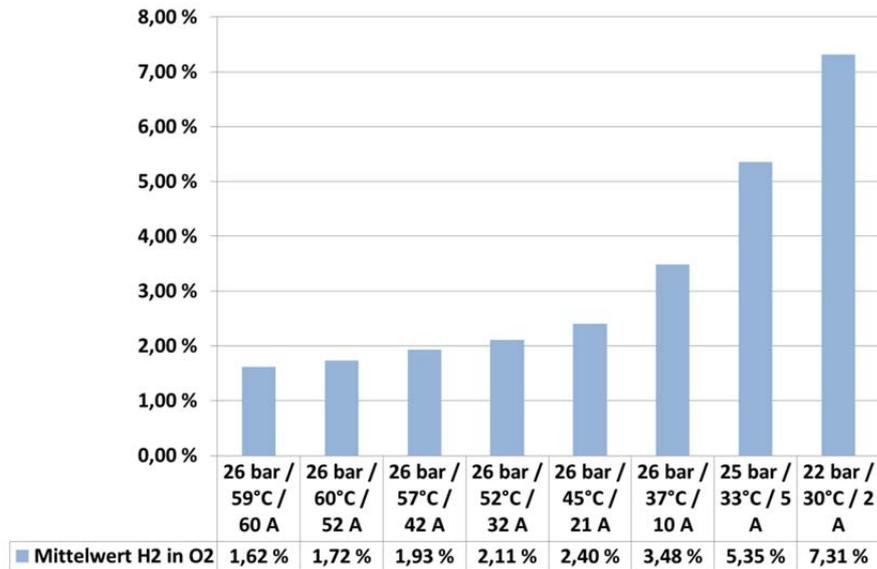


Abb. II.1. 19: Wasserstoffgehalt im Sauerstoff bei verschiedenen Lastpunkten

Bei 60 A wurden 1,62 Vol.-% Wasserstoff im Sauerstoff detektiert, dieser Wert liegt in der vermuteten Größenordnung für den verwendeten Membrantyp. Trotz sinkender Temperatur stieg der Wasserstoffgehalt mit abnehmendem Strom aufgrund des sinkenden Trägerstroms (also O₂-Volumenstrom) stark an. Der hohe Wasserstoffgehalt führte dazu, dass die 2A-Messung nach 10 Minuten abgebrochen wurde. Der Wasserstoffgehalt im Sauerstoff wies zudem eine Druckabhängigkeit auf. Die Druckschwankungen im System werden hervorgerufen durch die Ungenauigkeit des Druckregelventils, das Öffnen der Ventile der PSA und das Drücken des Elektrosmose-Wassers von der Wasserstoff- zur Sauerstoffseite. In den weiter unten vorgestellten Messungen mit dem Shortstack konnte nachgewiesen werden, dass sich im Elektrosmose-Wasser bei hohem Druck gelöster Wasserstoff befindet, der bei geringem Druck im sauerstoffseitigen Gas/Wasser-Separator ausgast.

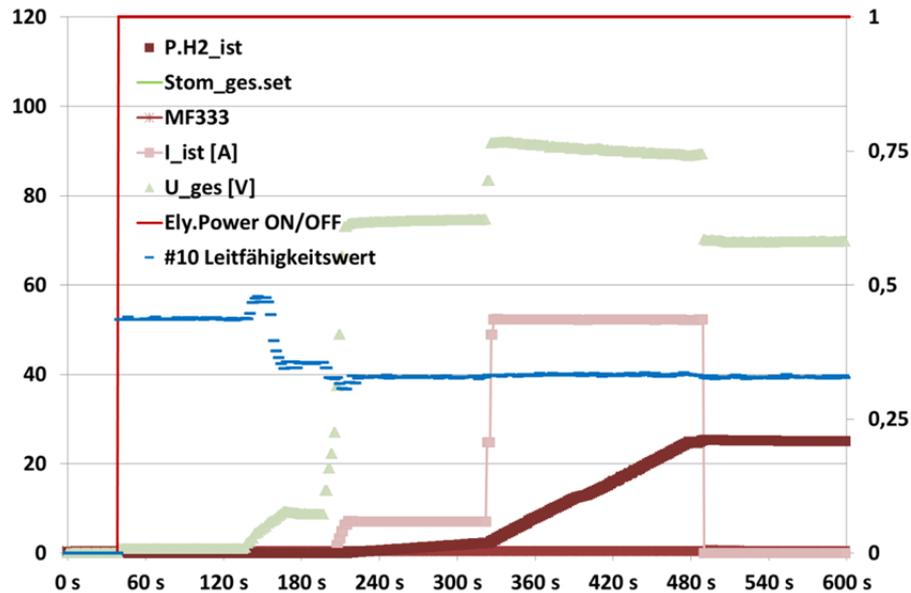


Abb. II.1. 20: Sprungantwort für den Wechsel vom Stromspar- in den Bereitschaftsmodus. Der letzte Betrieb des Elektrolyseurs liegt weniger als 24 Stunden zurück.

Zur Analyse der Sprungantworten des Elektrolysesystems wurde der EL 30, wie in Abb. II.1. 20 und Abb. II.1. 21 zu sehen, zunächst vom Stromspar- in den Bereitschaftsmodus gefahren. Abb. II.1. 22 zeigt den Wechsel von der Gasproduktion in den Bereitschaftsmodus, während Abb. II.1. 23 den Wechsel vom Bereitschafts- in den Stromsparmodus zeigt.

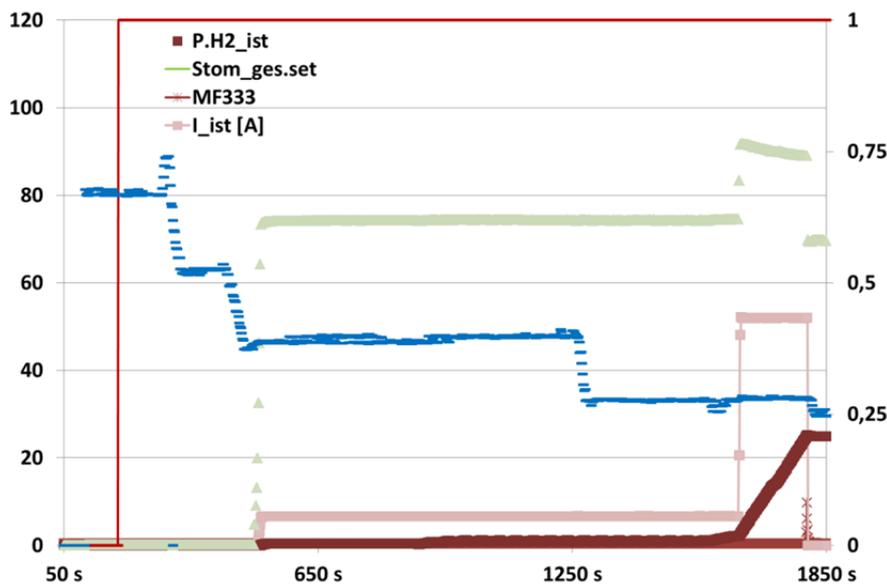


Abb. II.1. 21: Sprungantwort für den Wechsel vom Stromspar- in den Bereitschaftsmodus. Der letzte Betrieb liegt mehr als 24 Stunden zurück.

Liegt der letzte Betrieb weniger als 24 h zurück, dauert der Spülvorgang rund 5 min. Liegt der letzte Betrieb mehr als 24 h zurück, dauert der Spülvorgang deutlich länger und beträgt rund 27 min. Bei einem Sprung von 0 A auf 60 A tritt die Antwort mit rund 2 A Abweichung und mit 6 s Verzögerung ein. Der Druckablass auf einen Druck < 100 mbar dauert 2,5 min.

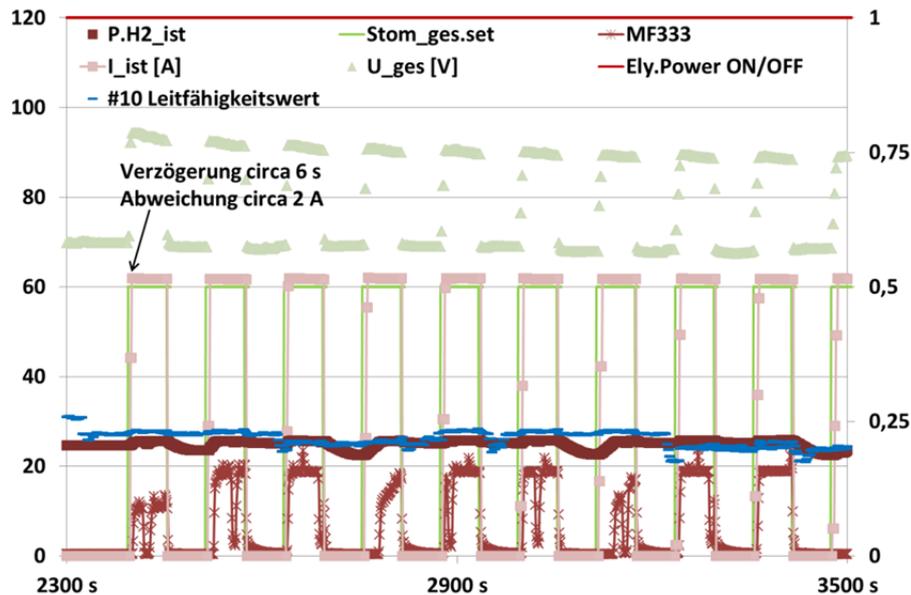


Abb. II.1. 22: Wechsel von Gasproduktion und Bereitschaftsmodus

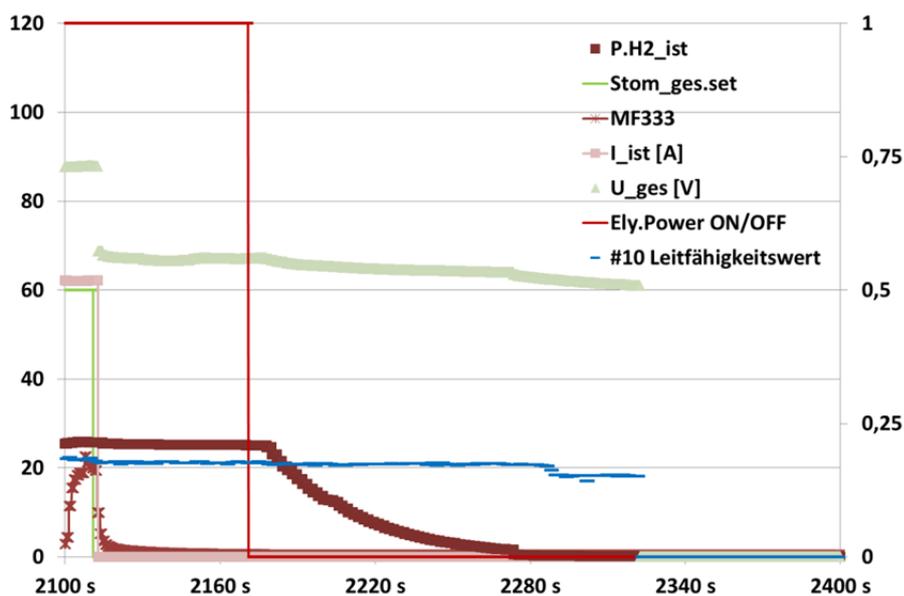


Abb. II.1. 23: Sprungantwort für den Wechsel vom Stromspar- in den Bereitschaftsmodus

Wie auf den Projekttreffen abgestimmt, wurden vier leistungsgeführte und erzeugungsgetriebene fluktuierende Messungen mit dem EL30 durchgeführt. Bei zwei Messungen wurde der EL30 mit einem gemessenen Windprofil eines typischen WKA-Parks mit 36 MW (nom) beaufschlagt. Die Daten wurden vom Partner EnBW zur Verfügung gestellt und dienen auch in den anderen APs als Ausgangsbasis. Bei den zwei anderen Messungen mit fluktuierendem Erzeugungsprofil wurden Messdaten einer nachgeführten PV-Anlage (21 kW Peak) verwendet. Alle gemessenen Leistungswerte der Erzeugungsprofile wurden auf die Leistung des Elektrolyseurs normiert (Tab. II.1. 1). Dabei wurde die Überlastfähigkeit der PEM-Elektrolyse berücksichtigt. Als fiktiver Nennpunkt wurde eine Stromdichte von 1 A/cm² (30 A) gesetzt, so dass eine Überlastfähigkeit auf Zellebene von 200 % (60 A) erreicht werden kann. Diese Festsetzung wurde anhand der realen Wirkungsgrade auf Zellebene in Abstimmung mit dem Konsortium vorgenommen.

Tab. II.1. 1: Übersicht zu den durchgeführten Messungen „Fluktuierender Betrieb“

Run	Beschreibung des Durchlaufs
A	<ul style="list-style-type: none"> • Kopplung mit Windkraftanlage, 36 MW (nom) entsprechen 100 % nominale Last (3 kW / 30 A) • Simulation von 28 Tagen, gestaucht um den Faktor 4 (Laufzeit Messung: 7 Tage) • Berücksichtigung des Eigenverbrauch des EL 30 (ca. 4 %) • EL30 immer im Bereitschaftsmodus
B	<ul style="list-style-type: none"> • Wie Messung A, jedoch Kappung der Spitzen (oberes Drittel), 24 MW entsprechen 100% nominelle Last (3 kW / 30 A). • Elektrolyseur wird bei Windflaute $P_{WKA} < P_{EL, \text{Eigenverbrauch}}$ abgeschaltet.
C	<ul style="list-style-type: none"> • Kopplung mit PV-Anlage, 21 kW entsprechen 100 % nominale Last (3 kW / 30 A). • Simulation von 7 Tagen: 5 Tage bewölkt und 2 Tage sonnig • Messung gestaucht um Faktor 4 (Laufzeit Messung: < 2 Tage) • Berücksichtigung des Eigenverbrauch des EL 30 (ca. 4 %) • EL30 immer im Bereitschaftsmodus, kein Ein- bzw. Ausschalten
D	<ul style="list-style-type: none"> • Wie Messung C • Jedoch wird Elektrolyseur bei $P_{PV} < P_{EL, \text{Eigenverbrauch}}$ abgeschaltet.

Die Zeitverläufe der Messungen sind in den Abb. II.1. 24 bis Abb. II.1. 27 dargestellt.

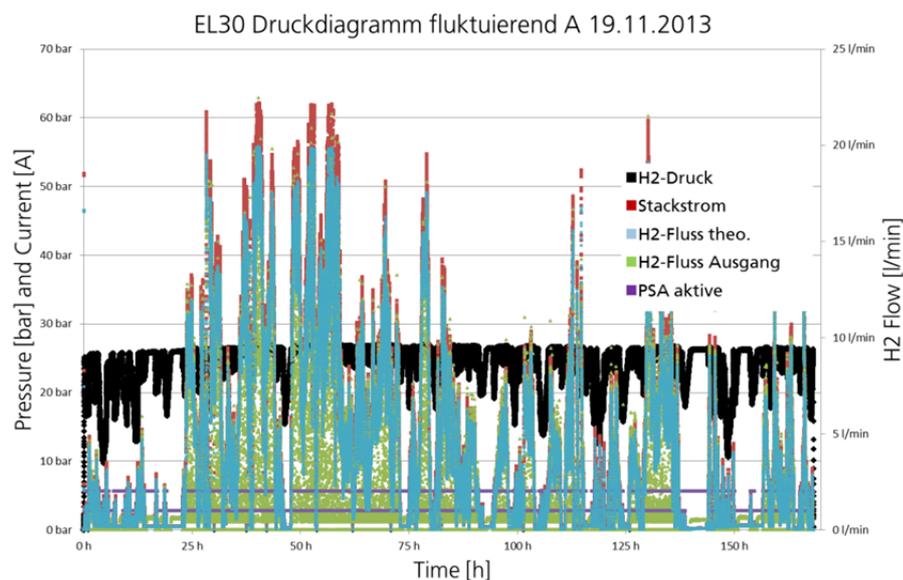


Abb. II.1. 24: Ergebnisse der fluktuierenden Messung A mit dem EL 30 in der ISE-Testfeldumgebung

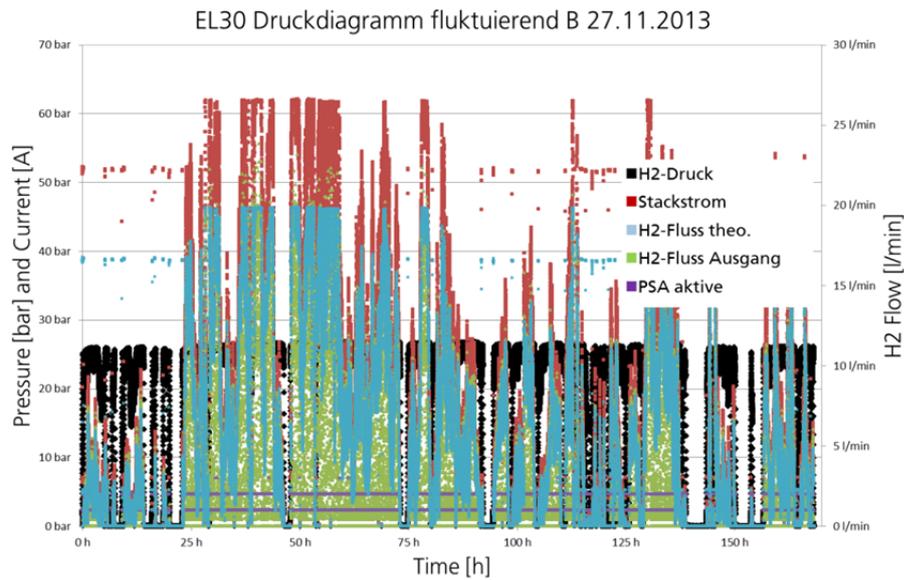


Abb. II.1. 25: Ergebnisse der fluktuierenden Messung B mit dem EL30 in der ISE-Testfeldumgebung

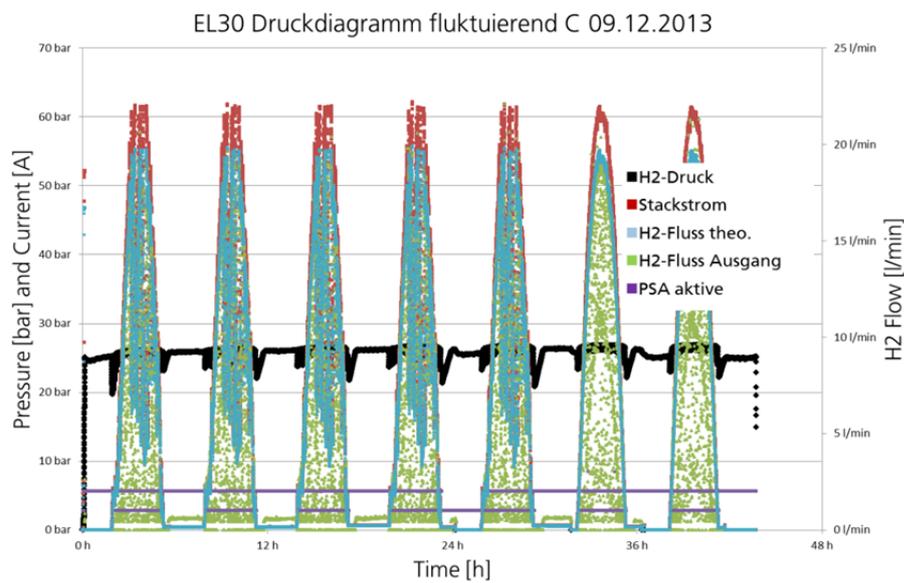


Abb. II.1. 26: Ergebnisse der fluktuierenden Messung C mit dem EL 30 in der ISE-Testfeldumgebung

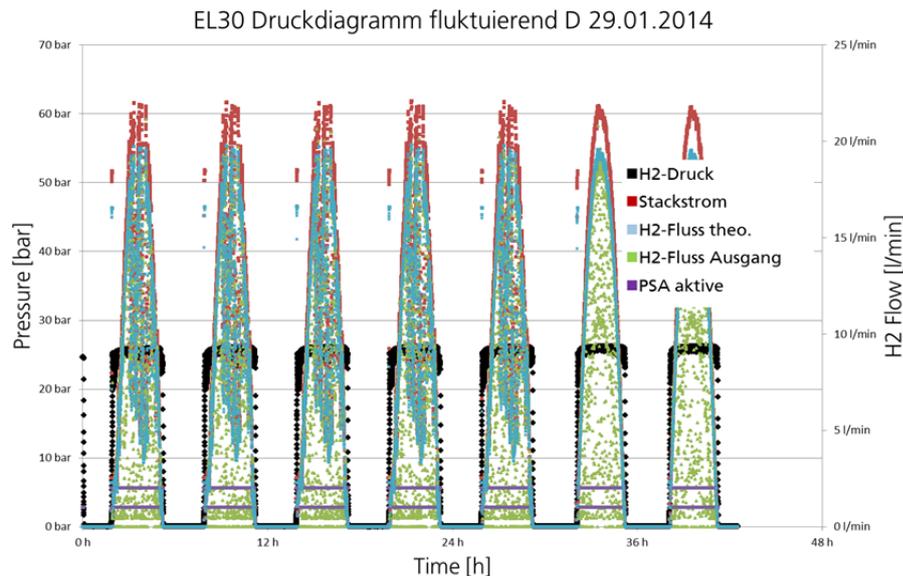


Abb. II.1. 27: Ergebnisse der fluktuierenden Messung D mit dem EL 30 in der ISE-Testfeldumgebung

Alle vier Messkampagnen zeigen, dass der PEM-Elektrolyseur dem fluktuierenden Leistungsangebot praktisch verzögerungsfrei folgen kann. Auf Systemebene liegt das Antwortverhalten im Minutenbereich, auf Zellebene sogar im Sub-Sekundenbereich, vgl. auch mit Abb. II.1. 8. Wird der Elektrolyseur aus dem kalten Zustand angefahren, benötigt die Aufheiz- und Druckaufbauphase mehrere Minuten. Aufgrund der PSA kann bei kleineren Stromdichten der Systemdruck nicht gehalten werden, für Anlagen im adressierten Leistungsmaßstab besteht hier Optimierungspotenzial.

In der fluktuierenden Messung B wird der Elektrolyseur während einer Windflaute auch ausgeschaltet, wie Abb. II.1. 25 zeigt. Aufgrund des Druckablassens gehen bei einem Druck von 25 bar rund 5 Liter Wasserstoff verloren. Liegt der letzte Betrieb länger als 24 h zurück, benötigt die Herstellung der Betriebsbereitschaft rund 30 min, ansonsten ca. 8 min.

Insgesamt können im Betriebsverhalten keine signifikanten Unterschiede zwischen Messung A und B gesehen werden, da die Effekte auch durch die Kappung der Spitzen überdeckt werden.

In Messreihe C wurde der Elektrolyseur mit dem Profil einer PV-Anlage beaufschlagt. Das typische Profil mit Tageszyklen ist in Abb. II.1. 26 zu sehen. Durch die Simulation bewölkter Tage muss der Elektrolyseur ebenfalls eine hohe Dynamik im Betrieb erlauben. Über Nacht wird der Elektrolyseur nicht ausgeschaltet, sondern bleibt unter Druck im Bereitschaftsmodus. Die Regelung erlaubt die Aufrechterhaltung des Druckes, dazu muss aber elektrische Leistung aufgenommen werden. Ebenfalls laufen alle Pumpen sowie die Kühlung. Das Prozesswasser wird zur Aufrechterhaltung der Leitfähigkeit regelmäßig gespült, was einen hohen Verbrauch an Ionenaustauscherharz zur Folge hat. Wird der Elektrolyseur hingegen bei Unterschreitung eines Schwellenwertes abgeschaltet, baut sich der Druck durch Abblasen des Wasserstoffs ab.

In Tab. II.1. 2 sind die wichtigsten Betriebsdaten aus der energetischen Bilanzierung für die vier Messungen zusammengefasst. Der Nutzungsgrad ist ähnlich dem Wirkungsgrad eines Elektrolyseurs definiert. Er ist das Verhältnis von der im produzierten H₂ enthaltenden Energie (hier bezogen auf den Heizwert) zur zugeführten elektrischen Energie. Für eine Anlage in

dieser Größe ergeben sich vernünftige Nutzungsgrade über den repräsentativen Monat. Durch die Kappung der Leistungsspitzen kann der Elektrolyseur eine höhere Anlagenauslastung erreichen, was sich positiv auf die Wasserstoffgestehungskosten auswirken muss. Die Messungen C und D unterscheiden sich in ihren Werten der Bilanzierung kaum. Offensichtlich kompensiert der Energiebedarf zur Aufrechterhaltung des Bereitschaftsmodus über Nacht die Wasserstoffverluste beim Druckablass sowie die zum Anfahren benötigte Energie.

Tab. II.1. 2: Auswertung der vier erzeugungsgetriebenen Messreihen A, B, C und D und der marktgeführten Messreihe E

Messreihe	A	B	C	D	E
Zeitraum	28 d	28 d	7 d	7 d	28 d
Stauchung	4x	4x	4x	4x	4x
Kopplung	Wind	Wind	PV	PV	marktgeführt
Nutzungsgrad Ely (LHV)	41 %	44 %	47 %	47 %	45 %
Leistung Stack mittel in W	962	1.503	1.446	1.505	2252
H ₂ -Produktion mittel in l/min (NTP)	2,7	4,1	4,3	4,3	6,3
Volllaststunden in h (Nennlast bei 30 A)	2.987	4.667	4.492	4.675	6.994
Volllaststunden in h (Nennlast bei 60 A)	-	-	-	-	3.497

Für die Berechnung des Nutzungsgrades und der Volllaststunden gilt:

$$\text{Nutzungsgrad} = \frac{W_{\text{System el. ein}}}{W_{\text{System Gas aus LHV}}}$$

$$\text{Volllaststunden} = \frac{W_{\text{Stack el. ein pro Jahr}}}{\text{Nennlast Stack} * \text{Stunden pro Jahr}}$$

In einer weiteren Messkampagne E wurde der EL30 marktgeführt betrieben. Die dafür notwendigen Vorgaben wurden aus AP 6 generiert. Exemplarisch wurden die stündlichen Strompreise für den Monat Mai 2010 ausgewertet und der EL30 immer dann bei 200 % nominaler Last betrieben (6 kW / 60 A), wenn der Strompreis unter den Wert von 40,1 €/MWh sank. Auf diese Weise würden mit dem EL30 rund 3.000 Volllaststunden erreicht. Bei einem Strompreis über 40,1 €/MWh verblieb der EL30 im Bereitschaftsmodus. Auch diese Messung wurde um den Faktor vier gestaucht, der zeitliche Verlauf ist in Abb. II.1. 28 dargestellt. In Tab. II.1. 2 rechts sind die wichtigsten Betriebsdaten aus der energetischen Bilanzierung für die Messung E zusammen gefasst.

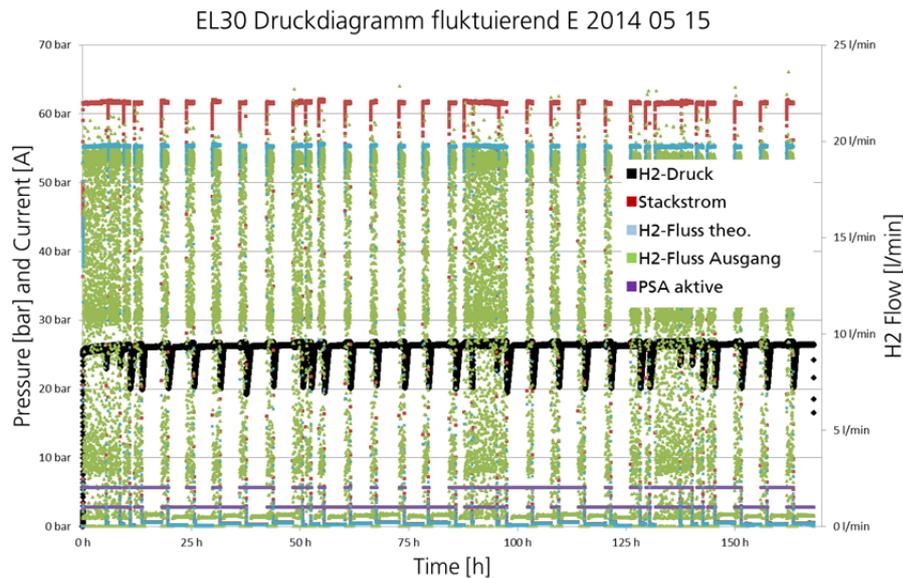


Abb. II.1. 28: Ergebnisse der Messung E

Messung F, für die der EL30 bei einem Strompreis über 40,1 €/MWh in den Stromsparmmodus zurückgefahren werden sollte, konnte aufgrund eines defekten Einzelspannungsanschlusses nicht mehr durchgeführt werden. In Rücksprache mit der Firma H-TEC wurde diese Reparatur zu Projektende nicht mehr durchgeführt, da es eine erneute Rücksendung des Elektrolyseurs zum Projektpartner erfordert hätte.

Zwischen allen fluktuierenden Messungen wurden planmäßig wiederkehrende Messungen zur Standardcharakterisierung der Hardware durchgeführt. Dies umfasste einerseits U/I-Kennlinien bei einer Solltemperatur von 60 °C und einem Druck von 25 bar, siehe Abb. II.1. 29 und Abb. II.1. 30. Andererseits wurde jeweils eine Gasanalyse bei Stromstärken von 10, 30 und 60 A bei einer Solltemperatur von 60 °C und einem Druck von 25 bar durchgeführt, siehe Abb. II.1. 31. Aus den Messdaten der U/I-Kennlinien, bei denen jeder Punkt 30 min gehalten wurde, konnte zudem eine energetische Bilanzierung vorgenommen werden, siehe Abb. II.1. 32.

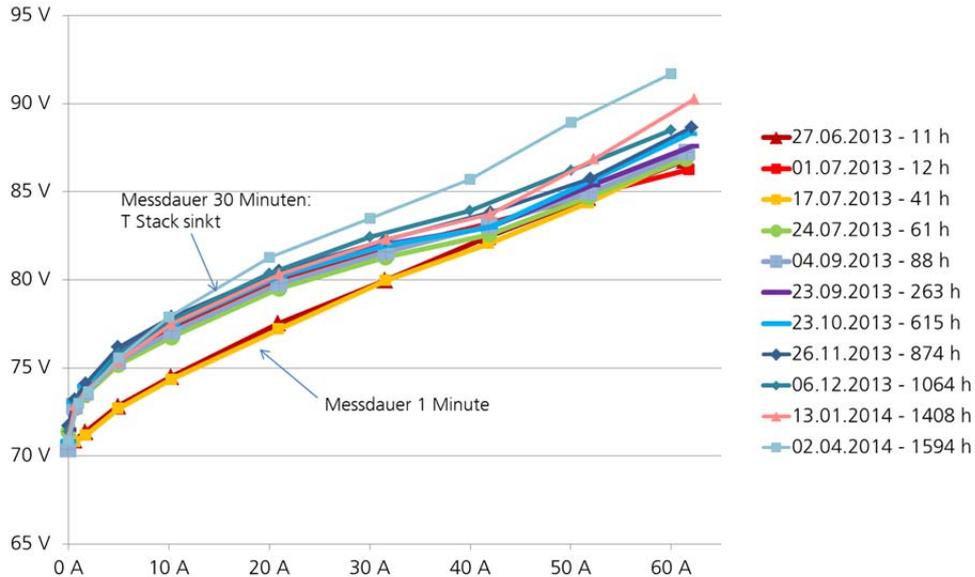


Abb. II.1. 29: U/I Kennlinie des EL 30 der wiederkehrenden Messungen bei 60°C und 25 bar.

Die einzelnen Stromstärken zur Aufnahme einer kompletten Kennlinie wurden anfangs in den wiederkehrenden Messungen jeweils nur 1 min gehalten. Bei den nachfolgenden Messungen wurde dann das Intervall auf 30 min erhöht, um gleichzeitig die energetische Bilanzierung durchführen zu können. Mit sinkender Stromstärke verringert sich jedoch die Abwärme des Zellstapels, sodass es zu einem Abkühlen der Zellen kommt und damit die Punkte der U/I-Kennlinie nicht unter konstanten Bedingungen aufgenommen wurden. Aus diesem Grund ist in Abb. II.1. 29 ein bogenförmiger Verlauf bei geringen Stromdichten zu sehen. Über die Laufzeit ist eine Zunahme der Stackspannung über der Stromstärke zu beobachten, dass auf eine Alterung des Zellstapels schließen lässt.

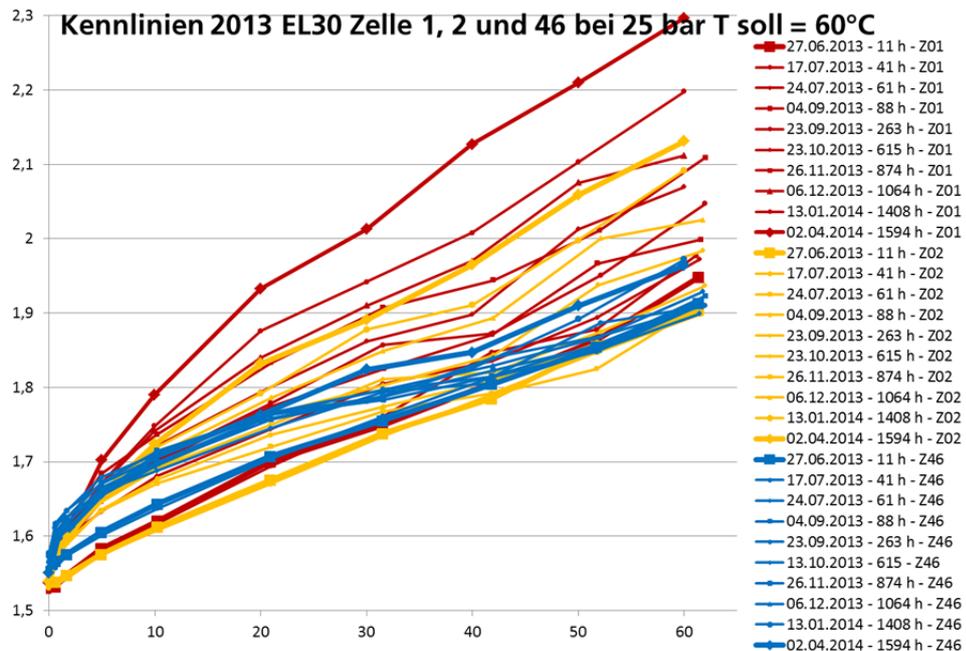


Abb. II.1. 30: U/I Kennlinien der Zellen 1 (rot), 2 (gelb) und 46 (blau) des EL30 der wiederkehrenden Messungen bei 60 °C und 25 bar.

Deutlich zu erkennen ist in Abb. II.1. 30, dass die Spannung der Zelle 1 mit der Zeit deutlich schneller steigt als beispielsweise die Spannung der Zellen 2 oder 46. Dies deckt sich mit den weiter unten vorgestellten Messungen am Shortstack und weist auf ein thermisches Optimierungspotenzial hin.

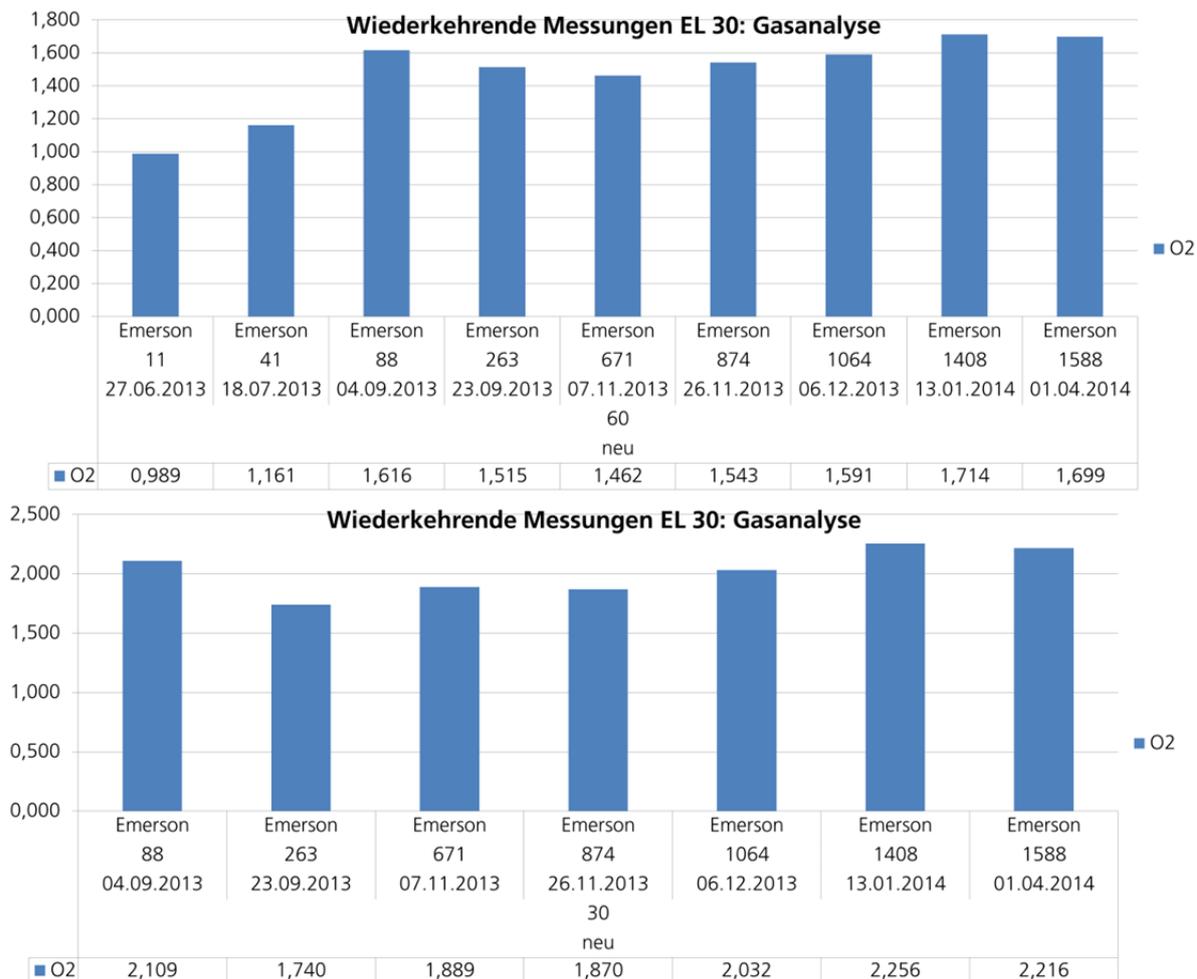


Abb. II.1. 31: Gasanalyse auf der O₂-Seite des EL30 der wiederkehrenden Messungen. Oben bei 60 A, unten bei 30 A, jeweils bei 25 bar.

Der Sauerstoffgehalt auf der Wasserstoffseite lag bei allen Messpunkten immer unter der Nachweisgrenze von 0,01 %. Der Wasserstoffgehalt auf der Sauerstoffseite war über die gesamte Laufzeit unauffällig bei rund 1,6 % (Stackstrom: 60 A) und 2 % (Stackstrom: 30 A).

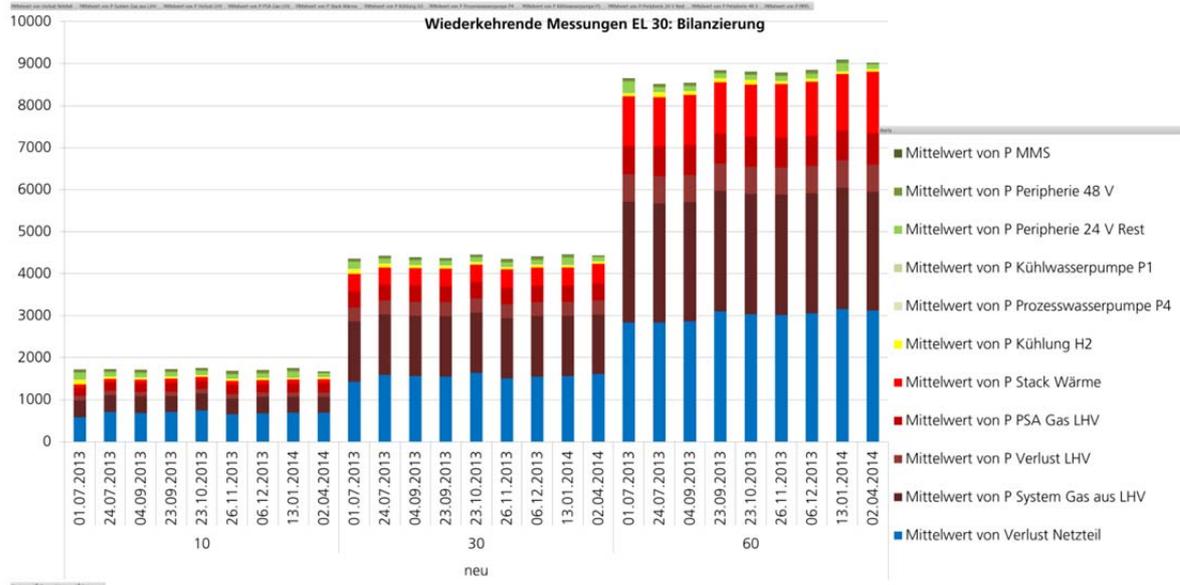


Abb. II.1. 32: Energetische Bilanzierung des EL30 in verschiedenen Lastpunkten: Links 10 A, Mitte 30 A, rechts 60 A.

Insgesamt hat das System in der aktuellen Hardwarekonfiguration ca. 1.600 Betriebsstunden erreicht. Die Entwicklung der U/I-Kennlinien weist eine gewisse Degradation der Kennwerte des Stacks auf, jedoch ist diese nicht kritisch. Da noch keine wesentliche Degradation auftritt, ergeben sich aus der energetischen Bilanzierung keine neuen Rückschlüsse.

Basierend auf den Erkenntnissen der Charakterisierung des EL30 bilden die Wasseraufbereitung, die Pumpenregelung, die PSA und die elektromagnetisch betriebenen Ventile das größte Optimierungspotenzial der Peripherie und der Betriebsführung.

Da es keine interne Prozesswasseraufbereitung gibt, ist die Leitfähigkeit des Prozesswassers relativ hoch. Bei Überschreiten einer bestimmten Leitfähigkeit wird Prozesswasser abgelassen und neues zugeführt. Die Lebensdauer der Ionentauscher für die (externe) Wasseraufbereitung ist dadurch relativ gering, da deutlich mehr Wasser neu zugeführt werden muss, als durch die Elektrolyse verbraucht wird.

Die Prozesswasserpumpe läuft immer bei voller Leistung, diese könnte bei geringeren Stromdichten jedoch mit geringerer Leistung gefahren werden. Ebenso läuft der Lüfter relativ konstant. Die Kühlwasserpumpe läuft - abhängig von der Stacktemperatur - zwischen 27 und 35 %. Eine Temperaturregelung auf 60 °C ist bei Strömen unter 50 A nicht möglich, die Stacktemperatur beginnt zu sinken, wodurch sich der Spannungswirkungsgrad verringert.

Die PSA wechselt bis zu einer Stromstärke von 2 A zeitgesteuert alle 5 min. Dadurch geht Gas verloren und der Systemwirkungsgrad verringert sich. Ab einer Stromstärke von 1 A wechselt die PSA nicht. Idealerweise sollte die Zeit für den Wechsel der PSA proportional zur Stromstärke realisiert werden.

Elektrische Ventile verbrauchen relativ viel Energie. Vor allen die im Betrieb dauerhaft betätigten „normally open“ Sicherheitsventile könnten durch pneumatische Ventile ersetzt werden. Weitere elektrische Ventile könnten zur Minimierung des Verbrauchs bistabil ausgeführt werden.

Für die Umsetzung möglicher Hardwareoptimierungen wird auf den Bericht in AP 1a verwiesen. Die oben zusammengefassten Punkte wurden mit der Firma H-TEC ausführlichen in ei-

nem bilateralen Workshop diskutiert. Bei der Betriebsführung lag ein Augenmerk auf den Bereitschaftsmodus, der bei dem EL30 auf die Anforderungen eines Laborgerätes abgestimmt sind. In einer PtG-Anwendung muss eine energetische Optimierung ebenfalls berücksichtigt werden. So laufen im Bereitschaftsmodus alle Pumpen und die Kühlung, das Prozesswasser wird regelmäßig gespült und das System steht unter Druck. Für den fluktuierenden Betrieb erscheint ein eingeschränkter Bereitschaftsmodus sinnvoll, in dem nur der Druck gehalten wird, aber keine Pumpen laufen, keine Kühlung betrieben wird und kein kontinuierliches Spülen des Prozesswassers erfolgt.

Die Messungen unter Einbindung der simulierten Methanisierung und des Pufferspeichers waren aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Für die in Tab. II.1. 3 dargestellten Parameter wurde mit der in der fluktuierenden Messung B gemessenen Wasserstoffproduktion der zeitliche Verlauf des Speicherinhaltes berechnet.

Tab. II.1. 3: Parameter für die Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Speicherinhaltes

Speichervolumen	50,00 l
Minimaler Druck Speicher	5,00 bar
Anfangsdruck Speicher	9,50 bar
Enddruck Speicher	24,00 bar
Druck Methanisierung	5,00 bar
Durchfluss Methanisierung	4,10 l/min mittlere H ₂ Produktion aus Messung B

Der gewählte Solldurchfluss für die Methanisierung von 4,1 l/min entspricht der in der fluktuierenden Messung B gemessenen mittleren Wasserstoffproduktion des EL30. Abb. II.1. 33 zeigt grafisch den zeitlichen Verlauf des berechneten Speicherinhaltes.

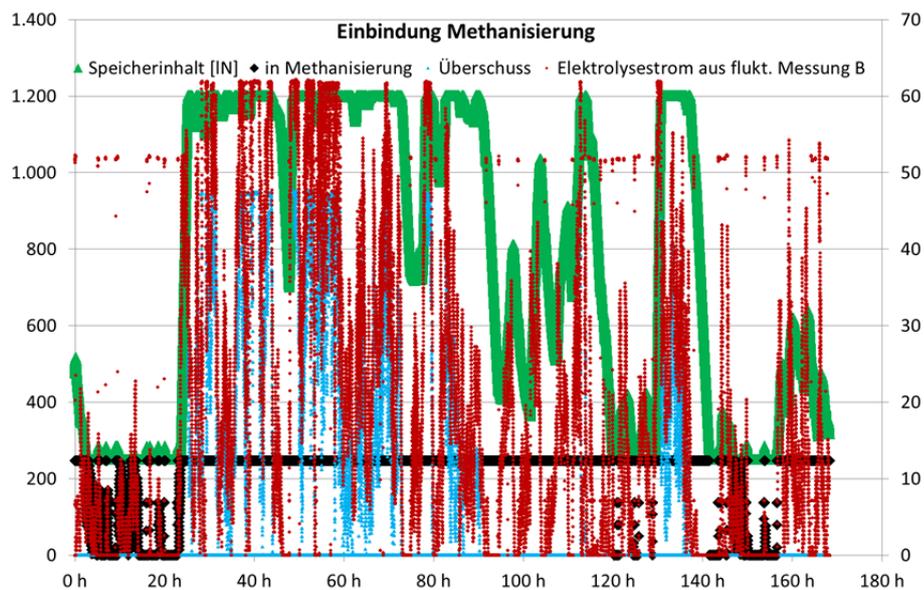


Abb. II.1. 33: Zeitlicher Verlauf des Speicherinhaltes

In den windschwachen Phasen wird der Solldurchfluss für die Methanisierung 27 Mal für insgesamt 6 h unterschritten. Während der restlichen 162 h wird die Methanisierung mit dem Solldurchfluss versorgt. In den windstarken Phasen werden allerdings 24 m³ (NTP) Wasser-

stoff erzeugt, die in dem 50 l großen Speicher nicht gespeichert werden können und als Überschuss verloren gehen. Der Speicherwirkungsgrad beträgt 59 %. Tab. II.1. 4 zeigt, wie sich die Größe des Speichers auf die Methanisierung auswirkt. Eine Erhöhung des Speicherdrucks würde sich positiv auf den Speicherwirkungsgrad auswirken.

Tab. II.1. 4: Einfluss der Speichergöße auf den Speicherwirkungsgrad

Speichergöße	Unterschreiten Solldurchfluss	Unterschreiten Solldurchfluss	Überschuss	Speicherwirkungsgrad
50 l	27 mal	6 h	24 m ³ (NTP)	59 %
100 l	16 mal	5 h	22 m ³ (NTP)	62 %
500 l	6 mal	1 h	15 m ³ (NTP)	75 %
1.000 l	0 mal	0 h	6 m ³ (NTP)	90 %

Messungen mit dem Shortstack

Neben der Vermessung des EL30 wurde eine Messkampagne mit einem baugleichen Shortstack durchgeführt. Der Shortstack wurde von H-TEC planmäßig im Februar 2013 geliefert und an die verfahrenstechnische Verrohrung am Teststand zur Charakterisierung des einzelnen Zellstapels mit 10 Zellen abgeschlossen. Wie weiter oben ausgeführt, musste faktisch der dafür notwendige Teststand komplett neu aufgebaut werden, um die Versuchsbedingungen abbilden zu können. Die elektrische Verdrahtung und Aktor- und Sensortests wurden im zweiten Quartal 2013 durchgeführt. Durch die geforderten Langzeitmessungen ergaben sich jedoch Probleme in der Programmierung und Einbindung einzelner Komponenten, sodass der Teststand erst im Oktober 2013 zur Verfügung stand.

Während der Inbetriebnahme des Shortstacks traten nicht abschließend geklärte Verunreinigungen am optischen Sensor im Behälter auf der Wasserstoffseite und an einem Magnetventil auf, über welches das Wasser von der Wasserstoff- zur Sauerstoffseite zurückgedrückt wurde. Nachdem der Sensor gereinigt und das Magnetventil durch einen Filter geschützt sowie doppelt ausgeführt wurde, gab es keinerlei Probleme mehr. Evtl. wurden die Verunreinigungen bei der Inbetriebnahme des neuen Stacks ausgetragen.

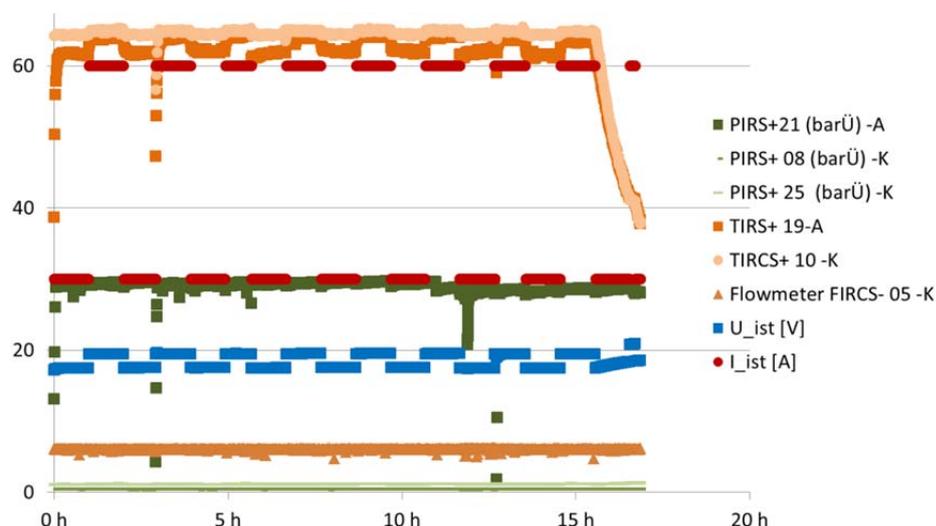


Abb. II.1. 34: Zyklisierung des Shortstacks (65 °C, 30 bar, 8.10.2013 bis 10.10.2013)

Danach wurde ein Eingangstest, bestehend aus einer 15 h-Zyklierung (Abb. II.1. 34), der Aufnahme von U/I-Kennlinien bei verschiedenen Drücken und Temperaturen (Abb. II.1. 35) sowie eine Gasanalyse (Abb. II.1. 36) durchgeführt. Die Spannungen blieben nach der 15 h-Zyklierung (im Wechsel 1 A/cm² und 2 A/cm²) auf einem konstanten Niveau, sodass anschließend die Kennlinienaufnahme erfolgen konnte.

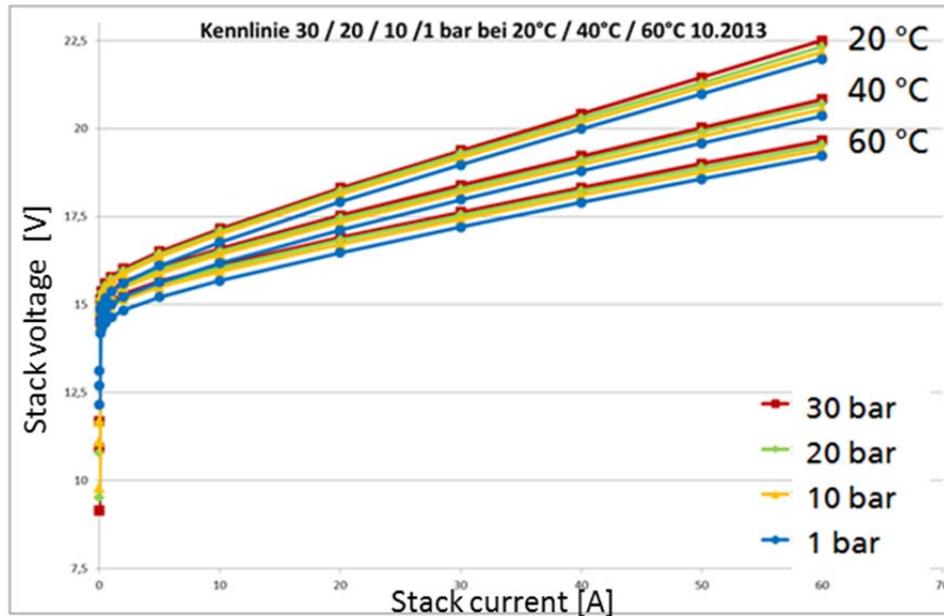


Abb. II.1. 35: U/I-Kennlinien des Shortstacks in der Eingangscharakterisierung

Die Spannung steigt deutlich mit sinkender Temperatur und marginal mit steigendem Druck. Dies entspricht dem typischen Leistungsverhalten einer PEM-Elektrolysezelle. Die Kennwerte lassen auf ein sehr gutes Leistungsverhalten des Shortstacks schließen.

Wie erwartet lag der Sauerstoffgehalt auf der Wasserstoffseite in allen Messpunkten unterhalb der Nachweisgrenze von 0,01 %. In Abb. II.1. 36 kann dies an dem negativen Off-Set (kleine, hellblaue Balken) erkannt werden. Der Wasserstoffgehalt auf der Sauerstoffseite stieg mit zunehmendem Druck und Temperatur und abnehmendem Strom auf Werte bis zu 3 Vol.-%. Die Messwerte stehen in guter Übereinstimmung mit denen des EL30.

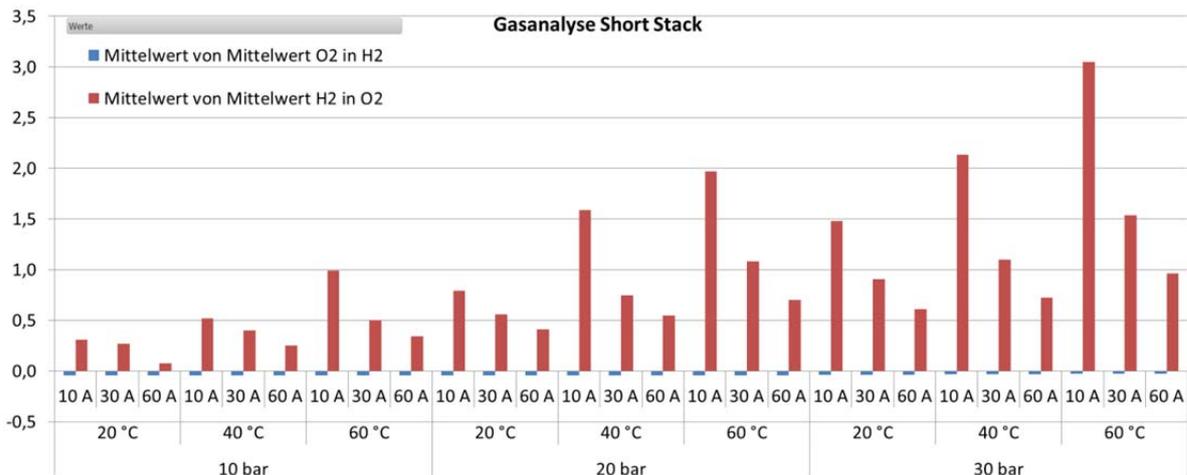


Abb. II.1. 36: Gasanalyse des Shortstacks in der Eingangscharakterisierung

Anschließend erfolgte die Dauermessung bei einer konstanten Stromdichte von 2 A/cm² mit 60 °C und 30 bar. Es wurden insgesamt 8 Blöcke à 240 h, 1 Block à 480 h und 1 Block à 720 h (insgesamt 3.120 h) durchgeführt. Dazwischen erfolgte jeweils eine wiederkehrende Messung (U/I- Kennlinie und Gasanalyse bei 60 °C und 30 bar). Das Ionenaustauscherharz im Teststand wurde am Anfang nach 960 h ausgetauscht, danach immer nach weiteren 720 h.

In Abb. II.1. 37 ist der zeitliche Verlauf der Dauermessung zu sehen. Neben den Einzelspannungen sind auch relevante Drücke (im 3. Block ist der Drucksensor defekt, im 4. Block ist er nicht richtig kalibriert) und Temperaturen sowie die konstante Stromstärke dargestellt. Es kommt zu einem kontinuierlichen Anstieg und Auseinanderlaufen der Einzelzellspannungen, wobei die Randzelle 1 wie im EL30 am stärksten betroffen ist. Während des 4. Blocks kam es zu einem Anstieg der Leitfähigkeit des Elektrolysewassers und damit verbunden zu einem stärkeren Anstieg aller Zellspannungen. Die Ursache für diesen Anstieg konnte nicht abschließend geklärt werden, da in Rücksprache mit H-TEC der Stack nicht außerplanmäßig geöffnet werden sollte. Vor Beginn des 5. Blocks wurde jedoch das Ionenaustauscherharz im Teststand ausgetauscht. Eine Verbesserung war relativ schnell zu beobachten. Als Konsequenz wurde danach das Ionenaustauscherharz immer nach 720 h gewechselt.

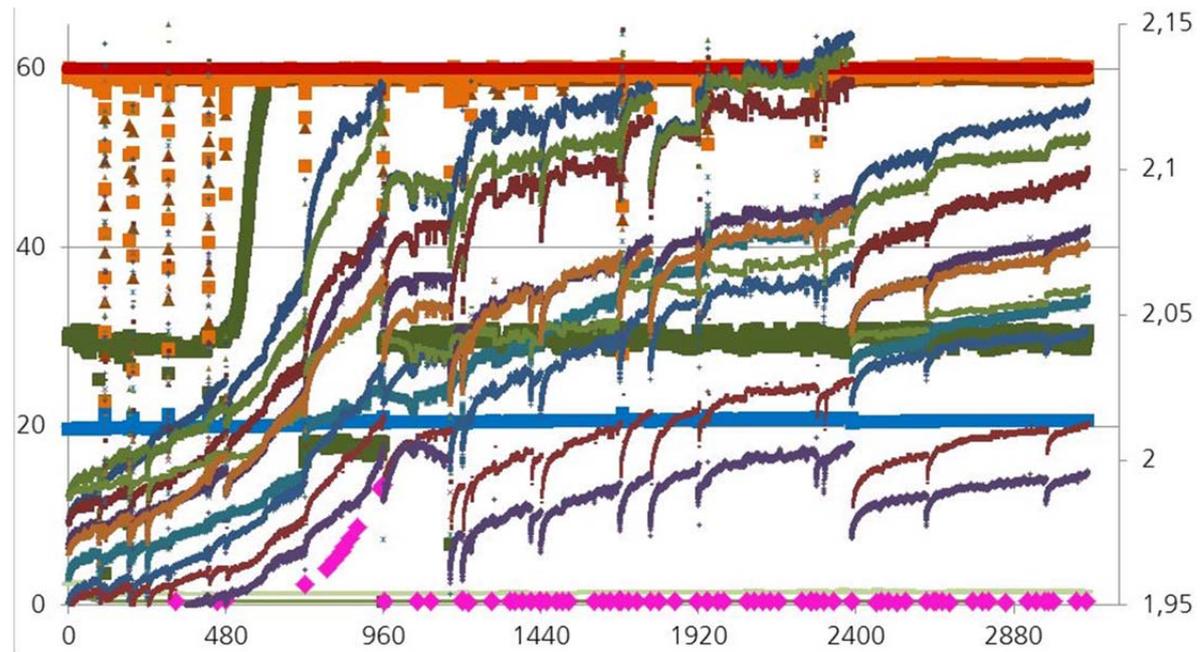


Abb. II.1. 37: Zeitlicher Verlauf der Dauermessung (30 bar, 60 °C, 60 A, 28.10.2013 bis 1.07.2014))

Ein zentrales Ziel dieser Messreihe war die Bestimmung der Decay-Rate (also im galvanostatischen Betrieb die Verschlechterung der Zellspannung bei konstanten Strom) unter Laborbedingungen. Es gibt keine feste Definition zur Bestimmung dieser Größe. In diesem Projekt wurde die Decay-Rate (DR) auf folgende Arten berechnet:

$$DR1 = \frac{U_n - U_0}{t_n - t_0}$$

$$DR2 = \frac{\text{Mittelwert } U_{(n+1h)} - \text{Mittelwert } U_{(n-1h)}}{\text{Mittelwert } t_{(n+1h)} - \text{Mittelwert } t_{(n-1h)}}$$

$$DR3 = \frac{\text{Mittelwert } U_{(n-1h)} - U_0}{\text{Mittelwert } t_{(n-1h)} - t_0}$$

$$U_0 = \text{Mittelwert } U_{0, (0,5h+/-0,2h)}$$

$$t_0 = 0,5 h$$

Abb. II.1. 38 und Abb. II.1. 39 zeigen die Decay-Raten sowie den zeitlichen Verlauf der Stackspannung und der Zell-Einzelspannungen.

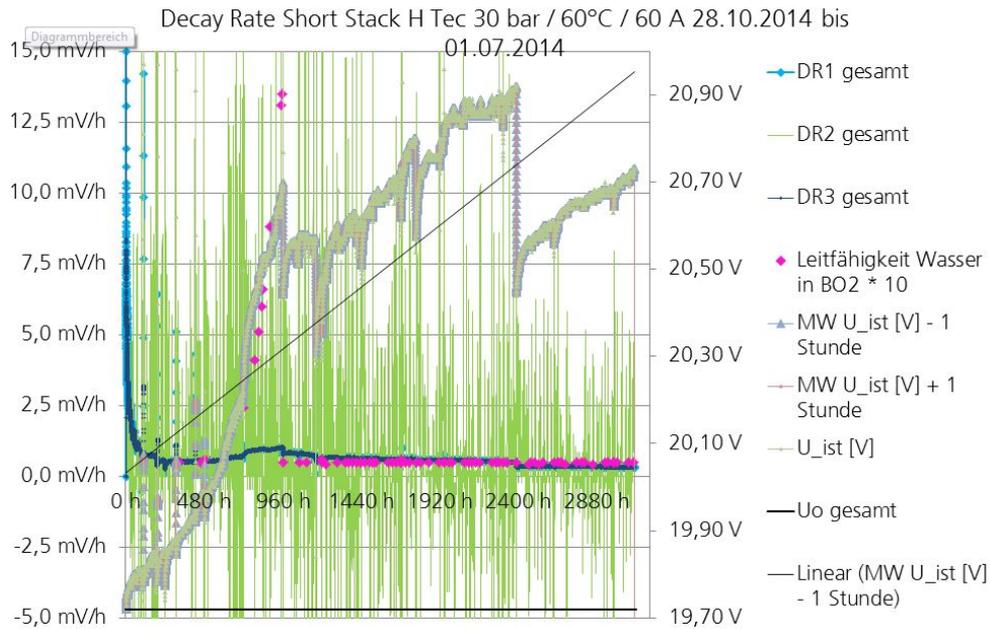


Abb. II.1. 38: Zeitliche Entwicklung der Decay-Raten des Shortstacks

Gut erkennbar ist das Einlaufverhalten der berechneten Decay-Raten während der ersten 100 h und der Anstieg der Stackspannung im Zusammenhang mit dem Anstieg der Leitfähigkeit, siehe Zeitintervall zwischen ca. 500 und 950 h. Durch häufigeres Wechseln der Ionentauscherharze konnte später ein ungewollter Anstieg der Leitfähigkeit wirkungsvoll verhindert werden. Nach 3.120 h liegt die Decay-Rate DR3 des 10-Zellers bei rund 0,3 mV/h. Aufgrund der Auflösung der Spannungsmessung schwankt die Decay-Rate DR2 sehr stark. Ein weiterer Schritt zur Minimierung der Decay Rate wurde durch das Nachziehen der Verschraubung des Stacks erreicht. Dazu wurde der ursprüngliche Anzugsmoment wieder eingestellt. Nach 3.120 h liegt die mittlere Decay-Rate die einzelne Zelle bei rund 0,03 mV/h. Wie im EL30 degradiert Zelle 1 am deutlichsten.

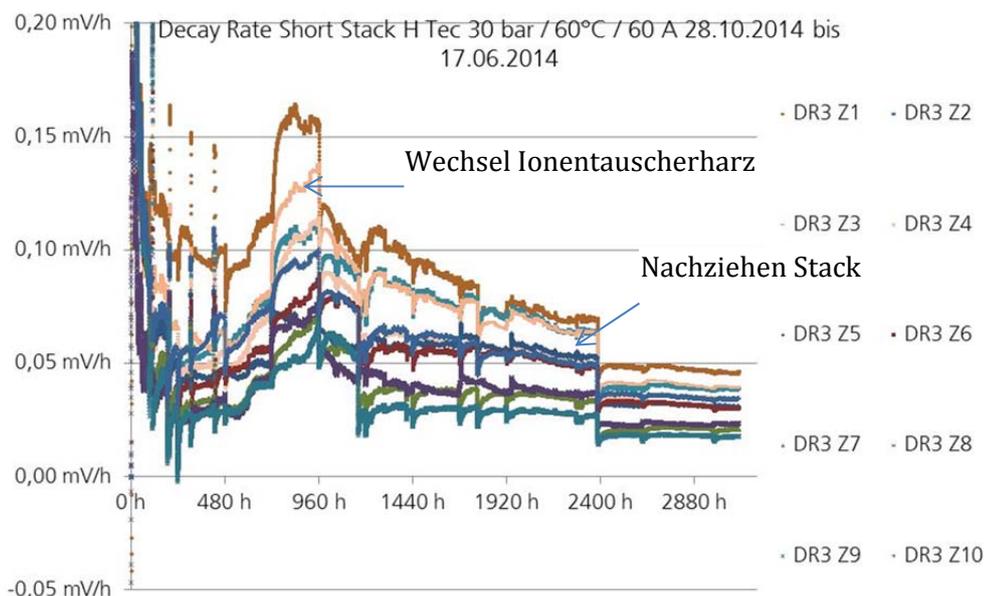


Abb. II.1. 39: Decay-Raten DR3 der Einzelzellen des Shortstacks

Die Degradationsraten stimmen mit parallelen Messungen beim Partner H-TEC überein, sind aber für die anvisierte Lebensdauer von ca. 40.000 bis 60.000 h zu hoch. Trotzdem war zum Ende des Projektes das Abschaltkriterium noch nicht erreicht, die Messungen wurden jedoch mit Projektende eingestellt.

Abb. II.1. 40 zeigt die zwischen den einzelnen Blöcken der konstanten Dauermessung aufgenommenen U/I- Kennlinien (30 bar und 60 °C). Gut zu erkennen ist der Anstieg der Stackspannung für die einzelnen Stromdichten, bis nach 2.400 h die Schrauben nachgezogen wurden. Daraufhin sinkt die Stackspannung wieder auf den 960 h-Wert.

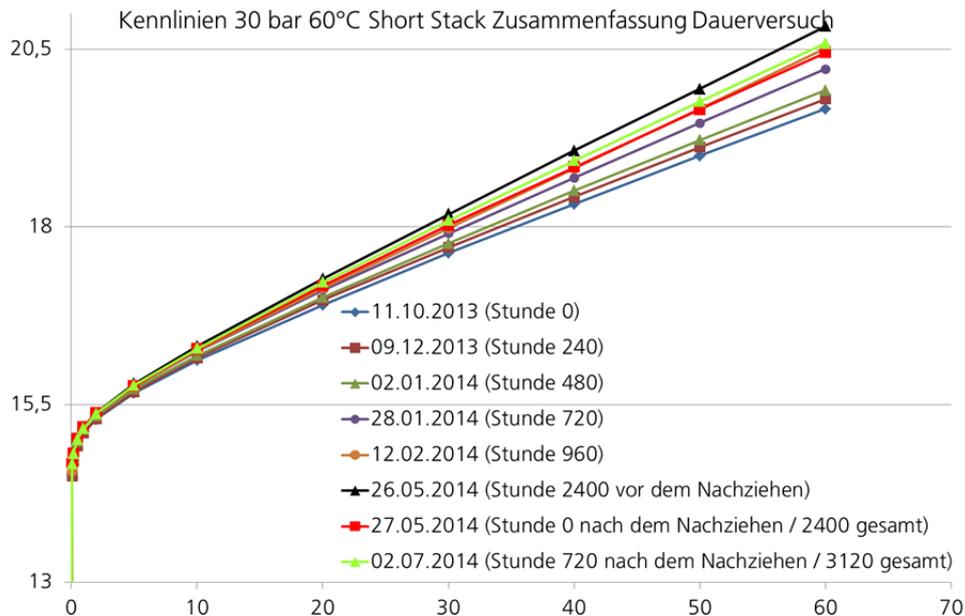
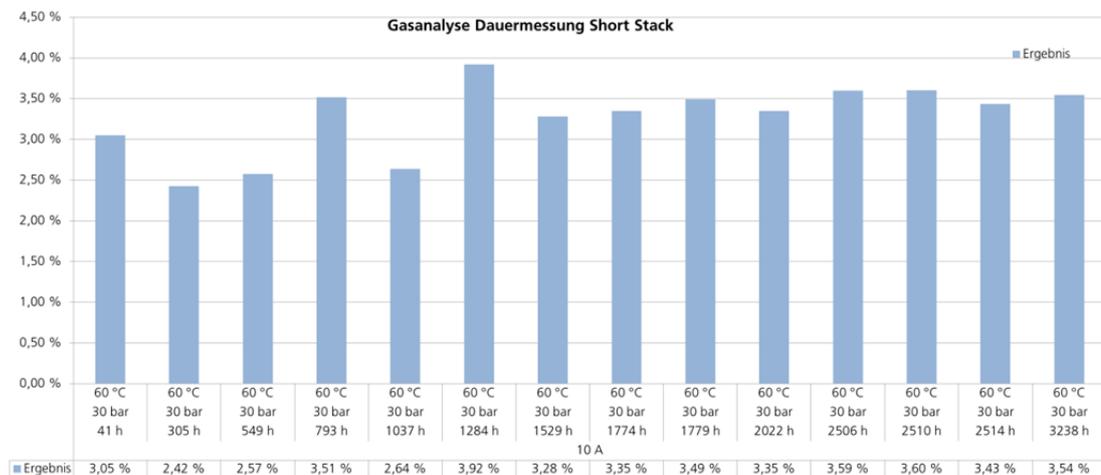


Abb. II.1. 40: Wiederkehrende U/I- Kennlinien bei 30 bar und 60°C

Neben dem Anstieg der Zellspannungen ist die Gasreinheit ein wichtiger Indikator für den Zustand des Zellstapels, insbesondere für den Zustand der Membran. Wie bei den Messungen mit dem EL30 lagen die Werte für den Sauerstoffgehalt im Wasserstoff immer unter der Nachweisgrenze der Gasanalyse. Abb. II.1. 41 zeigt daher nur die zwischen den Blöcken bei 25 bar und 60 °C gemessenen Werte für die Sauerstoffreinheit bei 10 und 60 A.



Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz
 - H₂O-Elektrolyse und Synthese von Gaskomponenten -

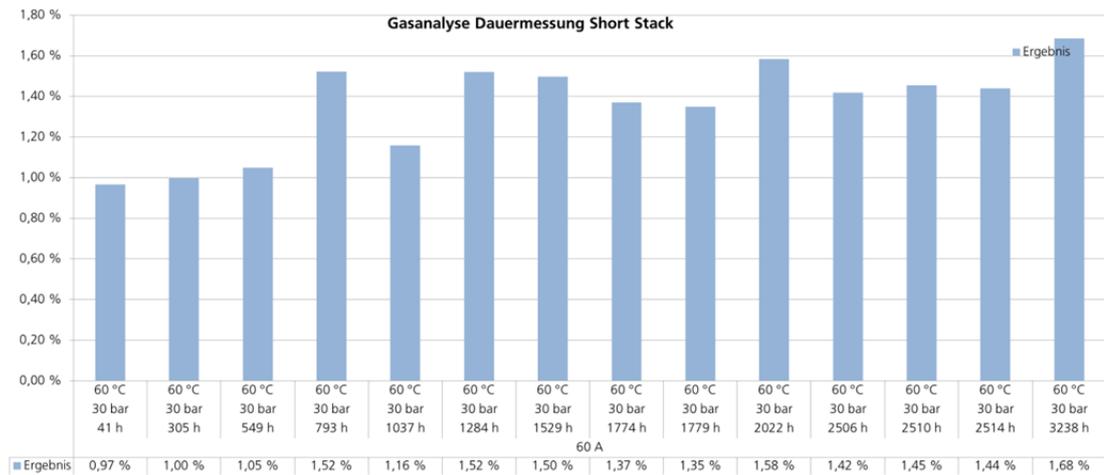


Abb. II.1. 41: Gasreinheit ausgedrückt als Prozentwert vol-% H₂/O₂ des Shortstacks bei 30 bar und 60°C auf der Sauerstoffseite bei 10 und 60 A (von oben)

Eine eindeutige Tendenz ist nicht zu erkennen. Es wird davon ausgegangen, dass die Membran noch nicht das Ende ihrer Lebensdauer erreicht hat, da sich ansonsten eine deutliche Verschlechterung der Gasqualität einstellen müsste.

1.2 AP 2: Methanisierung

1.2.1 AP 2a: Dreiphasen-Methanisierung (DVGW-EBI)

Zunächst wurde aus den verschiedenen möglichen Dreiphasen-Reaktorkonzepten der Blasensäulen-Reaktor als am besten geeignet ausgewählt, da bei diesem Reaktortyp mit den üblicherweise darin eingesetzten pulverförmigen Katalysatorpartikeln die geringsten Probleme mit Porendiffusionshemmungen zu erwarten sind.

Die Arbeiten zur Dreiphasen-Methanisierung in der Blasensäule umfassen 5 Teilbereiche:

- 1. Untersuchungen zur Hydrodynamik
- 2. Bestimmung der Reaktionskinetik in einem Autoklaven
- 3. Methanisierungsversuche in der Blasensäule
- 4. Modellierung des Gesamtsystems

Die Versuche zur Hydrodynamik waren notwendig, da diese bei Blasensäulen die erreichbaren Umsätze maßgeblich beeinflusst. Reaktionskinetik-Messungen in einem Autoklav wurden durchgeführt, um für das Reaktormodell notwendige kinetische Daten zu ermitteln. Die Blasensäulen-Versuche können u. a. dazu verwendet werden, das entwickelte Reaktormodell zu validieren. Mit Hilfe des im 4. Abschnitt entwickelten reaktionstechnischen Gesamtmodells wurde eine großtechnische Anlage ausgelegt werden.

Neben den genannten Punkten war die Identifikation von für die Dreiphasen-Methanisierung geeigneter Flüssigkeiten, insbesondere die Bestimmung ihrer thermischen Stabilität, wichtig. Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität von IL wurden in Zusammenarbeit mit loLiTec bearbeitet und werden in AP 3 beschrieben.

1. Untersuchungen zur Hydrodynamik

Versuchsaufbau und Durchführung

Unter dem Begriff Hydrodynamik wird im Zusammenhang mit Blasensäulen-Reaktoren im Wesentlichen das Zusammenspiel von Strömungsregime, Blasengröße d_B und relativem Gasgehalt ε_G verstanden. Der relative Gasgehalt ε_G ist definiert als das Volumen der Gasphase bezogen auf das Gesamtvolumen der begasten Suspension (**Gl. II.1. 1**). Nach [50] und [51] ist der volumetrische Stofftransportkoeffizient $k_{La} \sim \varepsilon_G^{1,2}$. Somit ist der Gasgehalt der wichtigste Einflussfaktor auf den Stofftransportkoeffizienten.

Gemessen wurde der Gasgehalt in einem Glasreaktor (Abb. II.1. 42). Jeder Messpunkt wird unabhängig voneinander mindestens zweimal gemessen und das Ergebnis gemittelt. Ist die Abweichung zwischen diesen Messpunkten zu groß, werden die Messpunkte verworfen. Der Glasreaktor kann mit Drücken bis 10 bar betrieben werden. Als Gasverteiler wurden verschiedene Lochplatten eingesetzt.

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_R} = \frac{h_{begast} - h_{unbegast}}{h_{begast}}$$

Gl. II.1. 1

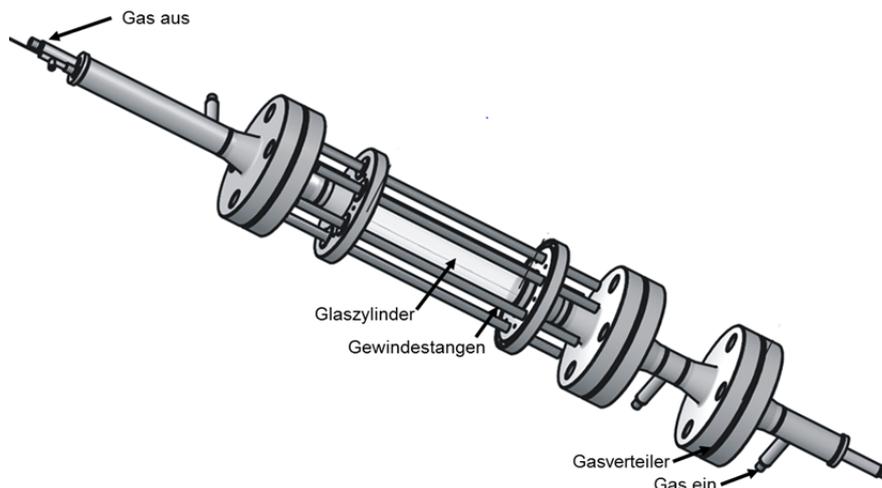


Abb. II.1. 42: Blasensäule mit Glaszylinder zur Messung der hydrodynamischen Kenngrößen

Bei jedem Betriebspunkt wird die Flüssigkeitssäule mehrmals pro Einstellung mit einer Hochgeschwindigkeitskamera fotografiert. Damit können Füllstand sowie Blasengröße ermittelt werden. Das Strömungsregime kann aus der Blasengrößenverteilung sowie aus den Auftragungen von ε_G vs. u_G ermittelt werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurden drei Kampagnen zur Hydrodynamik mit jeweils zahlreichen Versuchsreihen durchgeführt. Insgesamt wurden sieben verschiedene Flüssigkeiten (4 IL und 3 Öle), zwei Feststoffe, zwei Gasverteiler sowie zahlreiche Gasdichten und Feststoffbeladungen untersucht. Die Öle umfassen zwei Silikonöle auf Polydimethylsiloxan-Basis (Handelsnamen X-BF und X-MT) sowie Dibenzyltoluol (DBT). Tab. II.1. 5 gibt einen Überblick über die in den Messungen variierten Parameter.

Tab. II.1. 5: Übersicht über durchgeführte Kampagnen zur Bestimmung hydrodynamischer Größen

Kampagne	H-1	H-2	H-3
u_G in cm/s	0,4 - 4	0,5 - 4	0,4 - 3
p in bar	1 - 5	1 - 2	1
Flüssigkeiten	DBT, [BMMIM][BTA], X-BF	DBT, [PMPip][BTA], [N ₁₁₁₄][BTA]	X-BF, [P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA]
Temperatur T in °C	50 - 300	150 - 270	150 - 240
Feststoff	Methanisierungs- katalysator	Methanisierungs- katalysator	Methanisierungs- katalysator, reines Nickel

Ergebnisse

Im Folgenden sollen die wichtigsten Einflussgrößen auf die Hydrodynamik in Blasensäulen-Reaktoren dargestellt werden. Dies gibt Hinweise auf die optimaler Weise zu wählenden Betriebsbedingungen bei der Dreiphasen-Methanisierung.

