VIRTUELLES INSTITUT NRW

STROM ZU GAS UND WÄRME

# Virtuelles Institut „Strom zu Gas und Wärme“

## Band III Experimentelle Begleitforschung

### Flexibilisierungsoptionen im Strom-Gas-Wärme-System

### Abschlussbericht des Hauptprojekts (2015 – 2017)

*Das „Virtuelle Institut Strom zu Gas und Wärme“ ist ein vom Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen geförderter und vom Cluster Energieforschung NRW unterstützter Forschungsverbund von sieben Forschungsinstituten, die gemeinsam Flexibilitätsoptionen für das zukünftige Strom-Gas-Wärme-System erforschen. Neben innovativen Technologiepfaden und Systemforschung zählt die Errichtung eines Demonstrationszentrums am Standort des GWI in Essen zum Umfang der hier vorgestellten Arbeiten.*

*Das Virtuelle Institut legt nunmehr die Ergebnisse seiner Arbeit aus dem Zeitraum 2015 - 2017 in insgesamt fünf Bänden vor.*

*Im vorliegenden Band III sind die Ergebnisse der experimentellen Begleitforschung dargestellt. Es erfolgt sowohl eine Darstellung der Labor-Ergebnisse der Elektrolyse (FZJ-IEK 3), der Katalysator-Materialfoschung (RUB TC) und der biologischen Methanisierung (FU), als auch eine Beschreibung der gemeinsamen Demonstrationsanlage, bestehend aus einem Elektrolyse-Teststand (FZJ-IEK3), eines Prototypen einer katalytischen Methanisierung (ZBT) und einer KWK-Anlage zur Rückverstromung (GWI), welche im Rahmen dieses Projekts errichtet wird.*

**Empfohlene Zitierweise:**
K. Görner und D. Lindenberger (Hrsgb.): Virtuelles Institut Strom zu Gas und Wärme - Flexibilisierungsoptionen im Strom-Gas-Wärme-System, Abschlussbericht, Band III, 2018

**Titelbild:** © Gina Sanders / Fotolia

**Datum:** **12.07.2018**

**Website:** **http://strom-zu-gas-und-waerme.de/**

**ewi Energy Research & ffffScenarios gGmbH (EWI); Ko-Koordination**
PD Dr. Dietmar Lindenberger, Broghan Helgeson, Simon Paulus, Jakob Peter, Alexander Polisadov

**Forschungszentrum Jülich,**
**Institut für Energie- und Klimaforschung**
**Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)**
Lara Welder, Dr. Peter Stenzel, Michael Hehemann, Dr. Martin Müller, Natalie Ebersbach, Felix Knicker, Dr. Peter Markewitz, Dr. Martin Robinius, Dr. Bernd Emonts, Prof. Dr. Detlef Stolten

**Forschungszentrum Jülich,**
**Institut für Energie- und Klimaforschung**
**Systemforschung und Technologische Entwicklung (IEK-STE)**
Thiemo Pesch, Jan Christian Koj

**Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT**
Oliver Jochum, Thomas Marzi, Christoph Unger

**Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. (GWI); Projektkoordination**
Dr. Johannes Schaffert, Janina Senner, Nils Brücken, Helena Praefke, Christos Tsiklios, Berat Zejnullahu, Marc Fiebrandt, Prof. Dr. Klaus Görner

**Ruhr-Universität Bochum, Technische Chemie (RUB TC)**
Prof. Dr. Martin Muhler, Julian Gödde, Dr. Cornelius Berger, Dr. Holger Ruland

**Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie gGmbH (WI)**
Frank Merten, Clemens Schneider, Dietmar Schüwer, Mathis Buddeke, Arjuna Nebel, Alexander Scholz, Thomas Hanke, Prof. Dr. Manfred Fischedick

**ZBT GmbH - Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT)**
Dorothee Lemken, Bernd Oberschachtsiek, Tobias Meijer, Lothar Theves,
Dr. Ulrich Gardemann, Michael Steffen, Prof. Dr. Angelika Heinzel

Danke für die freundliche Unterstützung durch Georg Unger und Dr. Stefan Rabe,
Cluster EnergieForschung NRW (CEF.NRW)

Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis ... III
Tabellenverzeichnis ... VII
Abkürzungen ... VIII
6. Technologische Systembegleitforschung ... 483
6.1. Elektrolyse im Labor / Auslegung des Elektrolyseurs ... 483
6.1.1 Alkalische Elektrolyse ... 483
6.1.2 Polymerelektrolyt Elektrolyse ... 485
6.1.3 Praktische Untersuchungen an alkalischen und sauren PEM-Elektrolyseuren ... 486
6.2. Katalytische Methanisierung ... 489
6.2.1 Entwicklung einer Demonstrationsanlage zur Katalytischen Methanisierung ... 491
6.2.1.1. Prozesssimulation, Modellierung ... 492
6.2.1.2. Lastenhefterstellung Methanisierungsanlage ... 494
6.2.1.3. Prozessentwicklung im Labormaßstab ... 496
6.2.1.4. Fazit katalytische Methanisierung (ZBT) ... 511
6.2.2 Katalysatorentwicklung für die Katalytische Methanisierung aus $CO_2$ ... 511
6.2.2.1. Einführung und Motivation ... 511
6.2.2.2. Untersuchung des Referenzkatalysators ... 512
6.2.2.3. Präparation der Nickelkatalysatoren ... 513
6.2.2.4. $CO_2$-Methanisierung ... 515
6.2.2.5. Katalytische Untersuchungen ... 517
6.2.2.6. Charakterisierungsergebnisse ... 518
6.2.2.7. Katalytische $CO_2$-Methanisierung ... 527
6.2.2.8. Zusammenfassung ... 543
6.3. Biologische Methanisierung ... 545
6.3.1 Ermittlung der spezifischen Produktleistung des Prozesses ... 545
6.3.2 Bestimmung des Wirkungsgrades der Konversionskette Strom über Methan zu Strom ... 548
6.3.3 Ermittlung von Prozessbedingungen und Untersuchungen zur Prozessoptimierung ... 553
6.3.4 Entwicklung verfahrenstechnischer Konzepte und Systemlösungen ... 563
6.3.5 Recherche zur Nutzung der Technologie für die Erzeugung weiterer Produkte ... 569
6.4. Anpassung der Versuchs- und Demonstrationsanlage auf Basis gewonnener Ergebnisse und neuer Zielrichtungen ... 573

6.4.1 Power-to-Chemicals ... 573
6.5. Aufbau eines experimentellen Gesamtsystems am GWI ... 575
6.5.1 Planung und Aufbau des Gesamtsystems ... 575
6.5.1.1. Vorbereitung der Infrastruktur ... 577
6.5.1.2. Basisplanung ... 578
6.5.1.3. Bauliche Umsetzung und technische Komponenten ... 582
6.5.1.4. Aufstellung und Inbetriebnahme ... 589
6.5.2 Aufbau eines Elektrolyseurs am GWI ... 589
6.5.3 Auslegung und Aufbau einer Methanisierungsanlage am GWI ... 593
6.5.4 KWK – Technologie zur Rückverstromung ... 594
6.5.5 Erfahrungen, Fazit und Ausblick zum Gesamtsystem ... 598
Literaturangaben ... 601

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 6-1 Schema des Systemaufbaus der alkalischen Elektrolyse ..... 484
Abbildung 6-2 Schema eines PEM-Elektrolysesystems ..... 485
Abbildung 6-3 Kennlinien alkalischer Elektrolysezellen bei 80 °C und 6 M KOH Lösung ..... 487
Abbildung 6-4 Kennlinien von PEM-Elektrolysezellen mit unterschiedlichen Membrandicken ..... 487
Abbildung 6-5 Technologiepfad der chemischen $CO_2$-Methanisierung ..... 489
Abbildung 6-6 $CO_2$-Methanisierung, Gleichgewichtszusammensetzung und $CO_2$-Umsatz, $\lambda$ = 1,0, p = 1,0 bar ..... 492
Abbildung 6-7 Aspen Plus Modell© eines vierstufigen Methanisierungsprozesses ..... 493
Abbildung 6-8 Dreistufiger Methanisierungsprozess und theoretisch erzielbare Gasqualität (trocken) ..... 494
Abbildung 6-9 Bestandteile und Dimensionen der Methanisierungsanlage ..... 494
Abbildung 6-10 Elektrisch beheizbarer Testreaktor (li) und Teststand (re) zur Katalysatorqualifizierung ..... 497
Abbildung 6-11 1. Stufe, Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit des Druckes ..... 497
Abbildung 6-12 2. Stufe, Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit des Druckes ..... 498
Abbildung 6-13 Langzeitverhalten, $CH_4$-Anteil und $CO_2$-Umsatz ..... 499
Abbildung 6-14 Gaszusammensetzung und $CO_2$-Umsatz bei unterschiedlichem Reaktordurchmesser ..... 500
Abbildung 6-15 Schematisches Prozessfließbild der Methanisierungsanlage ..... 501
Abbildung 6-16 Teststandsrack 3D Bild der Methanisierungsanlage ..... 503
Abbildung 6-17 Aufstellsituation ZBT, Methanisierungsanlage mit Bedienplatz ..... 504
Abbildung 6-18 Detail Sicherheitsventile ..... 505
Abbildung 6-19 Detail Mediendosierung ..... 505
Abbildung 6-20 Detail Medienanschlusspaneel ..... 505
Abbildung 6-21 Detail Reaktor Stufe 1 ..... 505
Abbildung 6-22 Detail Reaktor Stufe 2 ..... 505
Abbildung 6-23 Startverhalten des Prozesses ..... 507
Abbildung 6-24 Gaskonzentrationen als Funktion der Zeit bei $\lambda$-Variation ..... 508
Abbildung 6-25 Gaskonzentrationen als Funktion der Austrittstemperatur Stufe 2 ..... 509
Abbildung 6-26 Gaskonzentration als Funktion des Eduktgasgemisches ..... 510
Abbildung 6-27 Diffraktogramm des kommerziellen Referenzkatalysators ..... 513
Abbildung 6-28 $H_2$-TPR-Profil des kommerziellen Referenzkatalysators ..... 513
Abbildung 6-29 Schematische Darstellung der Katalysatorpräparation ..... 515
Abbildung 6-30 Schematische Darstellung der Hochdruckanlage ..... 516
Abbildung 6-31 Schematische Darstellung der Mikroreaktoranlage ..... 517
Abbildung 6-32 Diffraktogramme der präparierten Modellkatalysatoren ..... 518

Abbildung 6-33 $H_2$-TPR-Profile der präparierten Modellkatalysatoren ..... 518

Abbildung 6-34 Diffraktogramme der präparierten $Al_2O_3$-geträgerten Nickelkatalysatoren mit variierender Metallbeladung ..... 521

Abbildung 6-35 $H_2$-TPR-Profile der präparierten $Al_2O_3$-geträgerten Nickelkatalysatoren mit variierender Metallbeladung. 521

Abbildung 6-36 Diffraktogramme der OCNT-geträgerten Katalysatoren ..... 522

Abbildung 6-37 Diffraktogramme der NCNT-geträgerten Katalysatoren ..... 522

Abbildung 6-38 $H_2$-TPR-Profil der OCNT-geträgerten Katalysatoren ..... 522

Abbildung 6-39 $H_2$-TPR-Profil der NCNT-geträgerten Katalysatoren ..... 522

Abbildung 6-40 Diffraktogramme der präparierten Katalysatoren mit variierendem Trägermaterial ..... 524

Abbildung 6-41 $H_2$-TPR-Profile der präparierten Katalysatoren mit variierendem Trägermaterial ..... 524

Abbildung 6-42 Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten OCN-geträgerten Nickel-katalysators nach verschiedenen Präparations-schritten ..... 525

Abbildung 6-43 Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten NCNT-geträgerten Nickel-katalysators nach verschiedenen Präparations-schritten ..... 525

Abbildung 6-44 Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten hochreinen OCNT-geträgerten Nickelkatalysators nach verschiedenen Präparations-schritten ..... 526

Abbildung 6-45 Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten hochreinen NCNT-geträgerten Nickelkatalysators nach verschiedenen Präparations-schritten ..... 526

Abbildung 6-46 $H_2$-TPR-Profile der mittels Auffällung präparierten und kalzinierten OCNT- und NCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren ..... 527

Abbildung 6-47 $CO_2$-Gleichgewichtsumsätze als Funktion der Temperatur und des Druckes ..... 528

Abbildung 6-48 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mt dem kommerziellen Katalysator ..... 529

Abbildung 6-49 Produktselektivität und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator .. 530

Abbildung 6-50 $CO_2$-Umsatz und $H_2/CO_2$-Verhältnis als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator ... 531

Abbildung 6-51 $CO_2$-Umsatz und Druck als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator ..... 532

Abbildung 6-52 Ausschnitt Temperaturprogramm: Langzeitexperiment mit kommerziellem Referenzkatalysator ..... 533

Abbildung 6-53 $CO_2$-Umsatz als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator bei 340 °C ..... 534

Abbildung 6-54 Durchschnittlicher $CO_2$-Umsatz als Funktion der Anzahl an Zyklen mit dem kommerziellen Katalysator bei 340 °C ..... 534

Abbildung 6-55 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator sowie den $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren mit variierender Nickelbeladung zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-% ..... 535

Abbildung 6-56 $CO_2$-Umsatz als Funktion der Nickelbeladung und der Temperatur mit den $Al_2O_3$-geträgerten Nickelkatalysatoren ..... 537

Abbildung 6-57 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit den OCNT-geträgerten Katalysatoren mit variierender Nickelbeladung ..... 538

Abbildung 6-58 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit den NCNT-geträgerten Katalysatoren mit variierender Nickelbeladung ..... 539

Abbildung 6-59 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit 30Ni/OCNT-HP und 30Ni/NCNT-HP ..... 540

Abbildung 6-60 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit 30Ni/OHTC-800 und 30Ni/NHTC-800 ..... 541

Abbildung 6-61 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit 30Ni/OCNT-HP-DP und 30Ni/NCNT-HP-DP ..... 542

Abbildung 6-62 Gegenüberstellung der Methanbildungsraten und den Methankonzentrationen im Produktgas ..... 547

Abbildung 6-63 Darstellung des Umsatzes der Eduktgase auf die Gaskonzentrationen ..... 550

Abbildung 6-64 Abhängigkeit der Gesamtgestehungskosten des Methans von den Volllaststunden und dem Strombezugspreis ..... 552

Abbildung 6-65 Technikumsanlage zur Durchführung der Versuchsreihen ..... 554

Abbildung 6-66 Darstellung der Konzentrationsverläufe im Batch-Betrieb ..... 555

Abbildung 6-67 Graphische Darstellung der aufgenommenen Messwerte zum Methangehalt im Produktgas bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h ..... 556

Abbildung 6-68 Graphische Darstellung der aufgenommenen Messwerte zum Methangehalt im Produktgas bei einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h ..... 557

Abbildung 6-69 Gegenüberstellung der berechneten MBR aller Versuche gruppiert nach den jeweiligen Parameterkombinationen bezüglich der Rührwerksdrehzahl und der Feedparametereinstellung ..... 558

Abbildung 6-70 Gegenüberstellung der gemittelten Methangehalte in den Produktgasströmen aller Versuche gruppiert nach den jeweiligen Parameterkombinationen bezüglich der Rührwerksdrehzahl und der Feedparametereinstellung ..... 559

Abbildung 6-71 Schemadarstellung eines Power-to-Gas-Konzepts bestehend aus Elektrolyseeinheit, biologischer Methanisierung und Gaseinspeisung ins Erdgasnetz ..... 563

Abbildung 6-72 Methanisierung im Biogasfermenter bzw. Nachgärer (In-Situ-Methanisierung) ..... 566

Abbildung 6-73 Schemadarstellung des Ex-Situ-Verfahrens bestehend aus Elektrolyseeinheit, Biogasanlage, biologischer Methanisierung und Gaseinspeisung ..... 567

Abbildung 6-74 Häufigkeit der beschriebenen Produktkategorien in den betrachteten Veröffentlichungen ..... 569

Abbildung 6-75 Häufigkeit der beschriebenen Alkohole in den betrachteten Veröffentlichungen ..... 570

Abbildung 6-76 Ethanol-Ausbeuten nach der jeweiligen Veröffentlichung ..... 571

Abbildung 6-77 Übersicht der Umsetzungsphasen beim Aufbau des Gesamtsystems ..... 576

Abbildung 6-78 Links – die Befüllung des Betonbodens; Rechts- Detailsicht der Fußbodenheizung, Bewehrung ..... 577

Abbildung 6-79 Verschiedene Ausführungen der anlagenspezifischen Abflüsse; von links nach rechts: Elektrolyseur, KWK, Methanisierung ..... 578

Abbildung 6-80 Installation der elektrischen Versorgung ..... 578

Abbildung 6-81 Basis-Planung als Grundlage für die Vergabe ..... 580

Abbildung 6-82 VE-Wasser Aufbereitungsanlage ..... 582

Abbildung 6-83 Schemazeichung des Gesamtsystems der Demonstrations- und Versuchsanlage ..... 583

Abbildung 6-84 Übersicht der Gesamtanlagentechnik ..... 584

Abbildung 6-85 Gasflaschenlager neben der Versuchshalle ..... 585

Abbildung 6-86 Volumenmischer für H2-Versorgung der Methanisierung ..... 586

Abbildung 6-87 Gasspeicher zur Zwischenspeicherung des SNG ..... 586

Abbildung 6-88 Ausbläser; links für brennbare Gase, rechts für sauerstoffreiche Gase ..... 587

Abbildung 6-89 Abluftanlage und manueller Schalter ..... 588

Abbildung 6-90 Finale Aufstellung der Anlagen in der Demonstrationshalle ..... 589

Abbildung 6-91 Schematische Darstellung des Systemaufbaus von Elektrolyse und Methanisierungsverbund ..... 590

Abbildung 6-92 Blick auf und in den bei der Firma Greenlight gefertigten und am GWI aufgestellten Elektrolyseteststand 591

Abbildung 6-93 Elektrolysestack des IEK-3 zur Integration in den Teststand ..... 592

Abbildung 6-94 Wasserstoff nutzende Pfade eines auf erneuerbaren Energien basierenden Energiesystems (Gelb hinterlegt) ..... 593

Abbildung 6-95 KWK-Anlage zur Rückverstromung inkl. Wärmespeicher integriert in einen GWI-Teststand ..... 594

Abbildung 6-96 Schema des GWI-KWK Teststands ..... 596

# TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 6-1 Technische Zieldaten für die Methanisierungsanlage ..... 495

Tabelle 6-2 Typenschild für die Methanisierungsanlage mit den wesentlichen Betriebsparametern ..... 506

Tabelle 6-3 Betriebsparameter für Optimum ..... 510

Tabelle 6-4 Nickelbeladung der präparierten Modellkatalysatoren ..... 519

Tabelle 6-5 Nickelbeladung der präparierten Nickelkatalysatoren mit verschiedenen Nickelbeladungen sowie die relative Abweichung der realen Nickelbeladung von der nominellen Beladung ..... 520

Tabelle 6-6 Metallbeladung der präparierten Nickelkatalysatoren auf unterschiedlichen Trägermaterialien ..... 523

Tabelle 6-7 Metallgehalte der mittels Auffällung präparierten Nickelkatalysatoren mit unterschiedlichen Träger-materialien ..... 525

Tabelle 6-8 $CO_2$-Umsatz als Funktion der Temperatur mit den $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren mit unterschiedlicher Nickelbeladung.Dabei kennzeichnet $XCO2 \uparrow$ den $CO_2$-Umsatz bei erstmaliger Einstellung einer Temperaturstufe und $XCO2 \downarrow$ den $CO_2$-Umsatz bei erneuter Einstellung einer Temperaturstufe. Die Differenz des $CO_2$-Umsatzes bei einer Temperaturstufe ist als $\Delta XCO2$ gekennzeichnet ..... 536

Tabelle 6-9 Auflistung der in der $CO_2$-Methanisierung getesteten Katalysatoren, sowie das verwendete Trägermaterial und die Präparationsmethode. Zusätzlich sind ist der $CO_2$-Umsatz bei 340 °C und der relative $CO_2$-Umsatz bezogen auf den kommerziellen Referenzkatalysator aufgeführt. ..... 543

Tabelle 6-10 Berechnung des stofflichen Wirkungsgrads der Methanisierung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid ..... 549

Tabelle 6-11 Kenndaten Elektrolyseeinheit aus der Technologiecharakterisierung des Vorprojekts ..... 550

Tabelle 6-12 Kenndaten Biologische Methanisierung ..... 551

Tabelle 6-13 Prozentualer Anteil der Wasserstoffgestehungskosten an den Gesamtgestehungskosten ..... 553

Tabelle 6-14 Gegenüberstellung Vor und Nachteile der betrachteten Systemlösungen ..... 568

Tabelle 6-15 Anwendungsbereiche der beschriebenen Produkte. ..... 572

Tabelle 6-16 Technische Daten des aufgestellten KWK-Systems (3.0) [Vail12] ..... 595

# ABKÜRZUNGEN

| | |
|---|---|
| AAS | Atomabsorptionsspektroskopie (atom absorption spectroscopy) |
| AEL | Alkalischer Elektrolyseur |
| AGFW | Energieeffizienzverband für Wärme, Kälte und KWK e. V. |
| AGS | Amtlicher Gemeindeschlüssel |
| AHP | Analytische Hierarchieprozesse (Analytical-Hierarchy-Processes) |
| ARA | Amsterdam, Rotterdam und Antwerpen |
| BAFA | Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle |
| BDH | Bundesverband der Deutschen Heizungsindustrie |
| BEV | Batteriebetriebenes Elektrofahrzeug (Battery Electric Vehicle) |
| BL | Bundesländer |
| BMVBS | Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung |
| BMWi | Bundesministerium für Wirtschaft und Energie |
| BZ | Brennstoffzelle |
| CAPEX | Investitionsausgaben (Capital Expentidure) |
| CCGT | Combined Cycle Gas Turbine |
| CCS | Carbon-Capture-and-Storage |
| CCU | Carbon-Capure-and-Utilisation |
| $CH_4$ | Methan |
| $CH_3OH$ | Methanol |
| CNG | Komprimiertes Erdgas (Compressed Natural Gas) |
| CO | Kohlenstoffmonoxid |
| COP | Coefficient of Performance |
| $CO_2$ | Kohlenstoffdioxid |
| CSP | Concentrated Solar Power |
| DE | Deutschland |
| DME | Dimethylether |
| DMTO | Dimethylether-To-Olfin |
| DSI | Lastintegration (Demand Side Integration) |
| DSM | Lastmanagement (Demand Side Management) |
| EAF | Elektro-Lichtbogenöfen |
| EE | Erneuerbare Energien |
| EEG | Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz) |
| EEX | Europäische Energiebörse (European Energy Exchange) |
| EnWG | Energiewirtschaftsgesetz |
| eq | Äquivalent |
| FCV | Fahrzeug mit Brennstoffzellen-Antrieb (Fuel Cell Vehicle) |
| FCEV | Hybrid-Fahrzeug mit Brennstoffzellen-Antrieb (Fuel Cell Electric Vehicle) |
| FW | Fernwärme |
| Fz | Fahrzeug |
| GDRMA | Gas-Druckregel- und Mischanlage |
| GEG | Gebäudeenergiegesetz |
| GHD | Gewerbe, Handel und Dienstleistungen |
| GIS | Geoinformationssystem |
| GT | Gasturbine |
| $H_2$ | Wasserstoff |
| $H_2O$ | Wasser |
| HT | Hochtemperatur |
| IBN | Inbetriebnahme |
| IKW | Industriekraftwerken |
| IWU | Institut für Wohnen und Umwelt |
| HEV | Hybridfahrzeug (Hybrid Electric Vehicle) |

| | |
|---|---|
| KWK | Kraft-Wärme-Kopplung |
| KOH | Elektrolyt Kaliumhydroxid |
| LANUV | Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz |
| $LH_2$ | Flüssiger Wasserstoff (Liquid Hydrogen) |
| LKW | Lastkraftwagen |
| LMM | Lastmanagement |
| LNF | Leichtnutzfahrzeug |
| LNG | Flüssiges Erdgas (Liquid Natural Gas) |
| LOHC | Chemischer Wasserstoffspeicher (Liquid Organic Hydrogen Carriers) |
| MCA | Multikriterielle Analyse |
| MOP | Maximal Operating Pressure |
| MST | Minimum Spanning Tree |
| MTG | Methanol-To-Gasoline |
| $MX_2$ | Metallhalogeniden |
| $N_2$ | Stickstoff |
| NEP | Netzentwicklungsplan |
| NMC | Mesoporöser Kohlenstoff |
| $NO_X$ | Stickoxide |
| $O_2$ | Sauerstoff |
| OCGT | Open Cycle Gas Turbine |
| OH | Hydroxidionen |
| OME | Oxymethylenether |
| OSM | Open Street Map |
| OPEX | Betriebskosten (Operational Expenditures) |
| PEF | Primärenergiefaktor |
| PEMEL | Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyseur (polymer electrolyte membrane electrolyzer) |
| PEMFC | Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Fuel Cell) |
| PHEV | Plug-in-Hybridfahrzeug (Plug-In Electric Vehicle) |
| PRL | Primärregelleistung |
| PtC | Strom-zu-Chemikalien (Power-to-Chemicals) |
| PtG | Strom-zu-Gas (Power-to-Gas) |
| PtH | Strom-zu-Wärme (Power-to-Heat) |
| PtF | Strom-zu-Treibstoffen (Power-to-Fuels) |
| PtX | Überbegriff für alle Strom-zu-… (Power-to-X) Technologien |
| PV | Photovoltaik |
| RES | Renewable Energy System |
| SGK | Stromgestehungskosten |
| SiC | Siliziumcarbid |
| SNG | Synthetisches Erdgas (synthetic natural gas) |
| SOFC | Oxidkeramische Brennstoffzelle (Solid Oxid Fuel Cell) |
| SOEL | Hochtemperaturelektrolyseur |
| SRL | Sekundärregelleistungsabruf |
| TEP | Theoretische industrielle Elektrifizierungspotenziale |
| THG | Treibhausgas |
| TRL | Technischer Reifegrad (engl. Technology Readiness Level) |
| TTW | Tank-zu-Rad (Tank-to-Wheel) |
| TPR | Temperatur-Programmierte Reduktion |
| TYNDP | Ten Year Network Development Plan |
| WEA | Windenergieanlage |
| WEO | World Energy Outlook |
| WLD | Wärmeleitfähigkeitsdetektor |
| WP | Wärmepumpe |
| WTT | Quelle-zu-Tank (Well-to-Tank) |
| WTW | Quelle-zu-Rad (Well-to-Wheel) |
| ÜSS | Überschussstrom |
| XRD | Röntgendiffraktion (X-ray diffraction) |

# 6. TECHNOLOGISCHE SYSTEMBEGLEITFORSCHUNG

## 6.1. ELEKTROLYSE IM LABOR / AUSLEGUNG DES ELEKTROLYSEURS

*bearbeitet durch: Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung, Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)*

**In diesem Arbeitspaket werden die alkalische und die Polymerelektrolyt Elektrolyse gegenübergestellt und verglichen. Dabei wurden grundlegende Systemaspekte und aktuelle experimentelle Ergebnisse zu beiden Technologien betrachtet. Aufgrund der derzeit noch bestehenden Vorteile bezüglich der Leistungsdichte und wegen des einfachen Systemaufbaus wurde für den experimentellen Teil des Projektes die PEM Elektrolyse ausgewählt.**

Es existieren im Bereich der Elektrolyse zwei Techniken die kommerziell im großtechnischen Maßstab erhältlich sind: die alkalische Elektrolyse und die Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM, engl. proton exchange membrane). Zusätzlich schreitet die Entwicklung der sich noch im Forschungsstadium befindlichen Hochtemperatur-Elektrolyse (SOE, engl. solid oxide electrolysis) weiter voran. Diese befindet sich jedoch in einem Leistungsmaßstab, der für den großtechnischen Einsatz zurzeit noch zu gering ist und im weiteren Verlauf der Untersuchengen wir auf die SOE nicht weiter eingegangen.

### 6.1.1 ALKALISCHE ELEKTROLYSE

Beim alkalischen Elektrolyseur wird als Elektrolyt Kaliumhydroxid (KOH) mit einer Konzentration von 20 – 40 Gewichtsprozent eingesetzt. Zur Trennung von Anode und Kathode dienen sogenannte Diaphragmen; wobei in den meisten Fällen Zirfon® (ein Diaphragma auf Zirkonoxid-Basis) Verwendung findet. Das Diaphragma ermöglicht den Transport von Hydroxidionen (OH-) während es gleichzeitig die Vermischung der an Anode und Kathode entstehenden Gase verhindert. Als Elektroden kommen in den meisten Fällen Raney-Nickel-Katalysatoren zum Einsatz. Bei Raney-Nickel handelt es sich um eine Nickel-Aluminium-Legierung, auf der die Gasdiffusionselektroden durch vakuumbasierte Beschichtungsverfahren auf Nickel-Lochbleche aufgebracht werden. Im Anschluss an die Elektrodenfertigung folgt ein Aktivierungsprozess, bei dem die Aluminiumbestandteile aus der Legierung herausgelöst werden, um somit eine möglichst große und damit aktive Elektroden-oberfläche zu erhalten.

Die alkalische Elektrolyse wird typischerweise bei Temperaturen zwischen 40 und 90 °C betrieben. Ladungsträger ist das $OH^-$ Ion. Die ablaufenden Reaktionen können der folgenden Tabelle entnommen werden.

| | |
|---|---|
| Anode | $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ |
| Kathode | $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$ |
| Gesamt | $2H_2O \xrightarrow[elektrische\ Energie]{} 2H_2 + O_2$ |

In Abbildung 6-1 ist der Aufbau eines alkalischen Elektrolysesystems aufgezeigt. Als Elektrolyt wird typischerweise Kalilauge im Konzentrationsbereich von 25-30 % eingesetzt, die durch den Stack zirkuliert. Die durch die Elektrolyse entstandenen Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, werden in den Abscheidern vom Elektrolyten getrennt und können dann zur Nutzung weiter konditioniert werden. Im Fall der alkalischen Elektrolyse müssen Verunreinigungen von Sauerstoff im Wasserstoff entfernt werden, da diese nicht am Katalysatormaterial des Stacks abreagieren. Außerdem ist in jedem Fall eine Trocknung der Gase vor der späteren Verdichtung notwendig um den Taupunkt herabzusetzen und Kondensation in nachgeschalteten Komponenten zu vermeiden.

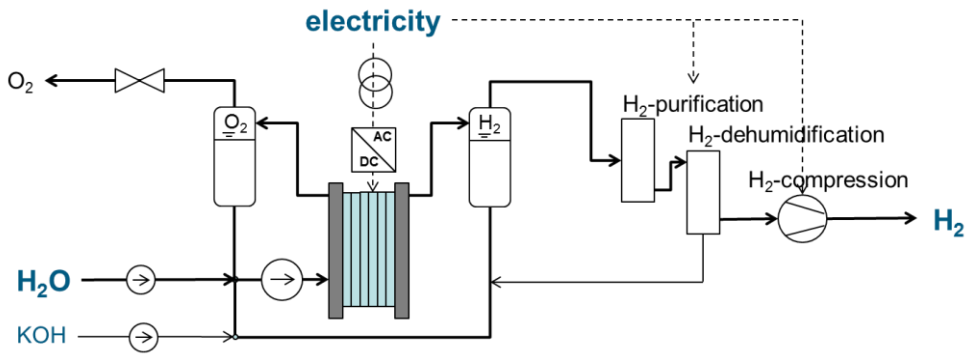


*Abbildung 6-1 Schema des Systemaufbaus der alkalischen Elektrolyse*

**Vorteile:**

- etablierte Technologie
- edelmetallfreie Katalysatoren
- hohe Langzeitstabilität

**Herausforderungen:**

- Erhöhung der Stromdichte
- Ausweitung des Teillastbereichs
- Steigerung der Dynamik des Gesamtsystems

- Reduzierung des Materialeinsatz (Stacks momentan im Tonnenmaßstab)
- Reduzierung des Aufwandes zur Gasreinigung

### 6.1.2 POLYMERELEKTROLYT ELEKTROLYSE

Die Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse) wird mit destilliertem Wasser betrieben durch dessen elektrolytische Zersetzung Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt werden. Statt eines Diaphragmas wird in diesem Fall eine protonendurchlässige Polymermembran zur Trennung von Anode und Kathode eingesetzt. Die Elektroden werden auf Basis der CCM-Technologie (engl. catalyst coated membrane) direkt mit der Membran verbunden. Dabei kommt standardmäßig als Kathodenkatalysator auf Kohlenstoff geträgertes Platin und als Anodenkatalysator Iridiumoxid zum Einsatz.

Die PEM-Elektrolyse wird typischerweise bei Temperaturen zwischen 40 und 80 °C betrieben. Diese Art der Elektrolyse gewinnt seit den 1990er Jahren verstärkt an Bedeutung. Ladungsträger ist das $H^+$ Proton, das in einer ionisch leitfähigen Membran von der Anode zur Kathode geleitet wird. Die ablaufenden Reaktionen werden in Form von Reaktionsgleichungen für die Elektroden dargestellt.

Anode: $$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Kathode: $$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$$

Gesamt: $$2H_2O \xrightarrow[elektrische\ Energie]{} 2H_2 + O_2$$

Der Systemaufbau ist ähnlich der alkalischen Elektrolyse, allerdings wird dieses System ausschließlich mit voll entsalztem Wasser gespeist und es muss nicht zusätzlich noch Kalilauge hinzu gegeben werden.

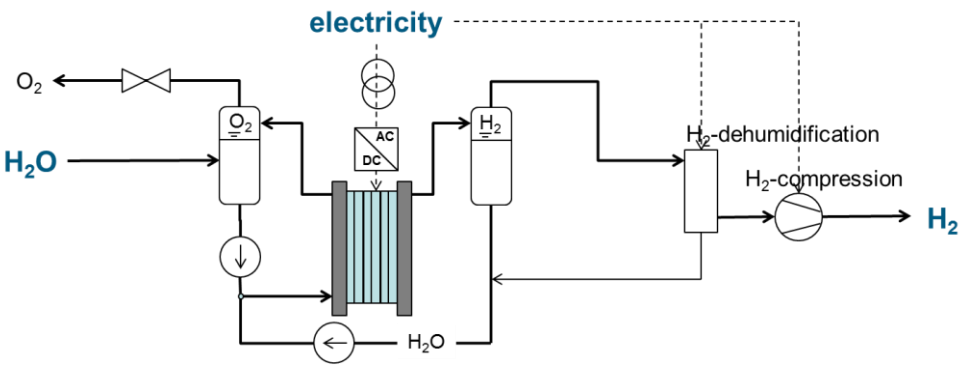


*Abbildung 6-2 Schema eines PEM-Elektrolysesystems*

Vorteile:

- höhere Leistungsdichte
- höherer Wirkungsgrad
- einfacher Systemaufbau
- gute Teillastfähigkeit
- Fähigkeit zur Aufnahme extremer Überlast (Systemgrößen-bestimmend)
- gutes dynamisches Verhalten
- extrem schnelle Systemantwort für Netzstabilisierungsaufgaben
- kompaktes Stackdesign erlaubt Hochdruck-Betrieb
- hoher Faraday-Wirkungsgrad

Herausforderungen:

- Ermittlung des Kostenreduktionspotentials z.B. durch Reduktion und Substitution von Edelmetallen
- Demonstration der Langzeitstabilität
- Scale-Up Stack und Peripherie

### 6.1.3 Praktische Untersuchungen an alkalischen und sauren PEM-Elektrolyseuren

Ziel ist es, durch elektrochemische Charakterisierung ein Kennfeld der Elektrolyseure aufzunehmen und dieses Kennfeld zu nutzen, um eine möglichst effiziente und wirtschaftliche Betriebsweise zu identifizieren. Die ermittelten Kennfelder können dann sowohl für die Optimierung der Betriebsweise als auch für systemtechnische Untersuchungen der Elektrolyse verwendet werden.

Dazu wurden alkalische Elektrolysezellen mit unterschiedlicher Elektrodenzusammensetzung getestet. Die Tests wurden bei der typischen Einsatztemperatur von 80 °C durchgeführt und als Separator kam Zirfon (500 µm) zum Einsatz. Um möglichst aussagekräftige Informationen zu erhalten, die nicht durch eine inhomogene Medienverteilung beeinflusst werden, wurde eine hohe Durchflussrate von 50 ml/min eingeregelt. Die leistungsstärkste Zelle erreicht bei einer Spannung von 2 Volt bei rund 1 A/cm². Die eingesetzten Elektroden stammen vom DLR in Stuttgart und wurden mittels Vakuum Plasma Beschichtung hergestellt.

Ebenfalls wurden PEM Elektrolysezellen charakterisiert. Auch hier wurden die Tests bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Die Struktur der Elektroden wurde jedoch nicht verändert, dafür aber die Dicke der eingesetzten Membran. Bei der alkalischen Elektrolyse ist dies nicht möglich, da Zirfon nur in einer Dicke von 500 µm erhältlich ist.

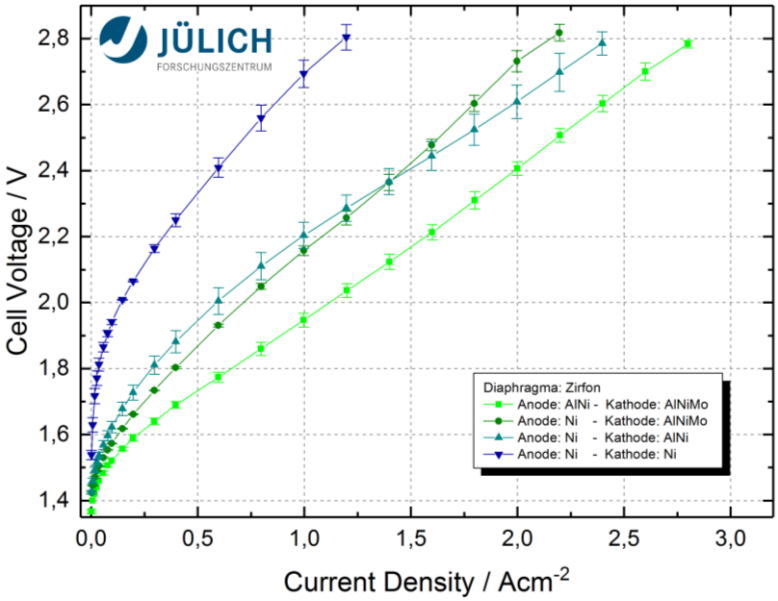


*Abbildung 6-3 Kennlinien alkalischer Elektrolysezellen bei 80 °C und 6 M KOH Lösung*

Durch Reduzierung der Dicke der Membranen ergibt sich eine deutliche Verringerung der ohmschen Verluste und eine Steigerung der Effizienz. Allerdings ist insbesondere bei kleinen Stromdichten zu beachten, dass in Folge der dünnen Membranen der Gasdurchtritt ansteigt und sich so Wasserstoff im auf der Anode erzeugten Sauerstoff anreichern kann. Es wird deutlich, dass die Leistungsdichte der PEM-Elektrolyse deutlich höher liegt als bei der alkalischen Elektrolyse. Selbst bei dicken und robusten Membranen (183 µm) lässt sich die dreifache Leistungsdichte erreichen.

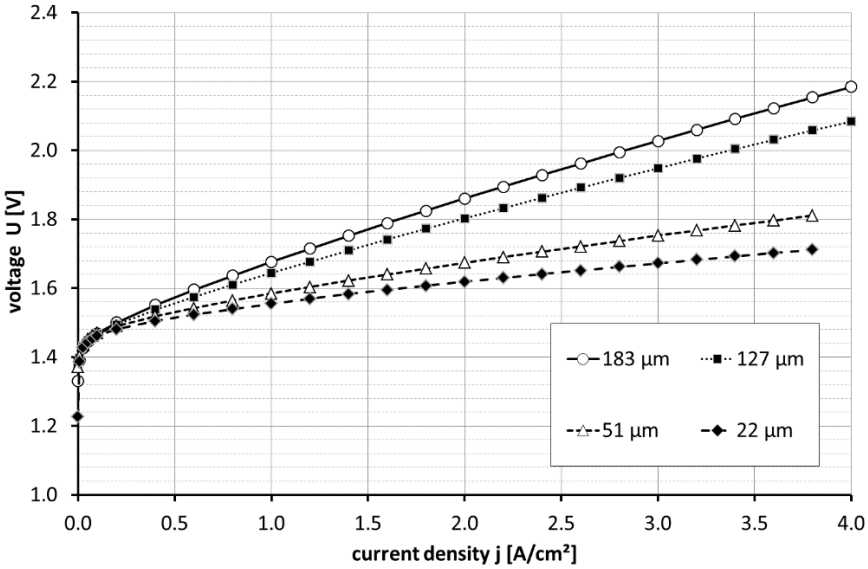


*Abbildung 6-4 Kennlinien von PEM-Elektrolysezellen mit unterschiedlichen Membrandicken*

Neben der Dicke des Elektrolyten ist auch der Druckbetrieb interessant zur Evaluation möglicher Einsatzszenarien von Elektrolysesystemen. Ein Betrieb unter Druck führt einerseits zu einer Verteuerung des Elektrolyseurs, kann aber andererseits zu einer Vereinfachung der peripheren Komponenten führen. Einen weiteren Zusammenhang gibt es zwischen Druckniveau und der Zusammensetzung der erzeugten Gase; auch dieser muss für eine tiefergehende Betrachtung und für Überlegungen zu einer möglichen Einbindung der Technik in komplexe Anlagen erfasst werden. Einen weiteren Arbeitspunkt stellt das dynamische Verhalten der Elektrolyse dar. Dabei ist der Einfluss auf die Stabilität des Elektrolyseurs, aber auch auf die Qualität der erzeugten Gase von Bedeutung.

Im Rahmen einer am IEK-3 erstellten Publikation [STCL16] wurden vergleichend die alkalische Elektrolyse und die saure Membran-Elektrolyse hinsichtlich ihres Entwicklungspotenzials beurteilt. Dabei konnte herausgearbeitet werden, dass insbesondere durch eine Anpassung der Dicke der Separatorschicht bzw. der Membran deutlich höhere Leistungen bei beiden Systemen möglich sind. Wenn eine Reduzierung der Separatorschichtdicke in der alkalischen Elektrolyse auf 50 µm möglich wäre, sind die gleichen Leistungen zu erreichen wie in der PEM-Elektrolyse.

Aufgrund der aktuell noch bestehenden Vorteile bezüglich Leistungsdichte und wegen des einfachen Systemaufbaus wurde für den experimentellen Teil des Projektes die PEM Elektrolyse ausgewählt.

## 6.2. KATALYTISCHE METHANISIERUNG

*bearbeitet durch: Ruhr-Universität Bochum, Technische Chemie (RUB TC) & ZBT GmbH - Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT)*

Bei der $CO_2$-Methanisierung wird aus $CO_2$ und $H_2$ unter Freisetzung von Wärmeenergie $CH_4$ und $H_2O$ gebildet. Wasserstoff soll hierfür mittels Elektrolyse aus regenerativ erzeugtem Strom hergestellt werden und hat in der Regel eine ausreichend hohe Qualität, weist jedoch fluktuierende Volumenströme auf. $CO_2$ kann aus unterschiedlichen Quellen wie z.B. Biogasanlagen, Kläranlagen, industriellen Prozessen, Verbrennungsprozessen oder der Atmosphäre gewonnen werden. Aufgrund der unterschiedlichen $CO_2$-Quellen ist ein breites Spektrum an $CO_2$-Qualitäten und -Quantitäten zu erwarten. Übergeordnetes Ziel der Aktivitäten im Arbeitspaket „Katalytische Methanisierung“ ist die Erzeugung von einspeisefähigem synthetischem Erdgas (SNG), welches gemäß der schematischen Abbildung 6-5 in unterschiedlichen Anwendungen zum Einsatz kommen kann. Dabei werden die Qualitätskriterien aus den DVGW Arbeitsblättern G 260 und G 262 zu Grunde gelegt, was bedeutet, dass das Produktgas zu mindestens 95 % aus Methan bestehen muss und dass der $CO_2$-Anteil < 5 % und der $H_2$-Anteil < 5 %, für speziellen Anwendungen sogar < 2 % betragen sollte. Der bedeutende Vorteil bei der Anwendung der Methanisierung ist neben der höheren Energiedichte von $CH_4$ gegenüber $H_2$ die Nutzbarkeit der vorhandenen Erdgas-Infrastruktur und der Vielzahl von etablierten Technologien aus den Bereichen Stromerzeugung, Mobilität und Wärmeerzeugung.

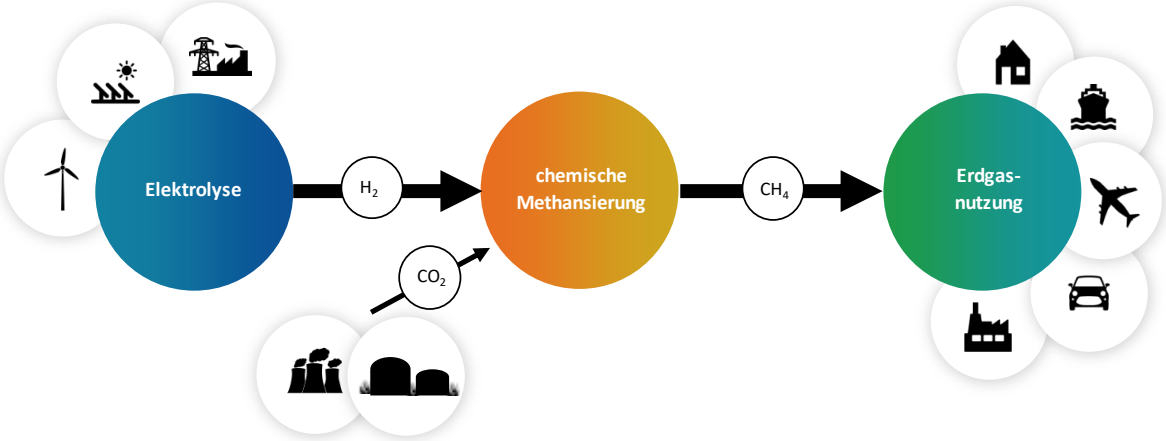


*Abbildung 6-5 Technologiepfad der chemischen $CO_2$-Methanisierung.*

Die katalytische oder auch chemische Methanisierung wurde im industriellen Maßstab für die Umsetzung von Kohlenmonoxid aus der Kohlevergasung unter Verwendung der heterogenen Katalyse entwickelt und bereits viele Jahrzehnte angewendet. Dabei werden in klassischen Anwendungen typischerweise sehr große Kapazitäten (mehrere MW) sowie kontinuierlich betriebene Anlagen realisiert. Konkrete Beispiele für den Stand der Technik sind im Steckbrief „Methanisierung“ zusammengefasst (s. Band V „Steckbriefsammlung“). Die Herausforderungen, die sich aus dem neuen

Anwendungsgebiet Sektorenkopplung ergeben, gewinnen erst in den letzten 10-15 Jahren an Bedeutung in der Prozessentwicklung. Ein Aspekt hierbei ist die Nutzung von $CO_2$ aus den oben genannten Bezugsquellen, auf die entsprechende Prozesse und Katalysatoren bislang noch nicht optimiert wurden. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die besondere Betriebsweise, unter der die katalytische Methanisierung im Zusammenhang mit Anwendungen der Sektorenkopplung betrieben werden soll. Es besteht die Anforderung, den Fluktuationen in der Erzeugung von erneuerbaren Energien im gewissen Maße folgen zu können. Eine Teillastfähigkeit sowie angemessen flexible An- und Abfahrszenarien sind in diesem Zusammenhang zu entwickeln. Des Weiteren spielt die Anlagenkapazität eine Rolle, da je nach Standort und verfügbaren vor- und nachgelagerten Techniken eine passgenaue Erzeugungsleistung einzustellen ist. Schließlich spielen Investitions- und Betriebskosten eine Rolle bei der erfolgreichen Anwendung der katalytischen Methanisierung. „Die Herausforderung in der weiteren Entwicklung von Power-to-Gas (und damit ebenso in der Methanisierung) liegt in der Flexibilisierung der Anlagen für den Einsatz in der Energiewende, in der Kostenreduktion der Komponenten und im nachhaltigen Betrieb über erneuerbare Strombezugskonzepte“ [StSt17].

Unterschiedliche Arbeitsgruppen befassen sich weltweit mit dieser Thematik in aktuellen Forschungsvorhaben sowie in Pilot- und Demonstrationsanlagen, wobei in Deutschland eine große Anzahl an Aktivitäten zu verzeichnen ist [Deut17, Ghai17, GhBe18, StSt17]. Einige Beispiele hierzu werden im Folgenden kurz erläutert.

Vorreiter der Adaption von Methanisierungsprozessen in Power-to-Gas-Anwendungen sind in Deutschland die Arbeitsgruppen des Fraunhofer IWES in Kassel und des ZSW in Stuttgart. Über mehrere Entwicklungsstufen (25 kW, 250 kW) wurde schließlich im Auftrag der Audi AG und gemeinsam mit der Firma ETOGAS eine erste kommerzielle Methanisierungsanlage im 6 MW Maßstab im norddeutschen Werlte errichtet. Wasserstoff aus einem Elektrolyseprozess (AEL) wird dort einer Festbettmethanisierungsanlage zugeführt, in der bis zu 350 $m^3/h$ SNG produziert, ins Erdgasnetz eingespeist und „bilanziell“ dem Mobilitätssektor (Erdgasfahrzeuge) zur Verfügung gestellt werden können [ScBi16]. Die erforderliche Menge an $CO_2$ wird aus einem fermentativen Prozess einer angrenzenden Biogasanlage gewonnen. Im Gegenzug kann die Abwärme aus der Methanisierung zur Hygienisierung der Biogas-Prozessabfälle verwendet werden [Otte14].

Eine weitere Entwicklung mit dem Mobilitätssektor sowie der Erdgaseinspeisung als Zielanwendungen wurde durch die Zusammenarbeit der Hochschule für Technik Rapperswil (IET), der Climeworks AG sowie der Audi AG im kleineren Maßstab (1 $m^3/h$ SNG) in der Schweiz demonstriert. Die Anlage verfügt neben der Elektrolyse und der Methanisierungsanlage ebenso über eine Tankstelle zur Betankung von Erdgasfahrzeugen. Ein Ziel der Entwicklung lag hierbei auf der Verwendung von $CO_2$ aus der Atmosphäre [FMRS16, Frie17], welches durch die $CO_2$-Adsorptionstechnik von Climeworks AG verfügbar gemacht werden kann.

Das Engler-Bunte-Institut am Karlsruher Institut für Technologie arbeitet in einem Forschungsverbund unter anderem mit der Sunfire GmbH an einer integrierten Lösung des Power-to-Gas-Konzeptes. Hier wird ein Hochtempertaturelektrolyseur (SOEL) thermisch mit einem mehrstufigen

Methanisierungsmodul (Festbett) gekoppelt. Es sollen ca. 5,5 m³/h SNG erzeugt werden können. Die Abwärme aus der Methanisierung stellt den Prozessdampf für die Elektrolyse zur Verfügung und beide Einheiten werden bei erhöhtem Druck betrieben, womit insgesamt eine sehr hohe Effizienz des Gesamtprozesses ermöglicht werden kann [Kit14, TrAn14, Trim17].

Die unterschiedlichen Entwicklungsstände und veröffentlichten Ergebnisse geben einen guten Überblick über das Potenzial der katalytischen Methanisierung. Insbesondere die neueren Aktivitäten zeigen, dass diese Technologie eine sinnvolle Ergänzung im integrierten Energiesystem darstellen kann. Jedoch werden nicht alle Erkenntnisse oder entstehende neue Fragestellungen im Detail ersichtlich oder benannt. Somit ist es lohnenswert, weitere experimentelle Untersuchungen durchzuführen, um einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Herausforderungen zu leisten. Die katalytische Methanisierung wird in diesem Vorhaben daher als Bestandteil einer Demonstrationsanlage entwickelt und untersucht. Durch den gekoppelten Betrieb der Methanisierungsanlage mit der Elektrolyseanlage, den Speichersystemen und den Gasendanwendungen im experimentellen Gesamtsystem können im Detail die genannten Fragestellungen adressiert und Lösungsoptionen erarbeitet werden. Parallel dazu werden neuartige Katalysatoren mit der Absicht entwickelt, charakterisiert und getestet, den beschriebenen Anforderungen in besserer Weise gerecht werden zu können als kommerziell verfügbare Katalysatoren. Hierdurch tragen die Ergebnisse dieses Arbeitspaketes insgesamt sowohl zum weiteren Verständnis der Technologie als auch zur Optimierung und zur Verbreitung in der speziellen Anwendung „katalytische Methanisierung für die Sektorenkopplung“ bei.

### 6.2.1 ENTWICKLUNG EINER DEMONSTRATIONSANLAGE ZUR KATALYTISCHEN METHANISIERUNG

*bearbeitet durch: ZBT GmbH - Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT)*

**Innerhalb des Arbeitspaketes Katalytische Methanisierung entwickelte ZBT eine Demonstrationsanlage zur $CO_2$-Methanisierung im 10 kW-Maßstab. Die Entwicklung beinhaltete sowohl theoretische und konzeptionelle Betrachtungen als auch praktische und experimentelle Arbeiten zur Auswahl von Katalysatoren und Auslegung der Methanisierungsreaktoren. Die resultierende Anlage ist als zweistufiger Prozess mit Festbettreaktoren ausgeführt, verfügt über ein integrales Kühl- und Temperierungssystem und ermöglicht die Produktion von einspeisefähigem Erdgasersatzgas (SNG). Die Anlage bildet einen Teil des Verbundsystems, das als Prozesskette Elektrolyse-Methanisierung-Gasspeicher-Gasendanwendung am Standort GWI errichtet wurde.**

Die Aufgaben des ZBT im Arbeitspaket „Katalytische Methanisierung“ zielten darauf ab, eine Methanisierungsanlage als Teil der Demonstrationsanlage für den Standort GWI zu entwickeln und zunächst im Labor zu qualifizieren. Das vorwiegende Ziel der Entwicklungsarbeit lag in der

Konzeptionierung der Anlage mit Auswahl geeigneter Reaktoren und Temperierungsstrategien in der passenden Dimension, mit adäquaten Freiheitsgraden und Analysemöglichkeiten zur Demonstration und Bewertung der Technologie im Verbund mit Elektrolyse, Speicher und Gasendanwendungen.

Zur Erreichung des Ziels wurden, wie in den folgenden Abschnitten dargestellt, zunächst theoretische Betrachtungen angestellt. Es erfolgten Prozesssimulationen und Modellierungen sowie die Festlegung eines Lastenheftes mit den übergeordneten Eckdaten für den Prozess. Anschließend erfolgte die detaillierte Prozessentwicklung, die sowohl theoretische also auch experimentelle Arbeiten, wie z.B. die Katalysatorqualifizierung, die Anlagenkonzipierung, Aspekte der Anlagensicherheit sowie schließlich den Aufbau, die Inbetriebnahme und Qualifizierung der Demonstrationsanlage am Standort ZBT beinhaltete.

#### 6.2.1.1. PROZESSSIMULATION, MODELLIERUNG

Eine Grundlage für die zielgerichtete Entwicklung ist die Prozesssimulation und Modellierung mittels Aspen Plus©. Hierin wurden Modelle aufgebaut und Berechnungen durchgeführt, die z.B. Aufschluss über das thermodynamische Gleichgewicht der relevanten Reaktionen geben können und Bilanzierungen von Massen- und Energieströmen erlauben. Durch Sensitivitätsanalysen wesentlicher Parameter, wie z.B. der Reaktionstemperatur oder dem Betriebsdruck erfolgte die Ermittlung des Einflusses von Variationen z.B. auf die Gasqualität am Austritt der Methanisierungsanlage. Die Ergebnisse einer einstufigen Methanisierung sind auszugsweise in Abbildung 6-6 dargestellt. Diese zeigt, dass zur Erlangung von hohen $CH_4$-Anteilen im Produktgas und hohen $CO_2$-Umsatzgraden niedrige Temperatur (< 500 °C) zu bevorzugen sind.

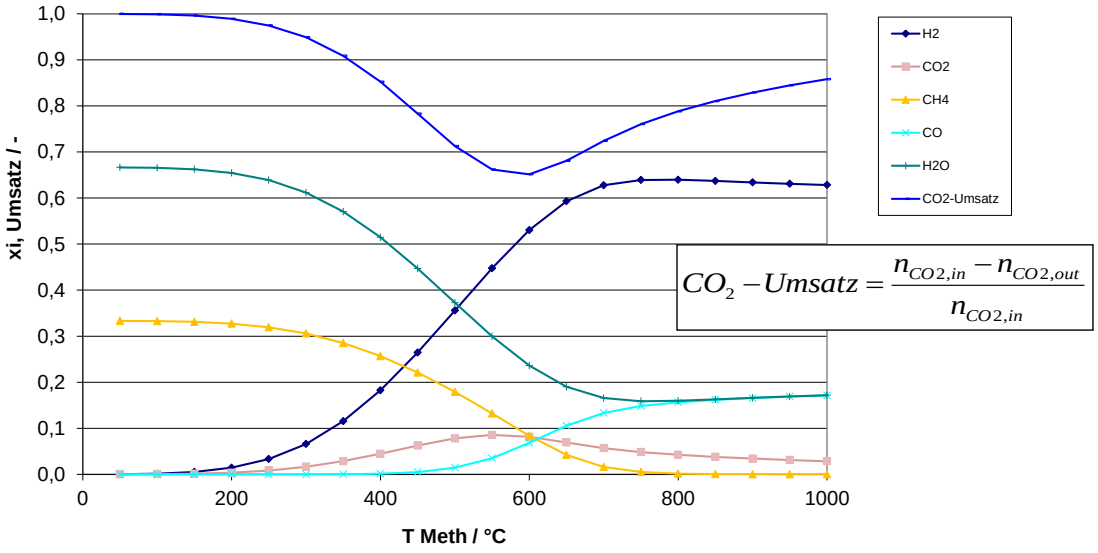


*Abbildung 6-6 $CO_2$-Methanisierung, Gleichgewichtszusammensetzung und $CO_2$-Umsatz, $\lambda$ = 1,0, p = 1,0 bar*

Die Prozesssimulation diente in der Konzeptionsphase der Bewertung von Varianten und in der experimentellen Phase dem Vergleich von theoretisch erzielbaren Ergebnissen mit gemessenen Werten. Der zu entwickelnde Prozess wurde hierzu im nächsten Schritt mit höherer Detaillierung mehrstufig und mit Zwischenaggregaten (Wärmeübertrager, Kondensator etc.) modelliert, mit dem Ziel, unterschiedliche Prozessvarianten gegenüberzustellen und die Umsetzbarkeit zu einer Demonstrationsanlage zu bewerten. Wie Abbildung 6-7 zeigt, sind neben den eigentlichen Reaktionsstufen (REAKTOR 1-4) insbesondere Wärmeübertrager (EX) und Kondensatoren (COND) sowie Mischeinrichtungen (MIX) Bestandteil des Modells. Es wurden bis zu vier Stufen betrachtet. Im Fokus der Analysen standen die Identifikation der erzielbaren Gasqualität sowie die Bewertung von Kühloptionen für die exotherme $CO_2$-Methanisierung.

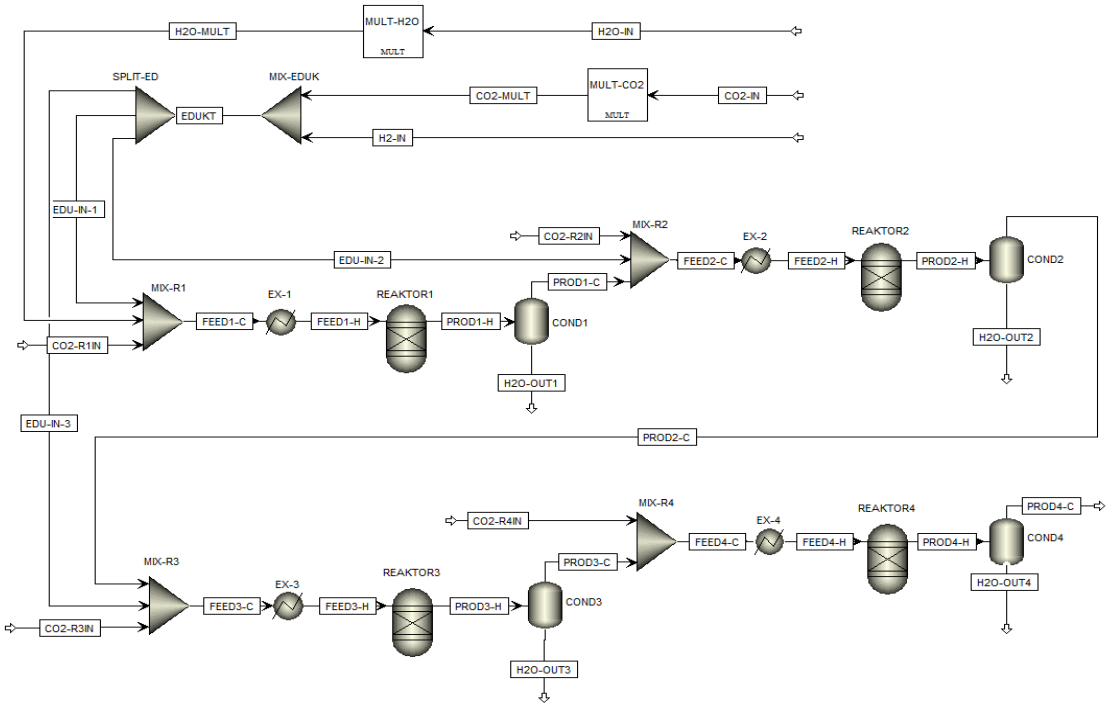


*Abbildung 6-7 Aspen Plus Modell© eines vierstufigen Methanisierungsprozesses*

Durch systematische Parametervariationen und Sensitivitätsanalysen konnten zwei Varianten identifiziert werden, die bezüglich der theoretisch erreichbaren Gasqualität (einspeisefähiges SNG) zu bevorzugen sind. Für beide Varianten wurde zunächst ein dreistufiger Aufbau mit Zwischenkondensation und abschließender Trocknung modelliert. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal der beiden Varianten ist die Art der Medienzufuhr. In der einen Variante werden alle Medien sequenziell durch die Reaktoren 1 bis 3 geleitet wohingegen bei der zweiten Variante eine Aufteilung des Eduktgasvolumenstroms auf die ersten beiden Reaktoren erfolgt. In Folge der Aufteilung ergeben sich zwar vorteilhafte Optionen bezüglich der erforderlichen Kühlung und des erzielbaren Wirkungsgrades, die Komplexität des Prozesses steigt jedoch. Dieser Zielkonflikt wird im ersten Ansatz zu Gunsten der geringeren Komplexität gelöst, so dass die weiteren Entwicklungsschritte schließlich mit dem in Abbildung 6-8 dargestellten Konzept fortgeführt werden. Der dreistufige Prozess

beinhaltet zwei Kondensationsstufen und es kann theoretisch SNG erzeugt werden, das nach der Trocknung zu 96 % aus $CH_4$, zu 3 % aus $H_2$ und zu 1 % aus $CO_2$ besteht. Weitere Ergebnisdaten der Simulation ermöglichen die Auslegung der Wärmeübertrager und Kondensatoren sowie die Abschätzung von erzielbaren Wirkungsgraden und Umsätzen.

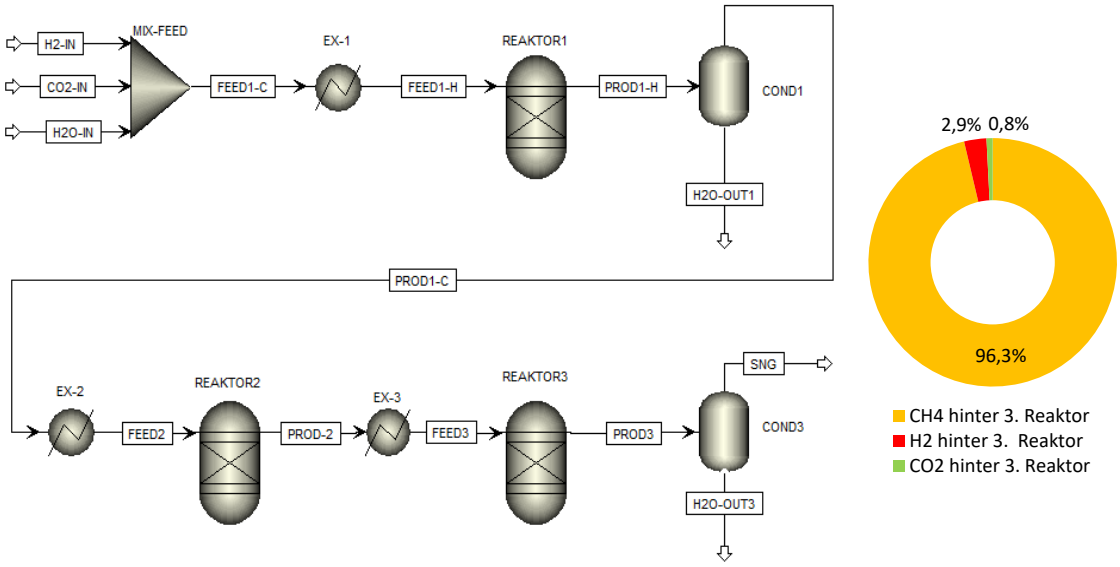


*Abbildung 6-8 Dreistufiger Methanisierungsprozess und theoretisch erzielbare Gasqualität (trocken)*

### 6.2.1.2. Lastenhefterstellung Methanisierungsanlage

Die Festlegung der Anforderungen für die zu errichtende Methanisierungsanlage erfolgte anhand der übergeordneten Ziele, neuer Erkenntnisse aus Literaturrecherchen und Simulationsarbeiten sowie durch Austausch mit den Partnern. Der resultierende Methanvolumenstrom soll ca. 1 m³/h betragen, was einer Leistung von ca. 10 kW entspricht, der Betriebsdruck soll 10-30 bar betragen und die Anlage soll in etwa die in Abbildung 6-9 dargestellten Bestandteile und Dimensionen aufweisen. Weitere Zieldaten sind in Tabelle 6-1 aufgelistet.

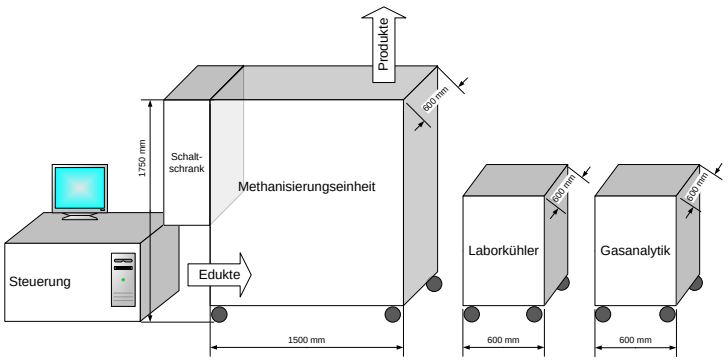


*Abbildung 6-9 Bestandteile und Dimensionen der Methanisierungsanlage für den Demonstrationsbetrieb*

*Tabelle 6-1 Technische Zieldaten für die Methanisierungsanlage*

| Parameter | Einheit | Spezifikation | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| **Produktgas** | | einspeisefähiges SNG<br>$x_{H2}$ < 5 % (< 2 %)<br>$x_{CO2}$ < 5 %<br>$\rho_W$ < 50 mg/m³ | nach DVGW G260 / G262 |
| **Zielleistung** | kW | 10 | Austrittsleistung SNG, $H_{i,CH4}$ |
| **Zielvolumenstrom** | m³/h | 1,0 | Wertung von reinem $CH_4$ |
| **Teillastfähigkeit** | % | 50 | Nachrangige Anforderung für Demonstrationsanlage |
| **Betriebsdruck ein / aus**<br>**Nenn** | bar | 25 / 1<br>16 | Auslegungsdruck Druckbehälter = 16 bar |
| **Temperatur min / max**<br>**ein / aus** | °C | 20 / 300 - 550<br>20 / < 80 | |
| **Edukte Eintritt** | | $H_2 + CO_2$<br>$H_2 + CO_2 + CH_4$<br>$H_2O$ | Reine $CO_2$-Methanisierung<br>Biogas-Methanisierung<br>Zusatzmedium zur T-Kontrolle |
| **Eduktvolumenstrom im Nennbetrieb** | l/min | 85<br>(68 $H_2$ + 17 $CO_2$) | |
| **Größe H x B x T** | m | ca. 1,8 * 2,0 * 1,0 | |
| **Masse** | kg | 550 | Nachranginge Anforderung |
| **Kühlmedium** | | Öl<br>$H_2O$ | Primäres Kühlmedium Reaktor<br>Sekundäres Kühlmedium |
| **Beheizung** | | Öl | Thermostatbad, Wirkungsgradbe-trachtung zunächst zweitrangig |
| **Startzeit** | h | < 1 | |
| **Dauerbetrieb** | h | < 10 | Nur bemannter Betrieb, Dauerbetrieb ggfs. vorzusehen |

### 6.2.1.3. PROZESSENTWICKLUNG IM LABORMAßSTAB

Der Arbeitsschritt „Prozessentwicklung“ beinhaltet neben der Qualifizierung von kommerziellen Katalysatoren die Konzeptionierung des Prozesses mit Festlegung des R&I-Plans, das Reaktordesign, die Komponentenauswahl und -beschaffung, die Analyse von Risiken und die Herleitung von Maßnahmen zur Anlagensicherheit, den Aufbau und die Inbetriebnahme sowie die initiale Qualifizierung des Laborsystems am Standort ZBT. Die folgenden Abschnitte geben einen Einblick in die wesentlichen Ergebnisse.

#### 6.2.1.3.1. KATALYSATORQUALIFIZIERUNG

Die Auswahl und anschließende Qualifizierung von Katalysatoren für die $CO_2$-Methanisierung konzentriert sich für dieses Arbeitspaket auf kommerziell erhältliche Produkte und dient der detaillierten Auslegung der Reaktorgeometrien und der Eingrenzung sinnvoller Betriebsparameter.

Zur Qualifizierung von geeigneten Katalysatoren wurde ein Teststand adaptiert sowie ein Testreaktor entworfen und angefertigt (siehe Abbildung 6-10). Der Testreaktor ist so ausgelegt, dass dieser Katalysatorproben von ca. 20 ml aufnehmen und bei bis zu einer Temperatur von 550 °C und einem Druck bis zu 20 bar betrieben werden kann. Durch frei einstellbare Dosiereinrichtungen (Massendurchflussregler) kann entsprechend der betrachteten Reaktionsstufe die Eduktgaszusammensetzung, insbesondere das Verhältnis von $H_2$ zu $CO_2$, vorgegeben werden. Der Reaktor kann sowohl beheizt als auch gekühlt werden. Die Eintritts- und Austrittstemperatur sowie das Temperaturprofil innerhalb des Katalysators (4 Messstellen) werden ebenso online gemessen wie die resultierende Gasqualität am Austritt des Reaktors. Es lagen zwei kommerziell verfügbare Katalysatoren zur Untersuchung vor, die unter Variation der folgenden Parameter qualifiziert wurden:

- Betriebsdruck
- Raumgeschwindigkeit
- Temperatur
- $CO_2/H_2$-Stöchiometrie
- Stufe 1
- Stufe 2
- Biogas als Edukt

Anhand der Druckvariationsmessungen werden hier beispielhaft die Vorgehensweise erläutert sowie die wesentlichen Ergebnisse der Qualifizierungsmessungen vorgestellt. Der Betriebsdruck ist für die Methanisierung ein bedeutender Parameter. Da die Sabatier-Reaktion ($CO_2 + 4\ H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\ H_2O$) stoffmengenreduzierend abläuft, wirkt sich ein erhöhter Betriebsdruck positiv auf die $CH_4$-Erzeugung aus. Wie Abbildung 6-11 zeigt, konnte dieser Effekt in der Druckvariationsmessung nachgewiesen werden. Für eine festgelegte Raumgeschwindigkeit von 4.000 $h^{-1}$ wurde der Druck stufenweise erhöht.

Im Bereich zwischen 1 bar und 5 bar ist eine deutliche Steigerung des $CH_4$-Anteils im Produktgas von ca. 60 % bis auf über 80 % zu verzeichnen.

*Abbildung 6-10 Elektrisch beheizbarer Testreaktor (li) und Teststand (re) zur Katalysatorqualifizierung*

Entsprechend umgekehrt sinken der $CO_2$- sowie der $H_2$-Anteil. Der Maximaldruck für diese Versuchsreihe beträgt 8 bar und resultiert in einem $CH_4$-Anteil von ca. 85 %, einem $CO_2$-Anteil von ca. 2 % und einem $H_2$-Anteil von ca. 10 %. Die Vielzahl von Messpunkten insbesondere im Betriebspunkt 8 bar verdeutlicht die gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und somit die Stabilität des Katalysators für eine kumulierte Messdauer von ca. 330 h. Im Vergleich zu den theoretischen Werten ist zu erkennen, dass sich die gemessene Produktgaszusammensetzung mit steigendem Druck an die Zusammensetzung im Gleichgewicht annähert und bei 8 bar für die verbleibenden Eduktkomponenten $CO_2$ und $H_2$ eine gute Übereinstimmung zeigt.

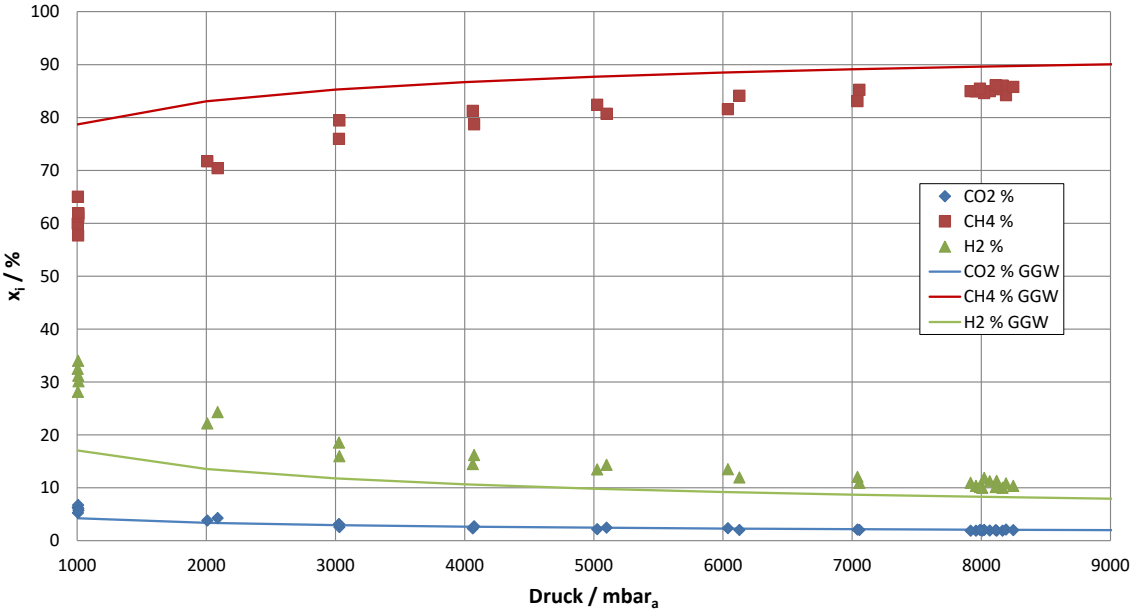


*Abbildung 6-11 1. Stufe, Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit des Druckes, RG = 4000 $h^{-1}$, $T_{aus}$ ~ 300 °C*

Der vorliegende Katalysator wurde in einer weiteren Versuchsreihe mit einem synthetischen Produktgas beaufschlagt, das dem getrockneten Produktgas der ersten Stufe entspricht, um so die zweite Prozessstufe abzubilden. Es wurde von einer idealen Trocknung ausgegangen, so dass kein Wasser als Medium in die zweite Stufe eingeleitet wurde. Das Eingangsgemisch enthielt $CH_4$ (80 %), $CO_2$ (16 %) sowie $H_2$ (4 %). Abbildung 6-12 zeigt wieder die Messergebnisse im Vergleich zu der theoretisch erzielbaren Gleichgewichtszusammensetzung. Auch bei dieser Messung konnte prinzipiell eine gute Übereinstimmung von Messwerten und theoretischen Werten ermittelt werden. Die Druckabhängigkeit für diese Stufe ist weniger stark ausgeprägt, so dass über den gesamten Druckbereich bereits hohe $CH_4$-Anteile entsprechend der Gleichgewichtszusammensetzung gemessen werden können. Bei maximalem Druck von 8 bar wird synthetisches Erdgas (SNG) mit einem $CH_4$-Anteil von ca. 98 %, einem $CO_2$-Anteil von ca. 0,7 % und einem $H_2$-Anteil von ca. 0,4 % gemessen.

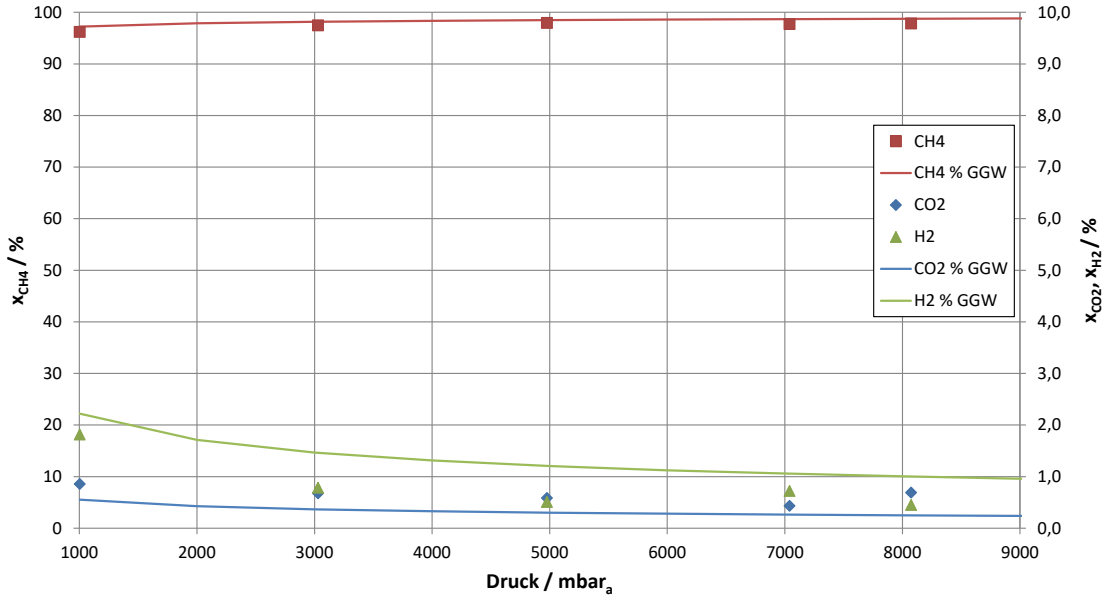


*Abbildung 6-12 2. Stufe, Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit des Druckes, RG = 1615 $h^{-1}$, $T_{aus}$ ~ 260 °C*

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass unter den idealisierten Testbedingungen bereits nach zwei Stufen einspeisefähiges SNG verfügbar ist. Darüber hinaus wird deutlich, dass für die Erlangung dieses Ergebnisses eine effiziente Kondensation und Trocknung des Produktgases vor Eintritt in die zweite Reaktionsstufe eine Voraussetzung ist. Die Abhängigkeiten der weiteren Parameter wurden für den ersten Katalysator in vergleichbarer Weise ermittelt. Der zweite Katalysator zeigt nach initialen Ergebnissen ein ähnlich plausibles Verhalten, jedoch liegen auch leichte Unterschiede vor. Nach Abschluss aller Messungen konnten die endgültige Dimensionierung der Reaktoren und die Festlegung der zu bevorzugenden Betriebsparameterbereiche erfolgen.

Es wurden darüber hinaus weitere Messungen der ausgewählten Katalysatoren für die $CO_2$-Methanisierung durchgeführt. Insbesondere erfolgten ein Langzeitexperiment und die Erprobung von alternativen Aktivierungsmethoden. Abbildung 6-13 zeigt das Ergebnis der Langzeitbelastung des

Katalysators nach ca. 690 Stunden. In diesem Zeitraum hat der Katalysator zahlreiche Starts und Betriebsparameterwechsel erfahren. Es ist zu erkennen, dass der $CH_4$-Anteil über die Messdauer in einem Bereich zwischen 82,5 und 85 % schwankt. Hierbei ist ein leichter Trend zu geringeren $CH_4$-Anteilen zu erkennen. Hingegen ist der errechnete $CO_2$-Umsatz über den gesamten Messzeitraum stabil.

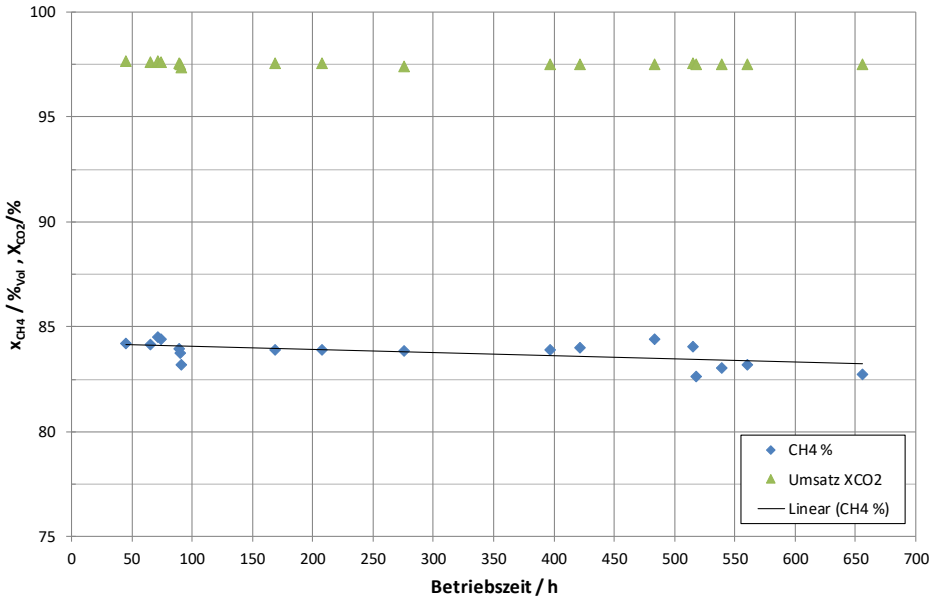


*Abbildung 6-13 Langzeitverhalten, $CH_4$-Anteil und $CO_2$-Umsatz, 1. Stufe, RG = 4000 $h^{-1}$, $T_{aus}$ = 300 °C, p = 8 bar*

Ein weiterer Aspekt war die Qualifizierung des Katalysators unter geänderten Geometriebedingungen. Hierzu wurde der Durchmesser des Testreaktors verkleinert, so dass dieser dem Durchmesser in den Reaktoren der Demonstrationsanlage entspricht. Messungen mit geringerem Durchmesser resultieren erwartungsgemäß in etwas schlechteren Gasqualitäten und geringerem $CO_2$-Umsatz. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf eine Erhöhung der Randeffekte bei unveränderter Schütthöhe der Katalysatorpellets. Im Reaktor für die Demonstrationsanlage wird dem durch eine deutliche Verlängerung der Reaktorrohre entgegengewirkt. Diese zusätzlichen Messergebnisse tragen wesentlich zum Verständnis der Methanisierung bei den gegebenen Randbedingungen bei und bestätigen schließlich die Wahl des Katalysators. Es wurde Material in ausreichender Menge für den Einsatz in der Demonstrationsanlage beschafft.

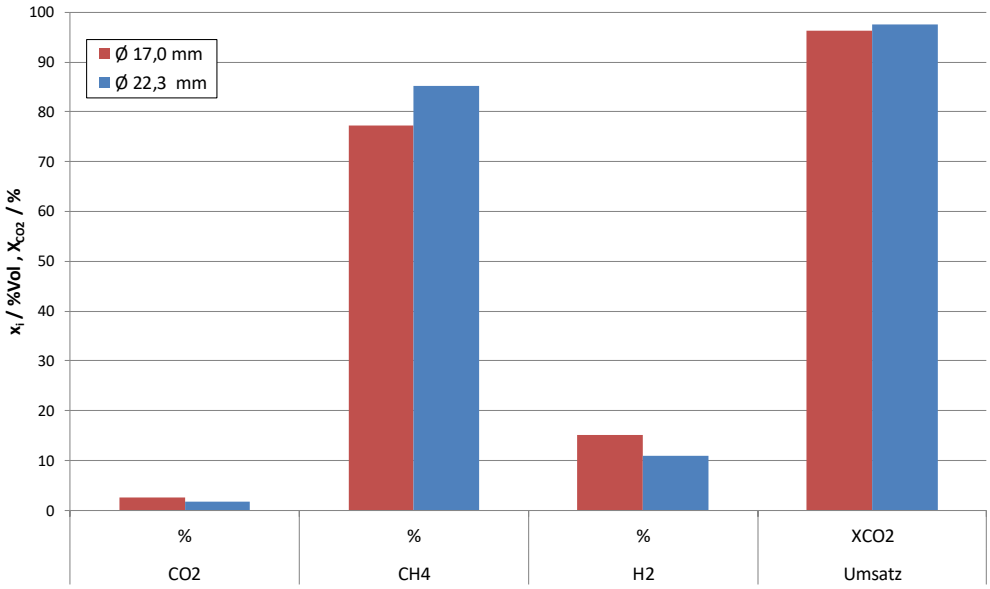


*Abbildung 6-14 Gaszusammensetzung und $CO_2$-Umsatz bei unterschiedlichem Reaktordurchmesser, 1. Stufe, Referenzpunkt*

### 6.2.1.3.2. KONZEPTIONIERUNG

Anhand aller erlangten Erkenntnisse wurde die Prozesskonzeptionierung durchgeführt. Wesentliche Aspekte sind hierbei die Definition der Reaktorart, der Anzahl der Reaktionsstufen und der Art der Reaktortemperierung, aber auch die Identifizierung der erforderlichen Peripheriekomponenten wie z.B. Medienversorgung, Wärmeübertrager, Kondensatoren, Ventile, Druckregler etc., die den Demonstrationsbetrieb ermöglichen. Die katalytische Umsetzung von $H_2$ und $CO_2$ zu $CH_4$ erfolgt mehrstufig in Festbettreaktoren. Das gewählte Konzept ist angelehnt an den „Linde-Prozess“ mit einer isothermen Stufe gefolgt von einer adiabaten Stufe (vergl. Steckbrief „Methanisierung“). Im Unterschied zum klassischen Linde-Prozess werden bei der hier gewählten Prozessverschaltung beide Stufen sequenziell durchlaufen. Abbildung 6-15 zeigt das Prozessfließbild der Methanisierungsanlage mit Medienversorgung (links), Reaktorbereich (Mitte) und Gasanalytik (rechts). Die gestrichelte Linie zeigt die Schnittstelle zur GWI-Infrastruktur.

Aufbauend auf diesem Schema wurde der Rohrleitungs- und Instrumentenplan (R&I) mit allen erforderlichen Komponenten, Rohrleitungen und Instrumenten im Detail erstellt. Neben dem eigentlichen Prozess, bestehend aus Reaktoren und Wärmeübertragern, sind zum Betrieb und zur Charakterisierung der Systemperformance zahlreiche weitere Komponenten wie z.B. Volumenstromregler, Prozessventile, Filter, Temperaturfühler, Druckaufnehmer etc. erforderlich. Diese wurden anhand von Stücklisten spezifiziert, so dass die Zusammenstellung und Beschaffung der Komponenten erfolgen konnte.