Gasgeschwindigkeit u_G

Im homogenen Regime ist $\varepsilon_G \sim u_G$, während im heterogenen Regime die Abhängigkeit geringer ist. In Abb. II.1. 43 ist der lineare Bereich für kleine u_G erkennbar. Im zugehörigen Foto lässt sich die homogene Blasengrößenverteilung erkennen. Die Übergangsgasgeschwindigkeit homogen/heterogen liegt bei 1 – 1,5 cm/s. Der verhältnismäßig frühe Übergang ist nach

[52] charakteristisch bei Einsatz von Lochplatten, vor allem bei Flüssigkeiten mit erhöhter Viskosität. Kolbenblasenströmung wird bereits bei $u_G = 3 \text{ cm/s}$ erreicht, was für kleine Reaktoren und Flüssigkeiten mit Viskositäten ab ca. 3 mPa s typisch ist [53].

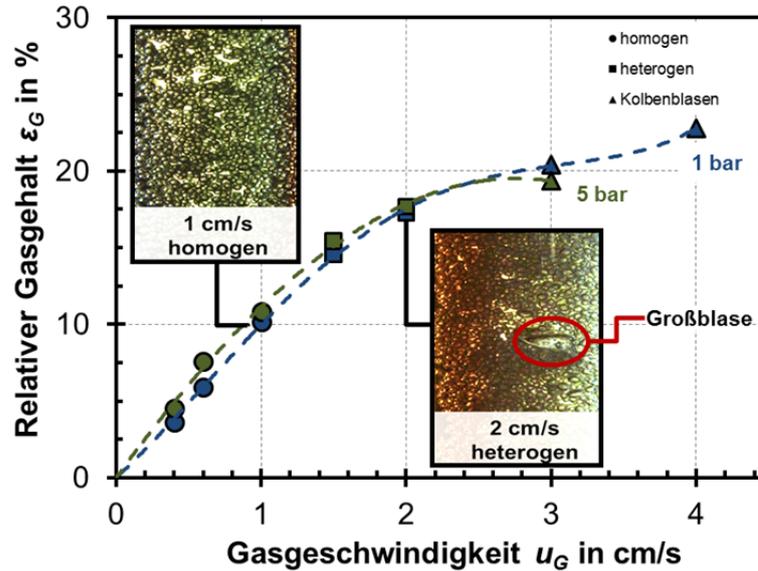


Abb. II.1. 43: Einfluss des Strömungsregimes auf den Verlauf $\epsilon_G = f(u_G)$ für N₂/X-BF bei 250 °C ($\eta_L = 3,5 \text{ mPa s}$); (Fotos gelten für 1 bar-Versuche)

Flüssigkeitseinfluss (η_L und σ_L)

Ionische Flüssigkeiten sind aufgrund ihres geringen Dampfdrucks vielversprechend für den Einsatz im Dreiphasen-Reaktor. Nachfolgend wurde untersucht, in wie weit diese Stoffklasse im Vergleich zu Wärmeträgerölen aus hydrodynamischer Sicht für die Methanisierung geeignet sind. Dazu muss der Einfluss der Viskosität η_L und der Oberflächenspannung σ_L auf die Hydrodynamik geklärt werden. Bei Betriebstemperatur der Methanisierung sind η_L und σ_L für die betrachteten Flüssigkeiten moderat (Tab. II.1. 6). Eine Ausnahme ist die Oberflächenspannung der IL, die mit steigender der Temperatur nur langsam abnimmt.

Tab. II.1. 6: Stoffdaten der untersuchten Flüssigkeiten bei 300 °C

Flüssigkeit	Typ	Dichte in kg/m ³	Viskosität in mPa s	Oberflächenspannung in mN/m
Dibenzyltoluol (DBT)	aromat. Öl	837	0,38	15,4
Polydimethylsiloxan (X-BF)	Silikonöl	740	2,58	5,1
[BMMIM][BTA]	IL	1167	0,45	21,1
[N ₁₁₁₄][BTA]	IL	1150	0,51	28,0
[PMPip][BTA]	IL	1173	0,48	25,3
[P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA]	IL	867	0,75	11,4

Im Rahmen dieses Projektes wurde vermutlich erstmals die Hydrodynamik von ionischen Flüssigkeiten in Blasensäulen bei Temperaturen über 100 °C untersucht. Bekannt ist bereits, dass IL bei Raumtemperatur geringe Werte für ϵ_G und $k_L a$ liefern, was bisher durch die hohe Viskosität von IL bei diesen Temperaturen erklärt wird [54], [55]. Abb. II.1. 44 zeigt, dass das

Blasenbild des IL [BMMIM][BTA] bei 200 °C wesentlich schlechter ist, als das von X-BF und DBT. Da die Viskosität von X-BF 3,5 mal höher ist als die des IL, kann das Verhalten der IL im Gegensatz zu der in der Literatur gängigen Meinung nicht alleine auf η_L zurückgeführt werden. Wie Abb. II.1. 45 zeigt, weist das IL [BMMIM][BTA] auch geringere relative Gasgehalte auf als die Öle. Dies ist auf die hohe Oberflächenspannung von IL zurückzuführen. Diese führt zur Blasenkoaleszenz und damit zu einer kleineren Gas/flüssig (G/L) Grenzfläche. Trotz ähnlicher Oberflächenspannung ist der relative Gasgehalt für IL geringer als für DBT. Eventuell sorgen oberflächenaktive Substanzen im DBT für eine Unterdrückung der Blasenkoaleszenz. Die starke Schaumbildung von DBT (Abb. II.1. 44) ist ein Indiz für die Anwesenheit solcher Substanzen, da auch Schäumen meist auf oberflächenaktive Substanzen zurückzuführen ist. Oberflächenaktiven Substanzen vermindern die Koaleszenz und führen zu erhöhten relativen Gasgehalten.

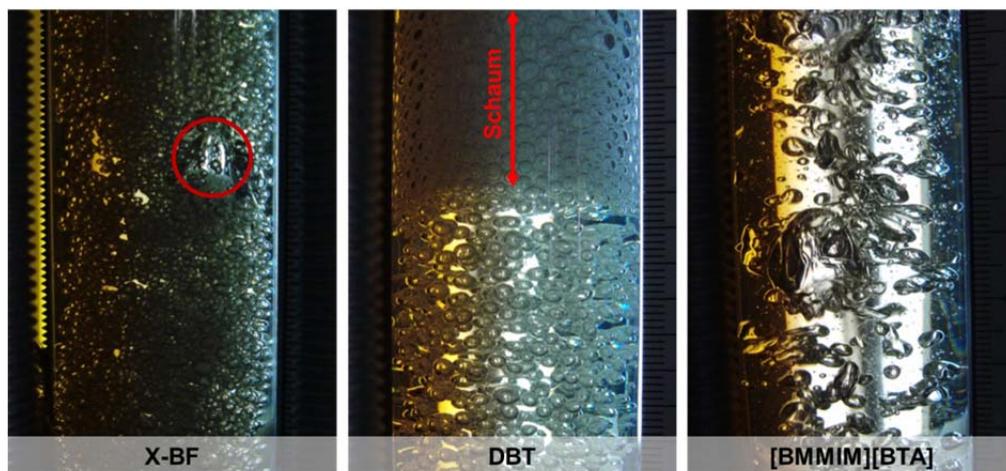


Abb. II.1. 44: Blasenbild für verschiedene Flüssigkeiten bei 200 °C, 1 bar und $u_G = 2$ cm/s mit N₂; (roter Kreis markiert große Blase); X-BF und [BMMIM][BTA]: heterogen, DBT: homogen

Neben [BMMIM][BTA] wurden aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilität auch die IL [PMPip][BTA] und [N₁₁₄][BTA] eingesetzt. Dabei zeigt sich in Abb. II.1. 45, dass diese drei IL aufgrund ähnlicher Werte für die Oberflächenspannung σ_L sehr ähnliche ϵ_G aufweisen. Dies erleichtert die Abschätzung des hydrodynamischen Verhaltens bei neuen IL, wenn σ_L bekannt ist.

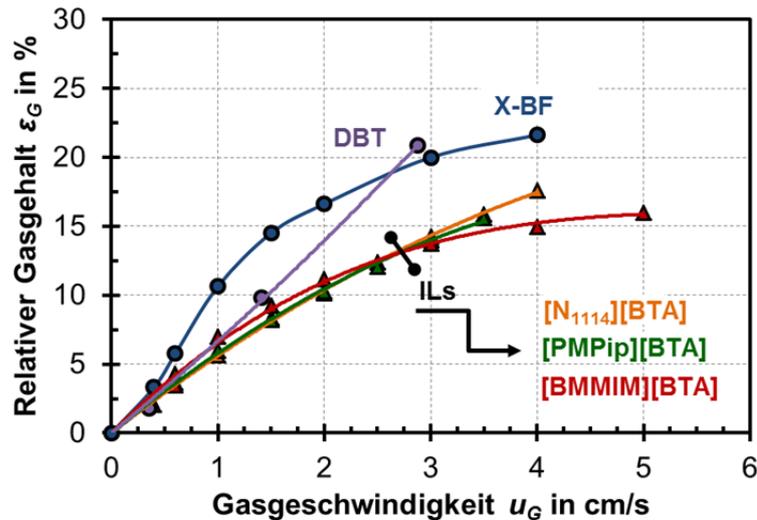


Abb. II.1. 45: Vergleich von ϵ_G für zwei Wärmeträgeröle und drei IL bei 1 bar

Um zu identifizieren, ob das hydrodynamische Verhalten der bisher gezeigten IL auf ihre für hohe Temperaturen verhältnismäßig hohe Oberflächenspannung zurückzuführen ist, wurde ein thermisch stabiles IL, [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA], mit geringerem σ_L als bei DBT verwendet (Tab. II.1. 6). Wie Abb. II.1. 46 zeigt, wird das Blasenbild tatsächlich merklich verbessert und die Koaleszenz vermindert. Für $u_G = 2$ cm/s kann bei 200 °C noch das heterogene Regime festgestellt werden, während die anderen IL bei dieser u_G bereits Kolbenblasenströmung aufweisen. Es ist allerdings auch erkennbar, dass [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] als einziges der untersuchten IL zur Schaumbildung neigt. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] wegen eventuell oberflächenaktiver Substanzen oder wegen geringerer Oberflächenspannung verminderte Koaleszenz im Vergleich zu anderen IL zeigt.

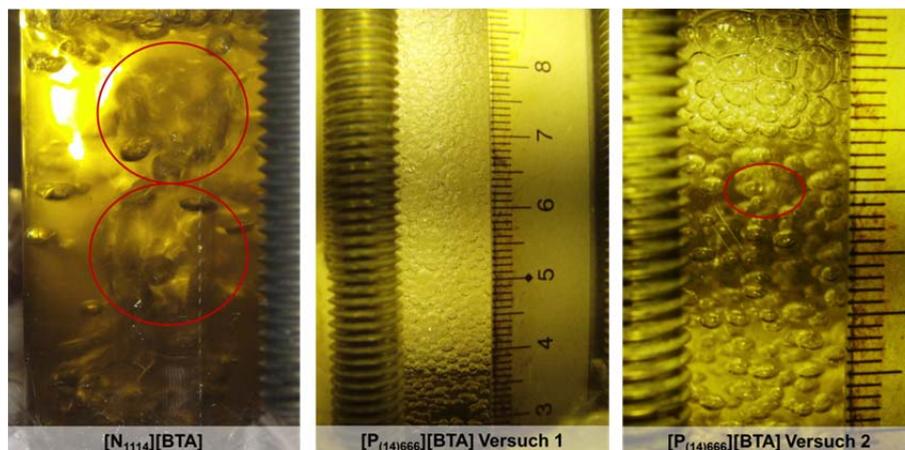


Abb. II.1. 46: Blasenbild für 2 IL bei 200 °C, 1 bar und $u_G = 2$ cm/s; (rote Kreise markieren große Blasen); [N₁₁₁₄][BTA]: Kolbenblasenströmung, [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA]: heterogen; das mittige Bild soll lediglich die Schaumbildung zu Versuchsbeginn darstellen

Fazit zum Flüssigkeitseinfluss auf die Dreiphasen-Methanisierung

- Die Öle zeigen bessere hydrodynamische Eigenschaften als die IL (höhere ϵ_G , stabileres homogenes Regime).

- Bei hohen Temperaturen ist die Oberflächenspannung die wichtigste Flüssigkeitseigenschaft mit Einfluss auf ε_G im homogenen Regime.
- Die Hydrodynamik von Ölen wird maßgeblich durch oberflächenaktive Substanzen beeinflusst.

Feststoffeinfluss ($V_{C_{SL}}, d_P$)

Der Methanisierungskatalysator ist ein Feststoff, daher wurde der Feststoffeinfluss auf die Hydrodynamik untersucht. Die Zugabe von Feststoffen vermindert für den Großteil der Versuche den relativen Gasgehalt. Dabei nimmt ε_G sowohl mit dem volumetrischen Feststoffanteil $V_{C_{SL}}$ als auch mit der Partikelgröße d_P ab. Wenn Partikel mit einem Durchmesser von 300 μm eingesetzt werden, kann im untersuchten u_G -Bereich kein homogenes Regime mehr detektiert werden und bereits bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 cm/s tritt Kolbenblasenströmung auf.

Fazit zum Feststoffeinfluss auf die Dreiphasen-Methanisierung

- Für die Dreiphasen-Methanisierung sollten möglichst kleine Katalysatorpartikel eingesetzt werden.
- Der Feststoffanteil $V_{C_{SL}}$ muss so gewählt werden, dass ein Optimum zwischen dem Stofftransport, der durch $V_{C_{SL}}$ verschlechtert wird, und der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch $V_{C_{SL}}$ erhöht wird, erreicht werden kann.

2. Bestimmung der Reaktionskinetik in einem Autoklaven

Im Rahmen des Projektes wurde ein Autoklav zur Bestimmung der Reaktionskinetik im Dreiphasen-System aufgebaut. Der Autoklav kann bis 55 bar und 400 °C betrieben werden. Zur Anpassung der Kinetik wurde ein einfacher Potenzansatz nach Gl. II.1. 2 benutzt:

$$r_{CH_4} = k \cdot p_{H_2}^\alpha \cdot p_{CO_2}^\beta \quad \text{mit } k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad \text{Gl. II.1. 2}$$

Die Auftragung der logarithmischen Reaktionsrate als Funktion der inversen Temperatur in Abb. II.1. 47 erlaubt eine Abschätzung zur Hemmung des Reaktionssystems. Wenn der Stofftransport den Reaktionsablauf bestimmt, weicht die gemessene Aktivierungsenergie von der Aktivierungsenergie für die katalytische Reaktion ab. Im Arrhenius-Diagramm (Abb. II.1. 47) ist zu sehen, dass der Temperaturbereich, unter dem die Kinetik der CO₂-Methanisierung bestimmt werden kann, zwischen 225 °C und 250 °C ($1000/T = 1,9$ bis $2,1 \cdot 1000/K$) liegt. In diesem Bereich ergibt sich die Aktivierungsenergie E_a aus der Steigung zu 118 kJ/mol. In der Literatur liegen Aktivierungsenergien zur CO₂-Methanisierung im zweiphasigen System üblicherweise zwischen 60 und 90 kJ/mol. Im Dreiphasen-System ist die Aktivierungsenergie also ca. 1,5-mal größer.

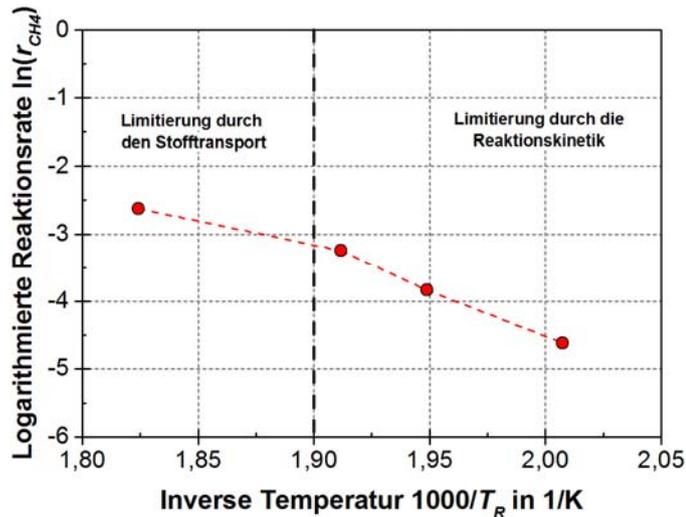


Abb. II.1. 47: Arrhenius Diagramm für die CO₂-Methanisierung (H₂/CO₂ = 4, p = 5 bar, T_{mod,CO2} = 20,5 kg s/mol)

Die Einflüsse des H₂-Partialdrucks p_{H2} und des CO₂-Partialdrucks p_{CO2} auf die Reaktionsrate r_{CH4} sind in Abb. II.1. 48 dargestellt. Eine Erhöhung von p_{H2} beeinflusst r_{CH4} mit einem Faktor α von 0,55. Dagegen zeigt p_{CO2} keinen merklichen Einfluss auf r_{CH4}. Daraus ergibt es sich eine Reaktionsordnung β = 0 (Gl. II.1. 3). Es ist auffällig, dass im Gegenteil zu einer im Festbettreaktor ermittelten Reaktionskinetik (Gl. II.1. 4 [56]) p_{CO2} keinen Einfluss auf die Reaktionsrate in einem Dreiphasen-System hat. Dieses besondere Verhalten zeigt, dass die Flüssigphase im Dreiphasen-Reaktor einen großen Einfluss auf die Methanisierungskinetik ausübt.

$$r_{CH4} = k \cdot p_{H2}^{0,55} \cdot p_{CO2}^0 \quad \text{mit } E_a = 118 \text{ kJ/mol} \quad (\text{dieses Projekt}) \quad \text{Gl. II.1. 3}$$

$$r_{CH4} = k \cdot p_{H2}^{0,21} \cdot p_{CO2}^{0,66} \quad \text{mit } E_a = 61 \text{ kJ/mol} \quad (\text{zweiphasiges System}) \quad \text{Gl. II.1. 4}$$

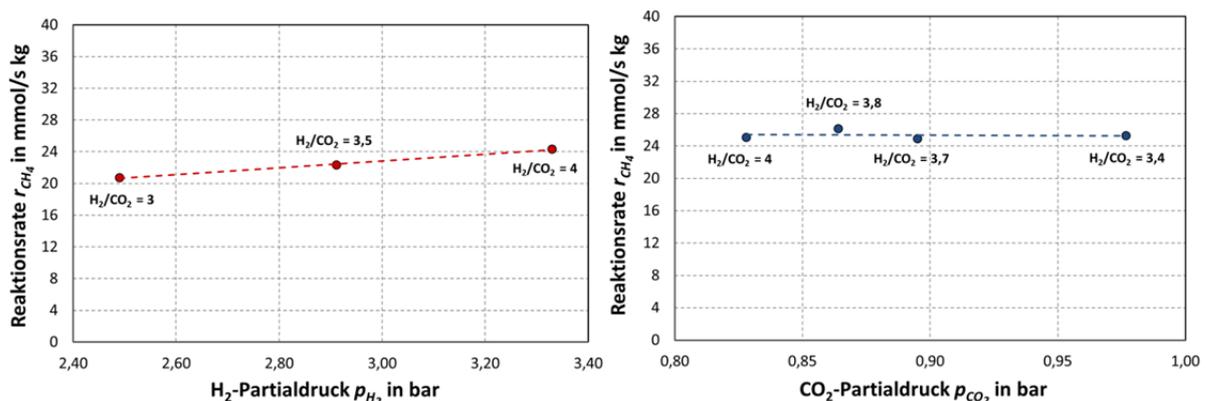


Abb. II.1. 48: Einfluss des H₂-Partialdrucks (links, p_{CO2} = 0,83 bar) und des CO₂-Partialdrucks (rechts, p_{H2} = 3,3 bar) auf die Reaktionsrate r_{CH4} bei 250 °C

Fazit zur Reaktionskinetik der Dreiphasen-Methanisierung

- Die Aktivierungsenergie im Dreiphasen-System ist ca. 1,5-mal größer als die Aktivierungsenergie im zweiphasigen System.

- Im Gegenteil zum zweiphasigen System hat der CO₂-Partialdruck im Dreiphasen-Reaktor keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
- Die intrinsische Reaktionskinetik der Dreiphasen-Methanisierung kann nur in einem dreiphasigen System mit Hilfe eines Autoklaven ermittelt werden.

3. Methanisierungsversuche in der Blasensäule

Versuchsaufbau und Durchführung

Die Versuche im dreiphasigen System wurden in den in Tab. II.1. 7 charakterisierten Stahlreaktoren, sowie vereinzelt im Glasreaktor DN 25, durchgeführt. Der Upscaling-Faktor bezogen auf die Querschnittsfläche beträgt etwa 5. Der Reaktor DN 50 entspricht der maximalen Größe, die hinsichtlich Gasverbrauch und Sicherheit im Labor als vertretbar erachtet wurde. Zur Temperaturmessung befinden sich an verschiedenen Stellen in Gas- und Flüssigphase Thermoelemente (Typ K). Die Gasdispargierung erfolgt mittels Lochplatten.

Tab. II.1. 7: Übersicht über eingesetzte Blasensäulen-Reaktoren

Reaktor	DN 25 Stahl	DN 25 Glas	DN 50 Stahl
d_R in mm	24,6	24,6	54,5
A in mm ²	475,3	475,3	2332,8
T_{max} in °C	400	≈ 300	350
p_{max} in bar	40	10	25

Im Rahmen des Projektes wurden zahlreiche Versuchskampagnen zur Blasensäulen-Methanisierung mit insgesamt vier verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführt. Dabei wurde sowohl die CO-, vor allem aber die CO₂-Methanisierung bei verschiedenen Drücken (1 – 20 bar) und Temperaturen (220 °C – 380 °C) untersucht. Alle nachfolgend gezeigten Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, mit der Wärmeträgerflüssigkeit Dibenzyltoluol (DBT) durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde ein kommerzieller Nickel-Katalysator verwendet.

Ergebnisse

Temperatur-, Druck und Flüssigkeitseinfluss

Die wichtigste Einflussgröße auf den Umsatz ist die Temperatur. Sowohl Stofftransport als auch Reaktionskinetik werden mit zunehmender Temperatur beschleunigt. Abb. II.1. 49 zeigt die Umsatzzunahme mit steigender Temperatur. Beispielsweise führt bei 5 bar (absolut) eine Temperaturerhöhung von 230 °C auf 250 °C zu einer Umsatz-Verdopplung. Die Ergebnisse zeigen, dass eine genaue Kenntnis der Temperaturstabilität der Flüssigkeit wichtig ist, um eine gute Reaktoreffizienz zu ermöglichen. Neben der Temperatur ist der Druck eine entscheidende Betriebsgröße. Eine Druckerhöhung bei konstanter GHSV (und damit steigender hydrodynamischer Verweilzeit) führt zu einer Umsatzerhöhung (Abb. II.1. 49). Dies ist zum einen auf die steigende mittlere hydrodynamische Verweilzeit zurückzuführen. Des Weiteren bewirkt die Druckerhöhung eine verbesserte Löslichkeit der Gase in der Flüssigkeit.

Ein wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Wärmeträgerflüssigkeit. In Abb. II.1. 49 wird deutlich, dass der Einsatz des Silikonöls X-BF zu einem deutlich erhöhten Umsatzgrad führt. Dies kann im Wesentlichen auf die bessere Löslichkeit von H₂ und CO in X-BF zurückgeführt werden. Wie Abb. II.1. 50 links zu entnehmen ist, weist X-BF im interessierenden Temperaturbereich die höchsten Löslichkeiten (und damit die geringsten Henry-Koeffizienten) auf. Trotz

der guten Ergebnisse mit X-BF wurde für alle weiteren gezeigten Versuche der Aromat DBT verwendet, da bei X-BF bereits bei 250 – 270 °C Zersetzung beobachtet wurde.

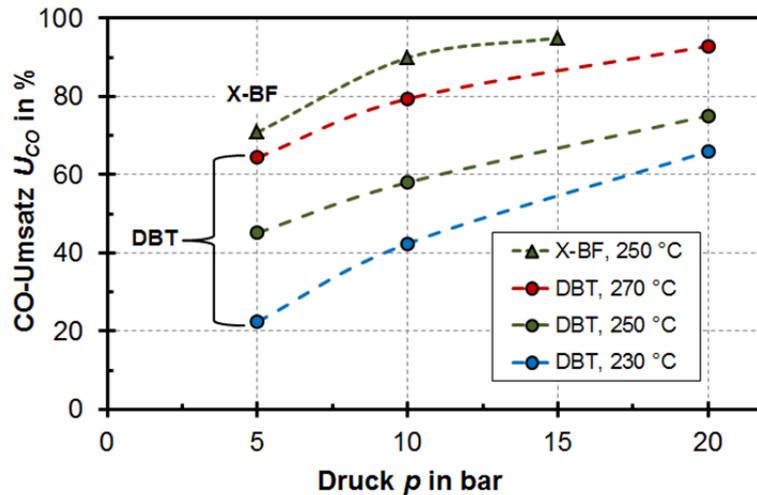


Abb. II.1. 49: Druck- (absolut) und Temperatureinfluss auf U_{CO} bei konstanter GHSV und damit unterschiedlicher Verweilzeit

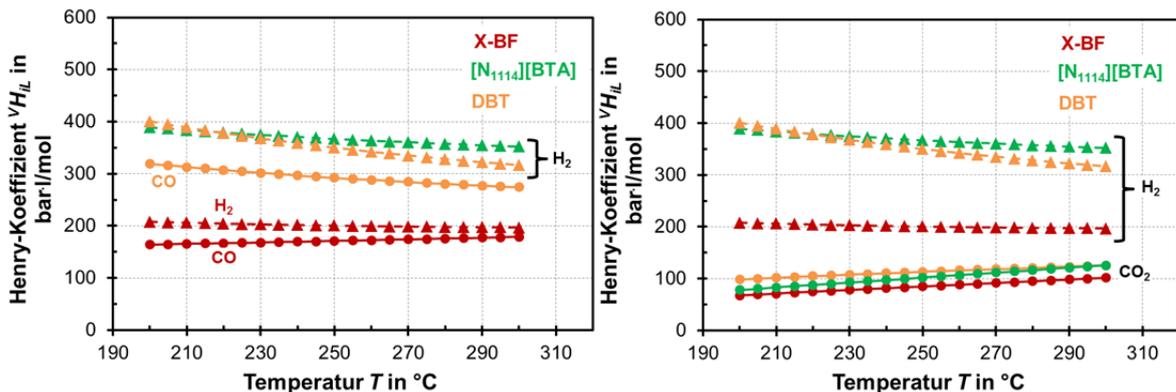


Abb. II.1. 50: Vergleich des volumetrischen Henry-Koeffizienten für H₂ und CO (links) sowie H₂ und CO₂ (rechts) in drei verschiedenen Flüssigkeiten

Einfluss der Partialdrücke von H₂ und CO₂

Eine Besonderheit der CO₂-Methanisierung ist, dass die Löslichkeit der beiden Eduktgase H₂ und CO₂ stark unterschiedlich ist, wobei die CO₂-Löslichkeit beispielsweise in DBT merklich höher ist, als die von H₂ (siehe Abb. II.1. 50 rechts). Dies führt dazu, dass, wie im Abschnitt „2. Bestimmung der Reaktionskinetik in einem Autoklaven“ gezeigt, die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von p_{CO_2} ist. Um zu prüfen, ob auch in der Blasensäule kein Einfluss von p_{CO_2} vorliegt, wurde zunächst bei konstantem p_{H_2} die Größe p_{CO_2} variiert (Abb. II.1. 51 links). Es zeigt sich, dass der CO₂-Partialdruck im untersuchten Bereich kaum einen Einfluss auf den H₂-Umsatz hat.

Der H₂-Partialdruck wurde nach dem gleichen Schema variiert (Abb. II.1. 51 rechts). Der CO₂-Umsatz hängt stark von p_{H_2} ab. Auch wenn, ausgehend von dem bereits überstöchiometrischen Verhältnis H₂/CO₂ = 5, der H₂-Partialdruck weiter erhöht wird, zeigt sich noch immer eine Steigerung des Umsatzes mit steigendem p_{H_2} . Diese Ergebnisse decken sich mit denen aus den Reaktionskinetik-Messungen.

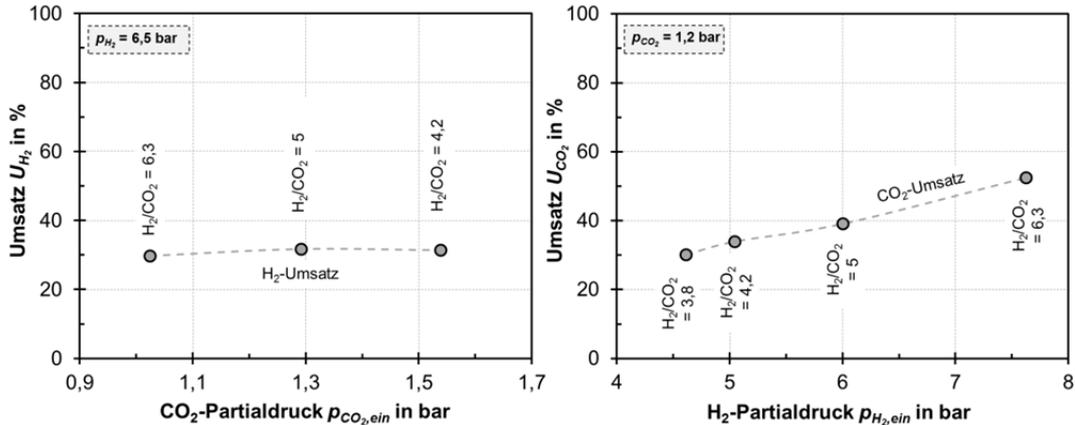


Abb. II.1. 51: Einfluss des CO₂- (links) und H₂-Partialdrucks (rechts) bei 275 °C, $p_{ges} = 10 \text{ bar}$ und $u_G = 1,6 \text{ cm/s}$

Einfluss des Feststoffanteils

Eine Besonderheit der Dreiphasen-Methanisierung gegenüber Methanisierungsverfahren mit zweiphasigen Systemen ist, dass eine Katalysatorzugabe auch zu einer Umsatzabnahme führen kann. Wie in Abschnitt „1. Hydrodynamische Untersuchungen“ gezeigt, nimmt der relative Gasgehalt mit Zunahme von $V_{C_{SL}}$ ab. Damit sinkt der volumetrische Stofftransportkoeffizient $k_L a$. Im kinetisch limitierten Bereich führt eine Erhöhung von $V_{C_{SL}}$ zu einer Umsatzzunahme, im G/L-stofftransportlimitierten Bereich zu einer Umsatzabnahme. Die Kurve U_{CO_2} vs. $V_{C_{SL}}$ muss also ein Maximum haben. Diese Hypothese wird in den Versuchen bestätigt (Abb. II.1. 52). Bis zu einer Feststoffkonzentration von etwa 6 % stellt die Reaktionskinetik den langsameren Teilschritt dar. Wird der Feststoffgehalt weiter erhöht, überwiegt die Stofftransporthemmung durch den verminderten relativen Gasgehalt. Bei der Dreiphasen-Methanisierung muss folglich die Wahl der Katalysatorkonzentration sorgfältig überlegt sein, da eine zu hohe Konzentration den Umsatz senken kann. Dies ist ein weiterer Unterschied zu zweiphasigen Konzepten, bei denen eine Katalysatorzugabe den Umsatz niemals senkt.

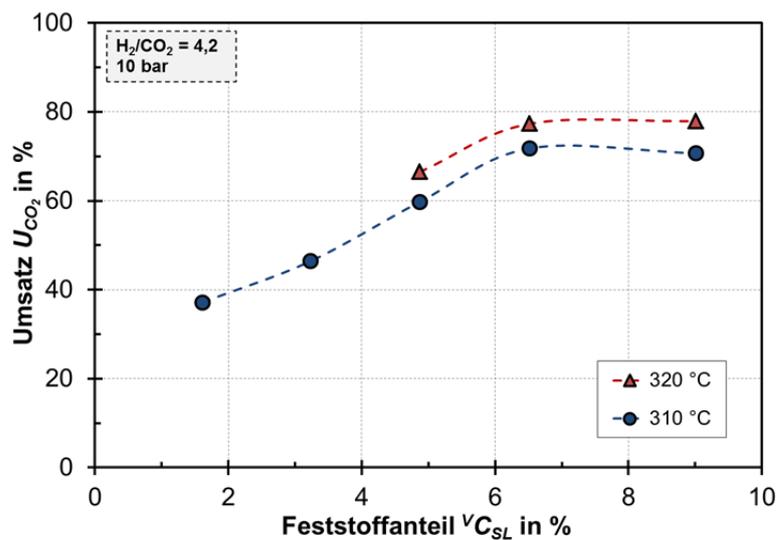


Abb. II.1. 52: Einfluss des Feststoffanteils auf den CO₂-Umsatz

Vergleich CO- / CO₂-Methanisierung

Die Geschwindigkeit der CO₂-Methanisierung ist, basierend auf Erkenntnissen aus Vorversuchen an anderen Methanisierungsanlagen, an nickel-basierten Katalysatoren niedriger als die der CO-Methanisierung. Dazu passend wurden bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen beim Einsatz von CO merklich höhere Umsätze als bei CO₂ gemessen (Abb. II.1. 53). Die Selektivität hin zum gewünschten Zielprodukt Methan liegt bei der CO₂-Methanisierung meist bei über 99 %. Das wichtigste Nebenprodukt (abgesehen von Wasser) ist CO. Der CO-Anteil liegt jedoch immer unter 0,5 Vol.-%, häufig unter 0,1 Vol.-%.

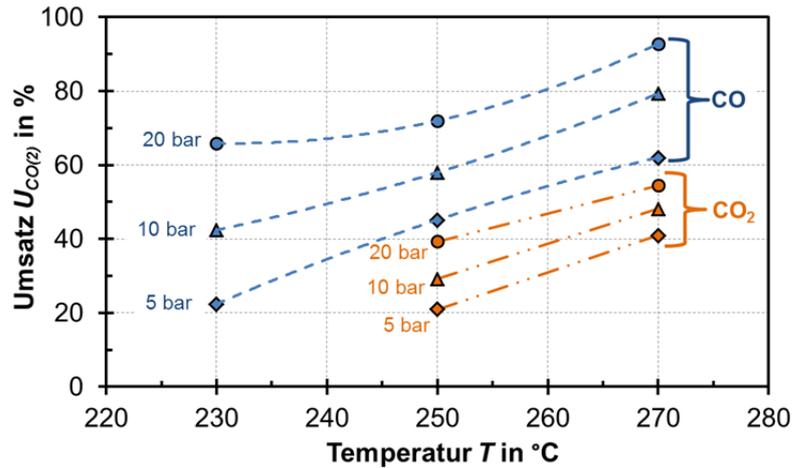


Abb. II.1. 53: Vergleich von CO- und CO₂-Umsätzen in DBT

Upscaling

Ein Nachteil von Blasensäulen-Reaktionssystemen ist das schwierige Upscaling auf Grund der unzureichenden Übertragbarkeit hydrodynamischer Eigenschaften vom Labormaßstab hin zum technischen Anwendungsfall. Um den Einfluss von d_R abschätzen zu können, wurden Versuche in zwei Reaktoren mit $d_R = 24,6$ bzw. $54,5$ mm durchgeführt, wobei sich die für das Upscaling relevante Querschnittsfläche um den Faktor 5 unterscheidet. Ein Problem beim Upscaling ist, dass bei konstanter $GHSV$ entweder das h_R/d_R -Verhältnis oder u_G geändert werden muss (Gl. II.1. 5). In diesem Fall wurde u_G konstant gehalten, um die hydrodynamischen Bedingungen nicht zu sehr zu verändern.

$$GHSV = \frac{V \Phi_{ein}^{NTP}}{V_R} = \frac{u_G}{h_R} \cdot \frac{p \cdot T^{NTP}}{T \cdot p^{NTP}} \quad \text{Gl. II.1. 5}$$

Unter Beachtung der Messgenauigkeit kann kein wesentlicher Umsatz-Unterschied zwischen den beiden Reaktoren festgestellt werden (Abb. II.1. 54). Dies ist dahingehend überraschend, da mit Zunahme von d_R auch die Rückvermischung in Gas- und Flüssigphase zunimmt. Solche Effekte sind jedoch in dem hier betrachteten System nicht erkennbar.

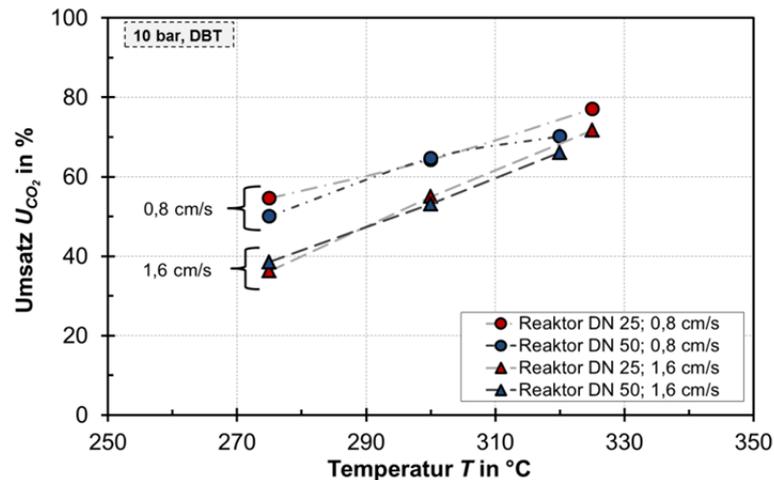


Abb. II.1. 54: Einfluss des Reaktordurchmessers auf den CO₂-Umsatz bei $p_{ges} = 10$ bar und $V_{C_{SL}} = 3,5$ %

Ein Einfluss des Reaktordurchmessers auf die gemessenen Umsätze ist kaum feststellbar. Allerdings kann beim Upscaling das h_R/d_R -Verhältnis nicht beliebig verringert werden. Aus Gl. II.1. 5 folgt somit, dass bei konstanter $GHSV$ die Gasgeschwindigkeit erhöht werden muss. Beispielsweise muss bei einem Upscaling des Reaktors DN 50 auf einen Reaktor mit $d_R = 1$ m unter den Randbedingungen aus Tab. II.1. 8 die Gasgeschwindigkeit auf mind. 10 cm/s erhöht werden. Wie sich der Umsatz beim Upscaling verhält, kann noch nicht abschließend beurteilt werden und bedarf weiterer grundlegender Untersuchungen. Bei $u_G = 10$ cm/s ist davon auszugehen, dass ein heterogenes Strömungsregime vorliegt. Dies wiederum lässt eine deutlich größere Rückvermischung in Gas- und Flüssigphase bei dem großtechnischen Reaktor erwarten. Allerdings wird auch $k_L a$ durch das größere u_G ansteigen. Für eine verlässlichere Datenbasis werden folglich Demoanlagen benötigt, um das Upscaling von Dreiphasen-Reaktoren belastbarer beurteilen zu können.

Tab. II.1. 8: Beispiel für die Änderung von u_G beim Upscaling bei konstanter $GHSV$

	Laborreaktor DN 50	Großtechnischer Reaktor
d_R in mm	54,5	1.000
h_R/d_R	9,2	5
u_G in cm/s	1	10

Fazit zu den **Methanisierungsversuchen** im Blasensäulen-Reaktor

- Druck und Temperatur sollten aus Sicht der Umsatzmaximierung möglichst hoch gewählt werden.
- H₂ ist die limitierende Komponente.
- Der Katalysatoranteil muss in gewissen Grenzen gewählt werden, um den Umsatz zu maximieren.
- Die CO-Methanisierung ist schneller aber unselektiver als die CO₂-Methanisierung.

Dynamik der Dreiphasen-Methanisierung

Die Dreiphasen-Methanisierung ist besonders für einen Betrieb mit dynamischen Lastwechseln geeignet. Einer der Hauptgründe hierfür ist, dass der Reaktor isotherm betrieben werden kann und somit der Katalysator keinen Temperaturschwankungen bei dynamischem Betrieb ausgesetzt ist. Spontane Lastwechsel werden durch die Trägheit des Gesamtsystems, auf Grund des hohen Wärmespeicher- und -leitvermögens der Flüssigphase gedämpft und geglättet, was die Lebensdauer der Methanisierungskatalysatoren deutlich erhöht. Die Beurteilung der Dynamik der Methanisierung umfasst die Betrachtung der Lastwechselrate und der Mindestlast.

Lastwechselrate

Es wurden Versuche zur Dynamik im großen Reaktor bei einem Volumenstrom von 1,3 m³/h für Volllast durchgeführt. Die Versuche wurden bewusst bei Einstellungen gefahren, bei denen kein Vollumsatz erreicht wird, da so die Dynamik des Systems besser beurteilt werden kann. Wie Abb. II.1. 55 zeigt, braucht das System 10 min, um bei Steigerung der Leistung von 25 % auf 100 % wieder einen stationären Betriebszustand zu erreichen. Insgesamt hat sich gezeigt, dass das Ansprechverhalten lediglich von der Gasgeschwindigkeit abhängt. Dies deutet darauf hin, dass die eigentliche Reaktion am Katalysator selbst schneller auf Lastwechsel reagiert. Die Lastwechselrate wird folglich durch die Behältervolumina in den nachgeschalteten Rohrleitungen und Kondensatbehältern bestimmt und ist somit eine hydraulische Fragestellung des Anlagengesamtkonzepts. In jedem Fall ist das Ansprechverhalten der Dreiphasen-Methanisierung wesentlich schneller, als das der Anlagenregelung (Richtwert von Outotec: max. 1 - 1,5 % Lastwechsel/min).

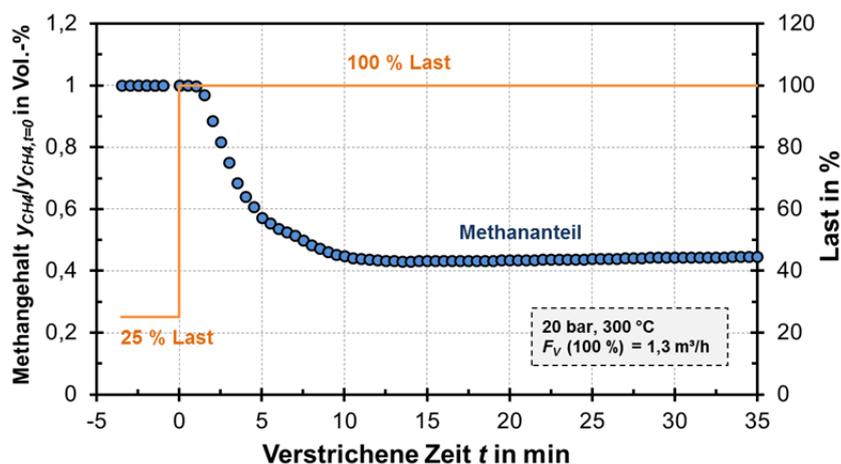


Abb. II.1. 55: Dauer für Lastwechsel von 25 % auf 100 % Leistung

Festlegung einer Mindestlast

Bei der Dreiphasen-Methanisierung treten zwei verfahrenstechnische Limitierungen bezüglich der technisch realisierbaren Mindestlast auf:

- Auskühlen des Reaktors durch Mangel an freiwerdender Reaktionswärme.
- Unzureichende Katalysatorfluidisierung durch zu geringe Gasströmung.

Ersteres muss im jeweiligen Einzelfall berechnet werden. Bei einem Reaktor mit einem Durchmesser von $d_R = 1$ m und typischen Isolierungsdicken beträgt die Mindestlast $\ll 1$ %, um das Auskühlen des Reaktors zuverlässig zu verhindern. Damit besteht diesbezüglich keine Limitierung der Mindestlast.

Bei Blasensäulenreaktoren mit suspendiertem Feststoff ist eine Mindestgasgeschwindigkeit $u_{G,crit}$ erforderlich, um den Feststoff zu fluidisieren. Ist die Gasgeschwindigkeit zu gering, so ergibt sich eine inhomogene Feststoffverteilung in der Flüssigkeit. Dies kann zu Umsatzsenkungen führen. Im Extremfall werden die Partikel nicht mehr fluidisiert. Diese auf dem Gasverteiler liegenden Feststoffe verformen entstehende Blasen, sodass sie an benachbarten Öffnungen des Gasverteilers ineinander gedrückt werden. Die benötigte Gasgeschwindigkeit ist umso größer, je größer der Dichteunterschied zwischen Feststoff und Flüssigkeit ist. Koide et al. [57] haben eine Korrelation entwickelt, um die Mindestgasgeschwindigkeit $u_{G,crit}$ zur Fluidisierung des Feststoffes zu berechnen. Bei Vollast beträgt die Gasgeschwindigkeit bei $d_R = 1$ m und $GHSV = 500$ h⁻¹ etwa $u_G = 11,3$ cm/s. Mit der Formel von Koide kann eine Mindestgasgeschwindigkeit von 1,4 cm/s berechnet werden. Damit wären etwa 12 % der Normlast des Methanisierungsreaktors nötig, um den Reaktor stabil betreiben zu können. In der Praxis sollte nach jetzigem Stand die Mindestlast ≈ 20 % betragen, um einen ausreichenden Sicherheitsabstand von diesen undefinierten Betriebszuständen zu gewährleisten. Es ist aber auch denkbar, dass weitere Untersuchungen an größeren Messaufbauten oder Demoreaktoren zu dem Resultat führen, dass eine Mindestlast von 10 % oder weniger ausreicht, um eine stabile Dreiphasen-Methanisierung zu garantieren.

4. Modellierung des Gesamtsystems

Modellaufbau

Zur Modellierung des Blasensäulen-Reaktors ist ein komplexes Reaktormodell notwendig, in welchem Bilanzen für die Gas-, Flüssig- und Feststoffphase gekoppelt werden müssen. Die Schwierigkeit ist zum einen die Beschreibung der Rückvermischung in Gas- und Flüssigphase, die in der Regel zwischen den Idealfällen PFR und CSTR liegt. Zum anderen werden zahlreiche, teilweise schwer zugängliche Größen, z. B. der relative Gasgehalt und die Stofftransportkoeffizienten G/L ($k_L a$) und L/S ($k_S a$) benötigt.

Das Reaktormodell wurde mit der Software MATLAB erstellt. Mit Hilfe des Modells können neben vielen anderen Daten (z. B. Stoffdaten) die zentralen Größen, der Umsatz und die Gaszusammensetzung am Reaktoraustritt, berechnet werden. Es besteht aus 5 Blöcken, die nacheinander abgehandelt werden (Abb. II.1. 56).

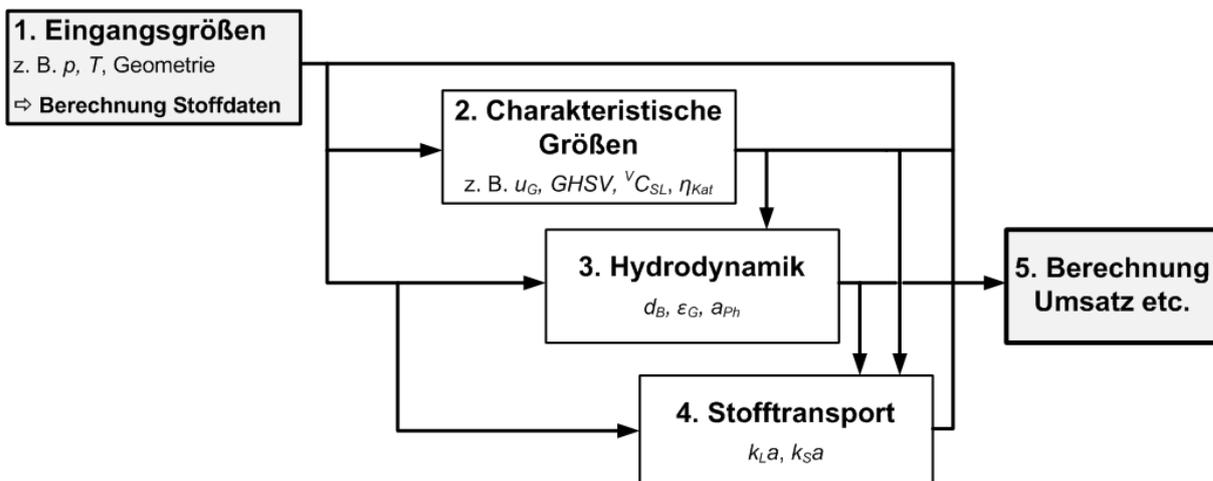


Abb. II.1. 56: Vereinfacht dargestellter Aufbau des Reaktormodells

In Blasensäulenreaktoren tritt, wie bereits beschrieben, Rückvermischung in der Gas- und Flüssigphase auf. Die Rückvermischung wird über eine eigene Erweiterung des von Ramachandran [58] entwickelten Zellenmodells beschrieben. Der Reaktor wird bei dem Zellenmodell in N gleich große Zellen unterteilt, welche jeweils als ideal rückvermischt (CSTR) betrachtet werden. Durch die Variation der Zellenzahl kann der Grad der Rückvermischung angepasst werden. Für $N = 1$ werden die Phasen als ideal rückvermischt berechnet, während bei größer werdenden N zunehmend Propfstromverhalten (PFR) simuliert wird.

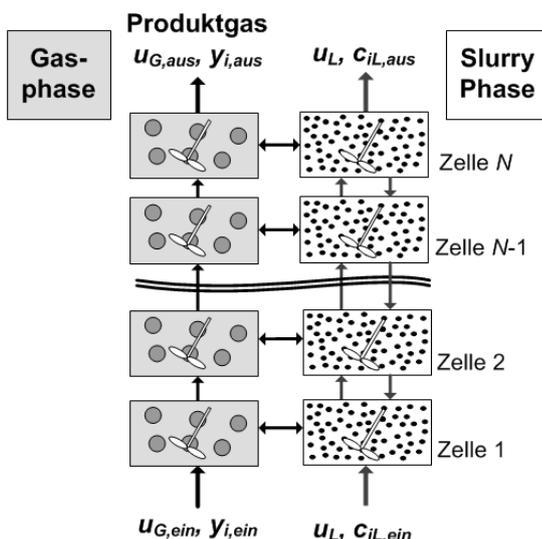


Abb. II.1. 57: Zellenmodell zur Beschreibung der Rückvermischung in Blasensäulenreaktoren mit Rückstromtermen in der Flüssigphase

Das Zellenmodell beinhaltet darüber hinaus einen möglichen Rückfluss zwischen den Zellen, um eine unterschiedliche Rückvermischung zwischen Gas- und Flüssigphase zu ermöglichen. Das Zellenmodell mit Rückstromtermen in der Flüssigphase ist in Abb. II.1. 57 dargestellt. Die Rückvermischung der Gasphase wird über die Zellenzahl eingestellt, sodass hier keine Rückströmung notwendig ist. Die Rückströmung in der Flüssigkeit wird benötigt, da die Rückvermischung selbiger größer ist als die der Gasphase.

Validierung

Zur Validierung werden Versuche im Reaktor DN 25 und im Reaktor DN 50 herangezogen. Im untersuchten Bereich kann für beide Reaktoren eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Simulation und Messwerten erzielt werden (Abb. II.1. 58), wobei die Übereinstimmung im Reaktor DN 25 noch besser ist. Die mit dem Modell berechnete Temperaturabhängigkeit des Umsatzes ist für beide Reaktoren jedoch etwas stärker als die gemessene.

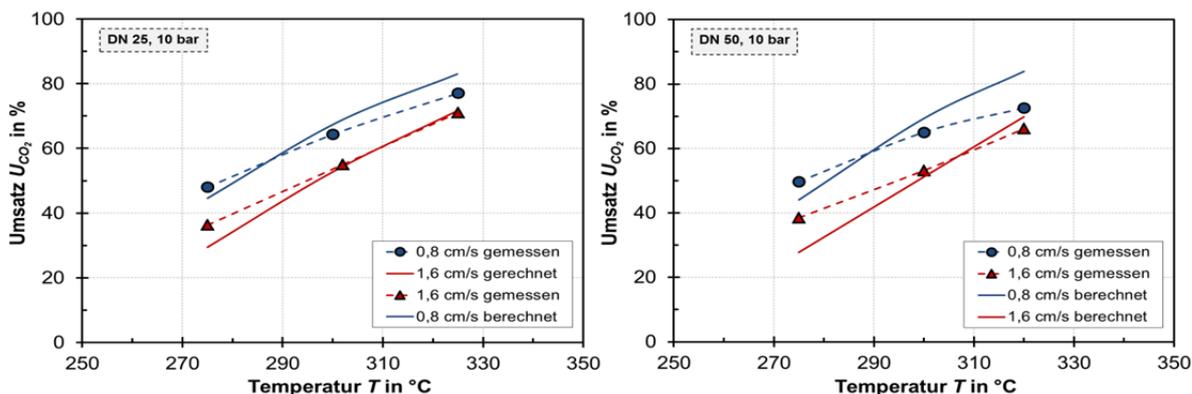


Abb. II.1. 58: Vergleich von berechnetem und gemessenem CO₂-Umsatz in den Reaktoren DN 25 (links) und DN 50 (rechts)

Fazit zur Modellierung des Gesamtsystems

Das im Rahmen des Projektes erstellte Reaktormodell kann die Größenordnung sowie die Trends der Versuche korrekt wiedergeben. Das Modell hat jedoch zahlreiche Einflussgrößen, die teilweise nur schwer zugänglich sind. Neben den Stoffdaten von Gas-, Flüssig- und Feststoffphase werden Korrelationen für den relativen Gasgehalt und die Stofftransportkoeffizienten G/L und L/S benötigt, die Kinetik der CO₂-Methanisierung muss bekannt sein und auch die Rückvermischung der Gas- und Flüssigphase hat für größere Umsätze einen merklichen Einfluss. Dazu kommen Effekte wie die Katalysatorverteilung und Strömungs-Regimewechsel, die mitunter nicht oder nur teilweise bekannt sind. Vor diesem Hintergrund ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Versuchsergebnissen überraschend gut. Hierbei muss besonders darauf hingewiesen werden, dass keine Modellparameter an die Versuchsergebnisse angepasst werden mussten und daher das Modell theoretisch in gewissen Grenzen auf ein größeres System übertragen werden könnte.

Modellierung einer großtechnischen Anlage

Im Folgenden soll mit Hilfe des Modells eine Anlage zur Methanisierung von 500 m³/h CO₂ bei H₂/CO₂ = 4 als typisches Beispiel für einen Power-to-Gas Prozess berechnet werden (entsprechend der Anlagen-Größenklasse 1 in AP 5). Die Temperatur beträgt lediglich 300 °C, damit die Zersetzung der in dieser Betrachtung verwendeten Flüssigkeit DBT vernachlässigbar ist. Dabei werden die folgenden Fälle betrachtet (siehe auch Tab. II.1. 9):

1. Stöchiometrische Mischung aus H₂ und CO₂
2. Methanisierung von Biogas (50 % CO₂, 50 % CH₄)

Tab. II.1. 9: Fallbeispiele zur Simulation einer großtechnischen Anlage zur CO₂-Methanisierung (300 °C, 20 bar)

	Fall 1	Fall 2
Eduktgasstrom in m³/h (NTP)	2500	3000
Eduktgas	H ₂ /CO ₂ = 4	H ₂ /CO ₂ /CH ₄ = 4/1/1
Flüssigkeit	DBT	
d_R in m	0,65	
u_G in cm	22,2	26,7
GHSV in h⁻¹	1040	1173
U_{CO₂} in % (Gleichgewicht)	98,5	98,1
Bereich U_{CO₂} in %	80,6 – 98,2	76,7 – 95,9

Bei Fall 1 kann, wie in Abb. II.1. 59 zu sehen, mit einer überraschend hohen GHSV von über 1000 h⁻¹ ein Umsatz nahe dem Gleichgewichtswert erreicht werden, wenn die Rückvermischung gering genug ist (entspricht großen Zellenzahlen). Für vollständige Rückvermischung, was zumindest für die Gasphase nicht zu erwarten ist, läge der CO₂-Umsatz noch bei ca. 81 %. Die Rückvermischung ist für großtechnische Reaktoren jedoch kaum vorherzuberechnen, sodass dies eine Unsicherheit des Modells darstellt.

Durch Zugabe von Methan (Fall 2) aus dem Biogas wird u_G erhöht. Zudem werden die Partialdrücke an H₂ und CO₂ gesenkt. Dies führt zu einer (moderaten) Umsatzabnahme. Der geringe Einfluss der Eduktgasverdünnung spricht gegen eine CO₂-Abtrennung aus dem Biogas, wenn eine Biogasanlage als CO₂-Quelle verwendet wird. Auch der Gleichgewichtsumsatz wird bei Fall 2 nach Tab. II.1. 9 lediglich um 0,4 % gesenkt.

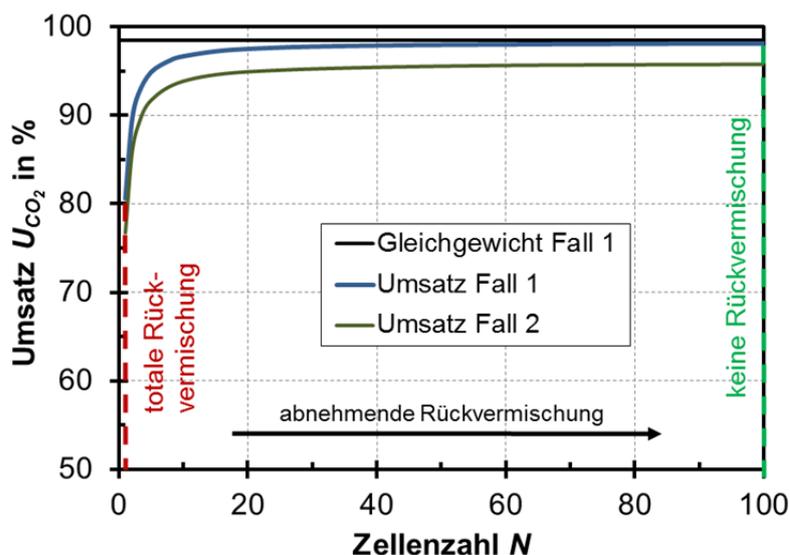


Abb. II.1. 59: Umsatz für die Fälle aus Tab. II.1. 9 als Funktion der Rückvermischung (die Zellenzahl ist ein Maß für die Rückvermischung und soll hier nicht weiter erläutert werden)

1.2.2 AP 2b: Gasphasen-Methanisierung (Outotec, DVGW-EBI)

Projektziele

Das Vorhaben beinhaltet die Untersuchung verschiedener Anlagengrößen und Gasgemische. Im Rahmen einer vergleichenden Analyse nach technischen und ökonomischen Gesichtspunkten wurden die entwickelten Konzepte gegenübergestellt. Darüber hinaus ist eine experimentelle Charakterisierung verschiedener Katalysatoren und deren Einflüsse auf den Betrieb in das Projekt integriert.

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Forschungs- und Entwicklungszentrum der Outotec GmbH durchgeführt. Dafür stand ein eigenständiger Teststand zur Verfügung, mit dem kommerzielle Festbettkatalysatoren, die ursprünglich für die CO-Methanisierung entwickelt wurden, unter Berücksichtigung unterschiedlicher Betriebsparameter wie der Katalysatorgasbelastung *GHSV* (2000 h⁻¹ bis 5000 h⁻¹), der Reaktoreintrittstemperatur (250 °C – 300 °C) und der Reaktoraustrittstemperatur (450 °C – 550 °C) untersucht werden konnten, um Erkenntnisse hinsichtlich des Betriebsbereichs einer kommerziellen Anlage zu erhalten.

1. Anlagenentwicklung

Der erste Schritt hin zu einem Anlagenkonzept für die CO₂-Methanisierung ist die Berechnung des Prozesses auf Basis von Gleichgewichtsbetrachtungen. Hierfür wird die Simulationssoftware AspenPlus verwendet. Dabei werden zwei Fälle unterschieden: eine kleine Anlage (Produkt = 1.000 m³/h (NTP) CH₄) und eine Großanlage (Produkt = 10.000 m³/h (NTP) CH₄). Bezüglich CO₂ werden zwei unterschiedliche Szenarien betrachtet. Im Falle der Großanlage soll reines CO₂ aus einem Industrieprozess verwendet werden. Im Unterschied hierzu soll das CO₂ für die kleine Anlage aus einer biogenen Anwendung kommen, und zwar als Gemisch aus 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂. Darüber hinaus wird bei den Berechnungen eine Dampfzugabe von 30 Vol.-% vor dem Eintritt in den Methanisierungsreaktor berücksichtigt. Dies entspricht der üblichen Praxis und damit kann das Verkoken des Katalysators verhindert werden. Die zu erfüllende Spezifikation des Produktgases ist in Tab. II.1. 10 zusammengefasst.

Tab. II.1. 10: Produktspezifikation

CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O
> 96 %	< 3 %	< 2 %	< 30 ppm	Taupunkt < -8 °C (bei 70 bar)

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Szenarien bezüglich der CO₂-Methanisierung näher betrachtet.

Anlage mit reinem CO₂ als Kohlenstoffquelle

Für die großtechnische Anlage sind für eine Kapazität von 10.000 m³/h (NTP) folgende 5 Konzepte ausgearbeitet und mit Hilfe von AspenPlus (Simulationsprogramm) prozesstechnisch ausgelegt worden (es wurden u. a. Massenbilanzen erstellt, Prozessfließbilder (PFD) gezeichnet und Apparate ausgelegt):

- Grundkonzept – **Konzept 0** (siehe Abb. II.1. 60)
- Konzept mit Dampfzugabe – **Konzept 1** (Abb. II.1. 61)

- Konzept mit einem Wasserabscheider – **Konzept 2** (zwischen den Reaktoren R1 und R2 - Abb. II.1. 62)
- Konzept mit Dampfzugabe und einem Wasserabscheider– **Konzept 3** (Abb. II.1. 63)
- Konzept mit stufenweiser CO₂-Dosierung – **Konzept 4** (Abb. II.1. 64)

In den Abb. II.1. 60 - Abb. II.1. 64 steht R für Reaktoren und S für Wasserabscheider. Als Auslegungskriterium für die obigen Verfahren wird ein möglichst hoher CO₂-Umsatz definiert.

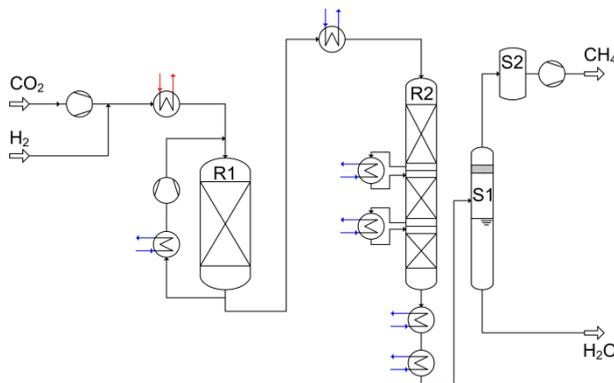


Abb. II.1. 60: Konzept 0

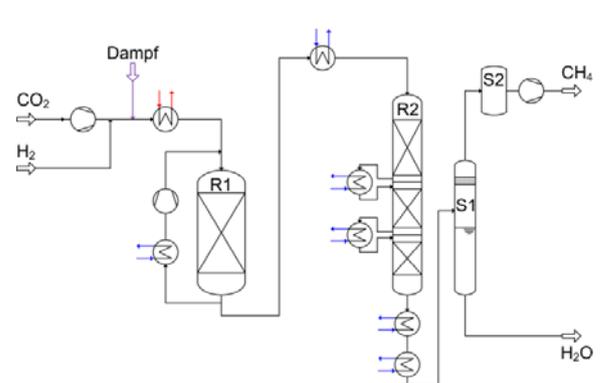


Abb. II.1. 61: Konzept 1

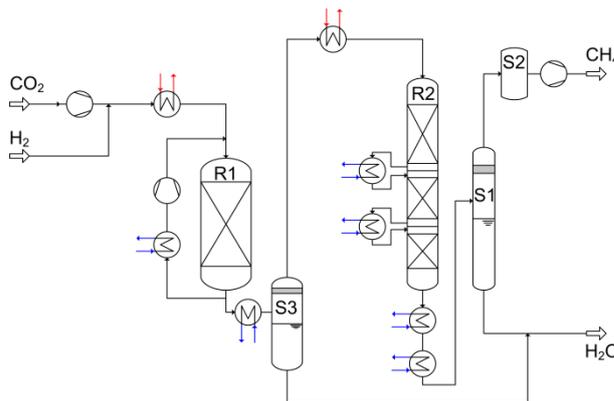


Abb. II.1. 62: Konzept 2

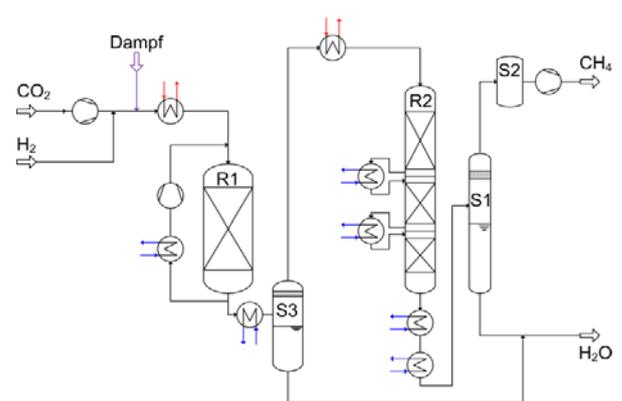


Abb. II.1. 63: Konzept 3

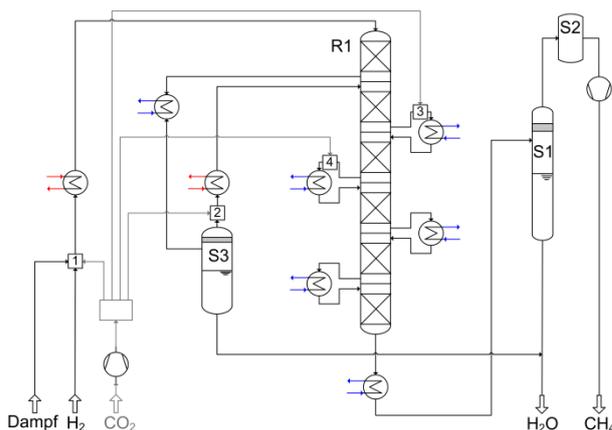


Abb. II.1. 64: Konzept 4

Konzepte 0 - 3

Das Ergebnis der Optimierung ist ein vierstufiger Reaktionsprozess (Konzept 0 bis Konzept 3). Die erste Reaktionsstufe ist ein einzelner adiabater Festbettreaktor (R1). Alle weiteren Stufen sind in einem adiabaten Hordenreaktor (R2) mit Zwischenkühlung zusammengefasst. Die Zwischenkühlung zwischen den Katalysatorstufen hat die Aufgabe, das Gasgemisch auf die jeweils definierten Stufeneintrittstemperaturen abzukühlen.

Wasserstoff und Wasserdampf werden dem System mit einem Druck von 20 bar zugeführt. Das Eduktgas CO₂ wird mithilfe eines vierstufigen Verdichters auf dasselbe Druckniveau gebracht. Nach der Mischung aller Edukte wird das Gasgemisch in einem Wärmetauscher auf die erforderliche Reaktoreintrittstemperatur erhitzt und dem Festbettreaktor (R1) zugeführt. Um die Exothermie der Reaktion und den damit verbundenen Temperaturanstieg im Reaktor regeln zu können, ist eine Rückführung um den Reaktor (R1) vorgesehen. Dabei kann ein Teil des Produktgases über einen Kühler und einen Verdichter zum Reaktoreintritt geführt werden und mit dem Eduktgas vermischt werden.

Der Rest des Produktgases aus dem Festbettreaktor (R1) wird dem Hordenreaktor (R2) zugeführt. Zuvor muss es jedoch in einem Wärmetauscher auf die definierte Reaktoreintrittstemperatur abgekühlt werden. Die Abtrennung von Wasser durch Kondensation ist in den Konzepten 0 und 1 einstufig und in den Konzepten 2 und 3 zweistufig ausgeführt. Für die Grobtrocknung wird ein Gas-Flüssig-Abscheider (S1) verwendet. Die Feintrocknung erfolgt mittels eines Molekularsiebs (S2). Je nach Druck des Erdgasnetzes kann eine weitere Verdichtung des erzeugten SNG notwendig sein.

Konzept 4

Zu den genannten Konzepten ist noch eine weitere Verschaltungsmöglichkeit entsprechend Abb. II.1. 64 ausgearbeitet worden. Bei diesem Konzept wird die Methanisierungsreaktion in einem Hordenreaktor durchgeführt. Um die Exothermie der Reaktion zu reduzieren, wird CO₂ stufenweise in die ersten 4 Stufen des Reaktors zudosiert. Die jeweils hinzudosierbare Menge ist über die maximale Reaktionstemperatur von 500 °C begrenzt. Die Abtrennung von Wasser zwischen der Stufe 1 und 2 im Reaktor R1 ist notwendig, um die Spezifikation des Produktgases zu erreichen.

Im Vergleich zu den anderen Konzepten, entfällt in diesem Fall der für die erste Stufe benötigte größere Einzelreaktor mit Gasrückführung über einen Kompressor. Die Kosten für den

Kompressor stellen einen der höchsten Kostenpositionen der Methanisierungsanlage dar, da dieser als Eingangsstrom ein Gas hoher Temperatur (min. 220 °C) erhält.

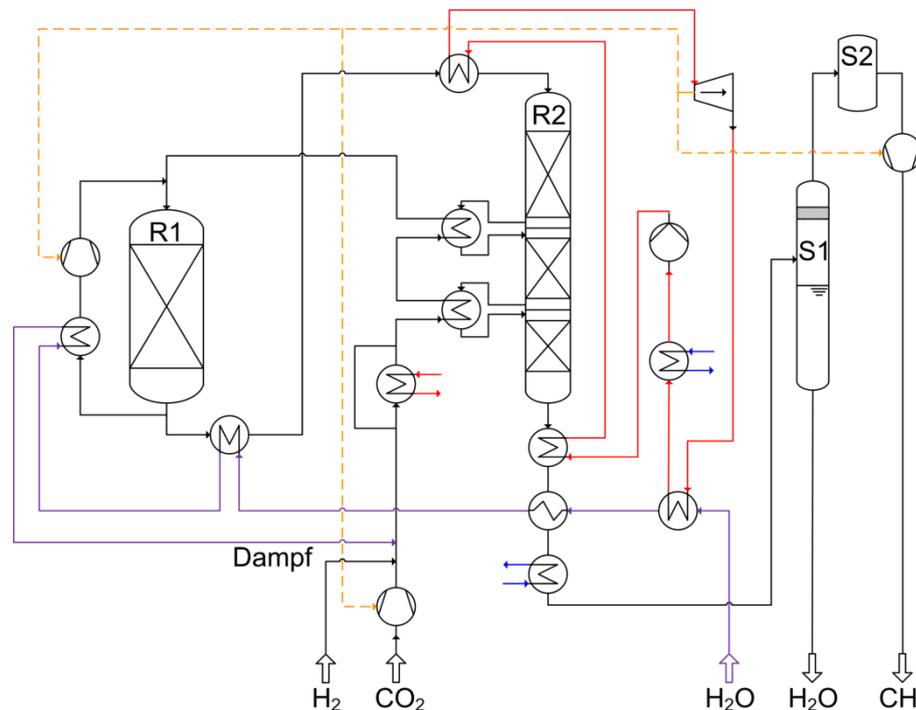


Abb. II.1. 65: Konzept 1 der Methanisierung mit Dampfzugabe und energetische Verschaltungsmöglichkeiten (R1, R2: Reaktoren, S1: Wasserabscheider, S2: Molsieb)

Anhand einer Pinch-Analyse sind die Konzepte wärmetechnisch optimiert worden. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt für die Konzepte 1 und 2. Bei dem Konzept 1 (Grundkonzept mit Dampfzugabe - Abb. II.1. 65) wird die erwünschte Qualität des Produktes nicht erreicht (siehe Tab. II.1. 11). Die Konzentration an Methan im Produkt liegt bei nur 90 % und auch mit höherer Anzahl an Horden kann der geforderte Methangehalt von > 96 Vol.-% nicht erreicht werden. Konzept 1 ist folglich nur zur Erzeugung von SNG der L-Gas-Kategorie anwendbar.

Nach der Wärmeintegration des Gesamtprozesses bleiben noch folgende nutzbare Wärmeströme übrig:

- 8 MW bei einer Temperatur von < 90 °C, die mit Kühlwasser gekühlt werden müssen.
- 19 MW bei einer Temperatur von 90 bis 200 °C. Diese überschüssige Wärme kann z. B. als Fernwärme verwendet werden.

In Abb. II.1. 66 ist der Konzept 2 (mit Wasserabscheider zwischen den Reaktoren) dargestellt. Bei diesem Konzept wird die Qualität des Produktes erreicht (siehe Tab. II.1. 11). Nach der Wärmeintegration bleiben noch folgende Wärmeströme übrig:

- 7 MW mit einer Temperatur von < 90 °C, die mit Kühlwasser gekühlt werden müssen.
- 9 MW bei einer Temperatur von 90 bis 200 °C. Diese überschüssige Wärme kann z. B. als Fernwärme verwendet werden.

- 10 MW bei einer Temperatur von 200 bis 550 °C. Diese hochwertige Überschusswärme kann z. B. zur Dampfüberhitzung (zur Erzeugung elektr. Energie) verwendet werden.

Wie aus den Abb. II.1. 65 und Abb. II.1. 66 ersichtlich ist, wird ein Teil der hochwertigen überschüssigen Wärme (zwischen 200 und 550 °C) für die Produktion von elektrischer Energie verwendet. Dadurch kann der Eigenbedarf der Kompressoren gedeckt werden.

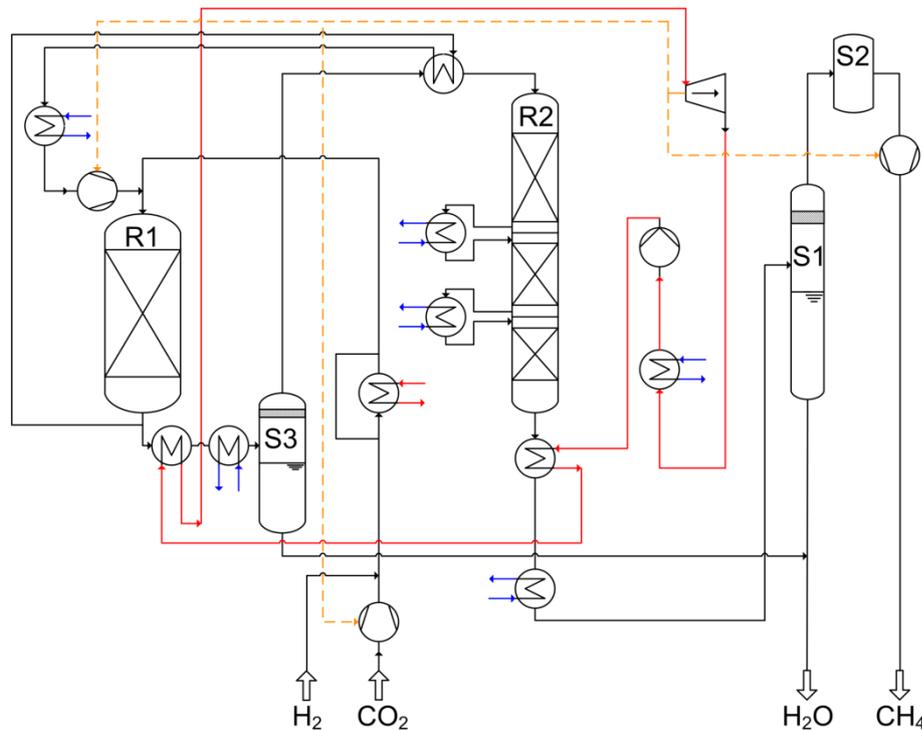


Abb. II.1. 66: Konzept 2 mit einem Wasserabscheider S3 zwischen den Reaktoren R1 und R2 sowie energetische Verschaltungsmöglichkeiten (rot)

Tab. II.1. 11: Vergleich der Konzepte 1 und 2

	Konzept 1 (Dampf)	Konzept 2 (Wasserabscheider)
Kühlwasser (< 90 °C) in MW	8	7 MW
Produktqualität	CH ₄ 90 % CO ₂ 2 % H ₂ 8 %	CH ₄ 97 % CO ₂ 1 % H ₂ 2 %
Überschüssige Nutzwärme in MW	19 (90 ° - 200 °C)	10 (200 ° - 550 °C) 9 (90 ° - 200 °C)

In Abb. II.1. 67 ist die Automatisierung der Anlage zur Methanisierung von CO₂ für Konzept 2 dargestellt. Bei den beiden Wasserabscheidern (S3 und S1) wird das Flüssigkeitsniveau im Behälter über Ventile kontrolliert. Die Temperaturen der Gasströme werden über den Zulauf von Kühlwasser bzw. Heizmedium kontrolliert. Die Druck-Kontrolle (Überdruck) erfolgt über Drosselventile.

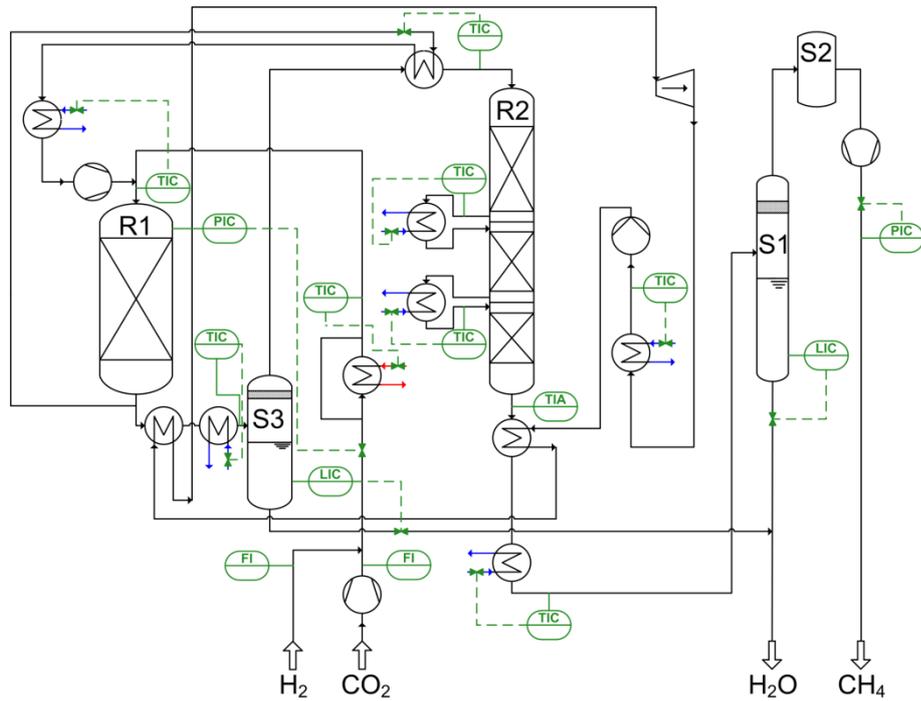


Abb. II.1. 67: Konzept 3 mit Hauptautomatisierungen

Anlage mit Biogas (50 % CO₂ und 50 % CH₄) als Kohlenstoffquelle

Für die Anlage mit einem Eingangsstrom von 50 Vol.-% CO₂ und 50 Vol.-% CH₄ und einer Kapazität von 1.000 m³/h (NTP) sind weitere Verschaltungsmöglichkeiten nach Abb. II.1. 68 bis Abb. II.1. 75 ausgearbeitet worden (R1 - R4: Reaktoren; S1 - S3: Wasserabscheider).