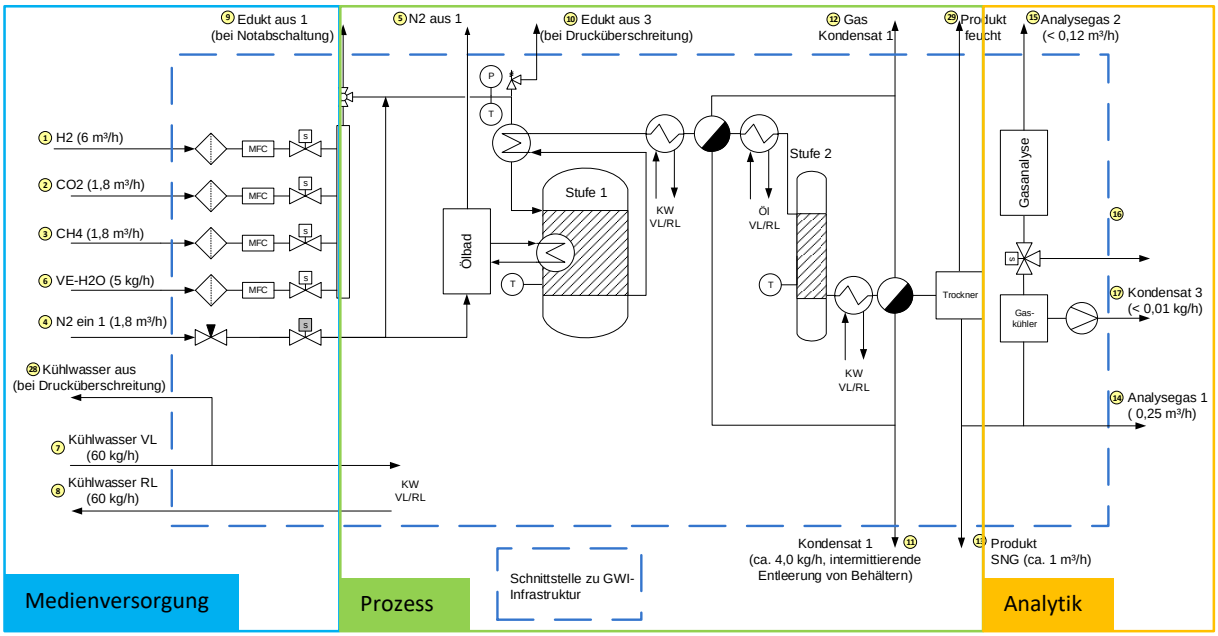


*Abbildung 6-15 Schematisches Prozessfließbild der Methanisierungsanlage*

Die konkrete Gestaltung und Dimensionierung der Reaktoren erfolgte unter anderem anhand der Ergebnisse der Katalysatorqualifizierung (siehe Abschnitt 6.2.1.3.1) sowie durch Abstimmung mit potentiellen Herstellern. Es konnte ein Arbeitsbereich für die Raumgeschwindigkeit der eingesetzten Katalysatorschüttung identifiziert werden. Die Raumgeschwindigkeit bildete mit der geforderten SNG-Leistung und den daraus resultierenden Volumenströmen die Basis für die Definition der erforderlichen Katalysatorvolumina. Die vorliegenden Ergebnisse der Katalysatorqualifizierung zeigen des Weiteren, dass bereits eine zweistufige Prozessführung in einer hohen Qualität des SNG resultieren kann. Voraussetzung hierfür ist die effektive Kontrolle der Reaktionstemperatur, insbesondere am Austritt der ersten Stufe, sowie eine ausreichende Trocknung vor Eintritt in die zweite Stufe. Die erste Methanisierungsstufe wird zu diesem Zweck als isothermer Rohrbündel-Wärmeübertragungsreaktor ausgeführt. Für den Nennlastbetrieb berechnet sich der abzuführende Wärmestrom hier zu ca. 2,1 kW.

In diesem Zusammenhang wurde das erforderliche Temperierungskonzept erarbeitet, das für alle Betriebsphasen ausreichende Funktionalität aufweist. So ist zur Katalysatoraktivierung sowie zum Start der Reaktion eine Aufwärmung der Reaktionsbereiche bis ca. 350 °C erforderlich. Im stationären Betrieb besteht hingegen Kühlbedarf, um die exotherme Reaktion zu kontrollieren. Für die Demonstrationsanlage wurde schließlich ein Thermalölkreislauf entworfen und ausgelegt, der ein Thermostatbad sowie Wärmeübertrager enthält, so dass die Anforderungen erfüllt werden können.

Die zweite Stufe wird durch einen adiabaten Reaktor realisiert. Beide Methanisierungsreaktoren wurden unter Berücksichtigung der Betriebsparameter, der Ergebnisse der Katalysatorqualifizierung und der Machbarkeit bezüglich der Fertigung ausgelegt und konstruiert.

Zwischen den Stufen sowie nach der zweiten Stufe findet eine Trocknung des Produktgases durch aktive Kühlung und Wasserabfuhr statt. Ein wichtiger Faktor hierbei war die abzuführende Wärmemenge in den Wärmeübertragern, die durch das Prozessmodell entsprechend ermittelt werden konnte. Da der Fokus bei der Errichtung der Demonstrationsanlage zunächst nicht auf einer Optimierung der Wärmeintegration lag, wurde entschieden, nur einen Wärmeübertrager zur internen Wärmerückgewinnung zu integrieren. Hierbei wird das Eduktgas vor dem Eintritt in den ersten Reaktor mit dem Produktgas des gleichen Reaktors vorgeheizt (Gas/Gas). Theoretisch kann so ein Wärmestrom von bis zu 490 W übertragen werden. Die übrigen Wärmeübertrager werden sekundärseitig mit Kühlwasser durchlaufen, so dass eine gezielte Wärmeabfuhr erfolgen kann. Mit diesen Daten und Festlegungen wurde eine Abschätzung hinsichtlich der benötigten Flächen zur Wärmeübertragung vorgenommen. Für die Wärmedurchgangs- und Übergangskoeffizienten wurden Literaturquellen und Erfahrungswerte zur Hilfe genommen. Die ermittelten Flächen dienten als Basis für eine Marktrecherche zur Komponentenbeschaffung, die zur Auswahl von Plattenwärmeübertragern führte.

#### 6.2.1.3.3. SICHERHEITSKONZEPT FÜR DIE DEMONSTRATIONSANLAGE

In Kooperation mit den Partnern wurden die Schnittstellen für das experimentelle Gesamtsystem spezifiziert sowie allgemeine Aspekte zum Sicherheitskonzept am Aufstellungsort GWI diskutiert (siehe auch Abschnitt 0). Aus dieser Diskussion und der individuellen Betrachtung der Methanisierungsanlage heraus konnten die Risiken analysiert und die erforderlichen Schutzmaßnahmen abgeleitet werden. Unter Zuhilfenahme der Norm DIN EN ISO 12100 „Sicherheit von Maschinen“ wurden mechanische Gefährdungen (Druck), elektrische Gefährdungen (spannungsführende Teile) und thermische Gefährdungen (Explosion) als Gefährdungen identifiziert, die eine herausragende Rolle bei der Erarbeitung des Sicherheitskonzeptes spielen. So ist z.B. die Auslegung, Fertigung und Prüfung der Demonstrationsanlage nach der Druckgeräterichtlinie 2014/68/EU ebenso erforderlich wie die Umsetzung geeigneter Explosionsschutzmaßnahmen gemäß den Technischen Regeln für Betriebssicherheit 2152-1 bis 2152-4.

Anhand dieser Festlegung wurde die Risikoanalyse und -beurteilung durchgeführt und ein adäquates Sicherheitskonzept für den Betrieb im ZBT sowie im GWI erarbeitet. Die Gefahrenfelder Druck und Explosion stehen wie beschrieben hierbei im Vordergrund der Betrachtungen. Die sorgfältige Auswahl und drucksichere Dimensionierung aller erforderlichen Komponenten sowie die Auswahl von Ausrüstungsteilen mit Sicherheitsfunktion zum Schutz der Druckgeräte bei Überschreitung der zulässigen Grenzen (Druck, Temperatur) ist eine Basis für den sicheren Betrieb der Anlage. Des Weiteren wird primärer Explosionsschutz zur Verhinderung oder Minderung des Auftretens von gefahrbringender explosionsfähiger Atmosphäre insbesondere durch das sichere Ableiten der produzierten Gase z.B. mittels technischer Lüftung oder Leitungen zur Atmosphäre mit Ausblaseöffnungen realisiert. Alle erforderlichen Komponenten, wie z.B. Sicherheitsventile,

Sicherheitstemperaturbegrenzer und Komponenten zur Lüftungsüberwachung sind definiert und wurden anhand der vorliegenden Anforderungen ausgewählt.

Parallel zu den beschriebenen Aktivitäten erfolgte der Aufbau der Dokumentation zum Nachweis der Sicherheit und zur Klärung der Erfordernisse in Bezug auf die EU-Konformität. Hierunter verstehen sich ebenso die Einordnung der Anlage in das Richtliniensystem, die Zusammenstellung der angewendeten Richtlinien und Normen sowie die Dokumentation der Risikoanalyse und -Beurteilung, das Explosionsschutzdokument und der formale Nachweis der funktionalen Sicherheit von steuerungstechnischen Schutzeinrichtungen. Alle wesentlichen Informationen wurden in einer Betriebsanleitung zusammengefasst.

#### 6.2.1.3.4. AUFBAU UND INBETRIEBNAHME IM ZBT-LABOR

Die Grundlage für den Aufbau der Anlage bildet die Beschaffung der zuvor spezifizierten Komponenten. Insbesondere die Kombination aus erhöhtem Druck, hoher Temperatur und vergleichsweise geringen Massenströmen stellten jedoch eine Herausforderung bei der Auswahl von Druckreglern, Wärmeübertragern und Kondensatableitern dar. Als Resultat daraus wurde der Nenndruck der Anlage von ursprünglich geplant 20 bar auf 16 bar reduziert, so dass schließlich für alle erforderlichen Bauteile eine angemessene Lösung erarbeitet und die Komponenten beschafft werden konnten.

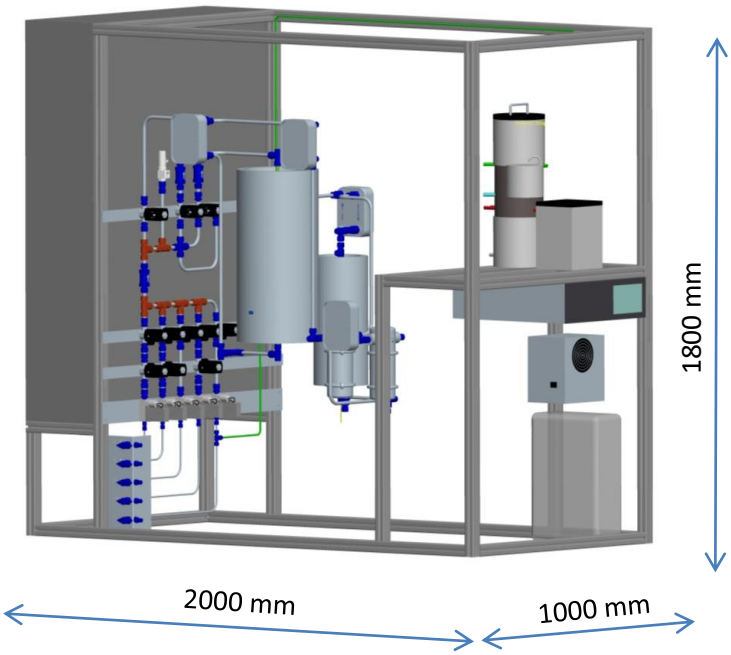


*Abbildung 6-16 Teststandsrack 3D Bild der Methanisierungsanlage*

Zudem erfolgte die Konstruktion und Detailgestaltung des Teststandsracks für den Aufbau im ZBT-Labor sowie für die Integration in die Demonstrationshalle des GWI. Abbildung 6-16 zeigt ein 3D-Bild der Methanisierungsanlage mit den wesentlichen Komponenten, dem zugehörigen Schaltschrank und den äußeren Abmaßen des Racks.

Mit Verfügbarkeit der Komponenten erfolgte der sukzessive Aufbau der Demonstrationsanlage gemäß dem R&I-Plan. Der Aufbau umfasste dabei die Schritte:

- Verfahrenstechnische Installation und Montage
- Elektrotechnische Installation
- Einbindung in die Infrastruktur am Standort ZBT
- Einbindung und Aktivierung der Sicherheitstechnik
- Prüfung vor Inbetriebnahme „Gefahrenfeld Druck“ durch zugelassene Überwachungsstelle (Dichtigkeit, Absicherung gegen Drucküberschreitung)
- Prüfung vor Inbetriebnahme „Gefahrenfeld Explosion“ durch befähigte Person für Explosionsschutz (Lüftungsüberwachung, Temperaturüberwachung, Anlagenkennzeichnung, etc.)
- Parametrierung und Konfiguration der Systemsteuerung

*Sukzessive Aktivierung und Funktionskontrolle (Komponenten, Schaltschrank, Systemsteuerung, etc.)*

Tabelle 6-2 zeigt das Typenschild der Methanisierungsanlage mit den Betriebsparametern.

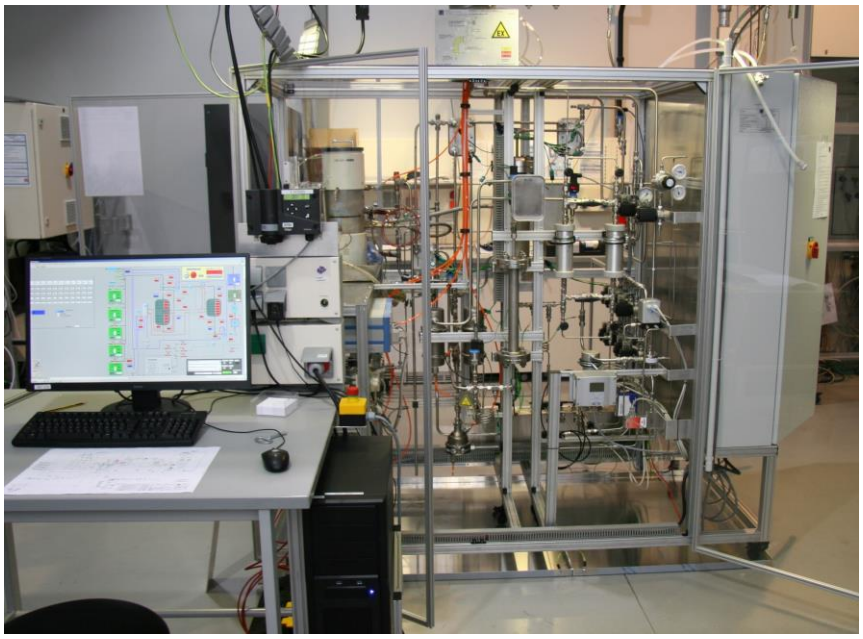

*Abbildung 6-17 Aufstellsituation ZBT, Methanisierungsanlage mit Bedienplatz*

*Abbildung 6-18 Detail Sicherheitsventile*

*Abbildung 6-19 Detail Mediendosierung*

*Abbildung 6-20 Detail Medienanschlusspaneel*

*Abbildung 6-21 Detail Reaktor Stufe 1*

*Abbildung 6-22 Detail Reaktor Stufe 2*

*Tabelle 6-2 Typenschild für die Methanisierungsanlage mit den wesentlichen Betriebsparametern*

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Hersteller** | Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH | | |
| **Bezeichnung / Zeichnungsnummer** | GP30 - Demonstrationsanlage katalytische Methanisierung | | |
| **Herstellungsjahr** | 2017 | | |
| **Nenndruck** | 16 | bar | |
| **Einstelldruck Sicherheitseinrichtung** | 16 | bar | |
| **Temperatur T (max)** | 550 | °C | |
| **Nennleistung (SNG/$CH_4$)** | 10 | kW | 1 m³/h |
| **Elektrische Einspeisung** | 400 | VAC | |
| **Verwendung** | Versuchsanlage zur chemischen Methanisierung von $CO_2$ und $H_2$ | | |
| **Medien** | Prozessgase ($N_2$, $H_2$, $CO_2$, $CH_4$), Thermalöl, Kühlwasser | | |

Parallel zum Anlagenaufbau wurden die erforderlichen Dokumente erstellt, vervollständigt und finalisiert. Die Gesamtheit aller Unterlagen dient sowohl als Hersteller-Dokumentation als auch als Grundlage für einen sicheren Betrieb am ZBT im Sinne der Betriebssicherheitsverordnung (vgl. auch Abschnitt 6.2.1.3.3). Es handelt sich beispielsweise um:

- R & I-Plan und Stückliste Verfahrenstechnik
- Steuerkreis- und Anschlusspläne sowie Stückliste Elektrotechnik
- Unterlagen zur Prüfung vor Inbetriebnahme für die genannten Gefahrenfelder (Risikoanalyse, Explosionsschutzkonzept, Nachweis der Funktionalen Sicherheit…)
- Prüfplan
- Betriebsanleitung
- Betriebsanweisung

Die Ergebnisse der Prüfung vor Inbetriebnahme waren ohne wesentliche Mängel, so dass nach Implementierung aller definierten technischen und organisatorischen Schutzmaßnahmen ein sicherer Betrieb der Anlage am Standort ZBT erfolgen konnte.

Die Komplexität der Anlage erforderte eine sorgfältige Aktivierung aller Funktionseinheiten unter Beobachtung aller verfügbaren Messparameter und Einhaltung der Grenzparameter, insbesondere der unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Durch die erste Inbetriebnahme der Anlage konnte die generelle Funktionalität aller Komponenten erprobt werden. Die wesentlichen weiteren Schritte zur Inbetriebnahme und zur Ermittlung des Anlagenverhaltens sind im Folgenden aufgelistet:

- Katalysatorreduzierung /-aktivierung
- Ermittlung Startverhalten (Light-Off Katalysator, Temperaturentwicklung…)
- Ermittlung des Betriebsverhaltens bei Variation von Betriebsparametern p, T, $\lambda$

Da die Katalysatoren in einem oxidierten Zustand geliefert werden, ist vor der ersten Testreihe eine gezielte Reduzierung erforderlich. Hierzu wird in einer definierten Prozedur unter Wärmezugabe ein $H_2/N_2$-Gemisch über den Katalysator geleitet. Nach 16 - 20 Stunden ist der Katalysator aktiviert und einsatzbereit.

Abbildung 6-23 zeigt nun beispielhaft das Startverhalten des Prozesses. Zu Beginn einer Testreihe wird der Ölkreislauf auf 325 °C erwärmt. Der vorgeheizte Prozess wird bei Erreichen der Solltemperatur mit reinem $H_2$ beschickt. Ab ca. 11:37 Uhr erfolgt eine stufenweise Dosierung von $CO_2$ wobei der Gesamtvolumenstrom der Edukte und somit auch die Raumgeschwindigkeit für den Katalysator konstant gehalten wird (RG = 4.000 $h^{-1}$). Der Start der Reaktion ist an der steil steigenden Temperatur (T ein) sowie an dem steigenden $CH_4$-Anteil im Produktgas zu erkennen. Etwa 10 Minuten nach der ersten Dosierung von $CO_2$ ist die Ziel-Eingangsmischung von $CO_2/H_2$ = 4 ($\lambda$ = 1,0) erreicht und der $CH_4$-Anteil pendelt sich auf einem Plateau von etwa 90 % ein. Die resultierende Eingangstemperatur in Stufe 1 beträgt ca. 480 °C und markiert die maximale Temperatur im gesamten Prozess. Von diesem Betriebspunkt aus können nun unter Einhaltung der Temperatur- und Druckgrenzen Parametervariationen zur Qualifizierung des Prozesses vorgenommen werden.

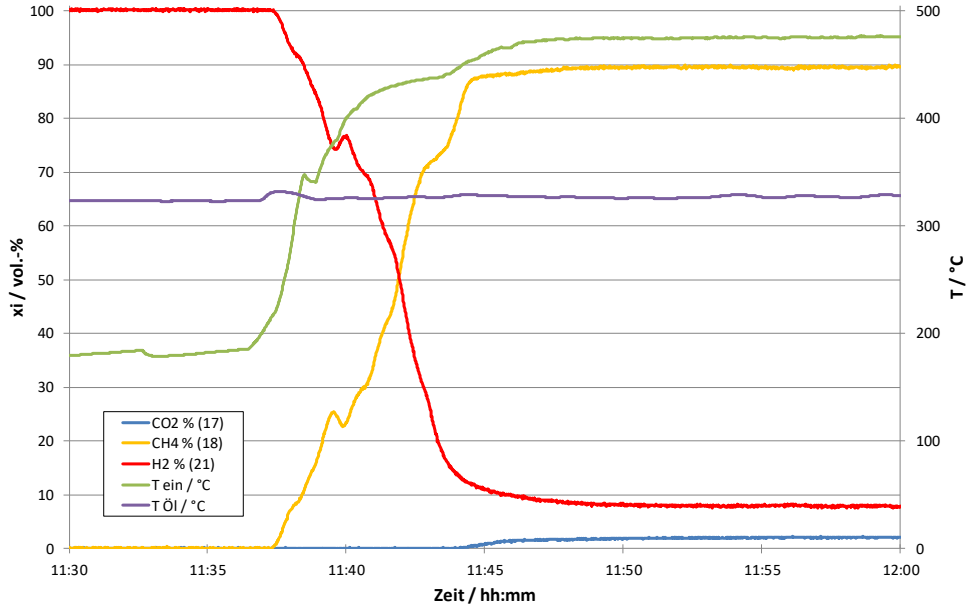


*Abbildung 6-23 Startverhalten des Prozesses, Temperaturen und Gaskonzentrationen in Abhängigkeit der Zeit, p = 5 bar, RG = 4.000 $h^{-1}$*

### 6.2.1.3.5. QUALIFIZIERUNG DES LABORSYSTEMS

Die weitere Qualifizierung des Laborsystems erfolgte am Standort ZBT und umfasste folgende Variationen:

- λ-Variation
- T-Einfluss
- p-Variation
- Eduktgemisch-Variation (Biogas)

Abbildung 6-24 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf einer λ-Variation. Hier wurde ausgehend von einem stöchiometrischen Verhältnis (λ = 1,0) in Inkrementen von 0,02 das Gasverhältnis bis auf λ = 0,76 reduziert und wieder auf den Ausgangswert erhöht. Der $CH_4$-Anteil im Produktgas nach Stufe 2 variiert dabei zwischen 81 % und 67 % bei Reduktion bzw. zwischen 67 % und 84 % bei Erhöhung von λ. Die Differenz zwischen dem Start und dem Endwert bei sonst gleichen Betriebsparametern ist durch die thermische Trägheit der Stufe 2 zu erklären. Wie am Verlauf der Eintrittstemperatur zu erkennen ist, findet über die Versuchsdauer eine weitere Erhöhung der Temperatur zu Gunsten eines verbesserten Umsatzes in der Stufe 2 statt. Da dieser Reaktor als adiabate Stufe ausgelegt ist, stellt sich hier in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen und der Versuchsdauer ein nicht weiter beeinflussbares Temperaturprofil ein. Dieser Effekt ist bei den weiteren Betrachtungen so weit wie möglich zu berücksichtigen.

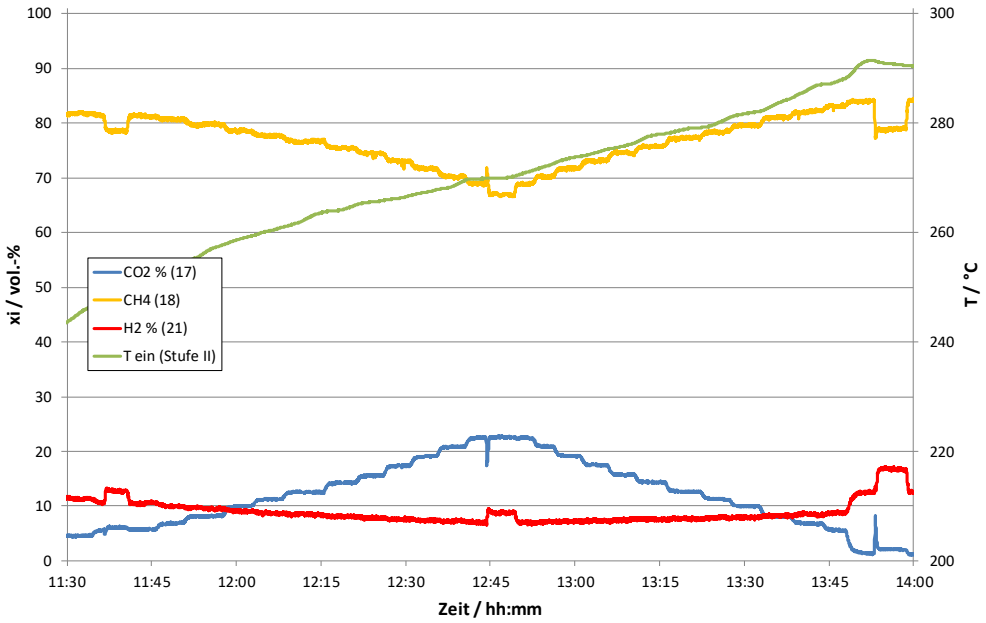


*Abbildung 6-24 Gaskonzentrationen als Funktion der Zeit bei λ-Variation, p = 2,8 bar, RG = 3.500 $h^{-1}$*

Die Abhängigkeit der erzielbaren Gasqualität von der Reaktionstemperatur in der Stufe 2 wird nochmals in Abbildung 6-25 veranschaulicht. Bei sonst identischen Betriebsparametern stellt sich

aufgrund der zeitlichen Entwicklung des Temperaturprofils im Reaktor der Stufe 2 eine abweichende Austrittstemperatur ein. So ist bei einer Steigerung der Temperatur von ca. 254 °C auf 285 °C eine Zunahme des $CH_4$-Anteils von 92,7 % auf 95,1 % und eine entsprechende Abnahme von $CO_2$ und $H_2$ zu verzeichnen.

Eine weitere Variation umfasste die Änderung des Betriebsdrucks. Es konnten die Ergebnisse der Katalysatorqualifizierung bestätigt werden. Ein gesteigerter Druck verbessert die Reaktion, so dass alle weiteren Untersuchungen mit möglichst hohem Betriebsdruck (p = 7 bar) erfolgten.

Schließlich konnten die Abhängigkeiten von unterschiedlichen Eduktgasen ermittelt werden. Es wurden synthetische Biogasgemische mit unterschiedlichen $CH_4$-Anteilen zur weiteren Methanisierung in den Prozess geleitet. Abbildung 6-26 zeigt die erzielten Konzentrationen im trockenen Produktgas am Austritt der Methanisierungsanlage bei einem Betriebsdruck von 7 bar im Vergleich zu den Einspeise-Anforderungen. Sowohl für den Betrieb mit einer reinen $H_2/CO_2$-Mischung als auch mit zwei synthetischen Biogasmischungen ($60_{CH4}/40_{CO2}$ und $50_{CH4}/50_{CO2}$) konnten Gasqualitäten erzielt werden, die im Bereich der nach DVGW G 260 und G 262 geforderten Anforderungen für einspeisefähige Gasmischungen liegen.

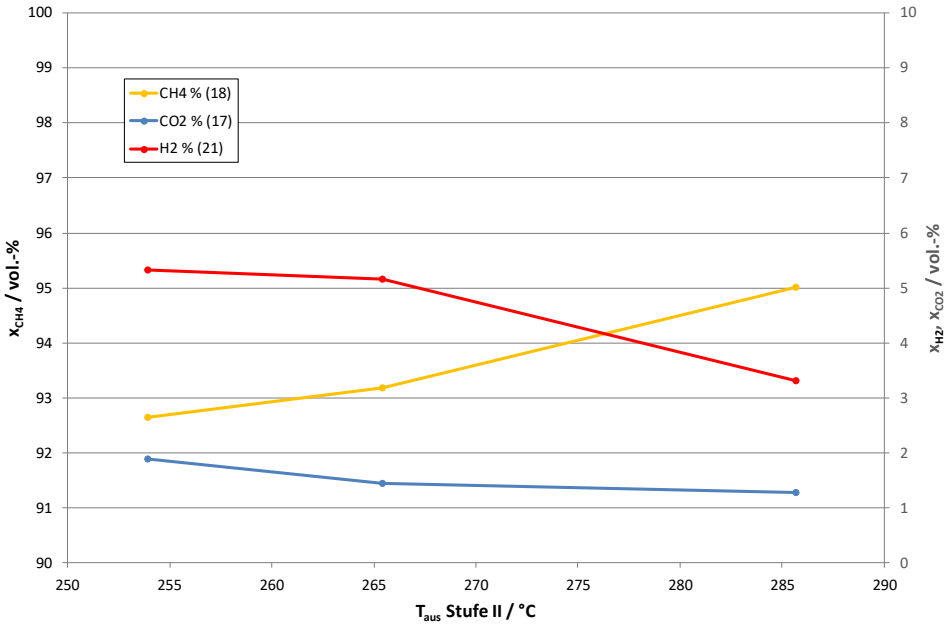


*Abbildung 6-25 Gaskonzentrationen als Funktion der Austrittstemperatur Stufe 2, $\lambda$ = 1,0, p = 7,0 bar, RG = 4.000 $h^{-1}$*

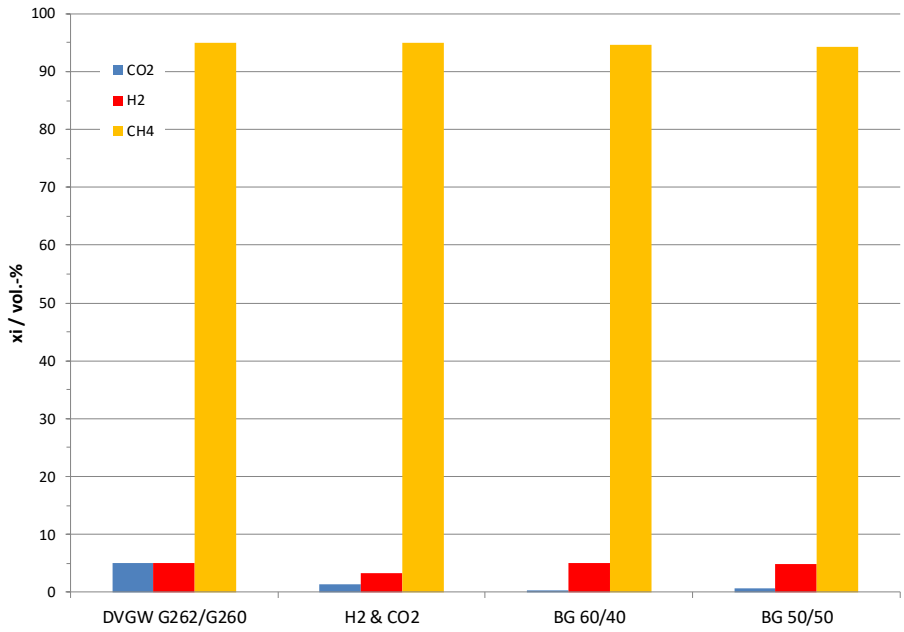


*Abbildung 6-26 Gaskonzentration als Funktion des Eduktgasgemisches, $\lambda$ = 1,0, p = 7,0 bar, RG = 4.000 $h^{-1}$*

Tabelle 6-3 zeigt die Parameter für das Betriebsoptimum, das bei der Qualifizierung der Anlage am ZBT ermittelt werden konnte. Der Wirkungsgrad errechnet sich aus der thermischen Leistung bezogen auf den oberen Heizwert der bilanzierten Gasströme und berücksichtigt zudem, dass in etwa 2 kW Hilfsleistung zur Aufrechterhaltung der Prozessparameter z.B. zum Heizen und Kühlen aufgewendet werden ($\eta_{th} = P_{CH4}/(P_{H2}+P_{Hilf})$).

*Tabelle 6-3 Betriebsparameter für Optimum*

| | | Eintritt | Austritt Stufe 1 | Austritt Stufe 2 |
|---|---|---|---|---|
| **Betriebsdruck** | p / bar | 7,09 | 7,03 | 7,00 |
| **Volumenstrom Edukt $H_2$** | $V_{H2}$ / l/min | 73,8 | - | - |
| **Volumenstrom Edukt $CO_2$** | $V_{CO2}$ / l/min | 15,4 | - | - |
| **Eduktverhältnis** | $\lambda$ / - | 1,0 | 0,96 | - |
| **Anteil $CH_4$** | $x_{CH4}$ / % | - | 85,6 | 94,8 |
| **Anteil $H_2$** | $x_{H2}$ / % | 82,7 | 10,8 | 3,1 |
| **Anteil $CO_2$** | $x_{CO2}$ / % | 17,3 | 2,8 | 1,4 |
| **Volumenstrom Produkt $CH_4$** | $V_{CH4}$ / l/min | - | - | 16,5 |
| **Leistung bez. auf $H_s$** | $P_{CH4}$ / kW | - | - | 10,95 |
| **Umsatz** | $X_{CO2}$ / % | - | - | 98,4 |
| **Wirkungsgrad** | $\eta_{th}$ / % | - | - | 61,9 |

#### 6.2.1.4. FAZIT KATALYTISCHE METHANISIERUNG (ZBT)

Innerhalb dieses Arbeitspaketes entwickelte ZBT eine Demonstrationsanlage zur katalytischen Methanisierung von Wasserstoff und Kohlendioxid im 10 kW-Maßstab. Die Entwicklung beinhaltete sowohl theoretische und konzeptionelle Betrachtungen als auch praktische und experimentelle Arbeiten zur Auswahl von Katalysatoren und zur Auslegung der Methanisierungsreaktoren. Die resultierende Demonstrationsanlage ist als zweistufiger Prozess mit Festbettreaktoren ausgeführt und verfügt über ein integrales Kühl- und Temperierungssystem. Durch die Qualifizierung des Systems konnten die Auslegungsparameter bestätigt sowie die Produktion von einspeisefähigem Erdgasersatzgas (SNG) mit einer Nennleistung von ca. 10 kW bereits im Labor des ZBT demonstriert werden.

Die zweite Stufe weist eine Trägheit in Bezug auf die Temperaturentwicklung auf, wodurch die Anlagenflexibilität derzeit eingeschränkt ist. Durch Nachrüstung einer elektrischen Begleitheizung kann dieses Verhalten voraussichtlich verbessert werden. Des Weiteren weist die Trocknung des Produktgases noch Optimierungsbedarf auf. Eine ausführliche Bewertung dieses Punktes und die Ermittlung der vollen Anlagenperformance ist erst bei Anlagenbetrieb unter Nenndruck von 14 bar als Teil des Verbundsystems am Standort GWI möglich. Es wird eine Verbesserung der Ergebnisse erwartet.

### 6.2.2 KATALYSATORENTWICKLUNG FÜR DIE KATALYTISCHE METHANISIERUNG AUS $CO_2$

*bearbeitet durch: Ruhr-Universität Bochum, Technische Chemie (RUB TC)*

**Innerhalb des Arbeitspaketes „Katalytische Methanisierung“ wurde von RUB TC ein kommerzieller Referenzkatalysator für die $CO_2$-Methanisierung charakterisiert und unter verschiedenen Betriebsbedingungen in der $CO_2$-Methanisierung einschließlich eines 750-stündigen Langzeitversuchs unter fluktuierenden Bedingungen getestet. Im Anschluss wurden Nickelkatalysatoren für die $CO_2$-Methanisierung im Labormaßstab präpariert. Dabei wurden die Parameter Metallbeladung, Trägermaterial und Präparationsmethode variiert. Die so hergestellten Katalysatoren wurden anschließend charakterisiert und hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der $CO_2$-Methanisierung getestet.**

#### 6.2.2.1. EINFÜHRUNG UND MOTIVATION

Im Rahmen dieses Projektes wurden temperaturstabile und vergiftungsresistente Nickelkatalysatoren für die Methanisierung von $CO_2$ entwickelt, die für den Einsatz in einem erneuerbaren Energiekonzept geeignet sind. Herkömmliche kommerziell verwendete Nickelkatalysatoren für die Methanisierung können bei einem Einsatz unter fluktuierenden Bedingungen bzw. Verunreinigungen in dem

eingesetzten Eduktgas desaktivieren. Da die Produktion von Wasserstoff mittels erneuerbarer Energieträger Schwankungen unterliegt, ist eine stationäre Betriebsweise zur Speicherung des erneuerbaren Wasserstoffs als Methan nur bedingt möglich. Durch diese Schwankungen kann es auch zu Änderungen im Temperaturprofil des Reaktors kommen, was zu einer Desaktivierung des Katalysators führen kann. Aus diesem Grund wurden Katalysatorsysteme entwickelt, die für den Einsatz unter diesen fluktuierenden Bedingungen geeignet sind.

Die $CO_2$-Methanisierung wird auch Sabatier-Reaktion genannt, die der gleichnamige Chemiker Paul Sabatier 1902 mit Jean Baptiste Senderens entdeckte [Saba13]. Im Vergleich mit anderen Reaktionen der $CO_2$-Hydrierung ist die $CO_2$-Methanisierung (6-1) die thermodynamisch stark begünstigte Reaktion, da diese stark exotherm (ΔRH0 = -165 kJ mol-1) verläuft. Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion, in welcher $CO_2$ und $H_2$ zu Methan und Wasser als Koppelprodukt umgesetzt werden. Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, hemmen höhere Temperaturen die Bildung der Produkte, sodass niedrigere Temperaturen bevorzugt werden. Jedoch werden aufgrund der Kinetik höhere Temperaturen benötigt, sodass es von großer Bedeutung ist, den optimalen Temperaturbereich zwischen 300 °C und 400 °C zu verwenden, in dem meist Nickelkatalysatoren zum Einsatz kommen.

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O \tag{6-1}$$

Weiterhin wird die Bildung der Produkte bei Verwendung höherer Drücke begünstigt, da die Reaktion unter Volumenabnahme verläuft. Als wichtige Nebenreaktion gelten die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (6-2), welche bei höheren Temperaturen aufgrund ihrer Endothermie (ΔRH0 = +41 kJ mol-1) begünstigt wird. Das entstehende CO kann in der exothermen (ΔRH0 = -206 kJ mol-1) CO-Methanisierung dann ebenfalls zu Methan hydriert werden (6-3).

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \tag{6-2}$$

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \tag{6-3}$$

#### 6.2.2.2. Untersuchung des Referenzkatalysators

Zunächst wurde ein kommerzieller Nickelkatalysator mittels Röntgendiffraktion (XRD), temperaturprogrammierter Reduktion mit Wasserstoff (H2-TPR) und Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) charakterisiert und in der $CO_2$-Methanisierung unter verschiedenen Betriebsbedingungen getestet. Als weitere Untersuchung des kommerziellen Referenzkatalysators wurde eine Langzeitmessung unter fluktuierenden Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse dienten dann als Referenz zu den Ergebnissen der im Labor hergestellten Katalysatoren. Weiterhin wurden aus der Untersuchung der Betriebsbedingungen optimale Parameter abgeleitet, die dann bei darauffolgenden Untersuchungen weiterer Katalysatoren in der Methanisierung von $CO_2$ verwendet wurden. Das Diffraktogramm (Abbildung 6-27) zeigt, dass der kommerzielle Katalysator aus verschiedenen Metalloxiden ($Al_2O_3$, NiO, MgO und $SiO_2$) zusammengesetzt ist. Aus dem $H_2$-TPR-Profil (Abbildung 6-28) geht hervor, dass NiO

über einen weiten Temperaturbereich von 300 °C bis 800 °C vollständig reduziert wird. Mittels AAS konnte eine Nickelbeladung von 46 Gew.-% bestimmt werden.

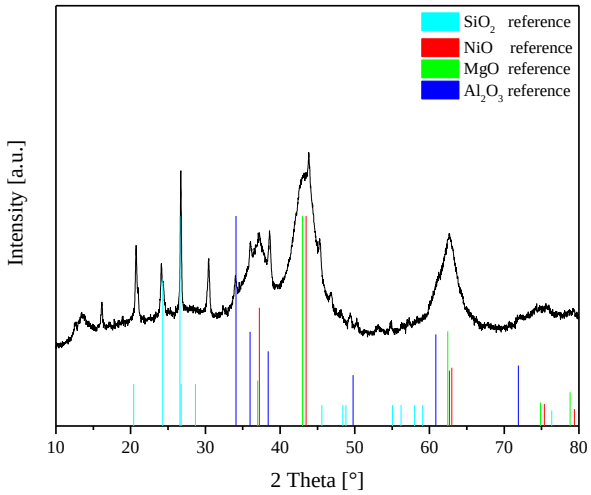


*Abbildung 6-27 Diffraktogramm des kommerziellen Referenzkatalysators*

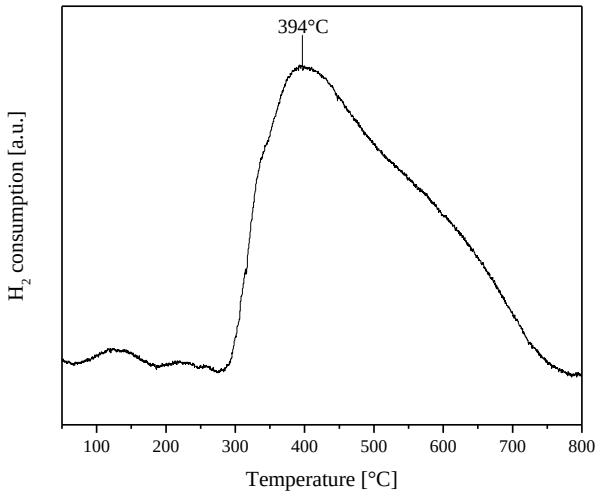


*Abbildung 6-28 $H_2$-TPR-Profil des kommerziellen Referenzkatalysators*

Im Anschluss wurde die $CO_2$-Methanisierung mit dem kommerziellen Katalysator durchgeführt, um Auskunft über dessen katalytische Eigenschaften ($CO_2$-Umsatz, Selektivität, Produktverteilung und Desaktivierungsverhalten) zu erhalten. Dabei wurden verschiedene Reaktionsbedingungen gewählt, um die Abhängigkeit des $CO_2$-Umsatzes und der Methanselektivität von Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Eduktgasstromes zu bestimmen. Die daraus abgeleiteten Ergebnisse wurden im Anschluss dazu verwendet, geeignete Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Eduktgasstromes für die $CO_2$-Methanisierung mit den im Labor präparierten Katalysatoren zu entwickeln.

### 6.2.2.3. PRÄPARATION DER NICKELKATALYSATOREN

Nachdem die Charakterisierung des kommerziellen Katalysators abgeschlossen war, konnten weitere Nickelkatalysatoren über verschiedene Präparationswege synthetisiert, charakterisiert und anschließend in der $CO_2$-Methanisierung hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften getestet werden. Die Präparation der Nickelkatalysatoren erfolgte über zwei Methoden: Zum einen wurden die verwendeten Trägermaterialien mit Nickelnitrat als Nickelprecursor imprägniert, zum anderen wurden mittels Auffällung Nickelnanopartikel auf das Trägermaterial aufgebracht. Nach der Präparation erfolgten die Kalzinierung und die Reduktion der Katalysatoren. Die so hergestellten Katalysatoren wurden mittels der zuvor erwähnten Charakterisierungsmethoden analysiert, um eine erfolgreiche Präparation der Katalysatoren zu validieren. Die schematischen Darstellungen der Präparationspfade sind in Abbildung 6-29 zum besseren Verständnis aufgezeigt.

Als Trägermaterialien für die Katalysatorpräparation wurde γ-$Al_2O_3$ als Referenzträgermaterial sowie kohlenstoffhaltige Trägermaterialien verwendet, damit die hergestellten Katalysatoren mit dem kommerziellen Katalysator verglichen werden können. Für die Katalysatorentwicklung wurden sauerstoff- und stickstofffunktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) als Trägermaterial für die Nickelnanopartikel eingesetzt. Die CNTs eignen sich aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit hervorragend zur Wärmeabfuhr während der $CO_2$-Methanisierung. Es wurden sowohl hochreine CNTs als auch CNTs geringerer Reinheit verwendet. Die hochreinen CNTs enthalten keine Verunreinigungen, welche sich negativ auf die Katalysatoren und somit auf die Reaktion auswirken können. Als kosteneffiziente Alternative zu den CNTs wurde zudem synthetische Kohle als Trägermaterial benutzt, die mittels hydrothermaler Karbonisierung aus Cellulose hergestellt und anschließend bei 800 °C pyrolysiert wurde (HTC-800). Diese Art von Herstellung garantiert, dass Verunreinigungen ausgeschlossen werden können. Da die kohlenstoffbasierten Materialien (CNTs und HTC-800) von Natur aus hydrophob sind, müssen sie zuvor funktionalisiert werden, weil die so erzeugten funktionellen Gruppen als Ankerplatz der Metallpartikel dienen und die Dispersion der Partikel erhöhen. Zusätzlich wurde stickstofffunktionalisierter mesoporöser Kohlenstoff (NMC) verwendet, da er sich aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche und der bereits vorhandenen Funktionalisierung ebenfalls als vielversprechendes Trägermaterial anbot.

#### 6.2.2.3.1. FUNKTIONALISIERUNG DER KOHLENSTOFFMATERIALIEN

Bevor die kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien eingesetzt werden können, müssen sie vorher mit Sauerstoff oder Stickstoff funktionalisiert werden. Um die Sauerstofffunktionalisierung zu erzielen, wurde das Material in einen Quarzreaktor gefüllt, auf 200 °C erhitzt und 24 h mit Salpetersäuredampf behandelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Trocknung der sauerstoff-funktionalisierten Materialien bei 80 °C für 24 h. Für die weitere Stickstofffunktionalisierung wurden die zuvor sauerstofffunktionalisierten Materialien in ein Quarzschiffchen gefüllt und in einem Ofen bei 400 °C für 6 h mit 10 % Ammoniak in Helium behandelt.

#### 6.2.2.3.2. IMPRÄGNIERUNG

Für die Imprägnierung wurde zunächst die gewünschte Menge an Nickel(II)nitrat-Hexahydrat als Nickelprecursor in 10 mL HPLC-Wasser gelöst und langsam auf 0,5 g des bereits vorgelegten Trägermaterials getropft. Nachdem die Suspension 60 min am Rotationsverdampfer durchmischt wurde, konnte das Wasser bei 40 °C im Vakuum entfernt werden. Anschließend wurde das Material bei 60 °C für 24 h getrocknet und im Anschluss bei 350 °C für 8 h in synthetischer Luft kalziniert und fein gemahlen.

#### 6.2.2.3.3. AUFFÄLLUNG

Für die Auffällung wurden 0,3 g Trägermaterial und die gewünschte Menge an Nickel(II)nitrat-Hexahydrat als Nickelprecursor in 300 mL HPLC-Wasser gelöst und der pH-Wert mittels weniger Tropfen verdünnter Salpetersäure auf 3,5 eingestellt. Nach anschließendem Erhitzen auf 90 °C unter Rühren wurde 230 mg Harnstoff gelöst in 5 mL HPLC-Wasser zugegeben und die Temperatur weitere 18 h bei 90 °C unter Rühren gehalten. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wurde abgefiltert und gründlich mit HPLC-Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde für 24 h bei 120 °C getrocknet und anschließend bei 350 °C für 8 h in synthetischer Luft kalziniert. Ein anderer Teil des getrockneten Materials wurde bei 300 °C für 1 h in 20 % $H_2$ in $N_2$ reduziert. Die erhaltenen Katalysatoren wurden für den weiteren Einsatz fein gemahlen.

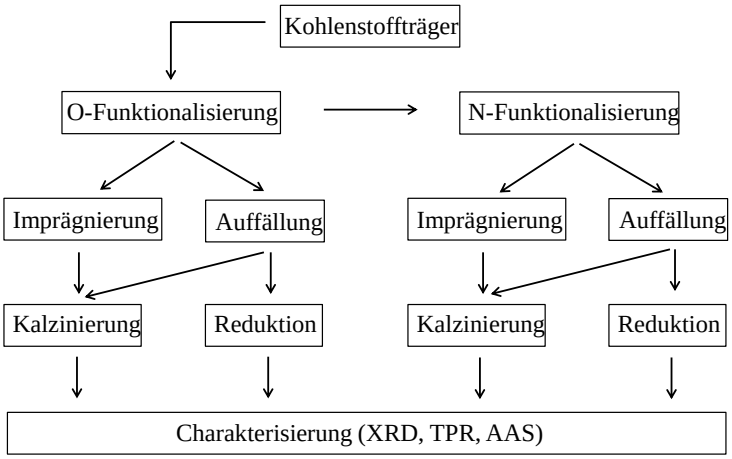


*Abbildung 6-29 Schematische Darstellung der Katalysatorpräparation*

### 6.2.2.4. $CO_2$-METHANISIERUNG

#### 6.2.2.4.1. BESCHREIBUNG DER ANLAGEN FÜR DIE $CO_2$-METHANISIERUNG

Für die $CO_2$-Methanisierung mit den Nickelkatalysatoren wurden zwei Anlagen verwendet: Zum einen wurde eine Anlage verwendet, in welcher die Katalysatoren unter einem Druck bis zu 30 bar getestet werden können, zum anderen wurde eine ähnliche Anlage verwendet, in welcher die Katalysatoren bei Atmosphärendruck untersucht werden können.

### 6.2.2.4.2. HOCHDRUCKANLAGE

Die verwendete Anlage (Abbildung 6-30) kann in drei Abschnitte gegliedert werden: Die Gasversorgung, die Reaktoreinheit und die Analytik. Mit der Gasversorgung können Ar, $H_2$, CO und $CO_2$ durch Schalten der Ventile in die Reaktoreinheit gegeben werden. Über Massendurchflussregler können Gasströme der einzelnen Gaslinien von 0-50 NmL/min dosiert und so in den Reaktor geleitet werden.

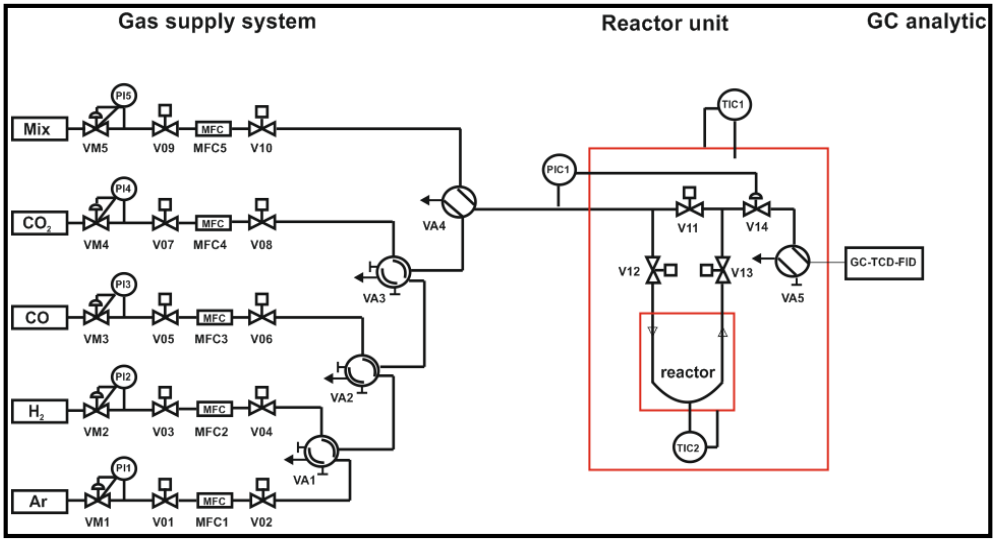


*Abbildung 6-30 Schematische Darstellung der Hochdruckanlage*

Dieser U-Rohrreaktor besteht aus inertisiertem Edelstahl und befindet sich in einem Blockofen. Es können Temperaturen von 0 °C bis zu 450 °C eingestellt und der Druck kann von 1 bar bis 30 bar variiert werden. Die Analyse und Detektion des Produktstroms erfolgt mit zwei Gaschromatographen, die einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und zwei Flammenionisationsdetektoren (FID) verwenden, welche die zuvor aufgetrennten Produkte detektieren.

### 6.2.2.4.3. MIKROREAKTORANLAGE

Diese Anlage (Abbildung 6-31) kann ebenfalls in drei Abschnitte gegliedert werden: Die Gasversorgung, die Reaktoreinheit und die Analytik. Durch die Gasversorgung können He, $H_2$ und $CO_2$ durch Schalten der Ventile in die Reaktoreinheit gegeben werden. Die Gasströme der einzelnen Gaslinien können über Massendurchflussregler von 0-100 NmL/min in den Reaktor dosiert werden. Der verwendete Reaktor ist ein Quarzglas-U-Rohrreaktor und befindet sich ebenfalls in einem Blockofen. Die Temperatur kann von 0 °C bis 500 °C variiert werden. Aufgrund des verwendeten Quarzglasreaktors wurde die Reaktion bei atmosphärischem Druck durchgeführt. Die Analytik besteht aus einem nicht-dispersiven Infrarotdetektor (URAS 14), welcher den Produktgasstrom mit einer hohen Zeitauflösung analysiert.

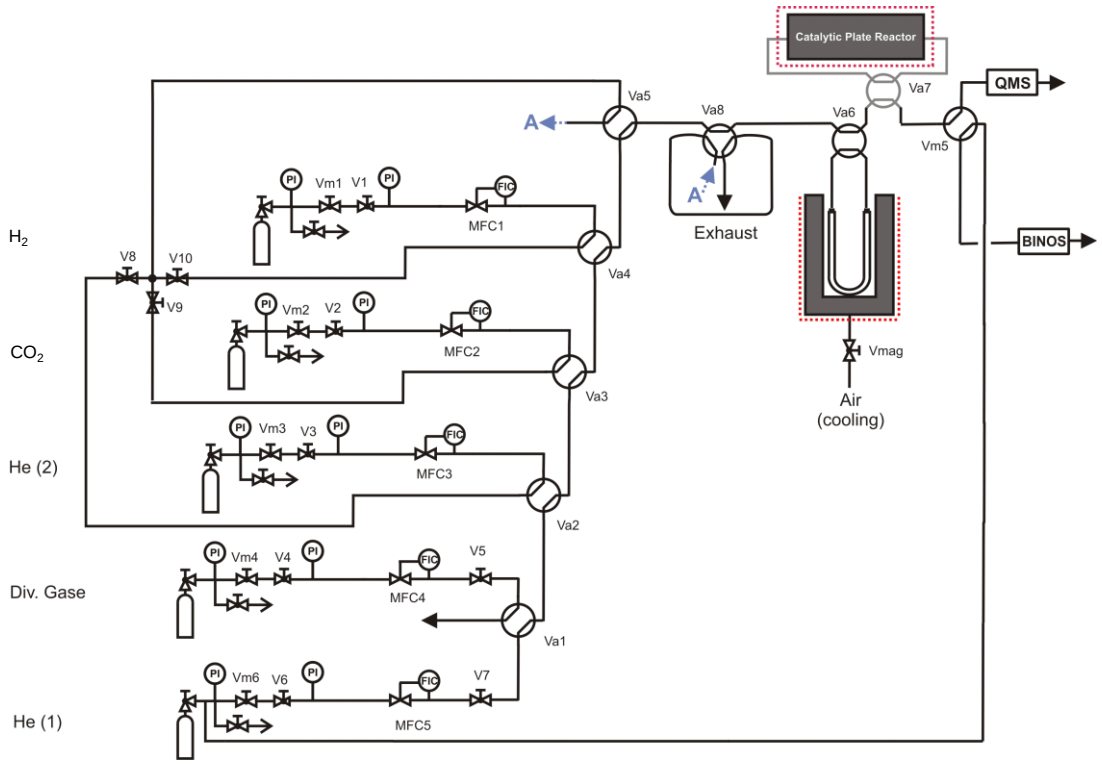


*Abbildung 6-31 Schematische Darstellung der Mikroreaktoranlage*

### 6.2.2.5. KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN

Für die katalytischen Untersuchungen wurden jeweils 40 mg des Katalysators mit 160 mg Siliziumcarbid (SiC) im Verhältnis 1:4 verdünnt, damit in der Katalysatorschüttung während der Reaktion isotherme Bedingungen herrschen. Die Katalysatorschüttung wurde in einem U-Rohrreaktor zwischen zwei Pfropfen aus Quarzwolle fixiert. Vor der $CO_2$-Methanisierung wurde der Katalysator in reinem $H_2$ mit 50 NmL/min bei 420 °C für 5 h reduziert. Dies ist nötig, um NiO vollständig in Ni zu überführen. Für die Temperaturvariation über dem kommerziellen Katalysator wurde die Temperatur von 280 °C in Schritten von 20 °C auf 380 °C erhöht, wobei jede Temperaturstufe für 24 h gehalten wurde, um einen stationären Zustand zu erhalten. Dabei wurde ein Reaktionsgasgemisch von 18 % $CO_2$, 72 % $H_2$ und 10 % Ar mit einem Gesamtfluss von 33,3 NmL/min verwendet. Bei der Variation des $H_2/CO_2$-Verhältnisses kamen folgende Parameter zum Einsatz: Der Druck und die Temperatur wurden konstant bei 1 bar und 340 °C gehalten. Auch der Gesamtvolumenstrom blieb während der Reaktionszeit mit 33,3 NmL/min unverändert. Es wurden lediglich die Volumenströme von $H_2$ und $CO_2$ so verändert, dass $H_2/CO_2$-Verhältnisse von 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 und 1:2 erhalten wurden. Bei der Druckvariation mit dem kommerziellen Katalysator wurden ebenfalls eine Temperatur von 340 °C und ein stöchiometrisches $H_2/CO_2$-Verhältniss von 4:1 gewählt, wobei der Gesamtfluss konstant bei

33,3 NmL/min gehalten wurde. Als Reaktionsgasgemisch kam eine Mischung aus 18 % $CO_2$, 72 % $H_2$ und 10 % Ar zum Einsatz.

Für die Temperaturvariation mit allen übrigen Katalysatoren wurde die Temperatur von 260 °C bis 340 °C mit einer Schrittweite von 20 °C variiert, wobei jede Temperaturstufe für 8 h gehalten wurde. Als Reaktionsgasgemisch wurde 18 % $CO_2$, 72 % $H_2$ und 10 % Ar mit einem Gesamtfluss von 33,3 NmL/min verwendet. Die bei Temperaturvariation in der Mikroreaktoranlage verwendeten Betriebsbedingungen waren die gleichen, die auch in der Hochdruckanlage zum Einsatz kamen. Lediglich die Dauer einer Temperaturstufe wurde auf 2 h reduziert, da mit dieser Anlage eine höhere Zeitauflösung möglich ist und somit die Dauer der Messung verkürzt werden konnte.

### 6.2.2.6. CHARAKTERISIERUNGSERGEBNISSE

#### 6.2.2.6.1. EINFLUSS DES TRÄGERMATERIALS

Zu Beginn wurden Modellkatalysatoren mit der gleichen Nickelbeladung wie der kommerzielle Referenzkatalysator mittels Imprägnierung auf unterschiedlichen Trägermaterialien präpariert. Dabei wurde, anlehnend an den kommerziellen Katalysator, eine Metallbeladung von 46 Gew.-% angestrebt. Abbildung 6-32 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Nickelkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien sowie die Referenzen der reinen Substanzen. Die Reflexe können NiO sowie CNTs für die CNT-geträgerten Katalysatoren als auch $Al_2O_3$, $SiO_2$, und MgO zugeordnet werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reflexe des kommerziellen Referenzkatalysators breiter sind als bei den präparierten Modellkatalysatoren, was auf eine kleinere Kristallitgröße des NiO im kommerziellen Katalysator zurückzuführen ist. Zudem setzt sich das Trägermaterial des kommerziellen Katalysators aus mehreren Metalloxiden zusammen.

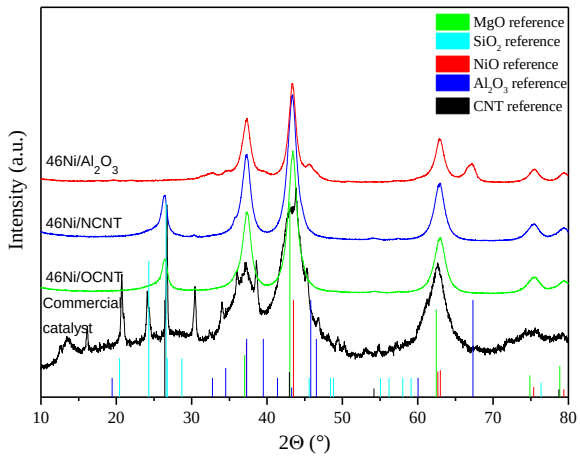


*Abbildung 6-32 Diffraktogramme der präparierten Modellkatalysatoren*

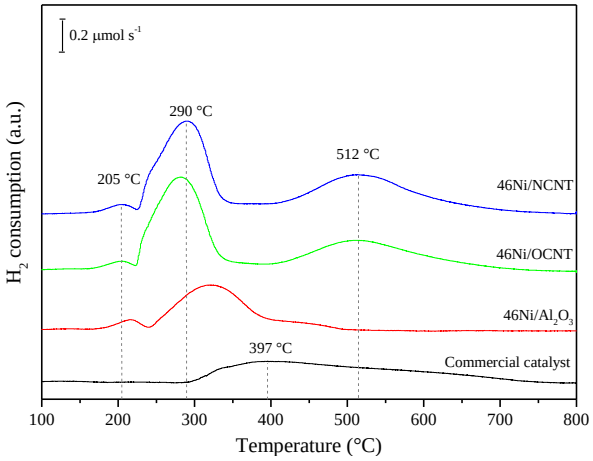


*Abbildung 6-33 $H_2$-TPR-Profile der präparierten Modellkatalysatoren*

Aus dem TPR-Profil des kommerziellen Katalysators (Abbildung 6-28 und Abbildung 6-33, schwarz) geht hervor, dass dieser über einen weiten Temperaturbereich (300 - 800 °C) reduziert wird, wohingegen die präparierten Katalysatoren ausgeprägte Signale für die Reduktion von NiO aufweisen. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung des kommerziellen Referenzkatalysators ist es schwierig, Aussagen darüber zu treffen, bei welcher Temperatur die jeweilige Komponente reduziert wird. So sind bei dem $Al_2O_3$-geträgerten Katalysator drei definierte Signale bei 216, 320 und 422 °C zu erkennen, welche der Reduktion von NiO zu metallischen Ni mit unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial zuzuordnen sind. Daher wird das erste Signal schwach interagierendem volumenartigem NiO zugewiesen und die anderen Signale moderat und stark interagierendem NiO zugeordnet. Die OCNT- und NCNT-geträgerten Katalysatoren weisen ebenfalls drei Signale auf, jedoch lassen sich nur zwei der Reduktion von NiO zu metallischem Ni zuordnen (205 und 280 bzw. 290 °C). Das Signal bei 512 °C wird der Vergasung der CNTs zugeschrieben. Im direkten Vergleich sind die OCNT- bzw. NCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren leichter zu reduzieren als der $Al_2O_3$-geträgerte und der kommerzielle Referenzkatalysator. Da der kommerzielle Katalysator vermutlich mit einer anderen Präparationsmethode hergestellt wurde, weisen die NiO Partikel des kommerziellen Katalysators wahrscheinlich stärkere Interaktionen mit dem Trägermaterial auf als die NiO-Partikel der im Labor präparierten Katalysatoren. Mittels der Ergebnisse aus der AAS (Tabelle 6-4) kann von einer vollständigen Reduktion aller Katalysatoren während des TPR-Experiments ausgegangen werden.

*Tabelle 6-4 Nickelbeladung der präparierten Modellkatalysatoren*

| Katalysator | Theoretische Nickelbeladung (Gew.-%) | Reale Nickelbeladung (Gew.-%) |
|---|---|---|
| Kommerzieller Katalysator | 46,0 | 46,0 |
| 46Ni/$Al_2O_3$ | 46,0 | 37,4 |
| 46Ni/OCNT | 46,0 | 47,3 |
| 46Ni/NCNT | 46,0 | 44,2 |

#### 6.2.2.6.2. EINFLUSS DER NICKELBELADUNG

Als nächstes wurden Katalysatoren mit variierender Nickelbeladung mittels Imprägnierung auf $Al_2O_3$ als Trägermaterial zum Vergleich präpariert. Dabei wurde der Metallgehalt zwischen 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gesteigert. Anschließend wurden entsprechende OCNT- und NCNT-geträgerte Nickelkatalysatoren mit der gleichen Methode synthetisiert. Die Bestimmung des Nickelgehalts durch AAS (Tabelle 6-5) ergab, dass die Beladung teils stark von der theoretischen Beladung abweicht. Es ist zu erkennen, dass die realen Nickelbeladungen der $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren geringer als die

angestrebten Beladungen ausfallen, wohingegen die Nickelbeladungen der OCNT- und NCNT-geträgerten Katalysatorsysteme über der gewünschten Beladung liegen. Zusätzlich sind die Abweichungen der OCNT- und NCNT-geträgerten Katalysatoren verglichen mit den $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren signifikant größer. Weiterhin nimmt die relative Abweichung der Nickelbeldung mit steigendem Metallgehalt bei den OCNT- und NCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren ab, wohingegen die relativen Abweichungen der Nickelbeladung bei den $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren einen umgekehrten Trend aufweisen.

*Tabelle 6-5 Nickelbeladung der präparierten Nickelkatalysatoren mit verschiedenen Nickelbeladungen sowie die relative Abweichung der realen Nickelbeladung von der nominellen Beladung*

| Katalysator | Theoretische Nickelbeladung (Gew.-%) | Reale Nickelbeladung (Gew.-%) | Relative Abweichung (%) |
|---|---|---|---|
| 10Ni/$Al_2O_3$ | 10 | 9,1 | 9,0 |
| 20Ni/$Al_2O_3$ | 20 | 18,1 | 9,5 |
| 30Ni/$Al_2O_3$ | 30 | 24,5 | 18,3 |
| 40Ni/$Al_2O_3$ | 40 | 32,2 | 19,5 |
| 10Ni/OCNT | 10 | 14,4 | 44,0 |
| 20Ni/OCNT | 20 | 27,4 | 37,0 |
| 30Ni/OCNT | 30 | 36,4 | 21,3 |
| 40Ni/OCNT | 40 | 47,4 | 18,5 |
| 10Ni/NCNT | 10 | 17,0 | 70,0 |
| 20Ni/NCNT | 20 | 31,8 | 59,0 |
| 30Ni/NCNT | 30 | 44,1 | 47,0 |
| 40Ni/NCNT | 40 | 54,5 | 36,0 |

Aus den Diffraktogrammen der $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren (Abbildung 6-34) geht hervor, dass mit steigender Nickelbeladung das Verhältnis der Reflexintensitäten von NiO und $Al_2O_3$ zunimmt. Da die Reflexe für NiO mit steigender Nickelbeladung schmaler werden, nimmt auch die Kristallitgröße zu, was wahrscheinlich auf Sinterung bei der Kalzinierung zurückzuführen ist. Neben den verschiedenen Katalysatoren ist auch das reine $\gamma$-$Al_2O_3$ vor und nach Kalzinierung als Vergleich aufgeführt. Die TPR-Profile (Abbildung 6-35) der $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren zeigen drei definierte Signale (220, 320 und 420 °C), welche mit steigender Nickelbeladung ebenfalls zunehmen. Wie bereits zuvor beschrieben, lassen sich diese Signale unterschiedlich stark mit dem Trägermaterial interagierendem NiO zuordnen. Es ist zu erkennen, dass das zweite Signal des TPR-Profils von 10Ni/$Al_2O_3$ zu niedrigerer Temperatur verschoben ist. Vermutlich ist in diesem Fall die Oberfläche des $Al_2O_3$ gerade mit NiO bedeckt und wenig volumenartiges NiO vorhanden, sodass die Reduktion von moderat interagierenden NiO überwiegt und somit zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. So wird bei

höheren Metallbeladungen zunehmend schwach und moderat interagierendes NiO gebildet, wohingegen niedrige Metallbeladungen zu einer starken Ausprägung von stark interagierenden NiO mit dem Trägermaterial führen. Daraus folgt, dass eine Steigerung der Nickelbeladung die Reduktionstemperatur von moderat und stark mit dem Trägermaterial interagierendem NiO zu höheren Temperaturen verschoben wird, da das schwach interagierende, volumenartige NiO zunächst vollständig reduziert werden muss. Eine vollständige Reduktion von NiO aller $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren konnte dabei mittels der Ergebnisse der AAS (Tabelle 6-5) bestimmt werden.

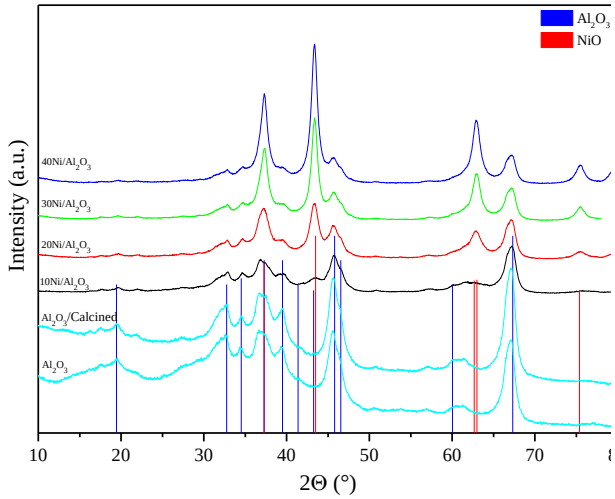


*Abbildung 6-34 Diffraktogramme der präparierten $Al_2O_3$-geträgerten Nickelkatalysatoren mit variierende r Metallbeladung*

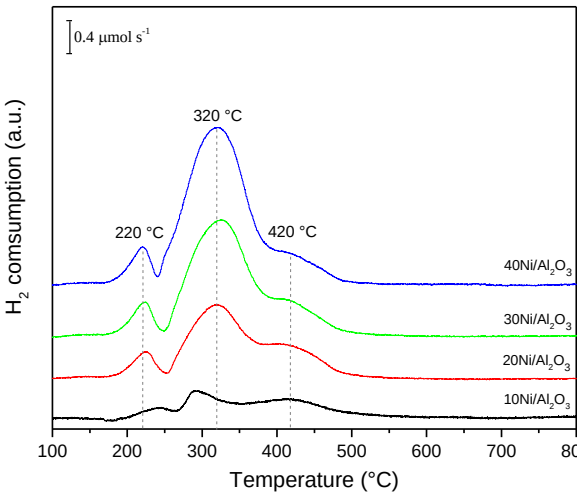


*Abbildung 6-35 $H_2$-TPR-Profile der präparierten $Al_2O_3$-geträgerten Nickelkatalysatoren mit variierender Metallbeladung*

Abbildung 6-36 und Abbildung 6-37 zeigen die Diffraktogramme der OCNT- und NCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren mit unterschiedlicher Metallbeladung und die entsprechenden Referenzen. Die Diffraktogramme weisen die charakteristischen Reflexe für NiO, Ni und CNTs, aber auch Verunreinigungen in Form von Eisen und Eisenoxid auf. Die zunehmende Nickelbeladung der OCNT- und NCNT-geträgerten Katalysatoren resultiert in größeren und schmaleren Reflexen für NiO und relativ niedrigen Reflexen für CNTs, was auf eine steigende Kristallitgröße des NiO mit zunehmender Nickelbeladung zurückzuführen ist.

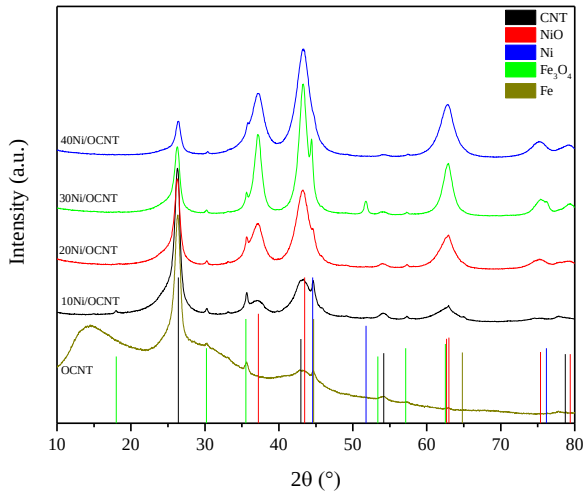


*Abbildung 6-36 Diffraktogramme der OCNT-geträgerten Katalysatoren*

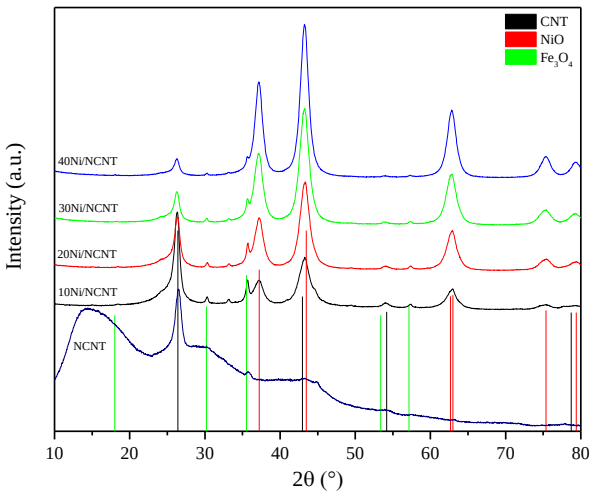


*Abbildung 6-37 Diffraktogramme der NCNT-geträgerten Katalysatoren*

Die TPR-Profile der OCNT- und NCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren werden in Abbildung 6-38 und Abbildung 6-39 gezeigt, welche jeweils vier Signale aufweisen. Davon können die ersten drei Signale (210, 265 bis 290 und 370 °C) der Reduktion von NiO zu metallischen Ni mit unterschiedlich starken Interaktionen zum Kohlenstoffträger zugeordnet werden, wohingegen das vierte Signal bei 500 °C bzw. 510 °C der Vergasung des Kohlenstoffträgers (OCNTs und NCNTs) zugeschrieben wird. Es ist deutlich erkennbar, dass die steigende Nickelbeladung sowohl bei den OCNT- als auch bei den NCNT-geträgerten Katalysatoren zu einer vermehrten Ausbildung von moderat und schwach interagierenden NiO führt, was in einer steigenden Signalintensität bei 210 und 290 °C resultiert.

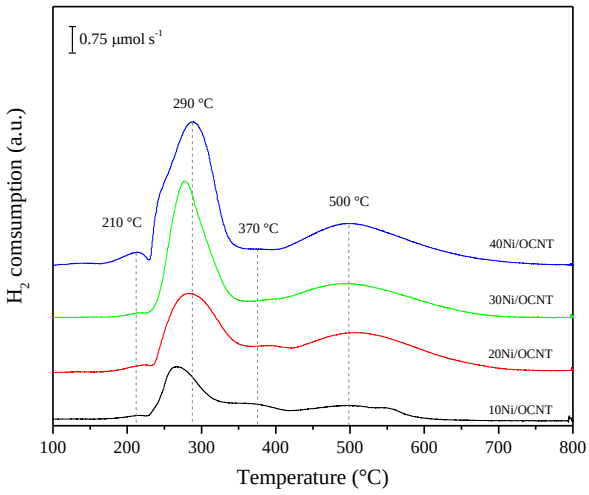


*Abbildung 6-38 $H_2$-TPR-Profil der OCNT-geträgerten Katalysatoren*

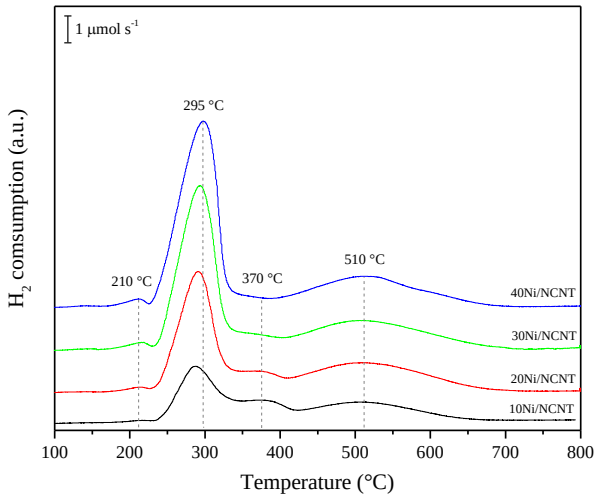


*Abbildung 6-39 $H_2$-TPR-Profil der NCNT-geträgerten Katalysatoren*

#### 6.2.2.6.3. EINFLUSS DES KOHLENSTOFFMATERIALS

Im nächsten Schritt wurden Nickelkatalysatoren mit einer Metallbeladung von 30 Gew.-% auf sauerstoff- und stickstofffunktionalisierten Kohlenstoffmaterialien mittels Imprägnierung präpariert. Dabei wurden zum einen hochreine CNTs (CNT-HP) verwendet, da diese keine Verunreinigungen aufweisen. Zum anderen wurde synthetische Kohle als Trägermaterial benutzt, da sie mittels hydrothermaler Karbonisierung aus Cellulose hergestellt und anschließend bei 800 °C in $N_2$ pyrolysiert wird und somit ebenfalls frei von Verunreinigungen ist (HTC-800). Stickstofffunktionalisierter mesoporöser Kohlenstoff (NMC) fand ebenfalls Verwendung als Trägermaterial, da dieser bereits eine Funktionalisierung aufweist und eine hohe Oberfläche besitzt. Tabelle 6-6 listet die präparierten Katalysatoren mit unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialen als Träger sowie die reale Nickelbeladung auf, die mittels AAS bestimmt wurde.

*Tabelle 6-6 Metallbeladung der präparierten Nickelkatalysatoren auf unterschiedlichen Trägermaterialien*

| Kohlenstoffträgermaterial | Katalysator | Reale Nickelbeladung (Gew.-%) |
|---|---|---|
| Hochreine CNTs | 30Ni/OCNT-HP | 94,5 |
| | 30Ni/NCNT-HP | 83,0 |
| Hydrothermal karbonisierte Cellulose | 30Ni/OHTC-800 | 92,7 |
| | 30Ni/NHTC-800 | 64,6 |
| Stickstofffunktionalisierter mesoporöser Kohlenstoff | 30Ni/NMC | 68,0 |

Abbildung 6-40 zeigt die Diffraktogramme der OCNT-HP- und NCNT-HP- sowie die OHTC-800, NHTC-800 und NMC-geträgerten Nickelkatalysatoren mit einer Metallbeladung von 30 Gew.-% Nickel als auch die entsprechenden Referenzen. Es ist zu erkennen, dass alle Katalysatoren die charakteristischen Reflexe von NiO aufweisen, jedoch die Reflexe für Kohlenstoff nicht oder nur schwach ausgeprägt sind. Dies lässt darauf schließen, dass das Kohlenstoffmaterial beim Kalziniervorgang zu großen Teilen zu $CO_2$ oxidiert wurde. Die TPR-Profile aus Abbildung 6-41 bestätigen diese Theorie, da das charakteristische Signal für die Vergasung des Trägermaterials bei höheren Temperaturen bei einigen Proben nicht vorhanden ist. Der NMC-geträgerte Katalysator zeigt lediglich nur ein Signal bei 283 °C, welches der Reduktion von NiO zugeordnet werden kann. Die OHTC-800- und NHTC-800-geträgerten Katalysatoren sowie die OCNT-HP- und NCNT-HP-geträgerten Nickelkatalysatoren weisen zusätzlich noch ein weiteres Signal bei ca. 210 °C auf, was wiederum dem volumenartigen NiO zugeordnet wird. Bei allen Katalysatoren kann zusätzlich noch eine Schulter des Hauptsignals bei ca. 310 °C - 320 °C beobachten werden, welche dem stark interagierenden NiO zuzuordnen ist. Die Vergasung des Trägermaterials lässt sich bei 470 °C (NHTC-800) und 490 °C (NCNT-HP) beobachten. Die Ergebnisse aus der AAS bestätigen die Vermutung, dass das Trägermaterial während des Kalziniervorgangs zu großen Teilen zu $CO_2$ oxidiert wurde, denn die tatsächlichen

Nickelbeladungen weichen enorm von den theoretischen Metallbeladungen ab. Mit Hilfe der Angaben aus der AAS wurde eine vollständige Reduktion des NiO bei den TPR-Experimenten der Katalysatoren ermittelt.

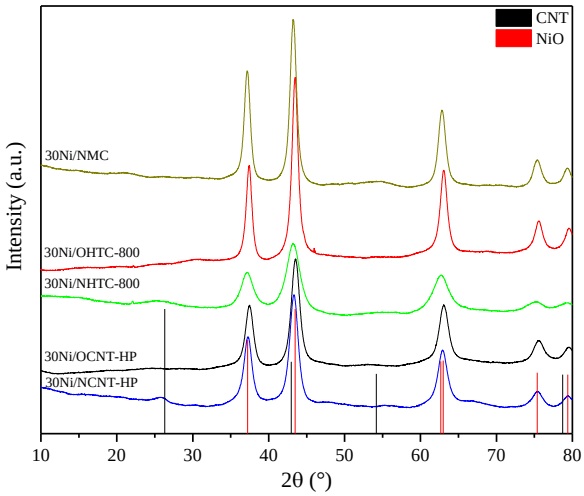


*Abbildung 6-40 Diffraktogramme der präparierten Katalysatoren mit variierendem Trägermaterial*

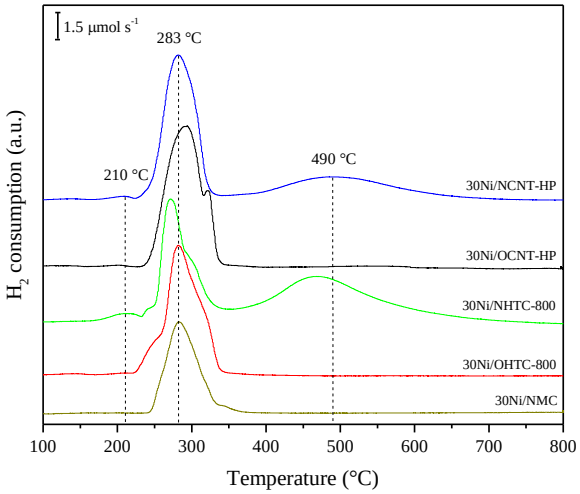


*Abbildung 6-41 $H_2$-TPR-Profile der präparierten Katalysatoren mit variierendem Trägermaterial*

### 6.2.2.6.4. EINFLUSS DER PRÄPARATIONSMETHODE

Um den Einfluss der Präparationsmethode aufzuzeigen, wurden Katalysatoren mit einer angestrebten Nickelbeladung von 20 Gew.-% mittels Auffällung präpariert und im Anschluss reduziert oder kalziniert. Die so hergestellten Katalysatoren können dann mit den Katalysatorsystemen, welche mittels Imprägnierung präpariert wurden, verglichen werden. Für die Auffällung wurden funktionalisierte CNTs und hochreine CNTs als Trägermaterial gewählt, da die Funktionalisierung Ankerplätze für die Metallpartikel erzeugt und die Dispersion dieser erhöht. Weiterhin sind die hochreinen CNTs frei von Verunreinigungen, welche sich negativ auf die Katalysatoren auswirken können. Die so präparierten Katalysatoren sind zusammen mit der realen Nickelbeladung in Tabelle 6-7 aufgeführt.

*Tabelle 6-7 Metallgehalte der mittels Auffällung präparierten Nickelkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien. Das Suffix-DP kennzeichnet die Katalysatoren, welche mittels Auffällung präpariert wurden*

| Kohlenstoffmaterial | Katalysator | Reale Nickelbeladung (Gew.-%) |
|---|---|---|
| CNTs | 20Ni/OCNT-DP | 2,1 |
| | 20Ni/NCNT-DP | 4,0 |
| Hochreine CNTs | 20Ni/OCNT-HP-DP | - |
| | 20Ni/NCNT-HP-DP | - |

In Abbildung 6-42 und Abbildung 6-43 sind die Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten OCNT- und NCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren nach verschiedenen Präparationsschritten aufgezeigt.

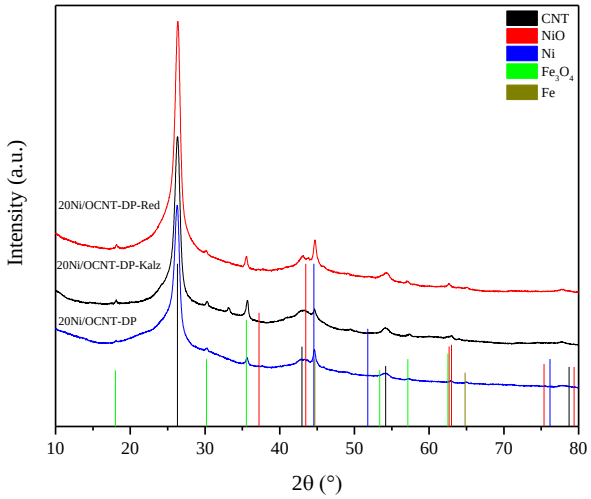


*Abbildung 6-42 Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten OCN-geträgerten Nickelkatalysators nach verschiedenen Präparationsschritten. Die unkalzinierten Katalysatoren sind in Blau, die kalzinierten in schwarz und die reduzierten in Rot abgebildet*

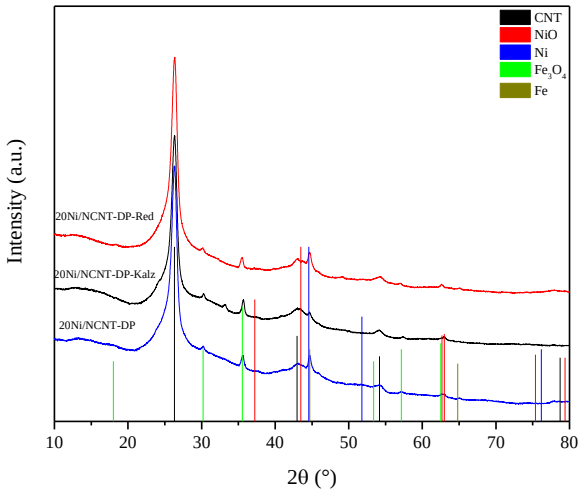


*Abbildung 6-43 Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten NCNT-geträgerten Nickelkatalysators nach verschiedenen Präparationsschritten. Die unkalzinierten Katalysatoren sind in Blau, die kalzinierten in schwarz und die reduzierten in Rot abgebildet*

Die OCNT- und NCNT-geträgerten Katalysatorsysteme weisen neben den Reflexen von NiO, metallischen Ni und CNTs die bereits zuvor beobachteten Reflexe der Verunreinigungen $Fe_3O_4$ und Fe auf. Des Weiteren fällt auf, dass die Reflexintensitäten von NiO und Ni deutlich kleiner sind als die der CNTs, was auf eine geringe Metallbeladung schließen lässt und von der AAS bestätigt wird (vgl. Tabelle 6-7). Im Gegensatz zu den durch Imprägnierung präparierten Katalysatorsystemen enthalten die durch Auffällung hergestellten Katalysatorsysteme bereits metallisches Nickel. Bei anschließender Kalzinierung wird das metallische Nickel zu NiO oxidiert, sodass in den Diffraktogrammen kein Reflex für Ni zu beobachten ist. Wird jedoch der unbehandelte Katalysator in

$H_2$ behandelt anstatt kalziniert, kann NiO zu Ni reduziert werden (rote Diffraktogramme). Da nach der Auffällung bereits oxidisches Nickel vorliegt, ist eine anschließende Kalzinierung nicht mehr nötig, sodass bei den so hergestellten Katalysatorsystemen lediglich eine Reduktion vorgenommen wurde. Die starke Abweichung der realen (24 Gew.-%) von der theoretischen (20 Gew.-%) Nickelbeladung deutet darauf hin, dass die Auffällung eher ungeeignet dafür ist größere Metallbeladungen auf dem Trägermaterial zu generieren. Jedoch liegt Nickel bereits oxidisch und metallisch vor, sodass eine Nachbehandlung durch Kalzinierung nicht mehr notwendig ist. Dieser Katalysator kann demnach nach dem Trocknen sofort reduziert und in der $CO_2$-Methanisierung getestet werden.