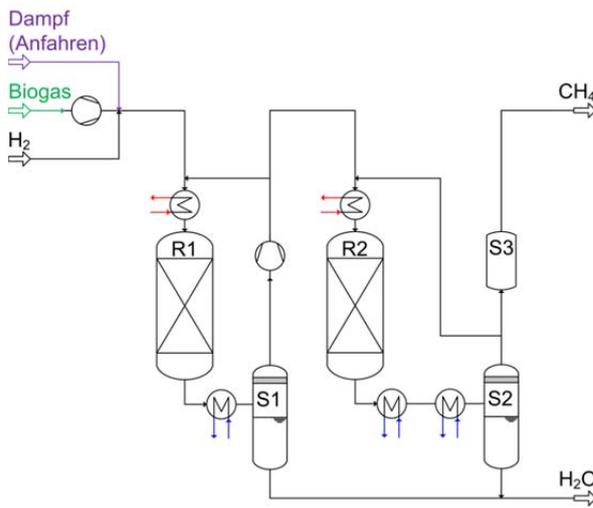


Abb. II.1. 68: Konzept 1

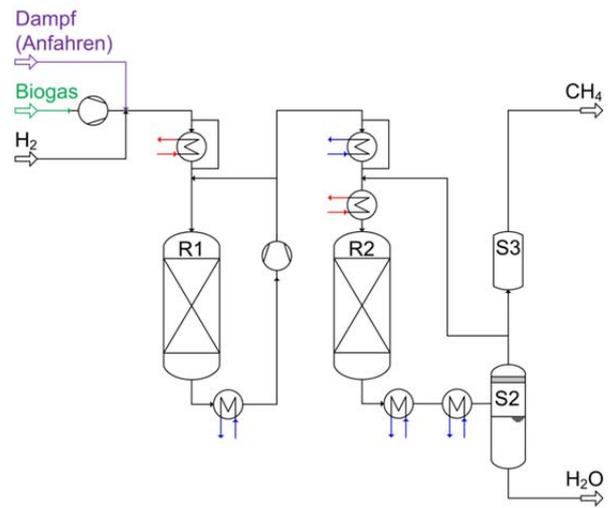


Abb. II.1. 69: Konzept 2

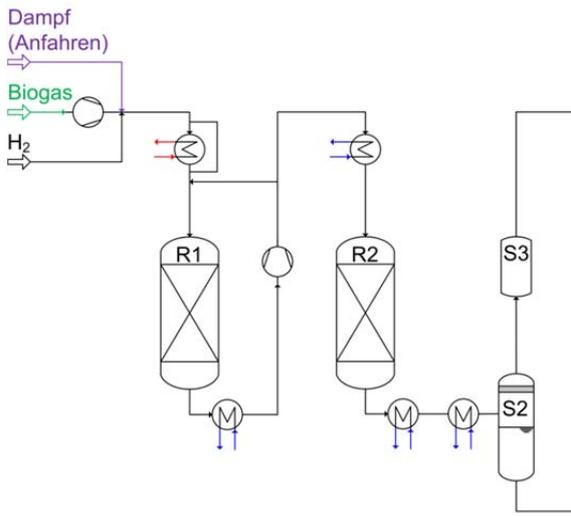


Abb. II.1. 70: Konzept 3

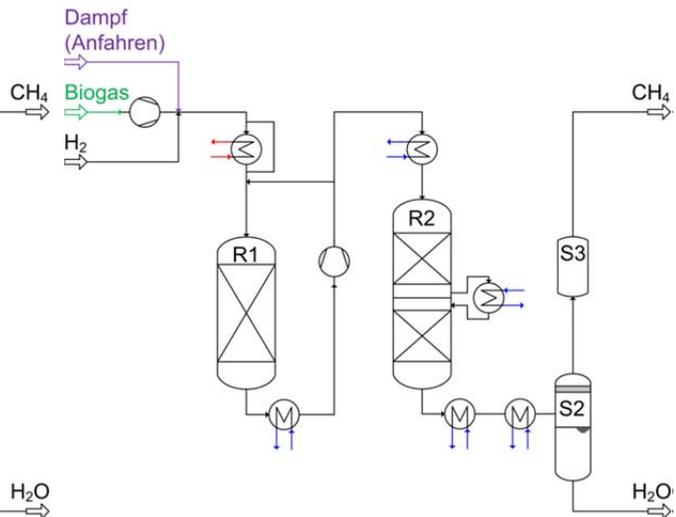


Abb. II.1. 71: Konzept 4

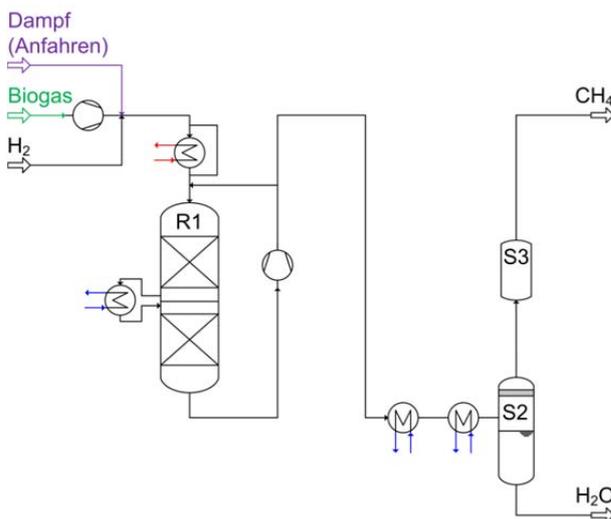


Abb. II.1. 72: Konzept 5

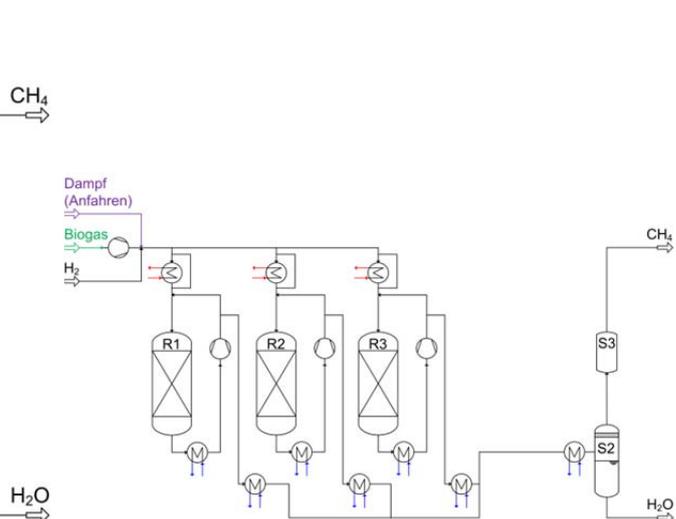


Abb. II.1. 73: Konzept 6

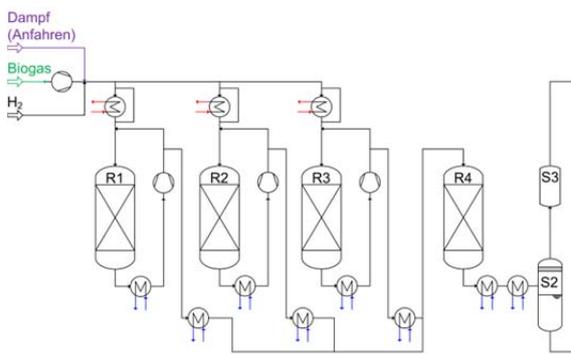


Abb. II.1. 74: Konzept 7

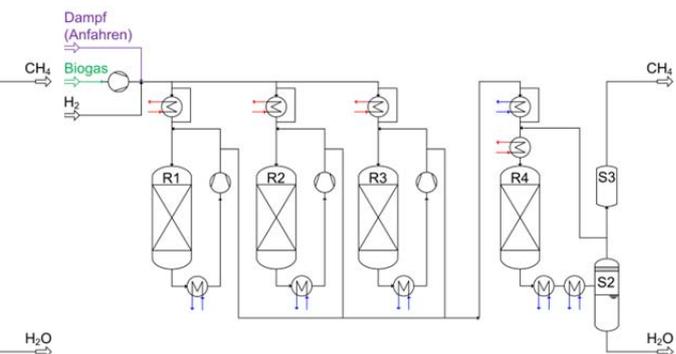


Abb. II.1. 75: Konzept 8

Das grundsätzliche Modell wird anhand Abb. II.1. 68 dargestellt. Das Biogas wird durch einen Kompressor auf 20 bar verdichtet. H₂ wird wieder mit Hilfe der Druckelektrolyse bei passendem Druck erzeugt. Danach werden die Gase zusammengeführt und auf das benötigte H₂/CO₂-Verhältnis von 4 geregelt. Die Eduktgase werden mit der Rücklaufströmung des ers-

ten Reaktors gemischt und bis 220 °C erhitzt. Die Gasmischung strömt anschließend in den Reaktor R1. Das Produktgas aus R1 wird abgekühlt und danach in eine Entspannungstrommel S1 geleitet, in der ein Teil des Wassers von dem Gas abgetrennt wird. Die Gasströmung wird erneut verdichtet und in zwei Strömungen geteilt. Ein Teil wird als Rücklaufströmung dem ersten Reaktor erneut zugeführt. Der andere Anteil wird mit der Rücklaufströmung des zweiten Reaktors gemischt und bis 220 °C erhitzt. Diese Gasmischung wird als Zulaufströmung zum zweiten Reaktor benutzt. Nach dem adiabatischen Reaktor R2 wird die Gasströmung erneut abgekühlt und darauf folgend in eine Entspannungstrommel S2 geleitet. Dabei wird Wasser auskondensiert. Das vorgetrocknete Produktgas aus R2 wird in zwei Strömungen verteilt. Ein Anteil wird als Rücklaufströmung zum zweiten Reaktor verwendet. Der andere Anteil wird in einem Molekularsieb geleitet, um das Produktgas zu trocknen. Die Reaktionstemperatur liegt bei 220 °C – 450 °C.

Die zweite Variante ist in Abb. II.1. 69 dargestellt. Hier ist der einzige Unterschied, zwischen den Anlagenkonzepten Nr. 1 und Nr. 2, der Gebrauch eines Zwischen-H₂O-Abscheiders. Die Zulaufströmung des Reaktors R1 wird abgekühlt und anschließend ohne Wasserentfernung verdichtet. Folglich ist im Betrieb kein Wärmetauscher vor dem Reaktor R1 notwendig. Der Rücklauf ohne H₂O-Abscheider ist wärmer als der Rücklauf mit H₂O-Abscheider.

Die nächste Variante ist das Konzept Nr. 3. Hier werden sowohl der zwischen H₂O-Abscheider, als auch der Rücklauf des Reaktors R2 entfernt. Dadurch fließt ein Anteil der Ablaufströmung des Reaktors R1 direkt in den Reaktor R2. Folglich ist im Betrieb, anstatt einer Heizung, eine Abkühlung vor dem Reaktor R2 notwendig, weil die Zulaufströmung des Reaktors R2 ohne Rücklauf wärmer als 220 °C ist. In Konzept Nr. 4 werden die Änderungen des Anlagenkonzepts Nr. 3 übernommen und darüber hinaus drei feste Katalysatorbetten vorgesehen. Dafür wird ein 2-stufiger Hordenreaktor verwendet. Die Gasströmung fließt in die erste Stufe des Hordenreaktors mit 220 °C. Die Ablaufströmung der ersten Stufe wird bis 220 °C abgekühlt und danach in die zweite Stufe geleitet.

Das Anlagenkonzept Nr. 5 stellt zwei in Reihe geschaltete, feste Katalysatorbetten mit einem Rücklauf dar. Hierfür wird ein 2-stufiger Hordenreaktor verwendet. Der einzige Unterschied zwischen diesem und dem Anlagenkonzept Nr. 3 ist die Positionierung der zweiten Stufe. Im Konzept Nr. 3 erfolgen die Reaktionen in einem Reaktor R1 mit Rücklauf und anschließend in einem zweiten Reaktor R2. Bei Nr. 5 laufen die Reaktionen in einem 2-stufigen Hordenreaktor ab, wobei der Rücklauf hinter diesen zwei Stufen positioniert wird. Das Anlagenkonzept Nr. 6 wird mit drei Reaktoren vorgesehen. Trotzdem spielen diese drei Reaktoren die Rolle eines einzigen Reaktors. Dies liegt daran, dass sie parallel angeordnet werden. Hierfür sind die Reaktoren R2 und R3 ein Nachbau des Reaktors 1. Jeder Reaktor bekommt ein Drittel der Zulaufströmung. Hinter den drei Reaktoren wird auf die zweite Stufe verzichtet.

Das Anlagenkonzept Nr. 7 ähnelt der Struktur der Nr. 3, doch die Arbeit der ersten Stufe wird auf drei gleiche parallele Reaktoren verteilt. Aus diesem Grund ist das Produktgas in den Varianten gleich. Das Anlagenkonzept Nr. 7 ist eine interessante Alternative, falls die Anlagenkapazität oft variiert, da die Reaktoren R2 und R3 nach Bedarf aus- oder zugeschalteten werden können. Das Anlagenkonzept Nr. 8 basiert auf dem Prinzip des Anlagenkonzepts Nr. 7. Dabei gleicht es der Struktur des Anlagenkonzepts Nr. 2, allerdings ist die erste Stufe auf drei parallele Reaktoren verteilt.

Die Produktgaszusammensetzungen für oben beschriebene Konzepte ist in Tab. II.1. 12 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass das Anlagenkonzept Nr. 6 die Qualitätsanforderungen

nicht erfüllt. Der Grund dafür ist die Anzahl der Reaktionsstufen. Das Anlagenkonzept Nr. 6 beinhaltet eine einzige Stufe. Dagegen wird beim Anlagenkonzept Nr. 4 der höchste CH₄-Anteil erzielt, weil dieses Modell drei Stufen hat. Die Ergebnisse zeigen also, dass die Eduktgase unter den spezifischen Randbedingungen zumindest durch zwei in Reihe geschaltete, feste und adiabatische Katalysatorbetten geleitet werden müssen, damit die Qualitätsanforderungen erfüllt werden können.

Tab. II.1. 12: Produktgaszusammensetzungen für alle Konzepte des gemischten Eduktgas

Konzept Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Anzahl Reaktionsstufen	2	2	2	3	2	1	2	2
CH ₄ in mol-%	97,7	97,4	97,1	97,9	97,1	83,4	97,1	97,4
CO ₂ in mol-%	0,4	0,4	0,5	0,3	0,5	3,2	0,5	0,4
H ₂ in mol-%	1,6	1,8	2,0	1,4	2,0	13,0	2,0	1,8
H ₂ O in mol-%	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Die Ergebnisse der Abschätzung der Anlagengröße und Betriebskosten haben gezeigt, dass die Variante Nr. 3 das geeignetste Modell für eine Methanisierungsanlage unter den hier relevanten Randbedingungen ist. Dieses Modell ist die technisch einfachste, kleinste und kostengünstigste Anlage, die die Qualitätsanforderungen erfüllt. Im nachfolgenden Abschnitt wird genauer darauf eingegangen.

Ökonomische Bewertung und Wirkungsgrade

Für die Anlagengrößen von 10.000 m³/h (NTP) und 1.000 m³/h (NTP) Produkt wurden die Investitionen mit einer Genauigkeit von ±30% geschätzt. Bei der Abwärmenutzung wurde Fernwärme berücksichtigt. In die Preiskalkulation sind folgende Punkte einbezogen worden:

- Apparate (Reaktoren, Wärmetauscher, Kompressoren, Molsieb)
- Stahlbau mit Fundament
- Mess- und Regelungstechnik
- Elektrik
- Basic- und Detailengineering

Nicht berücksichtigt sind folgende Punkte:

- Leitwarte und Personal
- Betriebsmittel (Dampf, Kühlwasser, Katalysatoren...)
- Wasseraufbereitungsanlage

Bei der Ökonomischen Bewertung werden fünf unterschiedliche Fälle betrachtet:

- Fall 1: reine Methanisierung (SNG)
- Fall 2: SNG + Wärmeintegration
- Fall 3: SNG + Wärmeintegration + Stromintegration und
- Fall 4: SNG + Wärmeintegration + Stromintegration + Wärmeauskopplung

In Fall 1 wird nur die reine Anlage zur Methanisierung von CO₂ betrachtet. In den anderen Fällen werden zusätzlich noch Wärme- und Stromintegration, sowie Wärmeauskopplung mit betrachtet. Von Fall 1 zu Fall 4 kommen jeweils weitere Apparate dazu, wie z.B. im Fall 2

werden für die Wärmeintegration mehr Wärmetauscher benötigt als bei einer reinen SNG-Anlage. Die Ergebnisse sind in Tab. II.1. 13 dargestellt. Die Wirkungsgrade ist für die gesamte PtG-Prozesskette berechnet worden. Der Wirkungsgrad der Elektrolyse beträgt hier 0,74.

Tab. II.1. 13: Investition für die Methanisierungsanlage und Wirkungsgrad der Power-to-Gas Prozesskette für verschiedene Fälle

Fall	Anlagengröße			
	1.000 m ³ /h - Biogas		10.000 m ³ /h CO ₂ aus Industrieprozess	
	Wirkungsgrad	Investition in €	Wirkungsgrad	Investition in €
H ₂ + SNG	0,58	1.503.663	0,58	12.100.000
H ₂ + SNG + Wärmeintegration	0,68	1.540.510	0,62	12.400.000
H ₂ + SNG + Wärmeintegration + Stromintegration	0,76	1.940.510	0,64	13.600.000
H ₂ + SNG + Wärmeintegration + Stromintegration + Wärmeauskopplung	0,86	2.000.000	0,90	13.800.000

Mit jedem weiteren Optimierungsschritt steigt der Wirkungsgrad der PtG-Anlage (Elektrolyse + Methanisierung). Die Gesamtwirkungsgrade konnten mit unterschiedlichen Prozessoptimierungen, wie z.B. Wärmeintegration, interner Stromproduktion und Wärmeauskopplung, von 0,58 bis auf 0,90 im Fall der 10.000 m³/h CO₂-Anlage gesteigert werden. Die realisierte Anlagengröße und ihre Konfiguration hängen dabei massiv von den örtlichen Gegebenheiten (Wärmeabnehmer etc.) ab. Eine beispielhafte Anlage mit einer Ammoniakanlage als CO₂-Quelle ist in Abb. II.1. 76 abgebildet.

Durch die Wärmeintegration bei der Methanisierungsanlage ist es möglich, den Energiebedarf für das Aufheizen des Gases nach der ersten Wasserabtrennung mit der anfallenden Abwärme aus den Kühlzonen zu decken (4 MW). Weiterhin kann ein Teil der Abwärme (8,7 MW) über eine Dampfturbine in elektrische Energie umgewandelt werden, welche den internen Verbrauchern, wie z.B. Pumpen und Verdichtern, zugeführt wird (grüne Linie in Abb. II.1. 76). Auf diese Weise kann die Anlage energie-autark betrieben werden.

Der Wärmebedarf bei der Ammoniakanlage kann nicht komplett durch die Abwärme der Methanisierung gedeckt werden. Im Bereich „CO₂ removal“ werden beim Abscheider 9 MW Wärme (30 kJ/mol CO₂) bei einer Temperatur von 110 °C benötigt. Dieser Bedarf kann zu 100 % aus der Methanisierungsanlage abgedeckt werden (blaue unterbrochene Linie in Abb. II.1. 76). Für die Produktion von Prozessdampf bei der Ammoniak-Synthese werden 51 MW Wärme (T = 233 °C, p = 33 bar) benötigt, die aber nur zu ca. 20 % gedeckt werden können. Dafür werden die übrigen 11,5 MW im Temperaturbereich zwischen 220 und 550 °C verwendet (blaue durchgezogene Linie).

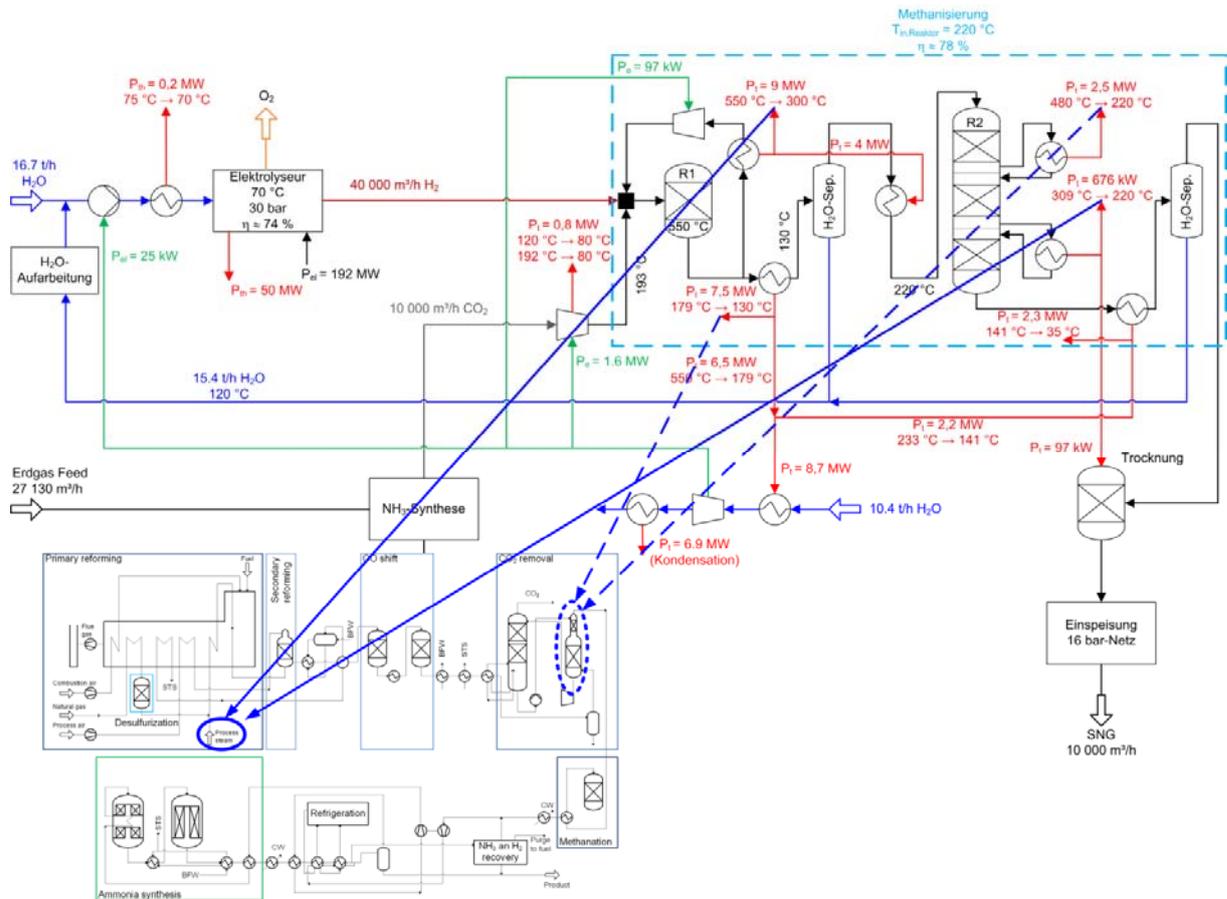


Abb. II.1. 76: Kopplung der Ammoniak-Synthese mit einem PtG-Konzept

Dynamik des Prozesses

Für die großtechnische Anlage wurde das dynamische Anlagenverhalten von Konzept 2 bei einer Kapazität von 10.000 m³/h (NTP) simuliert. Bei dieser Simulation wurden die Vorgaben der Katalysatorhersteller beachtet. Diese Vorgaben sind:

- Aufheizrate des Reaktors: 50 K/h
- Abkühlrate des Reaktors: 50 K/h
- Aufdrücken des Reaktors: 10 bar/h
- Wenn die Anlage abgestellt wird, sollen die Reaktoren mit N₂ inertisiert werden; der Katalysator darf nicht in der CO₂- bzw. CH₄-Atmosphäre belassen werden

Bei den oben genannten Vorgaben der Katalysatorhersteller ist eine schnelle Reduzierung der Kapazität auf 40 % der Nennleistung bzw. das abrupte Abfahren der Anlage nicht möglich. Bei der Simulation der Dynamik ist eine Isolierdicke mit RockWool ProRox WM 960 von 300 mm berücksichtigt worden. Bei dieser Isolierungsdicke und einer maximalen Temperatur von 550 °C im Reaktor wird die Außenwand der Isolierung nicht wärmer als 70 °C. Für die Simulation wurde ein Stillstand der Anlage von 3 Tagen angenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. II.1. 77 zu sehen. Die blaue Linie stellt die Prozesswärme dar, die für das Aufheizen der Edukte bzw. des Systems im Falle eines Stillstands benötigt wird. Bevor die Anlage abgestellt werden kann bzw. der Eintrag von Eduktgas gestoppt werden kann, müssen die Gase CH₄ und CO₂ stufenweise mit N₂ ersetzt werden. Dies dauert ca. 6 Stunden (zwischen der Stunde 2 und 8). Anschließend können auch andere Gase (H₂ und N₂) abgestellt werden. Zu

diesem Zeitpunkt beträgt die Temperatur im Reaktor 250 °C. In den nächsten 72 Stunden ist die Anlage nicht im Betrieb, der Reaktor kühlt sich im Inneren auf ca. 100 °C ab. In dieser Zeit produziert die Anlage keine Abwärme.

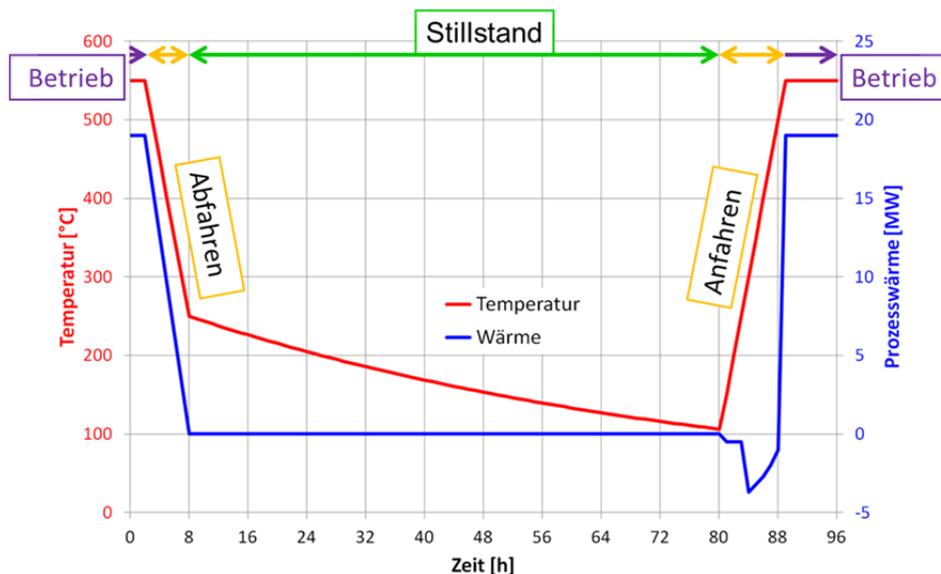


Abb. II.1. 77: Simulation des dynamischen Verhaltens

Nach 72 Stunden Stillstandszeit wird die Anlage wieder angefahren. Dafür wird zuerst eine Leistung von ca. 0,3 MW zum Aufheizen des Reaktors von ca. 100 °C auf 250 °C (Reaktionstemperatur) benötigt. Wenn die Temperatur im Reaktor, bzw. in dem Katalysator erreicht wird (nach ca. 3 Stunden), kann die Anlage stufenweise mit dem Eduktgas angefahren werden. Um die Anlage auf Betriebstemperatur zu bringen, werden mind. 6 Stunden (Aufheizrate: 50 K/h) und ca. 4 MW zusätzlich an Leistung zum Aufheizen des Eduktgases benötigt. Diese Wärmezufuhr wird bei stationären Betrieb nicht benötigt, da das Gas mit Abwärme vom Prozess geheizt wird.

Die Last kann nach jetziger Auslegung und Anordnung der Apparate auf 40 % der Nennkapazität von 10.000 m³/h heruntergefahren werden. Das bedeutet, dass eine minimale Produktion 4.000 m³/h Methan erfolgen muss. Wenn die Reaktoren anders angeordnet werden, z. B. als mehrere kleinere Reaktoren, könnte die Anlage evtl. auch auf niedrigere Kapazität gedrosselt werden.

Im Rahmen der Bewertung der Prozessdynamik wird zusätzlich analysiert, wie schnell ein Lastwechsel zwischen 40 und 100 % erfolgen kann. Hierzu erfolgen zwei unterschiedliche Betrachtungen. Im ersten Fall wird nur die Katalysatorschicht im Reaktor als Bilanzraum betrachtet. Im zweiten Fall wird der Bilanzraum über Reaktor mit vor- und nachgeschalteten Wärmeübertragern betrachtet. Für beide Fälle wird die Annahme getroffen, dass die Temperatur und die Zusammensetzung des Gases vor dem Eintritt in den Reaktor konstant bleiben. Mit der konstanten Zusammensetzung des Gases ist die maximale Änderung der adiabatischen Temperatur (ΔT_{ad}) in jedem Fall gleich.

In Abb. II.1. 78 ist für **den ersten Fall** der Bilanzraum für die Katalysatorschicht im FB-Reaktor (blau umrandet) dargestellt. Im Diagramm daneben ist ein Temperaturprofil in der Katalysatorschicht schematisch dargestellt. Zwischen 0 und z befindet sich die Katalysatorschicht, das Gas strömt von oben nach unten. Die minimale Temperatur der Methanisierung

liegt bei 220 °C (unterhalb dieser Temperatur können Ni-Carbonyle gebildet werden) und die maximale bei 550 °C (Katalysatorlimitierung). Die unterschiedlichen Linien für den Temperaturverlauf zeigen die unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten (v_i , $i = 1 - 4$) im Reaktor und dementsprechend auch die unterschiedliche Kapazitäten (Q) der Anlage. Es gilt $v_1 < v_2 < v_3 < v_4$ und daraus folgt $Q_1 < Q_2 < Q_3 < Q_4$.

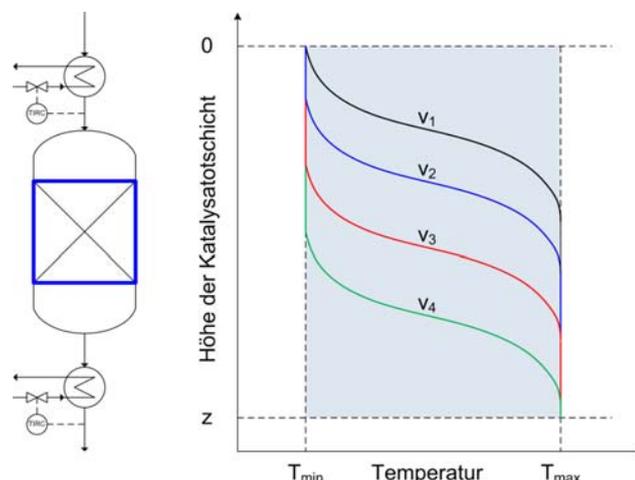


Abb. II.1. 78: Bilanzraum: Katalysatorschicht mit Temperaturprofil im Reaktor

Aus Abb. II.1. 78 ist ersichtlich, dass bei höheren Kapazitäten die maximale Reaktionstemperatur in der Katalysatorschicht in Richtung Reaktorausgang verschoben ist (vorausgesetzt, dass Eingangstemperatur und Konzentration gleich bleiben). Aus der Erfahrung beim Betrieb der Pilot-Anlage zur Methanisierung von CO₂ sowie anderen großtechnischen FB-Reaktoren ist bekannt, dass die Kapazität für den Bereich der Katalysatorschüttung innerhalb von Sekunden geändert werden kann. Bei schnellen Änderungen des Massendurchsatzes der Anlage muss jedoch beachtet werden, dass die betragsmäßige Temperaturänderung in der Katalysatorschüttung den zulässigen maximalen Wert von 50 K/h nicht überschreitet.

Der Bilanzraum mit dem Reaktor inklusive vor- und nachgeschalteter Wärmetauscher (**zweiter betrachteter Fall**) ist in Abb. II.1. 79 schematisch dargestellt. Hier gelten die gleichen Limitierungen und Annahmen wie im ersten Fall. Eine zusätzliche Limitierung in dem Fall sind die Wärmeüberträger, die eine große Zeitkonstante und damit eine langsame Dynamik aufweisen. Die Zeitkonstante kann mit mehrfach überdimensionierten Wärmeübertragern und sehr aufwendigen Regelungen des Systems verkleinert werden, was aber mit höheren Kosten verbunden ist.

Die schwarze Kurve zeigt ein Temperaturprofil in der Katalysatorschicht, bei dem keine Störungen aufgetreten sind. Bei zu schneller Erhöhung des Massenstroms kann, bedingt durch die Trägheit des Wärmeübertragers vor dem Reaktor, die minimale Eingangstemperatur des Gases nicht erreicht werden. Die Temperatur sinkt unter den vorgegebenen Wert von 220 °C (grüne Kurve in Abb. II.1. 79). Nach diesem plötzlichen Absinken der Frischgastemperatur setzt die Reaktion nicht mehr sofort am Eingang der Katalysatorschüttung ein, sondern wandert in den Reaktor hinein. Die Wärme, die im Festbett gespeichert ist, wärmt das Gas auf. Die Reaktion setzt aufgrund der niedrigen Gastemperatur am Eingang nur langsam ein. Im innerem des Bettes trifft die noch hohe Eduktkonzentration auf einen sehr heißen Katalysator. Nach Überschreiten der Zündtemperatur läuft die Reaktion sehr schnell ab. Dabei wer-

den lokal Temperaturen erreicht, die über der maximalen zulässigen Temperatur liegen („wrong-way-behaviour“). Bedingt durch die zu geringe Temperatur am Katalysatoreintritt können folgende Fälle auftreten:

- es kann zur Beschädigung des Katalysators durch Ni-Carbonyl Bildung kommen
- die Reaktion zündet nicht und erlischt

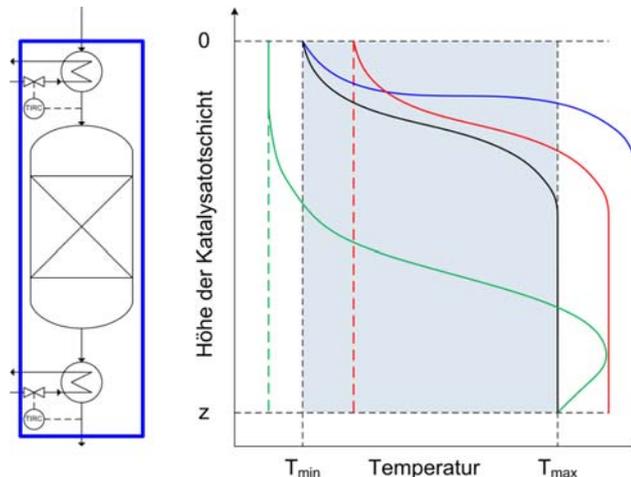


Abb. II.1. 79: Bilanzraum: Reaktor mit Wärmeübertrager

Wenn der Massenstrom des Gases zu schnell abgesenkt wird, kann es aufgrund der Trägheit des Wärmeübertragers vor dem Reaktor zu einer zu hohen Eingangstemperatur des Gases kommen. Da die Zusammensetzung des Gases gleich bleibt, wird das Temperaturprofil im Diagramm in Abb. II.1. 79 zu höheren Temperaturen verschoben (rote Kurve). Dabei wird die maximale zulässige Temperatur überschritten und sowohl der Katalysator als auch der Reaktor können beschädigt werden. Bei sehr schneller Änderung der Zusammensetzung des Frischgases kann die ΔT_{ad} verändert werden. Dabei kann es zu einer Überschreitung der maximalen Reaktionstemperatur („runaway“) und folglich zur Beschädigung des Katalysators und Reaktors kommen (blaue Kurve). Zusätzlich dazu wird es zu Änderungen in der Zusammensetzung des Produktes kommen.

Die Methanisierung läuft in mehreren, seriellen FB-Reaktoren ab. Das Gas nach dem ersten Reaktor muss abgekühlt werden, bevor es in den zweiten Reaktor geleitet wird. Wenn im ersten Reaktor die oben beschriebenen Störungen auftreten, wird der Wärmeübertrager nach dem Reaktor das gleiche Verhalten aufweisen, wie der vor dem Reaktor. Die Abweichungen von der optimalen Betriebstemperatur können durch den nachfolgenden WT nicht schnell genug ausgeglichen werden. Der ganze Betrieb ist damit gestört und muss im schlimmsten Fall gestoppt werden. Um sowohl Störfälle als auch Ausfälle der Produktion zu vermeiden, ist nach derzeitigem Stand aus Erfahrung zu empfehlen, die Kapazitäten der Anlage mit einem FB-Reaktor in einem Bereich von 10 %/10-15 min der Last zu ändern. Zukünftig sind jedoch bessere Dynamiken möglich.

Fazit hinsichtlich Dynamik

Aus den obigen Betrachtungen ergibt sich, dass beim An- und Abfahren der Methanisierungsanlage mit FB-Reaktor die strengen Vorgaben der Katalysatorhersteller der limitierende Faktor sind. Bei schnellen Lastwechseln kommen als limitierende Faktoren noch die Wärme-

übertrager dazu. Leider kann der Katalysatorhersteller keine Angaben zu der Dynamik des Prozesses angeben, weil die dazu benötigten Erfahrungen nicht vorhanden sind. Generell sind die betrachteten Katalysatoren für einen stationären Dauerbetrieb von 8.000 h/a ausgelegt. Um eine höhere Flexibilität der Anlage zu erreichen, müssten weitere Forschungsaktivitäten im Bereich des Katalysators betrieben werden.

2. Katalysatorscreening

In diesem Abschnitt werden die ausgeführten experimentellen Untersuchungen sowie die Pilotanlage zur Methanisierung und die dazugehörigen Betriebsparameter beschrieben.

Versuchsaufbau und Durchführung

Als Katalysatoren werden zwei verschiedene kommerzielle Nickelkatalysatoren verwendet, die für die Methanisierung mit CO vermarktet werden. Die Pilotanlage (Abb. II.1. 80) besteht aus einer Gasversorgung mit Gasflaschenbündeln, einer Wasserversorgung mit Verdampfeinheit, einem Reaktor, einem Kühler, einem Gasanalysegerät und einer Fackel.

Die Gase CO₂, H₂, CH₄ und N₂ werden in einer Sammelleitung zusammengeführt und in den Verdampfer geführt. Gleichzeitig wird Wasser zudosiert. Das befeuchtete Eduktgas wird anschließend über eine beheizte Leitung in den Reaktor geführt. In dem Reaktor wird das Gas durch eine Katalysatorschüttung geleitet. Um Wärmeverluste über die Reaktorwand auszugleichen und damit einen adiabaten Reaktor zu simulieren, wird der Reaktor von außen beheizt. Das Produktgas wird dann über eine beheizte Leitung in einen Kondensatabscheider geleitet, in dem das Wasser durch Kühlung kondensiert und aus der Anlage abgeführt wird. Der Druck in der Anlage wird über ein Druckregelventil in der Produktgasleitung geregelt. Die Gaszusammensetzung des trockenen Produktgases wird mit einem Analysegerät bestimmt.

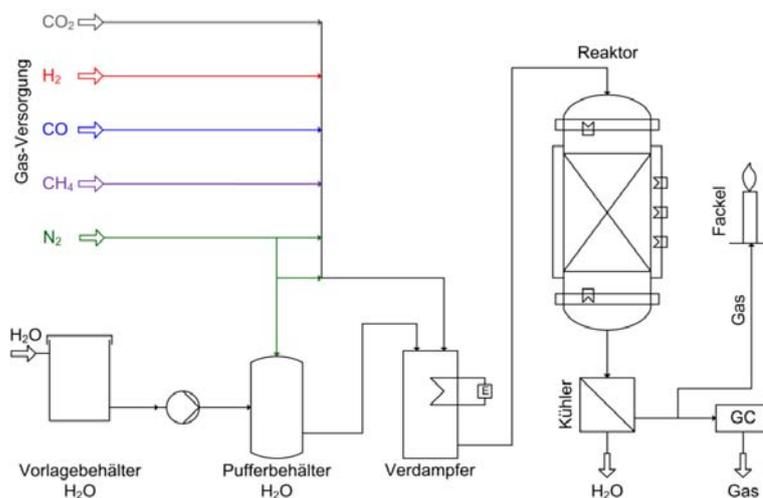


Abb. II.1. 80: Fließbild der Pilotanlage zur Methanisierung

Der Reaktor besteht aus einem vertikalen Rohr (Abb. II.1. 81). Die drei Heizschalen (Oben, Mitte und Unten) werden von außen an den zylindrischen Teil installiert. Die Abbildung zeigt auch die vertikale Anordnung der Sensoren, mit denen die Temperaturmessdaten (T115 bis T133) im Inneren des Reaktors ermittelt werden. Die Gase, die von oben nach unten fließen, werden durch die Inertschichten besser verteilt, die wiederum aus kleinen sphärischen Formkörpern bestehen.

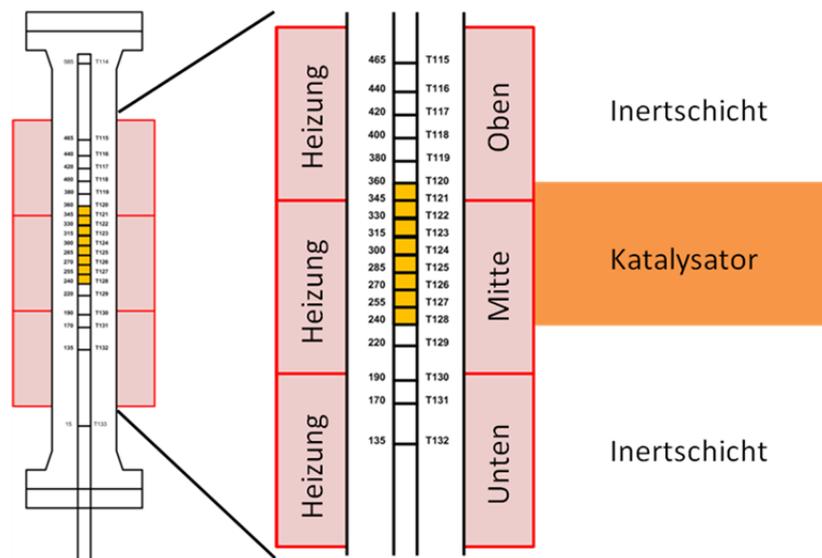


Abb. II.1. 81: Skizze des Reaktors

Bei den Experimenten wurden folgende Prozessvariablen betrachtet:

- GHSV: 2000 bis 5000 h⁻¹
- Druck: 20 bar
- 30 % H₂O-Anteil; H₂/CO₂ = 4:1
- Reaktoreintritt: 220 °C bis 300 °C, Reaktoraustritt: 400 °C bis 550 °C
- Schütthöhen: 50 mm bis 150 mm
- 2 kommerzielle Nickelkatalysatoren (Trägermaterial: Aluminiumoxid)

Versuchsergebnisse

In Abb. II.1. 82 sind Temperaturverläufe in der Katalysatorschicht (Temperaturmessstellen T120, T124, T128) während der Versuche abgebildet. Dargestellt sind eine vorbereitende Phase des Anfeuchtens des Katalysators sowie zwei Versuche bei unterschiedlichen Parametereinstellungen. Das Anfeuchten des Katalysators soll einer Verkokung des Katalysators vorbeugen. Dabei wird bei einer Gaszusammensetzung von 10 % H₂ und 90 % N₂ 30 Vol.-% H₂O hinzudosiert und für eine Stunde über den Katalysator geleitet. Die zu erreichende Maximaltemperatur im Katalysator wurde über die Verdünnung mit Methan eingestellt, dabei wurde zur Festlegung des Methananteils im Eduktgas die vorausberechnete Temperatur im Gleichgewicht der chemischen Reaktion herangezogen.

Es ist zu erkennen, dass die Temperatur in der Katalysatorschüttung unmittelbar nach dem Dosieren der an der Reaktion beteiligten Gase aufgrund der exothermen Reaktion stark ansteigt (V1). Die maximale Temperatur in der Katalysatorschüttung läuft in einen Wert ein, der mit der berechneten Gleichgewichtstemperatur sehr gut übereinstimmt. Im zweiten Versuch (V2) wurde der Anteil von Methan reduziert, entsprechend werden höhere Temperaturen erreicht. Die vorhandenen Gradienten der Kurven gegen Ende eines Versuchs lassen allerdings erkennen, dass noch keine vollständig stationären Bedingungen erreicht wurden.

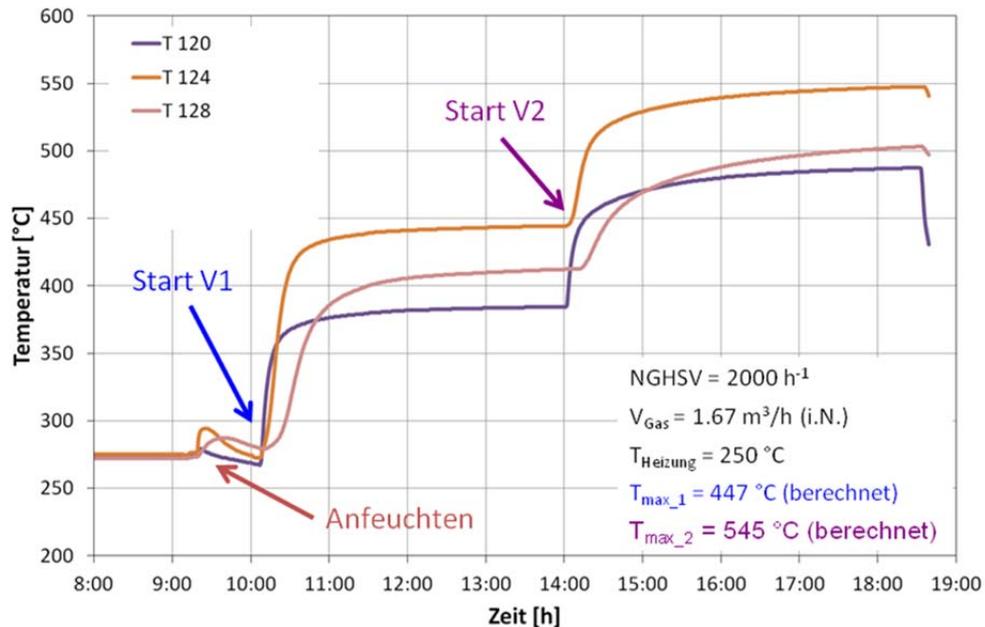


Abb. II.1. 82: Temperaturverläufe während der Versuche in der Katalysatorschicht

Bei der Durchführung der ersten Experimente wichen die Temperaturverhältnisse im Reaktor (schwarze Linie in Abb. II.1. 83) von denen, wie sie üblicherweise bei Reaktoren im großtechnischen Maßstab auftreten, ab. Diese sollten auf Grund des großen Verhältnisses von Volumen zur Oberfläche annähernd adiabat und damit das Temperaturprofil nach der Reaktionszone weitestgehend konstant über der Reaktorhöhe sein. Um ein derartiges Temperaturprofil im Versuchsreaktor zu erzielen, wurde die Reaktorbeheizung angepasst. Die Temperatur der unteren Beheizungszone wurde auf einen Wert nahe der erwarteten adiabaten Reaktionstemperatur erhöht, während die Temperaturen der oberen und mittleren Beheizungszone auf die Eintrittstemperatur eingestellt wurden. Auf diese Weise konnte ein nahezu adiabates Temperaturprofil im Reaktor erreicht werden (Abb. II.1. 83, grüne Linie). Die Katalysatorschüttung befindet sich in einem Bereich zwischen 360 und 240 mm (gelb hinterlegt). Im Diagramm ist erkennbar, dass die maximale Reaktionstemperatur bei der angepassten Beheizung um fast 30 K höher liegt und der CO₂-Umsatz von 71 % auf 62 % sinkt. Der niedrige Umsatz ergibt sich aus den höheren Temperaturen in der Katalysatorschicht, weil das Gleichgewicht dadurch zu den Edukten verschoben wird.

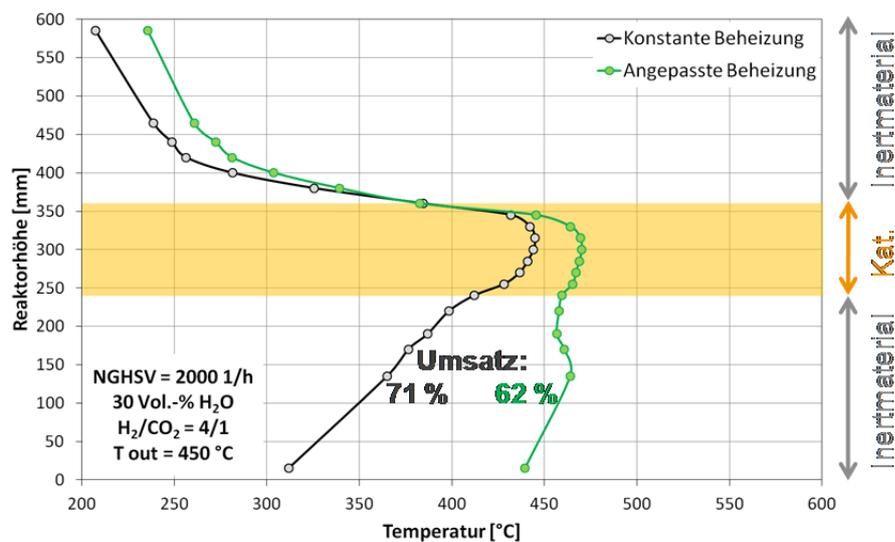


Abb. II.1. 83: Vergleich zwischen konstanten und angepassten Beheizung des Reaktors

In Abb. II.1. 84 sind die Ergebnisse für den Katalysator B, eine *GHSV* von 5000 1/h und drei unterschiedliche Reaktionstemperaturen dargestellt. Im Bereich der Katalysatorschicht konnte ein quasi-adiabates Temperaturprofil im Reaktor erreicht werden. Die Umsätze von CO₂ sind bei niedrigeren Temperaturen höher.

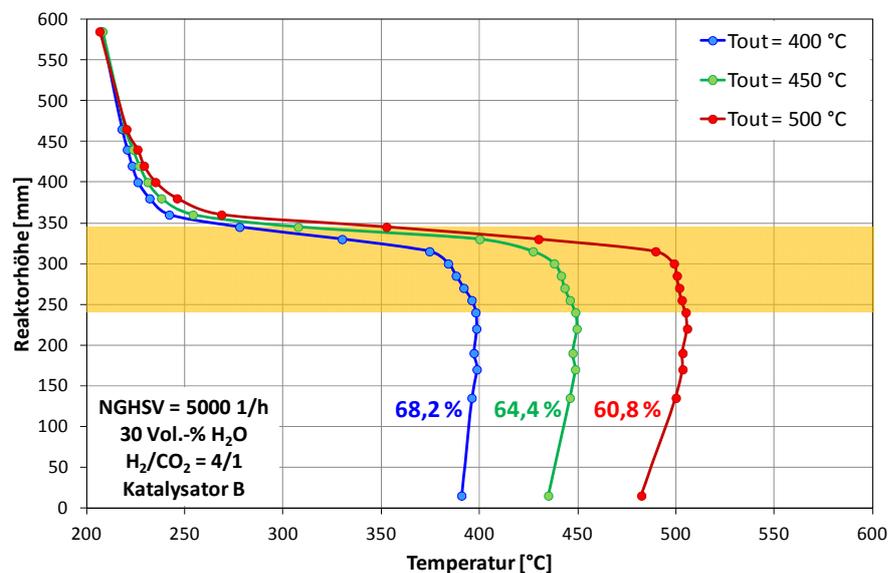


Abb. II.1. 84: Ergebnisse für den Katalysator B bei einer *GHSV* von 5000 1/h

Die experimentellen CO₂ Umsätze werden mit den theoretischen Umsätzen im chemischen Gleichgewicht in Tab. II.1. 14 verglichen. Die Gleichgewichtsumsätze an CO₂ sind um ca. 6 % höher als die Umsätze aus den Experimenten. Dieser Unterschied deutet daraufhin, dass bei den Experimenten das Gleichgewicht der Reaktion nicht vollständig erreicht wurde.

Tab. II.1. 14: Vergleich der Experimente mit den Berechnungen

Temperatur in °C	CO ₂ Umsatz in %	
	Experiment	Berechnet
400	68,2	74,8
450	64,4	70,4
500	60,8	66,4

Einen Vergleich der beiden Katalysatoren in Abb. II.1. 85 zeigt, dass deren Temperaturprofile einander sehr ähnlich sind. Mit beiden Katalysatoren konnte das CO₂ zu CH₄ erfolgreich umgesetzt werden. Der Unterschied zwischen den Umsätzen beträgt lediglich ca. 2 %.

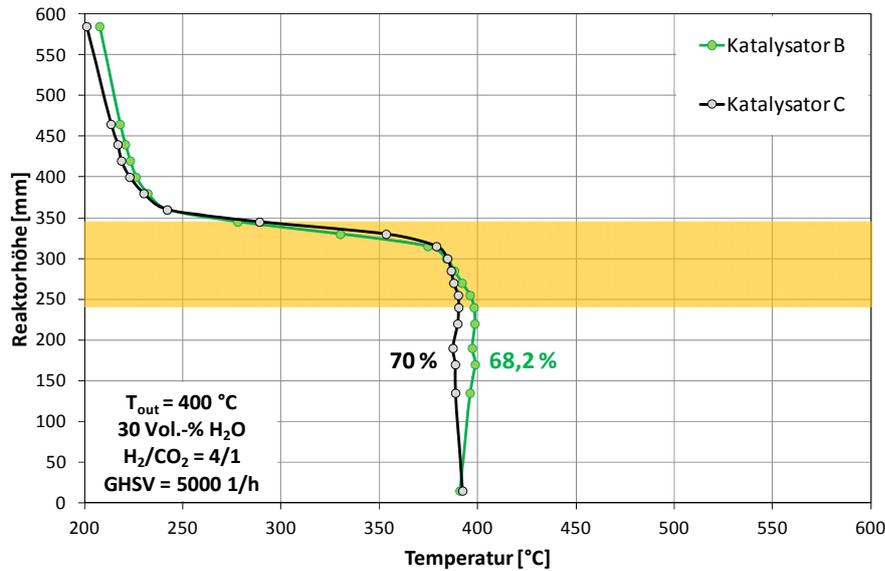


Abb. II.1. 85: Vergleich der Katalysatoren B und C

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden mit dem Katalysator C durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden die Stufen 3 und 4 aus dem oben beschriebenen Konzept 5 für reines CO₂ als Eduktgas (Stufenweise CO₂-Dosierung nach Abb. II.1. 64) nachgefahren. In den Tab. II.1. 15 und Tab. II.1. 16 sind die Ergebnisse der Berechnungen (AspenPlus) und der Experimente für die Horden 3 und 4 dargestellt. Die Berechnungen wurden für chemisches Gleichgewicht durchgeführt. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass dieses Gleichgewicht in Horde 3 nicht erreicht worden ist (siehe Tab. II.1. 15, Ausgang – Versuch – CO₂). Bei den Versuchen mit den Einstellungen für Horde 4 liegen die experimentellen Ergebnisse jedoch nahe an den berechneten Werten.

Tab. II.1. 15: Ergebnisse für Horde 3

HORDE 3	Eintritt in Vol.-%		Austritt in Vol.-%	
	Simulation	Versuch	Simulation	Versuch
CO ₂	10,35	10,44	1,67	3,39
H ₂	62,44	62,39	39,8	39,00
CH ₄	27,16	27,16	58,45	55,47
CO	0,04	-	0,07	0,16

Tab. II.1. 16: Ergebnisse für Horde 4

HORDE 4	Eintritt in Vol.-%		Austritt in Vol.-%	
	Simulation	Versuch	Simulation	Versuch
CO ₂	9,08	9,15	2,95	3,67
H ₂	36,81	36,61	11,91	10,07
CH ₄	54,05	54,24	85,13	82,64
CO	0,06	-	0,008	-

Zusammenfassung

Die Studie umfasst die Prozess- und Anlagenentwicklung inklusive einer Kostenschätzung sowie einen experimentellen Teil. Für verschiedene Anlagengrößen und Eingangsgasgemische wurden Anlagenkonzepte entwickelt, die auf einer Verschaltung von Festbettreaktoren beruhen. Bei einem Eingangsgas aus einer Biogasanlage mit einer Zusammensetzung von 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂ kann die Produktspezifikation mit 2 Reaktorstufen erreicht werden, während bei einem Eingangsstrom aus reinem CO₂ 4 Reaktorstufen notwendig sind. Über eine Wärmeintegration kann der Eigenenergiebedarf des Prozesses vollständig aus der anfallenden Abwärme gedeckt werden, der Überschuss an Abwärme kann teilweise auch für weitere Prozesse genutzt werden.

In einem Teststand wurden Methanisierungskatalysatoren unter unterschiedlichen Parametern wie *GHSV*, Temperatur am Eintritt des Reaktors und maximale Reaktionstemperatur untersucht. Es zeigte sich, dass die Katalysatoren zur CO-Methanisierung auch für die CO₂-Methanisierung geeignet sind. Umsätze von bis zu 70 % wurden in einer Stufe erreicht. Die höchsten Umsätze sind aus Gleichgewichtsgründen bei niedrigen Austrittstemperaturen erreichbar. Die beiden getesteten Katalysatoren zeigen vergleichbare Umsätze an CO₂.

3. Wabenmethanisierung (DVGW-EBI)

Die Methanisierung kann auch in strukturierten Katalysatorsystemen durchgeführt werden. Metallische Wabenkörper ermöglichen aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit eine effiziente Abfuhr der Reaktionswärme und zeichnen sich durch eine große spezifische Oberfläche aus, auf die eine definierte Katalysatorschicht aufgebracht werden kann. Neben den Vorteilen einer effizienten Wärmeabfuhr und der hohen spezifischen Oberfläche sprechen auch geringe Druckverluste und die leichte Handhab- und Skalierfähigkeit für die Verwendung von metallischen Wabenkörpern als Träger für Methanisierungskatalysatoren.

Im Fokus der Untersuchungen stand, die Einflüsse der Edukte und Produkte auf die Kinetik der Reaktion zu ermitteln. Für die reaktionskinetischen Untersuchungen wurden gleichzeitig ein Wabenreaktor und ein isothermer Pulverreaktor betrieben, mit dem Ziel, ein möglichst ideales Reaktorsystem abzubilden.

Es wurden 15 Messkampagnen durchgeführt, diese lieferten experimentelle Daten zur reaktionstechnischen Modellierung eines Wabenreaktors. Verwendet wurde ein kommerzieller nickelbasierter Methanisierungskatalysator, der in beiden Reaktorsystemen - Pulver- und Wabenreaktor - untersucht wurde. Es handelt sich dabei um den auch in AP 2a verwendeten Katalysator.

Voruntersuchungen und Selektivität

Abb. II.1. 86 zeigt den Verlauf des Umsatzes und der Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur an der Reaktorwand auf Höhe der katalytisch aktiven Zone. Dabei steht α für das H₂/CO₂-Verhältnis, τ_{mod,CO_2} beschreibt das Verhältnis von Katalysatormasse zum Stoffmengenstrom an CO₂ am Eintritt. Es zeigt sich, dass Umsatz und Ausbeute für das jeweilige System sehr nahe beieinander liegen und somit die Reaktion mit einer Selektivität von nahezu 1 verläuft. Mit steigender Temperatur laufen die Umsätze der beiden Systeme auseinander, dies erscheint bei der Betrachtung der maximalen Gastemperaturen in der Mitte des jeweiligen Reaktors plausibel. Im Wabenreaktor werden leicht höhere Umsätze erreicht. Außerdem ist die Gastemperatur in der Wabenmitte höher als im Pulverreaktor, da letzterer in stark verdünnter Schüttung vorliegt.

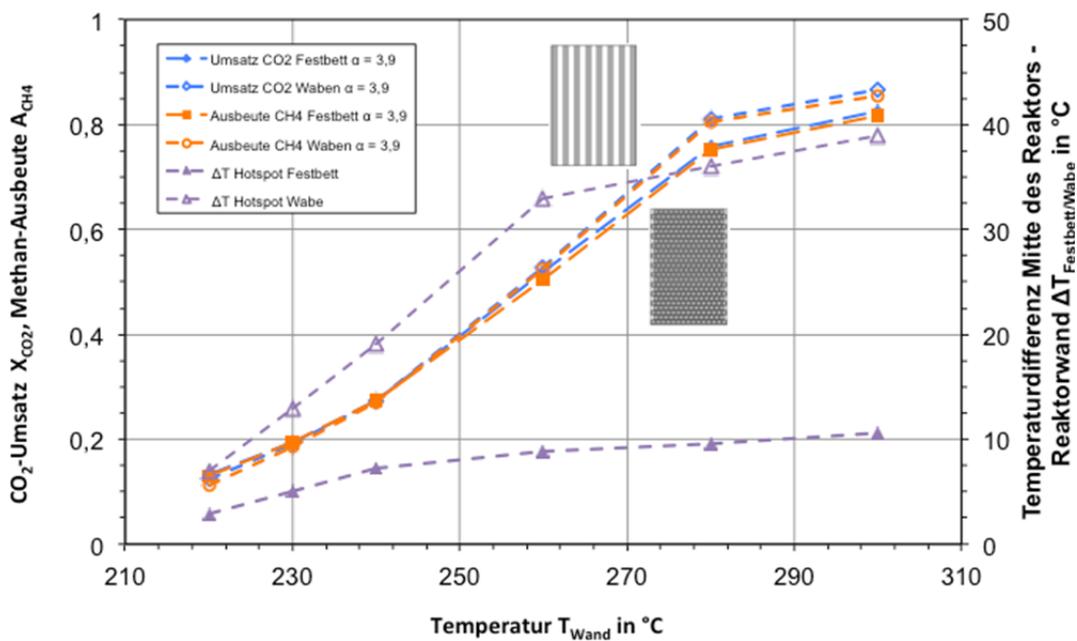


Abb. II.1. 86: Temperaturabhängigkeit der Umsätze, Ausbeuten & radialen Temperaturmaxima von Pulver- & Wabenreaktor (8 bar; $\tau_{mod,CO_2} = 40$ kgs/mol)

Fischer-Tropsch-Produkte, die bei der Hydrierung von CO unter vergleichbaren Bedingungen in merklichen Ausbeuten gebildet werden können, wurden nur in vernachlässigbar geringen Konzentrationen detektiert. Abb. II.1. 87 zeigt neben der CO- und CH₄-Ausbeute auch die Ausbeute an C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffen. Mit dem verwendeten μ -GC können die detektierten Kohlenwasserstoffe nicht weiter in Alkane, Alkene oder Alkine unterschieden werden, weswegen sie nur als Summe erfasst sind. Es ist ersichtlich, dass die Bildung der C₂₋₃-Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur und damit steigendem CO₂-Umsatz zunächst bis zu einer Temperatur von 260 °C ansteigt und anschließend wieder stark abfällt. Gleichzeitig nimmt die Bildung von CO stetig zu, durchläuft im untersuchten Temperaturbereich aber kein Maximum. Die beobachtbare CO-Konzentration ist durch die Methanisierung limitiert, da das in situ gebildete CO bevorzugt mit H₂ abreagiert und daher sehr schnell wieder verbraucht wird.

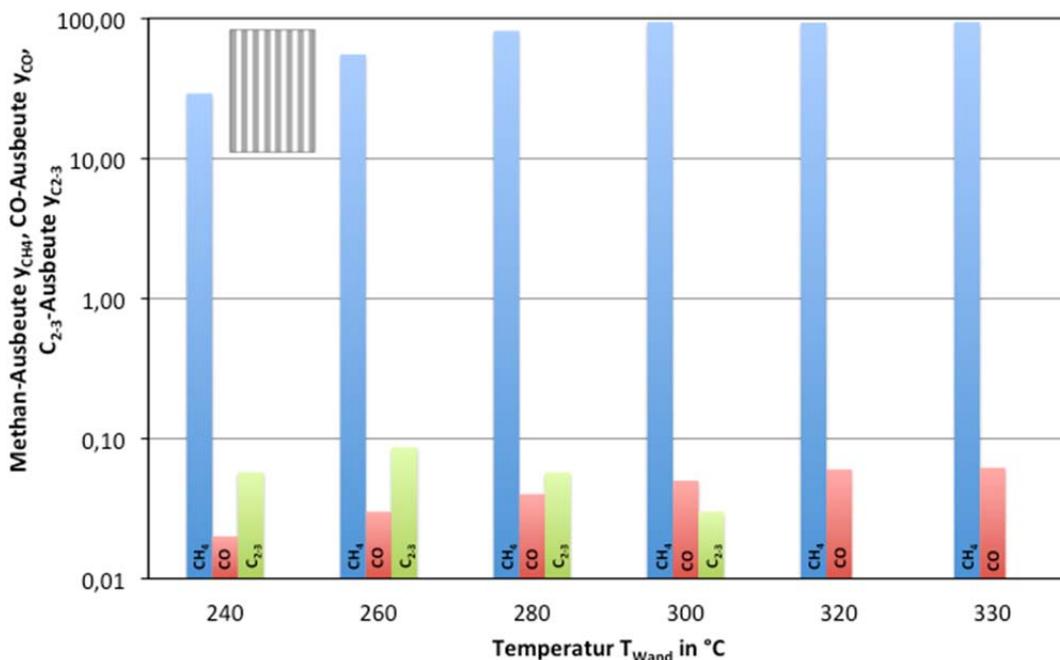


Abb. II.1. 87: Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute von CH₄, CO und C₂₋₃ (8 bar; $\tau_{mod,CO_2} = 40$ kg s/mol)

Eine Desaktivierung des Katalysators wurde über den gesamten Versuchszeitraum von ca. 4 Monaten (Versuchsdauer von 1.800 h) nicht beobachtet.

Eine im Vergleich zu Vorgängerprojekten reduzierte Katalysatormasse auf den Wabenkörpern und eine größere Folienstärke zeigten eine verbesserte axiale und radiale Temperaturverteilung. Die Gastemperatur bei nahezu Vollumsatz des CO₂ zeigte eine Differenz von maximal +40 °C zur gemessenen Temperatur der Reaktorwand. Bei der CO-Methanisierung wurden Differenztemperaturen von mehr als 150 °C zwischen Gas- und Wandtemperatur am Wabeneintritt gemessen.

Kinetikmessungen

In den weiteren Versuchen wurden die Einflussfaktoren auf die Reaktionskinetik der CO₂-Methanisierung untersucht. Die Abb. II.1. 88 zeigt die experimentell ermittelten Umsatzkurven in dem Wabenreaktor für drei betrachtete Fälle. Die grüne Kurve stellt den Referenzfall ohne Zusatz von Methan dar, für die blaue Kurve wurde ein „Modellbiogas“ eingesetzt und die orange Kurve ist ein Extremfall mit deutlichem Methanüberschuss. Alle drei CO₂-Umsatzkurven liegen nahezu deckungsgleich übereinander. Eine Hemmung der Methanisierungsreaktion durch Methan wurde also nicht beobachtet. Technisch relevant ist dies vor allem dann, wenn das Einsatzgas bereits merkliche Anteile an Methan enthält (z.B. bei der Methanisierung von Biogas) oder mit fortschreitendem Reaktionsverlauf und somit steigendem Methananteil.

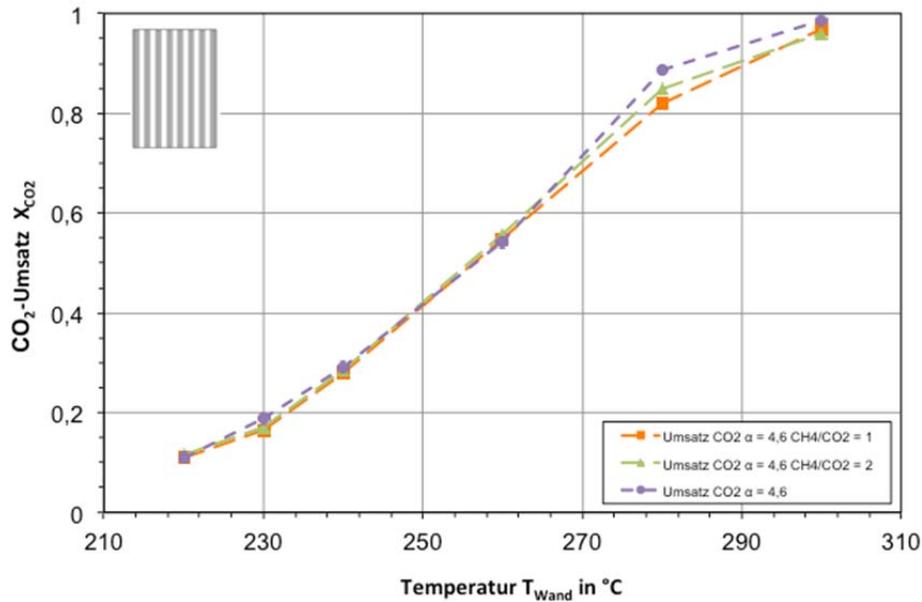


Abb. II.1. 88: Einfluss von Methan auf den CO₂-Umsatz (8 bar; $\tau_{mod,CO_2} = 68$ kg s/mol; $y_{CO_2} = 13$ Vol.-%; $y_{H_2} = 54$ Vol.-%); ($y_{CH_4} = 14$ Vol.-% = blaue Kurve; $y_{CH_4} = 28$ Vol.-% = orange Kurve)

Abb. II.1. 89 zeigt die Messreihen unter Zugabe von 10 bis 30 Vol.-% Wasserdampf zum Eduktgas. Es wurde festgestellt, dass ab einem Wasserdampfanteil von mind. 10 Vol.-% im Eduktgas keine weitere Beeinflussung der Reaktionskinetik erfolgt. Mit einem trockenen Eduktgas wurden leicht höhere Umsätze bei Temperaturen von mehr als 260 °C erzielt. Für großtechnische Anlagen ist also keine merkliche Beeinflussung der Kinetik durch Wasser zu erwarten.

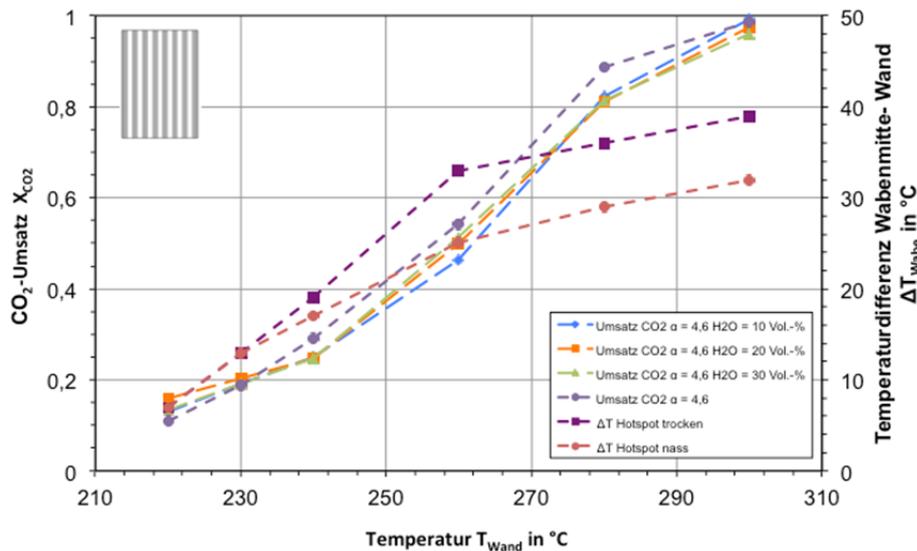


Abb. II.1. 89: Einfluss von Wasserdampf auf den CO₂-Umsatz (8 bar, $\tau_{mod,CO_2} = 68$ kgs/mol)

In den Versuchen zeigte sich, dass sich die experimentellen Ergebnisse von Festbett- (bzw. Pulver-) - und Wabenreaktor im untersuchten Parameterbereich bei gleichen Reaktionsbedingungen nicht unterscheiden. Diese Erkenntnis vereinfacht das zukünftige experimentelle Vorgehen und die reaktionstechnischen Modellierung deutlich. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen, speziell für die Modellierung, wurden daher vor allem die Ergebnisse des Pul-

verreaktors verwendet. Diese wurden zunächst mit Ergebnissen aus der Literatur und den daraus abgeleiteten kinetischen Ansätzen verglichen. Es zeigte sich, dass mit keinem der Ansätze aus der Literatur die Messergebnisse zufriedenstellend abgebildet werden können. Folglich wurde ein eigener formalkinetischer Ansatz entwickelt. Zudem wurde der reaktionskinetische Ansatz um einen Term zur Berücksichtigung der Gleichgewichtslimitierung erweitert, da keiner der gezeigten Literaturansätze eine Gleichgewichtslimitierung berücksichtigt. Dieser Term wurde analog dem Ansatz von Moe für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion ebenfalls für die Methanisierung eingeführt. Abhängig ist die Limitierung von Druck und Temperatur; die beschreibende Gleichgewichtskonstante kann im relevanten Parameterbereich durch eine Flächenfunktion dargestellt werden. Nachfolgend sind die Gleichungen (Gl. II.1. 6 bis Gl. II.1. 8) zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten zu den jeweiligen Produkten dargestellt. Die Berechnung erfolgte mit der Software Matlab® (Version R2013a). Tab. II.1. 20 zeigt die ermittelten Werte für den Ansatz nach Gl. II.1. 6.

$$r_{CH_4} = k \cdot p_{CO_2}^\alpha p_{H_2}^\beta \cdot \left(1 - \frac{Q_{Metha}}{K_{Metha}}\right) \quad \text{Gl. II.1. 6}$$

$$Q_{Metha} = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} p_{H_2}^4} \quad \text{Gl. II.1. 7}$$

$$K_{Metha} = f(p, T) \quad \text{Gl. II.1. 8}$$

Tab. II.1. 17: kinetische Parameter aus der Anpassung

Parameter	Wert
α	0,47
β	0,54
E_A	84,0 kJ/mol

Mit dem in diesem Teil-AP gezeigten Modell kann die CO₂-Methanisierung im Temperaturbereich von 220 – 300 °C und bei einer modifizierten Verweilzeit von 11 bis 148 kg s/mol zufriedenstellend abgebildet werden (Abb. II.1. 90).

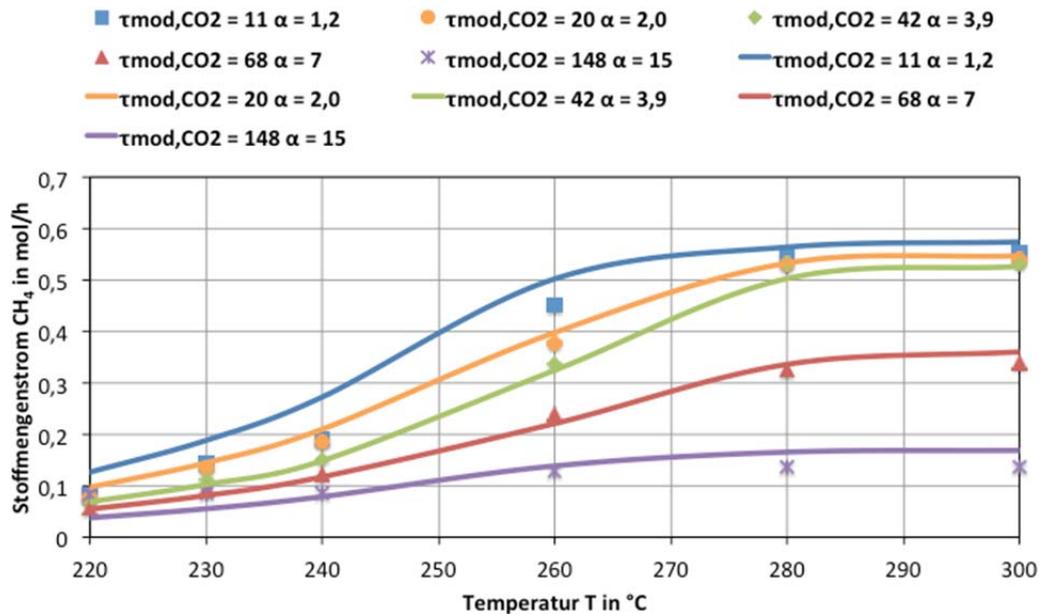


Abb. II.1. 90: Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Temperaturabhängigkeit der CH₄-Stoffströme am Austritt unter Variation des CO₂-Partialdrucks

Betrachtungen zur Gasqualität im Hinblick auf die geltenden Regelwerke

Anschließend erfolgte der Vergleich der eigenen experimentellen Ergebnisse und der Ergebnisse der theoretischen Gleichgewichtsbetrachtungen mit den aktuell geltenden DVGW-Regelwerken. Besonders zu beachten sind die DVGW Arbeitsblätter G260 „Gasbeschaffenheit“ und G262 „Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung“. Diese beschreiben die Anforderungen, die SNG bei der Einspeisung in das öffentliche Erdgasnetz in Deutschland erfüllen muss. Des Weiteren ist die DIN 51624 „Erdgas als Kraftstoff“ zu beachten, wenn die Nutzung des erzeugten SNG als Kraftstoff in Betracht gezogen werden muss. Dabei sind die beiden nachfolgenden Grenzwerte besonders kritisch:

- Methangehalt ≥ 95 % für H-Gas-Qualität
- Wasserstoffgehalt < 2 %

Abb. II.1. 91 zeigt die thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzungen (berechnet mit Aspen Plus[®]) als Funktion des Gesamtdrucks für ein stöchiometrisches Gemisch aus CO₂ und H₂. Dabei wird deutlich, dass der im Rahmen dieses Projektes festgelegte Druck von 20 bar notwendig ist, um hohe Methangehalte zu erreichen. Mit diesem Druck kann bis zu einer Austrittstemperatur von 270 °C ein Gas mit $y_{CH_4} > 95$ % erreicht werden.

Schwieriger ist das Erreichung von < 2 % H₂ im Produktgas (horizontale blaue Linie). Beispielsweise müsste bei 10 bar bereits bei einer Temperatur von 210 °C das thermodynamische Gleichgewicht vollständig erreicht werden, um diese Grenzen nicht zu verletzen. Bei einem Gesamtdruck von 40 bar würde diese Maximaltemperatur auf 240 °C ansteigen. Die Abtrennung von Wasserstoff nach der Methanisierung wäre mit erheblichem apparativem und finanziellem Aufwand verbunden.

Eine denkbare Lösung wäre z.B. die überstöchiometrische Zugabe von CO₂ um einen nahezu vollständigen H₂-Umsatz während der Methanisierung zu erreichen. Das überschüssige CO₂ könnte anschließend, falls notwendig, durch die etablierten Technologien zur Gasaufbe-

reinigung, z. B. für die Aufbereitung von Erdgas oder auch von Biogas, mit vertretbarem Aufwand abgetrennt werden.

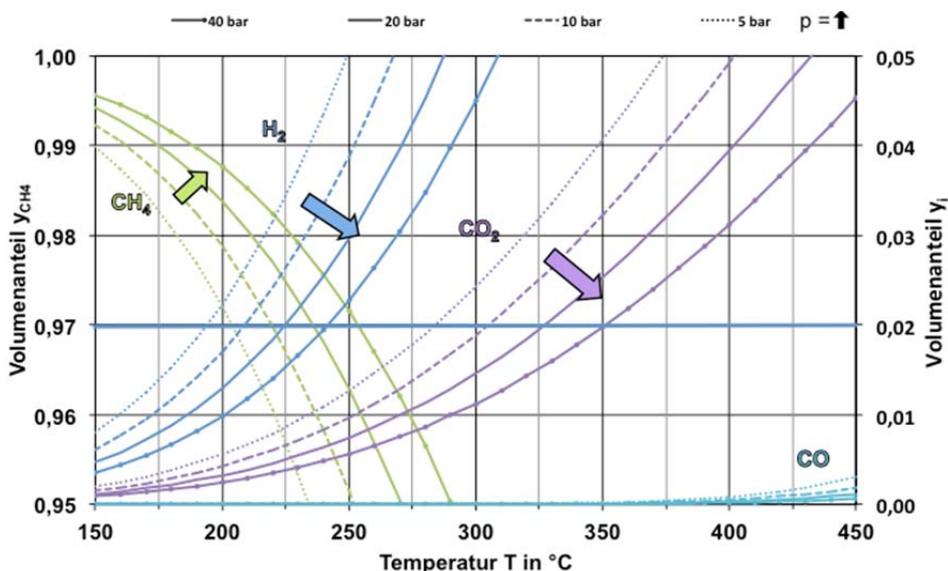


Abb. II.1. 91: Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion von Druck und Temperatur für die Methanisierung, blaue Linie = Grenzwert für Wasserstoff ($\alpha = 4,0$)

Fazit

Wabenreaktoren für die Methanisierung haben das Potential, eine wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen Festbettreaktoren zu werden. Im Vergleich zu diesen liegt der Druckverlust in Wabenreaktoren um ein bis zwei Größenordnungen niedriger bei gleicher Schüttungshöhe und gleichem Oberfläche- zu Volumenverhältnis. Ein Hauptvorteil metallischer Wabenreaktoren liegt in ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit. Ebenso kann die Geometrie der Wabenkörper weiter für den Anwendungsfall optimiert werden.

1.2.3 Vergleich der Konzepte (Outotec, DVGW-EBI)

Im Rahmen des Projektes hat sich herausgestellt, dass die Kosten für die Methanisierung gering im Vergleich zu den Kosten für den H₂-Speicher und vor allem für die Elektrolyse sind (siehe AP 5 und AP 6). Daher werden die Kosten der Methanisierungsverfahren nicht absolut verglichen. Entscheidend für die Kosten der Gesamt-Prozesskette ist jedoch die Dynamik der Methanisierungsverfahren. Je dynamischer die Methanisierung betrieben werden kann, desto geringer sind die Kosten für den H₂-Speicher (siehe AP 5).

Nachfolgend soll die Dreiphasen-Methanisierung mit den anderen im Rahmen dieses Projektes untersuchten Konzepten verglichen werden. Dabei haben alle Verfahren Vor- und Nachteile (Tab. II.1. 18), sodass die Wahl des Verfahrens im Einzelfall erfolgen muss.

Blasensäule (Dreiphasen-Methanisierung)

Der Vorteil des Dreiphasen-Reaktors ist eine gute Wärmeabfuhr durch den mit Flüssigkeit gefüllten Reaktionsraum. Des Weiteren ermöglicht die hohe Wärmekapazität der Flüssigkeit in Kombination mit der guten Wärmeleitfähigkeit einen nahezu isothermen Betrieb des Reaktors, auch bei dynamischer Fahrweise. Der isotherme Betrieb vereinfacht den Anlagenauf-

bau massiv, da nur wenige Wärmeübertrager, keine Gasrückführung und nur 1 – 2 Reaktoren benötigt werden. Durch die dämpfende Wirkung der Flüssigkeit ist der Katalysatorabrieb und -austrag gegenüber Wirbelschichtverfahren deutlich vermindert. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Katalysator während des Betriebs ausgetauscht werden kann. Nachteilig sind die Stofftransportlimitierung G/L und die begrenzte Maximaltemperatur durch die thermische Stabilität der Flüssigkeit.