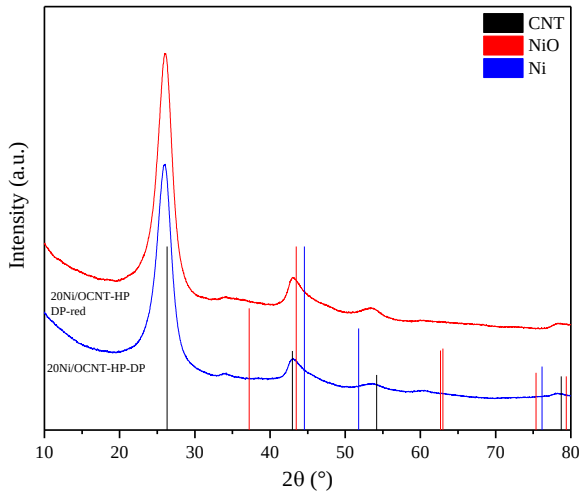


*Abbildung 6-44 Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten hochreinen OCNT-geträgerten Nickelkatalysators nach verschiedenen Präparations-schritten*

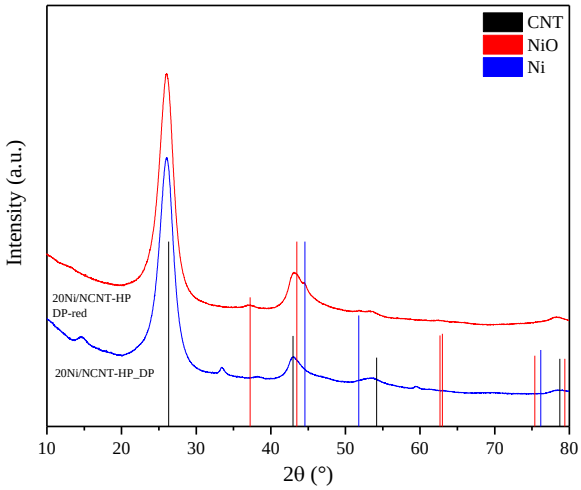


*Abbildung 6-45 Diffraktogramme der mittels Auffällung präparierten hochreinen NCNT-geträgerten Nickelkatalysators nach verschiedenen Präparations-schritten*

Die Diffraktogramme der OCNT-HP- und NCNT-HP-geträgerten und mittels Auffällung hergestellten Katalysatoren sind in Abbildung 6-44 und Abbildung 6-45 gezeigt. Diese weisen lediglich die charakteristischen Reflexe von NiO, Ni und CNTs auf. Wie bereits bei den zuvor präparierten Katalysatoren sind auch bei diesen die Reflexintensitäten von NiO und Ni im Vergleich zu den Reflexintensitäten von den CNTs eher schwach ausgeprägt, was ebenfalls auf eine geringe Metallbeladung schließen lässt. Die TPR-Profile (Abbildung 6-46) der mittels Auffällung hergestellten Katalysatoren unterscheiden sich signifikant zu den durch Imprägnierung präparierten Katalysatorsystemen (vgl. Abbildung 6-36 bis Abbildung 6-41), da diese deutlich schwieriger zu reduzieren sind. Die Signale bei 315 °C sowie 385 °C können der Reduktion von NiO zu metallischen Ni zugeordnet werden, wohingegen die anderen Signale der Vergasung der CNTs zugeschrieben werden. Das bedeutet, dass die Nickeloxidpartikel sehr viel stärker mit dem Trägermaterial interagieren als die Nickelpartikel von den mittels Imprägnierung hergestellten Katalysatorsystemen.

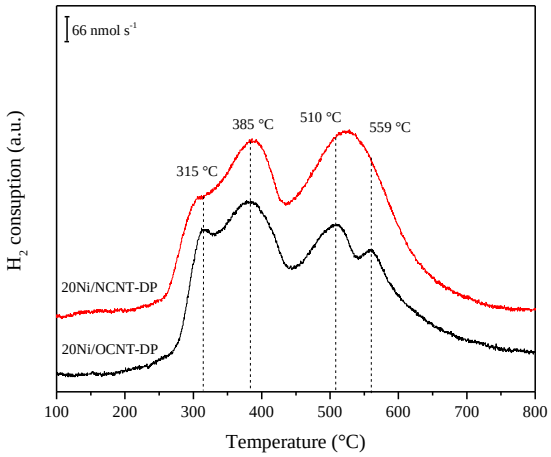


*Abbildung 6-46 $H_2$-TPR-Profile der mittels Auffällung präparierten und kalzinierten OCNT- und NCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren*

## 6.2.2.7. KATALYTISCHE $CO_2$-METHANISIERUNG

### 6.2.2.7.1. GLEICHGEWICHTSBERECHNUNGEN

Als erstes wurden mit ChemCAD Gleichgewichtsberechnungen für die $CO_2$-Methanisierung durchgeführt, um die Gleichgewichtsumsätze als Funktion der Temperatur und des Druckes zu bestimmen. In Abbildung 6-47 ist zu erkennen, dass der Gleichgewichtsumsatz ab 200 °C mit steigender Temperatur deutlich abnimmt, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Wird der Druck nun erhöht, verschiebt sich das Gleichgewicht zur Seite der Produkte, sodass der $CO_2$-Umsatz bei Druckerhöhung bei gleicher Temperatur höher ausfällt. Werden lediglich die Gleichgewichtsberechnungen als Grundlage zur Wahl der optimalen Betriebsbedingungen herangezogen, sollten niedrigere Temperaturen und ein höherer Druck gewählt werden. Allerdings findet bei zu niedrigeren Temperaturen aufgrund der Kinetik kein Umsatz statt. Außerdem können bei Verwendung von Nickelkatalysatoren und Temperaturen unter 200 °C gasförmige Nickelcarbonyle gebildet werden, sodass die niedrigste Temperatur in der $CO_2$-Methanisierung bei 200 °C liegt. Um die Katalysatoren trotzdem im kinetischen Bereich untersuchen zu können, müssen die Temperatur und der Druck so gewählt werden, dass der zu beobachtende $CO_2$-Umsatz signifikant unter dem berechneten Gleichgewichtsumsatz liegt. Aus diesem Grund wurde die $CO_2$-Methanisierung mit dem Referenzkatalysator mit verschiedenen Betriebsparametern untersucht.

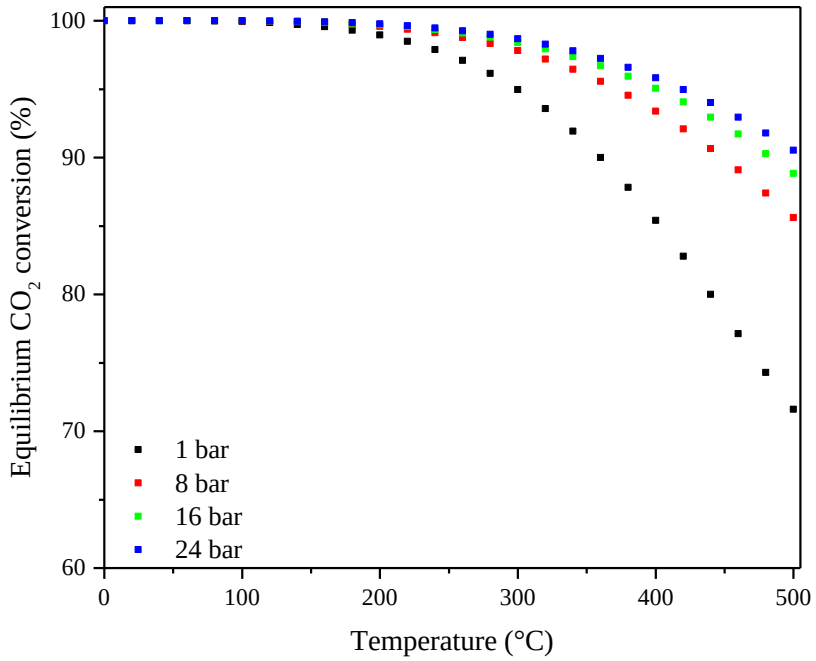


*Abbildung 6-47 $CO_2$-Gleichgewichtsumsätze als Funktion der Temperatur und des Druckes*

### 6.2.2.7.2. KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN DES REFERENZKATALYSATORS

Zunächst wurden die katalytischen Eigenschaften des kommerziellen Nickelkatalysators in der $CO_2$-Methanisierung untersucht, damit die daraus gewonnenen Ergebnisse als Referenz mit den im Labor präparierten Katalysatoren zur Verfügung stehen. Dabei wurden verschiedene Betriebsparameter, wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Eduktgases variiert, um die optimalen Betriebsbedingungen für die $CO_2$-Methanisierung zu erhalten. Mit diesen optimierten Parametern kann dann ein Messprogramm für die $CO_2$-Methanisierung mit den präparierten Katalysatoren geschrieben werden, welches dann bei allen weiteren Messungen zum Einsatz kam. In einem weiteren Experiment wurde der kommerzielle Referenzkatalysator einer Langzeitmessung unter fluktuierenden Temperaturen unterzogen, um Einblick in das Desaktivierungsverhalten des Katalysators über mehrere Wochen zu erhalten. Zusätzlich geben die Temperaturschwankungen während des Langzeitexperiments Aufschluss über die Temperaturstabilität des Referenzkatalysators.

**Einfluss der Temperatur**

In Abbildung 6-48 ist der $CO_2$-Umsatz (blau) und die Temperatur (schwarz) als Funktion der Reaktionszeit abgebildet. Dabei wurde die Temperatur von 280 °C auf 380 °C in Schritten von 20 °C erhöht, wobei jede Temperaturstufe für 24 h gehalten wurde. Der Druck wurde dabei konstant bei

1 bar gehalten und der Volumenstrom der Eduktgase betrug 33,3 NmL/min. Dieser setzte sich aus 18 % $CO_2$, 72 % $H_2$ und 10 % Ar zusammen.

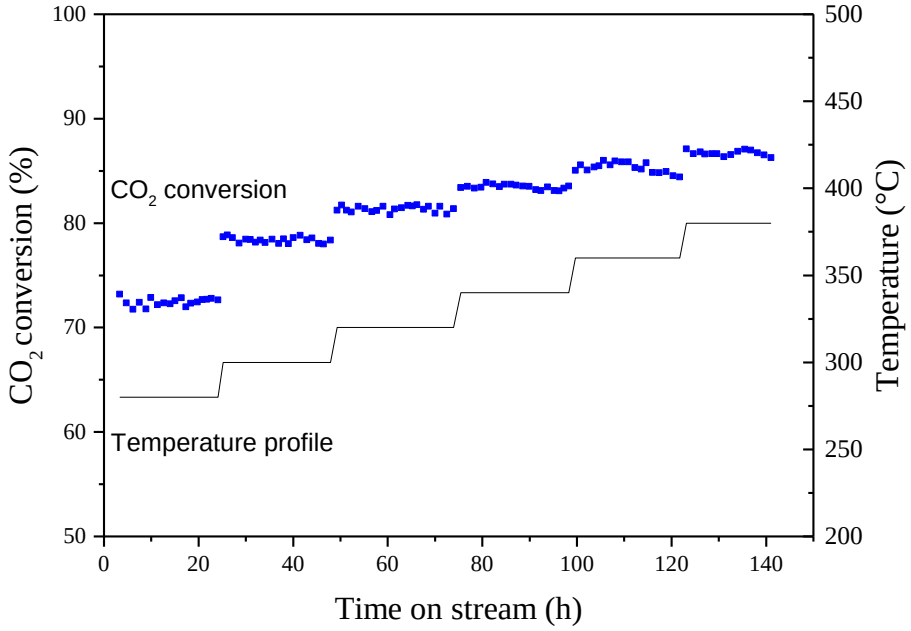


*Abbildung 6-48 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mt dem kommerziellen Katalysator*

Es ist zu erkennen, dass der $CO_2$-Umsatz mit steigender Temperatur von 72 % auf 87 % zunimmt. Dabei ist die Umsatzsteigerung bei niedrigeren Temperaturen deutlich stärker ausgeprägt als bei Temperaturen über 300 °C. Dieses Verhalten kann durch die beginnende thermodynamische Limitierung erklärt werden, da sich bei diesen Temperaturen der $CO_2$-Umsatz der Gleichgewichtsumsatz langsam annähert. Da die Reaktion stark exotherm verläuft, resultiert eine zu hohe Temperatur in einer Umsatzverringerung, weswegen die Reaktion bei hohen Temperaturen thermodynamisch gehemmt ist. Weiterhin ist zu beobachten, dass der $CO_2$-Umsatz bei den Temperaturstufen 280 °C bis 320 °C bei fortlaufender Reaktionszeit konstant bleibt, wohingegen der $CO_2$-Umsatz bei höheren Temperaturen nach ein paar Stunden etwas abnimmt. Dieser Aktivitätsverlust könnte durch Desaktivierung hervorgerufen durch Sinterung der Nickelnanopartikel zurückzuführen sein, da Nickelnanopartikel bei höheren Temperaturen stark zu Sinterung neigen.

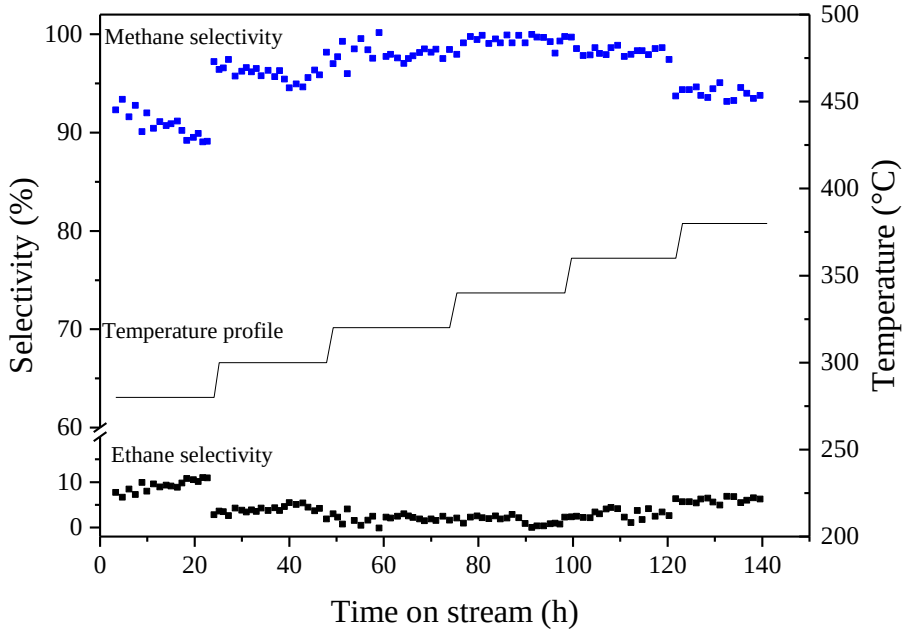


*Abbildung 6-49 Produktselektivität und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator*

Aus Abbildung 6-49 ist zu entnehmen, dass die Methanselektivität (blau) über den gesamten Temperaturbereich sehr hoch ist (> 90 %). Als einziges Nebenprodukt wurde Ethan (schwarz) mit einer Selektivität von > 10 % über den getesteten Temperaturbereich detektiert. Die Methanselektivität steigt zunächst mit zunehmender Temperatur von 92 % (280 °C) auf fast 100 % (340 °C) an. Bei Einstellung von höheren Temperaturen sinkt die Methanselektivität wieder leicht auf 95 % ab. Die Ethanselektivität verhält sich umgekehrt zur Methanselektivität, sodass die Selektivität zunächst von 8 % auf fast 0 % absinkt, jedoch bei weiterer Temperaturerhöhung wieder ansteigt und die Erzeugung von Ethan begünstigt wird. Daraus lässt sich folgern, dass die optimale Temperatur der $CO_2$-Methanisierung bei etwa 340 °C liegt, da sich zum einen der $CO_2$-Umsatz noch nicht in der Nähe des Gleichgewichtumsatzes befindet, und zum anderen bei dieser Temperatur die höchste Methanselektivität erzielt wird.

### Einfluss des $H_2/CO_2$-Verhältnisses

Als nächstes wurde das Verhältnis von $H_2$ und $CO_2$ im Eduktgasstrom von 5:1 bis 1:2 variiert, wobei der Gesamtfluss (33,3 NmL/min) und der Druck (1 bar) sowie die Temperatur (340 °C) konstant und jede Stufe für 24 h gehalten wurde.

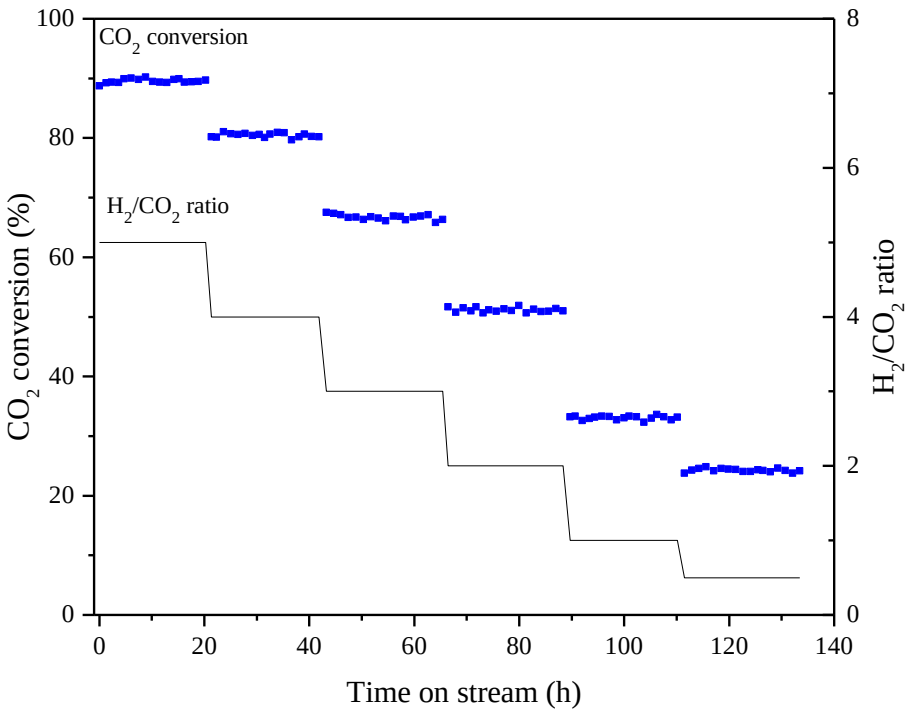


*Abbildung 6-50 $CO_2$-Umsatz und $H_2/CO_2$-Verhältnis als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator*

Abbildung 6-50 zeigt den $CO_2$-Umsatz (blau) in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei sich änderndem $H_2/CO_2$-Verhältnis (schwarz), wobei mit Abnahme des $H_2/CO_2$-Verhältnisses ebenfalls der $CO_2$-Umsatz sinkt. Das kann dadurch erklärt werden, dass bei kleineren $H_2/CO_2$-Verhältnissen nicht genug $H_2$ vorliegt, um das vorhandene $CO_2$ zu hydrieren, sodass weniger $CO_2$ zu Methan umgesetzt wird. Es stellt sich heraus, dass sich ein leicht überstöchiometrischer Anteil an $H_2$ positiv auf den $CO_2$-Umsatz auswirkt.

Als Produkte werden nur Methan und Ethan gebildet. Die Methanselektivität liegt bei fast 100 % bei einem $H_2/CO_2$-Verhältnis von 5:1 und 4:1. Wird das Verhältnis weiter reduziert, sinkt die Methanselektivität leicht ab, wohingegen die Ethanselektivität leicht ansteigt. Dies ist damit zu erklären, dass die Wahrscheinlichkeit Ethan zu bilden durch den Unterschuss an $H_2$ leicht begünstigt wird. Daher wurde als weitere Optimierung des Testprogramms ein stöchiometrisches $H_2/CO_2$-Verhältnis von 4:1 gewählt.

### Einfluss des Druckes

Weiterhin wurde eine Druckvariation durchgeführt, um den Einfluss des Druckes auf die $CO_2$-Methanisierung zu untersuchen. Dabei wurden eine Temperatur von 340 °C und ein $H_2/CO_2$-Verhältnis von 4:1 verwendet, da diese sich zuvor als optimale Betriebsparameter herausgestellt haben. Der Gesamtvolumenstrom setzte sich aus 18 % $CO_2$, 72 % $H_2$ und 10 % Ar

zusammen. Der Druck wurde von 1 bar auf 8 bar und anschließend auf 16 bar gesteigert, wobei die erste Stufe für 24 h und die anderen Stufen jeweils 16 h gehalten wurden. In der folgenden Grafik (Abbildung 6-51) sind der $CO_2$-Umsatz und der Druck als Funktion der Reaktionszeit aufgeführt. Es ist zu beobachten, dass der $CO_2$-Umsatz bei einer Steigerung des Druckes von 1 bar auf 8 bar ebenfalls von 82 % auf 85 % ansteigt. Bei einer weiteren Drucksteigerung auf 16 bar wird kein erkennbarer Anstieg des $CO_2$-Umsatzes beobachtet. Das Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass sich der $CO_2$-Umsatz bei den höheren Druckstufen dem Gleichgewichtsumsatz annähert. Zu erwähnen ist weiterhin, dass der $CO_2$-Umsatz bei 1 bar konstante Werte annimmt. Im Unterschied dazu sinkt der $CO_2$-Umsatz bei den anderen beiden Druckstufen leicht ab und unterliegt danach leichten Fluktuationen.

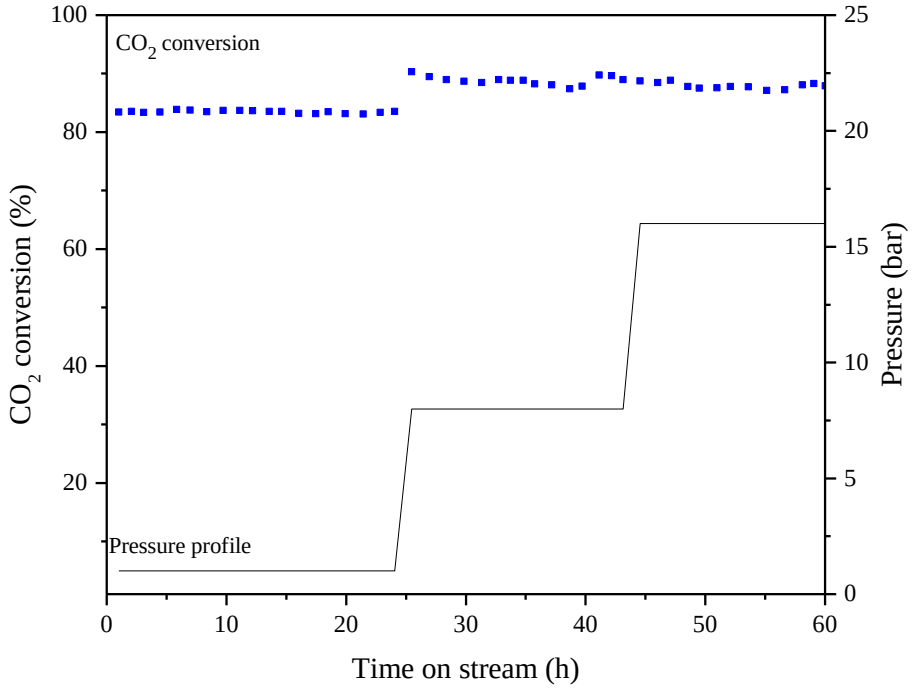


*Abbildung 6-51 $CO_2$-Umsatz und Druck als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator*

Auch bei der Druckvariation wird fast ausschließlich Methan gebildet. Als einziges Nebenprodukt wird Ethan in sehr geringen Mengen erzeugt. Die Methanselektivität ist über den gesamten getesteten Druckbereich konstant bei fast 100 %, wohingegen die Ethanselektivität im zwei- bis dreistelligen ppm-Bereich liegt.

Als weiterer Parameter für das Messprogramm der präparierten Katalysatoren wurde ein Druck von 1 bar gewählt, da zum einen die Druckerhöhung nur eine geringe Umsatzsteigerung zur Folge hat und zum anderen der $CO_2$-Umsatz bei Druckerhöhung nahe am Gleichgewichtsumsatz liegt.

Zusammenfassend lassen sich nun folgende optimierte Betriebsbedingungen für die $CO_2$-Methanisierung mit den präparierten Katalysatoren aufführen. Als optimierte Temperatur wird 340 °C aus zwei Gründen gewählt: Zum einen befindet sich der $CO_2$-Umsatz noch nicht in der Nähe des

Gleichgewichtumsatzes und zum anderen wird bei dieser Temperatur die höchste Methanselektivität erzielt. Das $H_2/CO_2$-Verhältnis wird auf 4:1 eingestellt, da zwar der $CO_2$-Umsatz durch überstöchiometrische Zugabe an $H_2$ leicht gesteigert werden kann, jedoch die Methanselektivität bereits bei der stöchiometrischen Zugabe 100 % erreicht. Weiterhin können die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren besser mit anderen Studien verglichen werden.

### Langzeit $CO_2$-Methanisierung unter fluktuierenden Temperaturen

Als nächstes wurde der kommerzielle Referenzkatalysator über 750 h in einem Langzeitexperiment der $CO_2$-Methanisierung unter fluktuierenden Temperaturen unterzogen. Dadurch können sowohl Erkenntnisse über die Langzeitstabilität als auch über die Temperaturstabilität gewonnen werden. Für diesen Versuch wurden die zuvor optimierten Bedingungen gewählt. So wurden 40 mg des Katalysators mit 160 mg SiC verdünnt und in den Reaktor eingebaut. Nach der Reduktion wurde das Experiment gestartet, wobei ein Druck von 1 atm und ein stöchiometrisches $CO_2/H_2$-Verhältnis von 1:4 mit einem Gesamtfluss von 33,3 NmL/min gewählt wurde. Die Gaszusammensetzung des Eduktgases bestand aus 18 % $CO_2$, 72 % $H_2$ und 10 % Ar. Die Temperatur wurde in Zyklen (vgl. Abbildung 6-52) von 400 °C auf 340 °C und auf 200 °C variiert, um die durch Schwankungen der Eduktgaszusammensetzung resultierenden Temperaturschwankungen im PtG-Konzept zu simulieren. Dabei wurde 400 °C als oberes Temperaturlimit gewählt, da sich bei dieser Temperatur die Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Als unteres Temperaturlimit wurde 200 °C gewählt, da zum einen bei dieser Temperatur kein $CO_2$-Umsatz stattfindet und zum anderen die Bildung von flüchtigen Nickelcarbonylen unterhalb von 200 °C verhindert wird. Die kinetischen Untersuchungen wurden bei der optimierten Temperatur von 340 °C durchgeführt. Diese Temperaturvariation wurde anschließend in 50 Zyklen wiederholt (5 h je Temperaturstufe). Abbildung 6-52 zeigt einen Ausschnitt des Temperaturprofils.

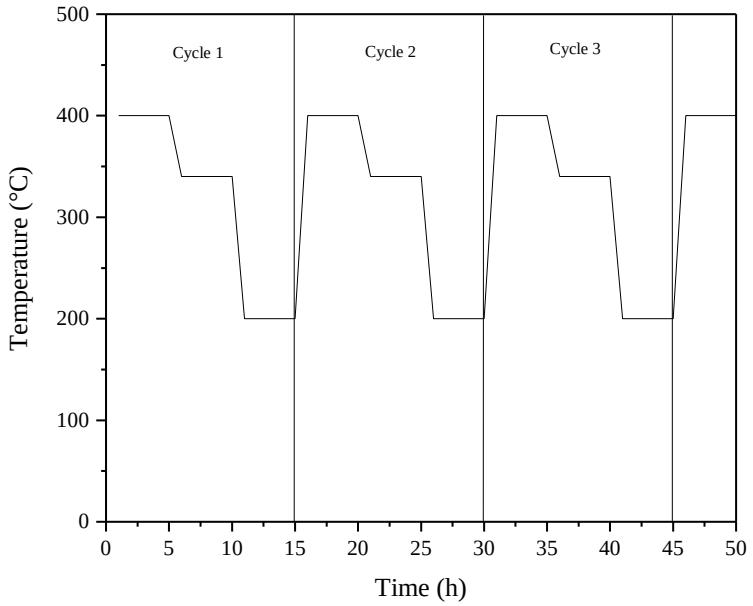


*Abbildung 6-52 Ausschnitt Temperaturprogramm: Langzeitexperiment mit kommerziellem Referenzkatalysator*

Abbildung 6-53 und Abbildung 6-54 zeigen den $CO_2$-Umsatz bei 340 °C als Funktion der Reaktionszeit bzw. der Anzahl an Zyklen mit dem kommerziellen Referenzkatalysator. Zur besseren Anschaulichkeit sind die $CO_2$-Umsätze bei 400 °C und 200 °C nicht mit aufgeführt. So wird bei 400 °C ein Gleichgewichtsumsatz von etwa 83 % erzielt. Die Temperaturverringerung auf 200 °C hat einen $CO_2$-Umsatz von 0-2 % zur Folge. Aus Abbildung 6-53 lässt sich erkennen, dass sich der $CO_2$-Umsatz von etwa 79 % auf 73 % nach 750 h verringert, was einer relativen Umsatzverringerung von etwa 8 % entspricht. Die Methanselektivität ist über die gesamte Reaktionszeit relativ konstant und liegt bei > 99,9 %. Trotz längerer Reaktionszeit tritt keine Veränderung der Produktselektivitäten (Methan und Ethan) auf. Demnach weist der Katalysator eine hohe Langzeit- und Temperaturstabilität auf. Allerdings ist eine Desaktivierung deutlich erkennbar, sodass sich vermuten lässt, dass der kommerzielle Referenzkatalysator trotz seiner relativ hohen Stabilität gegenüber Temperaturschwankungen bei fortschreitender Reaktionszeit über die 750 h hinaus weiter desaktivieren würde. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit ist es für industriell angewendete Prozesse wie den PtG-Prozess erforderlich, dass der verwendete Katalysator über einige Monate hinweg eine hohe Stabilität und qualitativ gleichwertige Produkte aufweist. Da jedoch aus Abbildung 6-53 und Abbildung 6-54 hervorgeht, dass sich der relative $CO_2$-Umsatz bereits nach 750 h um 8 % verringert, scheint dieser kommerzielle Katalysator lediglich für kurze Anwendungen in der $CO_2$-Methanisierung zu eignen. Daher ist es erforderlich temperatur- und langzeitstabile Katalysatoren zu entwickeln, welche eine höhere Stabilität als der kommerzielle Referenzkatalysator aufweisen.

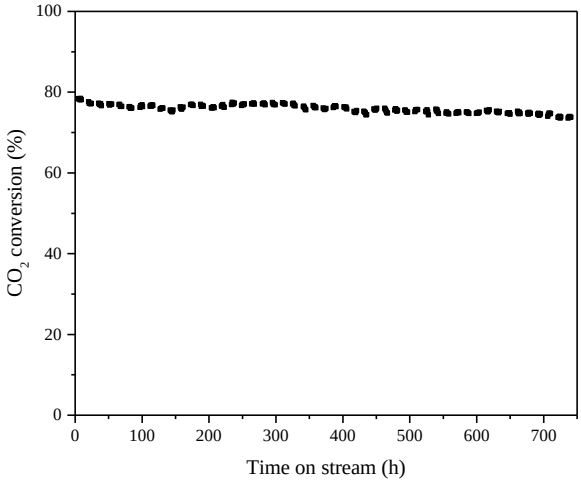


*Abbildung 6-53 $CO_2$-Umsatz als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator bei 340 °C*

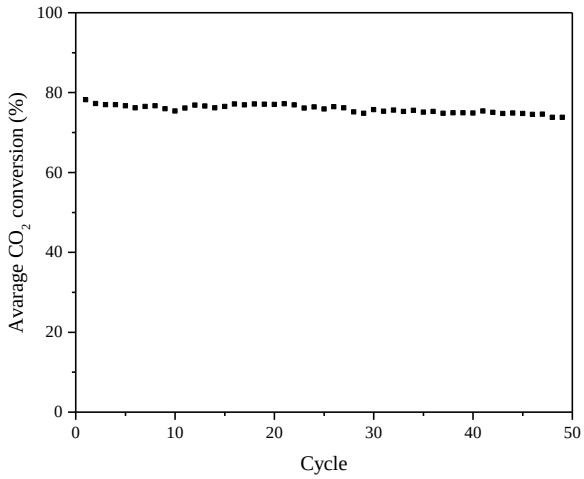


*Abbildung 6-54 Durchschnittlicher $CO_2$-Umsatz als Funktion der Anzahl an Zyklen mit dem kommerziellen Katalysator bei 340 °C*

### 6.2.2.7.3. KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN DER $Al_2O_3$-GETRÄGERTEN NICKELKATALYSATOREN

Im nächsten Schritt wurden die $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren mit unterschiedlicher Nickelbeladung hinsichtlich ihren katalytischen Eigenschaften in der $CO_2$-Methanisierung mit den zuvor optimierten Betriebsparametern untersucht. In Abbildung 6-55 sind der $CO_2$-Umsatz und die Temperatur (schwarze Linie) als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen. Zum Vergleich wurde der kommerziell verwendete Referenzkatalysator auch mit gezeigt (hellblau).

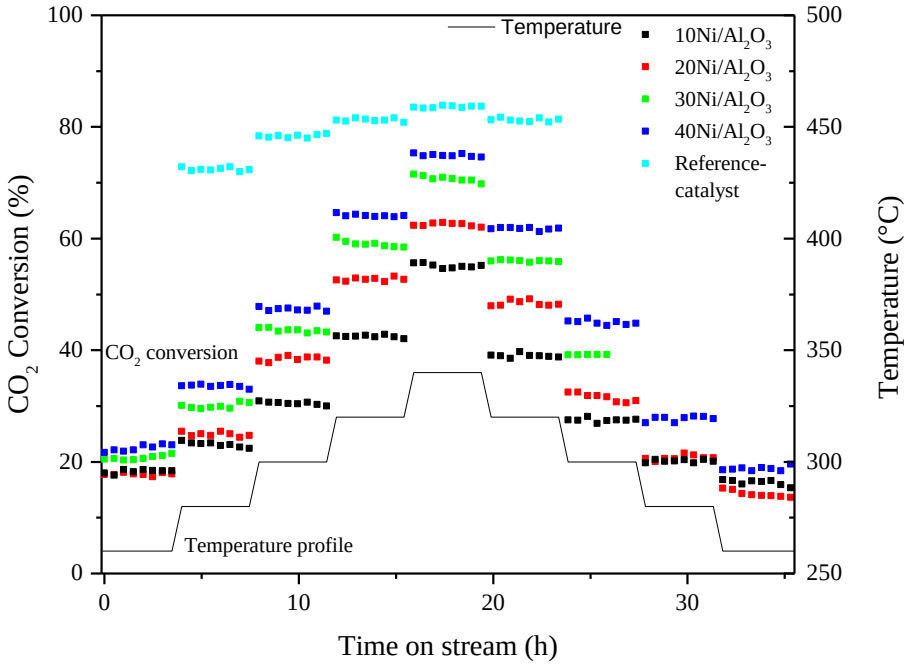


*Abbildung 6-55 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit dem kommerziellen Katalysator sowie den $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren mit variierender Nickelbeladung zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%*

Aus Abbildung 6-55 geht hervor, dass sich der $CO_2$-Umsatz mit steigender Temperatur erhöht. Nach erneutem Einstellen einer Temperaturstufe mit fortschreitender Versuchsdauer ist ein etwas geringerer $CO_2$-Umsatz als beim erstmaligen Einstellen einer Temperaturstufe zu beobachten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Desaktivierung durch Sinterung der Nickelnanopartikel bei höheren Temperaturen. Oberhalb von 300 °C kann ebenfalls eine Desaktivierung innerhalb einer Temperaturstufe beobachtet werden, welche ebenfalls auf Sinterung zurückgeführt werden kann.

Bei Steigerung der Nickelbeladung ist ebenfalls ein Anstieg des $CO_2$-Umsatzes zu verzeichnen, der bei höheren Temperaturen deutlich stärker ausgeprägt ist als bei geringeren Temperaturen. Jedoch kann der $CO_2$-Umsatz des kommerziellen Referenzkatalysators mit den präparierten $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren bei keiner Temperaturstufe erzielt werden. Ein großer Vorteil der präparierten Katalysatoren gegenüber dem Referenzkatalysator ist eine Methanselektivität von konstant 100 % bei jeder Temperaturstufe. Im Gegensatz dazu lässt sich bei der $CO_2$-Methanisierung mit dem

Referenzkatalysator auch Ethan als Nebenprodukt beobachten. Der Grund hierfür könnte die Präparationsmethode sein, welche für den Referenzkatalysator vermutlich eine andere ist, als für die $Al_2O_3$ geträgerten Katalysatoren. Zudem hat vermutlich auch die exakte chemische Zusammensetzung einen wichtigen Einfluss auf den $CO_2$ Umsatz und die Produktselektivität.

Tabelle 6-8 zeigt die $CO_2$ Umsätze der einzelnen Katalysatoren bei erstmaliger ($X_{CO_2}$ ↑) und erneuter Einstellung einer Temperaturstufe ($X_{CO_2}$ ↓) (vgl. Abbildung 6-55) sowie die Differenz des $CO_2$-Umsatzes der einzelnen Temperaturstufen ($\Delta X_{CO_2}$). Es ist erkennbar, dass der $CO_2$-Umsatz nach erneutem Einstellen einer Temperaturstufe um 1,7 % bis 6,7 % gesunken ist. Dabei folgt die Umsatzabnahme keinem klaren Trend, sodass die Abnahme des $CO_2$-Umsatzes weder von der Temperatur noch von der Nickelbeladung abzuhängen scheint.

*Tabelle 6-8 $CO_2$-Umsatz als Funktion der Temperatur mit den $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren mit unterschiedlicher Nickelbeladung.Dabei kennzeichnet $X_{CO_2}$ ↑ den $CO_2$-Umsatz bei erstmaliger Einstellung einer Temperaturstufe und $X_{CO_2}$ ↓ den $CO_2$-Umsatz bei erneuter Einstellung einer Temperaturstufe. Die Differenz des $CO_2$-Umsatzes bei einer Temperaturstufe ist als $\Delta X_{CO_2}$ gekennzeichnet*

| | | Temperatur | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **260 °C** | **280 °C** | **300 °C** | **320 °C** | **340 °C** |
| **10Ni/Al₂O₃** | $X_{CO_2}$ ↑ | 18,2 % | 23,4 % | 30,4 % | 42,5 % | 55,1 % |
| | $X_{CO_2}$ ↓ | 16,5 % | 20,2 % | 27,4 % | 39,0 % | - |
| | $\Delta X_{CO_2}$ | 1,7 % | 3,2 % | 3,0 % | 3,5 % | - |
| **20Ni/Al₂O₃** | $X_{CO_2}$ ↑ | 17,8 % | 24,7 % | 38,3 % | 52,9 % | 62,7 % |
| | $X_{CO_2}$ ↓ | 14,1 % | 21,2 % | 31,6 % | 48,2 % | - |
| | $\Delta X_{CO_2}$ | 3,7 % | 3,5 % | 6,7 % | 4,7 % | - |
| **30Ni/Al₂O₃** | $X_{CO_2}$ ↑ | 20,6 % | 29,8 % | 43,6 % | 59,0 % | 70,7 % |
| | $X_{CO_2}$ ↓ | - | - | 39,3 % | 56,1 % | - |
| | $\Delta X_{CO_2}$ | - | - | 4,3 % | 2,9 % | - |
| **40Ni/Al₂O₃** | $X_{CO_2}$ ↑ | 22,6 % | 33,7 % | 47,2 % | 64,0 % | 74,8 % |
| | $X_{CO_2}$ ↓ | 19,0 % | 27,9 % | 44,8 % | 61,8 % | - |
| | $\Delta X_{CO_2}$ | 2,6 % | 5,8 % | 2,4 % | 2,2 % | - |

Wie bereits zuvor erwähnt führt eine Temperaturerhöhung zu einer Umsatzsteigerung. Dies spiegelt Abbildung 6-56 wider, woraus ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Nickelbeladung und $CO_2$-Umsatz bei jeder eingestellten Temperaturstufe hervorgeht. Dabei ist der Effekt bei höheren Temperaturen am stärksten ausgeprägt, da die Steigung der Geraden mit steigender Temperatur ebenfalls zunimmt.

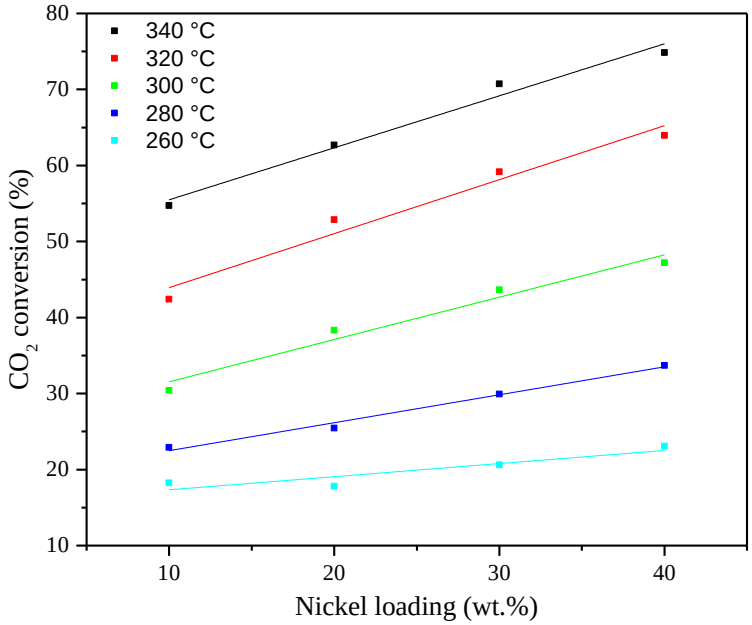


*Abbildung 6-56 $CO_2$-Umsatz als Funktion der Nickelbeladung und der Temperatur mit den $Al_2O_3$-geträgerten Nickelkatalysatoren*

#### 6.2.2.7.4. KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN DER OCNT-GETRÄGERTEN NICKELKATALYSATOREN

Im weiteren Verlauf wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen OCNT-geträgerte Nickelkatalysatoren mit variierender Nickelbeladung hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der $CO_2$-Methanisierung getestet. In Abbildung 6-57 sind der $CO_2$-Umsatz und die Temperatur (schwarze Linie) als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der $CO_2$-Umsatz der einzelnen Katalysatorsysteme ebenfalls mit Erhöhung der Temperatur ansteigt. Wie auch bei den $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren weist der $CO_2$-Umsatz der OCNT-geträgerten Katalysatoren nach erneuter Einstellung einer Temperaturstufe etwas geringere Werte auf als bei der erstmaligen Einstellung. Es ist zu beobachten, dass bei der Abkühlphase keine ausgeprägte Verringerung des $CO_2$-Umsatzes stattfindet, sondern dass der Umsatz stetig sinkt. Diese Phänomene sind ebenfalls durch Sinterung der Nickelnanopartikel bei höheren Temperaturen zu erklären.

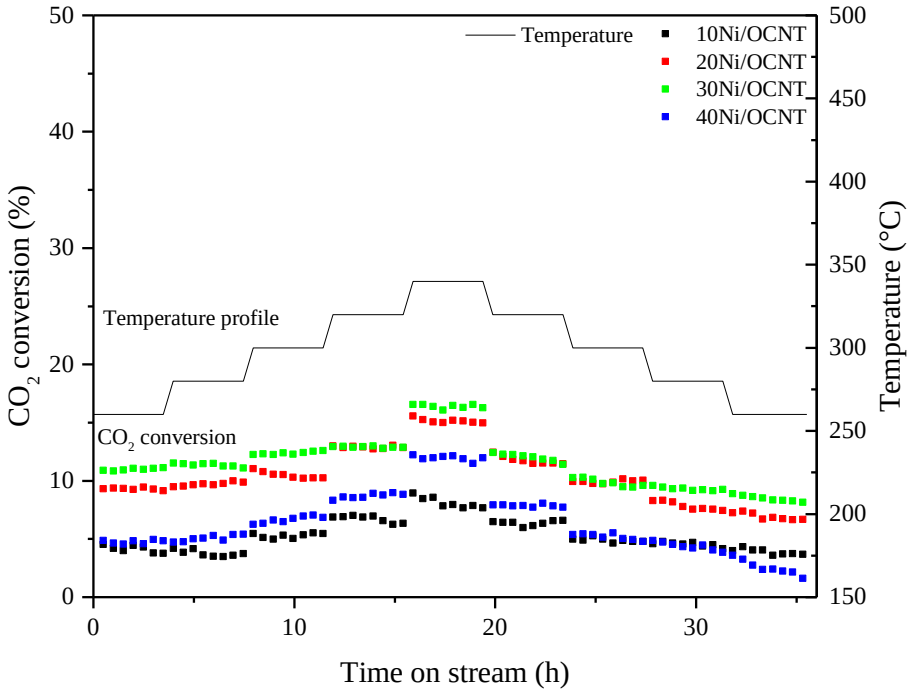


*Abbildung 6-57 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit den OCNT-geträgerten Katalysatoren mit variierender Nickelbeladung*

Eine steigende Nickelbeladung führt zur Zunahme der $CO_2$-Umsätze, welche bei höheren Temperaturen deutlicher ist als bei geringeren Temperaturen, wo die Umsatzsteigerung nur gering ausfällt. Interessant zu beobachten ist, dass der Katalysator mit 40 Gew.-% Nickelbeladung nicht dem Trend folgt, dass eine höhere Nickelbeladung in einer Steigerung des $CO_2$-Umsatzes resultiert, sodass dieser Katalysator einen $CO_2$-Umsatz bei jeder Temperaturstufe aufweist, der zwischen den $CO_2$-Umsätzen von 10Ni/OCNT und 20Ni/OCNT liegt. Daher lässt sich vermuten, dass ab einer Beladung von ca. 30 Gew.-% eine weitere Steigerung nicht zu einer nennenswerten Erhöhung des $CO_2$-Umsatzes führt. Eine optimale Nickelbeladung auf einem OCNT-geträgerten Katalysator liegt daher bei etwa 30 Gew.-%. Dies ließe sich damit erklären, dass der hohe Nickelgehalt zur starken Sinterung der Nanopartikel und damit zu einem geringeren $CO_2$-Umsatz führt. Im Vergleich zu den $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren weisen OCNT-geträgerte Nickelkatalysatoren deutlich geringere $CO_2$-Umsätze auf. Die Methanselektivität ist unverändert und liegt bei den getesteten OCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren bei jeder Temperaturstufe bei 100 %.

#### 6.2.2.7.5. KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN DER NCNT-GETRÄGERTEN NICKELKATALYSATOREN

Als nächstes wurden ausgewählte NCNT-geträgerte Nickelkatalysatoren mit den höheren Metallbeladungen in der $CO_2$-Methanisierung untersucht. Abbildung 6-58 zeigt den $CO_2$-Umsatz und die Temperatur (schwarze Linie) als Funktion von der Reaktionszeit. Es ist zu sehen, dass der

$CO_2$-Umsatz für beide Katalysatoren mit der Temperatur zunimmt. Genauso wie bei den bisher getesteten Katalysatorsystemen ist der $CO_2$-Umsatz der NCNT-geträgerten Katalysatoren nach erneuter Einstellung einer Temperaturstufe etwas geringer als bei der erstmaligen Einstellung einer Temperatur. Eine steigende Nickelbeladung von 30 Gew.-% auf 40 Gew.-% führt lediglich zu einer geringen Zunahme des $CO_2$-Umsatzes. Es wird erneut wieder nur Methan als Produkt gebildet, allerdings liegen die $CO_2$-Umsätze deutlich unter denen der OCNT- und $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren. Wie bereits bei den OCNT-geträgerten Katalysatoren beobachtet wurde, weisen auch die NCNT-geträgerten Katalysatoren bei erneuter Einstellung einer Temperatur keine klaren Sprünge des $CO_2$-Umsatzes als Funktion der Temperatur auf.

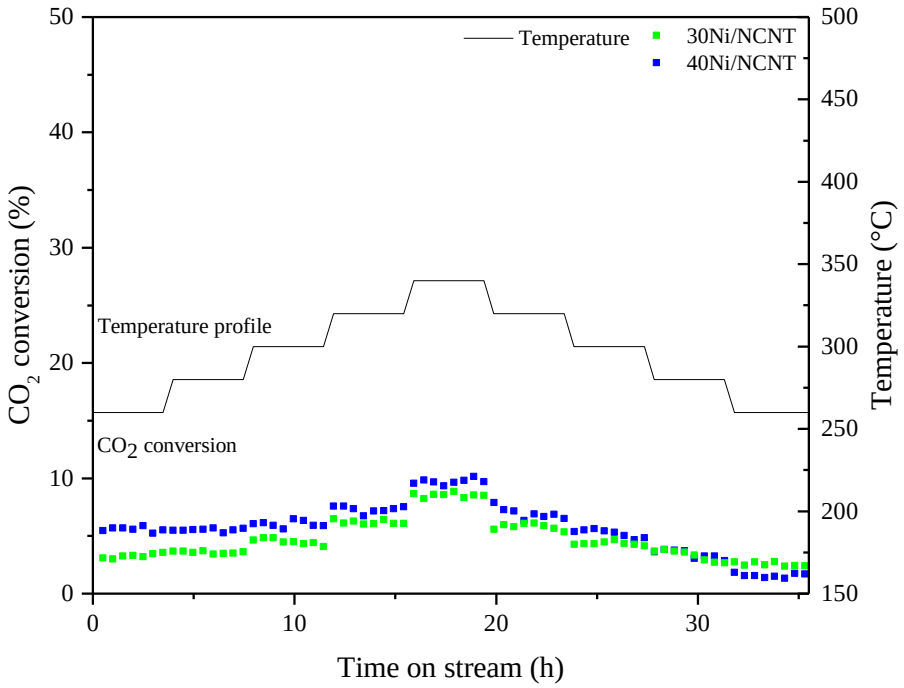


*Abbildung 6-58 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit den NCNT-geträgerten Katalysatoren mit variierender Nickelbeladung*

### 6.2.2.7.6. KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN DER ALTERNATIVEN KOHLENSTOFFMATERIALIEN

Im weiteren Verlauf wurde eine zweite Anlage in Betrieb genommen, damit weitere Katalysatoren hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht werden können. Dafür wurden zuerst OCNT- und NCNT-geträgerte Nickelkatalysatoren mit einer optimalen Metallbeladung von 30 Gew.-% getestet. Dabei kamen die bereits zuvor beschriebenen hochreinen CNTs (OCNT-HP und NCNT-HP) zum Einsatz, da diese keine Verunreinigungen enthalten.

In Abbildung 6-59 sind der $CO_2$-Umsatz und die Temperatur als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen. Das Temperaturprofil ist dabei in rot und der $CO_2$-Umsatz in schwarz (30Ni/OCNT-HP)

und blau (30Ni/NCNT-HP) dargestellt. Auch bei diesen Katalysatoren ist eine Umsatzsteigerung mit Temperaturerhöhung zu verzeichnen, der bei 340 °C maximal wird. Wie bereits bei den leicht verunreinigten funktionalisierten CNT-geträgerten Katalysatoren ist bei den hochreinen CNTs ebenfalls zu beobachten, dass der $CO_2$-Umsatz nach erneutem Einstellen einer Temperaturstufe geringere Werte aufweist. Da die Analytik der Anlage eine höhere Zeitauflösung ermöglicht, ist eine signifikante Desaktivierung zu Beginn einer jeden Temperaturstufe (bei aufsteigender Temperatur) zu beobachten. Dieser Effekt ist bei 340 °C am stärksten ausgeprägt, was auf Desaktivierung durch Sinterung schließen lässt. Bei absteigender Temperatur ist das Phänomen nicht mehr zu beobachten. Es ist erkennbar, dass der OCNT-HP-geträgerte Katalysator (15 %) etwas geringere $CO_2$-Umsätze als der NCNT-HP-geträgerte (11 %) erreicht.

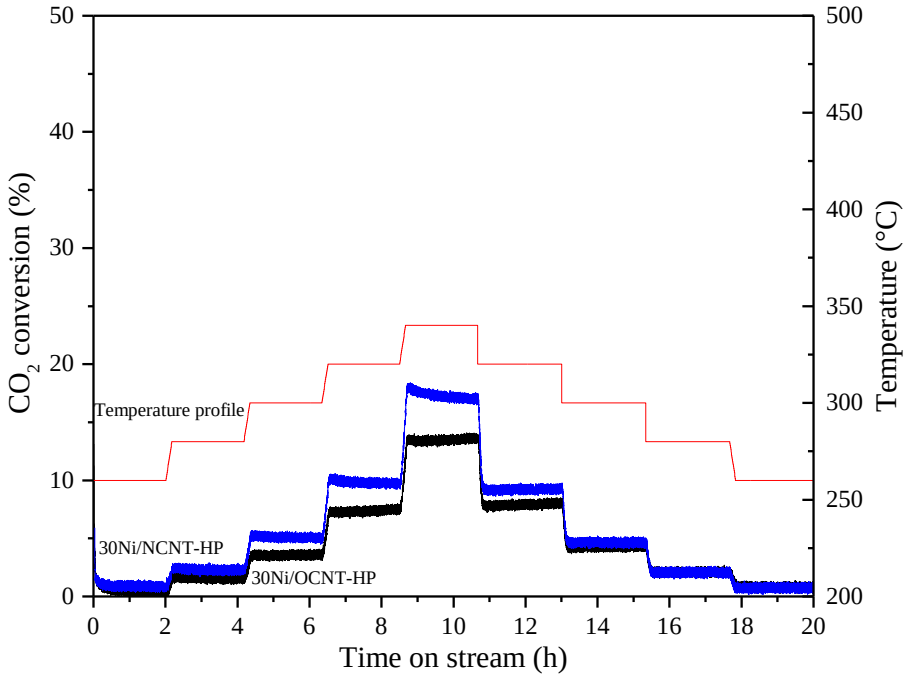


*Abbildung 6-59 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit 30Ni/OCNT-HP und 30Ni/NCNT-HP*

Als nächstens wurden die OHTC-800- und NHTC-800-geträgerten Katalysatoren (Abbildung 6-60) mit einer Nickelbeladung von ebenfalls 30 Gew.-% in der $CO_2$-Methanisierung untersucht. Dabei ist der $CO_2$-Umsatz in schwarz (30Ni/OHTC-800) und blau (30Ni/NHTC-800) sowie das Temperaturprofil als rote Linie dargestellt. Verglichen mit den Katalysatoren 30Ni/OCNT-HP und 30Ni/NCNT-HP sind die funktionalisierten HTC-geträgerten Katalysatoren deutlich aktiver. Die $CO_2$-Umsätze der beiden Systeme sind signifikant höher, sodass bei 340 °C ein $CO_2$-Umsatz von 22 % (30Ni/OHTC-800) und 19 % (30Ni/NHTC-800) erreicht wird. Es sind keine Umsatzverringerungen zu Beginn einer Temperaturstufe sichtbar und auch ist der $CO_2$-Umsatz nach erneutem Einstellen einer Temperaturstufe nicht geringer, sondern tendenziell etwas höher als zuvor. Diese hohe Stabilität gegen Desaktivierung durch Sinterung

bei steigenden Temperaturen ist ein deutlicher Vorteil gegenüber den OCNT-HP- und NCNT-HP-geträgerten Katalysatoren.

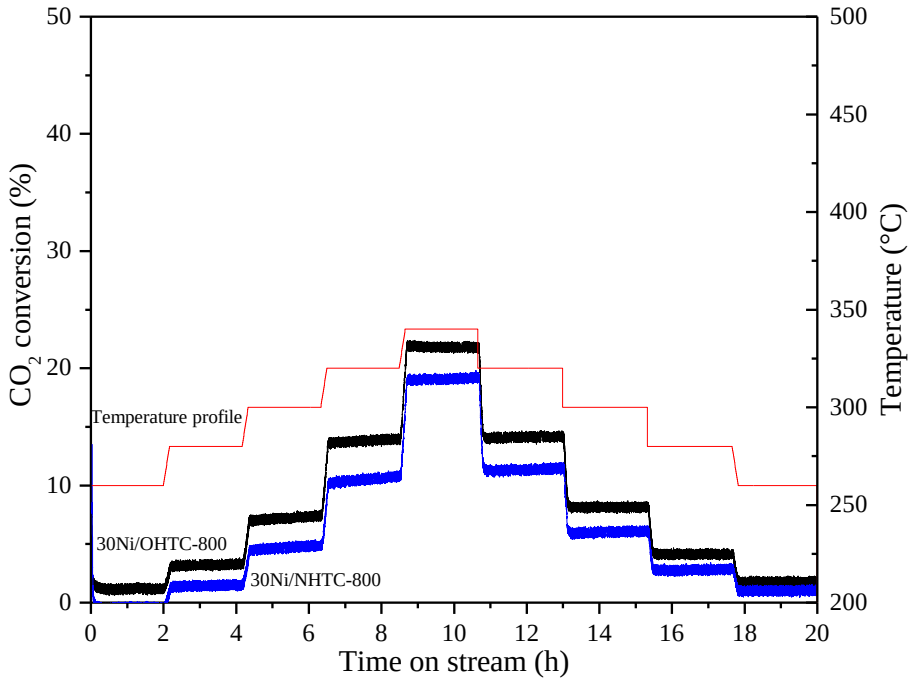


*Abbildung 6-60 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit 30Ni/OHTC-800 und 30Ni/NHTC-800*

Zuletzt wurden die mittels Auffällung präparierten ONCT- und NCNT-geträgerten Nickelkatalysatoren in der $CO_2$-Methanisierung getestet. Abbildung 6-61 zeigt die Temperatur und den $CO_2$-Umsatz als Funktion der Reaktionszeit. Es ist zu erkennen, dass der $CO_2$-Umsatz der beiden Katalysatorsysteme mit der Temperatur ansteigt, wobei bei 20Ni/NCNT-HP-DP mit 1-15 % signifikant höhere $CO_2$-Umsätze zu beobachten sind verglichen mit 20Ni/OCNT-HP-DP (0-7 %). Die Ursache hierfür könnte in der tatsächlichen Nickelbeladung liegen, denn der OCNT-geträgerte Katalysator hat mit 2,0 Gew.-% nur halb so viel Nickelbeladung wie 20Ni/NCNT-HP-DP mit 4,1 Gew.-%. Weiterhin scheinen diese Katalysatorsysteme auch eine höhere Stabilität zu besitzen, da der $CO_2$-Umsatz innerhalb einer Temperaturstufe konstant ist. Weiterhin lässt sich keine Umsatzverringerung beim erneuten Einstellen einer Temperaturstufe beobachten.

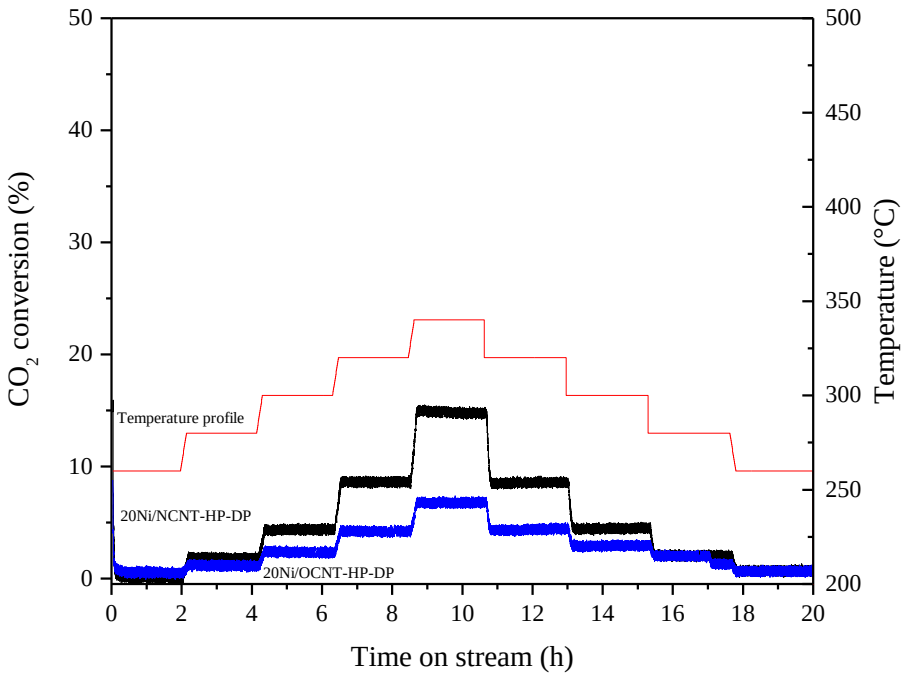


*Abbildung 6-61 $CO_2$-Umsatz und Temperatur als Funktion der Reaktionszeit mit 30Ni/OCNT-HP-DP und 30Ni/NCNT-HP-DP*

Obwohl die Nickelbeladung der mittels Auffällung präparierten Katalysatoren mit 2,0 Gew.-% bzw. 4,1 Gew.-% deutlich geringer ausfällt als die Beladung der durch Imprägnierung präparierten Katalysatoren, sind die $CO_2$-Umsätze dieser Katalysatoren vergleichsweise hoch.

### 6.2.2.8. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Katalysatoren präpariert, mit geeigneten Methoden charakterisiert und anschließend in der $CO_2$-Methanisierung hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften untersucht. Tabelle 6-9 zeigt die präparierten Katalysatoren, die in der $CO_2$-Methanisierung hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität getestet wurden. Zusätzlich ist der maximale $CO_2$-Umsatz der einzelnen Katalysatoren bei 340 °C und der relative $CO_2$-Umsatz bezogen auf den kommerziellen Referenzkatalysator aufgelistet. Weiterhin sind die verwendeten Trägermaterialien sowie die Präparationsmethode mit aufgeführt.

*Tabelle 6-9 Auflistung der in der $CO_2$-Methanisierung getesteten Katalysatoren, sowie das verwendete Trägermaterial und die Präparationsmethode. Zusätzlich sind ist der $CO_2$-Umsatz bei 340 °C und der relative $CO_2$-Umsatz bezogen auf den kommerziellen Referenzkatalysator aufgeführt.*

| Katalysator | Trägermaterial | Präparations-methode | $CO_2$-Umsatz bei 340 °C (%) | Relativer $CO_2$Umsatz(*) (%) |
|---|---|---|---|---|
| 10Ni/$Al_2O_3$ | γ-$Al_2O_3$ | Imprägnierung | 55,1 | 66,6 |
| 20Ni/$Al_2O_3$ | | | 62,7 | 75,8 |
| 30Ni/$Al_2O_3$ | | | 71,0 | 85,9 |
| 40Ni/$Al_2O_3$ | | | 75,0 | 90,7 |
| 10Ni/OCNT | CNTs | Imprägnierung | 8,0 | 9,7 |
| 20Ni/OCNT | | | 15,1 | 18,3 |
| 30Ni/OCNT | | | 16,5 | 20,0 |
| 40Ni/OCNT | | | 12,1 | 14,6 |
| 30Ni/NCNT | CNTs | Imprägnierung | 8,6 | 10,4 |
| 40Ni/NCNT | | | 9,8 | 11,9 |
| 30Ni/OCNT-HP | hochreine CNTs | Imprägnierung | 13,8 | 16,7 |
| 30Ni/NCNT-HP | | | 17,4 | 21,0 |
| 30Ni/OHTC-800 | HTC-800 | Imprägnierung | 22,0 | 26,6 |
| 30Ni/NHTC-800 | | | 19,4 | 23,5 |
| 20Ni/NCNT-HP-DP | hochreine CNTs | Auffällung | 15,3 | 18,5 |
| 20Ni/OCNT-HP-DP | | | 6,7 | 8,1 |

(*) Relativer $CO_2$-Umsatz der präparierten Katalysatoren bezogen auf den maximalen $CO_2$-Umsatz des kommerziellen Referenzkatalysators bei 340 °C

Als Präparationsmethoden wurden die Auffällung und die Imprägnierung miteinander verglichen. Hierbei wurde insbesondere der Einfluss der Herstellung auf die Nickelbeladung und der Einfluss des Trägermaterials untersucht. Zunächst wurde ein kommerzieller Referenzkatalysator in der $CO_2$-Methanisierung mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersucht. Die präparierten

Katalysatoren wurden unter den gleichen Bedingungen getestet und die Katalysatorsysteme untereinander verglichen. Dabei erfolgte auch eine Identifikation von optimalen Betriebsbedingungen. Danach wurde der Referenzkatalysator einem Langzeitversuch in der $CO_2$-Methanisierung mit fluktuierenden Temperaturen unterzogen. Anschließend wurden die präparierten Katalysatoren in zwei Anlagen in der $CO_2$-Methanisierung mit den optimierten Betriebsparametern untersucht. Der Referenzkatalysator weist einen hohen $CO_2$-Umsatz über die gesamten getesteten Betriebsparameter auf. Der Katalysator führt überwiegend zur Bildung von Methan, jedoch kann auch Ethan bei niedrigeren Temperaturen, höherem Druck oder kleinem $H_2/CO_2$-Verhältniss gebildet werden. Aus dem Langzeitversuch (Abbildung 6-54) konnte eine leichte Desaktivierung des kommerziellen Referenzkatalysators nach 750 h beobachtet werden, wobei sich der $CO_2$-Umsatz von etwa 79 % auf 73 % verringerte. Daraus lässt sich folgern, dass dieser Katalysator nur bedingt industriell in der $CO_2$-Methanisierung eingesetzt werden kann, da in diesem Prozess die Stabilität des Katalysators und die Qualität der Produkte über einige Monate hinweg gewährleistet werden muss. Die präparierten Katalysatoren zeigen im Vergleich zum Referenzkatalysator geringere Umsetzungen von $CO_2$. Allerdings sind sie ohne Ausnahme hochselektiv für Methan. Im Vergleich mit den anderen präparierten Katalysatorsystemen zeigen die $Al_2O_3$-geträgerten Katalysatoren die höchsten Umsätze (20-72 %), wohingegen die Kohlenstoff-geträgerten Katalysatoren signifikant geringere $CO_2$-Umsätze erreichen (s. Abbildung 6-55, Abbildung 6-57 und Abbildung 6-58) Die Kohlenstoffträgermaterialien weisen deutliche Vorteile gegenüber $Al_2O_3$ als Trägermaterial auf. So bietet die Sauerstoff- und Stickstofffunktionalisierung Ankerstellen für die Metallnanopartikel und erhöhen deren Dispersion. Die CNTs haben die Eigenschaft, die entstehende Wärme in der Reaktion gut abführen zu können. Zusätzlich besitzen die hochreinen CNTs und das HTC-800 keine Verunreinigungen, die sich negativ auf den Katalysator und somit auch auf die katalytischen Eigenschaften in der $CO_2$-Methanisierung auswirken könnten. Es konnte gezeigt werden, dass die Nickelbeladung einen linearen Einfluss auf den $CO_2$-Umsatz hat (vgl. Abbildung 6-56), jedoch nicht auf das Ausmaß der Desaktivierung in einer Temperaturstufe als auch über die gesamte Reaktionszeit (Tabelle 6-8). Zusätzlich zeigten die Katalysatoren, die auf funktionalisierten hochreinen CNTs (OCNT-HP und NCNT-HP) geträgert sind, einen höheren $CO_2$-Umsatz als die entsprechenden OCNT- und NCNT-geträgerten Katalysatoren (s. Abbildung 6-58 und Abbildung 6-59). Weiterhin wurde gezeigt, dass OHTC-800 und NHTC-800 als Kohlenstoffträger für Nickelnanopartikel geeignet erscheinen, da sie gegenüber den funktionalisierten CNTs als Trägermaterial einen höheren $CO_2$-Umsatz erzielen und eine größere Stabilität gegenüber Desaktivierung besitzen (Abbildung 6-60). Die Untersuchung der verschiedenen Präparationsmethoden hat gezeigt, dass die Auffällung von Nickelnanopartikeln auf Kohlenstoffträgern zwar nur geringe Metallbeladungen liefert, aber dass die durch Auffällung präparierten Katalysatoren dennoch annähernd ähnliche $CO_2$-Umsätze (vgl. Abbildung 6-61) wie die mittels Imprägnierung hergestellten Katalysatoren in der $CO_2$-Methanisierung erzielen.

## 6.3. BIOLOGISCHE METHANISIERUNG

*bearbeitet durch: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT*

**Die biologische Methanisierung von Wasserstoff und Kohlendioxid basiert auf Stoffwechselprozessen spezieller Mikroorganismen aus der Domäne der Archaeen und wird derzeit als alternatives Verfahren zur katalytischen Methanisierung erforscht. Hierzu wurden verschiedene Versuchsstände entwickelt, um detaillierte Kenntnisse über die verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen zur Erzeugung hoher Methanbildungsraten und Methankonzentrationen zu gewinnen. Anhand der durchgeführten Versuchsreihen konnte nachgewiesen werden, dass die biologische Methanisierung unter den untersuchten Bedingungen durch das Löslichkeitsverhalten des Wasserstoffs limitiert ist. Basierend auf einem Anlagenkonzept, dass auf einen maximalen Stofftransport der Eduktgase in die Flüssigkeit ausgelegt ist, weist der Prozess der biologischen Methanisierung ein deutliches Potential als möglicher Baustein in einer zukünftigen Power-to-Gas-Anwendung auf.**

### 6.3.1 ERMITTLUNG DER SPEZIFISCHEN PRODUKTLEISTUNG DES PROZESSES

Die biologischen Vorgänge, die Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan umwandeln basieren auf den Stoffwechselprozessen spezieller Mikroorganismen. Im Zuge dieser Stoffwechselprozesse kombinieren die, der Domäne der Archaeen zugehörigen Mikroorganismen die Wasserstoffoxidation mit der Reduktion von Kohlendioxid zum Aufbau des zellinternen Energieträgers ATP. Zusätzlich dient Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle zum Aufbau zelleigner Substanzen. Aufgrund dieser Eigenschaften werden die Archaeen den chemoautotrophen Mikroorganismen zugeordnet. Als Nebenprodukt entsteht bei den Stoffwechselprozessen Methan, das von den Mikroorganismen an die Umgebung abgegeben wird. Archaeen werden daher als methanogen bezeichnet. Um Wasserstoff und Kohlendioxid verstoffwechseln zu können, müssen diese in physikalisch gelöster Form in Wasser vorliegen. Zudem wird eine vollständig anaerobe Atmosphäre benötigt, da Sauerstoff auf Archaeen toxisch wirkt. Das natürliche Vorkommen der Spezies beschränkt sich daher auf sauerstofffreie wässrige Lebensräume wie z. B. Mägen von Wiederkäuern, Gewässersedimente, Sümpfe, Reisfelder und Moore. In diesen Habitaten sind die Archaeen am natürlichen Abbau von organischen Verbindungen beteiligt, was zu natürlich bedingten Methanemissionen führt. Aufgrund der heterogenen Habitate mit verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen finden sich in der Natur entsprechend angepasste methanogene Archaeen, die in 4-7 Ordnungen mit über 30 Gattungen in 100 bis 150 Arten unterteilt werden können. Hierbei kann zwischen mesophilen (Temperaturoptima: 33–45°C), thermophilen (Temperaturoptima: 65–70°C) und hyperthermophilen (Temperaturoptima: 65–85°C) methanogenen Archaeen unterschieden werden.

In ihrer natürlichen Umgebung wird das benötigte Kohlendioxid sowie der Wasserstoff typischerweise durch vorangehende mikrobielle Abbauprozesse von Biomasse gebildet. Diese Abbauprozesse erfolgen durch eine Vielzahl unterschiedlicher Mikroorganismen, die so die Grundstoffe für den Stoffwechsel der methanogenen Archaeen bereitstellen. Neben der Verwertung von Wasserstoff und Kohlendioxid können verschiedene Arten von Methanogenen auch weitere Stoffe im Zuge des Metabolismus zu Methan umwandeln.

Die speziellen Eigenschaften methanogener Archaeen werden seit Jahrzehnten für die Biogas- bzw. Klärgaserzeugung technisch genutzt. Der in den Fermentern und Faultürmen stattfindende Biomasseabbau wird hier, äquivalent zum natürlichen anaeroben Biomasseabbau, von einer Vielzahl unterschiedlicher Mikroorganismen in vier aufeinander aufbauenden Schritten erreicht. Dabei werden hochmolekulare Polymere (Kohlenhydrate, Proteine, Lipide) schrittweise in niedermolekulare Stoffe umgewandelt. Endprodukt sind Biogase bzw. Klärgase, die hauptsächlich aus Methan und Kohlendioxid bestehen.

Der entscheidende letzte Schritt zur Methanbildung, die sogenannte Methanogenese, wird von methanogenen Archaeen vollzogen. Werden die Stoffwechselprozesse der methanogenen Mikroorganismen in technischen Verfahren ohne Biomassezufuhr einzig durch die Zugabe der Eduktgase Wasserstoff und Kohlendioxid hervorgerufen, spricht man von einer biologischen Methanisierung. Die hierbei ablaufende Reaktion der Methanbildung lässt sich zusammenfassend äquivalent zur Sabatier-Reaktion nach Gleichung (6-4) beschreiben.

$$4\,\mathrm{H_2} + \mathrm{CO_2} \rightarrow \mathrm{CH_4} + 2\,\mathrm{H_2O} \qquad (6\text{-}4)$$

**Literaturauswertung Biologische Methanisierung**

Bei den hier dargestellten Arbeiten wurden 30 wissenschaftliche Veröffentlichungen verglichen, in denen die biologische Methanisierung in unterschiedlichen Bioreaktoren und unter variierenden Betriebsparametern beschrieben wurde. Durch den Vergleich der Ergebnisse aus den Veröffentlichungen soll ein Gesamtüberblick über die in der Literatur beschriebenen Methanbildungsraten und der Methankonzentration im Produktgas sowie den dazugehörigen Rahmenbedingungen gegeben werden. Die Methanbildungsrate und die Methankonzentration im Produktgas beschreiben die Effektivität mit der die eingesetzten Eduktgase während des Prozesses in Methan umgewandelt wurden. Dabei gilt, je höher die erzielte Methanbildungsrate sowie Methankonzentration, desto höher ist die Effektivität des Prozesses. In Abbildung 6-62 sind die publizierten Methanbildungsraten dargestellt. Hierbei ist anzumerken, dass in den Veröffentlichungen unterschiedliche Einheiten zur Beschreibung der Methanbildungsraten verwendet wurden. Sie wurden sowohl als Methanmenge oder als Methanvolumen angegeben und auf das Reaktorraumvolumen oder die Biomasse- bzw. Mikroorganismenkonzentration bezogen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die der Literatur entnommenen Methanbildungsraten deshalb umgerechnet und als Methanvolumenstrom auf das Reaktorraumvolumen $L_N/(L_{RRV}*h)$ bezogen.

Um die Effektivität der Methansynthese zu beurteilen zu können, muss neben der Bestimmung der Methanbildungsrate auch die die Methankonzentration im Produktgas bekannt sein. Da nur in 50 % der Veröffentlichung zusätzlich zur Methanbildungsrate auch Methankonzentrationen im Produktgas angegeben wurden, ist eine Vergleichbarkeit der Literaturwerte nur bedingt möglich. Um dennoch eine Aussage über den Zusammenhang zwischen Methanbildungsrate und Methangehalt in Produktgas treffen zu können, sind in Abbildung 6-62 Ergebnisse aus den Veröffentlichungen dargestellt, die Angaben zur Methanbildungsrate und -konzentration enthielten.

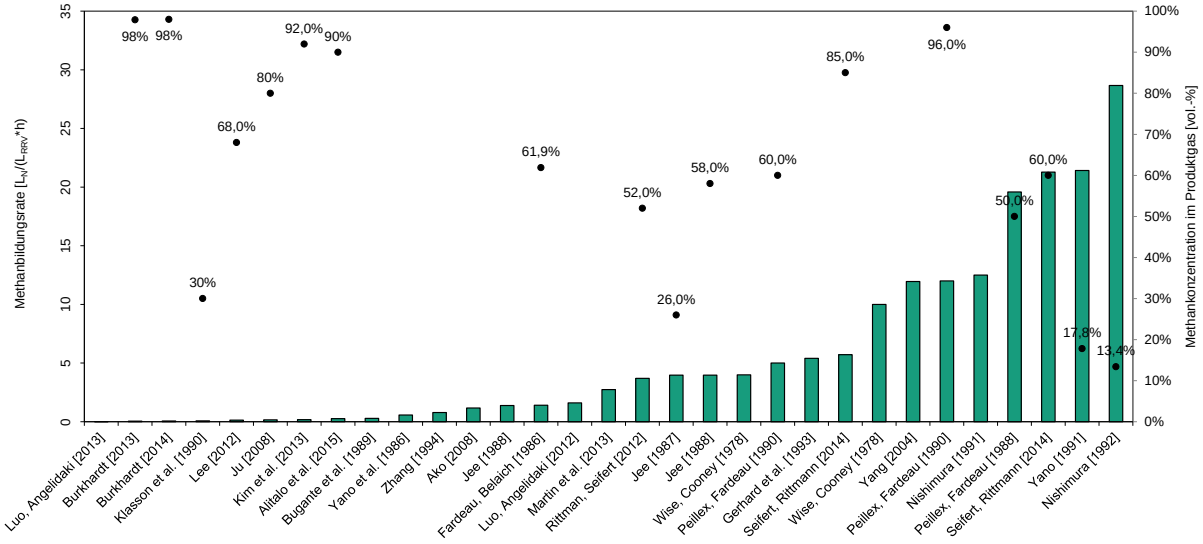


*Abbildung 6-62 Gegenüberstellung der Methanbildungsraten und den Methankonzentrationen im Produktgas*

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die höchste in der Literatur genannte Methankonzentration von 98 vol.-% die niedrigsten Methanbildungsrate von 0,02 $L_N/(L_{RRV}*h)$ aufweist, während die niedrigste Methankonzentration von 13,4 vol.-% die höchste Methanbildungsrate von 28,67 $L_N/(L_{RRV}*h)$ hat. Es lässt sich daher, unabhängig von einzelnen Versuchsbedingungen, ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen der Methanbildungsrate und den erreichten Methankonzentrationen im Produktgas vermuten. Bestätigt wird diese Annahme dadurch, dass die höchste in Abbildung 6-62 beschriebene Methanbildungsrate bzw. die niedrigste Methankonzentration im Produktgas bei einem Feedgasvolumenstrom von 300 $L_N/(L_{RRV}*h)$ und die niedrigste Methanbildungsrate bzw. die höchste Methankonzentration bei einem Feedgasvolumenstrom von ca. 0,1 $L_N/(L_{RRV}*h)$ festgestellt wurde.

Die Auswertung der Literaturrecherche hat weiterhin gezeigt, dass die Effektivität des Prozesses unabhängig davon ist, ob mesophile oder thermophile Mikroorganismen eingesetzt werden. Ebenso verhält es sich bei der Verwendung von Reinkulturen oder Mischkulturen. Diese Darstellung führt zu der Annahme, dass eine Effektivitätssteigerung des Prozesses in erster Linie nicht durch eine Optimierung der biologischen Faktoren erreicht werden kann.

Bei Betrachtung der verfahrenstechnischen Parameter, wie Reaktortyp, Drehzahl und Betriebsdruck fällt auf, dass die höchsten Methanbildungsraten in Kombination mit den höchsten

Methankonzentrationen in Rührkesselreaktoren mit erhöhten Rührwerkdrehzahlen zwischen 850 und 1500 rpm und erhöhten Druckbedingungen bis zu 2 bar erreicht wurden. Die Erhöhung des Drucks im Reaktor steht in direktem Zusammenhang mit dem Löslichkeitsverhalten der Eduktgase und somit mit der Aufnahmefähigkeit der wässrigen Phase für Wasserstoff und Kohlendioxid. Das Löslichkeitsverhalten der Eduktgase beeinflusst maßgeblich den Stofftransport von der Gasphase in die Flüssigphase. Der Stofftransport kann darüber hinaus durch ein optimales Reaktordesign (Reaktorgeometrie, Gaseintragssystem, Rührwerksgeometrie, Rührwerksdrehzahl) Dies führt zu der Annahme, dass der Stofftransport zwischen der Gasphase und der Flüssigphase der prozesslimitierende Faktor der biologischen Methanisierung in Bioreaktoren ist.

### 6.3.2 Bestimmung des Wirkungsgrades der Konversionskette Strom über Methan zu Strom

Die Bestimmung des Gesamtwirkungsgrades der Konversionskette Strom über Methan zu Strom bei der biologischen Methanisierung erfolgt durch die Betrachtung der Einzelwirkungsgrade von Wasserstofferzeugung, biologischer Methanisierung sowie Rückverstromung. Hierzu wurden die Erkenntnisse aus dem Vorprojekt zu Systemwirkungsgraden verschiedener Elektrolyseverfahren sowie Systemwirkungsgrade von Verfahren zur Rückverstromung von Methan wie BHKW oder Brennstoffzellen berücksichtigt. Zur Bestimmung des Systemwirkungsgrades der biologischen Methanisierung wurde der stoffbezogene Wirkungsgrad für die Methanisierung ermittelt. In Tabelle 6-10 wird die Berechnung der stoffbezogenen Wirkungsgrade der biologischen Methanisierung bei der Annahme einer vollständigen stofflichen Umsetzung der Eduktgase nach folgender Stöchiometrie beschrieben:

$$4\,H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2\,H_2O$$

Hierbei wurde die stoffliche brennwert- bzw. heizwertbezogene Energie der Eduktgase der des Produktgases gegenübergestellt. Der auf diesen Grundlagen berechnete stoffliche Wirkungsgrad der Reaktion beläuft sich demzufolge brennwertbezogen auf 78 % bzw. heizwertbezogen auf 83 %. Da hierbei angenommen wurde, dass eine vollständige Umsetzung der Eduktgase erfolgte, handelt es sich bei den berechneten Werten um maximal erreichbare Wirkungsgrade.

Da unter realen Bedingungen nicht von einer vollständigen Umsetzung der Eduktgase ausgegangen werden kann, wurden in der Literatur angegebene Wirkungsgrade bei realen Umsatzraten recherchiert.

*Tabelle 6-10 Berechnung des stofflichen Wirkungsgrads der Methanisierung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid*

| | $H_2$ | $CO_2$ | → | $CH_4$ | $H_2O$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stoffmenge | 4 | 1 | → | 1 | 2 | mol |
| Molare Masse | 2,016 | 44,01 | → | 16,0426 | 18,0148 | g/mol |
| Masse | 8,063 | 44,01 | → | 16,0426 | 36,0296 | g |
| Massenbilanz | 52,072 | | → | 52,072 | | g |
| Dichte | 0,0899 | 1,98 | | 0,72 | 1000 | kg/m³ |
| Volumen | 0,0897 | 0,022 | → | 0,022 | - | m³ |
| Heizwert | 10,783 | 0 | → | 35,883 | 0 | MJ/m³ |
| Brennwert | 12,745 | 0 | → | 39,819 | 0 | MJ/m³ |
| $Energie_{Heiz}$ | 967,1 | 0 | → | 799,5 | 0 | kJ |
| $Energie_{Brenn}$ | 1143,1 | 0 | → | 887,2 | 0 | kJ |
| Enthalpie | 0 | -393,8 | → | -75 | -242 | kJ/mol |
| | | | | | | |
| Reaktionsenthalpie | 165,2 | kJ/mol | | | | |
| $Energieverlust_{Heiz}$ | 167,6 | kJ | | | | |
| $Energieverlust_{Brenn}$ | 255,9 | kJ | | | | |
| stoffl. $Wirkungsgrad_{Heiz}$ | 82,7% | | | | | |
| stoffl. $Wirkungsgrad_{Brenn}$ | 77,6% | | | | | |

Für eine industrielle Anwendung ist im Produktgas eine Methankonzentration von mindestens 95 vol.-% notwendig, um ein einspeisefähiges Erdgassubstitut zu generieren. Abbildung 6-63 verdeutlicht die theoretischen Gaskonzentrationen des Produktgases in Abhängigkeit vom prozentualen Umsatz der Eduktgase. Demzufolge kann eine Produktgasreinheit von 95 vol.-% Methan nur bei einem Eduktgasumsatz von mindestens 99 % erreicht werden.

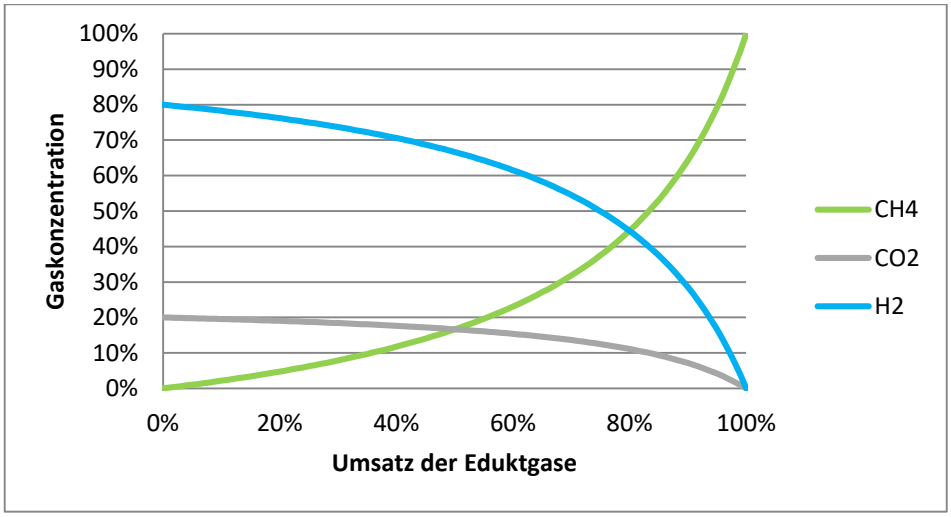


*Abbildung 6-63 Darstellung des Umsatzes der Eduktgase auf die Gaskonzentrationen*

Bei einem 99 %igen Umsatz der Eduktgase setzt sich das Produktgas nach der theoretischen Stöchiometrie aus 95,2 vol.-% Methan, 3,8 vol.-% Wasserstoff und 1,0 vol.-% Kohlendioxid zusammen. Diese Gaszusammensetzung entspricht den Anforderungen nach dem DVGW-Arbeitsblatt G 262 „Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung“.

Bei der Berechnung des Wirkungsgrades wird exemplarisch auf die höchste in der Literatur beschriebe Methankonzentration von 96 vol.-% sowie die zugehörige Methanbildungsrate von ca. 12 $m^3_N/(m^3_{RV}*h)$ zurückgegriffen. In Tabelle 6-11 sind die, zur Berechnung des Gesamtwirkungsgrades benötigen Daten für die Elektrolyseeinheit aufgeführt. Die Anschlussleistung ist beispielhaft mit 1 $MW_{el}$ angegeben.

*Tabelle 6-11 Kenndaten Elektrolyseeinheit aus der Technologiecharakterisierung des Vorprojekts*

| Elektrolyse | Wert | Einheit |
|---|---|---|
| Elektrische Leistung | 1 | $MW_{el}$ |
| spez. Invest. Elektrolyseur | 1.000 | €/$kW_{el}$ |
| Invest. Elektrolyseur | 1.000.000 | € |
| Kapitalkosten | 12% | pro Jahr |
| Jährliche Kapitalkosten | 120.000 | €/a |
| | | |
| Wirkungsgrad Elektrolyse | 72% | (Heizwert-Bezug) |
| Wasserstoffleistung | 0,72 | MWHs |
| Brennwert Wasserstoff | 12,77 | MJ/$m^3$ |
| Wasserstoffvolumenstrom | 202,95 | $Nm^3/h$ |

Der Wirkungsgrad der Elektrolyseeinheit kann mit ca. 72 % angegeben werden. Dies bedeutet einen generierten Wasserstoffvolumenstrom von ca. 200 $m^3_N/h$ bei einer elektrischen Leistung des Elektrolyseurs von 1 $MW_{el}$. Wird der Bioreaktor zur biologischen Methanisierung auf dieser Grundlage ausgelegt, ergeben sich die in Tabelle 6-12 aufgeführten Werte für erzielbare Volumenströme sowie die dazugehörigen Wirkungsgrade.