Waben-Reaktor

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von metallischen Wabenstrukturen. Der Katalysator wird auf die Strukturen aufgebracht und die Waben von dem Einsatzgas durchströmt. Metallische Waben haben gegenüber den Festbettreaktoren den Vorteil des erhöhten Wärmetransports, was sich in der guten Wärmeleitfähigkeit zeigt. Somit kann die Wärme gut aus dem System abgeführt und der Reaktionsaufbau deutlich vereinfacht werden. Des Weiteren ist der Druckverlust gering. Der Reaktor kann polytrop betrieben werden, d.h. am Eintritt mit erhöhten Temperaturen zum Erreichen einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit und am Austritt mit einer zur Erreichung des Gleichgewichtes notwendigen tiefen Temperatur. Allerdings kann der Katalysator nur unter großem Aufwand bzw. gar nicht ausgetauscht werden.

Horden-Reaktor (adiabater Festbettreaktor)

Vorteile umfassen eine geringe mechanische Belastung des Katalysators, eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der hohen Temperaturen, sowie ein einfaches Scale-up. Ein weiterer Vorteil der adiabaten Methanisierung ist, dass Dampf mit einer hohen Temperatur für die Stromerzeugung bereitgestellt werden kann. Es bilden sich jedoch Hot-Spots innerhalb des Katalysatorbetts aus, die zu einer Beschädigung des Katalysators führen können. Da bei Temperaturen ab ca. 250 - 300 °C der Umsatz aus thermodynamischen Gründen begrenzt ist, müssen mehrere adiabate Reaktoren/Horden hintereinander geschaltet und das Reaktionsgas zwischen den Reaktoren gekühlt werden. Die Temperatur in den Reaktoren wird zusätzlich durch Zugabe von Wasserdampf und teilweise durch Teilrückführung der Produktgase vermindert. Dies kann bei den kleinen Anlagen im Zusammenhang mit der Nutzung erneuerbarer Energiequellen spezifisch hohe Investitionen verursachen. Kommerziell eingesetzte Verfahren im Rahmen der Kohlevergasung basieren in der Regel auf adiabaten Festbettreaktoren.

Tab. II.1. 18: Vor- und Nachteile der untersuchten Methanisierungskonzepte

	Blasensäule (isotherm)	Wabenreaktor (polytrop)	Hordenreaktor (adiabat)
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Sehr gute Wärmeabfuhr • Isotherm • Gutes Speichervermögen für thermische Energie bei Lastwechseln • Ein-/ zweistufig • Katalysator austausch im Betrieb möglich • Gutes dynamisches Verhalten (z. B. Mindestlast) 	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Wärmeabfuhr • (Bedingt) einstellbare Temperaturprofile • Keine/geringe Stofftransporthemmung • Geringer Druckverlust • Ein-/ zweistufig 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Reaktionsgeschwindigkeit • Geringe mechanische Belastung des Katalysators • Weiter Betriebsbereich • Einfache Katalysatorhandhabung • Einfachere Auslegung und einfaches Scale-up • Wärmeauskopplung auf hohem Temperaturniveau
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • Flüssigseitige Stofftransportlimitierung • Verdampfen/Zersetzen der Flüssigkeit • Rückvermischung erhöht 	<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Fertigungsaufwand • Katalysator austausch nicht möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe thermische Belastung des Katalysators • Vielstufig und/oder mit Recycle • Viele Apparate und Maschinen • Katalysator austausch nur bei Stillstand möglich • Stofftransportlimitierung durch große Katalysatorpartikel

Basierend auf den Projektergebnissen lassen sich die Anwendungsfelder der Konzepte qualitativ einordnen (Abb. II.1. 92). Für kleine Anlagen ist vor allem entscheidend, dass der Anlagenbau möglichst einfach ist, um das spezifische Investment zu senken. In diesem Fall ist die Dreiphasen-Methanisierung am besten geeignet. Mit zunehmender Anlagengröße hingegen wird eine Dampf- bzw. darauf aufbauend eine Stromproduktion sinnvoller, sodass Horden-Reaktoren bei großen Anlagen gut geeignet sind. Das spezifische Investment fällt bei großen Anlagen weniger ins Gewicht. Das Waben-Konzept ermöglicht einen einfachen Aufbau der Methanisierungsanlage, allerdings ist der Wabenreaktor in der Fertigung teuer. Er ist folglich zwischen den anderen beiden Konzepten zu vermuten.

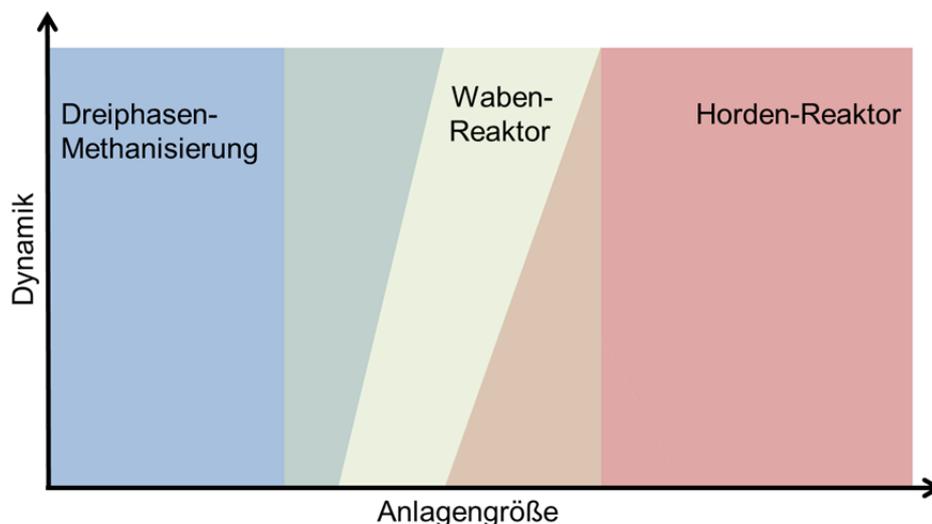


Abb. II.1. 92: Qualitative Einordnung der Methanisierungsverfahren

Ein abschließender Vergleich der verschiedenen relevanten Eigenschaften ist Tab. II.1. 19 zu entnehmen. Hervorzuheben ist dabei die geringe Mindestlast der Dreiphasen-Methanisierung, was die Größe des H₂-Speichers senken kann.

Die Dynamik der Methanisierungsverfahren ist jedoch noch nicht abschließend geklärt. Die Mindestlast der Verfahren kann bei weiterer Forschung vermutlich noch reduziert werden. Vor allem besteht jedoch auch noch ein großes Potential bezüglich der Lastwechselrate.

Tab. II.1. 19: Vergleich der untersuchten Methanisierungskonzepte

	Dreiphasen-Methanisierung	Waben-Reaktor	Horden-Reaktor
Reaktorvolumenausnutzung	-	+	++
Katalysatorausnutzung	++	+	0
Aufwand Reaktorfertigung	+	-	+
Anzahl Apparate und Maschinen	+	++	-
Mindestlast in %	< 20	unklar	40
Lastwechselrate	1 – 1,5 %/min (Anlagenregelung, zukünftig mehr möglich)		

1.3 AP 3: Auswahl und Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Iolitec)

1. Einleitung

In den folgenden Abschnitten werden die Arbeiten von Iolitec im Rahmen von Teilprojekt AP 3 vorgestellt. Das Arbeitsziel war hierbei die Synthese von temperaturstabilen ionischen Fluiden mit einer Langzeitstabilität von zumindest 250 °C. Es werden in diesem Zusammenhang insbesondere Ergebnisse wiedergegeben, die für das weitere Vorgehen in diesem Forschungsbereich von Bedeutung sind.

2. Auswahl geeigneter ionischer Flüssigkeiten

Zunächst wurden durch umfassende Literatur- und Datenbankrecherchen Informationen zum Anforderungsprofil des Lösungsmittels von Iolitec gesammelt und daraus Vorschläge für eine Auswahl an ionischen Flüssigkeiten (ILs) abgeleitet. Im Rahmen dieser Recherche wurden die in Abb. II.1. 93 und in Abb. II.1. 94 angeführten Strukturelemente verschiedener Anionen und Kationen als grundsätzlich geeignet identifiziert.

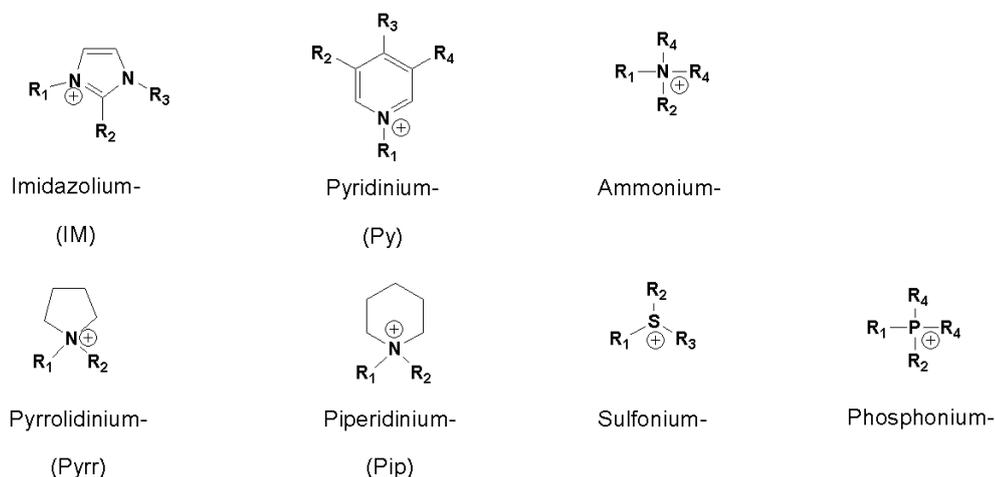


Abb. II.1. 93: Strukturmotive potentiell geeigneter Kationen

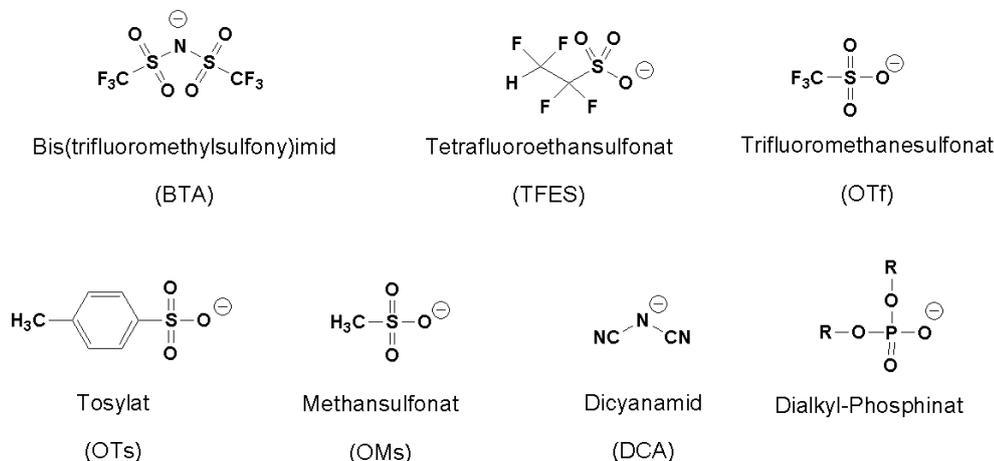


Abb. II.1. 94: Strukturmotive potentiell geeigneter Anionen

Durch verschiedene Kombinationen der in Abb. II.1. 93 und Abb. II.1. 94 gezeigten Kationen und Anionen kann eine Vielzahl von möglichen ILs hergestellt und gezielt auf die gewünschten Eigenschaften angepasst werden. Die Eigenschaften von ILs werden hierbei sowohl durch das Kation als auch durch das Anion bestimmt, wobei die Struktur des Anions im Allgemeinen den größeren Einfluss besitzt. Anhand von bereits vorliegenden physikalisch-chemischen Daten wurden die folgenden Anionen zusätzlich als thermisch instabile beziehungsweise als für die Anwendung in der Flüssigphasen-Methanisierung weniger geeignete Strukturformate identifiziert (Abb. II.1. 95):

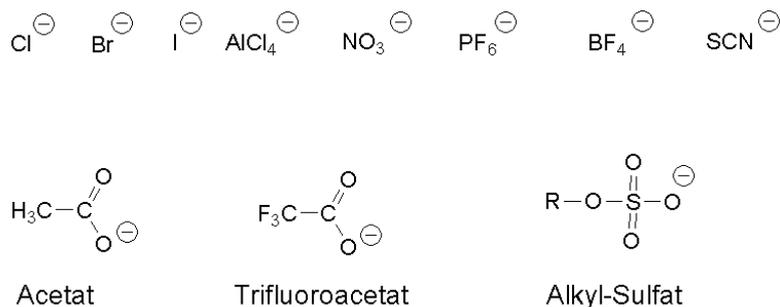


Abb. II.1. 95: Struktur der als ungeeignet identifizierten Anionen

3. Untersuchungen zur thermischen Stabilität ionischer Flüssigkeiten

Nach Auswertung der gesammelten Daten wurden zahlreiche ionische Flüssigkeiten verschiedener Strukturelemente zusammengestellt, die im Folgenden ausführlich bezüglich ihrer thermischen Stabilität untersucht wurden (Tab. II.1. 20 - Tab. II.1. 23).

Tab. II.1. 20: Untersuchte ILs mit BTA (Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid) als Anion sowie deren verwendete Abkürzungen.

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	EMIM BTA
1-Propyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	PMIM BTA
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	BMIM BTA
1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	HMIM BTA
1-Methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	OMIM BTA
1,3-Dipropylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	DiPIM BTA
1,3-Dihexylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	DiHexIM BTA
1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	PDiMIM BTA
1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	BDiMIM BTA
1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	MPPyrr BTA
1-Methyl-1-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	BMPyrr BTA
1-Methyl-1-octylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	OMPyrr BTA
1-Methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	PMPip BTA
1-Methyl-1-butylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	BMPip BTA
1-Propylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	PropPy BTA
1-Butyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	Bu ₃ Pic BTA

Diethylmethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	S ₁₂₂ BTA
Butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	N ₁₁₁₄ BTA
Tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	N ₁₄₄₄ BTA
Methyltrioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	OMA BTA
Benzyl-(2-hydroxyethyl)dimethylammonium BTA	BenzN ₁₁₂ OH BTA
Trioctylmethylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	P ₁₈₈₈ BTA
Trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	P ₆₆₆₍₁₄₎ BTA

Tab. II.1. 21: Untersuchte ILs mit DCA (Dicyanamid) als Anion sowie deren Abkürzungen.

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung
1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid	EMIM DCA
1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamid	BMIM DCA
1-Hexyl-3-methylimidazolium dicyanamid	HMIM DCA
1-Methyl-1-propylpyrrolidinium dicyanamid	MPPyrr DCA
1-Methyl-1-butylpyrrolidinium dicyanamid	BMPyrr DCA
Trihexyltetradecylphosphonium dicyanamid	P ₆₆₆₍₁₄₎ DCA

Tab. II.1. 22: Untersuchte ILs mit verschiedenen Sulfonaten als Anion sowie deren Abkürzungen.

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung
1-Ethyl-3-methylimidazolium methansulfonat	EMIMOMs
1-Butyl-3-methylimidazolium tosylat	BMIM OTs
1-Butyl-3-methylimidazolium triflat	BMIM OTf
1-Methyl-3-octylimidazolium triflat	OMIM OTf
1-Ethyl-3-methylimidazolium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonat	EMIM TFES
1-Benzyl-3-methylimidazolium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonat	BenzMIM TFES
1-Methyl-1-butylpyrrolidinium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonat	BMPyrr TFES
Triisobutylmethylphosphonium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonat	P ₁₄₄₄ TFES
1-Butyl-3-methylimidazolium perfluorobutansulfonat	BMIM PFBS

Tab. II.1. 23: Untersuchte ILs mit verschiedenen Phosphaten als Anion sowie deren Abkürzungen.

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung
Dimethylimidazolium dimethylphosphat	DiMIM DMP
1-Ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphat	EMIM DMP
1-Ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphat	EMIM DEP
1,3-Diethylimidazolium diethylphosphate	DiEtIM DEP
Tributylethylphosphonium diethylphosphat	P ₂₄₄₄ DEP
P666(14) bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat	P ₆₆₆₍₁₄₎ Phosphinat

Die ILs wurden zur Untersuchung der Temperaturstabilität jeweils eine Stunde bei 150, 200, 250 beziehungsweise 300 °C in einem Heizblock erhitzt (Abb. II.1. 96). Die beobachteten Ergebnisse wurden zusätzlich photographisch dokumentiert (Abb. II.1. 99).

Die Auswertung der Ergebnisse der thermischen Untersuchungen erfolgte zunächst anhand einer optischen Beurteilung der Proben. Diejenigen ILs wurden als stabil definiert, die unter den beschriebenen Versuchsbedingungen keine Schwarzfärbung/Feststoffbildung zeigten. Bei 250°C konnten siebenundzwanzig und bei 300°C sechs ionische Flüssigkeiten als ausreichend stabil identifiziert werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tab. II.1. 24 zusammengefasst.



Abb. II.1. 96: Heizblock zur Untersuchung der Temperaturstabilität; die ILs wurden jeweils 1 h bei 150, 200, 250 und 300 °C erhitzt

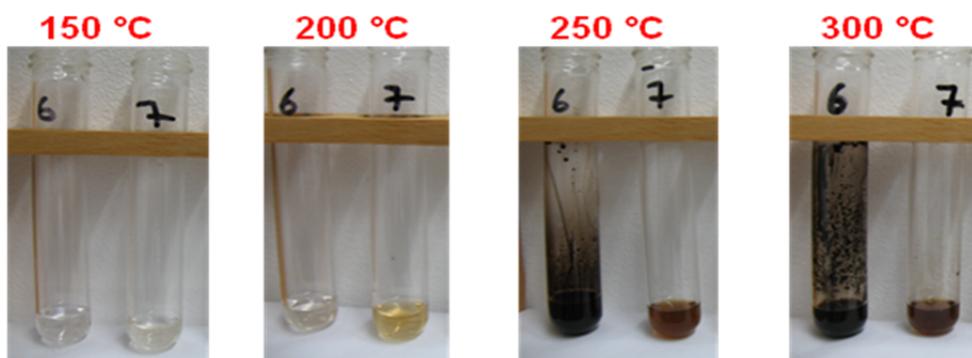


Abb. II.1. 97: Beispielfotos: Probe-Nr.6 = S₁₂₂ BTA, Probe-Nr. 7 = N₁₁₁₄ BTA.

Tab. II.1. 24: Temperaturstabilität der getesteten ILs.

Zersetzung bei T < 250 °C	Stabil bis 250 °C		Stabil bis 300 °C
S ₁₂₂ BTA	EMIM BTA	P ₁₈₈₈ BTA	HMIM BTA
P ₆₆₆₍₁₄₎ BTA	PMIM BTA	EMIM TFES	PDiMIM BTA
EMIM DCA	BMIM BTA	BenzMIM TFES	BDiMIM BTA
BMIM DCA	OMIM BTA	P ₁₄₄₄ TFES	OMPyrr BTA
HMIM DCA	DiPIM BTA	BMPyrr TFES	PMPip BTA
MPPyrr DCA	DiHexIM BTA	BMIM OTs	N ₁₁₁₄ BTA
BMPyrr DCA	MPPyrr BTA	BMIM PFBS	
P ₆₆₆₍₁₄₎ DCA	BMPyrr BTA	EMIMOMs	

Zersetzung bei T < 250 °C	Stabil bis 250 °C		Stabil bis 300 °C
BMIM OTf	BMPip BTA	OMIM OTf	
DiEtIM DEP	PropPy BTA	DiMIM DMP	
P ₂₄₄₄ DEP	Bu3Pic BTA	EMIM DMP	
	N ₁₄₄₄ BTA	EMIM DEP	
	OMA BTA	P ₆₆₆₍₁₄₎ Phosphinat	
	BenzN ₁₁₂ OH BTA		

Weitere Analysen der Temperaturstabilität mittels Thermogravimetrie (TG) wurde von der DVGW-Forschungsstelle am EBI durchgeführt. Auf diese Weise kann garantiert werden, dass die Verfärbung der ILs nicht nur auf eine Zersetzung von eventuell vorhandenen organischen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Aufgrund des großen Messaufwandes wurden von der Vielzahl der synthetisierten ILs nur ausgewählte ILs von der DVGW-Forschungsstelle analysiert. Eine beispielhafte TG-Analyse für DIMIM DMP ist in der Abb. II.1. 98 gezeigt. Im Falle der untersuchten Verbindung wurde eine starke Zersetzung und eine starke dadurch bedingte Massenabnahme der IL beobachtet. Unter den verwendeten Messbedingungen betrug der Masseverlust nach ungefähr 3 Stunden bereits über 50 %. Die erwartete Temperaturstabilität konnte für diese ionische Flüssigkeit somit nicht bestätigt werden.

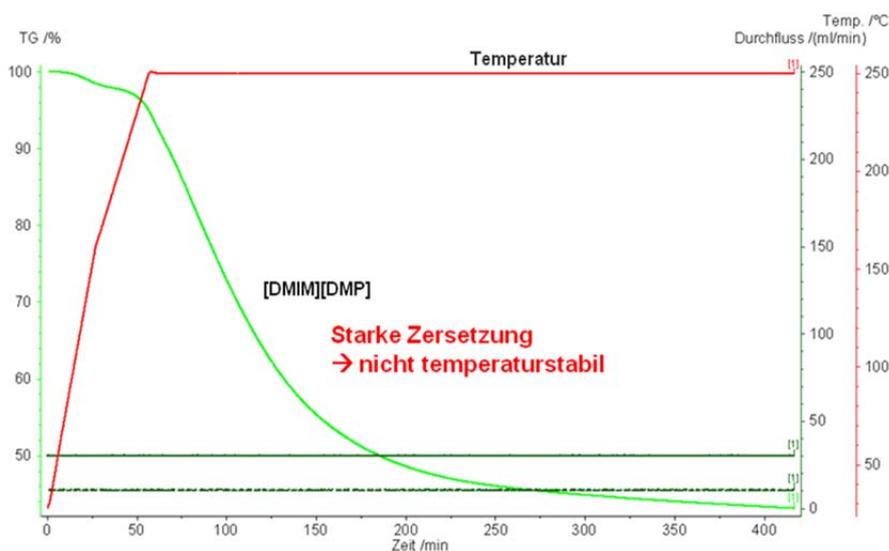


Abb. II.1. 98: TG-Analyse von DMIM DMP, durchgeführt von der DVGW-Forschungsstelle am EBI

Die Ergebnisse für einige weitere analysierte ILs sind in Abb. II.1. 99 zusammengefasst. Hierbei zeigten vor allem die beiden ILs N₁₁₁₁₄ BTA und PMPip BTA einen vergleichsweise geringen Masseverlust und erwiesen sich somit als in hohem Maße temperaturstabil. Auch die ILs OMIM BTA und EMIM TFES zeigten gute Ergebnisse und es wurde nach anfänglicher Abnahme nur ein begrenzter weiterer Masseverlust beobachtet. Dies deutet daraufhin, dass zu Beginn der Messung lediglich flüchtige Syntheserückstände verdampft wurden. Die zurückbleibende reine ionische Flüssigkeit weist unter den gewählten Temperaturbedingungen keinen Dampfdruck auf und es lässt sich auch keine Zersetzung erkennen. Der am Anfang des Heizvorgangs beobachteter Masseverlust könnte daher zum Beispiel auf eine Restfeuchte der untersuchten Charge zurückgeführt werden. Die Verbindung EMIM OMs und

P₁₈₈₈ BTA erwiesen sich hingegen als weniger geeignet, da in diesen Fällen eine kontinuierliche Massenabnahme während der gesamten Messung beobachtet wurde.

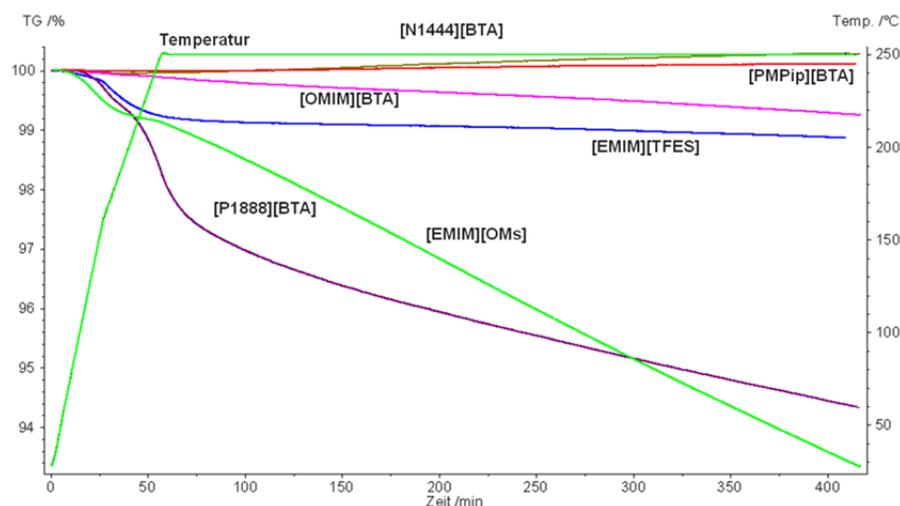


Abb. II.1. 99: TG-Analysen von N₁₄₄₄ BTA, OMIM BTA, PMPip BTA, EMIM TFES, P₁₈₈₈ BTA und EMIM OMs, durchgeführt bei 250 °C von der DVGW-Forschungsstelle am EBI

4. Thermische Stabilität dikationischer ionischer Flüssigkeiten

Die zuvor beschriebenen thermogravimetrischen Untersuchungen haben gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten mit BTA als Anion im Allgemeinen stabiler als die übrigen untersuchten Anionen sind. Dementsprechend wurden in folgenden Versuchen verschiedene ILs mit dikationischer Molekülstruktur und mit BTA-Anionen synthetisiert (Struktur siehe Abb. II.1. 100). Als Kationen dienten hierbei sowohl Imidazolium-, Piperidinium-, Pyrrolidinium- als auch Ammonium-Ionen. Untersuchung der jeweiligen Thermostabilität mittels eines Heizblocks zeigen, dass diese Dikationen mindestens genauso stabil sind, wie ihre analogen Monomere und deren Stabilität in vielen Fällen noch übertreffen. Einige der synthetisierten und untersuchten dimeren ILs sind Tab. II.1. 25 zu entnehmen.

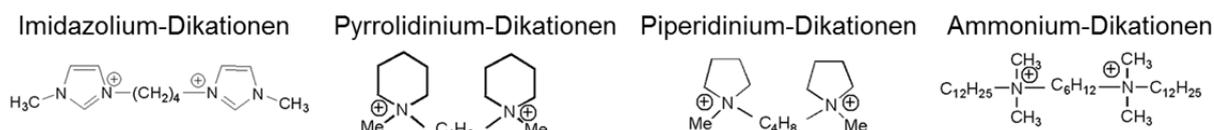


Abb. II.1. 100: Strukturformel einiger untersuchter Dikationen

Tab. II.1. 25: Untersuchte dikationische ILs mit BTA als Anion und deren Abkürzung

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung
1,4-Bis(1-methyl-imidazolium-1-yl)butan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₄ (MIM) ₂][BTA] ₂
1,6-Bis(1-methyl-imidazolium-1-yl)hexan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₆ (MIM) ₂][BTA] ₂
1,4-Bis(1-butyl-imidazolium-1-yl)butan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₄ (BIM) ₂][BTA] ₂
1,6-Bis(1-butyl-imidazolium-1-yl)hexan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₆ (BIM) ₂][BTA] ₂
1,4-Bis(1-methyl-piperidinium-1-yl)butan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₄ (MPip) ₂][BTA] ₂
1,4-Bis(1-methyl-pyrrolidinium -1-yl)butan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₄ (MPyrr) ₂][BTA] ₂
1,6-Bis(1-methyl-piperidinium-1-yl)hexan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₆ (MPip) ₂][BTA] ₂

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung
1,6-Bis(1-methyl-pyrrolidinium -1-yl)hexan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₆ (MPyrr) ₂][BTA] ₂
1,9-Bis(1-methyl-piperidinium-1-yl)nonan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₉ (MPip) ₂][BTA] ₂
1,9-Bis(1-methyl- pyrrolidinium-1-yl)nontan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[C ₆ (MPyrr) ₂][BTA] ₂

Tendenziell wiesen hierbei die meisten Dikationen eine höhere thermische Stabilität im Vergleich zu Ihren monomeren Analoga auf. Die allgemeine Reihenfolge für die Stabilität der dikationischen ILs lässt sich im Allgemeinen folgendermaßen beschreiben: Imidazolium > Pyrrolidinium > Piperidinium. Des Weiteren ist der Einfluss der Kettenlänge der Dikationen auf die Stabilität der IL scheinbar vernachlässigbar. Diese Beobachtung steht auch in Übereinstimmung mit vorherigen literaturbekannten Untersuchungen [60]. Die größte thermische Stabilität wurde im Falle der Imidazolium-Dikationen beobachtet. Diese Verbindungen sind unter den Analyse-Bedingungen teilweise auch bei einer Temperatur von 300 °C für längere Zeit stabil (Masseverlust von weniger als 1%, Abb. II.1. 101).

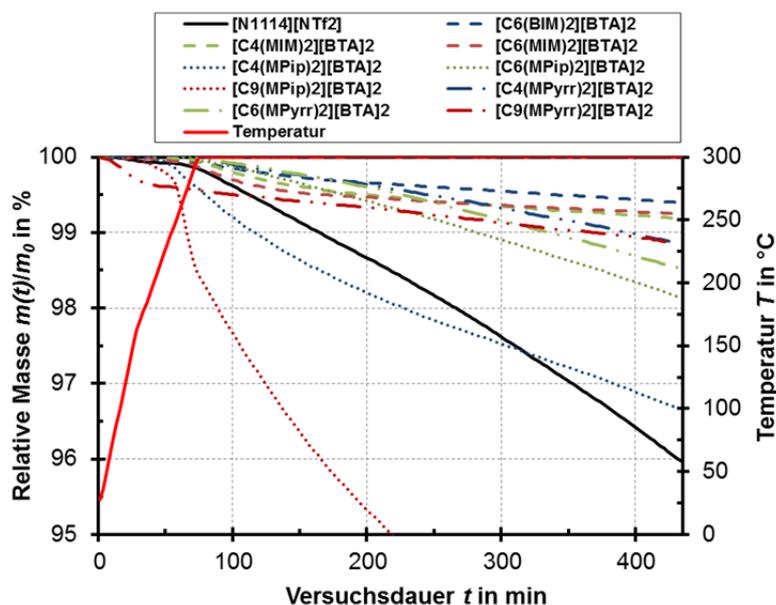


Abb. II.1. 101: TG-Analysen von den dikationischen ionischen Flüssigkeiten, durchgeführt bei 300 °C von der DVGW-Forschungsstelle am EBI

5. Untersuchung zum Effekt von zusätzlichem Additiv

Die Zugabe von Additiven wurde hinsichtlich der Stabilisierung der ionischen Flüssigkeiten untersucht, um auf diesem Wege einer möglichen Zersetzung der Verbindungen entgegen zu wirken. Zu diesem Zweck wurden ILs, wie BMIM BTA, PDiMIM BTA, N₁₁₁₄ BTA, PMPip BTA und OMPyrr BTA, mit der Superbase 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en in einem stöchiometrischem Verhältnis zusammengegeben. Die Überprüfung der Thermostabilität zeigte jedoch keine Verbesserung bzw. sogar eine Abnahme der Stabilität und dieser Ansatz wurde dementsprechend nicht weiterverfolgt.

6. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten bei der Methanisierung

Bei den Versuchen zur Methanisierung wurde von der DVGW-Forschungsstelle beobachtet, dass es bei dem Einsatz der mutmaßlich temperaturstabilen ILs N₁₁₁₄ BTA und PMPip BTA

zu einer starken und unangenehmen Geruchsbildung kommt. Um die Ursache hierfür festzustellen, wurden Iolitec anschließend Proben aus der Anlage zur Verfügung gestellt. Die Analyse dieser Proben wird im Folgenden beschrieben.

N₁₁₁₄ BTA wurde in Anwesenheit von Katalysator und H₂ für ungefähr 12 h auf 260 - 280 °C erhitzt. Im Anschluss erfolgte ein nochmaliges Erhitzen für 12 h unter Anwesenheit des Katalysators, von H₂ und CO₂ sowie kurzzeitig von CO. Der Druck der Gase wurde hierbei in einem Bereich von 1 - 20 bar variiert. Durch die Analyse mittels Gaschromatographie konnte neben Methan (Umsatz < 1%) auch Ethen in höherem Anteil als Methan detektiert werden. Generell ist es ungewöhnlich, dass in diesem Prozess mehr Ethen als Methan gebildet wird. Des Weiteren wurde ein unangenehmer Geruch festgestellt, der eventuell auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist. Bei weiteren Versuchen mit der IL PMPip BTA wurde ein ähnlicher Geruch wahrgenommen, wobei diese IL unter ähnlichen Reaktionsbedingungen untersucht wurde, ohne aber CO oder CO₂ ausgesetzt zu sein. Generell scheinen die beiden getesteten ILs in Verbindung mit dem reduzierenden Katalysator also eine unerwünschte Reaktivität aufzuweisen. Um einen besseren Einblick in diese unvorhergesehene Reaktion zu erhalten, wurden die aus dem Reaktor erhaltenen Proben von N₁₁₁₄ BTA näher untersucht. Die jeweiligen Ergebnisse der verschiedenen Analysemethoden sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

a) Ionenaustauschchromatographie (IC)

Die Anionen-Analyse mittels IC zeigt ausschließlich das Signal für das verwendete BTA-Anion. Dagegen wurden bei der Kationen-Analyse neben dem zu erwartenden Signal für [N₁₁₁₄]⁺ weitere Kationen detektiert (Abb. II.1. 102). Worum es sich bei diesen Ionen handelt, ließ sich allerdings mittels dieser Methode nicht feststellen.

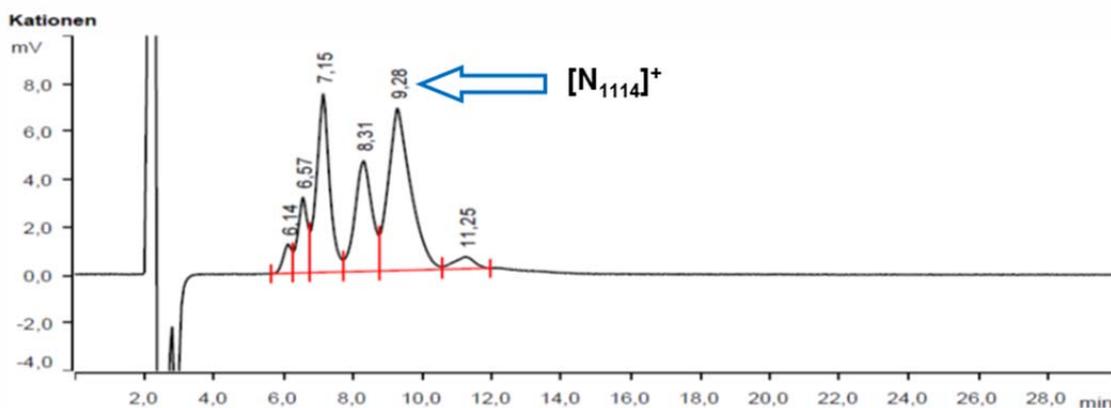


Abb. II.1. 102: IC-Kationen-Analyse von [N₁₁₁₄]⁺ nach Verwendung für im Methanisierungsreaktor

b) IR-Spektroskopie:

Das Spektrum für die Probe unterscheidet sich nicht bzw. nur geringfügig von der reinen ursprünglichen Probe (schwarze vs. Rote Linie in Abb. II.1. 103). Dies ist ein Hinweis darauf, dass zumindest keine funktionelle Gruppe, wie z.B. eine stark absorbierende CO-Funktionalität, in das Zersetzungsprodukt eingebaut wurde.

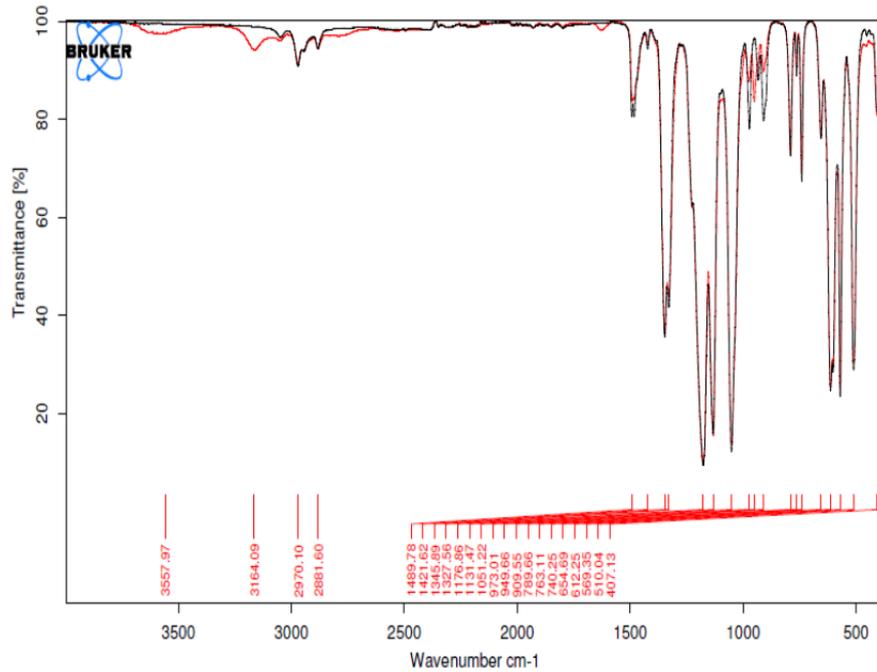


Abb. II.1. 103: IR-Spektrum von N₁₁₁₄ BTA vor (schwarz) und nach (rot) der Verwendung im Methanisierungsreaktor

c) NMR-Spektroskopie:

Das nach der Methanisierungsreaktion erhaltene Spektrum zeigt, dass neben der reinen IL eine weitere Verbindung (rot markiert) vorliegt (Abb. II.1. 104). Es konnte aber nicht eindeutig identifiziert werden, um welche Verbindung(en) es sich hierbei handelt.

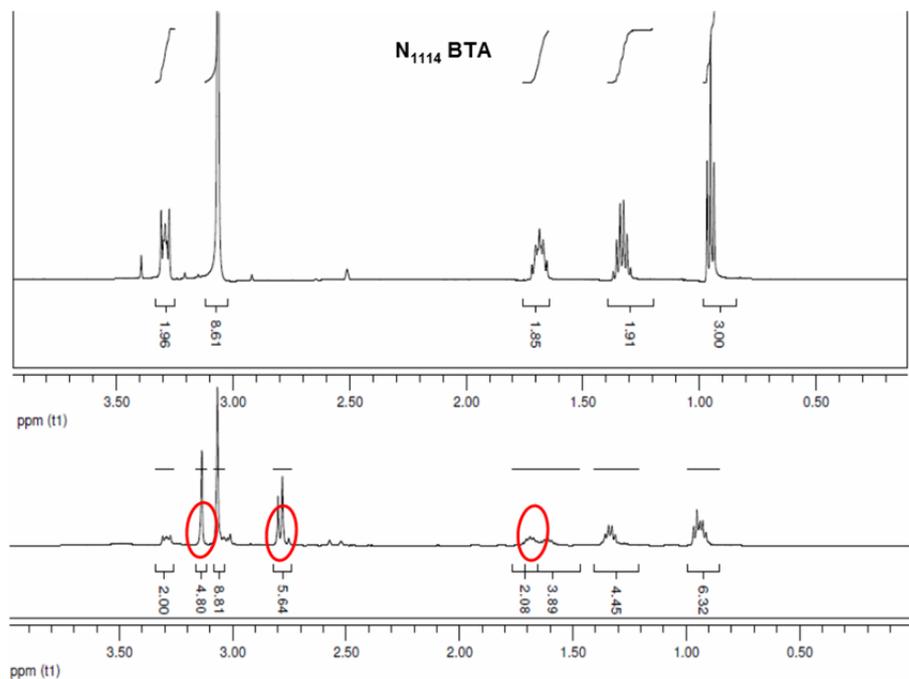


Abb. II.1. 104: NMR-Spektrum von N₁₁₁₄ BTA vor (oben) und nach (unten) der Verwendung im Methanisierungsreaktor

d) Massenspektroskopie

Die Masse des Anions entspricht dem des eingesetzten BTA-Anions. Das Spektrum der Kationen weist jedoch neben der Masse des N₁₁₁₄-Kations ($m/z = 116.14$) weitere Massen auf (Abb. II.1. 105), die sich möglicherweise durch die Bildung von Ammoniumionen mit unterschiedlichen Alkylketten in Nebenprodukten erklären lassen ($[N_{1134}]^+$: $m/z = 144.18$; $[N_{1144}]^+$: $m/z = 158.19$).

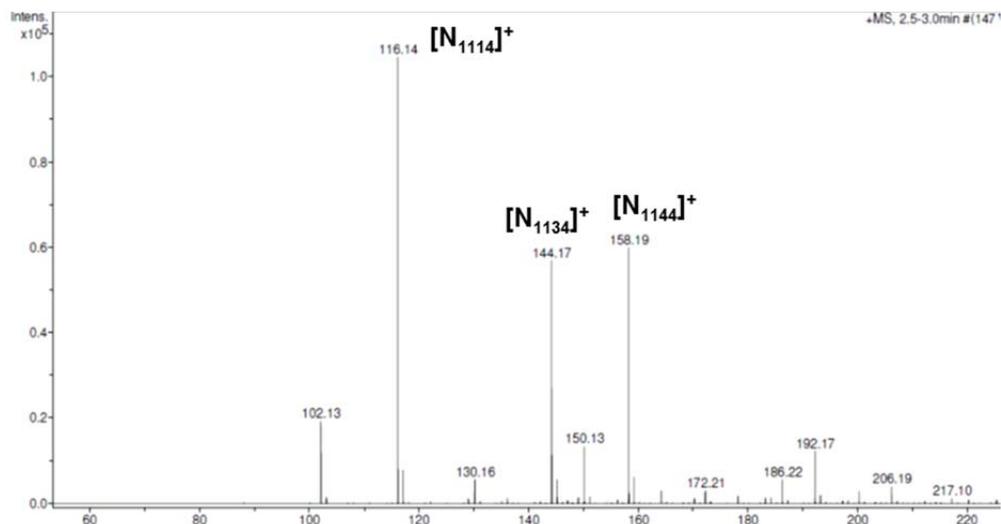


Abb. II.1. 105: Auszug aus dem Massenspektrum von N₁₁₁₄ BTA nach der Verwendung im Methanisierungsreaktor

N₁₁₁₄ BTA und PMPip BTA wurden zusätzlich ohne Nickelkatalysator bzw. ohne reduzierten Katalysator (im Rahmen von Hydrodynamik- und Löslichkeitsversuchen) und in Gegenwart von H₂, CO und CO₂ (jeweils nur ein Gas bei einem Druck von 30 - 40 bar) mehrere Stunden auf 270 °C erhitzt. Sämtliche oben beschriebenen Analysen wurden auch an diesen Proben vorgenommen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass es sich bei den erhaltenen Proben um die reine, nicht zersetzte ionische Flüssigkeit handelt. Der unangenehme Geruch, der zuvor aufgetreten war, wurde in diesem Fall nicht beobachtet. Das deutet erneut daraufhin, dass die Geruchsbildung bei der Methanisierungsreaktion auf gebildete Nebenprodukte bzw. Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden kann und die ionischen Flüssigkeiten auch bei der hohen Temperatur in Abwesenheit des reduzierten Katalysators offenbar thermisch stabil sind. Daraus resultiert, dass vermutlich die chemische Verträglichkeit der untersuchten ILs unter den „Methanisierungsbedingungen“ mit dem eingesetzten Katalysator problematisch ist. Es wäre daher zu überlegen, ob in folgenden Arbeiten auch andere Katalysatoren getestet werden könnten.

7. Weitere Untersuchungen zum Einfluss von Wasserstoff und Katalysator auf Stabilität

Nach den unter Kapitel 1.5.6 beschriebenen Hindernissen bei der Verwendung von ILs im Methanisierungsreaktor wurden weitere Analysen durchgeführt, um den Einfluss von H₂ und Katalysator auf die (thermische) Stabilität der ionischen Flüssigkeit zu untersuchen. Hierzu wurden zunächst TG-Versuche bei 300 °C unter Wasserstoffstrom durchgeführt, um die Stabilität von N₁₁₁₄ BTA gegenüber H₂ zu untersuchen (Abb. II.1. 106).

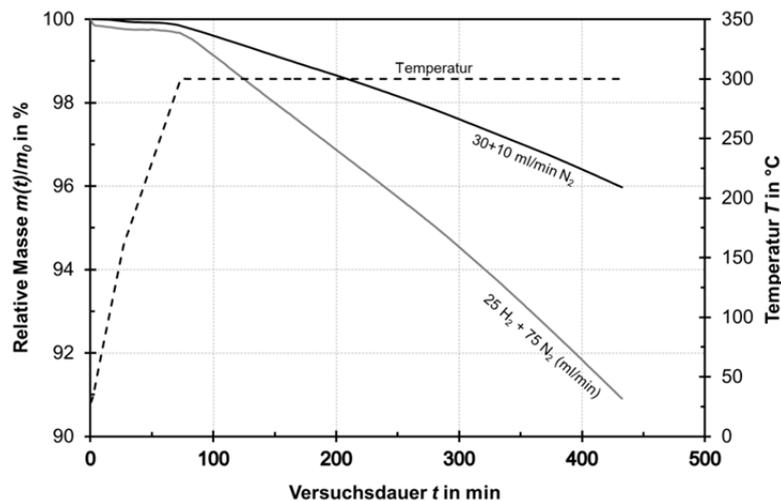


Abb. II.1. 106: Einfluss von H₂ auf die thermische Stabilität von N₁₁₁₄ BTA, durchgeführt von der DVGW-Forschungsstelle am EBI

Die thermische Stabilität unter Inertgas-Atmosphäre (N₂) ist demnach etwas besser als unter Wasserstoff-Atmosphäre. In diesem Zusammenhang ist nicht eindeutig festzustellen, ob dieser Unterschied allein durch die Gegenwart von H₂ oder den stärkeren Gesamtgasfluss (25 + 75 ml/min) geschuldet ist. Daher wurden im Folgenden weitere Versuche durchgeführt, um den Einfluss von Wasserstoff zu verstehen. Da die Probleme bei der Methanisierungsreaktion mit N₁₁₁₄ BTA durch die chemischen Unbeständigkeit der Ammonium-Kationen gegenüber dem eingesetzten Nickel-Katalysator auftreten könnten, wurden anschließende Analysen mit der Phosphonium-IL P₆₆₆₍₁₄₎ BTA durchgeführt. Diverse TG-Analysen sind in Abb. II.1. 107 dargestellt. Aus den Versuchen in Stickstoffatmosphäre (schwarz und rot-braun) ist zu entnehmen, dass diese Verbindung bei 250 °C relativ stabil ist und sich bei 300 °C schnell zersetzt. Wird in Gegenwart von Wasserstoff bei 300 °C erhitzt, so kommt es zu einer schnelleren Massenabnahme. Wird darüber hinaus noch den Anteil an H₂ erhöht (30 ml/min H₂ + 10 ml/min N₂), lässt sich eine signifikante Massenabnahme bereits nach kurzer Zeit beobachten.

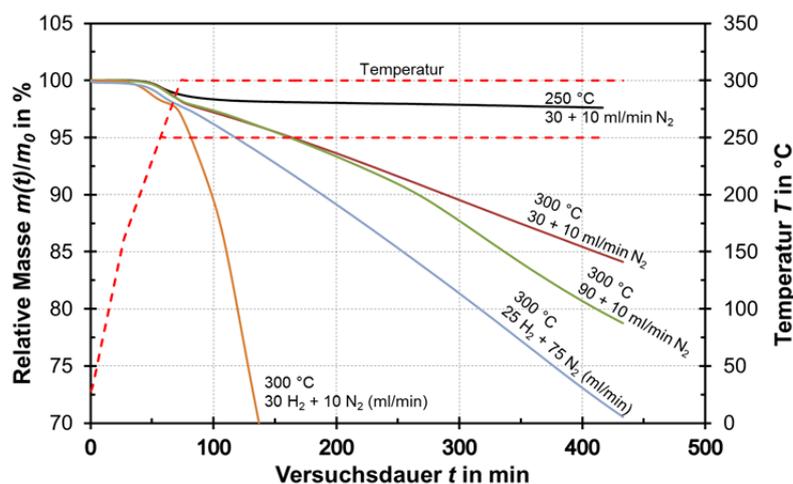


Abb. II.1. 107: TG-Analysen von P₆₆₆₍₁₄₎ BTA, durchgeführt von der DVGW-Forschungsstelle am EBI

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die getesteten Ammonium-ILs als auch die Phosphonium-ILs in Gegenwart von H₂ eine beschleunigte Zersetzung aufweisen. Da diese Versuche jedoch bei einer Temperatur durchgeführt wurden (300 °C), bei der diese Verbindungen teilweise auch ohne H₂ instabil sind, kann nach diesen Analysen immer noch keine endgültige Aussage getroffen werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein anfänglich gebildetes organisches Zersetzungsprodukt in Kombination mit H₂ die weitere Zersetzung beschleunigt, kann grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. Weitere Erkenntnisse sollen dementsprechend durch Versuche unter Wasserstoffeinfluss bei tieferen Temperaturen (z.B. 250 °C) erzielt werden.

Ein aussichtsreicher Kandidat war in dieser Hinsicht die IL P₆₆₆₍₁₄₎ BTA, da diese in vorherigen Versuchen bei 250 °C und unter Stickstoffatmosphäre als stabil erwiesen hat. Bei einer Temperatur von 300 °C, sowie der Anwesenheit von Wasserstoff kam es allerdings zu einer Massenabnahme nach Zersetzung der verwendeten Substanz. Um eine nur auf die erhöhte Temperatur zurückzuführende Zersetzung auszuschließen, wurden TG-Analysen mit P₆₆₆₍₁₄₎ BTA bei 220 °C und 250 °C unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Abb. II.1. 108). Die vorgenommenen Analysen zeigen, dass die thermische Stabilität unter Inertgas-Atmosphäre (N₂) deutlich größer als unter Wasserstoff-Atmosphäre ist. In diesem Zusammenhang ließ die An- bzw. Abwesenheit des verwendeten Nickel-Katalysators generell einen unerwartet geringen Einfluss auf die beobachtete Stabilität der ionischen Flüssigkeit erkennen. Eine mögliche Chemisorption der Zersetzungsprodukte der ILs am Nickel-Katalysator könnte die Masseabnahme der IL bei TG-Versuchen trotz Zersetzung senken.

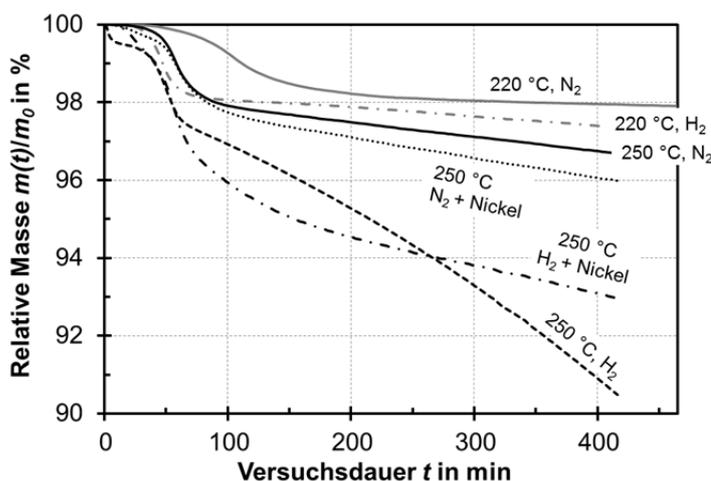


Abb. II.1. 108: TG-Analysen von P₆₆₆₍₁₄₎ BTA bei 220 °C und 250 °C, durchgeführt von der DVGW-Forschungsstelle am EBI

Da in den vorherigen Untersuchungen im Methanisierungsreaktor eine unerwartet schnelle Zersetzung der ionischen Flüssigkeit und speziell der Kationen beobachtet wurde (siehe Analysen zu N₁₁₁₄ BTA), sollten in weiteren Experimenten auch anorganische Kationen untersucht werden. Die nach TG-Analysen von Li BTA erhaltenen Ergebnisse deuten grundsätzlich auf eine Stabilität dieser Verbindung bei 250 °C hin (Abb. II.1. 109). Hierbei ist das jeweils bei der Messung verwendete Gas (H₂ oder N₂) nicht entscheidend. Bei einer Verwendung von H₂ bei 250 °C ist die Stabilität dieser ionischen Substanz allerdings schon nicht mehr gegeben. Bei Temperaturen von 300 °C ist darüber hinaus schon eine deutliche Zer-

setzung zu erkennen, die in diesem Fall auch bei einer vorliegenden N₂-Atmosphäre auftritt. Da eine Reaktion mit dem wenig reaktiven Stickstoffgas größtenteils ausgeschlossen und das Lithium-Ion nicht weiter zersetzt werden kann, bleibt als Schlussfolgerung nur eine Zersetzung des BTA-Anions bei dieser Temperatur. Allerdings widerspricht diese Schlussfolgerung zuvor gemachten beobachteten Ergebnissen bei Analysen von temperaturstabilen ILs mit BTA Anionen (siehe z. B. Abb. II.1. 99). Für eine vollständige Klärung der beobachteten Massenabnahmen bedarf es daher weiterführender Untersuchungen. Das verwendete BTA-Anion gilt als überaus temperaturstabil und die beobachtete Zersetzung bei dieser Temperatur ist daher sehr unerwartet. Eventuell sind in diesem Zusammenhang die Bedingungen während der durchgeführten Analysen zu untersuchen, um auf diesem Wege beispielsweise eine katalytische Wirkung der verwendeten Probenbehälter aus Aluminium auszuschließen.

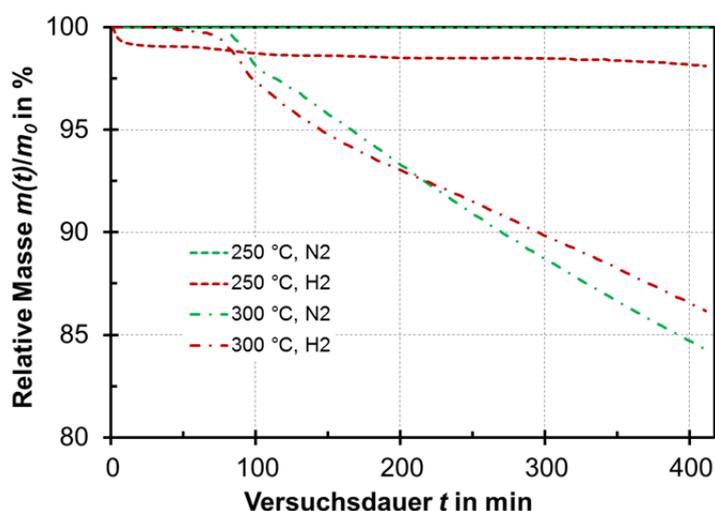


Abb. II.1. 109: TG-Analysen von Li BTA bei unterschiedlichen Temperaturen, durchgeführt von der DVGW-Forschungsstelle am EBI

8. Schlussfolgerung

Ionische Flüssigkeiten bringen einige herausragende Eigenschaften für die Verwendung als thermisch stabile Reaktionsmedien mit sich. Grundsätzlich sind die in der Literatur angegebenen hohen Werte von teilweise über 400 °C aber hinsichtlich einer Langzeitstabilität genau zu prüfen. Häufig werden in dieser Hinsicht zum Beispiel sehr hohe Heizraten in den thermogravimetrischen Messungen verwendet, die zu einer falschen Angabe der Zersetzungspunkte führen können. Durch die gezielte Auswahl von geeigneten Strukturmotiven für Kationen und Anionen ist es Iolitec gelungen, im Rahmen dieses Teilprojektes auch bei 300 °C langzeitstabile ILs zu synthetisieren. Besonders vielversprechend sind diesbezüglich die synthetisierten dikationischen ILs, da sie im Vergleich zu Ihren monokationischen Analoga eine durchweg höhere Stabilität aufweisen.

Hinsichtlich der Eignung von ionischen Flüssigkeiten für die katalytische Methanisierungsreaktion müssen gewisse Einschränkungen vorgenommen werden. Sowohl ionische Flüssigkeiten mit organischen als auch mit anorganischen Kationen, sowie dem mutmaßlich thermisch äußerst stabilen BTA-Anion zeigen bereits bei Temperaturen von 250 °C und vor allem bei 300 °C eindeutige Anzeichen einer Zersetzung in der Umgebung eines reduzierenden Katalysators und/oder Wasserstoff. Um eine endgültige Aussage zur Stabilität der verwendeten BTA-Anionen machen zu können, wären in diesem Zusammenhang weitere Mes-

sung mit verändertem experimentellem Aufbau hilfreich. So wurden bei allen TG-Messungen Aluminiumtiegel verwendet, welche eventuell eine katalytische Wirkung auf die Zersetzung der analysierten Stoffe haben. In vorherigen Arbeiten wurde ein derartiger Einfluss von Aluminium- und Aluminiumoxid-Tiegeln auf die verwendeten BTA-Anionen zwar größtenteils ausgeschlossen [61], dennoch wären weitere Untersuchungen zur Verifizierung dieser Ergebnisse hilfreich. Auch hinsichtlich des Einflusses des Gasdurchflusses auf die Verdampfung von ILs wären weitere Untersuchungen sinnvoll. Als Alternative wäre in folgenden Projekten die Verwendung von anderen thermisch stabilen Anionen, wie zum Beispiel Halogeniden, möglich, um den Mechanismus der Zersetzung näher zu untersuchen beziehungsweise um stabile ILs für die Verwendung im Reaktor zu generieren.

1.4 AP 4: Brennwertanpassung (KIT-EBI)

Das Arbeitspaket gliedert sich in folgende Kapitel:

1. Einleitung und Übersicht
2. Vorbereitende Arbeiten
3. Experimentelle Untersuchungen
4. Mathematische Modellierung und Bewertung
5. Schlussfolgerungen und Ausblick

1. Einleitung und Übersicht

Das Teilprojekt zum Thema Brennwertanpassung hat die gestellten Aufgaben mit einer Kombination von experimentellen und rechnerischen Methoden bearbeitet (Abb. II.1. 110). Zugrunde lagen folgende konzeptionelle Überlegungen:

- die Minimierung des experimentellen Aufwandes durch ein iteratives Vorgehen zwischen Labor-Versuchen und mathematischer Modellierung des Labor-Reaktors,
- Auswertung von instationären Labor-Versuchen mit Hilfe eines mathematischen Modells der Labor-Anlage,
- Grundlagenuntersuchungen im Hinblick auf Teillast und instationären Betrieb für einen technischen Festbettreaktor anhand mathematischer Modellierung, validiert mit experimentell erzeugten Ergebnissen (d.h. Reaktionskinetik, Katalysatorverhalten bei instationärer Betriebsweise).

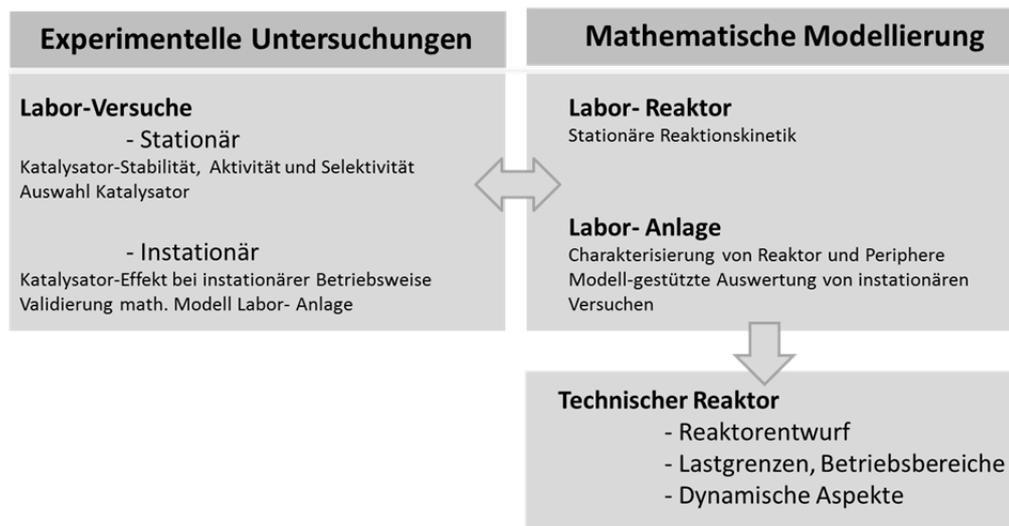


Abb. II.1. 110: Übersicht zur Vorgehensweise in AP4

Ausgewählte Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind in Teil 2 und 3 zusammengefasst. Die mathematische Modellierung (Teil 4) stellt die angewendeten Methoden zusammen mit ausgewählten Fallbeispielen dar. Die Arbeiten wurden im Rahmen einer Dissertation durchgeführt, die zeitnahe abgeschlossen und neben den bereits erschienen Veröffentlichungen die Ergebnisse dokumentieren wird.

2. Vorbereitende Arbeiten

2.1. Grundlagen der FT-Synthese mit CO₂

Die durchgeführte Literaturrecherche zeigt, dass auf dem Gebiet der CO₂-Hydrierung zu gesättigten Kohlenwasserstoffen C₂ bis C₄ (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) nach Abb. II.1. 111 bisher wenig Arbeiten durchgeführt worden sind [62], [63]. Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit der Produktion von kurzkettigen Alkenen für die chemische Industrie [64], [65] oder mit der Erzeugung von langkettigen Kohlenwasserstoffen aus H₂/CO₂ als Kraftstoff für den Transportsektor [66], [67], [68].

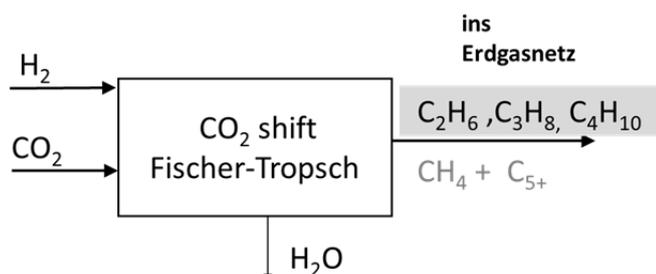
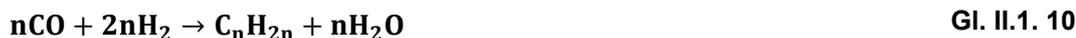


Abb. II.1. 111: Fischer-Tropsch Synthese zur Brennwertanpassung aus H₂ und CO₂

Vorangegangene Studien beschreiben die Hydrierung von CO₂ als eine zweistufige katalytische Reaktion mit CO als Zwischenprodukt. Im ersten Schritt reagiert das CO₂ in der CO₂-Shift Reaktion zum Zwischenprodukt CO (Gl. II.1. 9). Im Anschluss reagiert das CO in der Fischer-Tropsch Reaktion zu Kohlenwasserstoffen (Gl. II.1. 10). Die Alkene werden teilweise in-situ zu Alkanen hydriert (Gl. II.1. 11).



Eisenkatalysatoren bieten für die CO₂-Hydrierung die besten Voraussetzungen, da diese für die CO₂-Shift und FT Reaktion aktiv sind (Gl. II.1. 9, Gl. II.1. 10). Die CO₂-Hydrierung kann generell mit Katalysatoren durchgeführt werden, welche auf den Metallen der Gruppe VIII basieren (Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Ruthenium (Ru)) [69], [70], [71]. Nickelkatalysatoren werden in der Methanisierung eingesetzt. Aus der Literatur ist jedoch nicht bekannt, dass mit Nickelkatalysatoren C₂, C₃ und C₄ Kohlenwasserstoffe aus (H₂/CO₂) synthetisiert werden können. Der Grund hierfür könnte das sehr große Verhältnis von H₂/CO im Reaktionsraum sein, da normalerweise kein CO im Austritt aus dem Reaktor gemessen wird. Ähnliches gilt auch für Katalysatoren auf Ru-Basis. Dieser ist für die Methanisierung aktiver als Nickel, allerdings auch kostenintensiver als Nickel [72]. Kobaltkatalysatoren sind bei moderaten Reaktionstemperaturen normalerweise nicht CO₂-Shift aktiv [73]. Riedel und andere [74] zeigen, dass bei hohem Anteil an CO₂ im Eduktgas das Hauptprodukt der Reaktion an Kobaltkatalysatoren Methan ist.

Eisenkatalysatoren werden in der industriellen FT Synthese häufig verwendet. Der ARGE Festbettreaktor produziert bei geringen Temperaturen (LT) langkettige Kohlenwasserstoffe (Wachs). In einem Synthol Reaktor werden bei hohen Temperaturen (HT) Benzin und Alkene

synthetisiert. In beiden technischen Beispielen wird als Synthesegas eine Mischung aus H₂ und CO verwendet.

Da die Fischer-Tropsch Synthese nicht selektiv für ein Molekül ist, werden verschiedene Kohlenwasserstoffketten während der Synthese gebildet. Durch die Wahl des Katalysators und der Prozessbedingungen (z. B. Temperatur, H₂/CO₂ ein) ist es möglich, die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung zu beeinflussen. Die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung zeigt einen Zusammenhang mit der Kettenlänge. Mit dem mathematischen Modell nach Anderson-Schulz-Flory (ASF) kann diese Verteilung näherungsweise dargestellt werden (Abb. II.1. 112). Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die FT Reaktion eine ideale Polymerisationsreaktion ist. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α gibt hierbei die Wahrscheinlichkeit an, ob ein Molekül an der Katalysatoroberfläche (Sp_N) um ein weiteres C-Atom wächst (Sp_{N+1}) oder von der Oberfläche desorbiert. Der Massenanteil der einzelnen Kettenlängen berechnet sich nach dem ASF Modell mit der Gl. II.1. 12. Wenn es wie in dieser Arbeit das Ziel ist, die Komponenten C₂-C₄ zu produzieren, werden die Komponenten Methan und C₅+ aufgrund des Reaktionsmechanismus immer als Nebenprodukt gebildet.

$$w_{Nc} = N_c \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{Nc-1}$$

Gl. II.1. 12

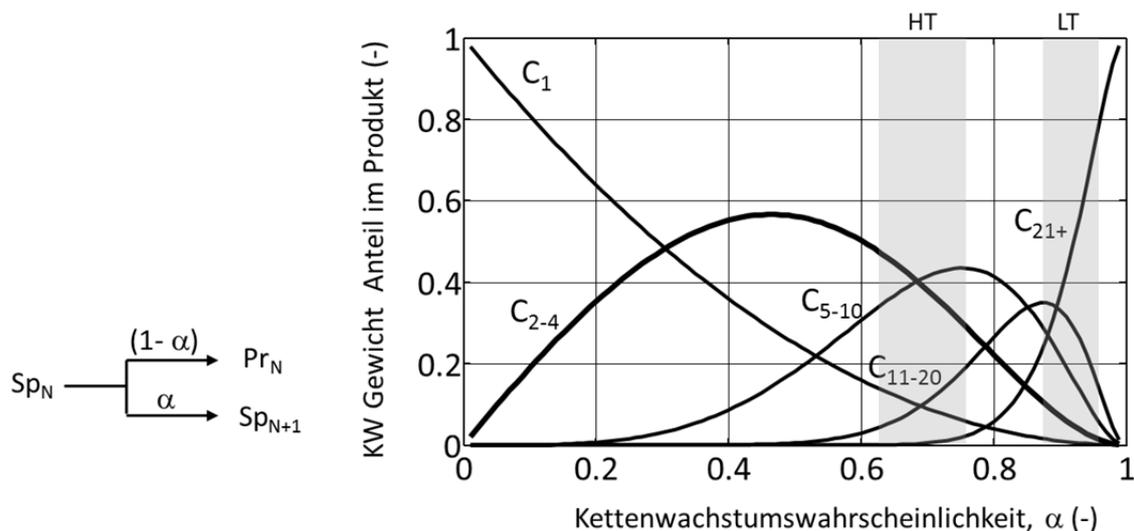


Abb. II.1. 112: Kohlenwasserstoffproduktverteilung, berechnet nach dem Anderson-Schulz-Flory (ASF) Modell. HT: Hoch-Temperatur Fischer-Tropsch (320 – 340 °C). LT: Nieder-Temperatur Fischer-Tropsch (190 – 230 °C)

2.2. Versuchsapparatur und Analytik

Für die experimentellen Arbeiten wurde ein neu aufgebauter Rohrreaktor mit Katalysatorfüllung (katalytischer Festbettreaktor) isotherm betrieben (Abb. II.1. 113). Die Katalysatorschüttung ist dabei in einem vertikalen Glasrohr angeordnet (L = 700 mm, Ø_{in} = 8 mm), welches in einen Stahlmantel eingebaut wird (L = 733 mm, Ø_{aus} = 16 mm). Der Reaktor wird mit einem Heizmantel beheizt, welcher in drei Heizzonen eingeteilt ist (drei Aluminiumblöcke, in welche jeweils vier Heizkerzen eingebracht sind, L = 200 mm, d_{ext} = 6 mm). Zur Temperaturregelung werden drei Thermolemente an der Außenseite des Stahlmantels angebracht. Im Inneren der Katalysatorschüttung kann die Temperatur über ein axial verschiebbares Thermolement gemessen werden. Um die Reaktionswärme besser aus der Katalysatorschüttung abzuführen

ren, werden die Katalysatorpartikel ($d_p = 50 - 100 \mu\text{m}$) im Verhältnis 1:3 mit Siliciumoxid ($d_p = 100 - 160 \mu\text{m}$)(SiO₂) verdünnt. Die gewählten Partikelgrößen und die Verdünnung helfen, die Temperatur über der Reaktorlänge konstant zu halten, intrapartikuläre Transportlimitierungen zu vermeiden und den Druckverlust entlang der Schüttung zu verringern.

Die Apparatur kann unter verschiedenen Reaktionsbedingungen betrieben werden (Temperatur $T = 25 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck $p = 1 - 25 \text{ bar}$, Zusammensetzung des Synthesegases $(\text{H}_2/\text{CO}_2)_{\text{ein}} = 3 - \infty$, modifizierte Verweilzeit $\tau_{\text{mod}} = 200 - 8000 \text{ s/m}^3$).

Der Druck im Reaktor wird durch Zugabe eines druckregulierten Argonstroms am Ende des Reaktors konstant gehalten. Während der Versuche wird der Druck am Eintritt und am Austritt des Reaktors gemessen. Aus dem Reaktor strömt das Produktgas durch eine Wachsfall, welche bei Reaktionsdruck und 180 °C betrieben wird. In dieser kondensieren langkettige Kohlenwasserstoffe aus. Um ein Auskondensieren von Kohlenwasserstoffen in den Rohrleitungen zu vermeiden, sind alle Rohre nach dem Reaktor elektrisch auf 200°C beheizt. Das Produktgas und das hinzugefügte Argon werden nach der Wachsfall in einem manuellen Ventil und einem Nadelventil auf Umgebungsdruck gedrosselt.

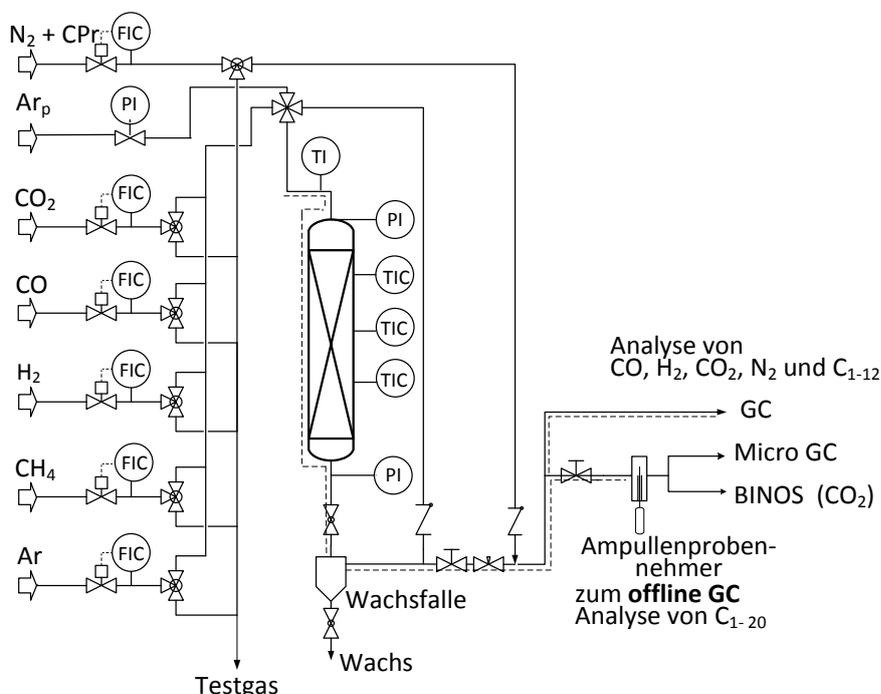


Abb. II.1. 113: Fließbild der Versuchsanlage mit Festbettreaktor für die Synthese

Nach der Drosselung wird dem Produktgas eine Mischung aus Stickstoff (N₂) und Cyclopropan (Cpr) (0,5 vol-% Cpr) zugeführt. Der Stickstoff und das Cyclopropan werden als Referenzkomponente in der Gasanalyse verwendet, um die Stoffströme der übrigen Komponenten im Produktgas zu bestimmen. Im Anschluss daran wird der Gasstrom geteilt. Der eine Teil gelangt zum online Gaschromatograph (Agilent 7890A GC). In diesem wird das Gasgemisch in 5 Säulen (Molsieb 5A, Hayesep Q, Hayesep T, GS-Gaspro, HP-5) getrennt und mittels zweier Flammenionisationsdetektoren (FID) und eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) analysiert. Der übrige Gasstrom gelangt in den Ampullenprobennehmer, in welchem jede Minute Gasproben mittels evakuierter Glasampullen entnommen werden können (Abb.

II.1. 114). Die Gasproben können nun im offline Gaschromatograph (HP-5890) analysiert werden, welcher mit einer nicht- polaren Kapillarsäule (HP-1) und einem FID ausgestattet ist. Nach dem Ampullenprobennehmer strömt das Gas durch eine Kühlfalle, in welcher Wasser und Kohlenwasserstoffe bei 0 °C auskondensieren (im Eisbad). Ein Micro-GC mit zwei Säulen (Molsieb 5A, PPQ) ermöglicht es, das Gasgemisch jede drei Minuten zu analysieren. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Austrittskonzentration an CO₂ jede fünf Sekunden mittels eines Leybold-Heraeus Binovs zu messen.

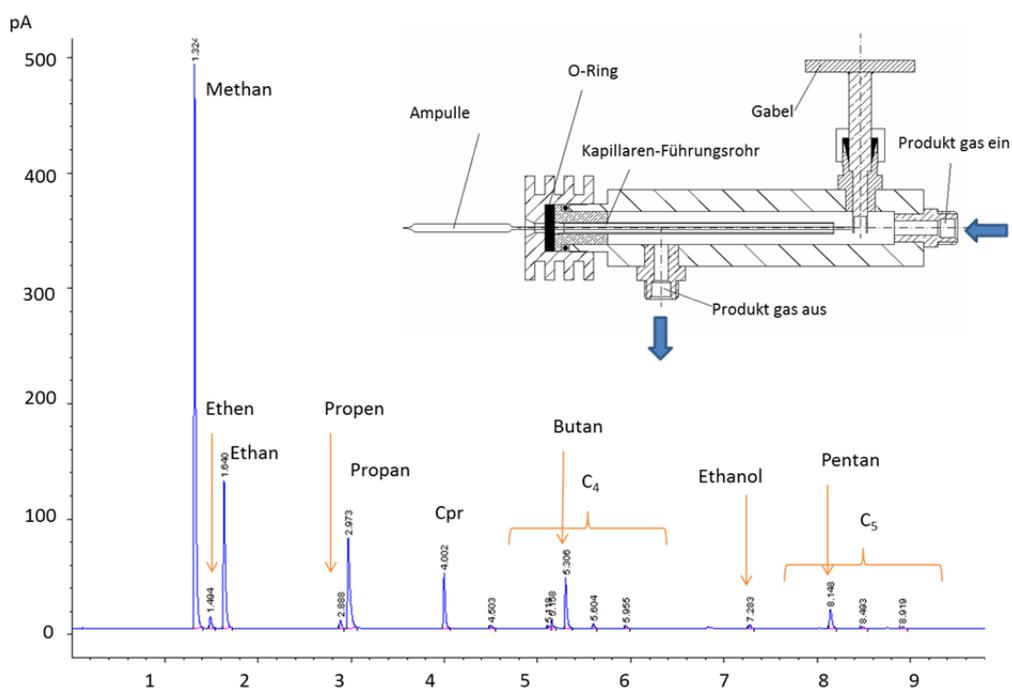


Abb. II.1. 114: Beispiel-Chromatogram des Offline GC mit Flammenionisationsdetektoren, Flächen proportional zu Vol.-% in Glasampulle, Cyclopropan (Cpr) als Referenzgas zur Bestimmung des Stoffstromes verwendet. Rechte Ecke oben: Ampullenprobennehmer [75]

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1. Auswahl und Präparation der Katalysatoren

Katalysatoren für die CO₂-Hydrierung müssen sowohl für die CO₂-Shift als auch für die Fischer-Tropsch Reaktion eine hohe Aktivität aufweisen. Eisen-Katalysatoren mit zwei verschiedenen hohen Kalium-Gehalten wurden für diese Arbeit ausgewählt. Kalium (K) hat einen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften im Vergleich mit anderen Promotoren (z.B. Mn, Cu). Kalium erhöht z. B. die Aktivität bezüglich der CO₂-Shift Reaktion wegen der stärkeren Adsorption von CO/CO₂ an der Katalysatoroberfläche, hemmt sekundäre Reaktionen und bevorzugt die Produktion von längererkettigen Kohlenwasserstoffen. Allerdings bevorzugt es auch Kohlenstoffablagerungen am Katalysator, was zu einer Deaktivierung und Zersetzung von Katalysatorpartikeln führt [73], [76].

Drei verschiedene Eisen-Katalysatoren wurden innerhalb dieser Arbeit getestet: Ein typischer Nieder-Temperatur FT-Katalysator (Fe/Cu/K/SiO₂, mit K/Fe-Massenverhältnis < 10/100). Dieser Katalysator wurde für die Validierung der Laboranlage durch den Vergleich mit Ergebnissen aus früheren Arbeiten benutzt. Durch eine Kooperation mit einer Arbeitsgruppe an der Universität Kapstadt (Gruppe Prof. M. Claeys) standen zwei weitere Eisen-

Katalysatoren mit zwei verschiedenen K-Gehalten zur Verfügung (Fe/K: 100/2 (g/g) und 100/10 (g/g)). Die K-Gehalte wurden als ein Kompromiss zwischen der Katalysatoraktivität bezüglich CO₂-Shift und der Kohlenwasserstoffproduktverteilung ausgewählt. Der Einfluss von K auf die CO₂-Hydrierung sollte gezeigt werden können. Der optimale K-Gehalt hängt von der Eduktgaszusammensetzung ab und muss experimentell bestimmt werden [77].

Die eingesetzten Eisen-Katalysatoren wurden durch Fällung hergestellt. Zur Herstellung der Fe-Katalysatoren wurden 1-molare Eisen-Nitratsalzlösungen (1 M Fe(NO₃)₃·9H₂O) verwendet. Aus dieser Lösung wurde Fe-Hydroxid bei Siedehitze durch Zugabe einer wässrigen NH₃-Lösung (5 Gew.-%) unter intensivem Rühren in einem Becherglas gefällt. Der pH-Wert am Ende der Fällung betrug ca. 7. Der Niederschlag wurde unter Wasserstrahlvakuum abfiltriert und mit siedendem, destilliertem Wasser nitratfrei gewaschen. Nach der Trocknung im Trockenschrank in Luft bei 120 °C während 12 h wurde der Katalysatorvorläufer auf Partikelgrößen kleiner 125 µm zerkleinert. Die Katalysatoren wurden danach in Luft (900 ml(STP)/g_{Fe}/min) bei 400 °C und 3 h kalziniert (Heizrate = 10 °C/min). Die anschließende Imprägnierung erfolgte mit einer 1-molaren K₂CO₃-Lösung. Danach wurden die Katalysatoren wieder getrocknet und kalziniert. Die Zusammensetzung der Katalysatoren nach der Herstellung wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)-Analyse bestimmt.