*Tabelle 6-12 Kenndaten Biologische Methanisierung*

| **Biologische Methanisierung** | **Wert** | **Einheit** |
|---|---|---|
| Wasserstoffleistung | 0,72 | MW Hs |
| Wasserstoffvolumenstrom | 202,95 | $Nm^3/h$ |
| $CO_2$-Volumenstrom | 50,74 | $Nm^3/h$ |
| | | |
| Umsatz Wasserstoff | 99,0% | |
| Rest-$CO_2$-Volumenstrom | 0,51 | $Nm^3/h$ |
| Methanvolumenstrom | 50,23 | $Nm^3/h$ |
| Brennwert Methan | 39,80 | $MJ/m^3$ |
| Methanleistung | 0,555 | MW Hs |
| Rest-$H_2$-Volumenstrom | 2,03 | $Nm^3/h$ |
| Wasserstoffkonzentration | 3,8% | (Vol.-bezogen) |
| $CO_2$-Konzentration | 1,0% | (Vol.-bezogen) |
| Methankonzentration | 95,2% | (Vol.-bezogen) |
| Produktgas-Volumenstrom | 52,77 | $Nm^3/h$ |
| Brennwert Wasserstoff | 12,77 | $MJ/m^3$ |
| Wasserstoffleistung | 0,007 | MW Hs |
| Produktgasleistung | 0,563 | MW Hs |
| Wirkungsgrad | 78,13% | (- Hs-Bezug) |
| Gesamtwirkungsgrad | 56,25% | (- Hs-Bezug) |
| | | |
| Produktivität | 12,00 | $Nm^3/(m^3_{RV}*/h)$ |
| Reaktorgröße | 4,186 | $m^3$ |
| Invest. Bioreaktor | 100.000 | € |
| Kapitalkosten | 12% | pro Jahr |
| Jährliche Kapitalkosten | 12.000 | €/a |
| Betriebskosten | 4 | €/MWh |

Der Wirkungsgrad der biologischen Methanisierung beläuft sich demnach auf ca. 78 %. Hierbei konnten anlagenbedingte Faktoren, die zu einer Reduktion des Wirkungsgrades führen, wie z. B. Pumpleistung oder Rührwerksleistung aufgrund unzureichender Datenlage nicht bestimmt werden.

Der Gesamtwirkungsgrad bestehend aus dem Wirkungsgrad der Elektrolyseeinheit und Wirkungsgrad der biologischen Methanisierung beträgt ca. 56 %.

Hieraus lassen sich die auf die erzeugte Methanleistung in kWh bezogenen Gesamtgestehungskosten berechnen. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von den Vollaststunden in Abbildung 6-64 dargestellt.

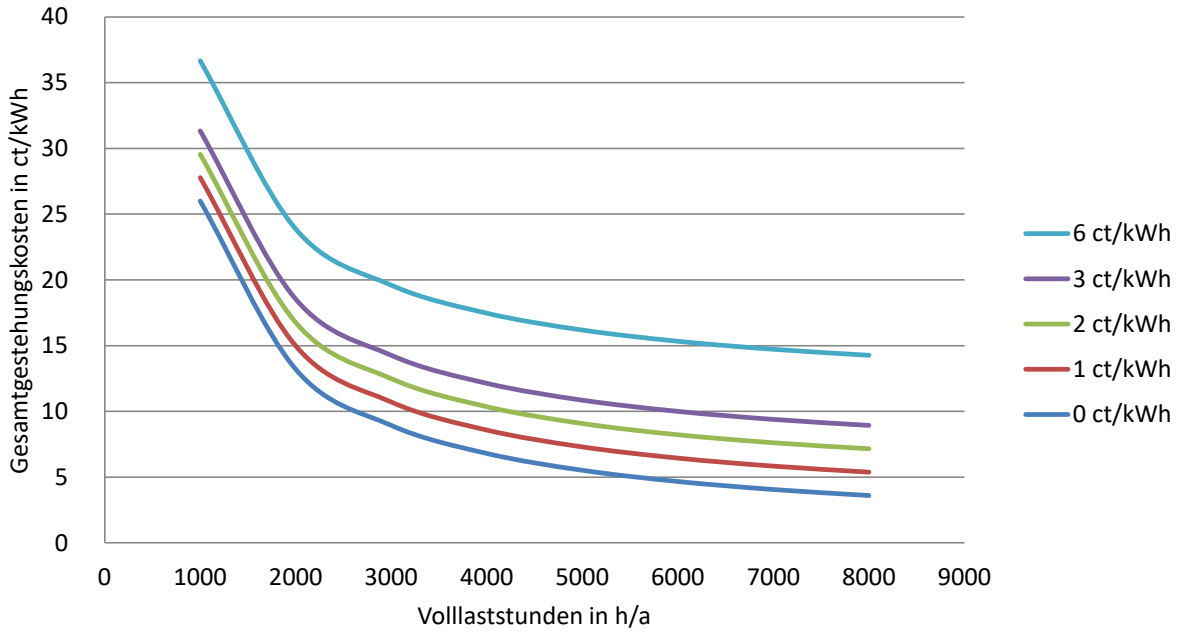


*Abbildung 6-64 Abhängigkeit der Gesamtgestehungskosten des Methans von den Volllaststunden und dem Strombezugspreis*

Es wird deutlich, dass die Betriebsvolllaststunden neben dem Strombezugspreis für die Elektrolyse (beispielhaft für 0 bis 6 ct/kWh berechnet) erheblichen Einfluss auf die Gestehungskosten des erzeugten Methans nehmen.

Der prozentuale Anteil der Wasserstoffbereitstellungskosten an den Gesamtgestehungskosten des Methans in Abhängigkeit zum Strombezugspreis sowie den Volllaststunden ist in Tabelle 6-13 dargestellt.

*Tabelle 6-13 Prozentualer Anteil der Wasserstoffgestehungskosten an den Gesamtgestehungskosten*

| | Strompreis (ct/kWh) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Volllaststunden | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 |
| 1000 | 89% | 90% | 91% | 91% | 93% |
| 2000 | 88% | 89% | 91% | 92% | 94% |
| 3000 | 86% | 89% | 91% | 92% | 94% |
| 4000 | 85% | 88% | 90% | 92% | 94% |
| 5000 | 84% | 88% | 90% | 92% | 95% |
| 6000 | 82% | 88% | 90% | 92% | 95% |
| 7000 | 81% | 87% | 90% | 92% | 95% |
| 8000 | 80% | 87% | 90% | 92% | 95% |

Auch hier wird der Einfluss der Volllaststundenzahl sowie des Strombezugspreises deutlich. Demnach beläuft sich der prozentuale Anteil der Wasserstoffbereitstellungskosten an den Gesamtgestehungskosten des Methans auf einen Wert zwischen 80 % und 95 %.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in einem Power-to-Gas-System bestehend aus einer Elektrolyseeinheit und biologischer Methanisierung der Strombezug bzw. die Wasserstoffherstellung mit Elektrolyse der kostenintensivere Prozessschritt im Vergleich zur biologischen Methanisierung ist.

Die Wirkungsgrade für die biologische Methanisierung sind maßgeblich von den zu erreichenden Methanbildungsraten bzw. den Methangehalten im Produktgas abhängig. Werden, wie beispielhaft berechnet Methangehalte > 95 vol.-% erreicht, sind Wirkungsgrade von 78 % möglich. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Energiebedarf von Rührwerken, Pumpen, etc. bei der biologischen Methanisierung aufgrund einer unvollständigen Datenlage nicht betrachtet wurden.

### 6.3.3 ERMITTLUNG VON PROZESSBEDINGUNGEN UND UNTERSUCHUNGEN ZUR PROZESSOPTIMIERUNG

Parallel zur Literaturrecherche wurden Versuchsreihen im Labormaßstab durchgeführt, um geeignete Prozessbedingungen zu identifizieren und den Prozess zu optimieren. Die Vorversuche dienten einer ersten Abschätzung von Umsatzraten und Prozesstechnik.

*Abbildung 6-65 Technikumsanlage zur Durchführung der Versuchsreihen*

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse und Informationen aus der Literatur wurde eine Technikumsanlage geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen, die sowohl eine Variation der Betriebsweisen, als auch die Einstellung verschiedener Parameter (z. B.: Eduktgasvolumenströme, -Eduktgaszusammensetzung, Betriebstemperatur, Rührwerksleistung) ermöglicht.

Die biologische Umsetzung der Eduktgase erfolgt in einem 20-Liter-Schlaufenreaktor. Methanbildungsraten und Methangehalte im Produktgas können mit Hilfe einer geeigneten Gasanalytik sowie Volumenmessung kontinuierlich bestimmt werden.

**Diskontinuierliche Versuche**

Zunächst wurden diskontinuierliche Versuche durchgeführt, um nachzuweisen, dass Wasserstoff und $CO_2$ auf biologischem Weg im verwendeten Versuchsaufbau zu Methan umgesetzt werden kann. Als Anzuchtquelle für Mikroorganismen wurde Gärrest aus dem Endlager einer Biogasanlage verwendet. Der Bioreaktor wurde mit 20 Liter des unbehandelten Gärrests befüllt und während der gesamten Versuchszeit auf einer konstanten Temperatur von 37 °C gehalten. Zu Beginn des Versuchs wurde die Anlage mit Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde durch die Zugabe der Eduktgase Wasserstoff und Kohlendioxid eine Gaskonzentration von 80 vol.-% Wasserstoff und 20 vol.-% Kohlendioxid eingestellt. Nach dem Erreichen der gewünschten Konzentrationen wurde die Eduktgaszufuhr unterbrochen und das System geschlossen. Im folgenden Schritt wurde das Gasgemisch mehrere Stunden zirkuliert. Die Gaskonzentrationen sind in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in Abbildung 6-66 dargestellt.

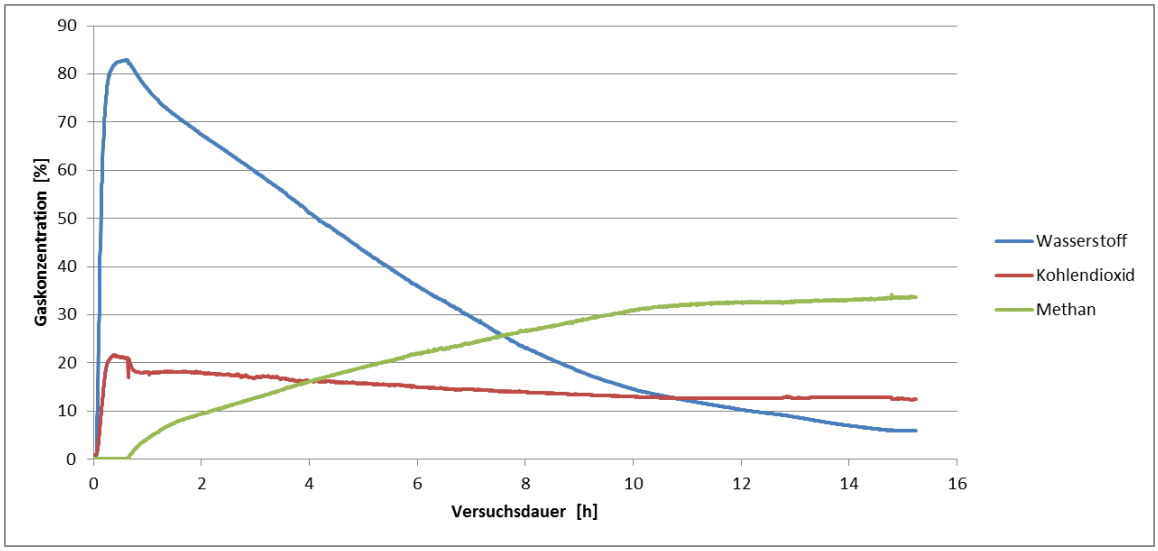


*Abbildung 6-66 Darstellung der Konzentrationsverläufe im Batch-Betrieb*

Es ist eine deutliche Abnahme der Wasserstoffkonzentration im Verlauf des Versuchs bei gleichzeitiger Zunahme des Methangehalts erkennbar. Die Kohlendioxidkonzentration nimmt ebenfalls über die Dauer des Versuchs nahezu linear ab. Die Zunahme des Methangehalts von 0,3 Vol.-% auf etwa 32 Vol.-% zeigt, dass im Rektor eine Methanisierung auf biologischem Weg erfolgt und dass dies durch Mikroorganismen erreicht werden kann, die im Gärrest einer Biogasanlage vorkommen. Hierbei ist jedoch die Volumenreduzierung zu beachten, die auf die Umwandlung von vier Volumenanteilen Wasserstoff und einem Volumenanteil $CO_2$ im Eduktgas zu einem Volumenanteil Methan im Produktgas zurückzuführen ist. Die Volumenreduzierung führt zu einem Unterdruck in der Anlage, der einen Lufteintrag über die Überdrucksicherung nach sich zog. Dieser Effekt kann als weiterer Nachweis einer biologischen Methanisierung gewertet werden. Wenn das Methan durch den Abbau von Biomasse im Gärrest entstanden wäre, so hätte dies zu einem Überdruck im System führen müssen.

Die Ergebnisse zeigen, dass in dem entwickelten Versuchsrektor eine mikrobiologische Umwandlung von gasförmig zugeführten Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan durch Mikroorganismen aus einem Gärrest erreicht werden konnte. In diskontinuierlich geführten Versuchsreihen wurde so ein Methangehalt von 32 Vol.-% erreicht. Aufgrund der beschriebenen Problematik des Lufteintrags in das System, ließen sich jedoch keine aussagekräftigen Methanbildungsraten aus den Versuchen ableiten. Hierbei wurde deutlich, dass die Volumenreduzierung durch die Umwandlungsprozesse hohe Anforderungen an die Anlagentechnik stellen, was eine Anlagenerweiterung notwendig macht.

Die Ergebnisse lassen die Vermutung zu, dass die Leistungsfähigkeit der biologischen Methanisierung durch eine Steigerung des Stoffübergangs der gasförmigen Eduktgase in die flüssige Phase verbessert werden kann. Eine Verifizierung dieser Annahmen soll durch kontinuierliche Versuchsreihen erfolgen. Dabei sollen weitere Erkenntnisse zu verfahrenstechnischen Parametern gewonnen werden. Durch eine kontinuierliche Fahrweise kann zudem die Problematik der Unterdruckerzeugung vermieden werden, ohne kostenaufwendige Umbaumaßnahmen durchführen zu müssen. Darüber hinaus ist ein

kontinuierlicher Betrieb der biologischen Methanisierung anzustreben um vergleichbare Bedingungen wie in einer zukünftigen großtechnischen Anwendung vorliegen zu haben.

**Kontinuierliche Versuche**

Die bei der diskontinuierlichen Fahrweise auftretenden Einschränkungen (Volumenreduzierung, Unterdruck, Lufteintrag), konnten durch die geänderte Betriebsführung im kontinuierlichen Betrieb vermieden werden. Im Folgenden werden Versuchsplan, Versuchsdurchführung sowie Ergebnisdarstellung und –diskussion der Versuche mit kontinuierlichem Betrieb beschrieben.

Bei den Versuchen wurden folgende Parameter variiert werden und der Einfluss auf die Methanbildungsraten und den Methangehalt im Produktgas untersucht:

- Feedgasvolumenstrom
- Feedgasverhältnis
- Rührwerksdrehzahl

Die Mikroorganismen wurden im Vergleich zu den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen nicht verändert. Die Mikroorganismenkultur wurde als Mischkultur aus dem gleichen Gärrestlager einer Biogasanlage entnommen, wie bereits bei den diskontinuierlichen Versuchen.

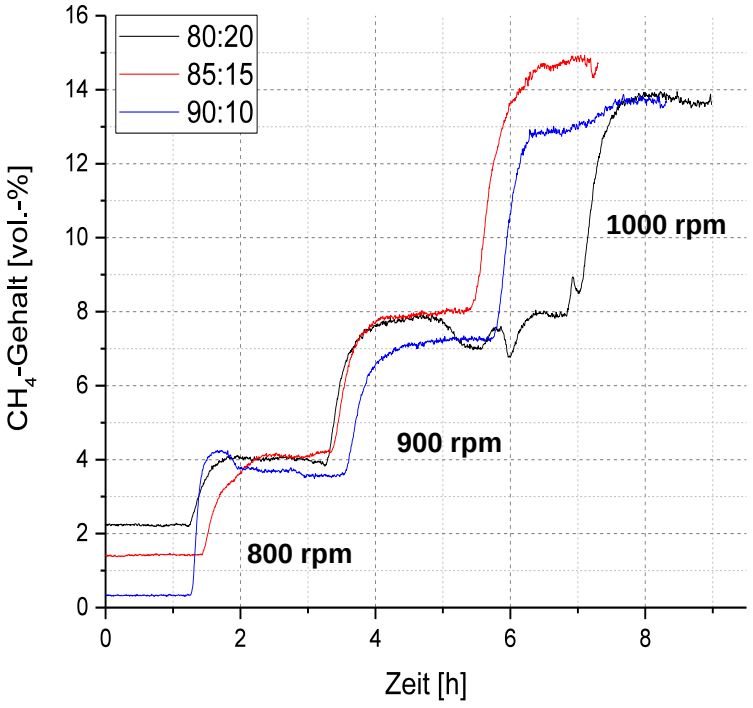


*Abbildung 6-67 Graphische Darstellung der aufgenommenen Messwerte zum Methangehalt im Produktgas bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N/h$*

**Versuchsergebnisse**

Die Versuche gliederten sich in zwei Versuchsreihen, bei denen der jeweilige Feedgasvolumenstrom (20 bzw. 30 $L_N$/h) konstant gehalten wurde, während das Feedgasverhältnis (80:20, 85:15, 90:10) sowie die Rührwerksdrehzahl (600, 800, 900, 1000) variiert wurden. Die einzelnen Versuche wurden bei den entsprechenden Feedparametereinstellungen in Form von Langzeitversuchen durchgeführt. Zu Beginn der Versuche wurde der Feedgasvolumenstrom sowie das Feedgasverhältnis eingestellt und die Rührwerksdrehzahl schrittweise erhöht. Abbildung 6-67 zeigt den Methangehalt in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h. Die einzelnen Versuchsreihen mit unterschiedlichen Feedparametereinstellungen sind mithilfe verschiedener Farben dargestellt.

Bei Rührwerksdrehzahlen kleiner 800 rpm beträgt die Methankonzentration im Produktgas maximal 2 vol.-%. Bei einer Rührwerksdrehzahl von 1000 rpm kann der Wert auf ca. 14 vol.-% erhöht werden. Hierbei wird deutlich, dass sich durch eine Erhöhung der Rührwerksdrehzahl eine Steigerung der Methankonzentration im Produktgasstrom erreichen lässt. Diese Tendenz lässt sich unabhängig vom Feedgasverhältnis beobachten. Ein direkter Einfluss des Feedgasverhältnisses lässt sich aus den Ergebnissen nicht ableiten.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuchsreihe mit einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h dargestellt.

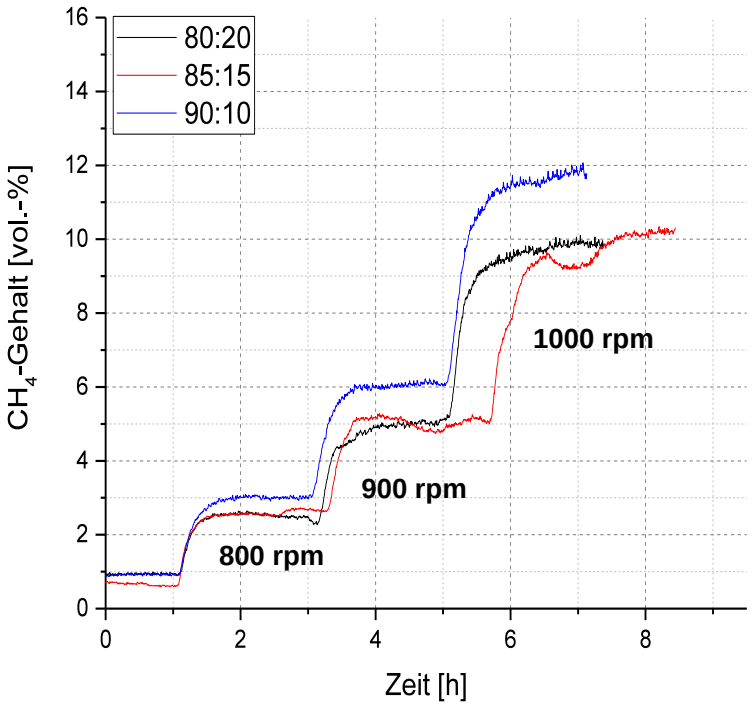


*Abbildung 6-68 Graphische Darstellung der aufgenommenen Messwerte zum Methangehalt im Produktgas bei einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h*

Bei Rührwerksdrehzahlen kleiner 800 rpm beträgt die Methankonzentration im Produktgas maximal 1 vol.-%. Bei einer Rührwerksdrehzahl von 1000 rpm kann der Wert auf ca. 10 vol.-% bzw. 14 vol.-% erhöht werden. Auch bei einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h wird deutlich, dass sich durch eine Erhöhung der Rührwerksdrehzahl eine Steigerung der Methankonzentration im Produktgasstrom erreichen lässt. Abweichend zu den Ergebnissen aus den Versuchen mit einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h lässt sich hier bei einem $H_2/CO_2$-Feedgasverhältnis von 90:10 ein höherer Methangehalt im Produktgas erreichen als bei einem $H_2/CO_2$-Feedgasverhältnis von 80:20. Dies legt die Vermutung nahe, dass durch einen erhöhten Wasserstoffanteil und somit ein erhöhter Wasserstoffpartialdruck direkten Einfluss auf die zu erreichenden Methangehalte im Produktgas bewirkt.

Darüber hinaus zeigt der Vergleich von Abbildung 6-67 und Abbildung 6-68, dass bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h höhere Methangehalte im Produktgas erzielt werden konnten, als bei einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h.

### Methanbildungsraten

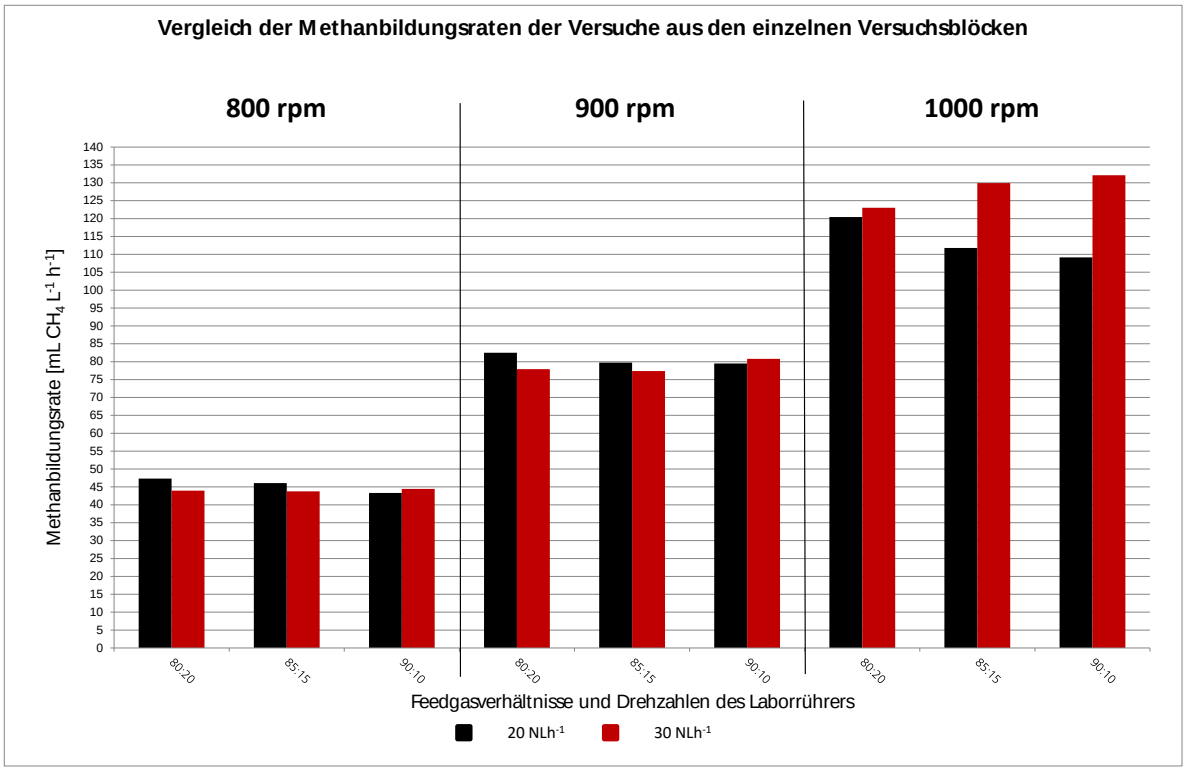


*Abbildung 6-69 Gegenüberstellung der berechneten MBR aller Versuche gruppiert nach den jeweiligen Parameterkombinationen bezüglich der Rührwerksdrehzahl und der Feedparametereinstellung*

Die Methanbildungsrate beschreibt den erzielten Methanvolumenstrom bezogen auf das Reaktorraumvolumen. Die Ergebnisse der Berechnungen wurden zum Vergleich der Versuche in Abbildung 6-69 und Abbildung 6-70 graphisch dargestellt. Das Balkendiagramm (Abbildung 6-69) zeigt

die erreichten Methanbildungsraten der einzelnen Versuche. Zur besseren Übersicht wurde das Diagramm hinsichtlich den entsprechenden Drehzahlen und den Feedparametereinstellungen gruppiert. Hierin ergeben sich auf diese Weise innerhalb der Drehzahlbereiche jeweils zwei Methanbildungsrate gemäß der gewählten Feedgasvolumenströme bei den gewählten Feedgasverhältnissen. Die Methanbildungsrate bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h sind in schwarz dargestellt. Die Ergebnisse aus den Versuchen mit einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h sind rot gefärbt.

Bei Betrachtung der berechneten Ergebnisse wird ein Ansteigen der Methanbildungsrate infolge der gesteigerten Drehzahlen bei beiden Feedgasvolumenströmen deutlich. Die Methanbildungsraten beider Versuchsblöcke stiegen signifikant mit einer steigenden Drehzahl an. Im Drehzahlbereich von 800 rpm wies das System durchschnittlich eine Methanbildungsrate von 44,8 $m_L$/(L*h) auf. Die Steigerung der Drehzahl auf 900 rpm führte zu einem Anstieg der Methanbildungsrate auf etwa 79,6 $m_L$/(L*h), bevor diese im Bereich von 1000 rpm ihre maximalen Werte bei durchschnittlich 121 $m_L$/(L*h) erreichten. Die größte absolute Methanbildungsrate der Versuchsreihen beträgt 132,11 $m_L$/(L*h).

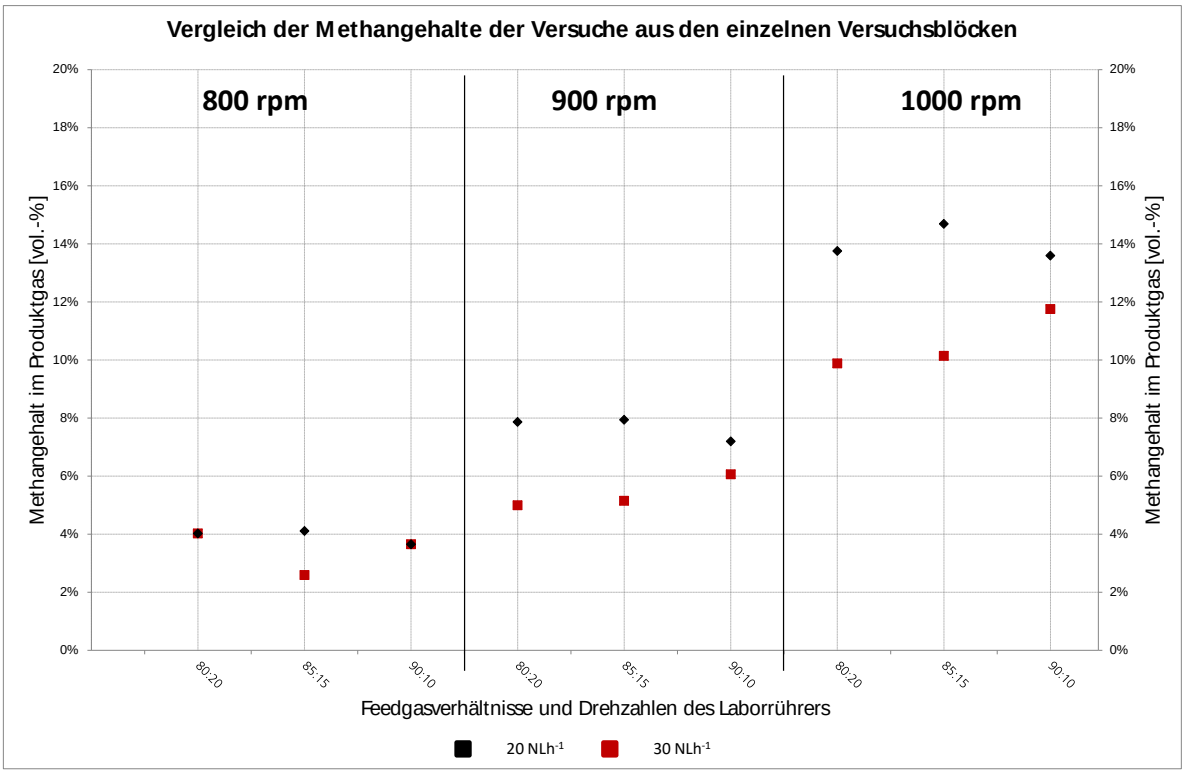


*Abbildung 6-70 Gegenüberstellung der gemittelten Methangehalte in den Produktgasströmen aller Versuche gruppiert nach den jeweiligen Parameterkombinationen bezüglich der Rührwerksdrehzahl und der Feedparametereinstellung*

In Abbildung 6-70 werden die Methangehalte in den Produktgasströmen der verschiedenen Versuchsreihen vergleichend dargestellt. Es handelt sich hierbei um die durchschnittlichen

Methangehalte der geförderten Volumenströme in den stationären Betriebsphasen der einzelnen Versuche, gemessen am Austritt des Reaktors. Die schwarzen Datenpunkte ergeben sich aus den Versuchen mit einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h, die roten aus dem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h.

Es zeigt sich auch in diesem Diagramm ein signifikanter Einfluss der Drehzahl. Die Methangehalte in den Produktgasströmen wuchsen merklich durch die fortlaufend gesteigerte Drehzahl des Rührwerks in den einzelnen Versuchen der jeweiligen Versuchsblöcke an. Im Drehzahlbereich von 800 rpm wurde durchschnittlich ein Methangehalt von 3,68 vol.-% erreicht. Die Steigerung der Drehzahl führte anschließend zu einer Steigerung dieses Wertes auf 6,53 vol.-% bei 900 rpm. Die Maximalwerte wurden ebenfalls im Bereich von 1000 rpm mit einem durchschnittlichen Methangehalt von 12,3 vol.-% erreicht. Die absolute Betrachtung der Ergebnisse zu den Methangehalten in den Produktgasströmen zeigt, dass der höchste Wert, der im Rahmen der versuche gemessen wurde, bei 14,68 vol.-% liegt.

In den Produktgasströmen bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h wurden größtenteils die höheren Methangehalte erzielt. Die genaue Betrachtung des Diagramms zeigt, dass, bis auf die Ausnahme des Drehzahlbereichs von 800 rpm, bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h überwiegend höhere Methangehalte erreicht wurden als in den Versuchen des High-Feed-Blocks. Hierin wurden sowohl bei stöchiometrischer Zusammensetzung, als auch bei einem stark erhöhten Wasserstoffanteil die gleichen Methangehalte erzielt. Lediglich der Vergleich der Methangehalte bei einem eingestellten Feedgasverhältnis von 85:15 liegt der Wert bei einem Feedgasvolumenstrom von 30 LN/h gemäß dem Gesamtzusammenhang über dem erzielten Methangehalt bei einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h.

**Ergebnisdiskussion und Vergleich mit der Literaturrecherche**

An dieser Stelle werden die Erkenntnisse der Versuchsergebnisse festgehalten und mit den Tendenzen der Literaturrecherche verglichen und diskutiert. Dazu werden zunächst die Feststellungen aus den Ergebnissen des vorhergehenden Kapitels analysiert und im Anschluss mit den Resultaten der Literaturrecherche, gruppiert nach den entsprechenden bioverfahrenstechnischen Parametern, in Verbindung gebracht.

**Einfluss der Rührwerksdrehzahl**

Der Drehzahleinfluss wird, wie bereits erwähnt, in den Versuchsergebnissen überaus deutlich. Die Methanbildungsraten steigen maßgeblich mit der Erhöhung der Drehzahl des Rührwerks an. Dieser Zusammenhang wurde auch in der Literaturrecherche bei dem Vergleich der verschiedenen Veröffentlichungen, in denen gerührte Bioreaktoren zum Einsatz kamen, festgestellt. Das Ergebnis der Literaturrecherche besagt demnach, dass tendenziell die höchsten Methanbildungsraten bei hohen Rührwerksdrehzahlen erzielt wurden.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche belegen diese Tendenz. Die höchsten Methanbildungsraten wurden, unabhängig von den vorgenommenen Feedparametereinstellungen, bei einer Drehzahl von 1000 rpm erreicht. Darüber hinaus lässt sich diese Tendenz mithilfe der ansteigenden Methanbildungsrate im Verlauf der steigenden Drehzahlbereiche nachweisen. Zusätzlich lässt sich diese Entwicklung ebenfalls anhand der durchschnittlichen Methangehalte der Produktgasströme in den stationären Betriebsphasen aufzeigen. Die Steigerung der Drehzahl führte ebenfalls zu einer signifikanten Steigerung des erreichten Methangehalts in den Produktgasströmen.

Die steigende Drehzahl führt zum einen zu einer deutlichen Steigerung der Verweilzeit des Feedgases in der Biosuspension. Zum anderen werden die eingetragenen Gasblasen durch die Rührwirkung optimal in der Biosuspension verteilt und zerkleinert. Diese Effekte der gesteigerten Rührwirkung bei hohen Drehzahlen tragen somit zur Optimierung des Stofftransportes von der Gas- in die Flüssigphase bei. Hier bedeutet eine feine Verteilung der Gasblasen bei einer längeren Verweilzeit einen verbesserten Stofftransport zwischen der Gas- und der Flüssigphase. Die gesteigerte Rührwirkung führt somit zu einer Verbesserung der Gaslöslichkeit der Feedgase in der Biosuspension, sodass diese zu einem größeren gelösten Anteil für die Mikroorganismen verwertbar in der Biosuspension vorliegen. Darüber hinaus lässt sich anhand der Ergebnisse feststellen, dass die Limitierung der technischen Nutzung der biologischen Methanisierung, wie vorher vermutet, in Form der Löslichkeit der Feedgase in der Biosuspension und damit im notwendigen Stofftransport zwischen den Phasen vorliegt. Dies wird weiterhin durch die relativ kurzen Anlaufzeiten des Prozesses deutlich. Die Steigerung der Rührwerksdrehzahl führte nach kurzer Zeit zu dem Erreichen eines neuen stationären Zustandes bei jeweils höheren Methanbildungsraten. Dieser Zusammenhang zeigt sehr deutlich, dass die Mikroorganismen die zur Verfügung stehenden gelösten Feedgase direkt verstoffwechseln und somit keine biologische Limitierung im Rahmen der untersuchten Betriebsparameter vorliegt.

**Auswirkung des Feedgasverhältnis auf die Methanbildungsrate**

Hinsichtlich der Feedgaszusammensetzungen konnte in einer der untersuchten Literaturstellen die physikalische Überlegung zur Steigerung der Methanbildungsrate, hervorgerufen durch einen höheren Anteil an Wasserstoff im Feedgasvolumenstrom, bestätigt werden. Demnach würde die Steigerung des Wasserstoffanteils im Feedgasvolumenstrom zu einer Steigerung des Wasserstoffpartialdrucks führen und auf diese Weise einen positiven Effekt auf den Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase ausüben.

Dieser Einfluss lässt sich anhand der Versuchsergebnisse nur bedingt belegen. Aufgrund der gegenläufigen Tendenzen der Versuchsergebnisse bei den verschiedenen Feedgasvolumenströmen lässt sich dieser sowohl belegen als auch widerlegen. Der Verlauf der Methanbildungsraten in den einzelnen Drehzahlbereichen bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h zeigt eine deutliche Tendenz des Absinkens der Methanbildungsraten bei der Steigerung des Feedgasverhältnisses anhand derer sich dieser Einfluss eher widerlegen ließe. Die Ergebnisse bei einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h hingegen liefern aufgrund der gegenläufigen Entwicklung der Methanbildungsrate eine Verifizierung dieser Literaturstelle. Hier ist deutlich zu erkennen, dass es mit der Steigerung des

Wasserstoffanteils zu einem Anstieg der Methanbildungsrate in den einzelnen Drehzahlbereichen kommt.

**Zusammenhang zwischen dem Methanghalt im Produktgas und der Methanbildungsrate**

Weiterhin lässt die Gegenüberstellung der Methanbildungsraten und den Methangehalten in den Produktgasströmen der einzelnen Literaturstellen eine Entwicklung bezüglich des Zusammenhangs dieser Größen vermuten. Folglich würden hohe Methanbildungsraten mit geringen Methangehalten im Produktgas einhergehen. Dieser Zusammenhang lässt sich anhand einer Gesamtbetrachtung der Versuchsergebnisse nicht verifizieren. Die Methangehalte bei einem Feedgasvolumenstrom von 30 $L_N$/h steigen größtenteils mit der Erhöhung des Wasserstoffanteils im Feedgasvolumenstrom an (Vgl. Abbildung 6-70). Das parallele Ansteigen der Methanbildungsraten lässt jedoch keine Bestätigung dieses Zusammenhangs aus der Literaturrecherche zu. Weiterhin zeigt sich durch den Vergleich der Methangehalte mit den Methanbildungsraten bei einem Feedgasvolumenstrom von 20 $L_N$/h ebenfalls eine andere Tendenz. Hier kommt es zunächst zu einem geringen Anstieg des Methangehalts bei sinkender Methanbildungsrate. Zunächst scheint diese Entwicklung den Erkenntnissen der Literaturrecherche zu entsprechen. Die folgenden Datenpunkte jedoch zeigen eine weiter abfallende Methanbildungsraten bei einem gleichzeitig fallenden Methangehalt im Produktgasstrom. Diese erkennbaren Zusammenhänge der Daten aus den Versuchsergebnissen zeigen somit, dass ein hoher Methangehalt im Produktgas nicht zwangsläufig mit einer geringen Methanbildungsrate zusammenhängt. Dieser Zusammenhang ließe sich durch eine Mehrfachbestimmung der durchgeführten Versuchsreihen abschließend klären. In Folge der Mehrfachdaten könnte demnach statistisch nachvollzogen werden, ob sich die einmalig beobachtete Tendenz zu dem Zusammenhang zwischen Methangehalt im Produktgas und der Methanbildungsraten deutlicher herausstellt und dadurch bestätigt oder aufgrund von unterschiedlichen Ergebnissen widerlegen lässt.

**Zusammenhang zwischen dem Methangehalt im Produktgas und dem Feedgasvolumenstrom**

Darüber hinaus können aus den Versuchsergebnissen noch andere Feststellungen hinsichtlich des Zusammenhanges von Feedgasvolumenstrom und dem erzielten Methangehalt im Produktgas gewonnen werden. Dieser Aspekt wurde in der Literaturrecherche nicht betrachtet. Anhand der Ergebnisse in Abbildung 6-70 lässt sich in nahezu allen Drehzahlbereichen die Tendenz erkennen, dass bei geringeren Feedgasvolumenströmen höhere Methangehalte in den Produktgasströmen erzielt werden. Lediglich die Versuche des Drehzahlbereiches von 800 rpm zeigen diesen Zusammenhang nur bedingt. Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse zeigt aber eine steigende Differenz der Methangehalte infolge der Drehzahlerhöhung in den jeweiligen Versuchen der unterschiedlichen Feedgasvolumenströme bei einer Zusammensetzung von 90:10. Demzufolge stellt sich diese beobachtete Tendenz mit steigender Drehzahl des Rühraggregats deutlicher heraus.

Die Erklärung für diesen Zusammenhang zwischen Feedgasvolumenstrom und dem Methangehalt im Produktgas liefert der verfahrenstechnische Parameter der Verweilzeit. Die Verweilzeit nimmt mit einem steigenden Feedgasvolumenstrom ab. Die längere Verweilzeit bei einem Feedgasvolumenstrom

von 20 $L_N$/h führt hier ebenfalls zu einer längeren Kontaktphase zwischen den Phasen. Dies hat wiederum einen positiven Effekt auf den Stofftransport und die Löslichkeit der Feedgase in der Biosuspension, was die höheren Methangehalte in den Low-Feed-Versuchen erklärt.

Darüber hinaus lässt sich anhand dieses beobachteten Zusammenhangs erneut die These zur Limitierung des Prozesses durch den Stofftransport zwischen den Phasen bestätigen, da es sich hierbei ebenfalls ausschließlich um verfahrenstechnische Einflüsse zum Eintrag der Feedgase in die Biosuspension handelt.

### 6.3.4 ENTWICKLUNG VERFAHRENSTECHNISCHER KONZEPTE UND SYSTEMLÖSUNGEN

Für die Dimensionierung und ökonomische Analyse einer großtechnischen Power-to-Gas-Anlage mit biologischer Methanisierung werden im Folgenden die wesentlichen Rahmenbedingungen für den Betrieb einer großtechnischen Power-to-Gas-Anlage thematisiert. Hierfür sollen Systemlösungen zur Integration einer Power-to-Gas-Anlage mit biologischer Methanisierung beschrieben, bewertet und miteinander verglichen werden. Eine Power-to-Gas-Anlage soll hierbei aus Elektrolyseeinheit, biologischer Methanisierung und Gaseinspeisung wie in Abbildung 6-71 dargestellt bestehen.

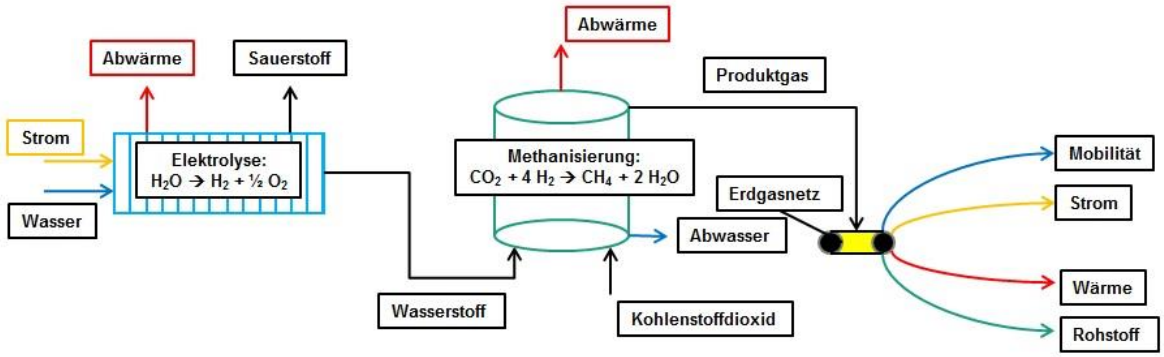


*Abbildung 6-71 Schemadarstellung eines Power-to-Gas-Konzepts bestehend aus Elektrolyseeinheit, biologischer Methanisierung und Gaseinspeisung ins Erdgasnetz*

Neben der Auslegung der Elektrolyseeinheit und der biologischen Methanisierung ist eine Power-to-Gas-Anlage maßgeblich von der benötigten Kohlendioxidquelle abhängig.

**$CO_2$-Bereitstellung aus Umgebungsluft**

Zur Bereitstellung des benötigen $CO_2$-Volumenstroms kann das $CO_2$ direkt aus der Umgebungsluft gewonnen werden. Da die Umgebungsluft jedoch nur etwa 0,04 Vol.-% $CO_2$ enthält, sind energieaufwändige Verfahren nötig, um ausreichend große $CO_2$-Volumenströme in hoher Reinheit zu generieren. Trotz des Vorteils einer standortunabhängigen Methode der $CO_2$-Gewinnung, ist diese

Verfahrensführung aufgrund des hohen Energieaufwands nicht zielführend und kommt für eine großtechnische Umsetzung der biologischen Methanisierung nicht in Betracht.