3.2. der Versuchsübersicht

Eine Übersicht über die insgesamt durchgeführten Versuche ist in Tab. II.1. 26 gegeben.

Tab. II.1. 26: Experimentelle Untersuchungen zur CO₂-Hydrierung zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im Laborfestbettreaktor: Versuchsvariablen und Bedingungen für die Katalysatorformierung

Katalysator	Zweck	T °C	(H ₂ /CO ₂) _{ein} -	p _{ges} MPa	m _{Fe} g	T _{mod} (NTP) kg.s/m ³	Kat. Formierung
Fe/Cu/K/SiO ₂ K<10	Exploration	300	3	1	2	2000-5000	T=330°C T _{mod} =4000 kg's/m ³ (H ₂ /CO ₂) _{ein} =3
		330					
		360					
	Kinetik	300	3-5-8	1	2	2000-5000	
		330					
		360					
Kinetik	330	3-5	1	2	1000-6000		
	360						
Fe/K 100/10	Kinetik Effekt K	250	4-5-8	1	2	200-5000	T=300°C T _{mod} =400 kg's/m ³ (H ₂ /CO ₂) _{ein} =5
		330					
Fe/K 100/2	Kinetik	300	5	1	1	175-3000	T=300°C T _{mod} =400 kg's/m ³ (H ₂ /CO ₂) _{ein} =5
		310					
		320					
		250					
	Kinetik Dy- namik	250	4-8	1-2	2	200-5000	
		300					
Formierung Ratio 3	330	330	3-5	1	2	3000-4000	
		330					
		330					
Dynamik CH ₄ Edukt CO Edukt Pe-	270	270	2-3-4-5 -8-22	1-2	1,5	200-3500	T=300°C T _{mod} =400 kg's/m ³
		300					

Katalysator	Zweck	T °C	(H ₂ /CO ₂) _{ein} -	p _{ges} MPa	m _{Fe} g	T _{mod} (NTP) kg.s/m ³	Kat. Formierung (H ₂ /CO ₂) _{ein} =5
	riodik Änderungen (H ₂ /CO ₂) =23						
Inert material	Validierung	250	4-5-8	1-2	-	200-5000	
	math. Modell	330					
	Dynamik	30	4-5-8	1-2	1,5	200-5000	

3.3. Versuchsdurchführung und Auswertung

Nach dem Reaktoreinbau erfolgten die Messungen mit kaltem Reaktor mit dem Online GC mit später verwendeten modifizierten Verweilzeiten und (H₂/CO₂)_{ein} Kombinationen. Diese Messungen werden am Ende eines Versuches wiederholt und die Mittelwerte zwischen Anfang und Ende für die Auswertung verwendet. Sind alle Vorbereitungen und Kalibrierungen abgeschlossen, wird der Katalysator in einer Ar-Atmosphäre kalziniert und zunächst in einem verdünnten H₂-Strom reduziert (siehe Tab. II.1. 27). Anschließend wird für die Formierung des Katalysators ein Druck von 1 MPa aufgebaut und die Synthesereaktion beginnt.

Eisen-Katalysatoren benötigen eine Formierungsphase, bis sich das aktive Regime und ein stationärer Zustand eingestellt haben. Dies dauert bei Fe etwa 2 - 3 Tage. Verschiedene Formierungsbedingungen wurden getestet, dabei haben sich (H₂/CO₂) = 5, T = 300 °C und eine modifizierte Verweilzeit 400 kg.s/m³ als geeignet erwiesen. Nach der Formierung werden die modifizierte Verweilzeit, Eintrittszusammensetzung, Druck und Temperatur variiert. Jeder eingestellte Messpunkt wird etwa 24 Stunden beibehalten, um Stationarität und ausreichend Zeit für Analysen zu gewährleisten. Stationarität wurde mit einer Standard-Abweichung im CO₂-Umsatz < 1 % während 10 h definiert. Durch eine regelmäßige Bestimmung des Temperaturprofils im Reaktor wird gewährleistet, dass die Katalysatorschüttung ausreichend isotherm ist (Abweichungen < ± 3 K). Neben den kontinuierlichen Gasphasenmessungen werden täglich Ampullenproben der Gasphase entnommen, Wachs- und Kühlfalle entleert und das entnommene Wachs bzw. flüssige Produkt (falls produziert) gewogen.

Tab. II.1. 27: Versuchsbedingungen für Kalzinierung und Reduktion

	p /MPa	Gas /-	H ₂ /Ar /-	τ _{mod} / kg.s.m ⁻³	T _{start} /°C	ΔT / °C min ⁻¹	T _{end} /°C	T _{holding} h
Kalziniierung	0.1	Ar	0/1	3000	25	2	200	16
Reduktion	0.1	H ₂ /Ar	1/3	3000	25	2	400	16

Berechnung der Stoffmengenströme basierend auf gaschromatographischen Messungen

Die Primärergebnisse sind die Peakflächen A_i im Chromatogramm. Die im WLD gemessenen anorganischen Gase und Methan sind bezogen auf den durch das Referenzgas vorhandenen internen Standard N₂. Die zur Berechnung der Stoffmengenströme F_{n,i} nötigen Korrekturfaktoren f_i (Gl. II.1. 13) werden durch eine Mehrpunktkalibrierung des WLDs mit verschiedenen Kalibriergasmischungen bestimmt.

$$F_{n,i} = \frac{f_{GC,i}}{f_{GC,N_2}} \cdot \frac{A_i}{A_{N_2,Ref}} \cdot F_{n,N_2,Ref} \quad \text{Gl. II.1. 13}$$

Die organischen Komponenten werden im FID gemessen (Online GC bzw. Offline GC). Der interne Standard ist Cyclopropan. Die ermittelte Peakfläche ist proportional zur Anzahl der C-Atome (N_C). Damit hat der in Gl. II.1. 14 zur Berechnung der Stoffmengenströme auftretende Korrekturfaktor für Kohlenwasserstoffe den Wert eins. Bei Oxygenaten müssen andere Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Die Molenströme der Referenzkomponenten N₂ und Cyclopropan sind aus dem bekannten zudosierten Volumenstrom des Referenzgases und dessen Zusammensetzung berechenbar (Gleichung (7) bzw. (8)).

$$F_{n,i} = \frac{f_{GC,i}}{f_{GC,CPr}} \cdot \frac{A_i}{A_{CPr,Ref}} \cdot \frac{N_{C,CPr}}{N_{C,i}} \cdot F_{n,CPr,Ref} \quad \text{Gl. II.1. 14}$$

$$F_{n,N_2} = (1 - y_{V,CPr}) \frac{F_{V,Ref}}{V_A} \quad \begin{array}{l} y_{V,i} : \text{Volumenanteil} \\ V_A : \text{Avogadro-Volumen} \end{array} \quad \text{Gl. II.1. 15}$$

$$F_{n,CPr} = y_{V,CPr} \frac{F_{V,Ref}}{V_A} \quad \text{Gl. II.1. 16}$$

Definitionen von grundlegenden Größen zur Auswertung der Experimente

Der CO₂ Umsatz X_{CO₂} ist nach Gl. II.1. 17, die CO Ausbeute Y_{CO} nach Gl. II.1. 18 definiert.

$$X_{CO_2} = \frac{F_{n,CO_2,ein} - F_{n,CO_2,aus}}{F_{n,CO_2,ein}} \quad \text{Gl. II.1. 17}$$

$$Y_{CO} = \frac{F_{n,CO,aus}}{F_{n,CO_2,ein}} \quad \text{Gl. II.1. 18}$$

Die Ausbeute an organischen Produkten ist bezogen auf den CO₂-Molenstrom am Eintritt und betrachtet den organischen Kohlenstoffstrom im Produkt (Gl. II.1. 19).

$$Y_{Corg} = \frac{F_{nC,Corg,aus}}{F_{n,CO_2,ein}} \quad \text{Gl. II.1. 19}$$

Die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} ist nach Gl. II.1. 20 definiert (F_V bei STP: 10⁵ Pa, 0 °C):

$$\tau_{mod} = \frac{m_{kat}}{F_{V,ein,STP}} \quad F_V : \text{Volumenstrom} \quad \text{Gl. II.1. 20}$$

3.4. Katalysator-Stabilität

Um die Deaktivierung der Katalysatorschüttung bewerten zu können, erfolgt etwa an jedem fünften Tag die Vermessung eines vorher ausgewählten Referenzpunktes. In den meisten Fällen kann bei nur geringer Katalysatordeaktivierung eine Versuchsdauer von 6 bis 7 Wo-

chen erreicht werden. In der Zeit zwischen den Messungen des Referenzpunktes wurden die Betriebsbedingungen variiert.

3.5. Katalysator-Aktivität und -Selektivität

Aktivierung/Formierung promotierter Fe-Katalysatoren in H₂/CO₂

Direkt nach der Katalysator-Reduktion wird auf H₂/CO₂ umgeschaltet. Der reduzierte Eisen-Katalysator (Fe-Metall) ist nicht aktiv für die FT Synthese und fängt an sich in Anwesenheit von CO₂ bzw. CO zu verändern. Eisen-Carbide, aktiv für die FT Synthese, und Eisen-Oxide werden während den ersten Stunden gebildet. Nach ca. 180 h ist der Katalysator nahe an einem stationären Zustand. Die Formierung erfolgt schnell im Vergleich mit der Niedertemperatur Synthese (LT-FT). Der Grund dafür kann, neben der Temperatur, der geringe Gehalt an K im Katalysator sein, zusammen mit einem geringen Partialdruck an CO im Katalysatorbett. Dies führt zu einer leichteren Carbidierung des Katalysators.

Abb. II.1. 115 zeigt die Molenstromverläufe über die Zeit für CO₂, CO, CH₄ und C₂H₆. Der CO-Molenstrom zeigt ein Maximum. CO wird durch die CO₂-Shift gebildet und aktiviert dann den Katalysator für die FT-Reaktion. Methan und Ethan sind repräsentativ für FT Produkte unter den gewählten Betriebsbedingungen.

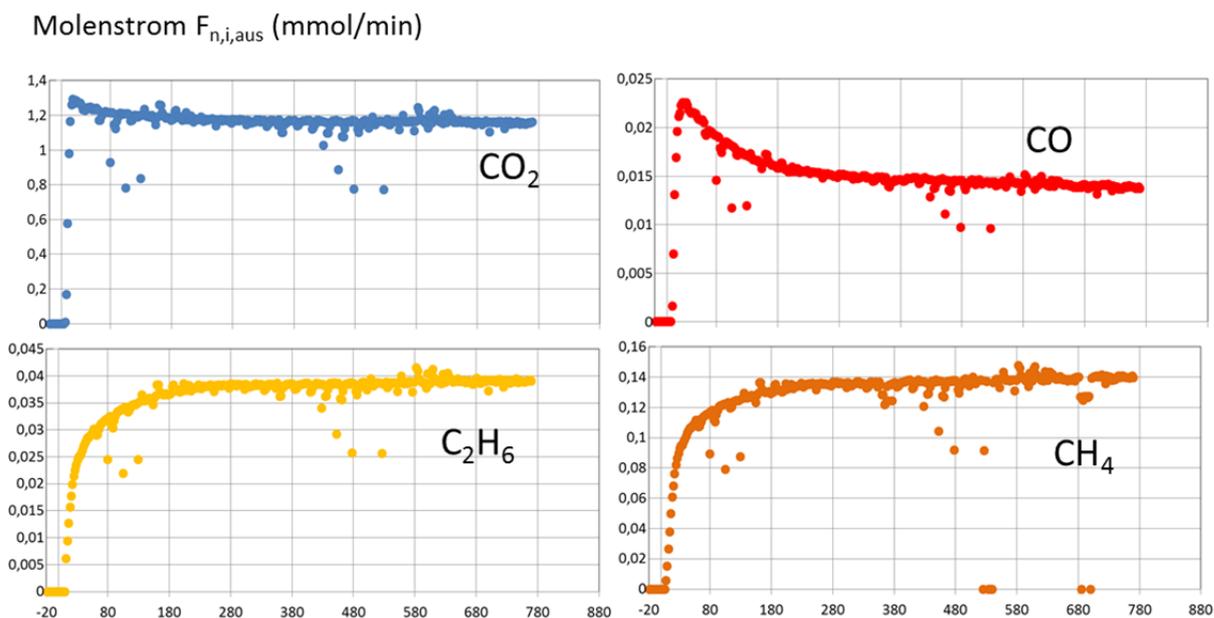


Abb. II.1. 115: Formierung des Eisen-Katalysators 100g Fe/2g K nach der Reduktion über der Zeit in min. T= 300 °C, (H₂/CO₂)_{in} = 5, τ_{mod}= 400 kg/s/m³ p=1 MPa.

Temperatureffekt

Eine erhöhte Temperatur beeinflusst das System auf zwei verschiedene Arten: thermodynamisch: die Bildung von CO und H₂O ist bevorzugt, und kinetisch: die Temperatur ändert die kinetischen Konstanten (Arrhenius Gleichung). Der Temperatureinfluss wurde im Bereich von 245 – 330 °C untersucht (Abb. II.1. 116). Mit dem 100/2 (g/g) Fe/K Katalysator ist 297 °C die Maximum-Temperatur, die einen stabilen Betrieb gewährleistet. Bei hoher Temperatur wurde eine Katalysator-Deaktivierung beobachtet. CO₂-Umsatz, Ausbeute an organischen Produkten und CO-Ausbeute steigen wie erwartet mit der Temperatur wegen der CO₂-Shift-Reaktion. Bei Temperaturen über 297 °C sind stabile Zustände nicht erreichbar (Abb. II.1. 116 rechts). Eine Temperatur-Erhöhung verursacht einen Verlust der FT-Aktivität. Wenn ho-

he Temperaturen (z. B. 320 °C) über lange Zeit wirken, kann der resultierende CO₂-Umsatz geringer sein als bei einer niedrigeren Temperatur. Die Deaktivierung ist stärker als die Erhöhung der katalytischen Aktivität entsprechend Arrhenius. Der Grund für die Deaktivierung könnte der hohe Partialdruck an H₂O sein, wegen des hohen CO₂-Umsatzes.

Mit den 100/10 (g/g) Fe/K Katalysator sind Temperaturen bis 330 °C möglich, allerdings wird die Kohlenstoff-Bilanz geschlossen mit einem Fehler zwischen 5 – 10 %. Kohlenstoffablagerungen bei höherer Temperatur sind zu erwarten. Die Temperatur hat auch einen Einfluss auf die Kohlenwasserstoffproduktverteilung. Laut Fischer-Tropsch Literatur wird die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α kleiner mit steigender Temperatur und deswegen wird das Produkt reicher an leichten Kohlenwasserstoffen. Im Fall von H₂/CO₂ als Eduktgas könnte dieser Temperatureffekt versteckt sein durch das hohe H₂/CO Verhältnis im Katalysatorbett.

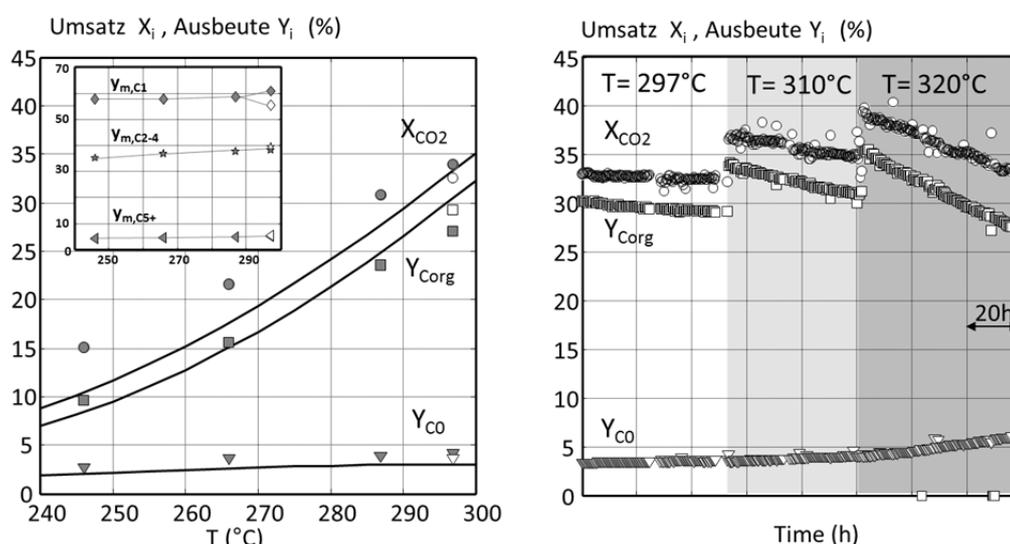


Abb. II.1. 116: Temperatur-Effekt auf den CO₂-Umsatz, Ausbeuten und Kohlenwasserstoff-Selektivität in C%. Links: Weiße Symbole: Betriebszeit \approx 6500 min (4,5 Tage), Graue Symbole: Betriebszeit \approx 46000-55000 min (32 bis 38 Tage). Y_C ca. 4 %. Kurve berechnet mit kinetischem Modell. Rechts: Schraffierte Fläche: Katalysator instabil, $\tau_{mod} = 1000 \text{ kg s/m}^3$, $(H_2/CO_2)_{in} = 5$, $p = 1 \text{ MPa}$.

Effekt der modifizierten Verweilzeit

Der CO₂-Umsatz und die Ausbeute an organischen Kohlenwasserstoffen steigen mit steigender modifizierter Verweilzeit (Abb. II.1. 117). Die Ausbeute an CO sinkt erwartungsgemäß. Bei hoher mod. Verweilzeit (z.B. 5000 kg s/m³) steigen CO₂-Umsatz und Ausbeute an organischen Produkten nicht mehr, vermutlich wegen des hohen H₂O Partialdruckes, der den Katalysator oxidieren kann [74], [78], [79], [80].

Mit steigender mod. Verweilzeit verschiebt sich die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung zu Kohlenwasserstoffen mit längeren Ketten. Diese Verschiebung kann mit den Partialdrücken erklärt werden. Bei niedriger mod. Verweilzeit ist der CO₂-Umsatz gering, H₂/CO-Werte sind hoch und H₂O Partialdruckwerte sind gering, daraus resultiert eine hohe Methan-Selektivität und eine niedrige Kettenwachstumswahrscheinlichkeit.

Effekt von $(p_{H_2O}/p_{H_2})_{aus}$ bei 100/2 (g/g) Fe/K

Es ist bekannt, dass H₂O Eisen-Katalysatoren während der FT Synthese oxidieren kann [76], [79], [80], [81]. Diese Oxidation ist normalerweise reversibel. Abb. II.1. 118 betrachtet alle

experimentellen Ergebnisse unabhängig von den Reaktionsbedingungen. Das Verhältnis $(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})_{\text{aus}}$ korreliert direkt mit dem CO₂-Umsatz. Wegen der Katalysator-Eigenschaften ist die CO-Ausbeute immer sehr klein, deswegen sind CO₂-Umsatz und Ausbeute an organischen Produkten sehr ähnlich und der H₂O Partialdruck steigt mit dem CO₂-Umsatz. Das Verhältnis $(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})_{\text{aus}}$ könnte für die Schwierigkeit, hohe CO₂-Umsätze zu erreichen, verantwortlich sein. Es ist denkbar, dass es eine Grenze für das Verhältnis $(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})_{\text{aus}}$ gibt, die von Temperatur, Katalysatorzusammensetzung und Reaktionsbedingungen abhängt, d.h. ab wann der Katalysator anfängt, seine Zusammensetzung zu ändern und entsprechend Aktivität und Selektivität. Ein ähnlicher Vorschlag wurde von Højlund-Nielsen et al. [82] gemacht.

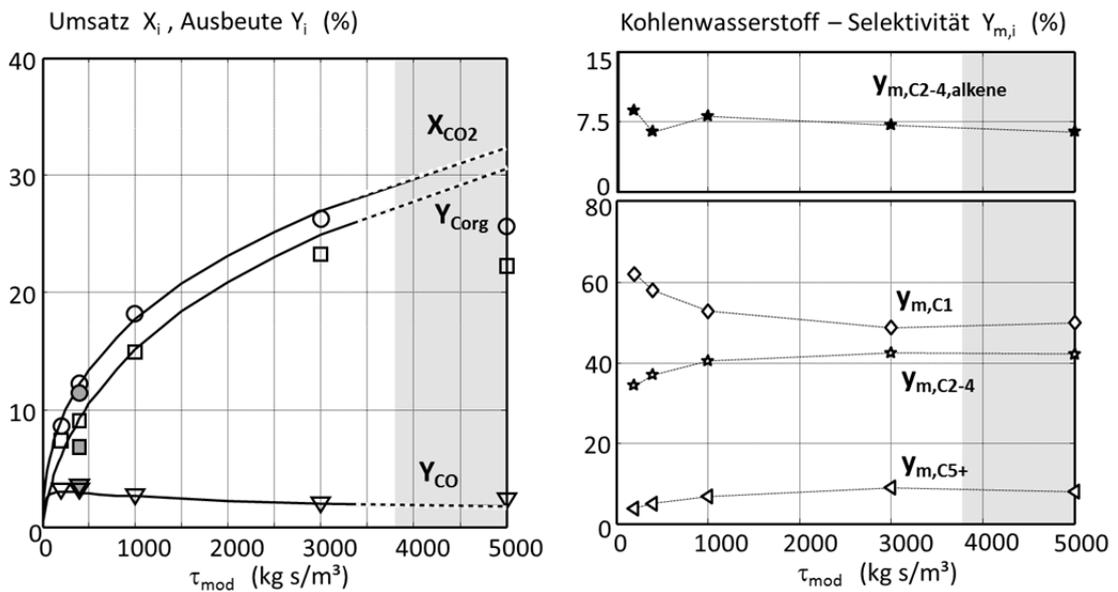


Abb. II.1. 117: Effekt von modifizierter Verweilzeit auf CO₂-Umsatz und Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen (C %) und CO und Kohlenwasserstoff-Selektivität. Links: Graue Symbole: Wiederholungsversuch nach 30000 min (21 Tage) im Betrieb. Schraffierte Fläche: Deaktivierung beobachtet, kinetische Parameter nicht mehr gültig. Kurven gerechnet mit kinetischem Modell. Rechts: Kohlenwasserstoff-Selektivität C% ; Oben: C% Alkene in Fraktion C₂-C₄. T = 266°C, p = 1 MPa, (H₂/CO₂)_{in} = 4

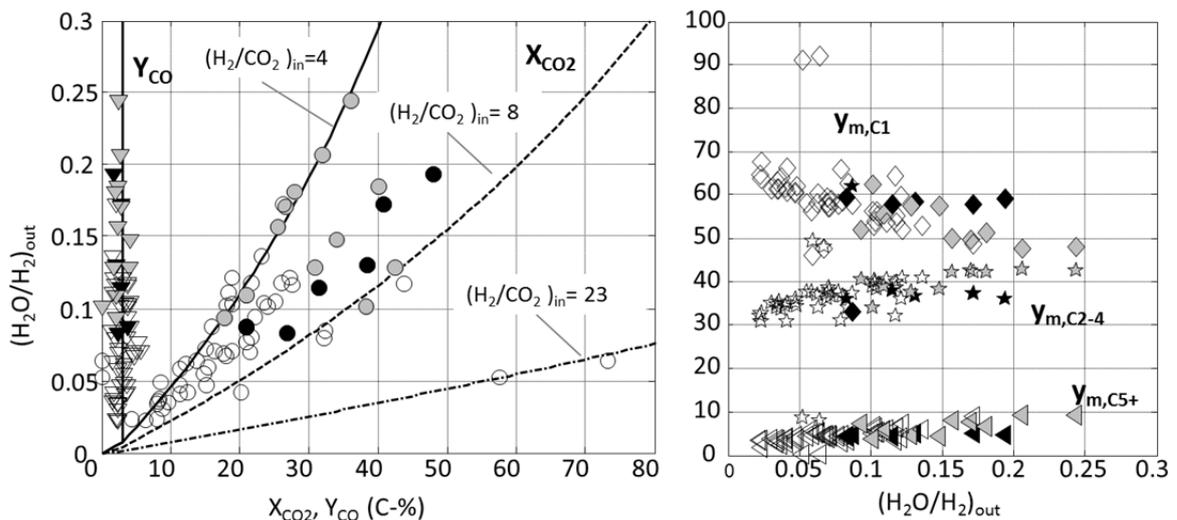


Abb. II.1. 118: Einfluss von $(p_{H_2O}/p_{H_2})_{aus}$. Links: CO₂-Umsatz und CO Ausbeute (C%). Kurven gerechnet mit Gl. II.1. 21 mit $Y_{CO}=0.03$ wenn $X_{CO_2}>0.03$, und $Y_{CO}=X_{CO_2}$ für $X_{CO_2}<0.03$. Rechts: Kohlenwasserstoffproduktverteilung in C%. Symbole schwarz: C- Bilanz mit einem Fehler > 5%. grau: Deaktivierung beobachtet. weiß: stabiler Betrieb. $p = 1 - 2$ MPa, $(H_2/CO_2)_{in} = 4-5-8-23$, $T = 245 - 297$ °C, $\tau_{mod} = 175-5000$ kg/s/m³

Gl. II.1. 21 zeigt einen Ansatz, das Verhältnis $(p_{H_2O}/p_{H_2})_{aus}$ anhand der Stöchiometrie zu berechnen (Annahme: H/C Verhältnis = 3,3 im organischen Produkt). Damit ist das H₂/CO₂ Eintritts-Verhältnis die günstigste Variable, um das Oxidationspotential zu verringern.

$$\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)_{aus} = \frac{2 \cdot X_{CO_2} - Y_{CO}}{\left(\frac{H_2}{CO_2}\right)_{ein} - 2,65 \cdot Y_{CO} - 3,65 \cdot X_{CO_2}} \quad \text{Gl. II.1. 21}$$

Effekt von K auf die Kohlenwasserstoffproduktverteilung

Das Anderson-Schulz-Flory (ASF) Modell (Gl. II.1. 12) kann relativ gut die experimentellen Ergebnisse wiedergeben. Kleine Abweichungen könnten mit extra-Methan Bildung oder „non-FT specific sites“ erklärt werden. Abb. II.1. 119 zeigt, dass der K-Gehalt eine wichtige Rolle bei der Produktverteilung spielt. Außerdem ist das Produkt von 100/2 g/g Fe/K reich an Alkanen, während das Produkt von 100/10 g/g Fe/K reich an Alkenen ist.

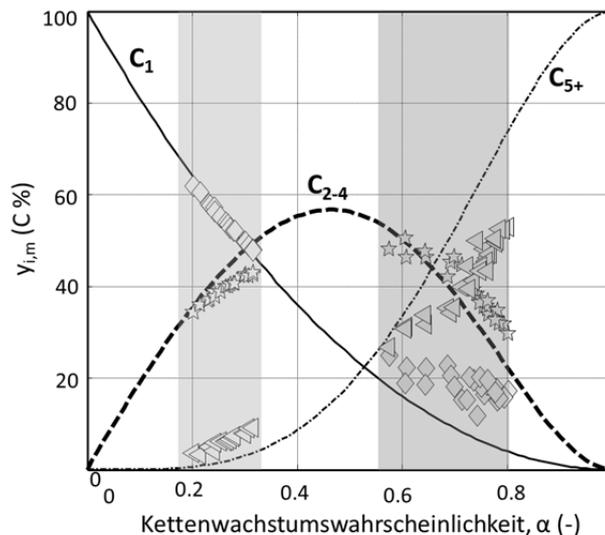


Abb. II.1. 119: Kohlenwasserstoffproduktverteilung. Kurven gerechnet mit ASF Modell. Vergleich 100/2 g/g Fe/K ($\alpha = 0,2-0,3$) und 100/10 g/g Fe/K ($\alpha = 0,55-0,8$). $p=1 - 2$ MPa, $(H_2/CO_2)_{in} = 4-8$, $T = 245 - 330$ °C, $\tau_{mod} = 200-5000$ kg/s/m³.

3.6. Reaktionskinetische Parameter

Die kinetischen Parameter (Tab. II.1. 28) wurden mit Ansätzen aus der Literatur [66] sowie mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse bestimmt (Gl. II.1. 22 - Gl. II.1. 24). Die Sie sind gültig für zwei Drücke (1 MPa und 2 MPa), drei Eintrittsverhältnisse H₂/CO₂ (4, 5, 8) und einen großen Bereich von mod. Verweilzeiten (175 - 3000 kg/s/m³). Sie sollten nicht bei Temperaturen über 286 °C benutzt werden. Im Fall von 286 °C ist die maximale mod. Verweilzeit 1000 kg/s/m³.

$$r_{CO_2-sh} = k_{CO_2-sh} \cdot \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2} - (p_{CO} \cdot p_{H_2O})/K_{p,CO_2-sh}}{p_{CO} + a_{sh} \cdot p_{H_2O} + b_{sh} \cdot p_{CO_2}} \quad \text{Gl. II.1. 22}$$

$$r_{FT} = k_{FT} \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} + a_{FT} \cdot p_{H_2O} + b_{FT} \cdot p_{CO_2}} \quad \text{Gl. II.1. 23}$$

$$k_j = k_{0,j} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,j}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. II.1. 24}$$

Mit: r: Reaktionsrate, k: Geschwindigkeitskonstante, a,b: Hemmfaktoren

Tab. II.1. 28: Kinetische Parameterwerte für Gl. II.1. 22 - Gl. II.1. 24 (Kat: 100/2 g/g Fe/K)

	a _j	b _j	E _{A,j} kJ (mol) ⁻¹	k _{0,j} mol(s·kg Pa) ⁻¹
CO ₂ -shift	128	0,8	138,9	1,6·10 ⁻⁶
FT	152	0,5	94,6	2,6·10 ⁻⁶

Die Aktivierungsenergie E_A ist für CO₂-Shift 1,5-mal größer als für die FT Reaktion und zeigt die Temperatur-Sensitivität der Reaktion. Die Hemmterme sind von der Temperatur unabhängig. Die FT-Katalysatoraktivität ist hoch, d.h. die CO₂-Shift ist der langsamere und damit der gesamtgeschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die geringe CO₂-Shift Aktivität korreliert mit dem geringen K-Gehalt.

3.7. Verhalten unter instationären Bedingungen mit modellgestützter Auswertung

Erste instationäre Versuche (Abb. II.1. 120) sollten zeigen, dass in der Laboranlage Messungen von nicht-stationärem Katalysatorverhalten möglich sind. Abb. II.1. 120 links stellt die Molenstromverläufe einiger Komponenten bei einer Temperaturänderung bei t=0 von 270 °C auf 300 °C (links) und zurück (bei t = 150 min) dar. Nach der Temperaturänderung wird bei 300 °C ein neuer stationärer Zustand erreicht. Beim Sprung zurück auf 270 °C sind die Molenströme wieder wie zu Beginn des Experiments. Die Katalysatoraktivität und -selektivität haben sich folglich nicht verändert.

Abb. II.1. 120 rechts stellt die Änderung von 270 auf 330 °C und zurück dar. Bei 330 °C deaktiviert die FT Funktion des Katalysators. Die Deaktivierung kann durch die Erhöhung des CO-Molenstroms beobachtet werden. Nach dem Sprung zurück auf 270 °C nach ca. 200 min ist der Verlust an Katalysator-Aktivität deutlich (CH₄-Molenstrom geringer und CO-Molenstrom größer).

Es kann gefolgert werden, dass die angewendete Methode in der Lage ist, Änderungen im Katalysator-Verhalten bei nicht-stationärem Betrieb zu messen.

„Hot-Stand-By“ oder Schlumberbetrieb

Für ca. 2 h wurde das Eduktgas durch Argon unter Reaktionstemperatur und Druck ersetzt. Der Katalysator ist wurde zuvor formiert und war für einige Stunden in Betrieb. Abb. II.1. 121 stellt die Änderung zurück von Ar zu H₂/CO₂ bei t = 0 dar. Der erste experimentelle Punkt, gemessen nach der Änderung, zeigt schon den neuen stationären Zustand (trotz Rückvermischungseffekten in der Anlage). Es folgt daraus, dass der Katalysator sehr schnell reagiert. Verschiedene derartige Sprünge in Betriebsvariablen wurden experimentell durchgeführt und mit dem Anlagenmodell ausgewertet. Allgemein können die experimentellen Ergebnisse gut mit dem math. Modell (mit stationärer Kinetik) dargestellt werden. Es ist kein Extra-Term im instationären Modell notwendig, um den Verlauf zu erklären. Es folgt, dass die Beschreibung des Reaktorübergangsverhaltens im untersuchten Bereich mit stationärer Kinetik möglich ist.

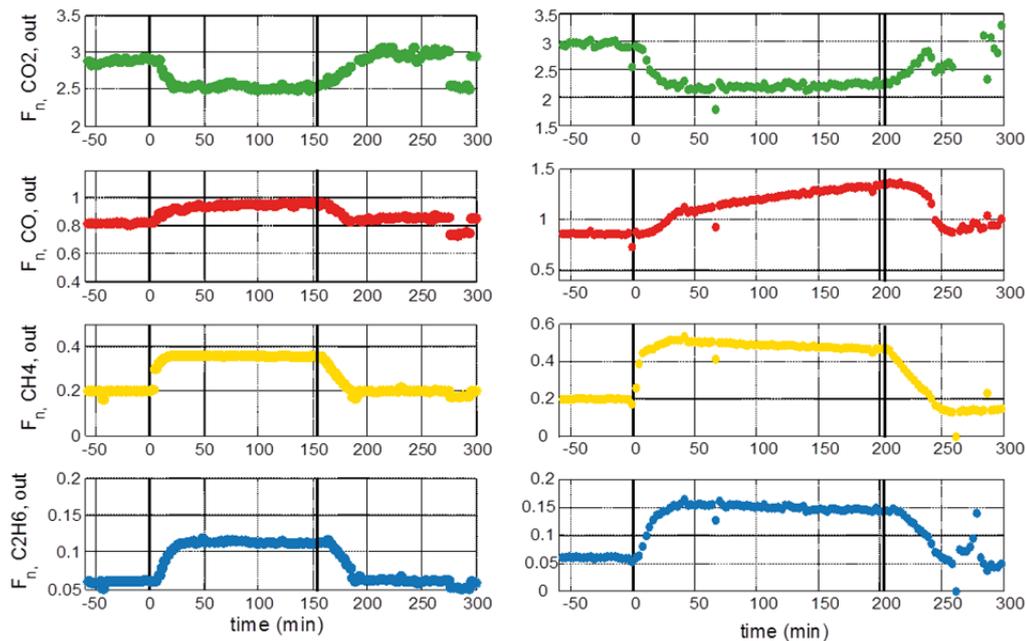


Abb. II.1. 120: Beispielversuche instationär: T-Änderung mit 2K/min Steigerung, 1 MPa, H₂/CO₂= 4, F_{Vein,NTP} = 300 ml/min. Links: 270-300-270 °C . Rechts: 270-330-270 °C

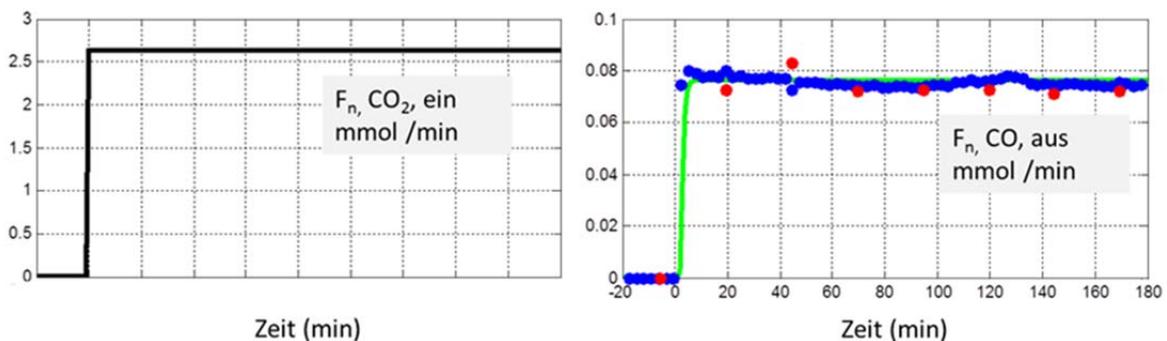


Abb. II.1. 121: Beispielversuch instationär: Sprungänderung in der Eintrittskonzentration von Ar zu (H₂/CO₂)_{ein} = 4, 1MPa und 266 °C, F_{v, ein,NTP}= 300 ml/min, Verläufe der Molenströme F_n von CO₂ ein (links) und CO aus (rechts). Blaue Symbole: Mikro-GC (jede 3 min); Rote Symbole: GC (jede 25 min). Grüne Kurve gerechnet mit dem mathematischen Anlagenmodell und stationärer Reaktionskinetik.

Periodische Änderungen in der Eintrittskonzentration

Periodische Änderungen in der Eintrittskonzentration wurden bei unterschiedlicher Periodenlänge durchgeführt. Das Ziel war dabei, die Katalysator-Stabilität nach zahlreichen Sprüngen entsprechend Dirac-Funktionen von Eintrittskonzentrationen zu testen und die charakteristische Zeit von Katalysatorveränderungen (τ_{Kat}) zu ermitteln. Silveston et al. (1995) [83] unterscheiden drei verschiedene Arten von periodischem Betrieb bei chemischen Reaktoren:

- Lange Periodendauer im Vergleich mit der charakteristischen Zeit des Katalysators ($\tau_D \gg \tau_{Kat}$): Der Reaktor bleibt in quasi-stationärem Zustand (am Ausgang wird über die Zeit gemittelt der Mittelwert der zwei stationären Zustände erhalten) \Rightarrow Die Übergangszeit des Katalysators ist vernachlässigbar kurz im Vergleich zur Periodendauer.
- Kurze Periodendauer im Vergleich mit der charakteristischen Zeit des Katalysators ($\tau_D \ll \tau_{Kat}$):

- Falls es Rückvermischung gibt: der Reaktor bleibt stationär, der Katalysator sieht den Mittelwert der Eingangskonzentrationen.
 - Ohne Rückvermischung: Transport und Adsorption im Katalysator können nicht mehr den Variationen im Eingang folgen. Katalysator-Zustand und Produktkonzentrationen ändern sich nicht mit der Zeit aber sind anders als im stationären Zustand.
- Periodendauer ähnlich wie die charakteristische Zeit des Katalysators ($\tau_p \approx \tau_{Kat}$):
 Hier sind dynamische Einflüsse auf Reaktionsgeschwindigkeit und/oder Selektivität bei instationären Bedingungen möglich.

Drei verschiedene Periodendauern τ_p wurden für die experimentellen Untersuchungen ausgewählt: 20 min, 2 min und 0,33 min. Relevant sind diese Zeiten im Vergleich zur Gas-Verweilzeit in der Anlage (ca. 6 min), im Reaktor (ca. 1 min) und im Katalysatorbett (0,16 min) unter den ausgewählten Betriebsbedingungen. Tab. II.1. 29 zeigt die über die Zeit gemittelten CO₂-Ausgangsmolenströme. Der Mittelwert ändert sich nicht mit der Periodendauer. Im Fall von chemischer Reaktion bei 270 °C, sind die Mittelwerte über die Zeit gleich zu den Mittelwerten von beiden stationären Zuständen. Die drei ausgewählten Periodendauern sind länger als die charakteristische Zeit des Katalysators ($\tau_p >> \tau_{Kat}$). Daraus kann gefolgert werden, dass die charakteristische Übergangszeit kurz ist im Vergleich zur kürzesten angewendeten Periodendauer, $\tau_{Kat} \ll 0,33$ min.

Für einen Reaktor im technischen Maßstab ist eine größere Trägheit als im untersuchten Labormaßstab zu erwarten. Dagegen erscheint die hier gefundene charakteristische Zeit von Katalysatoränderungen ($\ll 0,33$ min) nicht relevant.

Tab. II.1. 29: Mittelwerte des austretenden Molenstroms CO₂ bei periodischen Änderungen in der Eingangskonzentration von $(H_2/CO_2)_{ein} = 4$ zu $(H_2/CO_2)_{ein} = 8$, $p = 1$ MPa und $T = 270$ °C, $\tau_{mod} = 1000$ kg/s/m³.

Periode (min)	> 150	20	2	0,33
Mittelwert $F_{n,CO_2, aus}$ (mmol CO₂/min) Inertschüttung	0,60	0,59	0,59	0,59
Mittelwert $F_{n,CO_2, aus}$ (mmol CO₂/min) Katalysator (T=270°C)	0,47	0,47	0,47	0,49 0,47

3.8. Bewertung von CO₂ als Kohlenstoffquelle für die Produktion von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen

Die Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffquelle für die Produktion von Kohlenwasserstoffen bietet die Möglichkeit, Emissionen von fossilen Brennstoffen zu vermeiden und CO₂-neutrale Brennstoffe herzustellen. Dies kann dazu beitragen, den globalen Kohlenstoffkreislauf positiv zu beeinflussen. Der Vergleich von CO₂ mit Biomasse als alternative Kohlenstoffquelle für die Produktion von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zeigt:

- CO₂ braucht mehr H₂ pro hergestelltem Kohlenwasserstoff im organischen Produkt.

- CO₂ ist gasförmig, Biomasse braucht dagegen einen Vergasungsschritt, normalerweise mit O₂, für die Produktion von Synthesegas (H₂+CO).
- Die verfügbare Menge Biomasse ist begrenzt durch die begrenzte Fläche an bebaubarem Land.
- Die CO₂-Verfügbarkeit ist hoch und die Direkt-Trennung aus Rauchgasen, industriellen Abgasen oder Luft scheint möglich.

Vergleich mit CO als Kohlenstoffquelle:

Bezüglich der Chemie der Fischer-Tropsch Synthese mit H₂/CO-Mischungen an Eisen Katalysatoren bei relativ hoher Temperatur können folgende Ergebnisse festgehalten werden:

- Starke Katalysator-Carbidierung durch die hohen Partialdrücke an CO,
- Bei hoher Temperatur Katalysator Deaktivierung ⇒ Boudouard Reaktion (2 CO → C + CO₂)
- Bei niedriger Temperatur Tendenz zu längeren Ketten
- ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Produkt (Alkene)
- CO-Shift als Nebenreaktion: Verlust von Kohlenstoff in Form von CO₂, H₂O-Partialdruck niedriger wegen Verbrauch durch CO-Shift.

4. Mathematische Modellierung und Bewertung

4.1. Übersicht Modelle und Einführung Mathematische Modellierung

Tab. II.1. 30 zeigt eine Übersicht über die in AP 4 entwickelten und verwendeten mathematischen Modelle. Für die mathematische Modellierung muss das untersuchte System vereinfacht und idealisiert werden. Die Erstellung der mathematischen Modelle erfolgt in Matlab. Die Differentialgleichungssysteme der Stoffbilanzen der einzelnen Komponenten und der Energiebilanzen lassen sich dort mit den sogenannten ode-Solvern numerisch lösen (ode: ordinary differential equations).

Tab. II.1. 30: Übersicht über mathematische Modelle, entwickelt und benutzt in AP 4

Untersuchtes System	Zeitabhängigkeit	Charakteristik	Zweck
Labor- Reaktor	stationär	1D, recycle, iso-therm	k _o , Ea
Labor- Anlage	instationär	1D	Anlagendynamik Reaktor und Peripherie
Technischer Reaktor	stationär instationär	1D, 2D, polytrop 1D recycle 1D adiabat	Reaktorkonzeption Lastgrenzen Anlagendynamik

4.2. Modell des Labor-Reaktors (Kinetik)

Als Reaktormodell für den Laborfestbettreaktor dient das Modell des idealen Propfstromreaktors (PFR). Dafür werden folgende Annahmen getroffen: stationär, keine Rückvermischung, keine Stofftransportlimitierung und homogen. Die Annahmen bezüglich Propfströmung und Vernachlässigung von innerem und äußerem Stoff- und Wärmetransport wurden überprüft.

Bei der Modellierung wird ein Volumenelement der Länge dz berücksichtigt, in das kontinuierlich ein Strom aus dem vorhergegangenen Volumenelement einströmt und nach Reaktion

in das dahinterliegende Volumenelement ausströmt. Durch eine schrittweise Betrachtung aller Volumenelemente wird so die gesamte Länge der Katalysatorschüttung durchlaufen.

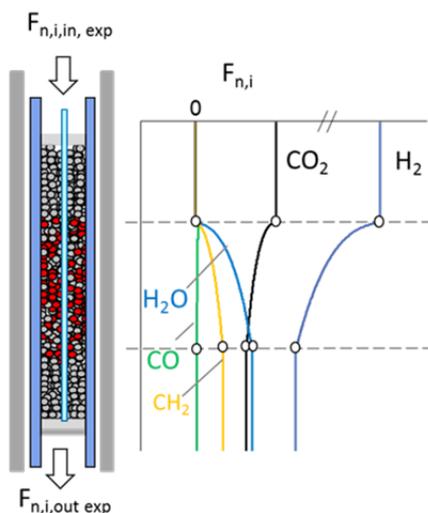


Abb. II.1. 122: Ermittlung der kinetischen Parameter (schematisch). Kreise: Experimente. Kurve: gerechnet entlang der gesamten Katalysatorlänge mit kinetischen Parametern

Zur Aufstellung der Stoffbilanz im Strömungsrohr müssen Akkumulation, Konvektion, Diffusion und katalytische Reaktion berücksichtigt werden. Mit den Annahmen der Stationarität, Eindimensionalität und der Abwesenheit von axialer Dispersion lässt sich Gl. II.1. 25 schreiben, wobei $F_{n,i}$ der Stoffmengenstrom an i , ν_{ij} der Stöchiometrie-Faktor von i in Reaktion j und r_j die Geschwindigkeit der Reaktion j darstellt. Die Ermittlung der kinetischen Parameter (k_j , a_j , b_j) für beide Reaktionen (CO₂-Shift und FT) erfolgt durch eine nichtlineare Fehlerquadratminimierung (lsqnonline). Dabei werden die berechneten Daten an die Messpunkte durch Variation der kinetischen Parameter angepasst. Die Güte der Anpassung wird durch die mittleren relativen Fehler der angepassten Größen beurteilt (integrale CO- und Kohlenwasserstoff-Ausbeuten). Experimente bei verschiedenen Temperaturen, Drücken sowie modifizierten Verweilzeiten und Molverhältnissen ($(H_2/CO_2)_{\text{ein}}$) wurden berücksichtigt (Details in 3.6).

$$\frac{dF_{n,i}}{dz} = \frac{m_{\text{kat}}}{L_{\text{kat}}} \left(\sum_j \nu_{ij} \cdot r_j \right) \quad \text{Gl. II.1. 25}$$

4.3. Modell der Labor-Anlage

Ziel dieses mathematischen Modells ist es, das instationäre Verhalten der verwendeten Laboranlage hinsichtlich sprunghafter zeitlicher Änderungen der Temperatur, der Eingangskonzentrationen und des Eingangsvolumenstroms zu beschreiben. Das mathematische Modell wurde durch Versuche ohne Katalysator bezüglich Totzeiten und Rückvermischung validiert. Durch den Vergleich der eigenen Messdaten mit Katalysator mit den Modellergebnissen soll auf einen eventuellen Katalysatoreffekt bei instationärer Betriebsweise geschlossen werden können (Details in 3.7).

Die Entwicklung des mathematischen Anlagenmodells erfolgt anhand idealer Modellreaktoren (PF: Plug Flow; PMF: Perfectly Mixed Flow) (Abb. II.1. 123). Der erste Schritt zur Modellbildung besteht darin, die einzelnen Anlagenteile hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu untertei-

len und diese Bereiche mit idealen Reaktoren nachzubilden. Die Volumina der einzelnen Modellreaktoren werden über die abgeschätzten realen Anlagenvolumina festgelegt. Zur Modifizierung des erstellten Anlagenaufbaus aus idealen Reaktoren dienen Verweilzeitversuche bei Umgebungs- und Synthesebedingungen.

Zuletzt wird das mathematische Berechnungsmodell auf die instationären Syntheseversuche angewendet, unter Verwendung der stationär ermittelten Reaktionskinetik. Aus den Ergebnissen können Rückschlüsse auf ein eventuelles instationäres Katalysatorverhalten gezogen werden (Details in 3.7).

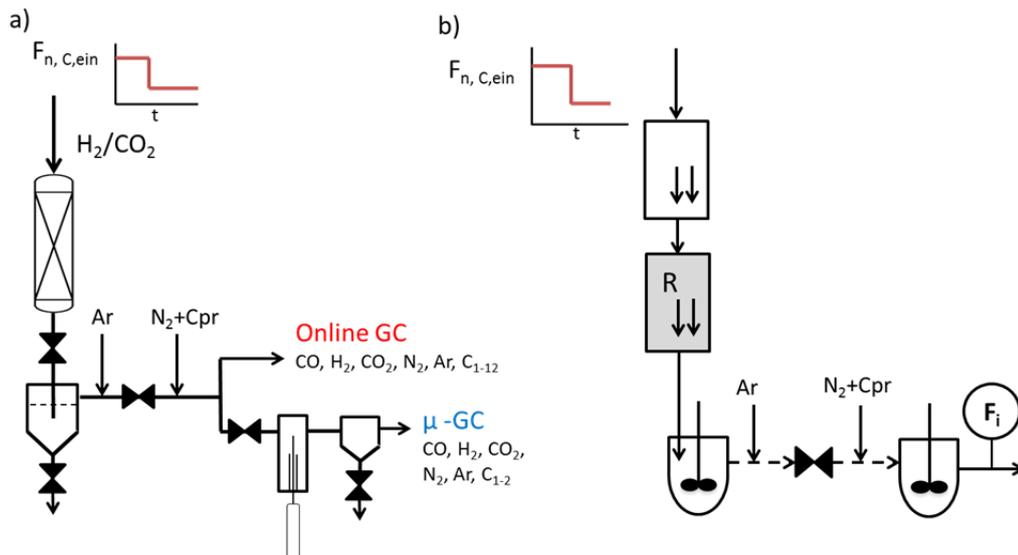


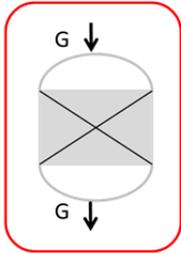
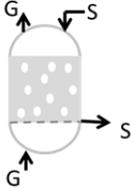
Abb. II.1. 123: Darstellung der Labor-Anlage im Modell, a) realer Aufbau der Anlage (schematisch) und b) abstrahierte Darstellung mit idealen Modellreaktoren (vereinfacht), Pfeile: Plug Flow (nicht rückvermischt), Symbol Rührer: ideal rückvermischt.

4.4. Modell des technischen Reaktors : Auswahl Synthese-Reaktor

Typisch für die Fischer-Tropsch Synthese mit Eisen-Katalysator sind Reaktoren mit zirkulierenden oder blasenbildenden Wirbelschichten oder Festbett-Reaktoren (Tab. II.1. 31). Die HT-FTS wird von Sasol in Secunda, Südafrika und in Zusammenarbeit mit Mossgas in Mossel Bay, Südafrika betrieben. Zu Beginn wurden dabei im sogenannten Synthol-Verfahren Reaktoren mit zirkulierender Wirbelschicht bei einer Temperatur von ca. 340°C verwendet. Diese Reaktoren wurden später durch die „Sasol Advanced Synthol“ Reaktoren ersetzt, d.h. Reaktoren mit blasenbildender Wirbelschicht. Ein wichtiger Vorteil der blasenbildenden Wirbelschicht im Vergleich zum Festbett ist der gute Wärmetransport zwischen Gas und Feststoff. Festbett-Reaktoren wurden noch nicht bei der HT-FTS eingesetzt, wegen der limitierten Temperatur-Kontrolle (Hot Spots) und folglich Katalysator-Deaktivierung.

Innerhalb dieser Arbeit wurde ein katalytischer Festbett-Reaktor auf Grund seiner Flexibilität für den dynamischen Betrieb ausgewählt. In Festbett-Reaktoren ruht der Katalysator und ist vom Gas durchströmt. Im Gegensatz dazu sind bei Wirbelschichten Gas und Feststoff in Bewegung. Folglich kann die Gasgeschwindigkeit nur in einem begrenzten Bereich variiert werden, um die Fluidisierung beizubehalten. Im speziellen Fall der FT Synthese, bei der die Temperatur-Kontrolle besonders wichtig ist, wurde ein Rohrbündelreaktor mit Kühlmedium (Polytrop-Reaktor) im Gegensatz zu einem Adiabat-Reaktor ausgewählt. Ein Nachteil der Rohrbündelreaktoren liegt allerdings in einer höheren Investition.

Tab. II.1. 31: Reaktor-Auswahl für katalytische Gas-Feststoff Reaktionen

	Festbett	Wirbelschicht
		
Gasgeschwindigkeit (m/s)	niedrig	mittel
Partikel Zustand	ruhend	wirbelnd
Gas-Verweilzeit	länger	mittel
Dynamischer Betriebsbereich	+++	++

4.5. Industrieller Polytrop-Reaktor: Formulierung und Lösung mathematischer Modelle
 Das mathematische Modell zur Beschreibung des Polytrop-Reaktors beruht auf dem idealen Propfstromreaktor (PFR) mit den dafür unter 4.2 gegebenen Annahmen. Propan (C₃H₈) wurde als Modellkomponente für die Kohlenwasserstoffe im Produkt angenommen. Zur Aufstellung der Stoffbilanz und Energiebilanz im Strömungsrohr müssen Akkumulation, Konvektion, Diffusion und katalytische Reaktion berücksichtigt werden. Mit den oben genannten Annahmen lässt sich die Stoffbilanz der Komponente i in der Gasphase mit Gl. II.1. 26 und die Energiebilanz mit Gl. II.1. 27 schreiben:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_{sf} \frac{\partial c_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^N (v_{ij} r_j) \quad \text{Gl. II.1. 26}$$

$$(\varepsilon \cdot \rho_g \cdot c_{p,g} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{cat} \cdot c_{p,cat}) \frac{\partial T}{\partial t} = -u_{sf} \cdot \rho_g \cdot c_{p,g} \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{j=1}^N (-\Delta_R H_j^0 \cdot r_j) - \frac{4U_{eff,1D}}{d_t} (T - T_c) \quad \text{Gl. II.1. 27}$$

Die Stoff- und Energiebilanzen wurden auch zweidimensional mit Berücksichtigung des Radius aufgestellt, um die Maximum-Temperatur im Zentrum des Rohrs berechnen zu können. Änderungen in Druck (Ergun Gleichung) und Gasgeschwindigkeit wurden entlang der Schüttung berücksichtigt. Wärme- und Stofftransport-Prozesse innerhalb des Katalysatorbettes wurden anhand von Korrelationen aus der Literatur beschrieben. Als Katalysator- wurde eine mit einem Durchmesser von 3,6 mm ausgewählt. Ein von 0,8 wurde angenommen. Die Linienmethode wurde angewendet, um die partiellen Differentialgleichungen zu lösen, mit Semidiskretisierung von Reaktorlänge (1D) und Radius (2D) nach der Methode der Finiten Differenzen und anschließender Integration über der Zeit mit einer ode-Funktion (mit Berücksichtigung von Randbedingungen und Anfangswerten). Ein Fallbeispiel nach Tab. II.1. 32 wurde ausgewählt, um die Flexibilität des Polytrop-Festbett-Reaktors zu untersuchen.

Tab. II.1. 32: Fallbeispiel zur Abschätzung der Flexibilität von einem Polytrop-Festbett-Reaktor, Katalysator: 100g Fe / 2g K mit stationärer Kinetik (siehe 3.6)

Reaktorgröße		Partikel (Kugel)		Betriebsbedingungen			
L in m	d _{Rohr} in cm	d _p in mm	Poren-nutzungsgrad η	p in bar	T _{ein} in °C	(H ₂ /CO ₂) _{ein}	F _{v, ein, NTP} in m ³ /h
4	4,8	3,6	0.8	20	270	5	3000

4.6. Industrieller Polytrop-Reaktor: Bereich Lastwechsel

Der Lastbereich für den Polytrop-Reaktor, in einem Fallbeispiel gerechnet mit dem 2D Modell, ist 43 - 100 %, wenn die Minimum-Gasgeschwindigkeit festgelegt ist durch die erlaubte Maximum-Temperatur im Reaktor (hier 300 °C, Abb. II.1. 124). Höhere Temperaturen verursachen einen hohen CO₂-Umsatz mit hohem Wasserdampf-Partialdruck und dadurch Katalysator-Deaktivierung (siehe 3.5). Die Maximum-Gasgeschwindigkeit hängt vom zulässigen Minimum-CO₂-Umsatz und maximalen Druckverlust ab. Ein hoher Druckverlust erhöht die Betriebskosten.

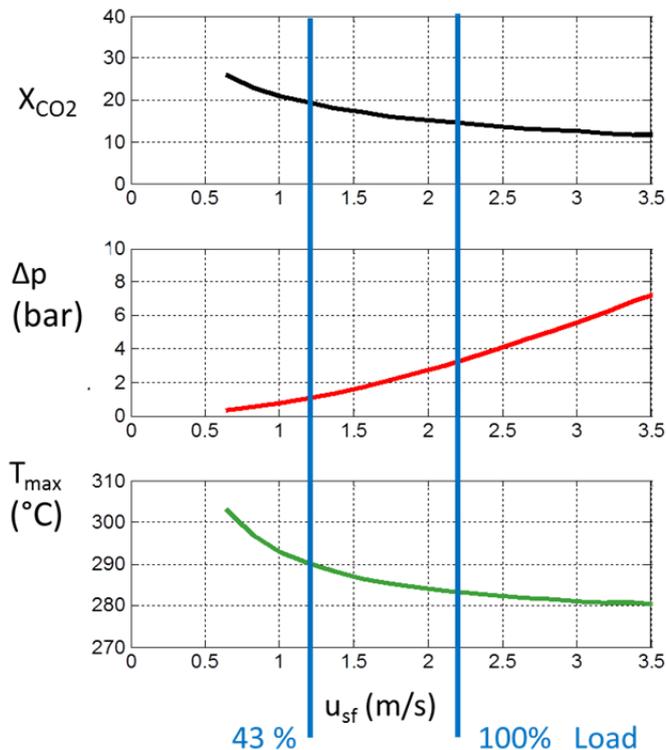


Abb. II.1. 124: Lastbereiche für den Polytrop-Festbett-Reaktor (Bedingungen nach Tab. II.1. 32)

Zur Beurteilung eines instationären Reaktorverhaltens wurde einen Lastsprung mit Daten aus dem Fallbeispiel, von der Minimum-Eintrittsgasgeschwindigkeit (0,73 m/s) zum Maximum (1,83 m/s) gerechnet. Die angenommene Lastwechsel-Rate ist unendlich, was unrealistisch für den realen industriellen Betrieb ist, was aber als Grenzfall für das mathematische Modell hier untersucht werden soll.

Abb. II.1. 125 zeigt die Profile von CO-Konzentration und Temperatur entlang dem Reaktor-Bett für ausgewählte Zeitpunkte. Das Maximum in der CO-Konzentration ist typisch für ein Zwischenprodukt. Durch die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit verschiebt sich das Maximum nach rechts, und der Verlauf wird flacher. Die CO-Konzentration am Austritt ist bei ho-

her Gasgeschwindigkeit wegen der geringeren Verweilzeit des Gases im Reaktor höher. Das Temperaturmaximum (Hot-Spot) ist durch die hohe Gasgeschwindigkeit und den besseren Wärmetransport entlang der Schüttung bei hoher Gasgeschwindigkeit kleiner. Die Temperatur am Ende des Reaktors bleibt fast unverändert wegen der Kühlung durch das Kühlmedium ($T_{\text{Kühlmedium}} = 270 \text{ °C}$). Die Konzentration nähert sich an den neuen stationären Zustand schneller an als die Temperatur.

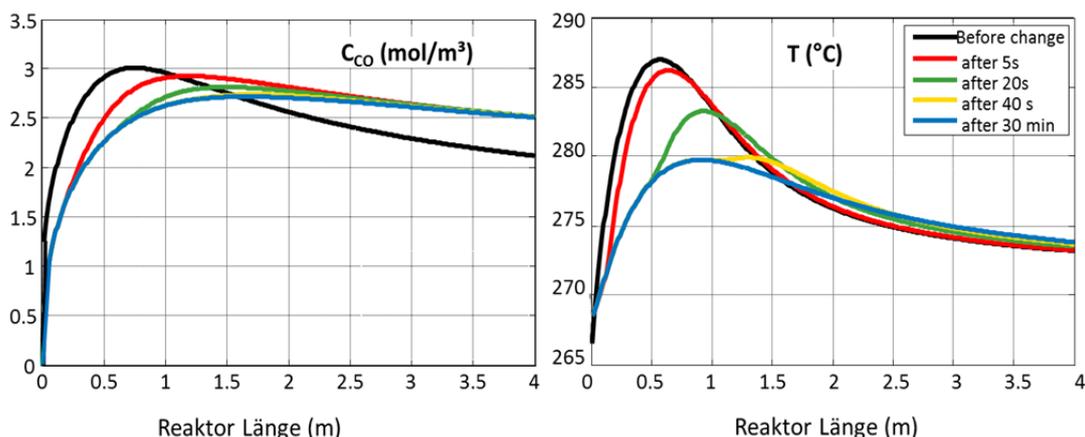


Abb. II.1. 125: Temperatur- und CO-Konzentration nach einer Änderung der Last von 43 % zu 100 %

Schlussfolgerung

Die Berechnungen zeigen, dass die Synthese von Gaskomponenten innerhalb eines vorgegebenen Lastbereiches dynamisch betrieben werden kann. Modelliert wurde hier nur der technische Synthese-Reaktor ohne Peripherie (Trennapparate, Rohrleitungen), allerdings könnte die Peripherie eine zusätzliche Begrenzung in die Prozessdynamik einbringen.

4.7. Mögliche Anordnungen von Methan-Synthese und Brennwertanpassung

Drei verschiedene Anordnungen (Abb. II.1. 126) für die Methan-Synthese und die Brennwertanpassung mit Fischer-Tropsch Komponenten wurden als Schnittstelle mit AP 5 (Gaszusammensetzung) mit dem Ziel untersucht, die Spezifikation von H-Gas zu erreichen:

- A. Unterschiedliche Standorte für FT- und Methan-Synthese
- B. Gleicher Standort für FT- und Methan-Synthese
 - B1. Mit Dreiphasen-Methanisierung (AP 2a) – Kombiniert I
 - B2. Mit Zweiphasen-Methanisierung (AP 2b) – Kombiniert II

A. Unterschiedliche Standorte für FT- und Methan-Synthese (separat)

Die separate Anlage zur Brennwertanpassung besteht aus einer Fischer-Tropsch Synthese zur Produktion von C₂-C₄-Alkanen. Für diesen Fall sind ein CO₂-Umsatz von nahe 100 %, eine hohe Produktselektivität zu der Fraktion C₂-C₄ (Alkane) und eine CO-Ausbeute von nahe 0 % erforderlich. In einem Reaktor ohne Rückführung kann allgemein der Umsatz und die Produktverteilung durch die Wahl des Katalysators, der Temperatur, des Druckes und der Verweilzeit beeinflusst werden. Das (H₂/CO₂)_{ein} muss bei dieser Reaktionsführung dem stöchiometrisch notwendigen Verhältnis entsprechen.

Die aktuellen experimentellen Ergebnisse mit verschiedenen Eisenkatalysatoren (100 g Fe/ 2 g K; 100 g Fe/ 10 g K) zeigen, dass ein Reaktor ohne Rückführung die Anforderung nicht er-

füllt, da der CO₂-Umsatz unter stöchiometrischen Bedingungen zu gering ist (26 % bei 295 °C, $\tau_{\text{mod}} = 400 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$, $(\text{H}_2/\text{CO}_2)_{\text{ein}} = 4$, $p = 1 \text{ MPa}$, 100/2 Fe/K (g/g)). Des Weiteren zeigt sich, dass der Partialdruck des Nebenproduktes Wasser einen großen Einfluss auf die Aktivität und die Selektivität hat.

Durch die Kombination von Reaktoren in Serie oder eine Rückführung der nicht umgesetzten Eduktgase in den Reaktor nach Zwischenabscheidung des gebildeten Wassers (z.B. durch Auskondensation) kann der CO₂-Umsatz gesteigert werden. Bei einem Kreislaufreaktor ist es außerdem möglich, höhere H₂/CO₂-Verhältnisse einzustellen und dadurch die Reaktionsbedingungen zu beeinflussen. Informationen über die Produktzusammensetzung und die verschiedenen Alternativen können in AP 5 gefunden werden.

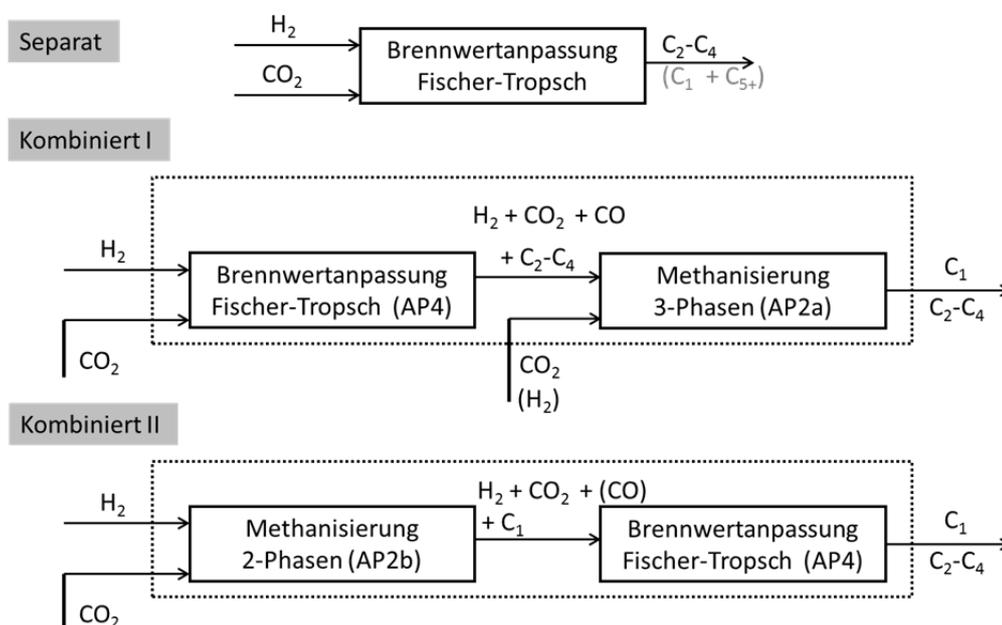


Abb. II.1. 126: Mögliche Anordnungen für die Herstellung von H-Gas. Oben: Separat: Brennwertanpassung unabhängig von Methanisierung. Mitte: FT- und Methan-Synthese mit 3-Phasen-Methanisierung und Unten: FT- und Methan-Synthese mit 2-Phasen-Methanisierung

B. Gleicher Standort für FT- und Methan-Synthese (Kombiniert)

Durch die Kombination von Brennwertanpassung mit der Methan-Synthese kann die Verwendung einer aufwändigen Rückführung der Eduktgase im FT-Reaktor vermieden werden (Kosteneinsparung, da keine Kompression und Gastrennung benötigt wird). Zudem verringern sich die Anforderungen an das erste Syntheseverfahren in der Anordnung, da kein CO₂-Umsatz von nahe 100 % erreicht werden muss. Die Anforderungen an das zweite Syntheseverfahren in der Anordnung bleiben wie im Fall der separaten Anordnung bestehen (X_{CO_2} nahe 100 %, CO-Ausbeute nahe 0 % und hohe Selektivität).

Es ergeben sich zwei mögliche Konfigurationen für die Kombination von Brennwertanpassung und Methanisierung (nachfolgend B1 und B2).

B1. Mit Dreiphasen-Methanisierung (AP 2a) – Kombiniert I

Hierbei ist die FT-Synthese der erste Schritt und es kann mit einem überstöchiometrischen H₂/CO₂-Verhältnis gefahren werden. Das H₂/CO₂-Verhältnis am Eintritt des Methanisierungs-

reaktors kann durch eine Zwischenzugabe von CO₂ nach dem FT-Reaktor eingestellt werden. Bei dieser Kombination kann der Wasserstoff vollständig dem FT-Reaktor zugegeben oder zur Einstellung des H₂/CO₂-Verhältnisses teilweise vor der Methanisierung eingespeist werden. Durch die relativ milde Temperatur in der Dreiphasen-Methanisierung (max. 350 °C) kann angenommen werden, dass die im FT-Reaktor produzierten C₂-C₄ Kohlenwasserstoffketten nicht im Methanisierungsreaktor reagieren. Es wird lediglich die Abtrennung des Wassers aus dem Produktgas des FT-Reaktors vor dessen Einleitung in die Methanisierung benötigt. Fallrechnungen für diese Kombination können AP 5 entnommen werden.

B2. Mit Zweiphasen-Methanisierung (AP 2b) – Kombiniert II

Der FT-Reaktor wird hierbei als ein „Polierreaktor“ in der mehrstufigen Methanisierung im Festbett ausgelegt, um den Brennwert einzustellen. Dazu wurden, basierend auf der Simulation der Fa. Outotec, Experimente in der FT-Laboranlage durchgeführt. Es wurde angenommen, dass die FT-Schüttung nach Horde 4 bzw. nach Horde 5 entsprechend Tab. II.1. 33 eingebracht wird. Diese Schüttung würde adiabatt betrieben. Da die Laboranlage isotherm betrieben wird, wurden Versuche bei 245 °C (entsprechend angenommener Eintrittstemperatur FT-Schüttung) und bei 295 °C (Austrittstemperatur FT-Schüttung) durchgeführt. Weiterhin wurde für den Hordenreaktor eine Wasserabscheidung im Vorlauf der FT-Schüttung angenommen, da eine H₂O-Dosierung experimentell in der Laboranlage nicht möglich ist.

Tab. II.1. 33: Eingangszusammensetzung für die FT-Synthese hinter Horde 4 und 5, nach Wasserabscheidung (kombiniert II), y: Volumenanteil im Gas.

	Nach Horde 4 (Outotec, AP2b)	Nach Horde 4 Laborreaktor	Nach Horde 5 (Outotec, AP2b)	Nach Horde 5 Laborreaktor
y _{CH₄}	76,0	76,8	93,4	94,0
y _{H₂}	18,3	17,9	4,3	(4,1)*
y _{CO₂}	5,3	5,2	1,9	1,9
y _{CO}	0,03	0	0	0

*) Messung wegen kleiner Peakfläche ungenau

Infolge der höheren Anteile an Methan im Gas ist eine genaue Auswertung des bei der FT-Synthese gebildeten Methans nicht möglich, und deswegen auch nicht eine Alpha-Berechnung. Tab. II.1. 34 zeigt Ethan-, Propan- und Butan-Selektivitäten zusammen mit dem CO₂-Umsatz für beide Temperaturen nach beiden Horden. Weitere systematische Untersuchungen mit Argon und Methan haben gezeigt, dass sich CH₄ unter den Bedingungen der FT-Synthese inert verhält.

Tab. II.1. 34: Umsatz und Selektivität nach Horde 4 und Horde 5, experimentell ermittelt in FT-Anlage. NTP: 0 °C, 1,013 bar; S: Selektivität, Fv: Volumenstrom, X_i: Umsatz

	Nach Horde 4 245 °C	Nach Horde 4 295 °C	Nach Horde 5 245 °C	Nach Horde 5 295 °C
(H ₂ /CO ₂) _{ein}	3,4	3,4	2,2	2,2
Fv, NTP (ml/min)	33,0	33,0	26,9	26,9
X _{CO₂} (%)	20,7	35,5	12,9	21,8
S _{C₂} (%)	9,4	8,6	6,9	6,4
S _{C₃} (%)	5,4	4,6	2,7	2,9
S _{C₄} (%)	1,5	1,6	0	0

$$S_{C_i} = \text{mol } C_{i, \text{ aus}} / (\text{mol } CO_{2, \text{ ein}} - \text{mol } CO_{2, \text{ aus}})$$

Schlussfolgerung

Die kombinierte Anordnung ist aus heutiger Sicht als günstiger anzusehen, da die Anforderungen für die FT-Synthese deutlich niedriger sind, entsprechend kleiner und kostengünstiger kann der Reaktor gebaut sein (bei gleichen Anforderungen an die Methan-Synthese). Außerdem kann mit überstoichiometrischem H₂/CO₂-Verhältnis in der FT-Synthese gefahren werden, was für die Produktzusammensetzung und für die Katalysator-Stabilität vorteilhaft ist. Beide Kombinationen sollten (hauptsächlich experimentell) weiter untersucht werden.

4.8. Bewertung der Alternativen zur Brennwertanpassung

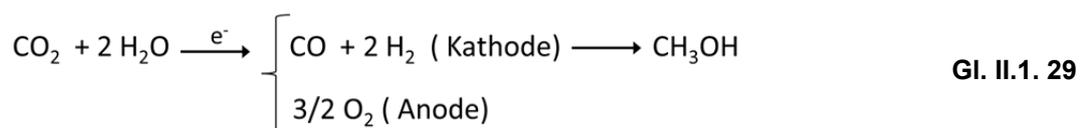
Es gibt zwei alternative chemische Wege für die Brennwertanpassung gegenüber der Fischer-Tropsch Synthese, die beide mit der Methanol-Synthese verbunden sind.

A. Dimethylether als Komponente zur Brennwertanpassung

B. LPG-ähnliche Komponenten via Methanol zu Olefinen (MTO)

Die Methanol-Synthese aus Synthesegas ist eine kommerziell verfügbare Technologie. Sie ist gleichgewichtslimitiert und wird bei T = 200 – 300 °C und p = 50 – 100 bar betrieben. Der Umsatz pro Durchlauf liegt im Bereich 50 – 80 %. Eine Wasser-Trennung und ein Gaskreislauf sind notwendig. Die Selektivität zu Methanol ist hoch (nahe 99 %) und eine Destillation ist notwendig, um das reine Endprodukt zu erreichen [84].

Seit etwa 1990 ist die Produktion von Methanol aus H₂ und CO₂ im Fokus der Forschung (Gl. II.1. 28), allerdings noch nicht kommerziell realisiert. Es gibt zwei Pilot-Anlagen (Mitsui Chemicals, Japan und Carbon Recycling International, Island). In beiden Fällen wird H₂ durch Wasser-Elektrolyse produziert [84]. Entsprechend einer aktuellen Veröffentlichung könnte die Produktion von Methanol aus H₂ und CO₂ z.B. bei atmosphärischem Druck mit einem Ni-Ga Katalysator erfolgen [85]. Eine Alternative zu diesem katalytischen Prozess ist die elektrochemische Produktion von Methanol aus CO₂, H₂O und elektrischer Energie (Gl. II.1. 29). Dieser Weg ist allerdings am Anfang der Entwicklung [86].



A. Dimethylether (DME) (23)

DME wird aus Methanol durch Dehydrierung nach Gl. II.1. 30 produziert (7 % des produzierten Methanols werden heute in DME umgesetzt). Die Reaktion ist leicht exotherm, gleichgewichtslimitiert und sehr selektiv. Betriebsbedingungen: T_{Eingang} = 220 - 250 °C, T_{Ausgang} = 300 – 350 °C (Adiabat-Reaktor mit Kreislauf), p = 10 – 20 bar; Methanol-Umsatz = 75 – 80 %. Selektivität > 99,9 %.

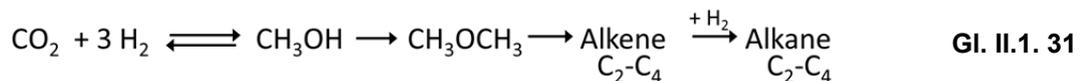


DME kann einem Flüssiggas (LPG) bis zu 20 % beigemischt und für Haushalt, Kochen und Heizen ohne Änderungen an den Geräten oder als Ersatz verwendet werden. Allerdings gibt

es in Deutschland dafür noch kein Regelwerk. Die physikalischen Eigenschaften von DME sind sehr ähnlich derer von LPG (z.B. Siedetemperatur von ca. -25 °C, Dampfdruck), die physikalisch-chemischen Eigenschaften sind jedoch anders (z. B. DME Brennwert: 28.4 MJ/kg, Dichte: 668 kg/m³ gegenüber LPG Brennwert: 46,3 MJ/kg und Dichte: 540 kg/m³ [87].

B. Methanol zu Olefinen (MTO) + Hydrierung

Eine alternative Route für die Produktion von LPG-Komponenten ist die katalytische Umsetzung von Methanol zu Olefinen (MTO) und Methanol zu Propen (MTP). Beide Prozesse basieren auf Reaktionen von Methanol mit saurem Zeolith als Katalysator und wurden in den letzten Jahren technisch demonstriert (DICP Methanol-to-Olefins, Shenhua Baotou und MTP, Lurgi), bei einem Verbrauch von ca. 3 Mio. Tonnen Methanol im Jahr 2011. Diese Route ist besonders relevant in China. Erwartete Kapazitäten für MTO/MTP sind ca. 5 Mio. t/Jahr Olefine (C₂ und C₃) für 2015 [84]. Für die Erzeugung von Komponenten zur Brennwertanpassung ist ein weiterer Prozessschritt notwendig: die vollständige Hydrierung von Olefinen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen (Alkanen) für die Einspeisung ins Gasnetz (Gl. II.1. 31).



5. Schlussfolgerung und Ausblick

Insgesamt können aus den im Arbeitspaket *Brennwertanpassung* erhaltenen Ergebnissen die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

- 1) Technische C₂₋₄ Synthese aus CO₂/H₂ mit der Fischer-Tropsch Synthese ist möglich
- 2) Optimierung der Reaktionsbedingungen ist komplex
 - Reaktionskinetik nichtlinear
 - Katalysator-Stabilität abhängig vom Verhältnis p_{H₂O}/p_{H₂}, Temperatur
 - Kohlenwasserstoff-Selektivität abhängig von Temperatur, p_{H₂}/p_{CO₂} ein
- 3) CO₂ als C-Quelle für C₃₋₄ insgesamt günstiger als CO (mit Vor- und Nachteilen)
- 4) Scale-up: Abschätzung für gekühlten Festbett-Reaktor im Hinblick auf
 - Teillast
 - Nicht-stationären Betrieb
- 5) Dynamik
 - Katalysator stabil, begrenzende Faktoren: T (kleiner als ca. 300-330 °C, p_{H₂O}/p_{H₂})
 - Übergangsverhalten des Prozesses bestimmt durch Anlagenverhalten (Peripherie), nicht durch Chemie am Katalysator.
 - Bereich Last: < 50 - 100 % (beeinflusst durch Auslegung, begrenzt durch T)
 - Laständerungsraten: nicht begrenzt durch Chemie, sondern durch Vorgaben des Katalysatorherstellers (derzeit vorsichtige Annahme 10 %/10 min)
- 6) Mögliche Anordnungen
 - Kombination mit Methanisierung am gleichen Standort vereinfacht, die Reaktionsführung (Umsatz CO₂, Restgehalt CO, etc.)
 - Stand-alone

Die Weiterentwicklung eines technischen Verfahrens wird detailliertere Prozessstudien vor allem zur Integration mit der Methanisierung und zur Optimierung des Katalysators für die nicht-stationäre Betriebsweise erfordern.

1.5 AP 5: Systembetrachtung (DVGW-EBI, KIT-EBI, ISE)

Das Arbeitspaket 5 betrachtet das Gesamtsystem unter den Aspekten:

1. **Dynamik des Gesamtsystems**
2. **Integrationsaspekte**
3. **Ökologie und soziale Aspekte**

Dynamik des Gesamtsystems

Im Rahmen des Projekts wurde ein dynamisches Modell eines Power-to-Methan-Systems auf Basis von Matlab/Simulink aufgestellt. Mit Hilfe der Simulationen wurden markt- und erzeugergeführte Szenarien betrachtet und die Größe der Hauptsystemkomponenten Elektrolyseur, Kompressor, Wasserstoffspeicher und Methanisierung überschlägig optimiert. Dazu war es auch erforderlich, die Dynamik der einzelnen Systemkomponenten zu charakterisieren und im Modell abzubilden.

Konzept des Gesamtsystems

Die Systemarchitektur, wie sie in der Antragsphase entwickelt worden war, wurde im Verlauf des Projekts stetig verfeinert. Vor allem wurden ein Kompressor und ein Wasserstoffspeicher integriert. Dieser Speicher ist notwendig, weil im System ein Puffer vorgesehen werden muss, um die Synthesen, also die Methanisierung und Brennwertanpassung, vor den starken Schwankungen im Wasserstoffstrom, wie er den Elektrolyseur verlässt, zu bewahren¹. Der PEM-Elektrolyseur kann die auf einer Minutenskala fluktuierende Stromeinspeisung ohne Zeitverzug in einen gleichermaßen fluktuierenden Wasserstoffstrom umsetzen, wohingegen die Synthesen nach jetzigem Stand nur auf einer 10-Minutenskala mit variablen Lasten zwischen 40 und 100 % zu Recht kommen. Das zugehörige Prozessfließbild des Systems ist in Abb. II.1. 127 gezeigt.

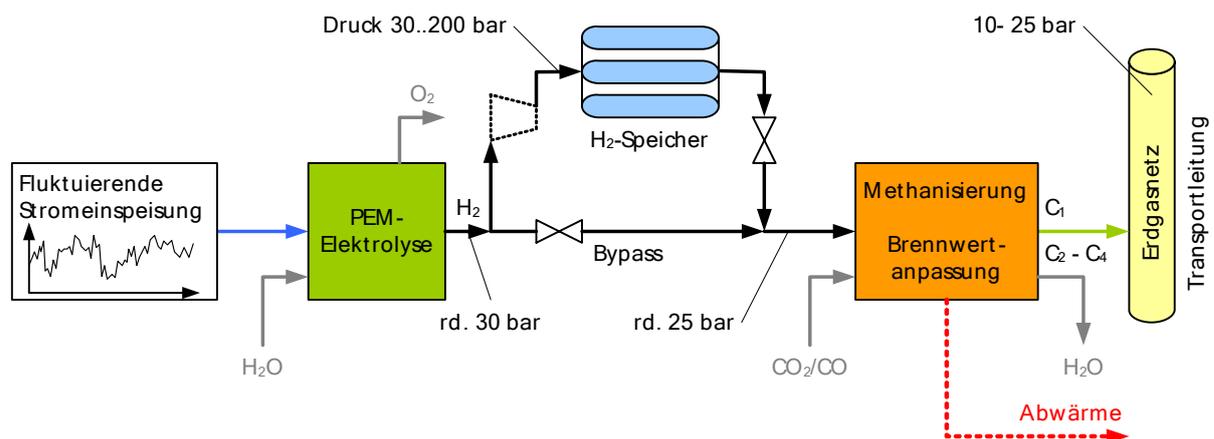


Abb. II.1. 127: Vereinfachtes Fließbild des Power-to-Methan-Systems.

Es wurden für die Simulation wie auch für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (s. AP 6) zwei Betriebsszenarien betrachtet. Das erzeugergeführte Szenario bedeutet, dass das Power-to-Methan-System direkt an einen Windpark gekoppelt ist. Daher nimmt das System den fluku-

¹¹ Im weiteren wird nur noch die Methanisierung betrachtet, weil sich die Brennwertanpassung in verfahrenstechnischer Hinsicht ähnlich verhält wie die Methanisierung.

ierenden Strom direkt auf. Beim marktgeführten Szenario ist das Power-to-Methan-System nicht an einen Windpark-Standort gebunden, sondern es bezieht Strom vom Netz zu Zeiten, zu denen der Strom besonders günstig am Strommarkt eingekauft werden kann. Für die Versorgung mit CO₂ wurde für beide Szenarien angenommen, dass das Gas zu jederzeit in der jeweils gewünschten Menge zur Verfügung steht. In der Realität könnte es erforderlich sein, einen CO₂-Pufferspeicher vorzusehen.

Dynamik der Einzelsysteme

Dynamik der PEM-Elektrolyse

Bei der Betrachtung des dynamischen Verhaltens des Elektrolyseurs ergaben Gespräche mit den Projektpartnern in AP1 und mit Mitarbeitern der Siemens AG [129], dass diese Systeme auf der elektrochemischen Seite der vorgegebenen Dynamik der Stromeinspeisung aus dem Windpark mit einem Zeitverzug im Sekundenbereich folgen können. Die minimale und maximale Steigung der elektrischen Leistung aus dem Windprofil des betrachteten Windparks, das den weiteren Betrachtungen zu Grunde liegt, ist laut EnBW repräsentativ für solche Leistungsschwankungen. Sie liegt zwischen -21 bis +30 MW/min und damit in einem Bereich, dem der PEM-Elektrolyseur leicht folgen kann (Quelle: Siemens).

Weiter stellte sich die Frage, in welchem Leistungsbereich ein Elektrolyseur betrieben werden kann. Hier ergab Nachfrage bei den Projektpartner aus AP1 einen Bereich von 0 – 200 %, Siemens nennt sogar 0 - 300 %. Im 0 %-Grenzfall muss der Elektrolyseur mit sehr geringer Leistung betrieben werden, um den Druck im System aufrecht zu erhalten, weil Wasserstoff nach Rückdiffusion durch die Membran mit Sauerstoff zu Wasser rekombiniert.

Laut Siemens darf ein solcher Elektrolyseur für 15 Minuten bei 300 % Überlast betrieben werden, muss danach jedoch für 15 Minuten unterhalb der Nennlast bleiben. Die Leistungselektronik muss für 300 % ausgelegt sein. Der Druck des Wasserstoffs nach dem Elektrolyseur beträgt 30 bar. Zur Reinigung des Wasserstoffs, vor allem zur Entfernung der Sauerstoffspuren, wird ein Wasserstoff-Verlust von 7 % angesetzt. Zukünftig ist bei der Verschaltung mit der Methanisierung jedoch zu erwarten, dass dieser Verlust merklich verringert werden kann, da das O₂ in einem katalytischen Bett vor der Methanisierung entfernt werden könnte. Zur Erzeugung von 1 m³/h (NTP) H₂ wird ein Energieeinsatz von 4,76 kW (el.) angenommen. Dieser Wert wurde vom Projektpartner H-TEC für einen Stack (26 bar H₂) angegeben. Er deckt sich gut mit Prognosen aus dem Fraunhofer ISE für Elektrolysesysteme in der MW-Klasse [88]. Der Investitionsbetrag für ein Elektrolysesystem inklusive der Peripherie wird von Siemens perspektivisch zu 800 €/kW_{el} angegeben. Dieser Wert wurde für die weiteren Betrachtungen herangezogen.

Turbokompressor

Turbokompressoren zur Verdichtung von Wasserstoff auf Drücke bis 200 bar sind kommerzielle Produkte. Sie können mittels Frequenzumrichter in einem Bereich von 60 – 100 % ohne große Wirkungsgradeinbußen moduliert werden. Wenn größere Lastbereiche abgedeckt werden sollen, dann kann dies über einen Regel-Bypass geschehen. Dieser Bypass reduziert jedoch den Wirkungsgrad des Kompressors erheblich, weil ein Teil des zu komprimierenden Gases im Kreis gefahren wird. Wichtig ist, dass ein konstanter Vordruck auf der Saugseite gewährleistet wird. Dafür wird ein kleiner Puffer auf der Saugseite eingesetzt [130]. In Abb. II.1. 128 ist eine vereinfachte Darstellung des Kompressorsystems gezeigt.

Für 7.000 m³/h (NTP), was etwa der Wasserstoffproduktion eines 36 MW-Elektrolyseurs bei Volllast entspricht, sind drei Verdichter parallel zu betreiben. Dies verbessert die Regelbarkeit, weil einzelne Verdichter abgeschaltet werden können. Das Abschalten ist mehrere Male am Tag zulässig. Die Kosten liegen im Bereich von 250 – 300 k€ pro Verdichter.

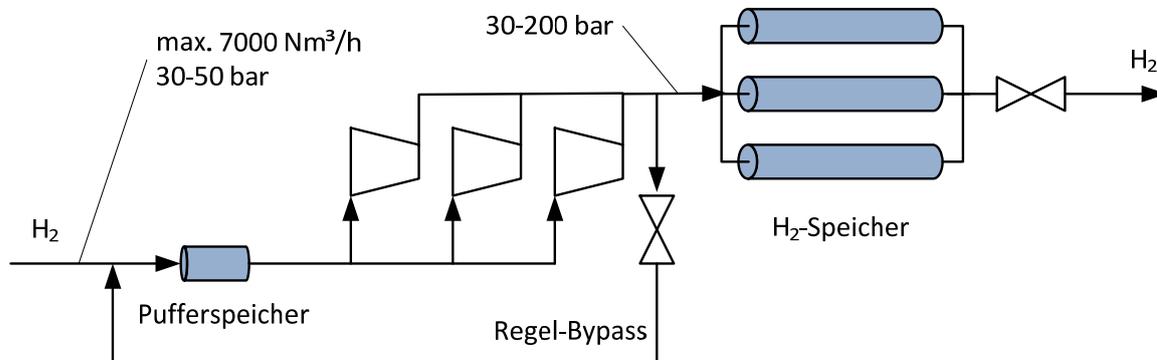


Abb. II.1. 128: Vereinfachte Darstellung des Kompressorsystems (inkl. Regel-Bypass) mit anschließendem Wasserstoff-Speicher

Die Leistung des Kompressors liegt in der Größenordnung 10 MW (el.). Er besitzt einen Wirkungsgrad von 82 – 83 % (ohne Regel-Bypass). Dies ist im Vergleich zur Leistung des Windparks natürlich eine erhebliche Größe.

Wasserstoffzwischenpeicher

Als Speichersystem wurde ein Druckspeicher betrachtet, der zwischen 30 und 200 bar mit H₂ be- und entladen wird. Die Kosten für ein solches Speichersystem wurden von einem vertraulichen Industriepartner mit 8,7 Mio. € angegeben für einen Speicher mit 1800 m³, der zwischen 30 und 200 bar betrieben wird.

Dynamik der Synthesen (KIT-EBI)

Die dynamische Charakteristik der Synthese-Einzelsysteme wurde aus den Arbeitspaketen AP 2 und AP 4 zusammengefasst. Ziel war dabei die Gewinnung von Informationen über zulässige Bereiche und Änderungsraten der wichtigen Betriebsvariablen (Last, Feed-Zusammensetzung u.a.).

Methanisierung AP 2b

Nach Informationen der Fa. Outotec (AP 2b) besitzen die Hersteller der Methanisierungskatalysatoren umfangreiche Erfahrung für den Betrieb von Methanisierungsanlagen mit 8000 h Volllast im Jahr. Für diesen Betrieb garantieren die Hersteller die Leistung der Katalysatoren für drei Jahre. In der Praxis sind sieben bis acht Jahre Lebensdauer zu erwarten. Darüber hinaus besitzen die Hersteller keine Erfahrung mit häufigem An- und Abfahren oder fluktuierendem Betrieb der Methanisierung. Dafür wären experimentelle Untersuchungen erforderlich. Außerdem muss die Anlage beim An- und Abfahren mit Wasserstoff gespült und das Produktgas in diesen Phasen zur Fackel geleitet werden. Es kann angenommen werden, dass die Methanisierungsanlage dynamisch betrieben werden kann. Laut Fa. Outotec besitzt eine Methanisierungsanlage im industriellen Maßstab einen Lastbereich von etwa 40 bis 100 % und eine maximale Lastwechselrate von ±10 % in 10-15 min.

Methanisierung AP 2a

Ein Vorteil der Dreiphasen-Methanisierung gegenüber dem katalytischen Festbett ist, dass sie isotherm betrieben wird. Damit führen Lastwechsel nicht zur thermischen Katalysatorbelastung aufgrund von Temperaturänderungen. Bei der Dreiphasen-Methanisierung ist die verfahrenstechnische Limitierung bezüglich Mindestlast über die Mindestgasgeschwindigkeit zur Katalysatorfluidisierung gegeben. Nach eigenen Berechnungen wären je nach Betriebsbedingungen 10-15 % Mindestlast nötig, um den Reaktor betreiben zu können. In der Praxis sollte die Mindestlast daher als Richtwert min. 20 % betragen.

Die mögliche Lastwechselrate wurde experimentell in einem Labor-Blasensäulen-Reaktor mit 54,5 mm Reaktordurchmesser bei einem Normvolumenstrom von 1 m³/h für Volllast durchgeführt. Das System braucht 10 min, um bei Steigerung der Leistung von 25 % auf 100 % wieder einen stationären Betriebszustand zu erreichen. Die Dauer für den Lastwechsel von 100 % auf 25 % beträgt etwa 25 min. Das Ansprechverhalten ist bei der Volumenstromsenkung geringer, da der Volumenstrom am Ende deutlich kleiner ist. Damit ist auch die Wechselrate, mit der das Gas in den Behältern (Reaktor und Kühlfalle) ausgetauscht wird, geringer. Die gemessenen Zeiten nach Laständerung sind dabei nicht durch den Prozess selber, sondern nur durch die Volumina der Rohre und Kondensatbehälter bestimmt. Das Ansprechverhalten der Dreiphasen-Methanisierung ist wesentlich schneller als das einer Gesamtanlagenregelung (Richtwert 10 %/ 10-15 min, siehe auch Methanisierung AP 2b).

Brennwertanpassung AP 4

Exemplarisch wurde in AP 4 die Synthese in einem polytropen Festbett-Reaktor mit Fe-Katalysator bei Hochtemperatur-Bedingungen dynamisch untersucht. Mit Hilfe von dynamischen Experimenten und mathematischen Modellrechnungen konnten Einzelaspekte einer dynamischen Betriebsweise geklärt werden.

Für die Analyse der dynamischen Charakteristik wurden unterschiedliche Methoden entwickelt und angewendet, sowohl experimentell als auch modelltechnisch (Details in AP 4). Es ergeben sich zwei Hauptfaktoren, die die Flexibilität der Synthese beschränken können: das Katalysatorverhalten und die Temperaturkontrolle (besonders wichtig für die Temperaturempfindliche FT Synthese).

Katalysatorverhalten (experimentelle Untersuchungen)

- Der Katalysator passt sich sehr schnell den neuen Bedingungen an.
- Periodische Änderungen mit Periodendauer von 20 s ergeben als Ergebnis den Mittelwert zwischen beiden stationären Zuständen. Die charakteristische Zeit der Katalysator-Änderung ist damit kleiner als 20 s. Diese kurze Zeit ist nicht relevant für eine industrielle Anlage.
- Das Verhalten des Katalysators kann mit einer stationären Kinetik beschrieben werden.
- Die Katalysator-Stabilität nach periodischen Änderungen (360 Änderungen im Fall von 20 s Periodendauer, 60 Änderungen im Fall von 2 min und 8 Änderungen im Fall von 20 min) haben keinen Verlust an Aktivität oder Selektivität gezeigt.

Temperaturkontrolle (mathematische Modellierung)

- Die Temperaturkontrolle ist möglich durch gekühlte Polytrop-Reaktoren mit kleinem Rohrdurchmesser, um eine gute Wärmeabfuhr aus dem Festbett zu ermöglichen.

- Ein Lastbereich von 40 – 100 % wurde für eine ausgewählte Reaktorauslegung mit Hilfe eines 2D mathematischen Modells berechnet (Temperaturprofile radial und axial).

Schlussfolgerung

Experimentelle und rechnerische Ergebnisse zeigen, dass die Synthese von Gaskomponenten grundsätzlich innerhalb eines bestimmten Lastbereichs dynamisch betrieben werden kann. Die Chemie scheint nicht kritisch für einen dynamischen Betrieb zu sein. Die Reaktor-Peripherie (z.B. Trennapparate, Rohrleitungen) werden im technischen Fall zusätzlich zum Reaktor eine Begrenzung in die Prozessdynamik einbringen. Die Reaktor-Peripherie wurde innerhalb dieses Projektes nicht betrachtet. Mit dem Ziel, die Dynamik der Einzelsysteme zu vereinfachen, wurde die Synthese bei der Beschreibung des Gesamtsystems in AP 5.1 stöchiometrisch betrachtet. Weitere Aspekte müssen betrachtet und untersucht werden, um die Dynamik der Einzelsysteme Synthese weiterzuentwickeln:

- Katalysator Lebensdauer
- Gesamt-Prozess mit Peripherie
- Prozess-Regelungen
- Kritische Apparateile, Flansch-Verbindungen, Materialverhalten etc.

Die Kosten für eine Methanisierungsanlage wurden von der Firma Outotec (AP 2b) für eine klassische Festbetтанlage abgeschätzt. Sie errechnete einen Betrag von 12 Mio. Euro für eine Anlage mit einer Kapazität von 40.000 m³/h i.N. Wasserstoff-Feedgas.

Gaszusammensetzung/Brennwertanpassung (KIT-EBI)

KIT-EBI hat sich mit der Frage möglicher H-Gas-Zusammensetzungen (Brennwert H-Gas = 39,9 - 47,2 MJ/m³) für die Einspeisung beschäftigt. Tab. II.1. 35 zeigt typische Zusammensetzungen von H-Gasen aus fossilen Quellen.

Tab. II.1. 35: Zusammensetzung und Kenndaten von ausgewählten H-Erdgasen (DVGW-G260); H_S: Brennwert, W: Wobbe-Index, d: relative Dichte

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CO ₂	N ₂	H ₂	H _S	W _S	d _n
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	MJ/m ³	MJ/m ³	-
Russland-H	97,0	1,4	0,5	0,2	0,2	0,9	0	40,3	53,1	0,57
Nordsee-H	88,7	6,9	1,3	0,3	1,9	0,8	0	41,9	55,4	0,63
Dänemark-H	90,1	5,7	2,2	0,9	0,6	0,3	0	43,7	55	0,63

Anforderung an H-Gas

Verschiedene Anforderungen wurden betrachtet, um mögliche Zusammensetzungen von SNG-H-Gasen festzulegen:

- Maximum H₂ im Produktgas 2% (DIN EN 51624) und 5 % (DVGW G262)
- Brennwert H-Gas 39,9 MJ/m³ (11,1 kWh/m³), festgelegt von in (AP 6) und 43,0 MJ/m³
- Relative Dichte (0,55 - 0,75) (DVGW G260)
- Wobbe Index (W_S = 43 - 56,5 MJ/m³) (DVGW G260)

Erhöhung des Brennwertes von SNG zum Erreichen der H-Gas-Spezifikation

Es gibt zwei Alternativen, um die Beimischung herzustellen (Details in AP 4): A) FT- und Methan-Synthese sind separate Anlagen, die nicht am gleichen Standort sind, B) FT- und Methan-Synthese sind kombiniert an einem Standort.

A. FT- und Methan-Synthese sind separate Anlagen, die nicht am gleichen Standort sind

Da die FT-Synthese nicht selektiv für nur ein Produkt ist, kann die Fraktion C₂ - C₄ nur mit begrenzter Selektivität produziert werden. Methan und die Fraktion C₅₊ werden immer als Nebenprodukt gebildet (Abb. II.1. 129). Daher gibt es zwei mögliche Ansätze, um ein Gasgemisch für die Brennwertanpassung zu produzieren.

- Minimierung des C₅₊-Anteils im Produktgas:** Dadurch erhöht sich der CH₄-Anteil, und der C₂ - C₄ Anteil verringert sich ($\alpha = 0,1 - 0,3$). Eine Abtrennung der C₅₊ Fraktion ist u. U. nicht mehr notwendig, und das gewonnene Gasgemisch kann nach Beimischung zu Methan ins Erdgasnetz eingespeist werden. Der Katalysator 100 g Fe/ 2 g K ist für diese Strategie geeignet (AP 4) ($\alpha = 0,2 - 0,3$). Ein Nachteil ist der relativ geringe Brennwert des Gasgemisches (berücksichtigt CO₂, H₂, C₁-C₄ bei CO₂-Umsatz = 99 %) von 44,9 - 48,9 MJ/m³ für $\alpha = 0,2$ bzw. 0,3.
- Kohlenwasserstoffverteilung im Produktgas zu längeren Ketten verschieben:** Somit wird der Brennwert des produzierten Gasgemisches nach Abtrennung der Fraktion C₅₊ erhöht (berücksichtigt CO₂, H₂, C₁-C₄ bei CO₂-Umsatz von 99 %). Nach Abb. II.1. 129 wird bei einem CO₂-Umsatz von 99 % der maximale Brennwert bei $\alpha = 0,7$ erreicht. Der Katalysator 100 g Fe/ 10 g K ist für diese Strategie geeignet, da die gemessene Kohlenwasserstoffverteilung mit einem α -Wert von 0,6 - 0,7 beschrieben werden kann (siehe AP 4, H_S = 60,1 - 61,5 MJ/m³). Es wird zudem ein Teil des eingesetzten CO₂ in längere Kohlenwasserstoffketten (C₅₊) umgesetzt, welche nach Abtrennung z. B. als Blending-Komponenten für Benzin benutzt werden können.

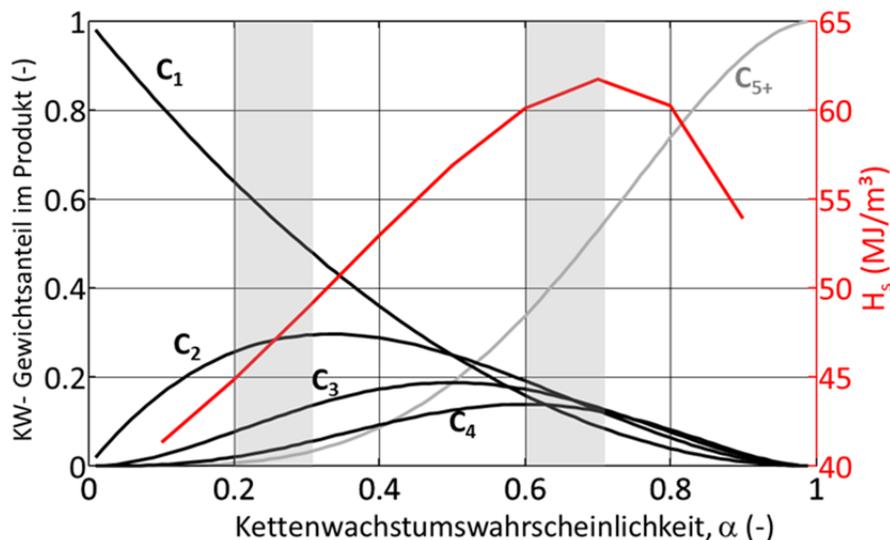


Abb. II.1. 129: Produktverteilung der FT-Synthese nach ASF-Modell über α und Brennwert H_S berechnet aus den Komponenten CO₂, H₂ und C₁-C₄ (CO₂-Umsatz von 99 %) und (H₂/CO₂)_{ein} stöchiometrisch. Graue Bereiche: experimentelle Ergebnisse in AP 4

B. FT- und Methan-Synthese sind kombiniert an einem Standort

Die kombinierte Anordnung Methanisierung und Brennwertanpassung wurde rechnerisch auf der Basis der Ergebnisse in AP 2a und AP 4 untersucht (Produktgas aus FT-Synthese geht nach C₅₊-Abscheidung in Dreiphasen-Methanisierung). Die Berechnungen, basierend auf verschiedenen Annahmen und Fischer-Tropsch-Stöchiometrie, wurden für die FT-Synthese durch experimentelle Ergebnisse mit beiden Eisen-Katalysatoren (2g K und 10g K / 100g Fe) bestätigt (Tab. II.1. 36 und Tab. II.1. 37). Es wurden zwei verschiedene Wasserstoffanteile angenommen: 2 Vol.-% (DIN EN 51624) und 5 Vol.-% (als evtl. zukünftig relevant).

Tab. II.1. 36: Annahmen für Fallrechnungen FT und Methanisierung (Kombiniert I)

	Ziel H _s = 39,9 MJ/ m ³				Ziel H _s = 43,0 MJ/ m ³			
	2 Vol.-% H ₂ (A)		5 Vol.-% H ₂ (B)		2 Vol.-% H ₂ (C)		5 Vol.-% H ₂ (D)	
	FT	Meth.	FT	Meth.	FT	Meth.	FT	Meth.
(H ₂ /CO ₂) _{ein}	5	4	5	4,04	5	4	5	4,04
CO ₂ -Umsatz (%)	18,0	99,5	30,0	99,5	47,0	99,5	55,0	99,5
CO- Ausbeute (%)	0	0	0	0	0	0	0	0
Selektivität	α = 100% C ₁ 0,2		α = 100% 0,23 C ₁		α = 100% 0,65 C ₁		α = 100% 0,65 C ₁	

Tab. II.1. 37: Berechnete Zusammensetzungen für Brennwertanpassung und Methan Synthese aus erneuerbarer Elektrizität und CO₂

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CO ₂	N ₂	H ₂	H _s	W _s	d _n
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	MJ/m ³	MJ/m ³	-
A	95,5	1,9	0,4	0,1	0,4	0	1,7	39,9	53,2	0,56
B	90,8	3,3	0,8	0,2	0,4	0	4,6	39,9	53,2	0,56
C	90,2	3,7	2,4	1,6	0,4	0	1,7	43,0	54,8	0,62
D	85,7	4,4	2,9	1,9	0,4	0	4,8	43,0	54,8	0,61

Schlussfolgerung

Die stöchiometrischen Berechnungen zeigen, dass es möglich ist, durch die Kombination von FT- und Methan-Synthese Mischungen herzustellen, die die aktuellen Anforderungen an ein H-Gas erfüllen. Es ist auch möglich, Gasmischungen mit 5 Vol.-% H₂ herzustellen. Nach den Ergebnissen in AP 4 ist die kombinierte Anordnung günstiger als die separate Anlage, da bei gleichem Gesamtumsatz CO₂ die FT Synthese mit deutlich niedrigerem Umsatz und überstöchiometrischem H₂/CO₂-Verhältnis einfacher betrieben werden kann.

Analyse des erzeugergeführten Szenarios

Den Betrachtungen des erzeugergeführten Szenarios liegen historische Daten eines Windparks in Norddeutschland zugrunde. Sie sind laut EnBW repräsentativ für die fluktuierende Stromerzeugung in Bezug auf die Steilheit der Leistungsgradienten und auf die „Leistungsverteilung“. Die Daten umfassen einen Zeitraum von 4 Wochen im Mai/Juni 2011. Der Windpark hat eine elektrische Spitzenleistung von 36 MW (Peak).

Der Elektrolyseur folgt den Fluktuationen des eingespeisten Stroms mit einem zeitlichen Verzug der im Sekundenbereich liegt. Daher wurde für die Simulationen angenommen, dass der Strom ohne Verzug in Wasserstoff umgewandelt wird. Weil die Frage nach der optimalen

Größe des Elektrolyseurs noch nicht abschließend geklärt werden kann, wurden zwei Grenzfälle betrachtet, zum einen wird ein Elektrolyseur gewählt, dessen Anschlussleistung genau der Peak-Leistung des Windparks entspricht, also 36 MW (el.). Im zweiten Fall wurde die Anschlussleistung so gewählt, dass sie ein Drittel der Leistung des Windparks beträgt (siehe Angaben der Siemens AG), also 12 MW (el.). In diesem Fall läuft der Elektrolyseur bei 300 % Last, wenn der Windpark volle Leistung angibt. Für den Speicher wurden jeweils drei Unterfälle betrachtet, ein maximal großer Speicher, so dass die Methanisierungsanlage zu allen Zeiten konstant unter Volllast läuft. Dann wurden noch zwei Fälle der Speichergröße mit 75 bzw. 50 % der max. Speichergröße betrachtet. In diesen Fällen muss die Methanisierungsanlage für eine größere Last ausgelegt werden und modulierend gefahren werden. Für die Simulation wurde ein einfacher Ansatz zur Regelung der Methanisierungsanlage gewählt, und zwar wird die Last der Methanisierungsanlage direkt über den Druck im Speicher gesteuert, wie in Abb. II.1. 130 gezeigt ist.

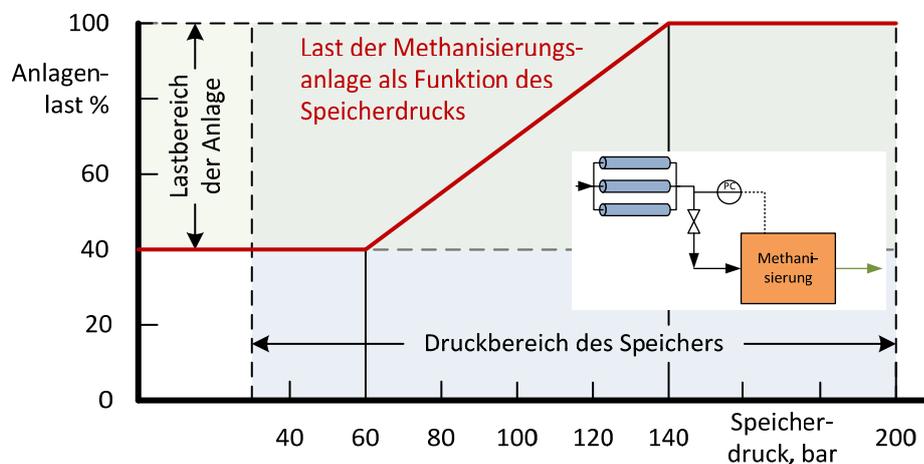


Abb. II.1. 130: Regelung der Last der Methanisierungsanlage über den Druck im Wasserstoffspeicher

36 MW-Elektrolyseur

Im Folgenden werden die drei Unterfälle für den 36 MW-Elektrolyseur dargestellt. Im betrachteten Zeitraum (4 Wochen) liefert der Windpark 4278 MWh (el.) elektrische Energie. Dies entspricht einer durchschnittlichen Leistung von 6,37 MW (el.). Der Elektrolyseur besitzt einen Wirkungsgrad von 4,76 m³/kWh (el.) und erzeugt daraus 898.700 m³ (NTP) H₂. Nach der Reinigung, die 7 % H₂-Verlust mit sich bringt, können also 835.800 m³ H₂ in CH₄ umgewandelt werden. Daraus ergibt sich ein mittlerer Wasserstoffstrom zur Methanisierungsanlage von 1.244 m³/h (NTP) oder 112 kg H₂/h (=1,864 kg H₂/min).

Fall 1a

Die Methanisierung läuft bei konstanter Last, was zur Folge hat, dass der Speicher maximal groß werden muss. Die Methanisierung muss 1.244 m³/h (NTP) H₂ umwandeln. Die Simulation ergibt, dass der Speicher, der zwischen 30 und 200 bar betrieben wird, ein Volumen von 1.700 m³ besitzen muss, damit er weder leer läuft noch der Druck über 200 bar steigt. In diesem Speicher lassen sich ca. 21,6 t H₂ speichern, was ausreicht, um die Methanisierungsanlage ca. 8 Tage bei 100 % Last zu betreiben. Die zugehörigen Simulationsergebnisse sind in Abb. II.1. 131 gezeigt.

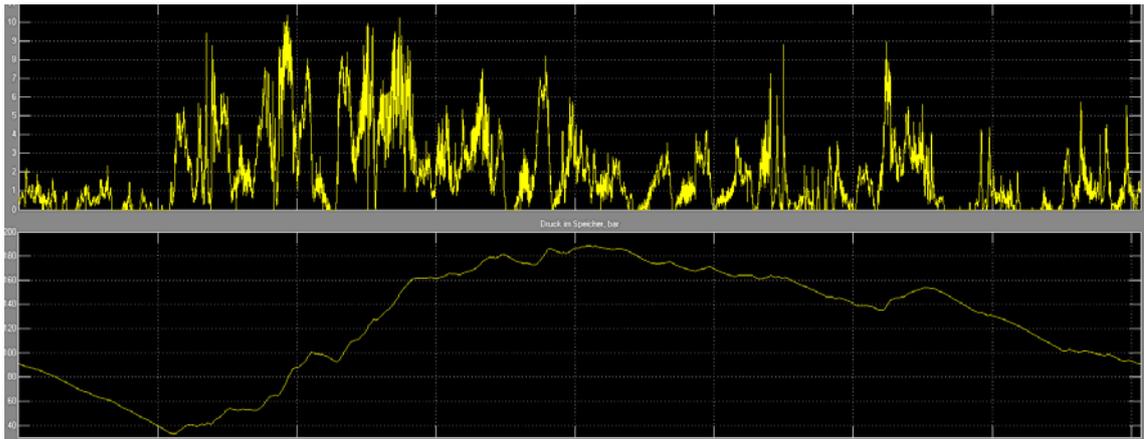


Abb. II.1. 131: Simulationsergebnisse für Fall 1a; oben: H₂-Strom vom Elektrolyseur in kg/min; unten: Druck im H₂-Speicher in bar; Methanisierung läuft konstant bei 100 % Last

Fall 1b

Wird nun ein Speicher mit drei Viertel der Größe des maximalen Speichers, also 1275 m³ gewählt, muss die Methanisierung auf die 1,5-fache Kapazität ausgelegt werden, um die Lastspitzen zu verarbeiten, die nicht mehr vollständig im Speicher aufgenommen werden können. Mit diesen Anlagendaten kann der bereitgestellte Wasserstoff vom Elektrolyseur vollständig in Methan umgewandelt werden. Dies ist in Abb. II.1. 132 zu sehen. Oben ist der Druck im Speicher zu sehen, der in diesem Fall stärker schwankt als beim großen Speicher in Fall 1a. Unten ist nun erkennbar, dass die Last der Methanisierungsanlage dem Speicherdruck folgt. Der Massenstrom an H₂ vom Elektrolyseur entspricht dem aus Abb. II.1. 131 und ist daher nicht erneut angezeigt.

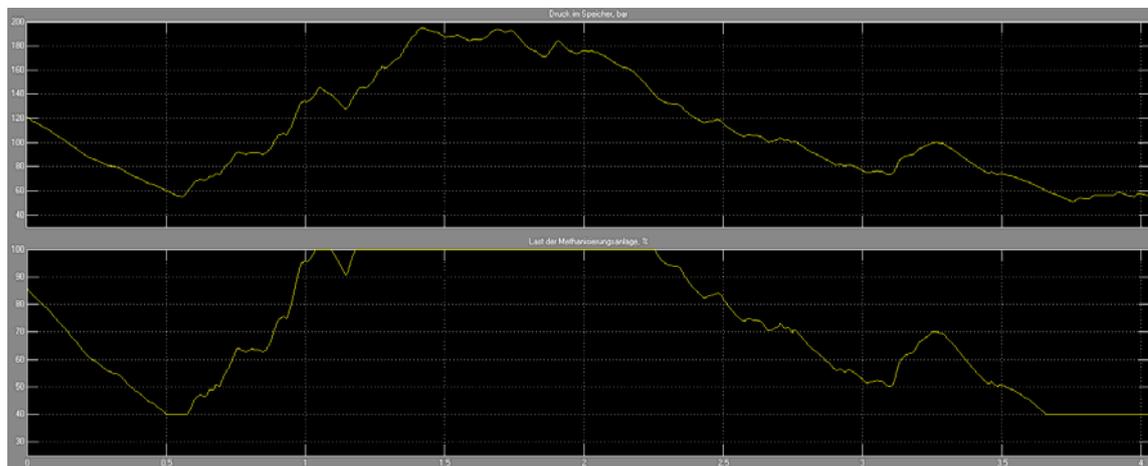


Abb. II.1. 132: Simulationsergebnisse für Fall 1b; oben: Druck im H₂-Speicher in bar; unten: Last der Methanisierungsanlage

Fall 1c

Die Speichergröße lässt sich auch auf die Hälfte der maximalen Speichergröße, also 850 m³ reduzieren. In diesem Fall ist eine Methanisierung mit 1,9-facher Kapazität erforderlich, die also maximal 213 kg/h Wasserstoff umsetzt. In Abb. II.1. 133 sind die zugehörigen Betriebsdaten, also Druck im Speicher und Auslastung der Methanisierung, zu sehen. Die Druck-

schwankungen im Speicher sind nun noch stärker als im Fall 1b mit dem mittelgroßen Speicher und auch die Methanisierung erfährt häufigere Lastwechsel.

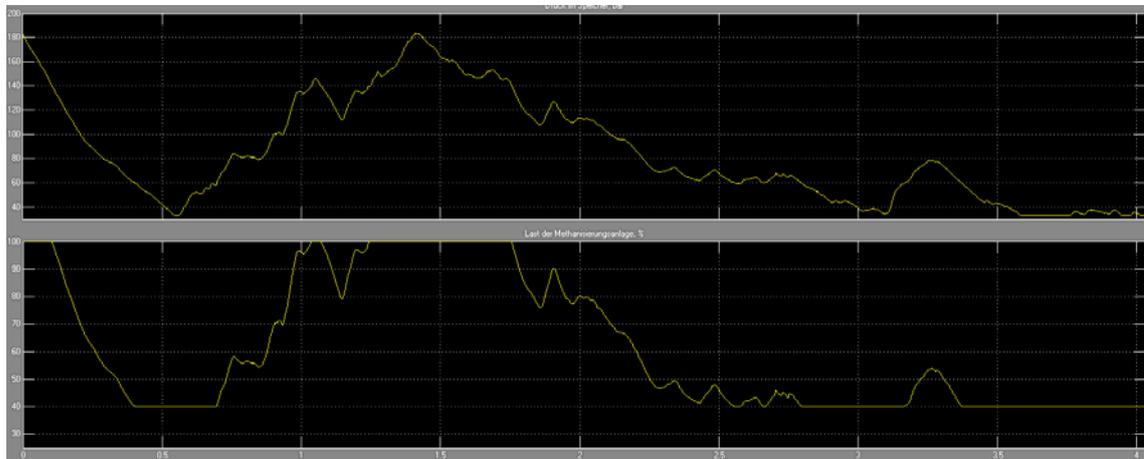


Abb. II.1. 133: Simulationsergebnisse für Fall 1c; oben: Druck im H₂-Speicher in bar; unten: Last der Methanisierungsanlage

Sehr viel kleiner kann der Speicher nicht mehr gewählt werden, weil dann die Methanisierungsanlage so groß wird, dass zu Zeiten, in denen wenig Windstrom zur Verfügung steht, der Speicher sehr schnell leer läuft und dann die Methanisierungsanlage komplett abgefahren werden muss.

Abschätzung der Investitionen

Um eine Entscheidung für die optimale Größe des Speichers und der Methanisierung treffen zu können, wurde eine grobe Abschätzung der Investitionen für die drei Fälle durchgeführt. Die Größe des Elektrolyseurs ist in allen Fällen gleich, nämlich 36 MW. Bei optimistisch geschätzten Kosten für Elektrolyseanlagen von 800 €/kW (el.) ergeben sich Kosten für den Elektrolyseur von 28,8 Mio. €. Die Kosten für den Speicher wurden aus bekannten Zahlen für einen Speicher von 1.800 m³ (s.o.) mit Hilfe des exponentiellen Ansatzes $P_1 = P_2 (C_2/C_1)^{0,8}$ abgeleitet. P_1 , P_2 sind die Preise der Apparate 1 und 2; C_1 , C_2 sind die zugehörigen Anlagenkapazitäten. Daraus wurden die Anlagenpreise für die kleineren Speicher abgeschätzt. Sie sind in Abb. II.1. 134 für die drei Fälle gezeigt.

Die Kosten für die Methanisierung wurden ebenfalls mit Hilfe des exponentiellen Ansatzes überschlägig abgeschätzt aus der Kostenschätzung von Outotec (s.o.). Hier ergeben sich für die 100 % (= 112 kg/h H₂) ca. 0,7 Mio. €, für die Anlage mit 150 % Kapazität 1,0 Mio. € und für die Anlage in Fall 1c mit 190 % 1,2 Mio. €. Die drei Kompressoren, die in allen Fällen gebraucht werden, schlagen mit 1,0 Mio. € zu Buche.

Abb. II.1. 134 verdeutlicht, dass es ein Optimum der Gesamtanlagekosten gibt, weil mit abnehmender Speichergröße die Methanisierungsanlage größer wird. Viel kleiner kann der Speicher, wie oben angegeben, allerdings nicht mehr gewählt werden.

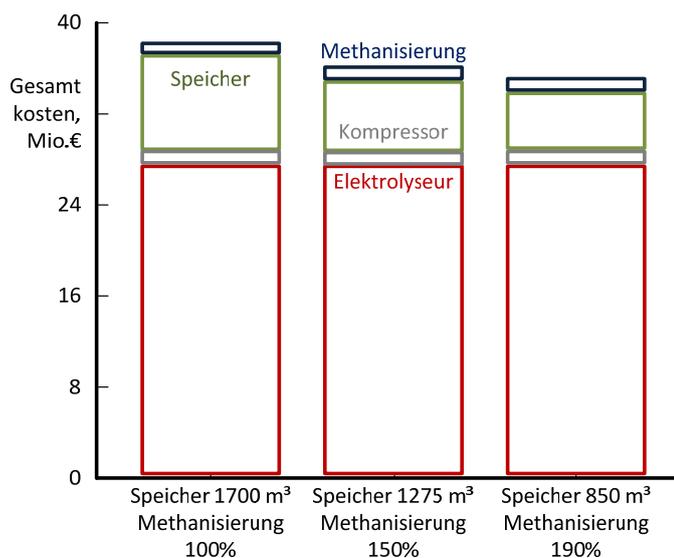


Abb. II.1. 134: Abschätzung der Gesamtinvestition des Speichersystems bestehend aus Elektrolyseur, Kompressor, H₂-Speicher und Methanisierungsanlage für die Fälle 1a – 1c

- **12 MW-Elektrolyseur (Fall 2)**

Der 12 MW-Elektrolyseur erzeugt nur 618.700 m³ (NTP) H₂, weil er bei Leistungen des Windparks über 12 MW (el.) nach 15 Minuten auf Nennlast heruntergeregelt werden muss. Infolgedessen setzt dieser Elektrolyseur nur etwa 74 % der elektrischen Energie um, die vom Windpark angeboten wird. Somit ist der mittlere Wasserstoffstrom im betrachteten Zeitraum nur 82,8 kg/h. Das sind 74 % des mittleren Wasserstoffstroms im Fall des 36 MW-Elektrolyseurs. Daraus folgt, dass die Methanisierungsanlage im Vollastfall 82,8 kg/h H₂ umsetzen muss. Für den Fall einer konstant laufenden Methanisierungsanlage (Fall 2a) ergibt sich wiederum die maximale Speichergröße. Die Simulation ergibt in diesem Fall ein Speichervolumen von 1.250 m³. Wird nun ein Speicher mit 75 % der maximalen Größe gewählt (Fall 2b), also 938 m³ Speicher, muss die Methanisierung 150 % Kapazität besitzen, damit der Speicherdruck zu allen Zeiten zwischen 30 und 200 bar bleibt. Für den Fall, dass die ein 50 %-Speicher mit 625 m³ gewählt wird, muss die Methanisierungsanlage 170 % Kapazität besitzen. Die Investitionen für die drei Fälle mit 12 MW-Elektrolyseur sind in Tab. II.1. 38 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Beträge für die Systeme mit dem 36 MW-Elektrolyseur- gezeigt.

- **Vergleich der Fälle**

Der 12 MW Elektrolyseur läuft im Schnitt über den Zeitraum der 4 Wochen mit 39,3 % Last, der 36 MW-Elektrolyseur mit nur 17,7 %. Dieser Wert ist deutlich höher als 1/3 von 39,3 % weil der Elektrolyseur den gesamten Strom, der angeboten wird, in Wasserstoff umwandelt. Im Falle des 12 MW Elektrolyseurs wird dieser in Zeiten der Überlast immer wieder für 15 Minuten auf Nennlast runtergefahren.

Damit ergibt sich für den 36 MW theoretisch eine 100 % Umwandlung der elektrischen Energie vom Windpark in Wasserstoff, für den 12 MW Elektrolyseur sind es nur 73,9 %, was sich direkt proportional auf die erzeugte Menge an Methan auswirkt.

Tab. II.1. 38: Übersicht über die Investitionsbeträge für die Power-to-Methan-Systeme mit 36 und 12 MW-Elektrolyseurleistung (Ely = Elektrolyseur, Meth = Methanisierung)

	Leistung Ely	Kapazität Meth	Speicher-volumen	Invest Ely	Invest Kompressor	Invest Speicher	Invest Meth	Summe
	MW	kg _{H2} /h	m ³	Mio. €	Mio. €	Mio. €	Mio. €	Mio. €
1a	36	112	1700	28,8	1,0	8,3	0,7	38,8
1b	36	168	1275	28,8	1,0	6,6	1,0	37,4
1c	36	213	850	28,8	1,0	4,8	1,2	35,8
2a	12	82,8	1250	9,6	1,0	6,5	0,6	17,7
2b	12	124	938	9,6	1,0	5,2	0,7	16,5
2c	12	141	625	9,6	1,0	3,7	0,9	15,2

• **Daten im Überblick**

Das Angebot an elektrischer Energie aus dem Windpark beträgt in dem betrachteten Zeitraum von 4 Wochen 4280 MWh (el.). Auf ein Jahr extrapoliert sind dies 55,6 GWh (el.). Daraus werden im 36 MW-Elektrolyseur 11,7 Mio. m³ (NTP) H₂ und nach H₂-Reinigung 10,9 Mio. m³. Aus diesen lassen sich theoretisch 2,7 Mio. m³ Methan mit einem Heizwert von 27,2 GWh herstellen. Damit beträgt der Wirkungsgrad der Umwandlungskette von der elektrischen zur chemischen Energie im Methan (ausgedrückt durch den Heizwert) 48,9 %. Unter Berücksichtigung des Energiebedarfs des Wasserstoff-Kompressors sinkt der Wirkungsgrad des Gesamtsystems. Unter der Annahme, dass der Kompressor ein Viertel der Zeit mit durchschnittlich halber Leistung läuft, verbraucht er im Jahr 2190 h x 5 MW = 10,9 GWh (el.), damit sinkt der Gesamtwirkungsgrad auf ca. 41 %. Zukünftig kann jedoch mit höheren Wirkungsgraden gerechnet werden, wenn zum einen der H₂-Verlust durch die Reinigung merklich verringert wird und wenn des Weiteren die bei der Methanisierung anfallende Abwärme (teilweise) genutzt wird.

Tab. II.1. 39: Zusammenfassung der verfahrenstechnischen Daten der betrachteten Fälle für den erzeugergeführten Betrieb eines Power-to-Methan-Systems (Ely = Elektrolyseur, Meth = Methanisierung, Komp. = Kompressor)

	Leistung Ely	Komp.	Speicher-volumen	Kapazität Meth	H ₂ -Volumen nach Reinigung	produziertes CH ₄	Heizwert CH ₄	Wirkungsgrad ohne/mit Komp.
	MW	MW	m ³	kg H ₂ /h	10 ⁶ m ³	10 ⁶ m ³	GWh	%
1a	36	10	1700	112	10,9	2,7	27,0	48,9/41,0
1b	36	10	1275	168				
1c	36	10	850	213				
2a	12	10	1250	82,8	8,1	2,0	20,0	36,2/..
2b	12	10	938	124				
2c	12	10	625	141				

Analyse der marktgeführten Stromprofile – Überlegungen zur Systemarchitektur

Es standen Daten von der EnBW aus den Jahren 2001 bis 2011 zur Verfügung. Daher wurde die Annahme getroffen, dass die Strombezugsszenarien der drei Monate Januar, Mai und Oktober im Jahr 2010 typisch seien für den marktgeführten Einsatz eines PtG-Systems. Die

Autoren haben die Daten für diese drei Monate ausgewertet. Grob zusammengefasst lässt sich sagen, dass sehr häufig um Mitternacht für 4-6 Stunden Strom zu günstigen Konditionen eingekauft werden kann. Dann, mit Beginn des Tages, steht kein günstiger Strom mehr zur Verfügung. In Abb. II.1. 135 sind die Profile für drei ausgewählten Monate dargestellt.

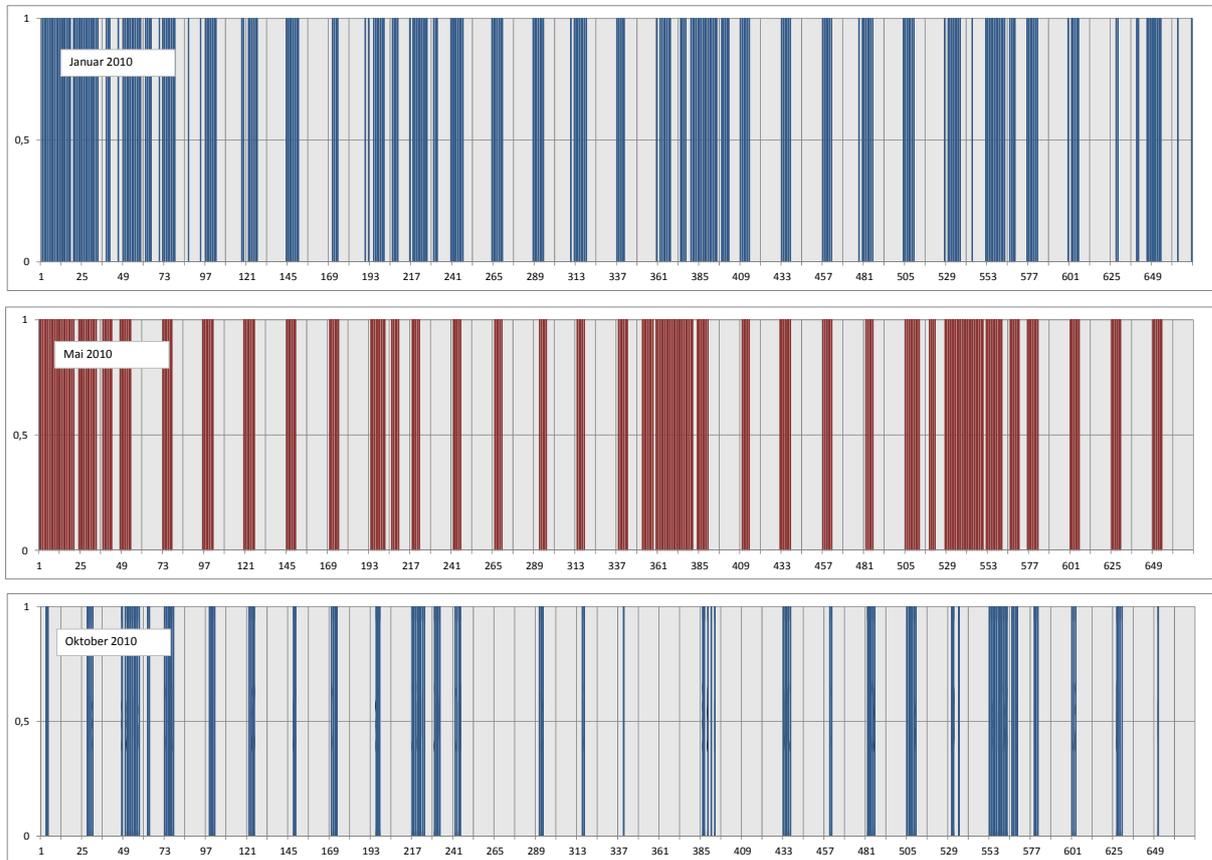


Abb. II.1. 135: Strombezugsszenarien für drei Monate im Jahr 2010 bei 3000 Stunden im Jahr.

Folgende Gemeinsamkeiten lassen sich ableiten:

- Januar 2010
 - 14 mal 4 - 6 Stunden am Stück pro Tag, Beginn um Mitternacht
 - zusätzlich 6 mal 10 - 15 Stunden, Beginn um Mitternacht
 - nur drei Tage mit weniger als 6 Stunden Strom zu Grenzkosten
- Mai 2010
 - 16 mal 4 - 6 Stunden am Stück pro Tag, Beginn um Mitternacht
 - zusätzlich 5 mal 10 - 15 Stunden, Beginn um Mitternacht
 - nur drei Tage mit weniger als 6 Stunden Strom zu Grenzkosten
- Oktober
 - 5 mal 4 - 6 Stunden am Stück pro Tag, Beginn um Mitternacht
 - zusätzlich 3 mal mehr als 6 Stunden, Beginn um Mitternacht
 - viele Tage mit weniger als 6 Stunden, z.T. ganz ohne Strombezug

Abgesehen vom Monat Oktober kann an mindestens 20 Tagen pro Monat ab Mitternacht für mindestens sechs Stunden günstiger Strom eingekauft werden.

Überlegungen zur Systemarchitektur

Es werden im weiteren zwei Fälle betrachtet, bei denen die Methanisierung immer mit mind. 40 % Last durchläuft, und einer, bei dem die Methanisierung in den Phasen, in denen kein günstiger Strom bezogen werden kann, komplett runtergefahren wird. Damit die Methanisierungsanlage zu allen Zeiten läuft, lassen sich zwei geeignete Konzepte denken:

- (1) Die Methanisierung wird 4 - 6 h am Tag mit günstigem Strom bei 100 % Volllast betrieben und läuft in den Zwischenzeiten mit teurem Strom auf 40 % Mindestlast.
- (2) Alternativ ist es denkbar, einen Speicher einzusetzen, um die Phasen des „teuren“ Stroms zu überbrücken. Dazu wird in den Phasen des günstigen Stroms mehr H₂ produziert, als die Methanisierung verarbeiten kann, und der Überschuss wird in einem Speicher eingelagert. Für dieses Szenario ergeben sich zwei Grenzfälle:
 - a. Die Methanisierungsanlage wird so ausgelegt, dass sie immer bei 100 % Kapazität fahren kann.
 - b. Oder sie wird so ausgelegt, dass sie in den Phasen, in denen kein Wasserstoff produziert wird, bei 40 % Last fährt. In diesem Fall ist der Wasserstoff-Speicher kleiner.

Im ersten Fall (2a) kann die Anlage, falls im Laufe des Tages erneut günstiger Strom zur Verfügung steht, keinen weiteren Wasserstoff verarbeiten, weil sie bereits zu 100 % ausgelastet ist. Dies ist ein erheblicher Nachteil, weil es immer wieder Tage gibt, an denen mehr als sechs Stunden günstiger Strom eingekauft werden kann. Im zweiten Fall (2b) hat die Methanisierung noch Kapazität frei und kann daher bei zusätzlich Stromangebot zusätzliches Methan erzeugen. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur der Fall 2b betrachtet.

Für den Fall, dass die Methanisierung immer wieder abgefahren wird, wird die Methanisierung auf 100 % Volllast ausgelegt und zu Zeiten, in denen günstiger Strom eingekauft wird, auch bei Volllast betrieben. Der Speicher dient dazu, die Ab- und Anfahrzeiten zu überbrücken, in denen kein Strom eingekauft wird. In Bezug auf die Größe der Systemkomponenten ist dieser Fall dem Fall 2b recht ähnlich. Dieser dritte Fall ist derzeit technisch noch nicht realisierbar. Dennoch könnte er umgesetzt werden, wenn die Entwicklung der Katalysatoren und Anlagenkonzepte so weit gediehen ist, dass das chemische Anlagen ständig an- und abgefahren werden können – ohne Verschleiß der Anlage und Einbußen an Standzeit der Katalysatoren. Es bleiben also drei Szenarien übrig, deren Systemarchitektur gleich der in Abb. II.1. 127 ist. Alle drei unterscheiden sich, was den Aufbau angeht, nicht von der Architektur des erzeugergeführten Szenarios und bestehen aus Elektrolyseur, Kompressor, Wasserstoffpufferspeicher und Methanisierung.

Vergleich der Fälle

Für die Fälle 1, 2b und 3 sind in der Abb. II.1. 136 der zeitliche Verlauf des Wasserstoff-Massenstroms aus dem Elektrolyseur (blau), der Masse an Wasserstoff im Speicher (rot) und der Auslastung der Methanisierungsanlage (grün) für einen Tag dargestellt, an dem in den ersten sechs Stunden Strom eingekauft wird.

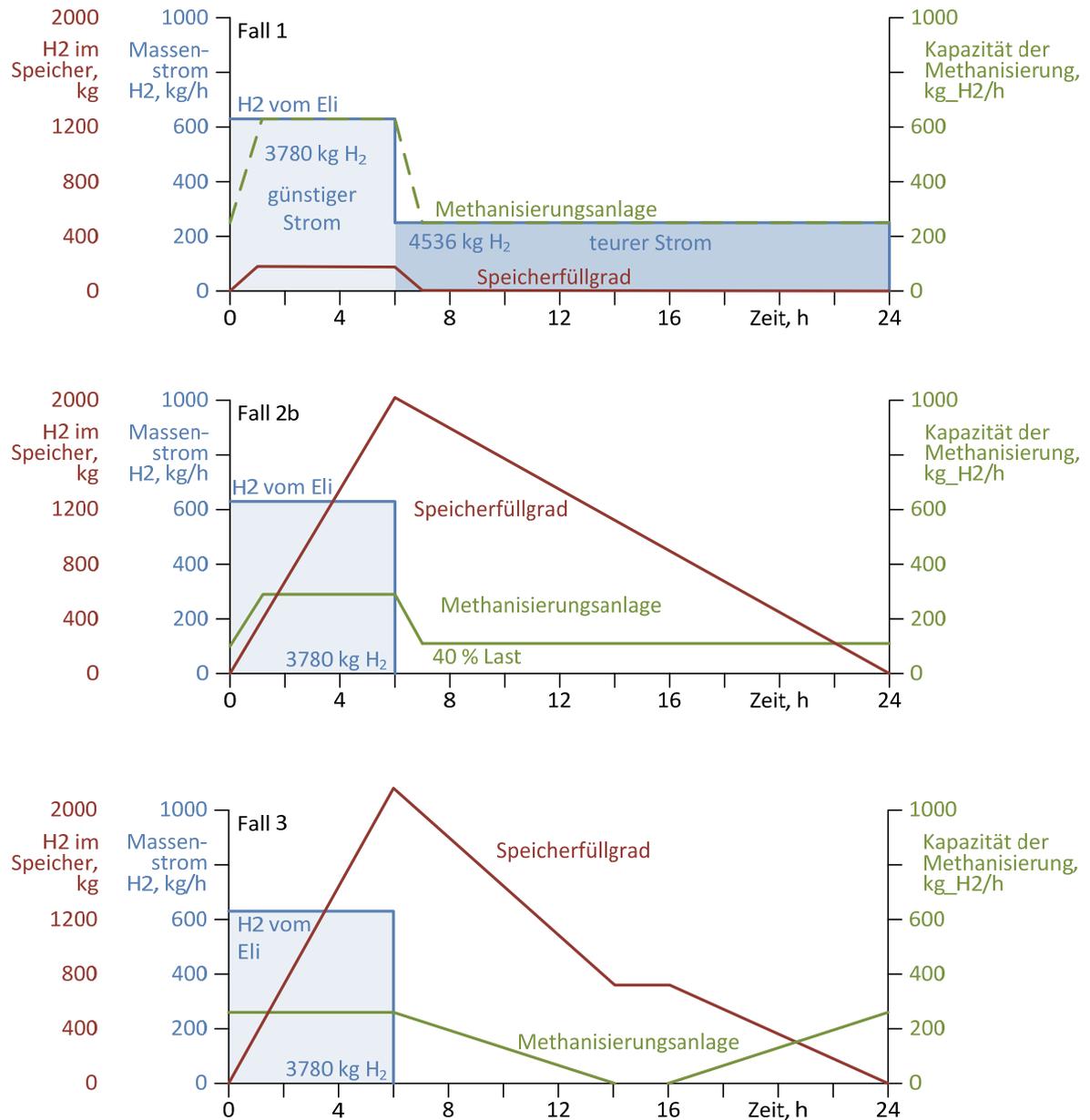


Abb. II.1. 136: Massenströme und Speichergöße für die betrachteten Fälle im marktgeführten Betrieb

Abschätzung der Investitionen

Die Investitionen für den Kompressor, den Speicher und der Methanisierung fallen in allen drei Fällen gegenüber der Elektrolyse (36 MW, bei 800 €/kW -> 28,8 Mio. €) nicht sehr ins Gewicht, daher liegen für alle Fälle die Investitionen in der Größenordnung von 33 Mio. €. Eine genaue Aufstellung gibt die Tab. II.1. 40.

Tab. II.1. 40: Übersicht über die Investitionsbeträge für die Power-to-Methan-Systeme für die drei marktgeführten Szenarien (Ely = Elektrolyseur, Meth = Methanisierung, Komp. = Kompressor)

	Leistung Ely	Kapazität Meth	Speicher-volumen	Invest Ely	Invest Komp.	Invest Speicher	Invest Meth.	Summe
	MW	kg H ₂ /h	m ³	Mio. €	Mio. €	Mio. €	Mio. €	Mio. €
1	36	632	15	28,8	1,0	0,2	3,0	33,0
2b	36	286	162	28,8	1,0	1,3	1,6	32,7
3	36	270	170	28,8	1,0	1,3	1,5	32,6

Daten im Überblick

Pro Jahr wird in diesem Szenario an 3000 h eine elektrische Leistung von 36 MW_{el.} eingekauft. Das ist eine elektrische Energie von 108 GWh_{el.} Daraus werden im Elektrolyseur 22,7 Mio. m³ NTP H₂ oder nach H₂-Reinigung 21,1 Mio. m³. Aus diesen lassen sich theoretisch 5,28 Mio. m³ CH₄ mit einem Heizwert von 52,6 GWh produzieren. Damit beträgt der Wirkungsgrad der Umwandlungskette von der elektrischen Energie zur chemischen Energie im Methan (ausgedrückt durch den Heizwert) 48,7 %. Unter Berücksichtigung des Energiebedarfs des Wasserstoff-Kompressors und unter der Annahme, dass er 3000 Stunde im Jahr mit durchschnittlich halber Leistung läuft, sinkt der Gesamtwirkungsgrad auf 52,6 / (108 + 15) = 42,8 %. Im Fall 1 werden zusätzlich 5.760 h (teurer) Strom eingekauft, damit die Methanisierung mit 40 % weiterbetrieben werden kann. Daher werden in diesem Fall zusätzlich 82,9 GWh (el.) umgesetzt. In Summe sind das also 262,9 GWh (el.) an elektrischer Energie. Nach H₂-Reinigung sind das 51,3 Mio. m³ H₂ -> 12,8 Mio. m³ CH₄ (128 GWh).

Tab. II.1. 41: Zusammenfassung der verfahrenstechnischen Daten (pro Jahr) der drei Fälle für den marktgeführten Betrieb eines Power-to-Methan-Systems.

	Leistung Ely	Komp.	Speicher-volumen	Kapazität Meth	H ₂ -Volumen nach Reinigung	produziertes CH ₄	Heizwert CH ₄	Wirkungsgrad ohne/mit Komp.
	MW	MW	m ³	kg H ₂ /h	10 ⁶ m ³	10 ⁶ m ³	GWh	%
1	36	10	15	632	51,3	12,8	128	48,7/42,8
2b	36	10	162	286	21,1	5,3	52,6	
3	36	10	170	270	21,1	5,3	52,6	

Integrationsaspekte (DVGW-EBI)

Ziel dieses Teiles war die Identifikation geeigneter Kohlenstoffquellen für die hier untersuchte Prozesskette. Des Weiteren sollten Nutzungsmöglichkeiten für das O₂ sowie die Abwärmenutzung der bei der Methanisierung anfallenden Abwärme aufgezeigt werden.

Vorauswahl CO₂-Quellen

Eine geeignete Kohlenstoffquelle für die Methanisierung des erzeugten H₂ sollte das CO/CO₂ in möglichst reiner Form bereitstellen. Außerdem sollte diese Kohlenstoffquelle ausreichende Potentiale aufweisen, und es sollten mögliche Synergien mit der Power-to-Gas-Prozesskette genutzt werden können. Letzteres umfasst beispielsweise eine Nutzung des bei der Elektrolyse anfallenden O₂ oder eine Wärmesenke für die bei der Methanisierung anfallende thermische Energie. Im Rahmen des Projektes wurden die Kohlenstoffquellen in drei Größenkate-

gorien eingeteilt, die in Tab. II.1. 42 zusammen mit typischen Gasströmen und den erzielbaren Methanströmen aufgeführt sind. Dabei wurden Kraftwerke nicht als CO₂-Quellen in Betracht gezogen, da diese Strom erzeugen, während die PtG-Prozesskette bei Vorhandensein von Überschusselektrizität aus regenerativen Quellen betrieben werden soll.

Tab. II.1. 42: Kohlenstoffquellen und rechnerische Methanausbeuten für die PtG-Prozesskette

Anlagengröße	klein (Biogasanlage)	mittel (Vergasung)	groß z. B. Industrie
Eduktgase			
CO ₂ (m ³ /h)	500	2.100	10.000
CO (m ³ /h)	-	1.400	-
H ₂ (m ³ /h)	-	4.500	-
CH ₄ (m ³ /h)	500	1.000	-
Zusatz H ₂ (m ³ /h) (aus der Elektrolyse)	2.000	8.100	40.000
Produkt			
CH₄ (m³/h)	1.000	3.500*	10.000
CH₄ (MW_{chem})	11	38,5	110

* ohne CH₄ im Synthesegas, da CH₄-Gehalt stark vom Vergasungsverfahren abhängig

Kopplung CO₂-Quellen mit Methanisierung

Nachfolgend soll die Kopplung der Kohlenstoffquellen mit der Power-to-Gas-Anlage an verschiedenen Beispielen näher untersucht werden.

Industrie und andere Großanlagen

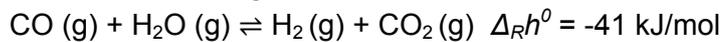
Große CO₂-Quellen umfassen beispielsweise Ammoniakanlagen, Erdgasfelder und Chemieanlagen sowie Chemieparks (z. B. BASF SE, Ludwigshafen). Besonders Chemieparks bzw. Verbundstandorte wie die BASF SE, Ludwigshafen und der Industriepark Frankfurt-Höchst können teilweise große Mengen an reinem CO₂ vorweisen. Weitere mögliche CO₂-Quellen sind die Ehtylenoxid-Produktion, die Erdgasreinigung und die Methanolherstellung. In der Regel würde nur ein Teilstrom des CO₂ benötigt, da die Volumenströme sehr groß sind. Für die Methanisierung ist das Prozessgas aus der Ammoniak-Synthese als CO₂-Quelle sehr gut geeignet, weil dabei sehr große Mengen von sauberem CO₂ anfallen. Dabei muss dieses CO₂ nicht weiter gereinigt werden und kann direkt in den Prozess geführt werden. Bei Verwendung von CO₂ aus der Ammoniak-Synthese für die Methanisierung würde jedoch über Zwischenschritte aus Erdgas SNG erzeugt, was wirkungsgradtechnisch wenig sinnvoll ist. Eine Einbindung des elektrolytisch erzeugten H₂ in die Synthese bei Überschussstrom könnte stattdessen den Erdgasbedarf reduzieren. Des Weiteren sind Prozesse vorhanden, bei denen das CO₂ verdünnt anfällt und zunächst, beispielsweise über eine chemische Wäsche, abgetrennt werden muss. Beispiele dafür sind Zementwerke und Betriebe zur Glasherstellung. Solche Quellen sollten nur dann in Betracht gezogen werden, wenn keine Alternativen zur Verfügung stehen, da der energetische und finanzielle Aufwand zur CO₂-Abtrennung nicht vernachlässigbar ist.

Vergasung als Kohlenstoffquelle

Eine zukünftige Kohlenstoffquelle könnten Vergasungsanlagen darstellen (hier am Beispiel der Biomassevergasung gezeigt). Dabei wird das mittels Elektrolyse erzeugte H₂ zum gereinigten Synthesegas aus der Vergasung zugegeben, um das H₂/C-Verhältnis auf den für die

nachfolgende Synthese notwendigen Wert (3 - 4, je nach Anteil an CO bzw. CO₂) anzuheben (Abb. II.1. 137). Üblicherweise würde dafür bei H₂/CO < 3 die CO-Konvertierung nach Gl. II.1. 32 eingesetzt, wobei jedoch „C“ aus der Biomasse in Form von CO₂ verloren geht.

CO-Konvertierung:



Gl. II.1. 32

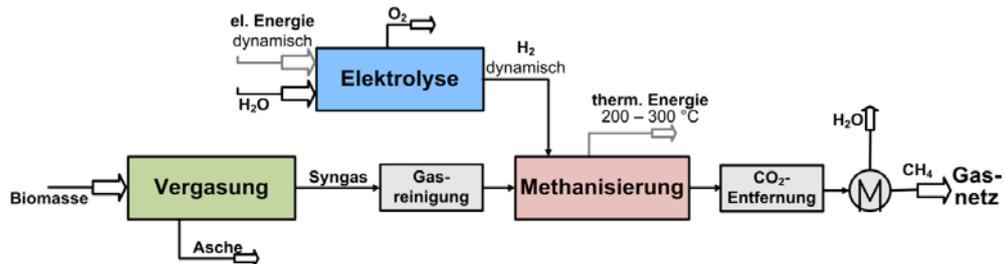


Abb. II.1. 137: Kombination einer Vergasungs- mit einer Power-to-Gas-Anlage

Das Eingangsgas in die Methanisierung enthält CO und CO₂ (Tab. II.1. 42). Bei der Methanisierung von Synthesegas aus der Vergasung wird klassischerweise aufgrund des H₂-Mangels lediglich die Umwandlung des CO im Synthesegas angestrebt. Würde H₂ aus der Elektrolyse eingekoppelt, könnte auch das CO₂ aus dem Synthesegas methanisiert werden und die Methanausbeute pro eingesetzter Biomasse fast verdoppelt werden (Abb. II.1. 138).

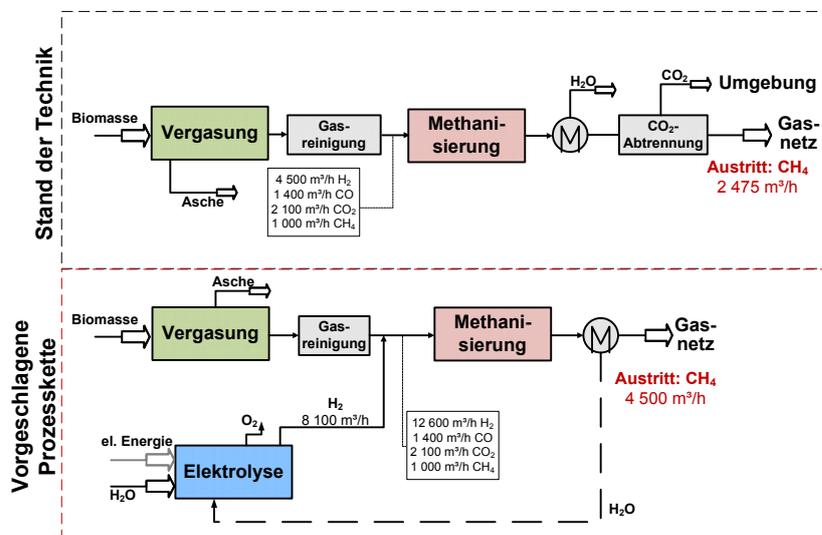


Abb. II.1. 138: Vergleich der Methanausbeute bei der Biomassevergasung und bei der Biomassevergasung + Power-to-Gas

Der größte Vorteil dieser Prozesskette ist, dass die Dynamik der elektrolytischen Wasserstoffherzeugung aus Erneuerbaren sehr gut über die Prozesskette gepuffert wird. Sollte kein H₂ aus der Elektrolyse zur Verfügung stehen, kann mit dem H₂ und CO aus der Vergasung noch immer CH₄ synthetisiert werden. Somit ist immer eine gewisse Mindestlast für die Methanisierung vorhanden, wodurch sie auf deutlich mehr Betriebsstunden wie bei klassischen Power-to-Gas Anlagenkonzepten kommen würde. Der Sauerstoff aus der Elektrolyse könnte je nach Vergasungsverfahren als Vergasungsmittel eingesetzt werden. Somit würde der Wirkungsgrad der Vergasungsanlage erhöht. Da derzeit noch keine kommerzielle Biomassever-

gasung in ausreichender Größe in Deutschland betrieben wird, kann der monetäre Vorteil für diese Prozessvariante jedoch noch nicht beziffert werden.

Biogas als CO₂-Quelle

Biogasanlagen bieten sich als CO₂-Quelle für die Methanisierung an. In jedem Fall muss das Biogas vor der Methanisierung entschwefelt werden, da in Biogas enthaltenes H₂S ein starkes Katalysatortgift ist. Das entschwefelte Biogas kann dann entweder direkt in die Methanisierung gegeben werden (Abb. II.1. 140), oder aber das CO₂ wird zuvor vom CH₄ abgetrennt und quasi als Reinsubstanz der Methanisierung zugeführt (Abb. II.1. 139).

Eine Verschaltung nach Abb. II.1. 140 besitzt den Vorteil, dass auf die Biogasaufbereitung verzichtet werden kann. Für Zeiten, in denen die Methanisierung nicht betrieben wird, da kein Überschuss an elektrischer Energie zur Verfügung steht, könnte das Biogas in einem BHKW komplett verstromt werden. Fällt elektrische Energie bzw. H₂ an, dann wird ein stöchiometrisch notwendiger Teil des entschwefelten Biogases zur Methanisierung geleitet. In diesem Fall muss das Produktgas nur noch getrocknet werden, da auf die CO₂-Entfernung verzichtet werden kann. Die Investitionen für die Methanisierung wären in diesem Fall geringfügig größer als für eine Methanisierungsanlage für reines CO₂, da der Eduktgasvolumenstrom durch das bereits im Biogas vorhandene Methan um 20 % größer wird, dafür kann aber auf eine CO₂-Entfernung komplett verzichtet werden.

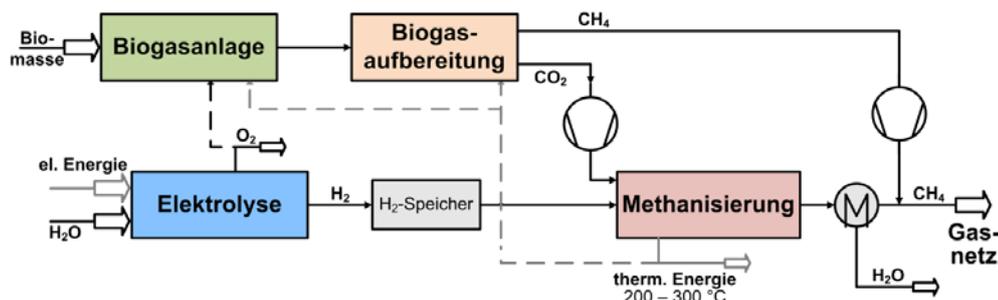


Abb. II.1. 139: Einbindung von Biogas als CO₂-Quelle im Rahmen der Power-to-Gas-Prozesskette mit CO₂-Abtrennung

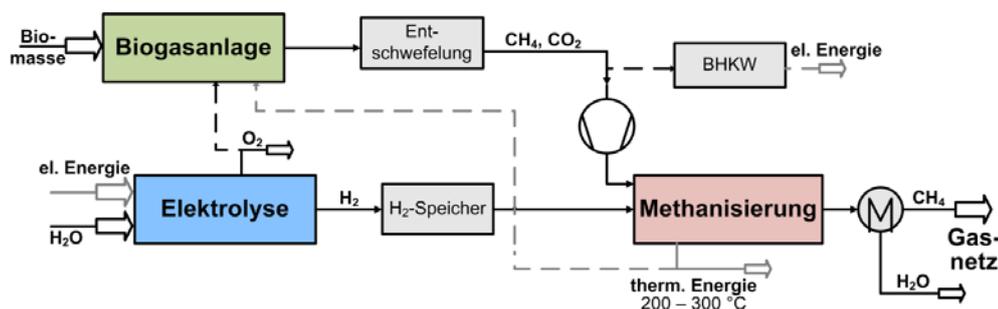


Abb. II.1. 140: Einbindung von Biogas als CO₂-Quelle im Rahmen der Power-to-Gas-Prozesskette ohne CO₂-Abtrennung

Ein Nachteil bei der Nutzung von Biogasanlagen ist die schwankende Biogaszusammensetzung. Abb. II.1. 141 zeigt die Biogaszusammensetzung einer großtechnischen Biogasanlage (eigene Messungen). Dabei kann sich der CO₂-Gehalt innerhalb von Tagen um 8 % ändern. Diese Schwankungen müssen von der Prozesskette kompensiert werden können. Allerdings

sind die gezeigten Schwankungen ein Extrembeispiel. Zudem kann die Biogaszusammensetzung durch einen kleinen Biogasspeicher nach dem Fermenter vergleichmäßigt werden.

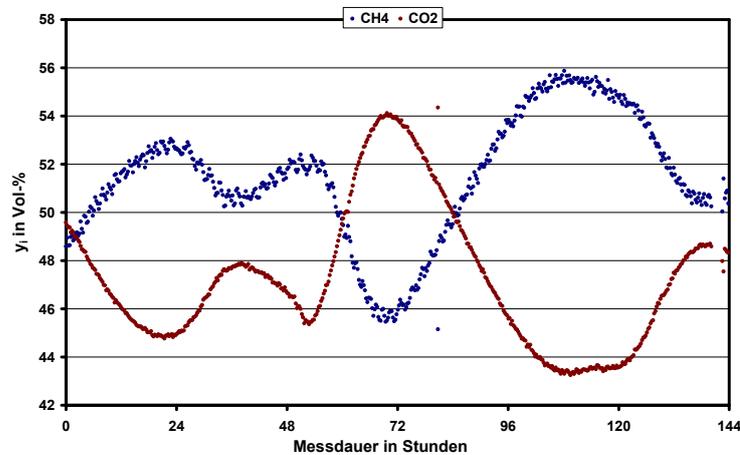


Abb. II.1. 141: Beispiel für Schwankungen in der Biogaszusammensetzung (reale Anlage)

Fazit:

Bereits heute gibt es über 7500 Biogasanlagen in Deutschland mit angeschlossenem BHKW und über 100 Biogasanlagen mit Gasaufbereitung und Einspeisung. Somit gäbe es bereits einige vorhandene CO₂-Quellen. Da darüber hinaus die notwendige Reinigung des Biogases / des CO₂ vor der Methanisierung verhältnismäßig einfach ist und die genannten Synergien zwischen Biogasanlage und Methanisierung möglich sind, erscheinen Biogasanlagen als attraktive CO₂-Quelle für die Realisierung von Power-to-Gas-Prozessketten.

O₂-Nutzung am Beispiel der Biogasanlage

Bei Biogasanlagen könnte ein Teil des Sauerstoffs aus der Elektrolyse für die Grobentschwefelung im Fermenter verwendet werden. Typischerweise werden Eisensalze oder geringe Mengen an Luft in den Fermenter gegeben, um den H₂S-Gehalt im Rohbiogas signifikant zu senken und den Schwefel als feste Verbindung in den Fermentationsrückständen statt im Produktgas auszutragen. Der Eintrag von Luft ist wesentlich günstiger, führt aber zu einer Verdünnung des Biogases mit N₂. N₂ kann in den nachfolgenden Aufbereitungsschritten nicht mehr entfernt werden und kann dazu führen, dass der notwendige Brennwert zur Einspeisung des aufbereiteten Gases nicht eingehalten werden kann. Die Zugabe des Sauerstoffs aus der Elektrolyse führt zu einer kostengünstigen Grobentschwefelung direkt im Fermenter, ohne dass das Produktgas hierdurch verdünnt wird. Der zugegebene Sauerstoff wird, falls richtig dosiert, im Fermenter vollständig umgesetzt.

Das Investment für die Entschwefelung mit Eisensalzen oder Sauerstoff ist gering, sodass die mögliche Ersparnis bei Einsatz des O₂ aus der Elektrolyse anhand der Kosten für die Eisensalze abgeschätzt werden kann. Dabei wurden folgende Annahmen getroffen:

- Substrat Biogasanlage: Nachwachsende Rohstoffe
- Größe: 1000 m³/h (NTP) Rohbiogas (50 % CH₄, Rest CO₂)
- Kosten Eisensalze: 0,4 ct/m³ (NTP) Rohbiogas (Abschätzung)
- Betriebsstunden Biogasanlage: 8000 h/a

Durch die Grobentschwefelung mit dem aus der Elektrolyse stammenden Sauerstoff können ca. 32.000 €/a an Kosten für die Bereitstellung von Eisensalzen vermieden werden, ohne ei-

nen unerwünschten Eintrag von Stickstoff zu verursachen, was den Aufbereitungsaufwand für die Aufbereitung des Biogases weiter senkt.

Abwärmenutzung am Beispiel der Biogasanlage

Für eine Verschaltung entsprechend Abb. II.1. 139 könnte die Abwärme der Methanisierung verwendet werden, um den thermischen Bedarf einer chemischen Wäsche zu decken. Für Zeiten, in denen die Methanisierung nicht läuft, müsste jedoch eine andere Wärmequelle zur Verfügung stehen. Für die bei der Biogasaufbereitung eingesetzte DEA-Wäsche werden für eine Anlage mit 1000 m³/h Rohbiogas ca. 600 kW an thermischer Leistung zur Regeneration des Waschmittels benötigt [89]. Diese Leistung und das benötigte Temperaturniveau kann die Methanisierung bei Volllast liefern, wobei knapp 60 % der bei der Methanisierung erzeugten Abwärme genutzt würden. Durch die Nutzung der Abwärme kann Brennstoff zur Erzeugung der Wärme der chemischen Wäsche eingespart werden, was wiederum Kosten sowie CO₂-Emissionen mindert. Diese Minderung soll mit Hilfe folgender Annahmen abgeschätzt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die für die Regeneration einer chemischen Wäsche notwendige Prozess-Wärme durch Verbrennung von Methan bereitgestellt würde:

Annahmen:

- Größe: 1000 m³/h Rohbiogas (50 % CH₄, Rest CO₂)
- Wärmebedarf DEA-Wäsche: 0,6 kWh/m³ Rohbiogas
- Benötigtes Temperaturniveau: 140 – 160 °C
- Thermische Leistung bei genannter Anlagengröße: 600 kW
- Kosten Wärmebereitstellung: 4 ct/kWh
- Abwärme Methanisierung bei genannter Anlagengröße: > 1000 kW
- Temperaturniveau Abwärme Methanisierung: > 200 °C
- Reaktionsenthalpie Methan-Verbrennung: - 802,4 kJ/mol
- Wirkungsgrad Methan-Verbrennung: 90 %

Durch die Kopplung könnten im besten Fall etwa **190.000 €/a** sowie über 1000 t/a an CO₂ eingespart werden. Die Ergebnisse der Kostenschätzung sind in Tab. II.1. 43 aufgeführt. Eine weitere Möglichkeit zur Abwärmenutzung stellt der Biogasfermenter dar. Die Abwärme der Methanisierung ist dabei wesentlich größer als die benötigte Wärme für den Fermenter.

Tab. II.1. 43: Kosten- und CO₂-Einsparpotentiale bei Nutzung der Methanisierungsabwärme zur Wärmebereitstellung für die Regeneration des Waschmittels bei einer chemischen Wäsche (DEA-Wäsche)

Laufzeit Methanisierung in h/a	1000	2500	5000	8000
Kosteneinsparung in €/a	24.000	60.000	120.000	192.000
CO ₂ -Einsparung in t/a	131,6	329,0	658,0	1052,8

Ökologie und soziale Aspekte

Energiebilanz des Gesamtprozesses

Die Energiebilanzen des gesamten Prozesses sind in den Tab. II.1. 39 und Tab. II.1. 41 angegeben. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Umwandlungswirkungsgrad (= chemische Energie des SNG / elektrischer Energieinput) von elektrischem Strom zum SNG in

der Größenordnung von 41 % liegt, wobei der Gesamtwirkungsgrad durch Abwärmenutzung merklich gesteigert werden kann.

CO₂-Bilanzen (KIT-EBI)

Die hier untersuchte Nutzung von CO₂ zur Erzeugung von Erdgas-Ersatz (SNG) mit Hilfe erneuerbarer elektrischer Energie führt zu einer Minderung von Treibhausgas-Emissionen. Insgesamt wird erneuerbare Elektrizität zur Erzeugung eines speicherbaren und allgemein einsetzbaren chemischen Energieträgers genutzt und ersetzt damit bisher verwendete fossile Energieträger (Abb. II.1. 142). Pro Tonne erzeugtes SNG wird bei dieser Umwandlung etwa 2,75 t CO₂ benötigt.

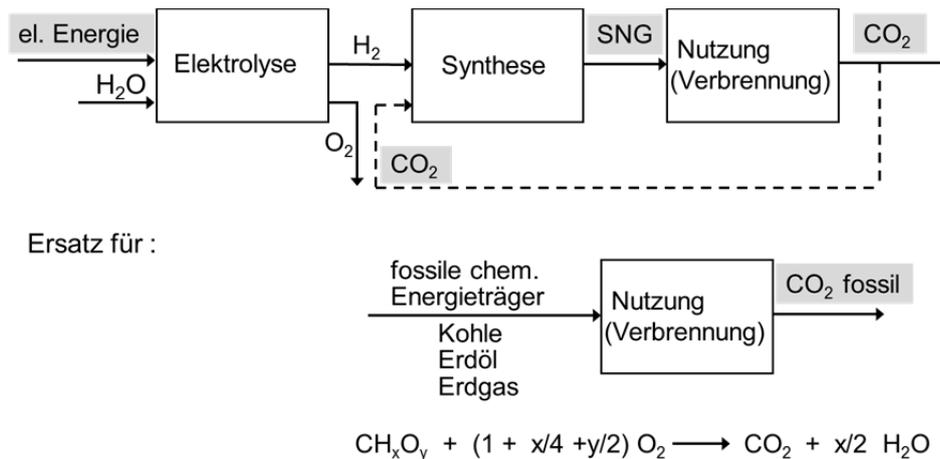


Abb. II.1. 142: CO₂-Nutzung zur Erzeugung von Erdgas-Ersatz mit Hilfe erneuerbarer elektrischer Energie (über H₂ aus H₂O-Elektrolyse); Fließbild Gesamtsystem

Treibhausgasminderungspotential (KIT-EBI)

Der aus CO₂, H₂O und erneuerbarer Elektrizität erzeugte Energieträger SNG kann fossile Energieträger ersetzen und dadurch die fossilen CO₂-Emissionen verringern. Entsprechend der Art des ersetzten fossilen Energieträgers wird unterschiedlich viel CO₂ als Treibhausgas gemindert (Tab. II.1. 44 und Abb. II.1. 143). Die Definition des Treibhausgasminderungspotentials enthält als wesentliche Einflussgröße den Wirkungsgrad der Kette „Elektrizität zu SNG“ sowie die spezifische CO₂-Emission des ersetzten fossilen Brennstoffes. Entsprechend ist das Minderungspotential beim Ersatz von Braunkohle am größten und für Erdgas am kleinsten.

Tab. II.1. 44: Spezifische CO₂-Emissionen verschiedener fossiler Energieträger

		$\Delta_R H_{298}^\circ$ (kJ/mol)	$\frac{m_{\text{CO}_2}^{1)}}{H_s}$ (kg/GJ)
Braunkohle	CH _{0,9} O _{0,3}	-475	92,6
Steinkohle	CH _{0,8} O _{0,1}	-499	88,3
Erdöl	CH _{1,8}	-633	69,4
Erdgas	(CH ₄) ²⁾	-891	49,4
SNG	(CH ₄) ³⁾	-891	0

¹⁾ CO₂ fossil ²⁾ höhere KW möglich

3) Gegebenenfalls mit Brennwertanpassung und/oder H₂-Anteilen

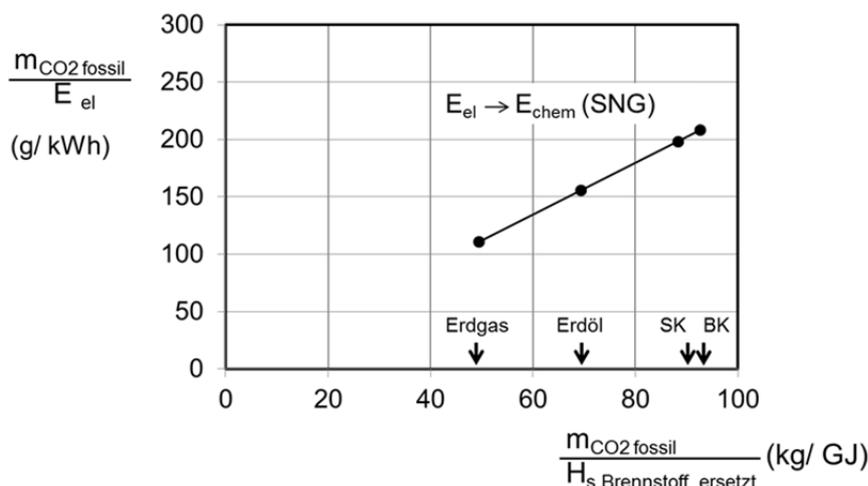


Abb. II.1. 143: Vermiedene fossile CO₂-Emissionen beim Ersatz fossiler Energieträger durch SNG aus erneuerbarer Elektrizität ($\eta_{\text{Ely}} = 0,8$ und $\eta_{\text{H}_2\text{-CH}_4} = 0,78$); H_s: Brennwert, E_{el}: elektrische Energie, SK: Steinkohle, BK: Braunkohle

Die vorsichtige Schätzung für die hier betrachtete vermiedene CO₂-Emission durch SNG aus Überschussstrom ergab für 2030 eine Größenordnung von 1 - 2 Mio t CO₂/a in Deutschland. Wesentliche Annahme ist dabei, dass Überschussstrom erst bei hohem Anteil von erneuerbarer Elektrizität auftreten wird. Das entsprechende Potential bei SNG für den Einsatz als Kraftstoff wurde mit 4 - 6 Mio. t CO₂/a abgeschätzt.

Zum Hintergrund der Schätzung: Das Marktpotential der Power-to-Gas (PtG) Technologie als Überschussstromspeicher und als erneuerbarer Kraftstoff ist bis zum Jahr 2030 im starken Maße von der Ausgestaltung der energiewirtschaftlichen Rahmenbedingungen abhängig. Aus heutiger Sicht besteht ein Bedarf an Langfrist-Speichern und damit ein nennenswertes Marktpotential für die PtG-Technologie bei einer Erhöhung der erneuerbaren Energien an der Stromversorgung auf über 50 %. Durch entsprechende Fördermaßnahmen ist ein sukzessiv anwachsendes Marktpotential vor 2030 erreichbar. Die Erzeugung von PtG-SNG kann im Mobilitätssektor eine wichtige Rolle zum Erreichen des gewünschten Erneuerbaren Energie-Anteils bereits bis zum Jahr 2030 spielen.

Potential zur Schaffung neuer Arbeitsplätze, Kosteneinsparpotentiale und wirtschaftliche Vorteile

Das Potential der Power-to-Gas-Technologie zur Schaffung neuer Arbeitsplätze kann zum derzeitigen Zeitpunkt noch nicht belastbar abgeschätzt werden. Dazu ist die Prognose, in welchen Umfang solche Systeme in der Zukunft installiert werden, zu unsicher. Sollte es zu einer signifikanten Umsetzung der Technologie kommen, werden sicher Anlagenbauer für die Planung, den Bau und die Inbetriebnahme sowie die späteren Betreiber von Power-to-Gas-Anlagen qualifiziertes Personal einsetzen.

Eine Studie des Fraunhofer ISE, die die Architektur des zukünftigen Energiesystems für Deutschland betrachtet [90], kommt zu dem Schluss, dass im Jahr 2050 eine Wasserstoffspeicher-Kapazität von 121 TWh_{LHV,H₂} benötigt wird. Davon werden 39 TWh_{LHV,H₂} in SNG mit einem Energieinhalt von 29 TWh_{LHV,CH₄} umgewandelt. Die im Rahmen dieses Arbeitspakets betrachteten Power-to-Gas-Systeme besitzen eine Kapazität von 20 - 100 GWh_{LHV,CH₄}, d.h.

es werden bis 2050 in der Größenordnung von 300 - 1000 solcher Systeme installiert werden. Es gibt eine Prognose des ZSW aus dem Jahr 2013, die für die Elektrolyse ein Umsatz- und Beschäftigungspotential für Baden-Württemberg von 1 - 2 Mrd. Euro und 3000 - 4000 Personen für das Jahr 2050 voraussagt [91]. Diese Zahlen beziehen sich auf die Wasserstoffbereitstellung mittels Wasserelektrolyse für die Mobilität.

1.6 AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential (EnBW)

Die Wahl des Strombezugs hat erheblichen Einfluss auf die Betriebsweise der Elektrolyse und damit auf die Dynamik des Gesamtsystems. Zu Beginn des Vorhabens wurden daher die beiden folgenden Strombezugsszenarien definiert:

- erzeugungsgeführtes, dezentrales Szenario
- marktgeführtes, zentrales Szenario

Im erzeugungsgeführten Szenario wird der erzeugte Strom aus einer fluktuierenden erneuerbaren Anlage, wie z.B. einem Windpark, direkt für die Methanisierung genutzt. Der Elektrolyseur ist daher auf kurzfristige Lastwechsel zwischen 0 % und 100 % auszulegen (Abb. II.1. 144). Im Gegensatz dazu wird im marktgeführten Szenario der Bezug standardisierter Börsenprodukte unterstellt, sodass sich für den Elektrolyseur stündliche Einsatzprofile mit konstanter elektrischer Aufnahmeleistung ergeben (Abb. II.1. 145).

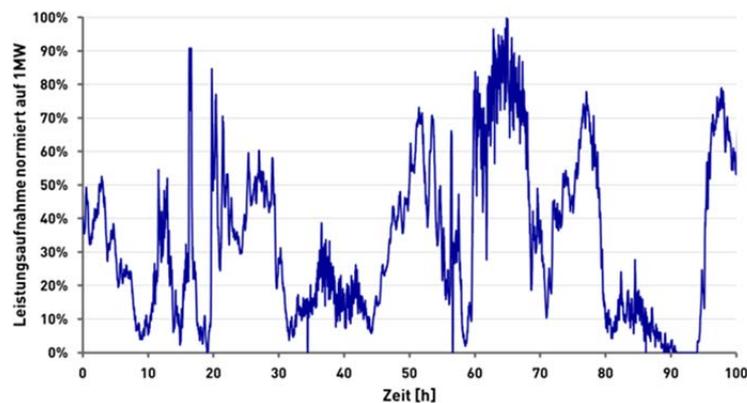


Abb. II.1. 144: Beispielhafte Darstellung der Leistungsaufnahme der Elektrolyse im erzeugungsgeführten, dezentralen Szenario

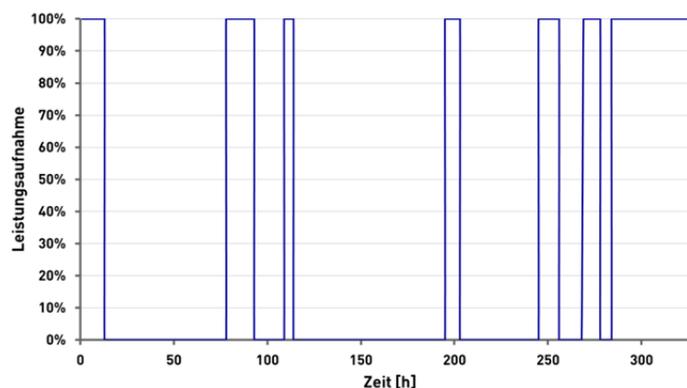


Abb. II.1. 145: Beispielhafte Darstellung der Leistungsaufnahme der Elektrolyse im marktgeführten, zentralen Szenario

AP 6.1: Analyse historischer Daten Marktgeführtes, zentrales Szenario

Eine erste Abschätzung der Wirtschaftlichkeit der SNG-Erzeugung erfolgte mithilfe historischer Strom- und Gaspreise der Jahre 2011 bis 2013. Auf Basis kurzfristiger Grenzkosten, d. h. ohne Berücksichtigung der fixen Kosten, wurden die theoretischen Einsatzstunden der

Elektrolyse für verschiedene SNG-Preisniveaus ermittelt. Für die Berechnungen wurde perspektivisch ein Wirkungsgrad von Strom zu SNG von 60 % sowie SNG-Vermarktungspreise von 15 €/MWh_{th} (minimaler Erdgaspreis im Betrachtungszeitraum), 40 €/MWh_{th} (maximaler Erdgaspreis im Betrachtungszeitraum) und 70 €/MWh_{th} (durchschnittlicher Verkaufspreis für aufbereitetes Biogas in Erdgasqualität, vgl. Bundesnetzagentur, 2013) angenommen. Daraus ergibt sich eine maximale Zahlungsbereitschaft für Strom von 9 bis 24 €/MWh_{el} bei Vergleich mit dem minimalen und maximalen Erdgaspreis bzw. 42 €/MWh_{el} beim Vergleich mit Biogas, bei der die Erzeugung von SNG mit Börsenstrom als einzigem Kostenfaktor gerade noch wirtschaftlich wäre.

Die Abschätzung der Einsatzstunden der Elektrolyse bei konkurrenzfähiger SNG-Gestehung in Abhängigkeit von der maximalen Zahlungsbereitschaft für Strom in den Jahren 2011 bis 2013 ist in Abb. II.1. 146 dargestellt. Die Bandbreite der möglichen Einsatzstunden reicht dabei von knapp 50 h/a bis über 5.800 h/a. Diese große Spannbreite verdeutlicht bereits, dass die unterstellten Rahmenbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Einsatzstunden und damit auf die Wirtschaftlichkeit von SNG im marktgeführten, zentralen Szenario haben.

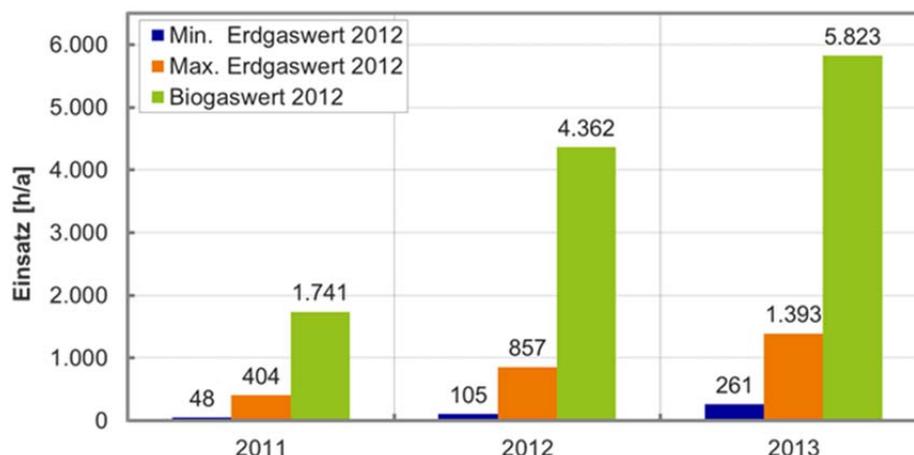


Abb. II.1. 146: Abschätzung der Einsatzstunden für die Elektrolyse bei konkurrenzfähiger Gasgestehung (Wirkungsgrad Strom zu SNG = 60 %) Anmerkung: Strombezugskosten auf Basis historischer Stundenstrompreise der EPEX 2011-2013, keine Berücksichtigung von Anschaffungsinvestitionen oder sonstiger fixer oder variabler Kosten

Erzeugungsgeführtes, dezentrales Szenario

Die im Rahmen des Einspeisemanagements nach § 11 EEG und § 13 Abs. 2 EnWG zur Vermeidung von Netzengpässen abgeregelte Menge an Strom aus erneuerbaren Energien wird als Ausfallarbeit bezeichnet (vgl. [99]). Im Jahr 2011 betrug die Windenergie-Ausfallarbeit in Deutschland etwa 295 bis 529 GWh_{el}, was einem Anteil zwischen 0,6 und 1,1 % der in Deutschland eingespeisten Windenergie entspricht. In diesem Zeitraum waren ca. 4,3 GW der installierten Windenergieleistung, vorwiegend in Nord- und Ostdeutschland, von einer Abregelung betroffen (vgl. BWE, 2012, S.10 ff. [104]). Rechnerisch ergeben sich daraus 69 bis 123 Volllastausfallstunden der Windenergie in Deutschland im Jahr 2011, die im erzeugungsgeführten, dezentralen Szenario für die Erzeugung von SNG hätten genutzt werden können, um eine Abregelung der erneuerbaren Energien zu vermeiden. Dies bedeutet, dass die installierten Elektrolyseure ebenfalls maximal 123 Volllaststunden erreichen könnten. Da die Ausfallarbeit aber großräumig verteilt in unterschiedlichen Verteilnetzbereichen

ten auftritt und nicht an einem einzigen Netzknoten, ist von deutlich geringeren Volllaststunden für die Methanisierung im erzeugungsgeführten, dezentralen Szenario auszugehen. Selbst bei Biogas als anlegbaren Wert für SNG ist daher aktuell kein wirtschaftlicher Betrieb der SNG-Erzeugung auf Basis kurzfristiger Grenzkosten darstellbar. Insgesamt lässt sich festhalten, dass ein wirtschaftlicher Betrieb von Power-to-Gas Anlagen unter den derzeitigen Rahmenbedingungen nicht möglich ist. Wesentlich für die Wirtschaftlichkeit der SNG-Erzeugung werden nach derzeitiger Einschätzung die technischen Randbedingungen, wie die Flexibilität von Elektrolyse und Methanisierung, sowie deren spezifische Investitionen und Volllastbetriebsstunden sein.

AP 6.2: Grobe Gasnetzanalyse

Nachfolgend werden strukturelle Bedingungen der Gasversorgung für Speicher und Gasnetz sowie die Kapazitäten zur Speicherung im Erdgasnetz und in Gasspeichern untersucht.

Aufbau des Gasnetzes

Da Gasquellen und letztendlich die Verbraucher nur in seltenen Fällen nebeneinander liegen, wird ein Leitungsnetz für den Transport benötigt, welches nach Verteilungsdruckstufen unterschieden wird. Da das Gas nicht kontinuierlich direkt aus der Quelle verbraucht wird, muss zudem ein Teil in Gasspeichern zwischengespeichert werden. Das Leitungsnetz kann funktional in vier Netzebenen unterteilt werden, welche in Abb. II.1. 147 dargestellt sind.

	Druck	Ø DN / Vol.	Durchfluss	Kenngröße
Importleitung	100...220 bar	600...1000 mm	...3.000.000 m ³ /h (North-Stream im Endausbau, 27 Mrd. m ³ /a/Pipe)	Gasgesamtimport Deutschland 2012 909 TWh
Gasspeicher	90...180 bar	100.000...500.000 m ³	3.000...100.000 m ³ /h	Gasgesamtvolumen Untertagespeicher 230 TWh
Ferngasleitung (HD)	25...100 bar	300...500 mm	20.000...100.000 m ³ /h	Leitungslänge (HD) 117.135 km
Transportleitung (HD)	10...25 bar	200...300 mm	500...20.000 m ³ /h	
Verteilnetz (MD/ND)	0,2...1 bar	60...150 mm	...500 m ³ /h	Leitungslänge (ND) 495.392 km + (MD) 225.834 km

- Erdgasversorgungssystem ist klassifiziert und wird i.d.R. in einer Richtung betrieben (Kaskadensystem)

Abb. II.1. 147: Funktionaler Aufbau des Gasnetzes in Deutschland; Anmerkung: Eigene Darstellung nach Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2009 [113]

An allen Übergabestationen zwischen den Netzebenen befinden sich Verdichteranlagen oder Gasdruckregel- und Messanlagen (vgl. Cerbe, 2008, S.194 ff. [105]). Dort wird der Druck einer übergelagerten Netzebene an den erforderlichen Druck im nachgelagerten Netz angepasst. Zudem kommt es aufgrund des reibungsbehafteten Transports zu einem Druckabfall von 0,1 bar/km, weshalb nach 80 bis 130 km Entfernung eine Verdichterstation zur Erhöhung des Gasdrucks notwendig ist (vgl. [113]). Aus dem Druckniveau, der Strömungsgeschwindigkeit und dem Durchmesser einer Leitung ergibt sich die spezifische Transportkapazität.

Statische Speicherfähigkeit von SNG im Erdgasnetz der Netze BW GmbH

Bei der Betrachtung der Speichermöglichkeiten im Erdgasnetz der Netze BW GmbH, die aus der Ausnutzung des Puffers zwischen Betriebs- und Auslegungsdruck resultieren (vgl. Tab. II.1. 45), wird deutlich, dass über das Jahr im Hochdrucknetz eine kontinuierliche, theoretische SNG-Einspeisung mit einer Leistung von 57,5 m³/h (NTP) möglich wäre. Das entspricht einer Speichermenge von ca. 5,6 GWh_{th}. Diese Einspeiseleistung liegt weit unterhalb üblicher Biogaseinspeiseanlagen (250 - 750 m³/h), außerdem wird der Puffer für betriebliche Zwecke benötigt. Bei einer Analyse des Mittel- und Niederdrucknetzes wird weiterhin deutlich, dass in dieser Netzebene nahezu keine Einspeicherung möglich ist.

Tab. II.1. 45: Speichermöglichkeiten und Kapazitäten der Netze BW GmbH; Anmerkung: Eigene Darstellung auf Basis interner Daten Netze BW GmbH

Druckstufe	Auslegungsdruck [bar]	Länge [km]	durchschnittlicher Durchmesser [m]	geom. Volumen [m ³]	Speichervolumen [m ³]	praktisches Speichervolumen aus Delta von OP zu DP [m ³]	Speicherleistung [kWh] [Ausgangswert sind 1,2 kWh/m ³]	theoretische SNG - Einspeisung über ein Jahr betrachtet [m ³ /h]
HD gesamt	26	1.157,00	0,252	57.677	1.499.607	504.046	5.645.315	57,5
MD	1	1.535,00	0,133	21.315	21.315	7.460	83.554	0,9
ND	0,075	2.021,00	0,164	42.670	3.200	320	3.584	0,0

Speicherfähigkeit von SNG im Erdgasnetz durch Bezugsvermeidung

Das Gasnetz ist kein statischer Speicher, sondern ein dynamisches System, in dem durch eine ständige Entnahme und Einspeisung dauerhaft Bewegung herrscht. Diese Tatsache bedingt, dass in einem bestimmten Netzabschnitt jederzeit genauso viel Gas zugeführt werden muss, wie verbraucht wird. Entscheidende Größen sind der „Min- und Max-Flow“, d.h. der minimale und maximale Gasfluss bzw. Gasverbrauch in einem bestimmten Zeitabschnitt. Aufgrund der Jahreszeiten ergeben sich über das Jahr verteilt wechselnde Durchflussmengen (s. Abb. II.1. 148). Im Winter sind aufgrund des Heizbedarfs die Volumenströme deutlich höher als im Sommer. Die geringsten Durchflussmengen treten an Sommerwochenenden auf, wenn die Industrie zum großen Teil nicht produziert und durch sommerliche Temperaturen keine Heizungen benötigt werden. Die Jahressganglinie in Abb. II.1. 148 stellt beispielhaft eine Leitung im Gastransportnetz der Netze BW GmbH dar. Über das Jahr gesehen schwankt die Durchflussmenge von 250 - 118.000 m³/h (NTP).

Gasbezugsvermeidung heißt, dass die SNG-Einspeisung kleiner oder gleich dem momentanen Durchfluss in der Leitung ist. In dem dargestellten Fall beträgt der Min-Flow 250 m³/h. Das bedeutet, dass dies der minimale Durchfluss im gesamten Jahr ist. Bei einer Nichtberücksichtigung der extremen Minstdurchflüsse, welche nur zu wenigen Stunden im Jahr auftreten, kann eine höhere Einspeiseleistung angesetzt werden. Werden z.B. 98 % der Tage des Jahres zu Grunde gelegt, kann mit einer wesentlich höheren Leistung von 10.000 m³/h eingespeist werden.

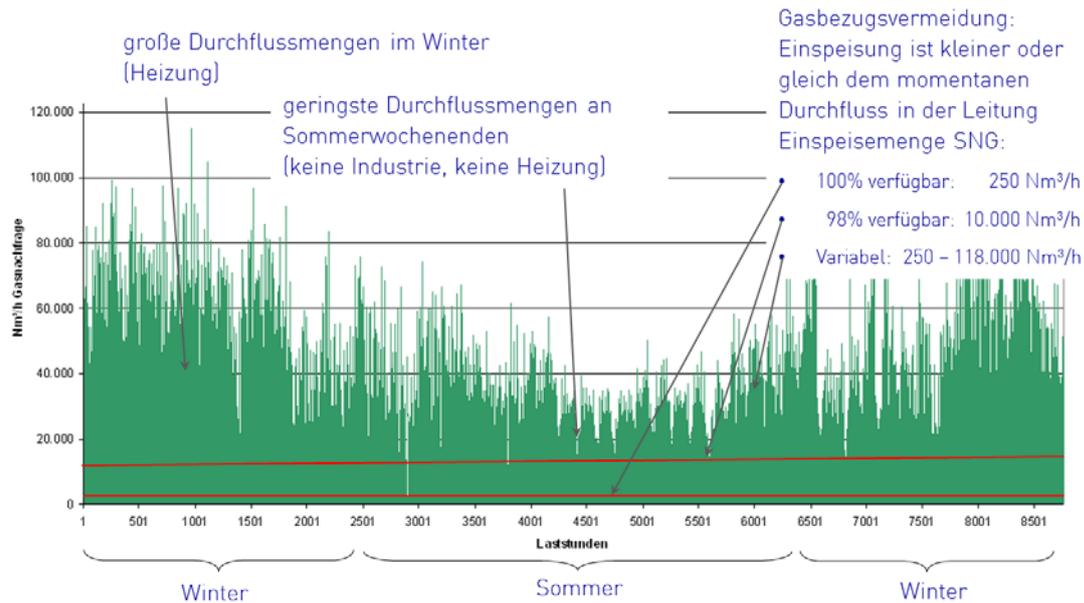


Abb. II.1. 148: Standortbeispiel des Potentials der Gasbezugsvermeidung einer Transportleitung;
Anmerkung: Eigene Darstellung auf Basis interner Daten der Netze BW GmbH

Um mögliche geeignete Standorte für das SEE-Projekt zu finden, werden im Folgenden verschiedene Hochdruckleitungen hinsichtlich ihres stündlichen Gasverbrauchs bzw. Gasabflusses untersucht. Von jeder Leitung wurden die jährlichen Laststunden der Gasnachfrage analysiert und aufgelistet. In Abb. II.1. 149 wurde beispielhaft für zwei Haupttransportleitungen die Gasnachfrage beginnend bei der höchsten Nachfrage absteigend sortiert. Außerdem ist anhand des Vergleichs der maßgebenden Haupttransportleitungen im Netz der Netze BW GmbH zu erkennen, dass nur die drei größten Leitungen für die Gasbezugsvermeidung in Frage kommen, wenn davon ausgegangen wird, dass dauerhaft 1.000 m³/h SNG einzuspeisen sind.

Die Untersuchung zeigt die Grenzen des Gasnetzes auf. Durch den Einsatz und die Weiterentwicklung neuer Technologien, die auf die fluktuierenden erneuerbaren Energien flexibel reagieren können und in ihrem Leistungsbereich variabel sind, kann auch die Verfügbarkeit erhöht werden. Gleichzeitig ist es möglich, den Prozess bei geringen Abflussmengen im Sommer auf einem geringeren Leistungsniveau zu fahren, sodass auch die beiden kleinsten untersuchten Netze als potenzielle Standorte in Frage kommen. Soll die Einspeisung größer sein als der Durchfluss in den Transportleitungen, kommt ein direkter Anschluss an das übergeordnete Ferngasnetz, also die Rückverdichtung in das übergeordnete Netz oder der direkte Anschluss an Untertagespeicher in Frage. Da es sich dabei immer um einzeln zu prüfende Fälle außerhalb des Netzgebietes der Netze BW GmbH handelt, werden diese hier nicht untersucht.

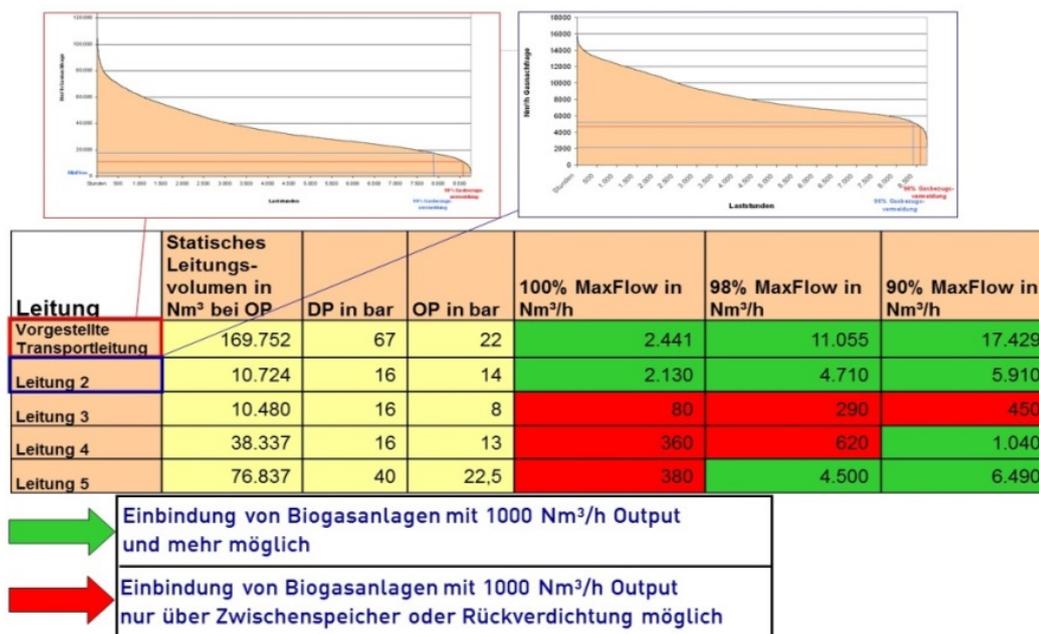


Abb. II.1. 149: Potential zur Gasbezugsvermeidung für SNG-Anlagen mit 1.000 m³/h im Netz der Netze BW GmbH; Anmerkung: Eigene Darstellung auf Basis interner Daten Netze BW GmbH

Speicherfähigkeit von SNG in den Erdgaspeichern

In Deutschland existiert an 40 Standorten ein gut verteiltes Speichersystem mit 50 Untertage-Gasspeichern, die etwa 230 TWh Erdgas aufnehmen können. Das entspricht über einem Viertel der in Deutschland verbrauchten Erdgasmenge im Jahr 2012. Diese Menge kann über Wochen und Monate ohne Berücksichtigung des Erdgasnetzes gespeichert werden. Bis 2020 soll das Speichervolumen um weitere 19 Untertage-Gasspeicher wachsen und schlussendlich um ca. 30 % bzw. auf 300 MWh steigen (vgl. [102]).

Durch die Analyse der vier größten Speicherbetreiber in Deutschland (Wingas Transport GmbH & Co. KG, E.On Gas Storage GmbH, RWE Gasspeicher GmbH und Verbundnetz Gas AG) kann eine konkrete Aussage über die Speicherfähigkeit aller deutschen Speicherorte getroffen werden. Die verfügbaren Speicherkapazitäten inkl. Kosten werden von den Speicherbetreibern online veröffentlicht. Diese werden als Arbeitsgasvolumen in Mio. m³ angegeben und können von Kunden erworben werden. Der Zeitraum der buchbaren Bestände beträgt mehrere Jahre. In Abb. II.1. 150 sind die verfügbaren Speicherkapazitäten der Jahre 2011 bis 2016 dargestellt. Das maximal nutzbare Arbeitsgas der vier größten Betreiber in Deutschland beträgt ca. 252 TWh (Summe aus maximal nutzbarem Arbeitsgas von Kavernen- und Porenspeichern). Diese Analyse von Ende 2011 zeigt ein frei verfügbares Arbeitsgasvolumen von durchschnittlich 21 TWh, ca. 9 % des verfügbaren Volumens. Der Durchschnittspreis für das Arbeitsgasvolumen liegt bei 9,66 €/MWh. Diesem werden noch die Transportkosten und ein variables Entgelt je Speicherort hinzugerechnet. Im Zeitraum 2015/2016 wären dies 235,4 Mio. €. Bei kleineren SNG-Anlagen, die in untergelagerten Gasnetzebenen angeschlossen werden, sind für die Zwischenspeicherung des SNG in Untertagepeichern voraussichtlich weitere Kosten für die Rückverdichtung zu berücksichtigen.

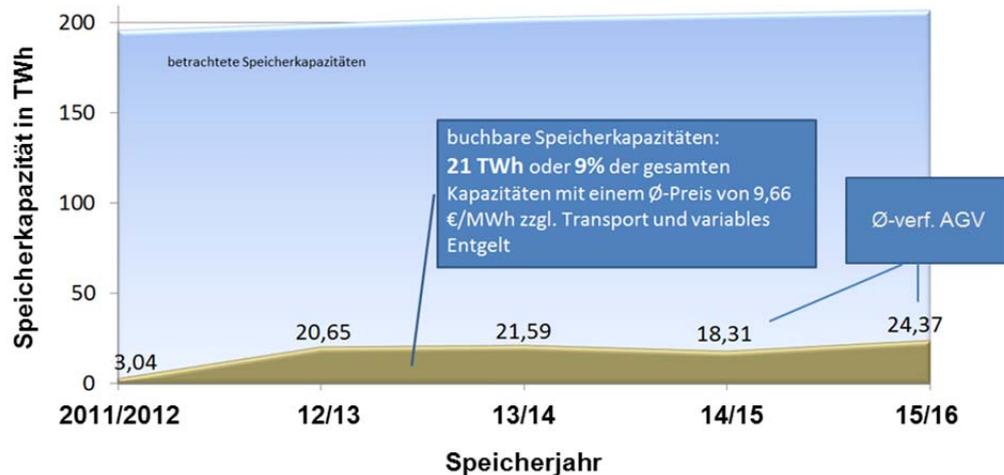


Abb. II.1. 150: Verfügbarkeit von Untergrundspeichern in Deutschland; Anmerkung: Eigene Darstellung auf Datenbasis von Wingas Transport GmbH & Co. KG, E.On Gas Storage GmbH, RWE Gasspeicher GmbH und Verbundnetz Gas AG

AP 6.3: Grobbetrachtung der Kosten der Methanisierung

Wesentlich für die Wirtschaftlichkeit der Methanisierung ist ihre zukünftige Einsatzweise. Um diese abzuschätzen, wird die in AP 6.1 getroffene Unterscheidung in zwei verschiedene Strombezugsszenarien (marktgeführter, zentraler Ansatz und erzeugungsgeführter, dezentraler Ansatz) beibehalten.

Beim Einsatz von PtG-Anlagen in einem Energiesystem mit einem hohen Anteil erneuerbarer Energien bzw. in direkter Kopplung mit erneuerbaren Energiequellen wird es notwendig sein, die Komponenten Wasserstoffelektrolyse und Methanisierung derart zu flexibilisieren, dass diese innerhalb kurzer Zeit an- und abgefahren werden können sowie einen großen Lastbereich von möglichst 0 – 100 % der Nennleistung abdecken. Der im Rahmen des Forschungsprojekts betrachtete PEM-Elektrolyseur erfüllt diese Voraussetzungen. Ein möglicher Engpass in Bezug auf die Dynamik des Gesamtsystems scheint jedoch die Methanisierung zu sein. Bei dieser muss je nach Verfahren aus prozesstechnischen Gründen eine Mindestlast von 40 % der Nennlast angenommen werden. Im Rahmen des AP 6.3 „Grobbetrachtung der Kosten der Methanisierung“ wurden diese technischen Restriktionen zunächst vernachlässigt. Basierend auf Literaturrecherchen werden für die Kostenschätzung in AP 6 die nachfolgend beschriebenen Annahmen getroffen.

Die **PEM-Elektrolyse** weist bezüglich Lebensdauer, Wirkungsgrad und Investitionen gegenüber der alkalischen Elektrolyse derzeit noch deutliche Nachteile auf. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass sich Kostenstruktur und Effizienz der beiden Elektrolysearten langfristig angleichen werden, sodass nachfolgend auf eine Unterscheidung von alkalischer und PEM-Elektrolyse verzichtet wird. Aus den in der Literatur angegebenen spezifischen Investitionen sowie dem spezifischen Energiebedarf der Elektrolyse wurden zwei Sensitivitäten abgeleitet (vgl. [96], [125]):

- Konservative Abschätzung: Elektrolyse mit 65 % Wirkungsgrad bezogen auf den Brennwert und spezifischen Investitionen von 1.000 €/kW_{el}
- Optimistische Abschätzung: Elektrolyse mit 75 % Wirkungsgrad bezogen auf den Brennwert und spezifischen Investitionen von 500 €/kW_{el}

Der Unterschied zwischen den Investitionsschätzungen für die **Methanisierungsverfahren** Zwei- und Dreiphasen-Methanisierung ist deutlich geringer als die Schätzungsgenauigkeit.

Analog verhält es sich mit den Wirkungsgradangaben. Auch hier ist die Spannweite der Schätzungen größer als die Differenz der Mittelwerte. Daher wird im Folgenden keine Unterscheidung zwischen Zwei- und Dreiphasen-Methanisierung gemacht. Der Wirkungsgrad wurde für beide Verfahren mit 78 % als gleich angenommen. Aus den Literaturangaben in [93] und [97] wurden spezifische Investitionen für die Methanisierung von 300 - 600 €/kW_{el} abgeleitet, sodass sich für die Methanisierung zwei Sensitivitäten ergeben:

- a) Konservative Abschätzung: Methanisierung mit 78 % Wirkungsgrad bezogen auf den Brennwert und spezifischen Investitionen von 600 €/kW_{el}
- b) Optimistische Abschätzung: Methanisierung mit 78 % Wirkungsgrad bezogen auf den Brennwert und spezifischen Investitionen von 300 €/kW_{el}

Die optimistischen Abschätzungen decken sich mit dem Ziel, langfristig spezifische Investitionen von unter 1.000 €/kW_{el} für eine PtG-Anlage zu erreichen (vgl. [126]).

Im marktgeführten Ansatz erfolgt der **Bezug des Stroms** zum Betrieb der PtG-Anlage zu Zeiten eines Überangebots erneuerbarer Erzeugung. Daher wird für dieses Konzept ein Strompreis von 0 €/MWh_{el} angenommen. Im Gegensatz dazu müssen im erzeugungsgeführten Ansatz als Strompreis die Stromgestehungskosten der bezogenen erneuerbaren Energie angesetzt werden. Für Strom aus Onshore-Windkraftanlagen werden langfristig Stromgestehungskosten zwischen 43 und 101 €/MWh_{el} erwartet (vgl. [116]). Das Beispiel der Onshore Windenergie zeigt, dass eine hohe Unsicherheit bezüglich der zukünftigen Stromgestehungskosten für EE besteht. Nachfolgend wird daher vereinfacht der aktuelle Terminwert für Strom an der EEX von ca. 33 €/MWh_{el} für die konservative Abschätzung unterstellt, sodass sich für den Strombezug ebenfalls zwei Sensitivitäten ergeben:

- a) Konservative Abschätzung: 33 €/MWh_{el}
- b) Optimistische Abschätzung: 0 €/MWh_{el}

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden weiterhin folgende Annahmen getroffen:

Nutzungsdauer der Anlagen:	20 Jahre
Realer Zinssatz:	6% pro Jahr
Wartung und Betrieb (ohne Strombezug):	5% der Investition pro Jahr

Der Einsatz eines **Wasserstoffspeichers** wird zur Überbrückung einer unterschiedlichen Prozessdynamik von Elektrolyse und Methanisierung notwendig. Aufgrund der Vernachlässigung der technischen Restriktionen bleiben diese Kosten bei der Grobbetrachtung unberücksichtigt. Bei der Einspeisung von SNG in das Erdgasnetz müssen grundsätzlich die Anforderungen des DVGW-Arbeitsblattes G 260 [108] bezüglich der Gasbeschaffenheit erfüllt werden. Je nach Einspeisepunkt muss unter Umständen eine **Brennwertanpassung** des einzuspeisenden Gases erfolgen. Die Kosten hierfür sind im Vergleich zur Schätzungenauigkeit für die Gesamtkosten der Methanisierung laut AP 4 vernachlässigbar.

Ein Verkauf des Nebenproduktes **Sauerstoff** aus der Elektrolyse und mögliche Erlöse aus der Nutzung der **Abwärme** bleiben in der Kostenbetrachtung zunächst unberücksichtigt, da hierfür detaillierte Angaben zur Struktur von potentiellen Sauerstoff- und Wärmeabnehmern in unmittelbarer Nähe der PtG-Anlage vorhanden sein müssten. Je nach Einsatzcharakteristik der PtG-Anlage wären hierfür zusätzliche Kosten für die Installation eines Wärmezweischenspeichers und eines Sauerstofftanks zu berücksichtigen. Die Nutzung standortbezogener Synergien ist jedoch prinzipiell sinnvoll, wenn hierdurch Kosteneinsparungen oder zu-

sätzliche Erlöse generiert werden können. Bei der Errichtung einer PtG-Anlage sind diese im Einzelfall zu prüfen. Um die Sensitivitäten bezüglich der Entwicklung der spezifischen Investitionen und der Wirkungsgrade von Elektrolyse und Methanisierung sowie bezüglich der Kosten für den Strombezug vergleichen zu können, werden die spezifischen Gestehungskosten von SNG in €/MWh_{chem} ermittelt. Diese sind definiert als alle in einem Jahr anfallenden Kosten (Summe aus Annuität, fixen Wartungs- und Betriebskosten und Strombezugs-kosten) der PtG-Anlage im Verhältnis zur jährlich produzierten Menge SNG.

In Abb. II.1. 151 und Abb. II.1. 152 ist die Aufteilung der SNG-Gestehungskosten auf die Kostenpositionen Elektrolyse, Methanisierung und Strombezug über die jährlichen Vollaststunden dargestellt. Zusätzlich ist als Vergleich der durchschnittliche Erdgaspreis des Jahres 2012 in Höhe von 25 €/MWh_{chem} sowie der durchschnittliche Verkaufspreis für aufbereitetes Biogas in Erdgasqualität desselben Jahres in Höhe von 70 €/MWh_{chem} (vgl. [98]) eingetragen. Durch den Vergleich wird deutlich, dass für eine konkurrenzfähige Gasgestehung eine hohe Auslastung der PtG-Anlagen erforderlich ist. Außerdem fällt auf, dass die Elektrolyse bezogen auf die erzeugte Einheit SNG den größten Kostenanteil hat. Wesentliche Kostenreduktionspotenziale für die SNG-Erzeugung sind daher bei der Wirkungsgradverbesserung und der Kostendegression der Elektrolyse zu erwarten.

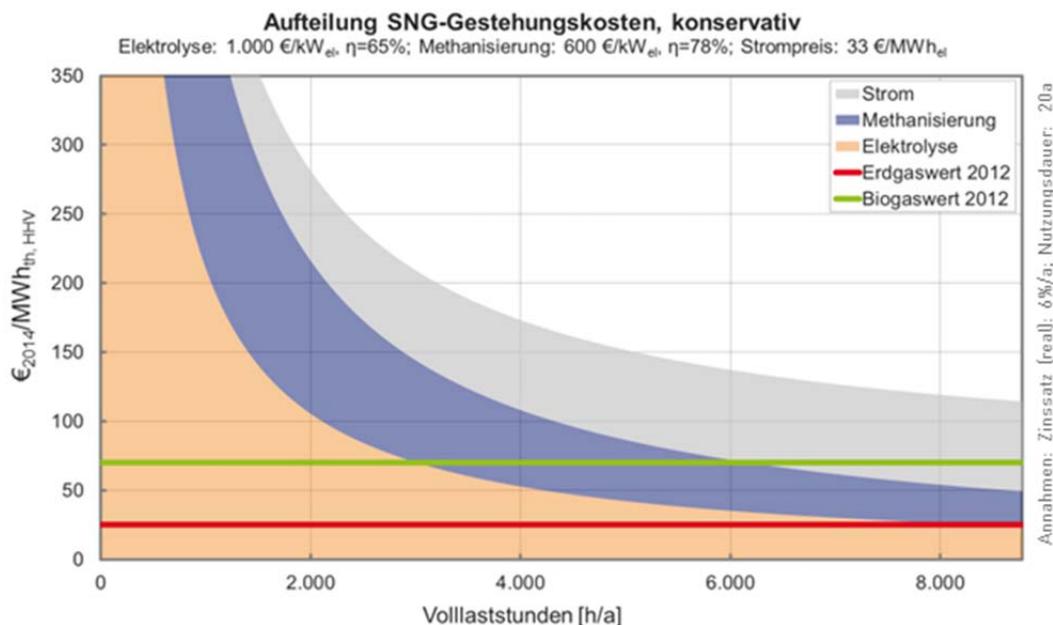


Abb. II.1. 151: Aufteilung der Methangestehungskosten in der konservativen Abschätzung

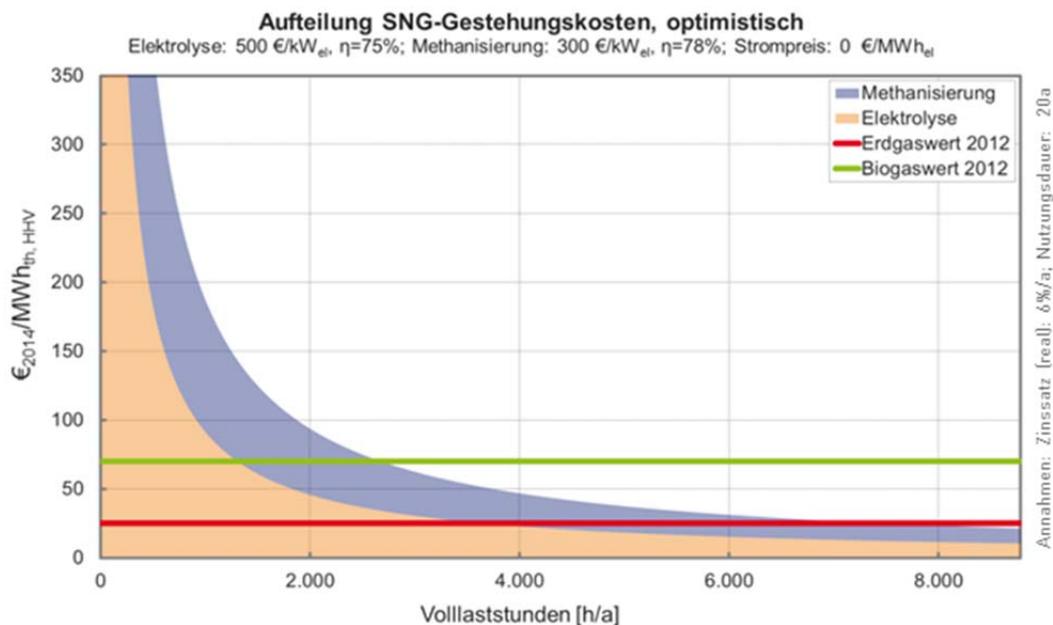


Abb. II.1. 152: Aufteilung der Methangestehungskosten in der optimistischen Abschätzung

AP 6.4: Analyse des Einflusses fluktuierender Energien auf das Energiesystem Strom Marktgeführtes, zentrales Szenario

Die folgenden Betrachtungen basieren auf dem Netzentwicklungsplan Strom 2013 (2. Entwurf, BNetzA). Das Gesetz über die Elektrizitäts- und Gasversorgung (Energiewirtschaftsgesetz - EnWG) sieht die jährliche Erarbeitung eines Netzentwicklungsplans Strom durch die Übertragungsnetzbetreiber vor, mit dem Ziel, den Ausbaubedarf des deutschen Stromnetzes darzustellen. Hierfür werden drei Szenarien entwickelt, welche die Bandbreite der wahrscheinlichsten Entwicklung des Energieverbrauchs sowie der Energieerzeugung inkl. des Ausbaus der erneuerbaren Energien in den nächsten zehn Jahren abbilden. Ein Szenario wird außerdem für weitere zehn Jahre fortgeschrieben. Die Ausarbeitung des Netzentwicklungsplans erfolgt in mehreren Schritten unter aktiver Beteiligung der Bundesnetzagentur

sowie der Öffentlichkeit, sodass die erzielten Ergebnisse von einem breiten Konsens getragen werden. Ein hoher Detaillierungs- und Aktualitätsgrad und eine maßgebliche, politische Relevanz sind daher gegeben. Auf Basis der EE-Ausbauszenarien des Netzentwicklungsplans Strom 2013 (2. Entwurf, BNetzA) werden für die Modellierung des marktgeführten, zentralen Ansatzes die drei Szenarien „Konservativer EE-Zubau“, „Länder Zubau Onshore“ und „Optimistischer EE-Zubau“ definiert:

- Das Szenario **Konservativer EE-Zubau** entspricht dem Szenario A 2023 des Netzentwicklungsplans Strom 2013. Die dabei angenommene installierte Leistung der EE bildet den unteren Rand der Entwicklung ab.
- Das Szenario **Länder Zubau Onshore** entspricht dem Szenario C 2023 des Netzentwicklungsplans Strom 2013, das einen höheren Anteil EE aufweist, welcher auf den regionalen Entwicklungsprognosen und den Ausbauzielen der Bundesländer, insbesondere im Bereich Wind Onshore, basiert.
- Das Szenario **Optimistischer EE-Zubau** ergibt sich aus einer Kombination der Extrema innerhalb der Szenarien des Netzentwicklungsplans Strom 2013. Dieses Szenario bildet die Obergrenze einer möglichen Entwicklung ab.

Die definierten Szenarien unterscheiden sich vor allem in den installierten Leistungen der erneuerbaren Erzeuger Wind Onshore, Wind Offshore und Photovoltaik, die in Tab. II.1. 46 zusammengefasst sind.

Tab. II.1. 46: Installierte EE-Leistungen in den definierten Szenarien; Anmerkung: vgl. 50 Hertz Transmission GmbH et al., 2013

Szenario	Konservativer EE-Zubau	Länder Zubau Onshore	Optimist. EE-Zubau
Wind Onshore	45,7 GW	86,0 GW	86,0 GW
Wind Offshore	10,3 GW	17,8 GW	25,3 GW
Photovoltaik	55,3 GW	55,6 GW	65,3 GW

Diese installierten EE-Leistungen bilden die Basis für die Ermittlung der Residuallast, d.h. der verbleibenden elektrischen Nachfrage nach Abzug der fluktuierenden, nicht steuerbaren Kraftwerkserzeugung, in stündlicher Auflösung. Die sich mithilfe historischer Stromnachfrage und Wetterdaten ergebenden Verläufe der Residuallast sind in Abb. II.1. 153 sortiert als Jahresdauerlinie dargestellt. Es wird ersichtlich, dass in allen Szenarien Stunden mit negativer Residuallast auftreten. Da in diesen Situationen mehr Strom zur Verfügung steht als nachgefragt wird, kann davon ausgegangen werden, dass der Strom zu sehr günstigen Preisen bezogen werden kann. Daher ist die SNG-Erzeugung vor allem in diesen Stunden attraktiv.

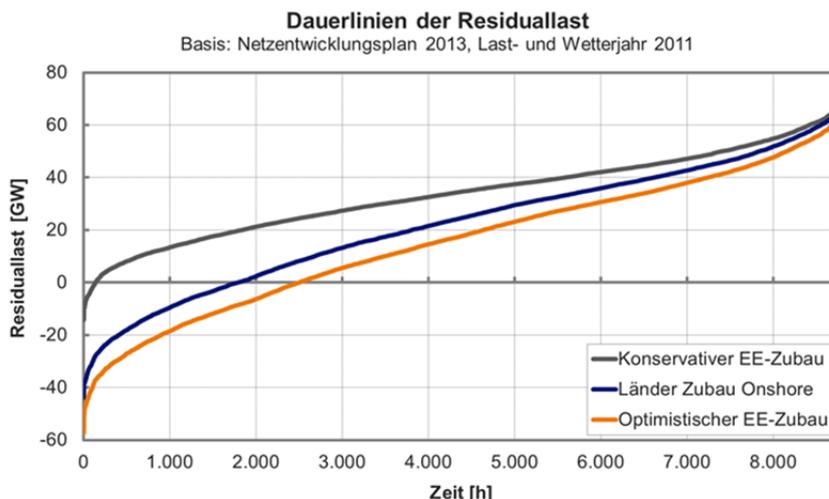


Abb. II.1. 153: Dauerlinien der Residuallast für die definierten Strombezugs-Szenarien im markt-basierten Einsatz

Im Folgenden wird angenommen, dass die Elektrolyse nur in Stunden mit einer negativen Residuallast betrieben wird. Da bei dauerhaftem Auftreten günstiger Strompreise jedoch ein Wettbewerb unterschiedlicher Speicher- und Flexibilisierungstechnologien um den günstigen Strom zu erwarten ist (vgl. AP 6.7), stellen die Abschätzungen auf Basis der negativen Residuallast eine Obergrenze für die SNG-Einsatzstunden im marktgeführten, zentralen Anlagenkonzept dar. Für die Szenarien ergeben sich folgende, **maximal mögliche Vollast-Einsatzstunden**:

- Konservativer EE-Zubau: ca. 130 h/a
- Länder Zubau Onshore: ca. 1.780 h/a
- Optimistischer EE-Zubau: ca. 2.500 h/a

Insbesondere aus den Residuallasten der Szenarien „Länder Zubau Onshore“ und „Optimistischer EE-Zubau“ lassen sich potentiell lukrative SNG-Einsatzzeiten von bis zu 2.500 h/a ableiten. Diese Szenarien weisen einen hohen Anteil intermittierender EE, v.a. Windkraft, an der Stromerzeugung auf (vgl. Tab. II.1. 47). Die dargestellte mögliche Entwicklung der EE entspricht den Zielen der deutschen Bundesregierung, den Anteil der EE an der Stromerzeugung auf 40 bis 45 % im Jahr 2025 und auf 55 bis 60 % im Jahr 2035 zu steigern.

Tab. II.1. 47: Anteil der gesamten u. der fluktuierenden EE-Stromerzeugung der definierten Strombezugs-Szenarien für den markt-basierten Einsatz

Szenario	Konservativer EE-Zubau	Länder Zubau Onshore	Optimistischer EE-Zubau
Anteil EE an der Stromerzeugung insgesamt	46%	65%	75%
Davon Anteil fluktuierende EE an der Stromerzeugung	34%	53%	60%

Erzeugungsgeführtes, dezentrales Szenario

Im erzeugungsgeführten, dezentralen Ansatz wird die direkte Kopplung der PtG-Anlage mit einer fluktuierenden erneuerbaren Erzeugungsquelle untersucht. Beispielhaft wird die Kopplung mit einem Onshore-Windpark der EnBW in Niedersachsen angenommen, dessen nor-

mierte jährliche Einspeisung in Abb. II.1. 154 dargestellt ist. Es wird deutlich, dass die Einsatzstunden der PtG-Anlage nicht ihren Volllastbetriebsstunden entsprechen. Der Windpark produziert zwar in etwa 7.600 h des Jahres Strom, jedoch nicht immer auf Volllast. Rechnerisch ergeben sich für diesen Windpark etwa 2.050 Volllaststunden pro Jahr.

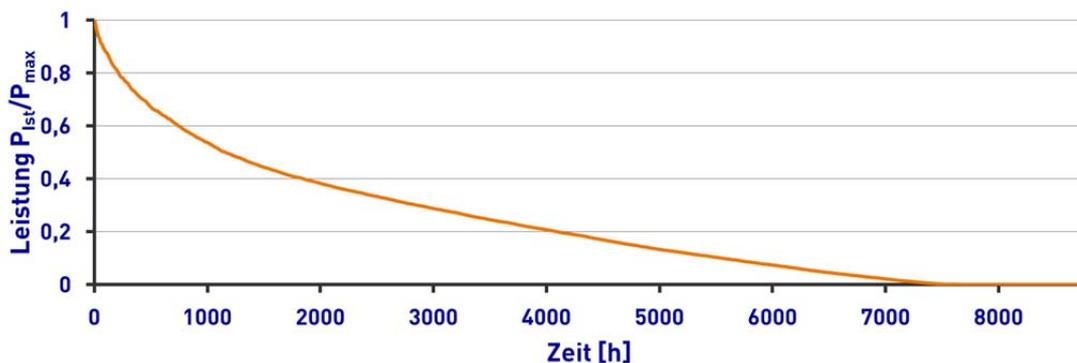


Abb. II.1. 154: Normierte jährliche Einspeisung eines EnBW-Windparks in Niedersachsen; Anmerkung: Eigene Darstellung auf Basis EnBW-interner Daten für das Wetterjahr 2011

AP 6.5: Detailanalyse Gasnetz

Nachfolgend werden die technischen Anforderungen analysiert, die bei der Einspeisung von SNG ins Erdgasnetz von Bedeutung sind. Weiterhin wird eine Standortanalyse in Baden-Württemberg durchgeführt, bei der potentielle Standorte ermittelt werden, an denen vorhandenes CO₂ für den Betrieb der Methanisierung genutzt werden kann und in deren unmittelbarer Nähe größere Stromquellen vorhanden sind.

Gasbeschaffenheit nach DVGW

Um synthetisches Erdgas im Gasnetz speichern zu können, müssen bestimmte Gasbeschaffenheitsanforderungen, wie Brennwert und Gasbegleitstoffe, erfüllt sein. Zum Vergleich von Gasen untereinander wird häufig der Wobbe-Index herangezogen. Dieser dient zur Beurteilung der Austauschbarkeit der unterschiedlichen Gase. Er berechnet sich nach Gl. II.1. 33 aus dem jeweiligen Brennwert H_s und der relativen Dichte d. In der Gasversorgung werden Erdgas H mit W_s = 13,287 – 14,715 kWh/m³ und Erdgas L mit W_s = 11,016 – 12,208 kWh/m³ unterschieden (vgl. DVGW G 260 (A) (2013)). In den weiteren Abschnitten ist immer das Erdgas H betrachtet.

$$W_s = \frac{H_{s,n}}{\sqrt{d}} = \frac{H_{s,n}}{\sqrt{\frac{\rho_{Gas,n}}{\rho_{Luft,n}}}} \quad \text{Gl. II.1. 33}$$

Technische Anforderungen

Von der Erzeugung über die Aufbereitung hin zur Einspeisung bestehen besondere Anforderungen hinsichtlich der technischen Umsetzbarkeit und der anfallenden Kosten. Bei unzulässigen Abweichungen kann der Netzbetreiber die Einspeisung verweigern.

Einspeiseanlage: Anhand Abb. II.1. 155 werden die einzelnen Module einer Gaseinspeiseanlage mit ihren Anlagenkomponenten erläutert. Es wird zuerst die Gasbeschaffenheit gemessen, dann wird das Gas konditioniert, verdichtet, odoriert und nochmals nach Brennwert und Menge gemessen. Wenn alle Anforderungen erfüllt sind, kann das Gas ins Gasnetz eingespeist werden.

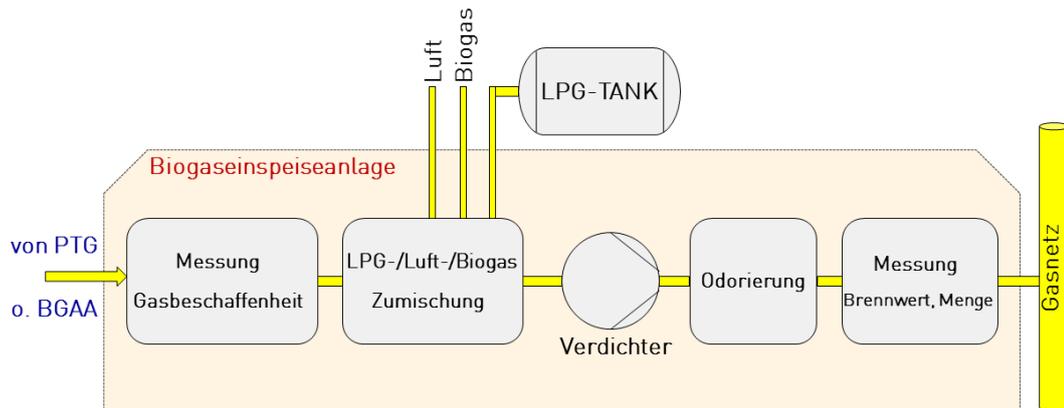


Abb. II.1. 155: Schematischer Aufbau einer Biogaseinspeiseanlage

Bereits am Eingang der Einspeiseanlage wird die Gasbeschaffenheit kontrolliert. Wenn Aufbereitungsanlagen nicht die gewünschte Gasqualität liefern, die nach eichrechtlichen Vorgaben zur Einspeisung notwendig sind, muss eine Brennwertanpassung bzw. Gaskonditionierung vorgenommen werden. Die Qualität des Gases darf dabei höchstens um $\pm 2\%$ vom mittleren Brennwert des in der Gasleitung vorhandenen Gases abweichen (vgl. DVGW G 685, 2008 [112]). Das der Einspeiseanlage zugeführte Gas muss also an die Gasqualität der Einspeisestelle angeglichen werden.

Ein weiterer entscheidender Faktor ist das Druckgefälle zwischen dem Gas, das aus der SNG-Anlage kommt und dem Netzdruck in der einzuspeisenden Leitung. In den meisten Fällen ist der Netzdruck höher als der Gasdruck der SNG-Anlage. In diesem Fall wird ein Verdichter benötigt, um in das Leitungsnetz mit dem höher gelagerten Druckniveau einzuspeisen. Im anderen Fall kann eine kostengünstigere Regelungseinheit verwendet werden (vgl. [121]). Ist der Druck angeglichen, muss im Falle einer Einspeisung ins Verteilnetz das Gas einen hinreichenden Gasgeruch (Warngeruch) haben (vgl. DVGW G 280-1, 2004, [111]). Die Odorierung dient der Sicherheit der Gaskunden. Bevor das Gas in das nachgelagerte Gasnetz eingespeist wird, erfolgt nochmals eine geeichte Messung des Brennwertes und der Menge nach den DVGW Arbeitsblättern G 260 [108], G 262 [109] und G 685 [112].

Technisches Equipment der Einspeisetechnik

Für die Einspeisung von SNG und Biogas wird unterschiedliches Anlagenequipment benötigt (Abb. II.1. 156). Zur Bestimmung und Überwachung des Brennwertes wird ein Kalorimeter benötigt. Für die weitere Analyse ist außerdem ein Prozess-Gaschromatograph erforderlich, der der eichamtlichen Messung unterschiedlicher Stoffgemische dient und die unterschiedlichen Gaszusammensetzungen des SNG nach den jeweiligen Komponenten (Stickstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und weiteren Kohlenwasserstoffe) sowie Normdichte, Wobbe-Index und das Dichteverhältnis der Gase misst [123].



Brennwertüberwachung:
Kalorimeter
(z.B. Union-Instruments)



Analyse:
Prozess- Gaschromatograph
(z.B. RMG)



Konditionierung:
LPG (Flüssiggas)
30-Tonnen-Tanklager

Abb. II.1. 156: Gasqualität - Analyse und Konditionierung

Sofern das SNG einen Brennwert bzw. Druck aufweist, der kleiner ist als in der vorhandenen Leitung, sind weitere Schritte für die Anpassung des einzuspeisenden Gases erforderlich. Bei einer Brennwertunterschreitung bedarf es einer Konditionierung durch LPG. Markantes Bauteil dafür ist der LPG-Tank, der in der Nähe der Anlage aufgestellt ist. Im Rahmen des Projektes wurde eine Alternative zur LPG-Zumischung entwickelt (siehe AP 4). Für die Erhöhung des Druckes zur Einspeisung ist ein geeigneter Verdichter erforderlich. Es wurden hierbei beispielhaft drei unterschiedliche Verdichtertypen miteinander verglichen:

- Kolbenverdichter z.B. Fr. MEHRER
- Schraubenverdichter z.B. Fr. VPT
- Zentrifugalverdichter z.B. Fr. ATLAS COPCO

Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Tab. II.1. 48 zusammengefasst.

Tab. II.1. 48: Vergleich von Kolbenverdichter, Schraubenverdichter und Zentrifugalverdichter zur Druckanpassung des einzuspeisenden Gases

	Kolbenverdichter	Schraubenverdichter	Zentrifugalverdichter
Fabrikat / Typ	MEHRER / TVZ 900	VPT / 75-16	Atlas Copco / TP
Leistungsaufnahme	bis 160 kW	75 kW	k. A.
Volumenströme m³/h	bis 10.060	283 – 425	250 – 20.000
Vordruck in bar	0,8 – 1,4	1,1 – 1,5	50
Enddruck in bar	26	16	70

Abschätzung der Investitionen für die Einspeiseanlage

Die gesamten Investitionen beziehen sich hier auf die Errichtung der Einspeiseanlage ins Gasnetz. Im ersten Schritt werden die Investitionen zweier beispielhafter Biogaseinspeiseanlagen mit einer Einspeiseleistung von 260 und 380 m³/h CH₄ miteinander verglichen. Die Kosten der daraus abgeleiteten, gemittelten Anlage mit 320 m³/h CH₄ werden zur weiteren Berechnung mit den vorgegebenen Anlagenklassen verwendet (Tab. II.1. 49).

Tab. II.1. 49: Investitionsbeispiele für Biogaseinspeiseanlagen; Anmerkung: Eigene Darstellung auf Basis EnBW-interner Daten

Anlage (CH ₄ -Output)	260 m ³ /h	380 m ³ /h	gemittelt 320 m ³ /h
Gebäude	894.588 €	955.986 €	925.287 €
Messung	307.109 €	328.250 €	317.680 €
LPG-Zumischung	68.893 €	111.630 €	90.261 €
Verdichtung	230.266 €	394.948 €	312.607 €
Odorierung	* 37.014 € <small>* Wert aus Vergleichsanlage</small>	38.455 €	37.734 €
Summe der BGEA	1.537.870 €	1.829.268 €	1.683.569 €

Durch eine Skalierung dieser gemittelten 320 m³/h Anlage auf die SNG-Einspeisung der drei ermittelten Anlagenklassen laut AP 5 können die Kosten für die erforderlichen Einspeiseanlagen abgeschätzt werden. Tab. II.1. 50 fasst die Ergebnisse der Kostenschätzung zusammen. Hierbei ist zu erkennen, dass die Kosten für Gebäude, Messung und Odorierung gleich bleiben. Das hat den Grund, dass bei diesen Modulen die Technik überall ungefähr dieselbe ist. Nur bei der LPG-Zumischung und der Verdichtung erhöhen sich die Kosten um jeweils ca. 50 %. Das liegt einerseits an dem benötigten größeren LPG-Tank, der für die Konditionierung gebraucht wird, und an dem größeren Verdichter, der höhere Volumenströme liefern muss und dadurch auch eine höhere Leistung erfordert.

Da die PtG-Technik die Möglichkeit bietet, Gas durch einen höheren Systemdruck als in Aufbereitungsanlagen (ca. 25 bar) und mit einem bereits angepassten Brennwert zu liefern, können die Kosten für Verdichtung und LPG-Zumischung entfallen.

Es ist zu beachten, dass die vom Einspeiser zu tragenden Kosten nach Gasnetzzugangsverordnung §13 Abs. 1, GasNZV, 2010, auf 250.000 € begrenzt sind. Der Rest der Investition sowie die Betriebskosten werden über die Netznutzungsentgelte gewälzt. Damit durch die SNG-Einspeiseanlagen die Netznutzungsentgelte nicht unnötig steigen, ist auch hier ein effizientes Anlagendesign anzustreben.

Tab. II.1. 50: Abgeschätzte Investition für die Gaseinspeiseanlage nach den Anlageklassen aus AP 5

Anlage (CH ₄ -Output)	1.000 m ³ /h	3.500 m ³ /h	10.000 m ³ /h
Gebäude	1.500.000 €	1.500.000 €	1.500.000 €
Messung	500.000 €	500.000 €	500.000 €
LPG-Zumischung	210.000 €	320.000 €	480.000 €
Verdichtung	730.000 €	1.100.000 €	1.650.000 €
Odorierung	60.000 €	60.000 €	60.000 €
Summe (Gesamt)	3.000.000 €	3.480.000 €	4.190.000 €
Summe (ohne LPG und Verdichter)	2.060.000 €	2.060.000 €	2.060.000 €
vom Einspeiser zu tragen	250.000 €	250.000 €	250.000 €

Abschätzung der Investitionen des Stromanschlusses

Die Investitionen für den Stromanschluss sind wieder abhängig von der jeweiligen Anlagenklasse. Für kleine Anlagen bis 10 MW_{el} ist ein Anschluss an einem 20 kV-Feld in einem Umspannwerk (UW) erforderlich. Dazu wird hinter einem 110-/20-kV Leistungstransformator eine neues Feld notwendig. Die Kosten einer Neuerrichtung eines solchen Mittelspannungsfeldes betragen ca. 100.000 €. Des Weiteren kommen Kosten für die Verlegung der Kabel

vom Anlagenstandort zum nächst gelegenen UW hinzu. Für die Verlegung im Feld werden ca. 120 €/m und für Verlegungen unter der Straße ca. 150 €/m veranschlagt. Die Entfernung von Anlage und UW kann vereinfacht durch die Multiplikation der Luftlinie mit dem Faktor 1,5 abgeschätzt werden [129]. Für mittlere Anlagen bis 40 MW_{el} ist ein 20 kV-Anschluss nicht mehr ausreichend. Diese Anlagentypen erfordern einen Anschluss an das 110 kV-Netz. Hierbei wird der Neubau eines UW in Betracht gezogen. Dabei belaufen sich die Kosten auf ca. 2.000.000 €. Darin enthalten ist ein neuer Transformator mit je einem 110 kV und 20 kV-Schaltfeld. Hinzu kommen noch Kosten für Mittelspannungsfelder, Grundstück, Gebäude und Kabel-/Leitungsverlegungen.

Da PtG-Anlagen in Kombination mit Industrieanlagen eine Leistung von 200 MW_{el} benötigen, muss ein Anschluss an das 380 kV-Netz geplant werden. Die Kosten hierfür können nicht allgemein, sondern nur standortspezifisch ermittelt werden.

Da im Gegensatz zum Gasanschluss für den Stromanschluss aktuell keine Privilegierung von PtG-Anlagen existiert, sind die gesamten Kosten für die Errichtung des Netzanschlusses durch den Anschlussnehmer der PtG-Anlage zu tragen.

Standortanalyse für die Methanisierung und Einspeisung in Baden-Württemberg

Die Standortanalyse bezieht sich ausschließlich auf das Förderprojekt SEE und die zur Verfügung gestellten CO₂-Anlagenklassen aus AP 5. Die wesentlichen Kenngrößen der drei untersuchten Anlagenklassen sind in Tab. II.1. 42 (AP 5) zusammengefasst.

Als relevante Standortfaktoren können folgende Rahmenbedingungen aufgezählt werden:

- Gasnetzanbindung
- CO₂-Quelle (AP5)
- Stromnetzanbindung / Verknüpfung zu EE-Erzeugungseinheiten

Anforderungen in Bezug auf vorhandene CO₂-Quelle, Strom- und Gasnetzanschluss

Für die genannten Anlagenklassen werden die maßgebenden Parameter für die Infrastrukturanbindungen der PtG-Anlagen ermittelt. Die maximale SNG-Erzeugungsleistung hängt von der Leistung der CO₂-Quelle ab. Daraus ergibt sich wiederum der H₂-Bedarf, der die Grundlage für die Ermittlung der Stromanschlussleistung darstellt. Die Herleitung der Dimensionierung des Gas- und Stromnetzanschlusses ist in Abb. II.1. 157 schematisch dargestellt.

Für die gewählten Anlagenklassen liegt die Einspeiseleistung an SNG zwischen 1.000 m³/h und 10.000 m³/h. Damit können diese Anlagen in der Regel ab der Netzebene des regionalen Gastransportnetzes einspeisen. Für den Stromanschluss ist die Spannweite wesentlich größer. Die möglichen Anschlusspunkte können bei kleinen Anlagen an vorhandenen 20 kV-Umspannwerken einfach realisiert werden. Für mittlere Anlagen sind Erweiterungen oder der Neubau von 110 kV-Umspannwerken erforderlich. Großindustrieanlagen erfordern aufgrund der sehr hohen Anschlussleistungen in jedem Falle Maßnahmen am 380 kV-Netz.

	Klein [500 Nm ³ /h CO ₂] Biogasanlage, BHKW	Mittel [500 – 10.000 Nm ³ /h CO ₂] Holzgas-Heizkraftwerk	Groß [>10.000 Nm ³ /h CO ₂] Industrie
CO ₂ - Ausstoß: CO - Ausstoß: H ₂ - Bedarf:	500 Nm ³ /h - 2.000 Nm ³ /h	2.100 Nm ³ /h 1.400 Nm ³ /h 8.100 Nm ³ /h	10.000 Nm ³ /h - 40.000 Nm ³ /h
CH ₄ - Output: → Anschluss an:	1.000 Nm ³ /h Transportltg.	3.500 Nm ³ /h Transportltg.	10.000 Nm ³ /h Transportltg.
El. Leistung Elektrolyse: → Anschluss an:	10 MW 20 kV Vorh. USW	40 MW 110 kV Vorh. USW o. Neubau	200 MW 380 kV Vorh. USW o. Neubau

Abb. II.1. 157: Zusammenfassung der untersuchten PtG-Anlagenklassen

Auswahl der Anlagen nach möglichen Standorten

Aus der ersten CO₂-Anlagenklasse wurden fünf konkrete Standorte von Biogaseinspeiseanlagen im Netzgebiet der Netze BW GmbH analysiert. Die Daten der Anlagen stammen aus dem Einspeiseatlas der Deutschen Energie-Agentur GmbH (dena). Die dena hat diese in Zusammenarbeit mit Partnern aus Land- und Energiewirtschaft im Rahmen des Projekts „Biogaspartnerschaft“ entwickelt. Darin enthalten sind alle Biogasanlagen, die Biomethan ins deutsche Gasnetz einspeisen. Relevant für die Auswertung ist die jeweilige Einspeiseleistung der Anlagen. Durch die Zuschaltung einer PtG-Anlage kann das Produktgas aus der bestehenden Biogasanlage verdoppelt werden. Tab. II.1. 51 zeigt dies beispielhaft für fünf Anlagen in Baden-Württemberg.

Da es sich hierbei um vorhandene Biogaseinspeiseanlagen handelt, ist bereits ein Anschluss an die regionale Gastransportleitungen (TL) vorhanden. Allerdings kann die vorhandene Einspeiseanlage wegen der höheren Einspeiseleistung nicht weiterverwendet werden. Es ist eine neue Einspeiseanlage erforderlich. Aufgrund der Kostengrenze für den Einspeiser wird bei allen Anlagen der Kostenanteil von 250.000 € als Anschlusskosten ans Gasnetz angesetzt. Stromseitig erfolgt der Anschluss der Anlagen an das vorhandene 20 kV-Netz.

Tab. II.1. 51: Standortbeispiele Biogaseinspeisung; Anmerkung: Eigene Darstellung nach Biogaspartner

Standort	Leistung CH ₄ - Biogas [in Nm ³ /h]	Leistung CH ₄ Methanisierung + Biogas [in Nm ³ /h]	Strom MW _{el}	Entfernung AP Strom [in m]	Netzebene Gas	Stromanschluss	Anschlusskosten Gas [in €]	Anschlusskosten Strom [in €]
1	300	600	6,0	600	TL	20 kV An vorh. UW	250.000	190.000
2	260	520	5,2	16.200	TL/VN	20 kV An vorh. UW	250.000	2.530.000
3	700	1.400	14,0	9.500	TL	20 kV An vorh. UW	250.000	1.525.000
4	600	1.200	12,0	4.400	TL	20 kV An vorh. UW	250.000	760.000
5	350	700	7,0	4.000	TL	20 kV An vorh. UW	250.000	700.000

Bei der zweiten CO₂-Anlagenklasse wurde ein Holzvergaser-Heizkraftwerk analysiert. Es befindet sich in der Nähe von Ulm, liegt aber nicht im Netzgebiet der Netze BW GmbH. Wie Tab. II.1. 52 zu entnehmen ist, bedarf es für diese Anlage als Anschlussebene auf der Gasseite einer Ferntransportleitung (FL), während der Stromanschluss ein neues Umspannwerk auf der 110 kV-Ebene erfordert. Weitere solche Anlagen sind im Gebiet von Baden-Württemberg, abgesehen von Forschungsanlagen im kleinen Maßstab, nicht bekannt.

Tab. II.1. 52: Standortbeispiel Holzvergaser-Heizkraftwerk

Standort	Leistung CH ₄ [in Nm ³ /h]	Benötigter Wasserstoff aus Elektrolyse [in Nm ³ /h]	Strom MW _{el}	Netzebene Gas	Stromanschluss	Anschlusskosten Gas [in €]	Anschlusskosten Strom [in €]
1	3.500	8.100	40,5	TL/FL	110 kV Neubau UW	250.000	2.000.000

In der dritten CO₂-Anlagenklasse wurden Beispielstandorte für die in Tab. II.1. 53 aufgeführten Industrieprozesse analysiert, die einen hohen CO₂-Ausstoß verursachen. Bei der Ammoniaksynthese und der Propylen- und Ethylenproduktion fällt sauberes, gereinigtes Kohlendioxid an. Im Gegensatz dazu fällt beim Oxy-Fuel Verfahren der Glasherstellung zusätzlich viel Stickstoff an, was eine CO₂-Abtrennung erforderlich macht. Für den Stromanschluss ist zu erkennen, dass Leistungen in der Größenordnung von konventionellen Kraftwerken erforderlich sind. Solche Anlagen befinden sich ebenfalls außerhalb des Netzgebietes der Netze BW GmbH. Auch hier lässt sich allgemein feststellen, dass ein Anschluss an die Transport- oder Fernleitungsebene erforderlich ist und die Kostenobergrenze für den Gasanschluss für den Einspeiser bei 250.000 € liegt.

Tab. II.1. 53: Standortbeispiel Industriestandorte; Anmerkung: Eigene Darstellung in Anlehnung an Experteninterview Schaaf, 2014 [132]

Standort	Art der CO ₂ -Produktion	Leistung CH ₄ (in Nm ³ /h)	Benötigter Wasserstoff aus Elektrolyse (in Nm ³ /h)	Strom MW _{el}	Netzebene Gas	Stromanschluss
1	Ammoniaksynthese	30.000	120.000	600	FL	380 kV Neubau UW
2	Propylen- / Ethylenprod.	10.000	40.000	200	FL	380 kV Neubau UW
3	Glasherstellung: Oxy-Fuel Verfahren	2.000-5.000	bis zu 20.000	100	TL	110 o. 380 kV Neubau UW

AP 6.6: Detailanalyse der Kosten der Methanisierung

Für die Technologie PtG werden aktuell verschiedene Einsatzkonzepte, wie beispielsweise die Nutzung als Langzeitspeicher für Strom, die Bereitstellung von Regelenergie oder die Erzeugung regenerativer Brennstoffe, diskutiert. Einige dieser Konzepte schließen sich jedoch gegenseitig aus. Um die Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit von PtG-Anlagen greifbarer zu machen, werden nachfolgend die in AP 6.3 getroffenen Einsatzkonzepte *marktgeführt*, *zentral* und der *erzeugungsgeführt*, *dezentral* näher betrachtet. Gemäß AP 6.5 fallen bei einer Einspeisung des SNG in das Erdgasnetz für den Gasnetzanschluss der PtG-Anlage weitere Kosten an, von denen nach derzeitiger Rechtslage maximal 250.000 € vom Anlagenbetreiber zu tragen sind. Im zentralen Ansatz, d.h. bei Bezug des Stroms für die Elektrolyse über den Großhandelsmarkt, ist zudem ein Anschluss der PtG-Anlage an das Stromnetz erforderlich. Die erforderlichen Investitionen sind laut AP 6.5 stark von der jeweiligen Anlagenklasse abhängig und können nur standortspezifisch ermittelt werden. In den Abschätzungen in AP 6.5 wurde deutlich, dass die Kosten für den Gas- und Stromnetzanschluss die Wirtschaftlichkeit von PtG-Anlagen in hohem Maße beeinflussen können. Da diese aber wesentlich von den aktuell gültigen, regulatorischen Rahmenbedingungen abhängig sind, werden diese Kosten in den folgenden Betrachtungen nicht weiter berücksichtigt.

Marktgeführter Ansatz

Unter der Annahme, dass sowohl die Elektrolyse als auch die Methanisierung völlig flexibel betrieben werden können, ergeben sich im marktgeführten Ansatz bei den in AP 6.4 ermittelten maximalen Volllaststunden der PtG-Anlage die in Tab. II.1. 54 dargestellten SNG-Gestehungskosten.

Tab. II.1. 54: SNG-Gestehungskosten im marktgeführten Ansatz bei gegebenen jährlichen Volllastbetriebsstunden der PtG-Anlage

	SNG-Gestehungskosten in €/MWh	
	Optimistisch	Konservativ
Konservativer EE-Zubau (130 h/a)	1.440	3.330
Länder Zubau Onshore (1.780 h/a)	105	243
Optimistischer EE-Zubau (2.500 h/a)	75	173

Die Berücksichtigung einer Mindestlast der Methanisierung von 40 % der Nennleistung erfordert entweder den Einsatz eines Wasserstoffspeichers oder einen dauerhaften Strombezug, um die unterschiedlichen Prozessdynamiken zwischen Elektrolyse und Methanisierung zu überbrücken. Ein Wasserstoffspeicher wird nur dann eingesetzt, wenn die Nutzung des

Speichers betriebswirtschaftlich günstiger ist als der Bezug von Börsenstrom. Aufgrund des derzeitigen Reifegrades der Technologie ist eine belastbare Kostenschätzung aller Komponenten und Teilprozesse zum aktuellen Zeitpunkt nur begrenzt möglich. Die oben beschriebenen Kosten zur Flexibilisierung der SNG-Synthese sind daher implizit über die Kostenstabilität der Methanisierung mitberücksichtigt.

Erzeugungsgeführter Ansatz

Im erzeugungsgeführten Ansatz ist das Winddargebot entscheidend für die Auslegung der PtG-Anlage. Bei einer Auslegung der Komponenten auf Basis der maximalen Einspeisung des Windparks weist die PtG-Anlage dieselben Volllastbetriebsstunden wie der Windpark auf. In Abhängigkeit des jeweiligen Standorts liegen die Volllaststunden von Onshore-Windparks in Deutschland durchschnittlich zwischen 1.500 und 2.000 h/a.

Soll im erzeugungsgeführten Ansatz gezielt aus der Stromerzeugung eines Windparks SNG produziert werden, so sind die Vollkosten von Wind Onshore als Kosten für den Strombezug anzusetzen. Da ein Windpark jedoch nur verhältnismäßig wenige Stunden im Jahr auf Volllast läuft, führt bei einer direkten Kopplung von Windpark und PtG-Anlage eine Auslegung der PtG-Anlage auf die Maximalleistung des Windparks in der Regel zu einer Überdimensionierung und zu hohen SNG-Gestehungskosten. Daher ist in diesem Fall eine wirtschaftliche Abwägung zwischen den Kosten und den Volllaststunden der PtG-Anlage zu treffen. Die kostenoptimale Auslegung der Leistung der PtG-Anlage im Verhältnis zu der Leistung des Windparks P_{PtG}/P_{Wind} kann als mathematisches Optimierungsproblem betrachtet und gelöst werden. Ziel dabei ist es, die SNG-Gestehungskosten zu minimieren. Nachfolgend wird die optimale Auslegung der PtG-Anlage im Verhältnis zu dem EnBW-Windpark in Niedersachsen aus AP 6.4 beispielhaft bestimmt.

Für den **Windpark** werden folgende Annahmen getroffen:

Spezifische Investition:	1.400 €/kW _{el} (ISE, 2013)
Nutzungsdauer:	20 Jahre
Realer Zinssatz:	6% pro Jahr
Wartung und Betrieb:	5% der Investition pro Jahr

Für die **PtG-Anlage** wird die optimistische Abschätzung bzgl. der Investitionen und der Wirkungsgrade gewählt. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich ein optimales Verhältnis von $P_{PtG}/P_{Wind} = 0,58$ mit SNG-Gestehungskosten in Höhe von 227 €/MWh_{chem}. In diesen ist bereits ein Strombezug zu den Vollkosten von Wind Onshore enthalten.

Zusammenfassung der Ergebnisse

In Abb. II.1. 158 ist die Spannweite der SNG-Gestehungskosten, die sich aus der Differenz zwischen optimistischer und konservativer Abschätzung ergibt, dargestellt. Zusätzlich sind die Bereiche der sich ergebenden Volllastbetriebsstunden der PtG-Anlage eingetragen.

Daraus wird deutlich, dass im marktgeführten, zentralen Ansatz eine Wirtschaftlichkeit der SNG-Erzeugung nur unter optimistischen Annahmen darstellbar ist. Im erzeugungsgeführten, dezentralen Ansatz hingegen ist eine Wirtschaftlichkeit selbst bei optimistischen Annahmen nur mit einer Förderung darstellbar.

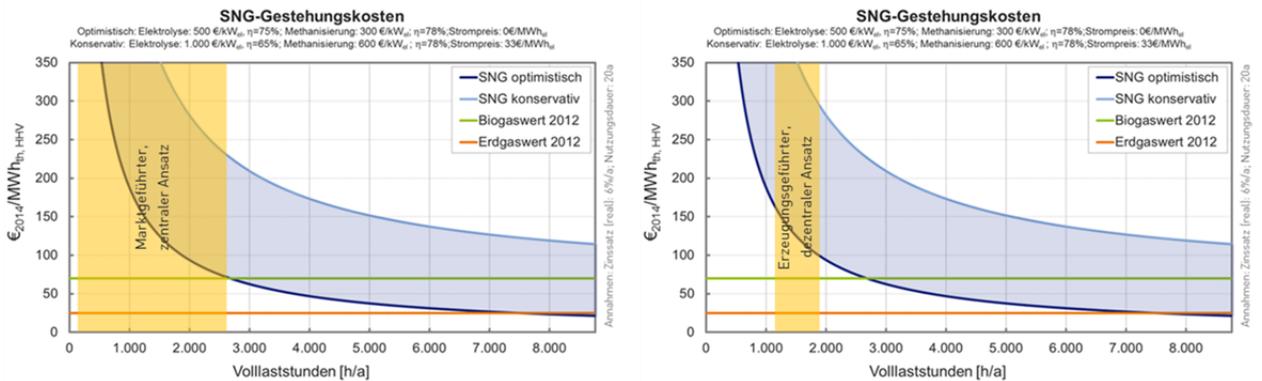


Abb. II.1. 158: Einordnung von markt- und erzeugungsgeführtem Ansatz in die Spannweite der SNG-Gestehungskosten

Die Analysen der einzelnen APs haben gezeigt, dass es eine Vielzahl von Faktoren gibt, die die Wirtschaftlichkeit von PtG-Anlagen beeinflussen. Dazu zählen, wie in Abb. II.1. 159 schematisch verdeutlicht, neben den Prozess- und Standortparametern auch das Einsatzkonzept und die Marktreife der einzelnen Teilkomponenten. Als zentrale Parameter für die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit sind jedoch die folgenden hervorzuheben:

- Kostendegression bei der Elektrolyse
- Verbesserung der Wirkungsgrade von Elektrolyse und Methanisierung
- Erhöhung der Volllastbetriebsstunden der PtG-Anlage
- Prozessdynamik der Methanisierung



Abb. II.1. 159: Wesentliche Einflussparameter auf die Wirtschaftlichkeit von PtG-Anlagen

AP 6.7: Einordnung der Speicherung im Gesamtsystem

Die Analysen zu den Auswirkungen der EE auf die Struktur der stündlichen Residuallast lassen erkennen, dass insbesondere bei einem hohen Anteil intermittierender EE an der Stromerzeugung Maßnahmen zur Flexibilisierung des Energiesystems Strom notwendig werden, um das zunehmende Auseinanderfallen von Erzeugung und Nachfrage auszugleichen.

Für die Szenarien aus AP 6.4 ergeben sich, abhängig vom jeweiligen Anteil der EE an der Stromerzeugung, unterschiedliche Anforderungen an die Flexibilität des Gesamtsystems Strom. In Tab. II.1. 55 sind die jeweils auftretende EE-Ausfallarbeit sowie die maximale negative Residuallast dargestellt. Besonders in den Szenarien **Länder Zubau Onshore** und

Optimistischer EE-Zubau, die einen hohen Anteil Erneuerbarer aufweisen, ist eine hohe Flexibilität erforderlich.

Tab. II.1. 55: Überschussmengen und maximale negative Residuallasten der definierten Strombezugs-Szenarien im marktgeführten Einsatz

Szenario	Konservativer EE-Zubau	Länder Zubau Onshore	Optimistischer EE-Zubau
EE-Ausfallarbeit	0,6 TWh _{el} /a	22,8 TWh _{el} /a	42,0 TWh _{el} /a
Maximale negative Residuallast	14 GW	44 GW	57 GW

Im Vergleich mit den großtechnischen Speicheroptionen Pumpspeicherkraftwerken und Druckluftspeichern zeigt sich, dass deren Speicherkapazität aktuell noch zu gering ist, um die prognostizierten EE-Überschüsse aufzunehmen. In Tab. II.1. 56 sind die derzeit verfügbaren Speicherkapazitäten sowie die langfristigen, technischen Ausbaupotenziale von Pumpspeicherkraftwerken und Druckluftspeichern zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass bei beiden Speichertechnologien ein hohes Ausbaupotential vorhanden ist. Bei einem Ausbau der Kapazitäten könnte von Pumpspeicherkraftwerken und Druckluftspeichern langfristig eine Speicherkapazität von insgesamt bis zu 29 TWh_{el} bereitgestellt werden.

Tab. II.1. 56: Speicherkapazitäten und Potenziale von Pumpspeicherkraftwerken und Druckluftspeichern; Anmerkung: Eigene Darstellung in Anlehnung an Genoese, Oberschmidt, Wietschel (2010) und Hartmann et al. (2012)

	Pumpspeicherkraftwerke	Druckluftspeicher
Aktuell Kapazität	0,04 TWh _{el}	-
Technisches Potenzial	2 TWh _{el}	27 TWh _{el}

Da die Einsatzkonzepte dieser Speichertechnologien jedoch darauf beruhen, Erlöse durch zeitliche Arbitrage der volatilen Strompreise am Großhandelsmarkt zu erzielen, sind sie in der Regel für Speicherzyklen im untertäglichen Bereich ausgelegt. D.h. zur Aufnahme von EE-Überschüssen über längere Zeit sind sie voraussichtlich weniger geeignet.

In Abb. II.1. 160 ist die Charakteristik der negativen Residuallast für die untersuchten EE-Ausbau-Szenarien dargestellt. Beispielhaft wurde untersucht, wie häufig die Überangebotsdauer mehr als 6 h, 12 h und 18 h pro Jahr beträgt. Es ist zu erkennen, dass insbesondere in den Szenarien „Länder Zubau Onshore“ und „Optimistischer EE-Zubau“ langanhaltende EE-Überschüsse auftreten. Um längerfristig größere Mengen an Strom speichern zu können, wäre von allen bekannten Speichermöglichkeiten bisher nur die PtG-Technologie geeignet.

Um einen hohen Anteil fluktuierender EE in das zukünftige Energiesystem integrieren zu können, gibt es neben PtG weitere Maßnahmen, die dazu beitragen können, das Gesamtsystem zu flexibilisieren (Abb. II.1. 161). Da das erzeugte SNG auch außerhalb des Energiesystems Strom genutzt werden kann, kann PtG als eine Maßnahme zur Erhöhung der Stromnachfrage angesehen werden.

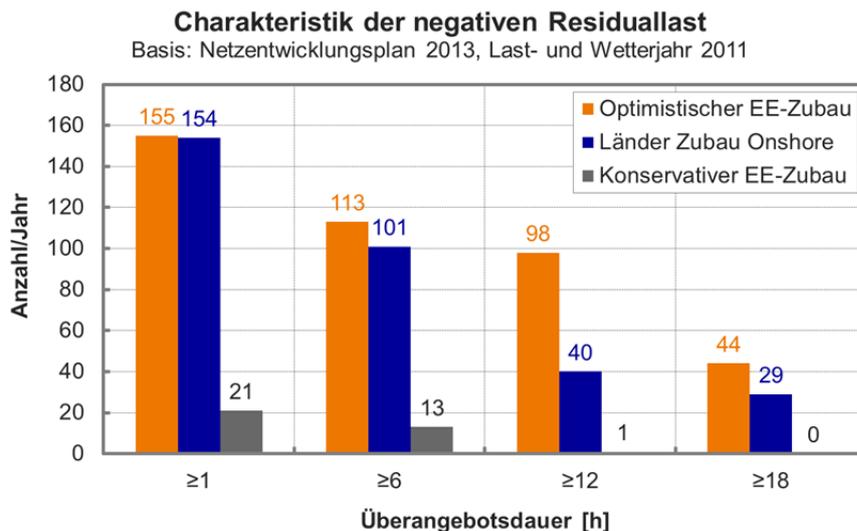


Abb. II.1. 160: Charakteristik der negativen Residuallast der definierten Strombezugs-Szenarien im marktbasierten Einsatz

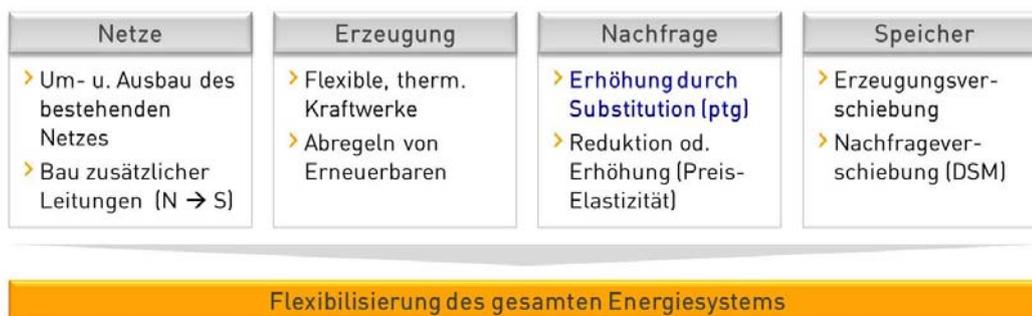


Abb. II.1. 161: Konkurrierende Flexibilitätsmaßnahmen im Überblick; Anmerkung: in Anlehnung an Brunner, Teufel (2013)

Aufgrund ihrer unterschiedlichen technischen Eigenschaften und Restriktionen unterscheiden sich die verschiedenen Flexibilitätsmaßnahmen zum Teil auch deutlich in Bezug auf ihre Kostenstruktur. Daher ist die Vorteilhaftigkeit einer bestimmten Maßnahme sowohl von der jeweiligen Lastsituation als auch vom verfügbaren EE-Dargebot abhängig. Folglich ist davon auszugehen, dass zukünftig keine singuläre Speichertechnologie, sondern ein Mix aus verschiedenen Flexibilitätsalternativen notwendig sein wird, um eine kostenminimale Kombination der unterschiedlichen Ausgleichsmöglichkeiten zu erreichen (vgl. Brunner, Teufel, 2013). Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass PtG-Anlagen aufgrund des geringen Gesamtwirkungsgrads, den damit verbundenen, geringen Einsatzstunden und den noch sehr hohen Investitionen bei der kurzfristigen Stromspeicherung im starken Wettbewerb zu anderen Möglichkeiten der Flexibilisierung von Erzeugung und Nachfrage stehen. Zu nennen sind hier insbesondere Netzbau und Netzausbau, flexible Gasturbinen, EE-Abregelung, Nachfrageverschiebung sowie Pump- und Druckluftspeicher. Wirtschaftliche Chancen für PtG-Anlagen ergeben sich daher vor allem als Langfristspeicher in Energiesystemen mit einem EE-Stromanteil oberhalb von 80 % oder schon vorher bei fehlender Akzeptanz für den Netzausbau, bei höherem Autarkiebestreben der Verbraucher oder als Alternative zur Dekarbonisierung des Transport- und Wärmesektors. Zur Eintrittswahrscheinlichkeit der dafür erforderlichen Rahmenbedingungen sind aktuell keine verlässlichen Aussagen möglich.

2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

2.1 AP 1a: Konstruktion eines PEM Elektrolyseurs (h-tec)

Die in Teil 1 und Teil 2 des Arbeitspaketes entwickelten neuen Materialien und die vorgenommenen Änderungen am EL30 Stack werden für zukünftige Elektrolyseure verwendet. Das entwickelte Reinigungsverfahren für Stackbauteile, das im Teil 2 erarbeitet wurde, wird bei H-TEC für alle Elektrolyse Stacks verwendet. Derzeit ist die Entwicklung eines neuen PEM-Elektrolysestacks im Leistungsbereich von 1 MW geplant. Diese Entwicklung wird auf den Ergebnissen dieses Projektes aufbauen.

Die mit dem Treffen vom Fraunhofer ISE, dem Hersteller der MEA und H-TEC begonnene Zusammenarbeit wird fortgesetzt. Neue Anhaltspunkte für Untersuchungen zur Alterung wurden im Rahmen dieses Projektes gefunden und werden zukünftig weiter untersucht.

Das in Teil 3 entwickelte und zum Patent angemeldete Verfahren zur Verringerung der aus dem Elektrolysesystem kommenden Verunreinigungen des Wasserkreislaufs wird in zukünftigen Elektrolysesystemen verwendet werden.

2.2 AP 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung (ISE)

In Zusammenarbeit zwischen H-TEC und Fraunhofer ISE konnte ein besseres technisches Verständnis zur eingesetzten Hardware aufgebaut werden. Es wurden auf der verfahrenstechnischen und elektrischen Seite Verbesserungsmaßnahmen zur Senkung des Standby-Verbrauchs und zur Erhöhung der Effizienz herausgearbeitet. Diese werden in der Produktüberholung bei der Firma H-TEC umgesetzt und fließen in zukünftige Weiterentwicklungen ein. Für das Fraunhofer-Institut ergibt sich eine weitere Verwertung der wissenschaftlichen Erkenntnisse zur Betriebsführung und zur Degradation in aktuell laufenden Verbundprojekten. Die Ansteuerung des Elektrolyseurs und Kopplung mit erneuerbaren Energien wurde in das Tool zur Systemmodellierung des Instituts übernommen und stellt die Grundlage zur Betrachtung von Geschäftsmodellen und zur Wasserstoff-Ertragsprognose solarer Wasserstoffherzeugungsanlagen dar. Zudem konnten die Erfahrung, welche bei der Durchführung der Stackmessungen gesammelt wurden, auf Einzelzellmessungen am Institut übernommen werden. Dies betrifft vor allem die Überwachung und Monitoring der Reinheit des DI-Wassers. Im Teststandsbau und in der Automatisierung konnte mit den neuen Aufbauten ein neuer Standard etabliert werden, der auf existierende Teststände in naher Zukunft übertragen werden soll.

2.3 AP 2a: Dreiphasen-Methanisierung (DVGW-EBI)

Im Rahmen des Projektes konnte das Verfahrensprinzip der Dreiphasen-Methanisierung erfolgreich von TRL (Technology readiness level) 2 - 3 auf TRL 4 - 5 weiterentwickelt werden. Die dabei erlangten Ergebnisse werden dazu verwendet, eine Demoanlage der Dreiphasen-Methanisierung im Rahmen des *Energy Lab 2.0 – Intelligente Energiewendepattform* am KIT

auszulegen, zu bauen und zu betreiben. Nach derzeitigem Stand soll ein Eduktgas-Volumenstrom von ca. 50 m³/h zu SNG umgewandelt werden. Dabei soll sowohl die CO- als auch die CO₂-Methanisierung mit Realgas untersucht werden. Damit kann der nächste Schritt Richtung Kommerzialisierung der Dreiphasen-Methanisierung vorgebracht werden. Des Weiteren werden die im Rahmen der Untersuchungen zur Hydrodynamik erhaltenen Ergebnisse weitergehend verfolgt. Dazu wird eine Kolonne für 100 m³/h Volumenstrom aufgebaut und betrieben. In dieser Kolonne können Hydrodynamik und Stofftransport in einer für Großanlagen relevanten Versuchsapparatur untersucht werden. Des Weiteren werden die noch nicht publizierten Ergebnisse in Peer-Review Fachzeitschriften veröffentlicht.

Schließlich werden einige der im Rahmen des Projektes identifizierten kritischen Aspekte für die Umsetzung der Power-to-Gas Technologie in Nachfolgeprojekten untersucht. Dies umfasst beispielsweise die Untersuchung und Optimierung des dynamischen Verhaltens der Methanisierung sowie Untersuchungen zur Katalysatorlebensdauer bei dynamischem Betrieb.

2.4 AP 2b: Gasphasen-Methanisierung (Outotec, DVGW-EBI)

In der derzeitigen Marktsituation gibt es noch keine ausreichenden Mengen von Überschussstrom aus regenerativen Quellen, um eine großtechnische Anlage wirtschaftlich betreiben zu können. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Mengen in Zukunft aufgrund eines zunehmenden Anteils von regenerativen Energien am Strommarkt deutlich ansteigen werden. Die Gasphasen-Methanisierung mit Festbettreaktoren ist eine Technologie die umfassend verstanden ist und sich leicht auf verschiedene Anlagengrößen skalieren lässt. Bei Bedarf kann eine Anlage aufgrund der Erfahrungen mit Anlagen mit Festbettreaktoren bei der Outotec GmbH ausgelegt und angeboten werden. Die eigentliche Hürde zur Umsetzung ist jedoch nicht die Methanisierung selbst, sondern vielmehr die Bereitstellung von Wasserstoff mittels Elektrolyse. Auf diesem Gebiet sind weitere Anstrengungen in der Forschung und Entwicklung notwendig, um die erforderlichen Mengen von Wasserstoff zu vertretbaren Kosten herstellen zu können.

2.5 AP 3: Auswahl und Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Iolitec)

Im Rahmen des Projektes konnten fundamentale Erkenntnisse im Bereich der Grundlagenforschung zu thermisch langzeitstabilen Reaktionsmedien gewonnen werden, welche die Chancen auf eine wirtschaftliche Nutzung ionischer Flüssigkeiten in diesem und angrenzenden Bereichen deutlich verbessern. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass ausgewählte ILs bei 250 °C über Stunden hinweg keine Zersetzung erkennen lassen. Durch die Synthese von dikationischen ILs konnten sogar eine im technischen Sinne überzeugende Stabilität bei 300 °C erreicht werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen kann die Entwicklung von thermisch stabilen Reaktionsmedien, aber auch auf Thermoölen auf Basis von ionischen Flüssigkeiten auch nach Projektende bei Iolitec u. a. in Zusammenarbeit mit Partnern, die an einer Anwendung in Ihren Prozessen interessiert sind, weiter vorangetrieben werden.

2.6 AP 4: Brennwertanpassung (KIT-EBI)

Die im Arbeitspaket Brennwertanpassung erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass eine technische C₂₋₄-Synthese aus CO₂ grundsätzlich möglich ist. Unter Bedingungen der Fischer-Tropsch Synthese bei hohen Temperaturen können Brenngaskomponenten erzeugt werden, die (a) zur Brennwerterhöhung von SNG auf die geforderten Werte für H-Gas sowie (b) als Einsatzstoff für die Erzeugung petrochemischer Grundchemikalien dienen können (Erzeugung kurzkettiger Alkene im steam cracker). Als Kohlenstoffquelle könnte damit das CO₂ zusammen mit H₂ aus regenerativen Quellen die heute weithin verwendeten fossilen Rohstoffe Erdöl und Erdgas ersetzen.

Weitere Entwicklungsschritte sind für das untersuchte Verfahren notwendig, insbesondere im Hinblick auf eine Kombination mit der Methan-Synthese. Bei einer im nächsten Entwicklungsschritt durchzuführenden Reaktorauslegung für einen nächstgrößeren Reaktor wird das im Projekt entwickelte mathematische Reaktormodell zur Auslegung einer Pilotanlage oder Großanlage unterstützende Berechnungen ermöglichen.

Während und nach Abschluss der Projektlaufzeit wurden und werden wissenschaftliche Veröffentlichungen zu CO₂-Hydrierung im katalytischen Festbettreaktor im Hinblick auf die katalytische Fischer-Tropsch Reaktion und auf die Systemdynamik präsentiert. Dabei wurde auch die Zusammenarbeit mit einer weltweit führenden Fischer-Tropsch Arbeitsgruppe (an der Universität Kapstadt, Prof. Claeys) einbezogen.

2.7 AP 5: Systembetrachtung (DVGW-EBI, KIT-EBI, ISE)

Einzelsysteme Synthesen

Aus den Arbeitspaketen AP 2 und AP 4 konnten Informationen zur dynamischen Charakteristik der Synthese-Einzelsysteme gewonnen werden, insbesondere über zulässige Bereiche und Änderungsraten der wichtigen Betriebsvariablen (Last, Feed-Zusammensetzung u.a.). Sie decken sich mit den Angaben der Fa. Outotec aus deren Erfahrung mit industriellen Anlagen. Diese Angaben müssen bei der weiteren Verfahrensentwicklung experimentell überprüft und präzisiert werden. Große Bedeutung hat dabei das Katalysatorverhalten bei dynamischer Betriebsweise (chemische und mechanische Stabilität, Lebensdauer). Weiterhin wichtig im Hinblick auf die Dynamik sind die Aspekte Prozess-Regelungen und kritische Apparateteile (wie Flansch-Verbindungen, Materialverhalten, etc.).

Modellierung und Simulation des Gesamtsystems

Die Ergebnisse der Modellierung des Gesamtsystems einschließlich der groben Kostenschätzung zeigen, dass zum einen die Elektrolyse deutlich kostengünstiger werden muss. Auch ein höherer H₂-Druck nach dem Elektrolyseur, in der Größenordnung von 100 bar und mehr, bringt große Vorteile mit sich, weil dann auf den Kompressor verzichtet werden kann. Dieser hat einen signifikanten Energiebedarf, der den Wirkungsgrad der gesamten Umwandlungskette in der Größenordnung von 4 bis 7 Prozentpunkten verschlechtert.

Ein weiteres, neues Ergebnis ist, dass die Methanisierung möglichst dynamisch werden muss, damit der Speicher eingespart werden kann. Letzteres bedeutet einerseits eine Kosteneinsparung und andererseits eine erhebliche Vereinfachung der Systemarchitektur.

Gaszusammensetzung / Brennwertanpassung

Aus den Ergebnissen von AP 2 und AP 4 konnte die Möglichkeit abgeleitet werden, durch Kombination von Methan- und Fischer-Tropsch-Synthese (FT) Mischungen herzustellen, die die aktuellen Anforderungen an ein H-Gas erfüllen. Erste Abschätzungen zeigen, dass die kombinierte Anordnung der beiden Synthesen günstiger ist als die räumlich separaten Anlagen, da bei gleichem Gesamtumsatz an CO₂ die FT-Synthese mit deutlich niedrigerem Umsatz und überstöchiometrischen H₂/CO₂-Verhältnis einfacher betrieben werden kann.

CO₂-Bilanzen, Treibhausgasminderungspotential und Wirkungsgrad der Umwandlungskette

Die Anwendung von CO₂ zur Synthese von SNG-Komponenten aus erneuerbarer elektrischer Energie kann fossile Energieträger ersetzen und dadurch die fossilen CO₂-Emissionen verringern. Entsprechend den spezifischen CO₂-Emissionen des ersetzten fossilen Brennstoffes ist das Minderungspotential bei Ersatz von Braunkohle am größten und für Erdgas am kleinsten. Die quantitativen Angaben können für die Entwicklung politischer Strategien auf der Basis von Systembetrachtungen dienlich sein.

Der Wirkungsgrad der gesamten Umwandlungskette von elektrischem Strom zu Methan liegt knapp unter 50 % - Energieinhalt des Methans (LHV), bezogen auf die elektrische Energie aus dem Windpark.

2.8 AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential (EnBW)

Das Gasnetz könnte mit dem Prinzip Power-to-Gas als geeigneter Langzeitspeicher für ein Überangebot an Strom aus erneuerbaren Energien dienen. Dabei stellt die Bezugsvermeidung von fossilem Erdgas ein realistischeres Einsatzkonzept für Power-to-Gas Anlagen dar als die Nutzung von Untertagegasspeichern. Aufgrund der vorhandenen CO₂-Quellen ist davon auszugehen, dass Power-to-Gas Konzepte vorrangig in der Nähe von Biogasanlagen umgesetzt werden und somit auf dezentraler Ebene in das Erdgasnetz einspeisen. Um zentrale Untertagespeicher nutzen zu können, wären erhebliche Umrüstungen im Gasnetz, z.B. an den Verdichterstationen notwendig, damit eine Umkehrung des heute üblichen Gasflusses von der höheren zur niederen Druckstufe möglich wird.

Der Vergleich der verschiedenen Anlagen- und Einsatzkonzepte unter verschiedenen Rahmenbedingungen gibt Aufschluss darüber, welche Anlagenkomponenten verbessert werden sollten und unter welchen Annahmen sich Power-to-Gas Konzepte im zukünftigen Energiesystem wirtschaftlich darstellen lassen. Durch die Kooperation mit den Partnern aus Industrie und Wissenschaft konnten wichtige Handlungsfelder bezüglich der Dynamik des Gesamtsystems identifiziert werden, die für die Wirtschaftlichkeit von Power to Gas Anlagen essentiell sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Power-to-Gas Anlagen aufgrund des mäßigen Gesamtwirkungsgrads, den geringen Einsatzstunden und den noch sehr hohen Investitionen bei der kurzfristigen Stromspeicherung im starken Wettbewerb zu anderen Möglichkeiten der Flexibilisierung von Erzeugung und Nachfrage stehen. Zu nennen sind hier insbesondere Netzbau und Netzausbau, flexible Gasturbinen, EE-Abregelung, Nachfrageverschiebung sowie Batterie-, Pump- und Druckluftspeicher.

Wirtschaftliche Chancen für Power to Gas Anlagen ergeben sich daher vor allem als Langzeitspeicher in Energiesystemen mit einem EE-Stromanteil oberhalb von 80 % oder schon

vorher bei fehlender Akzeptanz für den Netzausbau, bei höherem Autarkiebestreben der Verbraucher oder als Alternative zur Dekarbonisierung des Transport- und Wärmesektors. Zur Eintrittswahrscheinlichkeit der dafür erforderlichen Rahmenbedingungen sind aktuell keine verlässlichen Aussagen möglich.

3 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens von anderen Stellen

3.1 AP 1a: Konstruktion eines PEM Elektrolyseurs (h-tec)

Im Laufe des Projektzeitraums sind andere PEM-Elektrolyse Hersteller auf Power-to-Gas Anwendungen aufmerksam geworden. Allgemein kann eine Tendenz zu PEM-Elektrolyseuren mit wesentlich größerer Eingangsleistung (in der Größenordnung 1 MW) für eine Kopplung mit erneuerbaren Energien beobachtet werden. Arbeiten, die PEM-Elektrolyse mit einer Methanisierung koppeln sind nicht bekannt geworden, angedacht ist die Nutzung des Wasserstoffs für Mobilität und direkte Einspeisung ins Erdgasnetz.

3.2 AP 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung (ISE)

Aktuell werden in Deutschland mehrere Power-to-Gas-Projekte mit PEM-Elektrolyse durchgeführt bzw. vorbereitet, allerdings adressieren die meisten Projekte die direkte Einspeisung in eine Erdgasleitung (z.B. Thüga-Projekt, Energiepark Mainz, E.ON Reitbrook) ohne nachgeschaltete Methanisierung. Zudem befinden sich die Projekte noch in einem frühen Entwicklungsstadium, so dass der Testbetrieb bisher nur in Frankfurt bei der Thüga begonnen wurde. Einzig das Projekt CO2RRECT unter Beteiligung von Siemens, welches im gleichen Förderprogramm durchgeführt worden ist, hat bereits Daten und Erkenntnisse zur Dynamik eines PEM-Elektrolyseurs erarbeitet und zum Teil auch veröffentlicht. Die bekannten Leistungsdaten und Wirkungsgrade auf Zellebene entsprechen den eigenen Ergebnissen. Die Eignung der PEM-Elektrolyse im dynamischen Betrieb konnte bestätigt werden. Allerdings sind keine Erkenntnisse zur Energiebilanzierung bekannt. Es wird vermutet, dass dies sensible, firmeneigene Daten sind, die aufgrund des Prototypenbaus nicht veröffentlicht werden sollen.

3.3 AP 2a: Flüssigphasen-Methanisierung (DVGW-EBI)

Kürzlich wurde eine Arbeit zur CO-Methanisierung im Slurry-Reaktor von einer chinesischen Gruppe veröffentlicht [128]. Die Veröffentlichung befasst sich jedoch vor allem mit der Katalysatorherstellung, die im Rahmen dieses Projektes nicht betrachtet wurde. Ansonsten sind keine weiteren nennenswerten Arbeiten zu dreiphasigen Methanisierungsverfahren bekannt.

3.4 AP 2b: Gasphasen-Methanisierung (Outotec, DVGW-EBI)

Neben den eigenen Untersuchungen zur Gasphasen-Methanisierung gibt es Aktivitäten von verschiedenen Forschungsstellen zu diesem Thema. Die größte Anlage zur Gasphasen-

methanisierung in Deutschland wird von der Audi AG in Werlte betrieben. Sie ist für eine Anschlussleistung von 6 MW und eine Produktionsmenge von 325 m³/h CH₄ ausgelegt. Die CO₂-Quelle ist eine Biogasanlage. Der Zweck ist neben der Forschung und Technologiedemonstration die industrielle Herstellung von Methan zum Einsatz als Kraftstoff in einer Fahrzeugflotte von PKW. Der Testbeginn war im Juni 2013.

3.5 AP 3: Auswahl und Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Iolitec)

Während der Projektlaufzeit wurden aktuelle Forschungsarbeiten insbesondere auf dem Gebiet von temperaturstabilen Fluiden anhand von internationalen Veröffentlichungen sowie Vorträgen auf entsprechenden Fachtagungen verfolgt und mit Experten diskutiert. Die Forschungen im Verbundvorhaben waren hinsichtlich der Materialauswahl und der Vernetzung der einzelnen Teilprojekte untereinander nicht mit den Ergebnissen Dritter vergleichbar, so dass im Projektzeitraum keine wesentlichen Ergebnisse anderer Forscher bekannt wurden, die die Zielsetzung des Verbundvorhabens in Frage gestellt haben.

3.6 AP 4: Brennwertanpassung (KIT-EBI)

Eine Bearbeitung des gleichen Themas (Kohlenwasserstoff-Synthese zur Brennwertanpassung aus CO₂) ist nicht bekannt geworden. Mit den im Arbeitspaket erhaltenen Ergebnissen ist jedoch der Anschluss gegeben an Arbeiten, die mit konventionellen Synthesegasen mit CO den Syntheseweg zu organisch-chemischen Grundstoffen für die chemische Industrie untersuchen (z.B. Hirsu M., Torres Galvis et al. Science 335 (2012) 835-838).

3.7 AP 5: Systembetrachtung (DVGW-EBI, KIT-EBI, ISE)

Bezüglich der Dynamik und Pufferkapazität der Einzelsysteme und des Gesamtsystems ist eine Bearbeitung des gleichen Themas durch andere Stellen nicht bekannt geworden. Aktuelle Untersuchungen zum Lastwechselverhalten in derzeit betriebenen Versuchsanlagen zu PtG werden nicht publiziert, da die Entwicklungen unter Konkurrenzbedingungen ablaufen. In AP 4 wurde eine mathematische Methode zur Analyse von Übergangsverhalten chemischer Reaktoren entwickelt, die auf andere Verfahren / Reaktoren zur Energiespeicherung angewendet werden kann. Für die Punkte Gaszusammensetzung / Brennwertanpassung sowie CO₂-Bilanzen / Treibhausgaserminderungspotential wurden für die spezielle Kombination Methan- und Fischer-Tropsch-Synthese keine Bearbeitungen bei anderen Stellen bekannt.

3.8 AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential (EnBW)

Fachakteure aus Wirtschaft, Verbänden und Wissenschaft haben sich in der Strategieplattform Power-to-Gas zusammengeschlossen, um die Systemlösung Power-to-Gas und die Idee der Stromspeicherung im Erdgasnetz weiterzuentwickeln, einer breiteren Öffentlichkeit vorzustellen und mit Entscheidungsträgern zu beraten. Die Strategieplattform verfolgt die Zielsetzung:

- die weitere technologische Entwicklung der Systemlösung Power-to-Gas zu fördern,
- Handlungsempfehlungen zur Schaffung der politischen Rahmenbedingungen zu erarbeiten und

- Politiker und Entscheider zu informieren.

Um diese Ziele zu erreichen, bündelt die Strategieplattform das bereits vorhandene Wissen rund um das Themenfeld und analysiert relevante Schnittstellen zu anderen Gasnutzungskonzepten (z. B. Einspeisung von Methan aus Biomasse in das Erdgasnetz und Nutzung von Erdgas in Fahrzeugen). Die Akteure der Strategieplattform erarbeiten zudem wirtschaftliche Handlungsoptionen und untersuchen zentrale Fragestellungen im Hinblick auf die Schaffung von Business Cases. Die Ergebnisse dieser Arbeit fließen in Positionspapiere mit Handlungsempfehlungen für das politische Umfeld ein. Auf diese Weise wird zum einen der Handlungsbedarf im energiewirtschaftlichen und politischen Kontext verdeutlicht, zum anderen werden Forschungs- und Pilotprojekte angestoßen. Die Strategieplattform stärkt damit die Wahrnehmung des Themas „Integration von Strom aus erneuerbaren Energien in das Erdgasnetz“ in der Politik und initiiert eine politische Diskussion (siehe <http://www.powertogas.info>). Die EnBW ist Gründungsmitglied der Strategieplattform und hat die Erkenntnisse des SEE-Projekts an den entsprechenden Stellen einfließen lassen. Die von der Plattform vertretenen Aussagen zeigen daher hohe grundsätzliche Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus AP 6.

4 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projektes wurden unter Mitwirkung aller Verbundpartnern kürzlich im Rahmen der Fachzeitschrift *energie | wasser-praxis (EWP)* 65 (2014) 11, S. 35 - 59, veröffentlicht. Diese Veröffentlichungsreihe umfasst einen Übersichtsbeitrag zu dem Projekt sowie 8 Einzelveröffentlichungen zu den jeweiligen Arbeitspaketen.

Darüber hinaus wurden von den einzelnen Partnern folgende Veröffentlichungen/Tagungsbeiträge durchgeführt:

4.1 AP 1a: Konstruktion eines PEM Elektrolyseurs (h-tec)

H-TEC hat bei Messeauftritten und auf Kongressen und Workshops nicht nur allgemein über Power-to-Gas sondern in diesem Zusammenhang auch die Methanisierung und speziell auch dieses Projekt beworben. Des Weiteren wurde ein Patent angemeldet.

4.2 AP 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung (ISE)

Bisher wurden, abgesehen von dem eingangs erwähnten EWP-Beitrag, keine Ergebnisse aus dem AP 1b jenseits des obligatorischen Berichtswesens für den Projektträger veröffentlicht. Aktuell erfolgt eine Abstimmung zwischen H-TEC und Fraunhofer ISE zu möglichen Veröffentlichungen.

4.3 AP 2a: Flüssigphasen-Methanisierung (DVGW-EBI)

Veröffentlichungen

2014

Lefebvre, J., Götz, M., Bajohr, S., Reimert, R., Kolb, T.: Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation. Fuel Processing Technology, 2014. *Veröffentlichung akzeptiert, wird zeitnah erscheinen*

Götz, M., Reimert, R., Wimberg, J., Schubert, T.: Long-term thermal stability of selected ionic liquids in nitrogen and hydrogen atmosphere. Thermochemica Acta, 2014. *Veröffentlichung akzeptiert, Druckfahne wird derzeit erstellt*

Bajohr, S., Schollenberger D., Buchholz D., Weinfurter T., Götz M.: Kopplung der PtG-Technologie mit thermochemischer Biomassevergasung: Das KIC-Projekt „DemoSNG“. gwf - Gas|Erdgas 155 (2014) 07, S. 470-475

2013

Götz, M., Ortloff, F., Reimert, R., Basha, O., Morsi, B.I., Kolb, T.: Evaluation of Organic and Ionic Liquids for Three-Phase Methanation and Biogas Purification Processes. Energy Fuels 27 (2013) 8, S. 4705-4716

Götz, M., Bajohr, S., Graf, F., Reimert, R., Kolb, T.: Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese, Chemie Ingenieur Technik 85 (2013) 7, S. 1-7

2012

Bajohr, S., Götz, M., Graf, F., Kolb, T.: Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette, gwf-Gas/Erdgas 05 (2012), S. 328 - 335

2011

Götz, M., Bajohr, S., Buchholz, D.: Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz, energie|wasser-praxis 62 (2011) 5, S. 72 - 76

Götz, M., Ortloff, F., Bajohr, S., Graf, F.: Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur, gwf-Gas / Erdgas 152 (2011) 4, S. 200 - 210

Senner, J., Burmeister, F., Götz, M.: Optionen der Konditionierung von aufbereitetem Biogas mit Flüssiggas, energie | wasser-praxis, 62 2011 (9), S. 52 - 60

Graf, F.; Bajohr, S.; Götz, M.: Methanherstellung aus grünem H₂ und CO₂ - Über SNG-Erzeugung & CO₂-Methanisierung, HZwei 11(2011) April, S. 26/27

Graf, F., Götz, M., Bajohr, S.: Injection of biogas, SNG and hydrogen into the gas grid - Potential and limits, gwf-Gas / Erdgas International Issue (2011) 1, S. 30 – 40

Tagungsbeiträge

2014

Götz, M., Reimert, R., Bajohr, S.: Production of SNG in a Slurry Bubble Column Reactor, Vortrag, Thirty-First Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, 6. – 9. Oktober 2014

Götz, M.: What are the current barriers and what could policy do to solve them regarding CO₂ Fuels, Vortrag, SCOT event at CO₂ Forum, Lyon, 26. September 2014

Götz, M., Lefebvre, J., Reimert, R.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation, Poster, CO₂ Forum - Large-volume CO₂ Utilization: Enabling Technologies for Energy and Resource Efficiency, Lyon, 25. – 26. September 2014

Götz, M.: State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications, Vortrag, International Gas Union Research Conference (IGRC), Copenhagen, 17. – 19. September 2014

Götz, M.: Recent Developments in Three Phase Methanation, Vortrag, Methanation and Second Generation Fuels, Nürnberg, 12. – 13. Juni 2014

Götz, M., Lefebvre, J., Bajohr, S., Reimert, R.: Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Erzeugung von SNG, Poster, SNG als Schlüssel für künftige Energiesysteme, München, 09. Mai 2014

2013

Götz, M., Reimert, R.: Three Phase Methanation: Investigation of Hydrodynamics and their Influence on Overall Reaction Kinetic, Poster, Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidynamik und Trenntechnik, Würzburg, 25. – 27. September 2013

Götz, M., Bajohr, S., Kolb, T.: The Natural Gas Grid as Backbone of a stable RES-based Energy System, Vortrag, ICEPE 2013 – Third International Conference on Energy Process Engineering, Frankfurt, 05.06.2013

Götz, M.: Methanisierung in Dreiphasen-Reaktoren, Vortrag, Innovationsforum PGP, Leipzig, 25.04.2013

2012

Götz, M., Reimert, R., Bajohr, S.: Modellierung einer Dreiphasen-Methanisierung unter Berücksichtigung des Strömungsregimes, Vortrag, Fließschemasimulationen in der Energietechnik, Leipzig, 13.11.2012

Götz, M., Reimert, R., Bajohr, S.: Application of a three phase reactor for the production of SNG, Vortrag, Twenty-Ninth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 15 - 18.10. 2012

Götz, M., Reimert, R., Bajohr, S.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation, Poster, Twenty-Ninth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 15 - 18.10. 2012

Götz, M., Ortloff, F., Reimert, R., Kolb, T.: Messung der Löslichkeit von Gasen in Ionischen Flüssigkeiten - Anwendung bei der Biogasaufbereitung und der Methanisierung, Poster, ProcessNet-Jahrestagung und 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2012, Karlsruhe, 10 - 13.09. 2012

Schubert, T., Sahin, H., Götz, M., Bär, K., Buchholz, D.: Novel Aspects for the use of Ionic Liquids as Thermal Fluids, Poster, EUCHEM 2012, Celtic Manor, Wales, 5 - 10.08. **2012**

Götz, M., Bajohr, S., Buchholz, D., Reimert, R.: Methanisierung in Dreiphasen-Reaktoren zur Optimierung des Power-to-Gas Prozesses, Vortrag, Methanisierung und Second Generation Fuels, Nürnberg, 29 - 30.05. 2012

Götz, M., Bajohr, S., Buchholz, D., Reimert, R.: Neuartiges Methanisierungsverfahren für die Erzeugung von SNG aus regenerativen Quellen, Vortrag, DGMK-Fachbereichstagung Konversion von Biomassen („Velen X“), Rotenburg a. d. F., 19 - 21.03. 2012

2011

Götz, M., Buchholz, D., Reimert, R., Bajohr, S.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation, Proceedings International Gas Union Research Conference (IGRC), Seoul, 19 - 21.10. 2011

Götz, M., Buchholz, D., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase-methanation, The European Gas Technology Conference (EGATEC), Kopenhagen, 12 - 12.03. 2011

4.4 AP 2b: Gasphasen-Methanisierung (Outotec, DVGW-EBI)

Veröffentlichungen

T. Schaaf, J. Grünig, A. Orth, Methanation of CO₂ : *Storage of Renewable Energy in a Gas Distribution System*, Power Magazine, <http://www.powermag.com/methanation-of-co2-storage-of-renewable-energy-in-a-gas-distribution-system/> (2013)

T. Schaaf, J. Grünig, M. Schuster, A. Orth, *Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz – Methanisierung von CO₂-haltigen Gasen*, Chemie Ingenieur Technik, Sonderausgabe Reaktionstechnik 2014, 86, No. 4, S. 476-485

T. Schaaf, J. Grünig, M. Schuster, A. Orth, *Methanation of CO₂ – storage of renewable energy in a gas distribution system*, Energy, Sustainability & Society (noch nicht veröffentlicht)

Tagungsbeiträge

Schaaf, T., von Garnier, A., Orth, A.: Methanisierung von CO₂ -haltigen Gasen zur Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz; Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen „Energieverfahrenstechnik“ und „Hochtemperaturtechnik“, Frankfurt am Main (2012)

Schaaf, T., Grünig, J., Orth, A.: Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz - Methanisierung von CO₂-haltigen Gasen; Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg (2013)

Grünig, J., Schaaf, T., Orth, A.: Methanation of CO₂ – storage of renewable energy in a gas distribution system; ICEPE, Frankfurt am Main (2013)

4.5 AP 3: Auswahl und Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Iolitec)

Es wurden keine Erfindungen- oder Schutzrechte während der Projektlaufzeit angemeldet. Teile der Ergebnisse sollen jedoch demnächst publiziert werden und wurden auf folgenden Fachtagungen vorgestellt und diskutiert:

Veröffentlichungen

Götz, M., Reimert, R., Wimberg, J., Schubert, T.: Long-term thermal stability of selected ionic liquids in nitrogen and hydrogen atmosphere. *Thermochimica Acta*, 2014. *Veröffentlichung akzeptiert, Druckfahne wird derzeit erstellt*

Tagungsbeiträge

2014

ACS Spring Meeting, Dallas, 17. März 2014

2013

5th Congress On Ionic Liquids (COIL 5), Portugal (Algarve), 21-25 April 2013

TechConnect World 2013, Washington, 12. – 15. Mai 2013

2nd International Conference on Materials for Energy (EnMat II), Karlsruhe, 12. – 16. Mai 2013

2012

ACS National Meeting & Expo, San Diego Spring, 26. März 2012

Cleantech 2012, Santa Clara, 18. – 21. Juni 2012

WILS 2012 – International Workshop on Ionic Liquids - Seeds for New Engineering Applications, Lissabon, Portugal, 2. - 3. Februar 2012

ACHEMA 2012, Frankfurt am Main, 18. – 22. Juni 2012

Green Solvents 2012, Boppard, 9. Oktober 2012

2011

ILSEPT I - 2011, Barcelona, 4. – 7. September 2011

4.6 AP 4: Brennwertanpassung (KIT-EBI)

Veröffentlichungen

Eilers H., Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Chemical Storage of Renewable Electricity in Hydrocarbon Fuels via H₂, Tagung "Reducing the Carbon Footprint of Fuels and Petrochemicals", Berlin, Oktober 2012, DGMK-Tagungsbericht 2012-3, S. 83-90, ISBN 978-3-941721-26-5

Iglesias Gonzalez M., Edzang R., Schaub G.: Combinations of CO/CO₂ Reactions with Fischer-Tropsch Synthesis, *Catalysis Today*, 215, 2013, S. 194-200. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.04.019

Schaub G., Eilers H., Iglesias Gonzalez M.: Chemical Storage of Renewable Electricity via Hydrogen – Principles and Hydrocarbon fuels as Example, Chapter 30 in: Stolten D., Scherer V. (Hrsg.) *Transition to Renewable Energy Systems*, S. 619-628, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2013

Iglesias G. M., de Vries C., Claeys M., Schaub G.: Chemical Energy Storage in Gaseous Hydrocarbons via Iron Fischer-Tropsch Synthesis from H₂/CO₂ – Kinetics, Selectivity and Process Considerations, *Catalysis Today*, 2014, DOI: 10.1016/j.cattod.2014.05.020

Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Gaseous Hydrocarbon Synfuels from Renewable Electricity via H₂/CO₂ - Flexibility of Fixed-Bed Catalytic Reactors, 4th International Congress on Green Process Engineering, Sevilla, 2014, Tagungsbericht, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 106, 2014, ISBN: 978-2-910239-80-0

Vorträge

Eilers H., Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Chemical Storage of Renewable Electricity in Hydrocarbon Fuels via H₂, Tagung "Reducing the Carbon Footprint of Fuels and Petrochemicals", Berlin, Oktober 2012

Schaub G., Eilers H., Iglesias Gonzalez M.: Chemical Storage of Renewable Electricity via Hydrogen – Principles and Hydrocarbon fuels as Example, 3rd International Conference on Energy Process Engineering, Transition to Renewable Energy Systems, Frankfurt, 3-6 June, 2013

Iglesias Gonzalez M., de Vries C., Claeys M., Schaub G.: Chemical Energy Storage in SNG Components via Fischer-Tropsch Synthesis from H₂/CO₂ – Kinetics, Selectivity and Process Considerations, XIth European Congress on Catalysis (EuropaCat), Lyon, September, 2013

Schaub G., Iglesias Gonzalez M., Eilers H.: Chemische Reaktoren als Elemente eines Flexiblen Energiesystems?, ProcessNet Jahrestreffen Energieverfahrenstechnik, Karlsruhe, Februar, 2014

Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Gaseous Hydrocarbon Synfuels from Renewable Electricity via H₂/CO₂ - Flexibility of Fixed-Bed Catalytic Reactors, 4th International Congress on Green Process Engineering, Sevilla, 7-10 April, 2014

Poster

Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Fischer-Tropsch Synthesis with H₂/CO₂ mixtures- Production of short chain Hydrocarbons, Syngas Convention: Fuels and chemicals from synthesis gas: state of the art, Kapstadt, Südafrika, 1. – 4. April 2012

Iglesias Gonzalez M., Edzang R.: Schaub G., Combinations of CO/CO₂ Reactions with Fischer-Tropsch Synthesis, SynFuel2012 Symposium, München, 29. – 30. June 2012

Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Fischer-Tropsch Synthesis with H₂/CO₂-Production of Substitute Natural Gas (SNG) Components for Energy Storage, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2013, Würzburg, Mai 2013

Iglesias Gonzalez M., de Vries C.: Claeys M., Schaub G.: Chemical Energy Storage in SNG Components via Fischer-Tropsch Synthesis from H₂/CO₂ – Kinetics, Selectivity and Process Considerations, XIth European Congress on Catalysis (EuropaCat), Lyon, September, 2013

Iglesias Gonzalez M., Eilers H.: Schaub G., Fischer-Tropsch Synthese under non-Steady State Operation: Process and Catalyst Aspects, XIth European Congress on Catalysis (EuropaCat), Lyon, September, 2013

Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Gaseous Hydrocarbon Synfuels from Renewable Electricity via H₂/CO₂- Transient operation, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2014, Würzburg, April 2014

Geplante Veröffentlichungen

Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Gaseous Hydrocarbon Synfuels from Renewable Electricity via H₂/CO₂- Transient operation, Themenheft Chemie Ingenieur Technik 'Reaktionstechnik', 2014/15

Iglesias Gonzalez M., Schaub G.: Gaseous Hydrocarbon Synfuels from Renewable Electricity via H₂/CO₂: Flexibility of Fixed-Bed Catalytic reactors, International Journal of Chemical Reactor Engineering (IJCRE), 2014/15

Iglesias Gonzalez M.: Gaseous Hydrocarbon Synfuels from Renewable Electricity via H₂/CO₂- Kinetics, Selectivity and fundamentals of process development for transient operation, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2015

4.7 AP 5: Systembetrachtung (DVGW-EBI, KIT-EBI, ISE)

Bisher wurden keine Ergebnisse aus dem AP 5 jenseits des obligatorischen Berichtswesens für den Projektträger und des eingangs erwähnten EWP-Beitrages veröffentlicht. Aktuell erfolgt eine Abstimmung zwischen den SEE-Projektpartnern zu gemeinsamen Veröffentlichungen.

4.8 AP 6: Strommengen und wirtschaftliches Potential (EnBW)

Brunner, Ch.: Changes in electricity spot price formation in Germany caused by a high share of renewable energies. In: Energy Syst. DOI 10.1007/s12667-013-0084-2, July 2013

Brunner, Ch., Teufel, F.: The Competition of Different Measures to Increase Flexibility in Energy Systems with a High Share of Fluctuation Energy Sources. In: Green, 3(1): 59-67. DOI 10.1515/green-2013-0002, March 2013

Brunner, Ch., Michaelis, J., Möst, D.: The Role of Power-to-Gas Concepts in Future Energy and Transport Systems. GEPLANT.

5 Literaturverzeichnis

- [1] **BMU:** *Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2008.* Dezember 2009
- [2] **BMU:** *Weiterentwicklung der Ausbaustrategie Erneuerbare Energien - Leitstudie 2008.* Oktober 2008
- [3] **Tamme, Rainer:** *Speichertechnologien für erneuerbare Energien – Voraussetzung für eine nachhaltige Energieversorgung.* Forschungsverbund Sonnenenergie FVS, Themen 2006
- [4] **Ter-Gazarian, A.:** *Energy Storage for Power Systems.* Stevenage : Peter Peregrinus Ltd., 1994

- [5] **Buck, C.:** *Vorratskammern für Strom*. In: Pictures of the Future. – Herbst 2009 – S. 31 – 33
- [6] **Sedlacek, R.:** *Untertage-Gasspeicherung in Deutschland*. In: Erdöl, Erdgas, Kohle. – November 2009, Heft 11 - S. 412-426
- [7] **Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU):** *Leitstudie 2008*. Weiterentwicklung der Ausbaustrategie Erneuerbare Energien vor dem Hintergrund der aktuellen Klimaschutzziele Deutschlands und Europas. 2008
- [8] **Umweltbundesamt:** *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix 1990-2008 und erste Schätzung 2009*. Homepage: <http://www.umweltbundesamt.de/energie/archiv/co2-strommix.pdf>, Stand: 20.07.2010
- [9] **Miller WR, Honea FI.:** *Great plains coal gasification plant start-up and modification report*. Technical report, Fluor Technology Inc.; 1986
- [10] **Kopyscinski, J.:** *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009*. Paul Scherrer Institut. In: Fuel, Volume 89, Issue 8, August 2010, - S. 1763-1783
- [11] **Eisenlohr et al.,** Fuels ACS. Div Preprints 1-9. 1974
- [12] **Lommerzheim et al.:** *Die Comflux-Pilotanlage zur Umwandlung von Kohlevergasungsgasen in SNG*. In: GWI, 31, 6, - S. 261 - 264
- [13] **Accumulo di energia con produzione di metano e assorbimento di CO₂.** Technology Information from ENEA (Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development). Januar 2009. http://www.enea.it/produzione_scientifica/pdf_brief/Capriccioli_IdroMetano.pdf
- [14] **V. Barbarossa, A. Capriccioli, B. Sardella, S. Tosti:** *Carbon dioxide utilisation for methane production by renewable energy sources*. Konferenzbeitrag. S4FE (Sustainable Fossil Fuel For Future Energy, Rom, 8.-11. Juli 2009
- [15] Patent RM2007A000433: *Processo per l'utilizzazione di fonti energetiche rinnovabili mediante conversione di anidride carbonica in metano*. Angemeldet am 09.08.2007, veröffentlicht am 10.02.2009, Anmelder u. Erfinder: **A. Capriccioli, S. Tosti**
- [16] **Axel, Düker,** Südchemie. Mündliche Mitteilung, 8.7.2010
- [17] United States Patent 3,989,734. 2. November 1976. **Alper, S. B., Sherwin, M. B., Cochran, N. P.;**
- [18] **Hammer, H.:** *Zur Reaktionstechnik von Blasensäulen-Reaktoren mit suspendiertem Katalysator*. Berlin (West), Techn. Univ., Habil.-Schr., 1968
- [19] **Daum, K.-H.:** *THE LUREC[®] PROCESS – KEY TO ECONOMIC SMELTER ACID PLANT OPERATION*. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Sulphur and Sulphuric Acid Conference 2009, URL: http://www.saimm.co.za/Conferences/Sulphur2009/001-022_Daum.pdf, Stand: 29.07.2010

- [20] **Hasselwander, K.:** *Handling of fluctuating and low-strength SO₂ gases : An overview.* Konferenzbeitrag. Sulphur 2008 (November 2-5, 2008, Rome, Italy)
- [21] **Anderlohr, A.:** *Untersuchungen zur gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Gase in einer katalytischen Wirbelschicht.* Universität Karlsruhe (TH)., Dissertation. 1979
- [22] **Zeeb, H.:** *Desaktivierung von Nickelkatalysatoren bei der Methanisierung von Wasserstoff/Kohlenmonooxid-Gemischen unter Druck.* Universität Karlsruhe (TH)., Dissertation. 1979
- [23] **Hedden et al.:** *Gleichzeitige Konvertierung und Methanisierung von CO-reichen Gasen.* Technologische Forschung und Entwicklung – Nichtnukleare Energietechnik. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe für Bundesministerium für Forschung und Technologie, Forschungsbericht T 86044, Universität Karlsruhe, 1986.
- [24] **Henrich et al.:** *Potenzial von katalysatorbeschichteten „strukturierten Packungen“ für die Methanisierung biomassestämmiger Synthesegase.* Velen DGMK-Tagungsbericht 2008-2, S. 173 – 180. 2008
- [25] **Bajohr, S., Reimert, R.:** *Production of Methane (SNG) from Biomass via the Thermochemical Route.* Proceedings World Gas Conference Buenos Aires, 2009
- [26] **Friedrichs et al.:** *Methanisierung von Kohlenvergasungsgasen im Wirbelbett.* Pilot Entwicklungsstufe, Technologische Forschung und Entwicklung – Nichtnukleare Energietechnik–, Thyssengas GmbH für Bundesministerium für Forschung und Technologie, Forschungsbericht T 85–106, 1985
- [27] **Hedden, K.:** *Methanisierung von CO₂-reichen Gasen :* Schlußbericht zum Forschungsvorhaben Förderkennzeichen 03E 6247 A. Bonn : Bundesministerium für Forschung u. Technologie, 1988
- [28] **Bajohr, S., Henrich, T.:** *Entwicklung eines Verfahrens zur Methanisierung von biomassestämmigem Synthesegas in Wabenkatalysatoren.* In GWF-Gas/Erdgas 150 (2009) 1/2, - S. 45 – 51
- [29] **Lee et al.:** *Fischer—Tropsch synthesis on supported iron catalysts prepared from iron(iii) chloride pretreatment effects on phase changes and catalytic properties.* In Applied Catalysis Volume 52, Issue 3, 1 August 1989, - S. 193 – 209
- [30] **Riedel T., Schaub G., Jun K.-W., Lee K.-W.:** *Kinetics of CO₂ Hydrogenation on a K-Promoted Fe-Catalyst.* Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) – S. 1355-1363
- [31] **Xu et al.:** *Role of CO₂ in the initiation of chain growth and alcohol formation during the Fischer-Tropsch synthesis.* In Catalysis Today, Volume 36, Issue 3, 6 June 1997, - S. 347-355
- [32] **Müller, M., Hübsch, U.:** *Dimethylether.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Vol. 10, Wiley-VCH 2003, 539-542

- [33] **Riedel T.:** *Reaktionen von CO₂ bei der Fischer-Tropsch-Synthese : Kinetik und Selektivität.* Aachen : Shaker, 2003. - III, 202 S. : graph. Darst.; (Berichte aus der Verfahrenstechnik) ISBN 3-8322-1217-5. Karlsruhe, Univ., Dissertation, 2002
- [34] **Rohde et al.:** *Fischer-Tropsch synthesis with CO₂-containing syngas from biomass – Kinetic analysis of fixed bed reactor model experiments.* Studies in Surface Science and Catalysis 2004 (153) - S. 97-102
- [35] **Schaub et al.:** *Synthetic hydrocarbon fuels and CO₂ utilization.* Studies in Surface Science and Catalysis 2004 (153) – S. 17-24
- [36] **Mena Subiranas et al.:** *Combining Fischer-Tropsch (FT) and Hydrocarbon Reactions under FT Reaction Conditions - Catalyst and Reactor studies with Co or Fe and Pt/ZSM-5.* International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 5 A78. 2007
- [37] **Fraser et al.:** *Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview.* In Aust. J. Chem., 2009, 62, - S. 309-321
- [38] **Scott et al.:** *Thermal degradation of cyano containing ionic liquids.* In Green Chem. 2006, 8, - S. 691-696
- [39] **MacFarlane et al.:** *Ionic liquids - Progress on the fundamental issues.* In Aust. J. Chem., 60, - S.3-5. 2007
- [40] **Bara et al.:** *Room-Temperature Ionic Liquids and Composite Materials: Platform Technologies for CO₂ Capture.* In Acc. Chem. Res. 2010, 43, - S.152 f.
- [41] **Kilaru et al.:** *Correlations of Low-Pressure Carbon Dioxide and Hydrocarbon Solubilities in Imidazolium-, Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids.* In Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, - S. 910 – 919
- [42] **Ferguson et al.:** *Solubility, Diffusivity, and Permeability of Gases in Phosphonium-Based Room Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations.* In Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, - S. 1369 – 1374
- [43] **Anderson et al.:** *Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids.* In Acc. Chem. Res. 2007, 40, - S. 1208–1216
- [44] **Kumelan et al.:** *Solubility of the Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen in the Ionic Liquid [bmpy][Tf₂N].* In J. Chem. Eng. Data 2010, 55, - S. 165 - 172
- [45] **Finotello et al.:** *Room Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence on Gas Solubility Selectivity.* In Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, - S. 3453 f.
- [46] **Steines et al.:** *An Ionic Liquid as Catalyst Medium for Stereoselective Hydrogenations of Sorbic Acid with Ruthenium Complexes.* In J. Prakt. Chemie 2000, - S. 348 – 354
- [47] **Dyson et al.:** *Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation.* In Chem. Commun. 2003, - S. 2418 - 2419

- [48] **Schaub et al.:** *Synthetic Hydrocarbon Fuels and CO₂ Utilization*. Studies in Surface Science and Catalysis, 153 - S. 17-24. 2004
- [49] **Unruh et al.:** *Fischer-Tropsch Synfuels from Biomass: Maximizing Carbon Efficiency and Hydrocarbon Yield*. Energy & Fuels 24 –S. 2634 - 2641, DOI: 10.1021/ef 9009 185. 201
- [50] **K. KOIDE, A. TAKAZAWA, M. KOMURA, H. MATSUNAGA:** *Gas holdup and volumetric liquid-phase mass transfer coefficient in solid-suspended bubble columns*. In: Journal of Chemical Engineering of Japan 17 (1984), S. 459-466.
- [51] **R. LEMOINE, A. BEHKISH, L. SEHABIAGUE, Y.J. HEINTZ, R. OUKACI, B.I. MORSI:** *An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in bubble column and slurry bubble column reactors*. In: Fuel Processing Technology 89 (2008), S. 322-343.
- [52] **W.D. DECKWER:** *Reaktionstechnik in Blasensäulen*. Otto Salle Verlag: Frankfurt, Berlin, München, 1985. - ISBN 9783794126064
- [53] **A. SCHUMPE, W.D. DECKWER:** *Viscous media in tower bioreactors: Hydrodynamic characteristics and mass transfer properties*. In: Bioprocess Engineering 2 (1987), S. 79-94.
- [54] **R. KAJI, D. ZHAO, P. LICENCE, B.J. AZZOPARDI:** *Studies of the Interaction of Ionic Liquid and Gas in a Small-Diameter Bubble Column*. In: Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009), S. 7938-7944.
- [55] **X. ZHANG, H. DONG, Y. HUANG, C. LI, X. ZHANG:** *Experimental study on gas holdup and bubble behavior in carbon capture systems with ionic liquid*. In: Chemical Engineering Journal 209 (2012), S. 607-615.
- [56] **H. CHIANG, J.R. HOPPER:** *Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel*. In: Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 22 (1983), S. 225-228.
- [57] **K. KOIDE, T. YASUDA, S. IWAMOTO, E. FUKUDA:** *Critical gas velocity required for complete suspension of solid particles in solid-suspended bubble columns*. In: Journal of Chemical Engineering of Japan 16 (1983), S. 7-12.
- [58] **P.A. RAMACHANDRAN, J.M. SMITH:** *Mixing-cell method for design of trickle-bed reactors*. In: The Chemical Engineering Journal 17 (1979), S. 91-99.
- [59] **J. ZHANG, Y. BAI, Q. ZHANG, X. WANG, T. ZHANG, Y. TAN, Y. HAN:** *Low-temperature methanation of syngas in slurry phase over Zr-doped Ni/γ-Al₂O₃ catalysts prepared using different methods*. In: Fuel 132 (2014), S. 211-218.
- [60] **H. Shirota, T. Mandai, H. Fukazawa, T. Kato,** *Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity*, Journal of Chemical & Engineering Data, 56 (2011) 2453-2459.
- [61] **H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen,** *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*, Thermochimica Acta, 357–358 (2000) 97-102.

- [62] **K. Fujimoto, K. Yokota**, Chem. Lett., 4, (1991), 559-562. DOI: 10.1246/cl.1991.559.
- [63] **G. Centi, S. Perathoner**, Catalysis Today 148, (2009), 191-205. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.075
- [64] **Z. You, W. Deng; Q. Zhang; Y. Wang**, Chinese Journal of Catalysis 34, (2013), 956-963. DOI: 10.1016/S1872-2067(12)60559-2.
- [65] **H. Kim, D. Choi, S.S. Nam, M.J. Choi, K.W. Lee**, *The selective synthesis of lower olefins (C₂ - C₄) by the CO₂ hydrogenation over Iron catalysts promoted with Potassium and supported on iron exchanged (H, K) Zeolite-Y*, in: T. Inui, M. Anpo, K. Izui, S. Yanagida und T. Yamaguchi (Eds)., Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Bd. 114, Elsevier, (1998) 407-410.
- [66] **T. Riedel, G. Schaub, K.W. Jun, K.W. Lee**, Industrial & engineering chemistry research, 40, (2001), 1355-1363.
- [67] **A. Jess, P. Kaiser, C. Kern, R.B. Unde, C. Olshausen**, Chemie Ingenieur Technik 83,(2011),1777-1791, DOI: 10.1002/cite.201100066.
- [68] **R.A. Fiato, E. Iglesia, G.W. Rice, S.L. Soled**, Iron catalyzed CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons, in: T. Inui, M. Anpo, K. Izui, S. Yanagida und T. Yamaguchi (Eds)., Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Bd. 114, Elsevier,(1998), 339-344.
- [69] **W. Wang, J. Gong**, Front. Chem. Sci. Eng. 5, (2011), 2-10. DOI: 10.1007/s11705-010-0528-3.
- [70] **P. Sabatier, J.B-Senderens**, Académie des Sciences 134, (1902), 514.
- [71] **G.A. Mills, F.W. Steffgen**, Catalysis Reviews 8, (1974), 159-210. DOI: 10.1080/01614947408071860.
- [72] **P.J. Lunde, F.L. Kester**, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 13 (1974), 27-33. DOI: 10.1021/i260049a005
- [73] **M.E. Dry**, Applied Catalysis A: General 138, (1996), 319-344, DOI: 10.1016/0926-860X(95)00306-1.
- [74] **T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.S. Nam, K.W. Jun**, Applied Catalysis A: General 186 (1999), 201-213, DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00173-8.
- [75] **H. Schulz, W. Böhringer, C. Kohl, N. Rahman, A. Will**, DGMK-Forschungsbericht, 320, (1984) DGMK, Hamburg.
- [76] **C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto**, Fundamentals of industrial catalytic processes. 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley, (2006), Chapter 5
- [77] **H. Schulz**, Catalysis Today, 228, (2014),113-122, DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.060.
- [78] **M.D. Lee, J.F. Lee, C.S. Chang**, J. Chem. Eng. Japan / JCEJ 23, (1990), 130-136, DOI: 10.1252/jcej.23.130.

- [79] **M. Claeys, P. Moodley, A. Harilal, A. Ferreira**, 10th Natural Gas Conversion Symposium, (2013)
- [80] **A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo**, Applied Catalysis A: General 186, (1999), 41-54. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00163-5.
- [81] **R.P. Mogorosi, N. Fischer, M. Claeys, E. van Steen**, Journal of Catalysis, 289, (2012), 140-150. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.02.002.
- [82] **P. E. Højlund-Nielsen, J. Bøgild-Hansen**, Journal of Molecular Catalysis 17, (1982), 183-193. DOI: 10.1016/0304-5102(82)85029-3.
- [83] **P. Silveston, R.R. Hudgins, A. Renken**. Catalysis Today, 25(2), 1995, 91-112. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00101-K
- [84] **E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methanol. Published online: 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH. DOI: 10.1002/14356007.a16_465.pub2
- [85] **F. Studt, I. Scharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C. F. Elkjaer, J.S. Hummerlshoj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J.K. Norskov**. Nature Chemistry, 6, (2014), 320-324. DOI:10.1038/nchem.1873
- [86] **G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash**, The Journal of Organic Chemistry, 74 (2), (2009), 487-498. DOI: 10.1021/jo801260f
- [87] Grenergy LLC. <http://grenergyllc.com/>. Online Stand: 04.07.2014
- [88] **Smolinka et al.**, NOW-Studie: „Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien“, Revision 1 vom 05.07.2011
- [89] **Götz, M., Köppel, W., Reimert, R., Graf F.**: *Optimierungspotenzial von Wäschen zur Biogasaufbereitung. Teil 2. Chemische Wäschen*. In: Chemie Ingenieur Technik 84 (2012) 1 - 2, S. 81 - 87.
- [90] **Henning, Palzer**, Studie: *Energiesystem Deutschland 2050'*, Fraunhofer ISE, 13. November 2013; <http://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/studie-energiesystem-deutschland-2050.pdf>
- [91] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW): Jahresbericht 2013
- [92] **50 Hertz Transmission GmbH, Amprion GmbH, TenneT TSO GmbH, TransnetBW GmbH. (2013)**: Netzentwicklungsplan Strom 2013 - Zweiter Entwurf der Übertragungsnetzbetreiber. Berlin, Dortmund, Bayreuth, Stuttgart.
- [93] **Albrecht, U., Altmann, M., Michalski, J., Raksha, T., & Weindorf, W. (2013)**: Analyse der Kosten Erneuerbarer Gase. Eine Expertise der Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH. Bochum: Ponte Press.
- [94] **Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e. V. (Hrsg.) (2013)**: Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2012, <http://www.ag-energiebilanzen.de/>

- index.php?article_id=29&fileName=ageb_jahresbericht2012_20130321_1.pdf, 2013, Einsichtnahme: 10.02.2014
- [95] **Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e. V. (Hrsg.) (2013a):** Energieverbrauch in Deutschland, Daten für das 1. bis 3. Vierteljahr 2013, http://www.ag-energiebilanzen.de/index.php?article_id=29&fileName=quartalsbericht_q3_2013_28112013.pdf, 2013, Einsichtnahme: 10.02.2014
- [96] **Bertuccioli, L., Chan, A., Hart, D., Lehner, F., Madden, B., & Standen, E. (2014):** Development of Water Electrolysis in the European Union. Lausanne, Cambridge.
- [97] **Breyer, C., Rieke, S., Sterner, M., & Schmid, J. (2011):** Hybrid PV-Wind-Renewable Methane Power Plants - A Potential Cornerstone Of Global Energy Supply. Preprint to be published in the proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Hamburg.
- [98] **Bundesnetzagentur (2013):** Bericht der Bundesnetzagentur über die Auswirkungen der Sonderregelungen für die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz gemäß § 37 GasNZV an die Bundesregierung zum 31.05.2013. Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen, Bonn.
- [99] **Bundesnetzagentur (2014):** Leitfaden zum EEG-Einspeisemanagement - Abschalttrangfolge, Berechnung von Entschädigungszahlungen und Auswirkungen auf die Netzentgelte. Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen.
- [100] **Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e. V. (2012):** Gaszahlen 2011 – Der deutsche Erdgasmarkt auf einen Blick, 2. Auflage, o. O., 2012
- [101] **Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e. V. (2013):** Erdgasbezugsquellen Deutschlands 2012, http://www.bdew.de/internet.nsf/id/DE_Erdgasbezugsquellen?open&ccm=500020010, 2013, Einsichtnahme: 11.02.2014
- [102] **Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e. V. (2013a):** Gasspeicher in Deutschland, [http://www.bdew.de/internet.nsf/id/E6A1F26A9C05E6CFC125796B0047B9BC/\\$file/Erdgasspeicherkarte%20D%202013_09Apr2013_o_jaehrlich_Ki.pdf](http://www.bdew.de/internet.nsf/id/E6A1F26A9C05E6CFC125796B0047B9BC/$file/Erdgasspeicherkarte%20D%202013_09Apr2013_o_jaehrlich_Ki.pdf), 2013, Einsichtnahme: 11.02.2014
- [103] **Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft (2013b):** Monatlicher Erdgasverbrauch in Deutschland, [http://www.bdew.de/internet.nsf/id/F64BB1B4B6E5D52CC125792000371829/\\$file/Erdgasverbrauch%20monatlich%20Vergleich%202012%202013%2005Dez2013_o_quartalsweise_Ki.pdf](http://www.bdew.de/internet.nsf/id/F64BB1B4B6E5D52CC125792000371829/$file/Erdgasverbrauch%20monatlich%20Vergleich%202012%202013%2005Dez2013_o_quartalsweise_Ki.pdf), 2013, Einsichtnahme: 09.01.2014
- [104] **BWE (2012):** Abschätzung der Bedeutung des Einspeisemanagements nach § 11 EEG und § 13 Abs. 2 EnWG. Berlin: Bundesverband WindEnergie e.V.
- [105] **Cerbe, G. u. a. (2008):** Grundlagen der Gastechnik, völlig Neubearb. 7 Auflage, München Wien, 2008

- [106] **Crotogino, F./Hamelmann, R. (2008)**: Wasserstoff-Speicherung in Salzkavernen zur Glättung des Windstromangebots, (Hrsg.: KBB Underground Technologies GmbH), http://www.ipp.mpg.de/ippcms/ep/ausgaben/ep200802/bilder/wasserstoff_speicher.pdf, 2008, Einsichtnahme: 22.01.2014
- [107] **Biogaspartner (o. J.)**: Einspeiseatlas, <http://www.biogaspartner.de/einspeiseatlas.html>, o. J., Einsichtnahme: 11.02.2014
- [108] **DVGW G 260 (A) (2013)**: Technische Regel – Arbeitsblatt, Gasbeschaffenheit, März 2013
- [109] **DVGW G 262 (A) (2013)**: Technische Regel – Arbeitsblatt, Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung, September 2011
- [110] **DVGW G 265-1 (A) (2013)**: Technische Regel – Arbeitsblatt, Anlagen für die Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in Gasversorgungsnetze; Teil 1: Planung, Fertigung, Errichtung, Prüfung und Inbetriebnahme, Juni 2013
- [111] **DVGW G 280-1 (2004)**: Technische Regel – Arbeitsblatt, Gasodorierung, August 2004
- [112] **DVGW G 685 (2008)**: Technische Regel – Arbeitsblatt, Gasabrechnung, November 2008
- [113] **Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Hrsg.) (2009)**: Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, 4. Auflage, Leipzig, 2009
- [114] **Farchmin, F., Hahn, A., Käppner, R., Waidhas, M., Wasser, T., Wiest, A., & Wolf, E. (2013)**: Patentnr. WO 2013/004526 A1. Weltorganisation für geistiges Eigentum.
- [115] **Genoese, F., Oberschmidt, J., Wietschel, M. (2010)**: Qualitativer und quantitativer Vergleich großer Stromspeicher. Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Karlsruhe.
- [116] **ISE (2013)**: Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien. Studie, Version November 2013. Fraunhofer Institut für solare Energiesysteme ISE, Freiburg.
- [117] **IWES (2013)**: Energiewirtschaftliche Bedeutung der Offshore-Windenergie für die Energiewende. Langfassung. Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik IWES, Kassel.
- [118] **IWES (2014)**: Windenergie Report Deutschland 2013. Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik, Fraunhofer Verlag, Stuttgart.
- [119] **Josef Mehrer GmbH & Co. KG Maschinenfabrik (o. J.)**: Trockenlauf-Verdichter, http://www.mehrer.de/uploads/media/Verdichter_Serie_900.pdf, o. J., Einsichtnahme: 03.03.2014
- [120] **Krayl, P. (2009)**: Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz – Erfahrungsberichte der ersten Biomethananlagen, http://www.dvgw.de/uploads/media/0904krayl_01.pdf, 2009, Einsichtnahme: 19.12.2013

- [121] **Kullmann, H. (2010):** Aufbau und Funktionsweise einer Biogasanlage, http://www.elster-instromet.com/de/download_magazines/Journal_2010_02.pdf, 2010, Einsichtnahme: 17.01.2014
- [122] **Netze BW GmbH (2013):** Abrechnungsbrennwert Dezember 2013, <http://www.netze-bw.de/media/geteilte-medien/docs/veroeffentlichungspflichten/netznutzung/abrechnungsbrennwerte-2013-dezember.pdf>, 2013, Einsichtnahme: 18.02.2014
- [123] **RMG Regel + Messtechnik GmbH (o. J.):** Prozess-Gaschromatograph PGC 9000 VC, <http://www.rmg.com/produkte/messen/aufnehmersysteme/prozess-gaschromatograph-pgc-9000-vc.html>, o. J., Einsichtnahme 03.03.2014
- [124] **Sedlacek, R. (2013):** Untertage-Gasspeicherung in Deutschland, in: Erdöl Erdgas Kohle, (Hrsg.: DGMK - Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle und der ÖGEW - Österreichischen Gesellschaft für Erdölwissenschaften), 129. Jg. 2013 Heft 11, http://www.lbeg.niedersachsen.de/download/81891/Untertage-Gasspeicherung_in_Deutschland_Stand_1.1.2013_.pdf, 2013, Einsichtnahme: 22.01.2014
- [125] **Smolinka, T.; Günther, M.; Garche, J. (2011):** NOW-Studie "Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien". Kurzfassung des Abschlussberichts
- [126] **Sterner, M. (2009):** Bioenergy an renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems. (J. Schmid, Hrsg.) Kassel: kassel university press GmbH.
- [127] **VPT Kompressoren GmbH (o.J.):** Betriebsanleitung für Biogas Schraubenverdichter, Projekt EnBW – BGEA Oberriexingen, o.O, o.J.
- [128] **J. ZHANG, Y. BAI, Q. ZHANG, X. WANG, T. ZHANG, Y. TAN, Y. HAN:** *Low-temperature methanation of syngas in slurry phase over Zr-doped Ni/γ-Al₂O₃ catalysts prepared using different methods.* In: *Fuel* 132 (2014), S. 211-218.

Experteninterviews

- [129] **Andreas Reiner**, Siemens AG, Industry Sector, persönliche Kommunikation, Januar 2013
- [130] **Hr. Skamel**, Andreas Hofer Hochdrucktechnik GmbH, persönliche Kommunikation, 0208/46 996-42
- [131] **Kurzenhäuser, T. / Hanauer, F. (2014):** Zuständigkeitsbereich Technisches Anlagenmanagement Strom/Gas Hoch- und Mittelspannung (Beauftragung und Netztechnik), Netze BW, Stuttgart, persönliches Gespräch am 14. Januar 2014 in Stuttgart.
- [132] **Schaaf, T. (2014):** Zuständigkeitsbereich Projektleiterin Power to Gas, Outotec GmbH, Oberursel, Telefongespräch am 06. März 2014

[133] **Thomas, A. (2014):** Zuständigkeitsbereich Technisches Anlagenmanagement, Bereich Rohrnetze, Netze BW, Stuttgart, persönliches Gespräch am 23.01.2014 in Stuttgart