**$CO_2$-Bereitstellung aus $CO_2$-emittierenden Industrieprozessen**

In der Metallindustrie und dort, wo fossile Energieträger, wie Stein- oder Braunkohle für die Energieerzeugung eingesetzt werden, tritt $CO_2$ als Hauptbestandteil der Abgasströme in großen Mengen auf und wird ungenutzt in die Atmosphäre abgegeben. Die Abgase durchlaufen zuvor jedoch verschiedene Reinigungsstufen, weshalb die $CO_2$-Volumenströme in nahezu reiner Form auftreten. Die Nutzung dieser $CO_2$-Quellen für die Methanisierung bietet neben der hohen Reinheit den Vorteil, dass das $CO_2$ in ausreichend großen Mengen vorhanden ist. Als Konzept zur Speicherung von überschüssigem elektrischem Strom aus erneuerbaren Energien soll das Power to Gas-Konzept vorrangig an Standorten in das Energiesystem integriert werden, an denen überdurchschnittlich hohes Aufkommen an fluktuierend Strom ins Stromnetz eingespeist wird. Die großen Industrie- und Kohlekraftwerksstandorte liegen in Deutschland im Allgemeinen jedoch nicht in der Nähe der produktionsstärksten Wind- und Solarenergieregionen. Diese Methode beinhaltet also einen Standortnachteil für die Ziele des Power-to-Gas-Konzeptes.

**$CO_2$-Bereitstellung aus Biogas- bzw. Kläranlagen**

Die Integration des Verfahrens an Biogas- bzw. Kläranlagen bietet aufgrund der dort herrschenden Rahmenbedingungen besondere Vorteile. Das für die Methanisierung benötigte Kohlendioxid steht durch den Biogasvolumenstrom bereits hoch angereichert zur Verfügung: Biogas besteht bis zu 50 % aus $CO_2$. Es besteht zudem die Möglichkeit, den gesamten Biogasstrom ohne vorherige Aufkonzentrierung des $CO_2$ für die biologische Methanisierung zu nutzen. Der Schwefelwasserstoffanteil im anfallenden Biogasvolumenstrom kann als Nährstoffquelle für die Mikroorganismen fungieren. Eine Aufreinigung des Biogases ist demnach ebenfalls nicht notwendig. Das $CO_2$ im Biogasstrom ist biogenen Ursprungs, dies wirkt sich positiv auf die $CO_2$-Bilanz des erzeugten Methans aus. Zudem befinden sich die etwa 8.000 Biogasanlagen in Deutschland (Stand 2016) größtenteils in ländlichen Regionen und die räumliche Nähe zu Wind- bzw. Solarparks ist in vielen Fällen gegeben. Das Power-to-Gas-Konzept könnte in dieser Kombination sinnvoll zum Einsatz kommen.

Die unterschiedlichen Integrationsmöglichkeiten der biologischen Methanisierung an bereits bestehenden Biogasanlagen weisen darüber hinaus weitere Vorteile in Verbindung mit dem Power-to-Gas-Konzept auf. Diese werden in den nachfolgenden Kapiteln im Zusammenhang mit den verschiedenen zugehörigen Verfahrensführungen erläutert.

**Biologische Methanisierung in Kombination mit Biogasanlagen**

Der wesentliche Vorteil einer integrierten biologischen Methanisierung ist die Nutzung des bereits zur Verfügung stehenden $CO_2$-Volumenstroms. Hinzu kommt, dass die erforderlichen Mikroorganismen bereits in jeder Biogasanlage vorhanden sind und zur Anreicherung direkt entnommen werden können. Weist die Biogasanlage zudem eine Einheit zur Biogasaufbereitung, ist bereits ein Anschluss an das Erdgasnetz verfügbar. Zusätzliche Investitionskosten können auf diese Weise vermieden und bereits bestehende Infrastruktur genutzt werden.

In Deutschland sind etwa 200 der 8.000 Biogasanlagen mit Systemen zur Biogasaufbereitung kombiniert. Hierbei handelt es sich um Anlagen, in denen das $CO_2$ der Biogasanlagen abgetrennt wird und Biomethan mit einer Methankonzentration von bis zu 98 % erzeugt wird. Der konzentrierte $CO_2$-Volumenstrom kann für die biologische Methanisierung genutzt werden.

Die Integration der biologischen Methanisierung an Biogasanlagen ist auf unterschiedliche Weise möglich: direkt im Gärbehälter oder in einem separaten Reaktor an Biogasanlagen mit Biogasaufbereitung.

**Biologische Methanisierung direkt im Gärbehälter (In-Situ-Verfahren)**

Fermenter und Nachgärer sind die zentralen Komponenten der Biogasproduktion. Der Fermenter wird direkt mit organischen Substraten, wie z. B. organischen Abfällen oder nachwachsenden Rohstoffen, beschickt und ist der primäre Ort der Biogasproduktion, da hier der maßgebliche Organikabbau stattfindet. Die Schritte der autotrophen und der acetotrophen Methanproduktion finden hier parallel und eng aneinander gekoppelt statt. Der Nachgärer wird in der Regel mit den bereits größtenteils abgebauten Substraten aus dem Fermenter beschickt, denen mitunter noch ein geringer Anteil frischer Substrate zugeführt wird.

Das Biogas dieser Verfahrensstufen besteht in der Regel zu jeweils ca. 50 % aus $CH_4$ und $CO_2$. Ein naheliegender Ansatz für die großtechnische Umsetzung einer biologischen Methanisierung ist daher die Zugabe von $H_2$ direkt in den Fermenter oder den Nachgärer mit dem Ziel, die Methankonzentration im Biogas zu erhöhen. Die biologische Methanisierung findet dann parallel zu den mikrobiellen Biomasseabbauprozessen in den Gärbehältern statt. Abbildung 6-72 zeigt schematisch die Verfahrensführung dieser Art der Methanisierung.

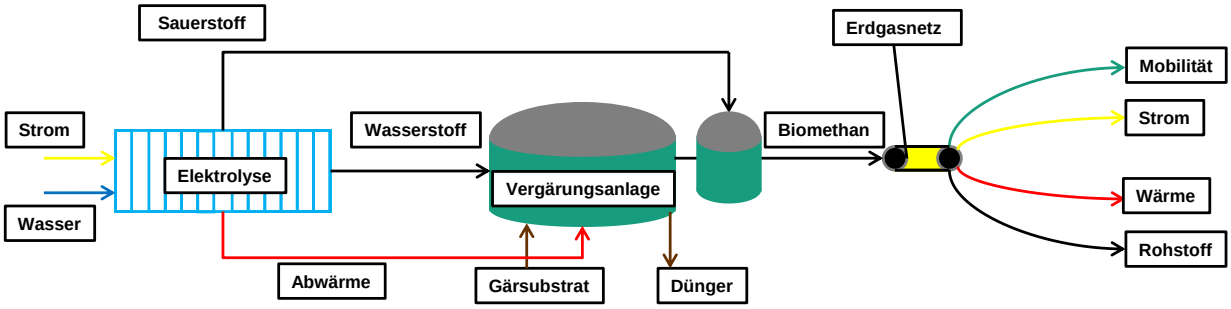


*Abbildung 6-72 Methanisierung im Biogasfermenter bzw. Nachgärer (In-Situ-Methanisierung)*

Für diese Option spricht, dass in den Gärbehältern von Biogasanlagen bereits methanbildende Mikroorganismen vorhanden sind und durch die Vergärung große Mengen an Kohlendioxid als Nebenprodukt anfallen. Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass in diesem System auch die für die autotrophen Archaeen erforderlichen Nährstoffe in ausreichender Menge vorhanden sind. Der In-Situ-Prozess ist bzgl. der verfahrenstechnischen Parameter wie Rührgeschwindigkeit, Reaktordruck und Temperatur an die Gegebenheiten des bestehenden Reaktors gebunden. Aufgrund dessen sind Modifikationen des Prozesses der biologischen Methanisierung, wie die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit, nur bedingt möglich, da dadurch die Biogaserzeugung negativ beeinflusst werden könnte.

Offene Fragestellungen bei dieser Option bestehen bezüglich der maximal realisierbaren Wasserstoffzugabe sowie der erzielbaren Produktgasqualität, da ein zu hoher Wasserstoffpartialdruck im Gärbehälter den Biomasseabbau hemmt. Die Zugabe von Wasserstoff ist demnach limitiert. Insbesondere mit den Zielen der späteren Einspeisung des erzeugten Methans in das Erdgasnetz und der Nutzung als Kraftstoff, sind $CH_4$-Konzentrationen im Bereich von 98 % erforderlich. Ob dieser Wert im Rahmen des Konzepts ohne weitere Aufbereitungstechnologie erzielt werden kann, ist bisher noch nicht großtechnisch erwiesen.

**Biologische Methanisierung in einem separaten Reaktor (Ex-Situ-Verfahren)**

Alternativ zur direkten Wasserstoffeinspeisung in den Gärbehälter kann die biologische Methanisierung in einem separaten, der Biogasanlage angegliederten Reaktor stattfinden. Die mikrobiellen Umwandlungsprozesse von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan lassen sich in gängigen Bioreaktoren verwirklichen. In diesen Reaktoren, die in ihrer Dimensionierung sehr variabel ausgelegt werden können, finden die Kultivierung der methanogenen Mikroorganismen und die Stoffumwandlungsprozesse statt. Hierbei sind die Einbringung der Eduktgase und deren Lösung in der Fermenterbrühe ausschlaggebend für die erreichbare Methanausbeute. Die Einbringung erfolgt über spezielle Begasungsvorrichtungen in Kombination mit einem Rührwerk.

Die Betriebsparameter in einem separaten Reaktor können an die Bedingungen zur biologischen Methanisierung angepasst werden, da keine konkurrierende Umsetzung organischer Substrate, wie im

Gärbehälter erfolgt. Darüber hinaus ist bei diesem System eine Beeinflussung der acetotrophen Methanproduktion durch einen hohen Wasserstoffpartialdruck ausgeschlossen.

Prinzipiell muss diesem Reaktor kein reines $CO_2$ zugegeben werden, ebenso möglich wäre z. B. die Zugabe von Rohbiogas mit einer Zusammensetzung von 50 % $CH_4$ und 50 % $CO_2$ direkt aus den Gärbehältern.

Aufgrund des spezialisierten, auf die benötigten Rahmenbedingungen der biologischen Methanisierung angepassten, Reaktorkonzepts sind bei dieser Option deutlich höhere Umsatzraten und eine höhere $CH_4$-Konzentration zu erwarten, als bei der direkten Zugabe von Wasserstoff in den Biogasfermenter.

Darüber hinaus können bei diesem Konzept unterschiedliche Optimierungspfade verfolgt werden. Bei einer Variante erfüllt die biologische Methanisierungsstufe gleichzeitig auch die Funktion einer Methananreicherungseinheit für das Rohbiogas. Ein separater Anreicherungsschritt kann entfallen und die Anlage insgesamt kleiner dimensioniert werden. Alternativ kann eine bestehende Biogasaufbereitungsstufe aber auch zur Abtrennung und Rückführung von nicht umgesetztem $H_2$ und $CO_2$ aus der biologischen Methanisierung genutzt werden.

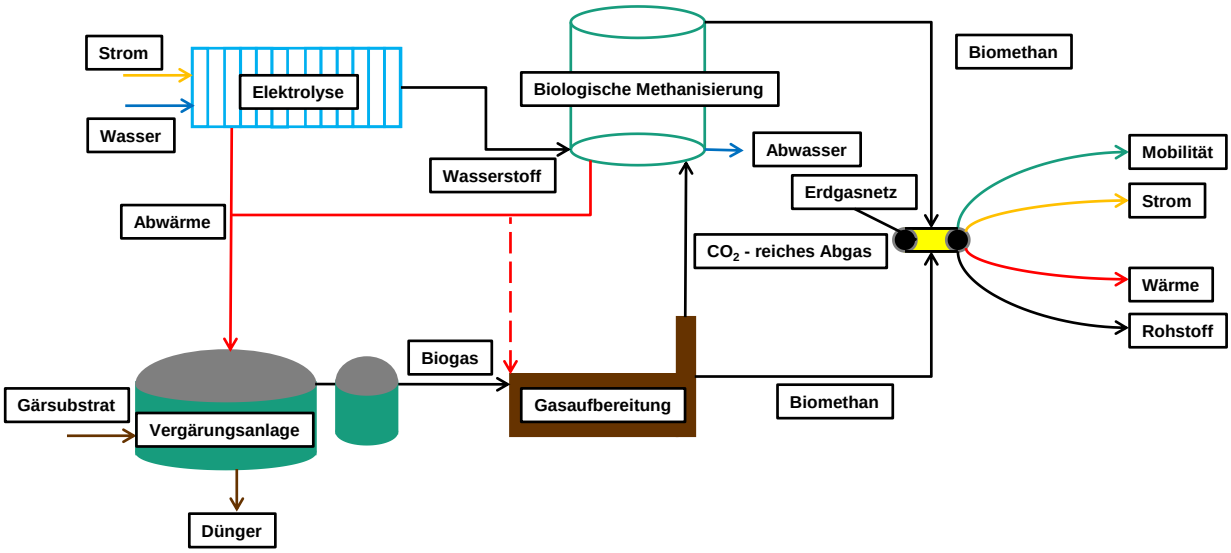


*Abbildung 6-73 Schemadarstellung des Ex-Situ-Verfahrens bestehend aus Elektrolyseeinheit, Biogasanlage, biologischer Methanisierung und Gaseinspeisung*

Um die Prozessintegration weiter zu optimieren, kann die Abwärme, die während der Elektrolyse und der Methanisierung entsteht, für den thermischen Energiebedarf der Biogasaufbereitungsanlage genutzt werden. Sauerstoff aus der Elektrolyse kann zudem in den aeroben Prozess der biologischen Biogasentschwefelung eingeleitet werden.

**Abschließende Bewertung der Systemlösungen**

Mit Tabelle 6-14 werden die Vor- und Nachteile der hier betrachteten Systemlösungen zusammengefasst.

*Tabelle 6-14 Gegenüberstellung Vor und Nachteile der betrachteten Systemlösungen*

| Systemlösung | In-Situ-Verfahren | Ex-Situ-Verfahren |
|---|---|---|
| **Vorteile** | • Geringe Investitionskosten durch Nutzung bereits bestehender Anlagentechnik (Fermenter/Nachgärer) als Reaktionsraum für biologische Methanisierung | • Räumliche Trennung von Vergärungsprozessen in der Biogasanlage und biologischer Methanisierung: Auslegung beider Systeme auf jeweils optimale Betriebsbedingungen möglich<br>• Keine Beeinflussung des Vergärungsprozesses |
| **Nachteile** | • Prozessinhibierung der anaeroben Vergärung durch Steigerung des $H_2$-Partialdrucks innerhalb des Reaktors führt zu geringerem Biomasseabbau<br>• Reaktordesign typischer Fermenter/Nachgärer ungeeignet für Stofftransport bei Wasserstoffeinbringung | • Investitionskosten eines separaten Bioreaktors |

Als geeignete Kohlenstoffdioxidquellen für einen großtechnischen Bioreaktor wurden biogene Gase ermittelt. Der Bezug von weitgehend reinem $CO_2$ aus einer Biogasaufbereitungsanlage erscheint als verfahrenstechnisch vielversprechendste Lösung. Der Bezug von Rohbiogas für die Methanisierung in einem separaten Bioreaktor und die In-Situ-Methanisierung in einem bestehenden Biogasfermenter sind mit prozesstechnischen Hemmnissen verbunden. Aufgrund dessen wurde die Kombination aus einer Biogasaufbereitungsanlage und einer Power-to-Gas-Anlage als geeignete Systemlösung erachtet.

### 6.3.5 RECHERCHE ZUR NUTZUNG DER TECHNOLOGIE FÜR DIE ERZEUGUNG WEITERER PRODUKTE

Die Zielstellung des Arbeitspakets bestand aus der Ermittlung möglicher Produkte, die durch die Umwandlung von Wasserstoff und Kohlendioxid durch mikrobielle Prozesse und erzeugt werden können. Bei der Recherche wurde deutlich, dass die Herstellung von Produkten aus Wasserstoff und Kohlendioxid mit Mikroorganismen bislang lediglich durch wissenschaftliche Grundlagenforschung im Labormaßstab durchgeführt wurde. Industrielle Anwendungen sind nicht bekannt. Die im Folgenden beschriebenen Rechercheergebnisse beruhen daher ausschließlich auf wissenschaftlichen Veröffentlichungen verschiedener Forschungseinrichtungen. Hierbei konnten 27 Veröffentlichungen identifiziert werden, in denen die Herstellung verschiedener Produkte durch biokatalytische Prozesse aus Wasserstoff und Kohlendioxid beschrieben wurde.

**Produktkategorien**

Insgesamt können die, in den 27 Veröffentlichungen beschriebenen, Produkte in acht übergeordnete Kategorien gruppiert werden. Vierzehn Veröffentlichungen beschreiben Alkohole als Produkte, Zehn Carbonsäuren und acht Acetate. Damit machen Produkte aus diesen drei Gruppen etwa 83 % der gesamten Ergebnisse aus. Seltener finden Stoffwechselprodukte Erwähnung, die zu der Kategorie Ketone und Vitamin B12 gehören. Aldehyde, Methacrylate und Lipide werden jeweils in einer Quelle als Stoffwechselprodukt erwähnt. In Abbildung 6-74 ist die Verteilung der beschriebenen Produkte auf verschiedene Kategorien dargestellt.

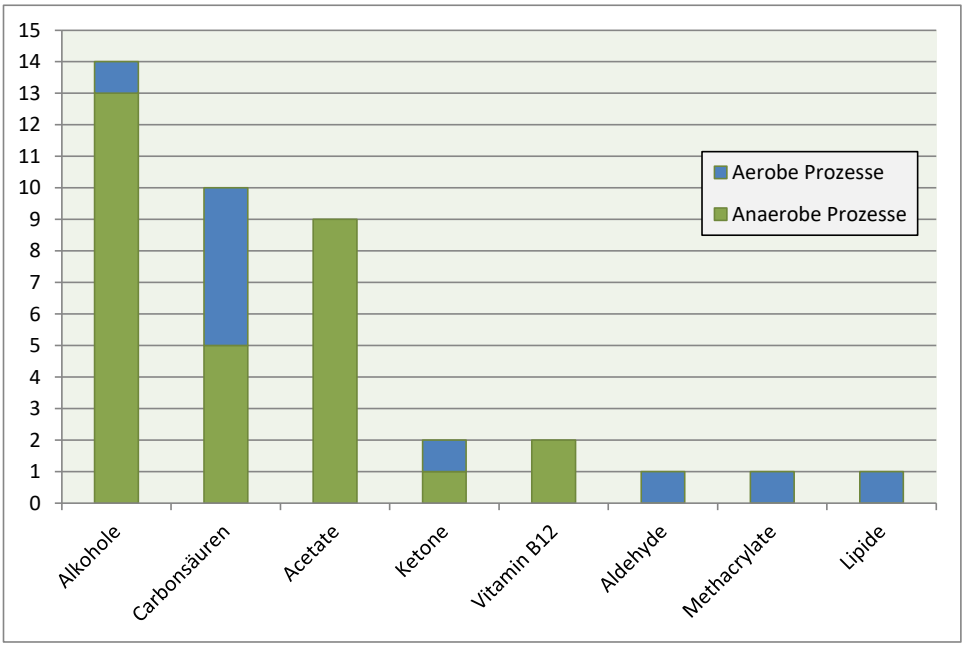


*Abbildung 6-74 Häufigkeit der beschriebenen Produktkategorien in den betrachteten Veröffentlichungen*

**Produktspektren**

In der Produktkategorie „Alkohole“ werden in der betrachteten Literatur fünf verschiedene Alkohole benannt (Abbildung 6-75). Hierbei wird deutlich, dass die Herstellung von Ethanol durch mikrobielle Prozesse im Vordergrund der meisten wissenschaftlichen Arbeiten steht. Die Herstellung von höheren Alkoholen als Hexanol wurde nicht beschrieben.

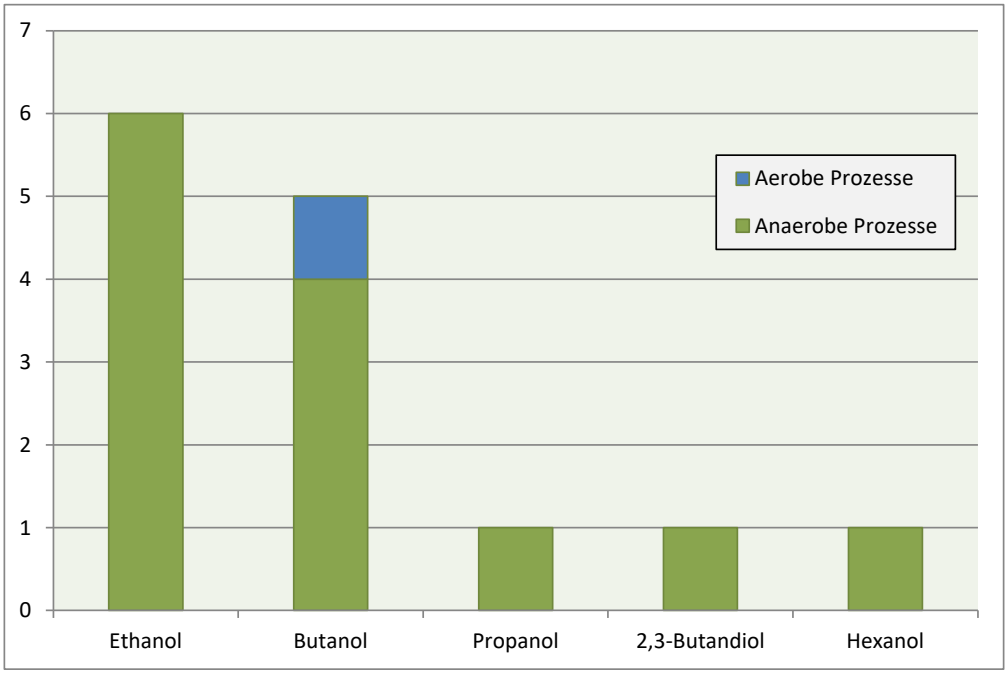


*Abbildung 6-75 Häufigkeit der beschriebenen Alkohole in den betrachteten Veröffentlichungen*

Die Produktpalette umfasst eine große Zahl unterschiedlicher Carbonsäuren und Carbonsäurederivate, die in zehn verschiedenen Veröffentlichungen erwähnt werden. Hierzu zählen Polyhydroxybuttersäure (PHB) und dessen Polyhydroxyalkonat Poly-3-hydroxybutyrat ($P_3HB$) ($C_4H_6O_2$). Die Herstellung dieser Produkte wurde ausschließlich für aerobe Prozesse beschrieben. Weiterhin wird die aerobe mikrobielle Produktion von 2-Hydroxyisobuttersäure (2-HIBA) ($C_4H_8O_3$) beschrieben. Insgesamt werden in fünf Literaturquellen aerobe Stoffumwandlungen von $H_2$ und $CO_2$ in Carbonsäuren beschrieben und in ebenfalls fünf Literaturquellen anaerobe Prozesse. Zielprodukte der anaeroben Prozesse sind Butan- und Buttersäure ($C_4H_8O_2$), Hexan- und Capronsäure ($C_6H_{12}O_2$), Octan- und Caprylsäure ($C_8H_{16}O_2$) sowie Ameisensäure ($CH_2O_2$), Bernsteinsäure ($C_4H_6O_4$) und Essigsäure ($C_2H_4O_2$).

**Produktausbeuten**

Um Prognosen zur Wirtschaftlichkeit einer biologischen Umsetzung von $CO_2$ und $H_2$ durchführen zu können sind Angaben zur Produktausbeute von Bedeutung. Hierzu lassen sich lediglich für die Produkte Ethanol, Butanol und Acetat Angaben in den Veröffentlichungen finden.

In fünf Veröffentlichungen, die die Herstellung von Ethanol beschreiben, wurden Daten zur Produktausbeute veröffentlicht. Diese sind in Abbildung 6-76 dargestellt.

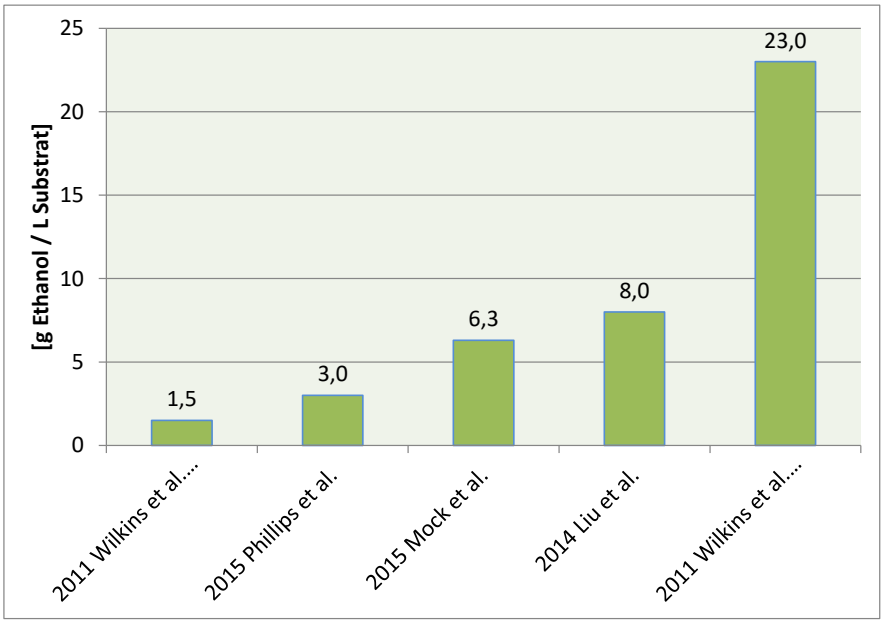


*Abbildung 6-76 Ethanol-Ausbeuten nach der jeweiligen Veröffentlichung*

Die maximale Produktausbeute von 23 g Ethanol pro Liter-Substrat verdeutlicht die geringen, auf das Gesamtvolumen bezogenen Ausbeuten. Im industriellen Maßstab sind deshalb ohne eine weitere Erhöhung der Ausbeute riesige Reaktorvolumina erforderlich. Die genaue Dimensionierung eines industriellen Bioreaktors kann aufgrund der unzureichenden Datengrundlage bezüglich der Raum-Zeit-Ausbeuten nicht abgeleitet werden.

Ähnliche Ergebnisse werden über die Herstellung von Butanol und Acetat berichtet. Die maximal erzielten Ausbeuten für Butanol und Acetat liegen mit 17,6 g Butanol pro Liter-Substrat bzw. 7,5 g Acetat pro Liter-Substrat noch unter den erreichten Ausbeuten für Ethanol.

Für die weiteren Produktkategorien wurden keine Produktausbeuten beschrieben. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Produkte lediglich qualitativ nachgewiesen wurden.

In Tabelle 6-15 werden für die einzelnen Produkte die dazugehörigen jeweiligen Anwendungsbereiche dargestellt. Es wird deutlich, dass eine biologische Umwandlung von Kohlendioxid und Wasserstoff zu einer Vielzahl an möglichen Produkten mit hohem Nutzungspotenzial führen kann. Durch anschließende Synthesewege können in vielen Fällen diese Produkte zu einer zusätzlichen Erweiterung des Produktspektrums führen.

*Tabelle 6-15 Anwendungsbereiche der beschriebenen Produkte.*

| Produktkategorie | Produkt | Anwendungsbereiche |
|---|---|---|
| **Alkohole** | Ethanol | Biokraftstoff, Brennspiritus; Löse-/ Reinigungsmittel, Arzneimittel, Kosmetika, Ausgangsstoff für diverse chem. Synthesen; Lebensmittelzusatz |
| | 1-Propanol | Lösungsmittel, Ausgangsstoff zur Herstellung von Insektiziden/ Arzneimitteln |
| | Butanole | Biokraftstoff, Lösungsmittel, Herstellung von Weichmachern, Kosmetika |
| | 2,3-Butandiol | Glycerin-Ersatz, Lösemittel, Kosmetika, Ausgangsstoff zur Herstellung von Butadien/ Epoxidharze/ Kunststoffe |
| | 1-Hexanol | Lösungsmittel, Ausgangsstoff zur Herstellung von Tensiden/ Weichmachern |
| **Carbonsäuren** | Ameisensäure | Arzneimittel, Desinfektionsmittel, Reduktionsmittel beim Lötprozess, Entkalkung von Kühlwassersystemen |
| | Essigsäure | Lebensmittelindustrie (Geschmacks-/ Säurungsmittel), Herstellung von Polymeren, Lösungsmittel, Kosmetika, Arzneimittel |
| | Polyhydroxybuttersäure | Herstellung thermoplastischer Biopolymere |
| | Bernsteinsäure | Lebensmittelzusatz, Lösungsmittel, Kosmetika, Weichmacher, Plattformchemikalie für Polyester-/ Alkydharze, Biokunststoffe und -polymere |
| | 2-Hydroxyisobuttersäure | Ausgangsstoff für Methacrylat-Synthese, Biopolymere |
| | Fettsäuren | Lebensmittelzusatzstoff, Seife, Tenside |
| **Aldehyde** | Formaldehyd | Kosmetika, Konservierungsstoff, Textilveredelung, Polymerherstellung, Desinfektionsmittel |
| **Acetate** | Acetat | Lösemittel, Riech-/ Aromastoffe, Arzneimittel |
| **Ketone** | Aceton | Ausgangsstoff zur Herstellung von Acrylglas und diverser chem. Synthesen, Lösungsmittel (Nagellackentferner), Reinigungsmittel |
| | Methylketone | Ausgangsstoff zur Herstellung von Chloroform, Desinfektionsmittel, Lösungsmittel |
| **Methacrylate** | Methacrylate | Ausgangsstoff zur Herstellung von Kunststoffen |
| **Vitamin B12** | Vitamin B12 | Arzneimittel |
| **Lipide** | Lipide | Kosmetika, Lebensmittel, Biodiesel |

**Fazit**

Die Herstellung von Produkten durch die Umwandlung von Wasserstoff und Kohlendioxid mit mikrobiellen Prozessen wurde in 27 wissenschaftlichen Veröffentlichungen beschrieben. Als Produkte wurden Alkohole, Carbonsäuren, Aldehyde, Acetate, Ketone und weitere Kohlenwasserstoffe untersucht. Das wirtschaftliche Nutzungspotential der Produkte kann als sehr hoch eingestuft werden, da die Produkte in den Bereichen Kraftstoffe, Polymerherstellung, Lösungsmittel, Arzneimittel und Lebensmittel eingesetzt werden können. Die wirtschaftliche Machbarkeit ist jedoch aufgrund der sehr geringen Produktausbeute derzeit nicht gegeben. Sämtliche Untersuchungen wurden im Labormaßstab durchgeführt, was den geringen Entwicklungsstand der untersuchten Verfahren zeigt. Eine großtechnische wirtschaftliche Anwendung zur Erzeugung von hochwertigen Produkten aus Wasserstoff und Kohlendioxid mit mikrobiellen Prozessen ist daher in naher Zukunft nicht zu erwarten.

## 6.4. ANPASSUNG DER VERSUCHS- UND DEMONSTRATIONSANLAGE AUF BASIS GEWONNENER ERGEBNISSE UND NEUER ZIELRICHTUNGEN

Die experimentell durchgeführten Versuchsreihen haben gezeigt, dass der Stofftransport als prozesslimitierender Faktor maßgeblich den Prozess der biologischen Methanisierung beeinflusst. Während der Versuchsreihen wurde deutlich, dass das im Projekt verwendetet Reaktordesign zur Steigerung des Stofftransports entscheidende Nachteile aufweist. Aufgrund der Reaktorbauweise ist ein Betrieb unter erhöhten Druckbedingungen nicht durchführbar. Darüber hinaus besteht keine Möglichkeit zur Variation des Gaseintragssystems. Während den Versuchsreihen konnten daher lediglich kleinere Anpassungen vorgenommen werden. Anpassungen zu entscheidenden Steigerungen des Stofftransports sind nur durch massive Umbaumaßnahmen zu realisieren und konnten daher im Umfang des Projektes nicht durchgeführt werden. In Folge dessen wird ein Nachfolgeprojekt angestrebt, in dem ein neu ausgelegter Bioreaktor verwendet werden soll der weitreichenden Variationsmöglichkeiten in Bezug auf Betriebsdruck sowie Gaseintragssystem aufweist.

### 6.4.1 POWER-TO-CHEMICALS

Das Ziel der Arbeiten des Arbeitspaketes 3.3, welche präparative Entwicklung und Charakterisierung von Katalysatoren sowie Experimente in der $CO_2$-Methanisierung beinhalten, wurden bereits durch die Arbeiten der Institute FU, ZBT und RUB TC in den vorherigen Arbeitspaketen sichergestellt, sodass es durch den Wegfall des MPIs zu keiner Lücke dieses Arbeitspaketes gekommen ist. Die Hochskalierung der Katalysatorpräparation erwies sich insofern als schwierig, da die Syntheserezeptur keinesfalls trivial ist und zudem nicht alle Teilschritte der Syntheseroute verfahrenstechnisch bzw. chemisch im großen Maßstab realisiert werden können. Die in Abschnitt 6.2.2.3.1 vorgestellte Funktionalisierung der Kohlenstoffträgermaterialien funktioniert im kleinen Maßstab hervorragend, ist aber mit größeren

Mengen in einer größeren Anlage problematisch, weil eine homogene Funktionalisierung nicht gewährleistet werden kann. Die weiteren Schritte wie z.B. Imprägnierung, Auffällung oder Ko-Fällung könnten dann ohne Einbußen in einem großen Reaktorsystem, das von FU bereitgestellt werden könnte, präpariert werden. Durchführbarkeit und Funktionalität der Katalysatorsynthese mittels Imprägnierung und Ko-Fällung im großen Maßstab (>500 g Aktivmasse) wurden von FU bereits erfolgreich an anderen Katalysatorsystemen demonstriert. Stünde ein ausreichend großer Ofen zur Verfügung, wäre es auch möglich die Kalzinier- und Reduktionsschritte der Katalysatorpräparation sicherzustellen.

## 6.5. AUFBAU EINES EXPERIMENTELLEN GESAMTSYSTEMS AM GWI

*bearbeitet durch: Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. (GWI)*

**Strategisches Ziel der experimentellen Forschung im Projekt ist der Aufbau eines Systemverbundes aus unterschiedlichen Flexibilitätstechnologien im kleintechnischen Maßstab am Gas- und Wärme-Institut. Dazu werden im ersten Schritt ein PEM-Elektrolyseur-Teststand (FZJ), eine katalytische Methanisierung (ZBT) und eine KWK-Anlage (GWI) im Rahmen einer übergeordneten Mess-, Steuerungs- und Regelanlage implementiert. Zur besseren Betriebsweise wird zusätzlich noch eine VE-Wasser Aufbereitungsanlage, ein Gasspeicher für SNG, ein Flaschenlager zur $CO_2$, $CH_4$, $N_2$ und $H_2$-Versorgung und eine Visualisierung installiert.**

**Neben dem technischen Aufbau der innovativen bzw. auch prototyp-ähnlichen Anlagen ist auch die Einhaltung der Sicherheitspflichten, die Dokumentation der Erfahrungswerte beim Aufbau und der gemeinsame Betrieb einer solchen Demonstrationsplattform eine Herausforderung im Projekt. Ziel ist sowohl der autarke Testbetrieb der Einzelanlagen, als auch der Betrieb der kompletten Technologiekette zu Validierung der in den Pfaden getroffenen Annahmen und Handlungsempfehlungen.**

Die nachfolgenden Kapitel beschreiben die durchgeführten Arbeiten sowohl bei dem Aufbau des übergreifenden Gesamtsystems, als auch die Arbeiten, die bei der Implementierung der Leihanlagen von den Partnern FZJ und ZBT.

### 6.5.1 PLANUNG UND AUFBAU DES GESAMTSYSTEMS

*bearbeitet durch: Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. (GWI)*

Für die Umsetzung des Gesamtsystems wird eine Industrie-Halle – nachfolgend „Versuchshalle“ genannt – mit einer Fläche von ca. 150 m² auf dem Gelände des Gas- und Wärme-Instituts Essen e. V. genutzt. Die bereits vorhanden Systemkomponenten bestehen aus:

- einem **PEM-Elektrolyseur** (1,5 $kW_{el}$),
- einer **katalytische Methanisierungseinheit** (10 $kW_{th}$)
- und einem **KWK-System** zur zur Rückverstromung (3 $kW_{el}$ und 25 $kW_{th}$),

Im Gesamtanlagenverbund ist der erste Prozessschritt die Wasserstoffproduktion durch den PEM-Elektrolyseur. Der erzeugte Wasserstoff wird anschließend, gemeinsam mit $CO_2$ aus Flaschen-Bündeln, der Methansierung-Anlange zugeführt, um synthetisches Methan (engl. Synthetic Natural, SNG) herzustellen. Zudem wird $H_2$ aus dem anliegenden Flaschenlager genutzt. Das SNG wird wiederum als Brennstoff für die KWK-Anlage genutzt. Zwischen den genannten Systemkomponenten sind darüber

hinaus $H_2$- und SNG-Speicher integriert, um eine zeitliche Entkopplung des Betriebs der einzelnen Einheiten zu ermöglichen.

Im Rahmen des Projekts wurde eine Basis-Planung erstellt (vgl. Abbildung 6-77), auf dessen Grundlage eine Ausschreibung für einen durchführenden Generalunternehmer veröffentlicht wurde. Nach der erfolgreichen Vergabe wurde gemeinsam mit den Beteiligten eine Detailplanung erstellt, die dann in der Bauphase umgesetzt wurde. Nach der Zusammenstellung sicherheitsrelevanten Dokumente erfolgten die Inbetriebnahme (IBN).

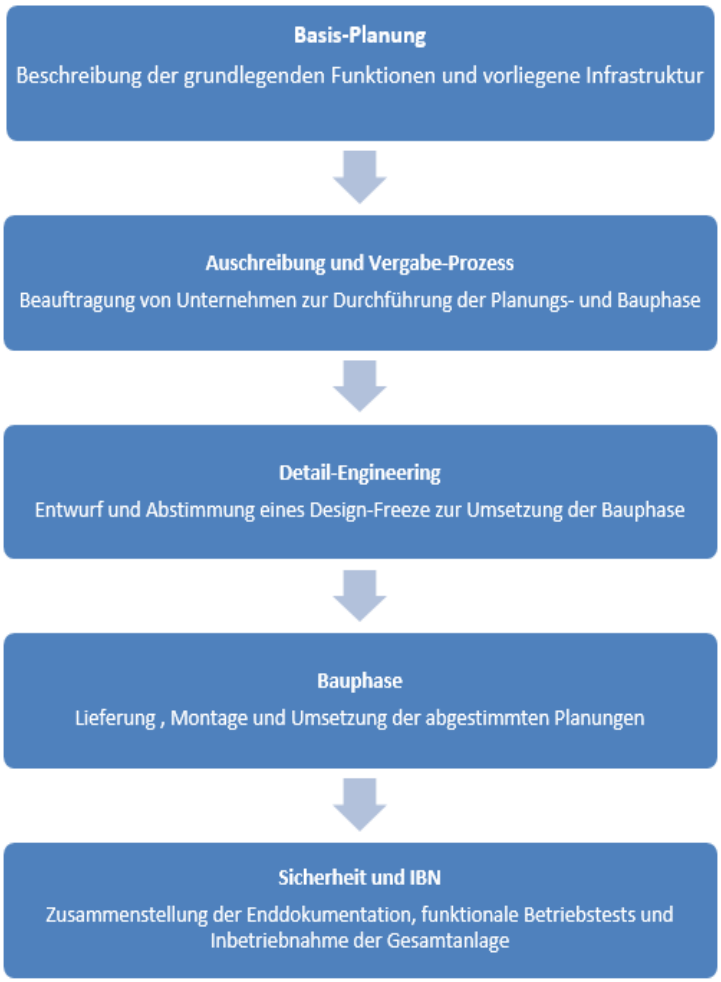


*Abbildung 6-77 Übersicht der Umsetzungsphasen beim Aufbau des Gesamtsystems*

#### 6.5.1.1. VORBEREITUNG DER INFRASTRUKTUR

Parallel zur Durchführung der Basis-Planung wurde die Vorbereitung der Infrastruktur in der Versuchshalle vorgenommen.

Dazu zählten unter anderem:

- Entsorgung des vorhandenen Hallenbodens
- Neuverlegung des Hallenbodens inkl. neuer Abwasserableitungen und Fussbodenheizung zur Frostsicherung
- Installation der halleninnenliegenden Elektro-Leitungen zur Versorgung der Anlagen
- Neue Beleuchtung
- Maler-, Lackier- und Beschriftungsarbeiten zur Kennzeichnung der Rohrleitungen

Um die Entsorgung der anfallenden Abwässer aus den Anlagen sicherzustellen und einen frostsicheren Betrieb der Anlagen sicherzustellen wurde ein neuer Boden in der Halle verlegt. Unter die Bewehrung wurde eine Fußbodenheizung verlegt (vgl. Abbildung 6-78). Diese kann u.a. auch mit Prozesswärme aus den Anlagen in der Versuchshalle versorgt werden. Darüber hinaus wurden anlagen-spezifische Abflüsse an den jeweiligen Aufstellungsorten der Halle mitberücksichtigt (vgl. Abbildung 6-79).

*Abbildung 6-78 Links – die Befüllung des Betonbodens; Rechts- Detailsicht der Fußbodenheizung, Bewehrung*

*Abbildung 6-79 Verschiedene Ausführungen der anlagenspezifischen Abflüsse; von links nach rechts: Elektrolyseur, KWK, Methanisierung*

Für den elektrischen Anschluss der Anlagen wurde in der Halle eine Versorgung mit 230/400V verlegt (vgl. Abbildung 6-80). Ebenso wurden Not-Aus Knöpfe für einen Not-Halt und eine neue Beleuchtung der Halle installiert. Final wurden die Malerarbeiten durchgeführt.

*Abbildung 6-80 Installation der elektrischen Versorgung*

### 6.5.1.2. BASISPLANUNG

Mit der Basis-Planung (vgl. Abbildung 6-81) wurde das Gesamtanlagenkonzept in einem höhren Detailgrad aufgezeichnet. Ziel ist zum einen der Betrieb des Gesamtsystems, aber auch die autarke Fahrweise einzelner Anlage des Systemverbund. So wird zukünftig üblicherweise ein Strom-zu-Gas-zu-Strom(und Wärme)-System eine zeitliche Verschiebung in der Rückverstromung des produzierten $H_2$/SNG besitzen. Zu Versuchszwecken sollen deshalb verschiedene Betriebsweisen in der Praxis untersucht und anschließend bewertet werden, die im Folgenden aufgelistet sind:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. Elektrolyseur | ➔ | H2 und O2 Dachabluft | | |
| 2. Elektrolyseur | ➔ | $O_2$ Dachabluft und $H_2$ an Methansierungsanlage | | |
| 3. Elektrolyseur | ➔ | $O_2$ Dachabluft und $H_2$ an Methansierungsanlage | ➔ | SNG Dachabluft |
| 4. Elektrolyseur | ➔ | $O_2$ Dachabluft und $H_2$ an Methansierungsanlage | ➔ | Gasanwendung |
| 5. $H_2$ Bündel | ➔ | $H_2$ an Methansierungsanlage | ➔ | SNG Dachabluft |
| 6. $H_2$ Bündel | ➔ | $H_2$ an Methansierungsanlage | ➔ | Gasanwendung |

Es ist dabei sichergestellt, dass sowohl die Ver- als auch der Entsorgung der Betriebsmedien individuell gestaltet ist. Um den Technologiepfad als System zu betrachten, ist ebenso eine Betriebsweise in Reihe möglich.

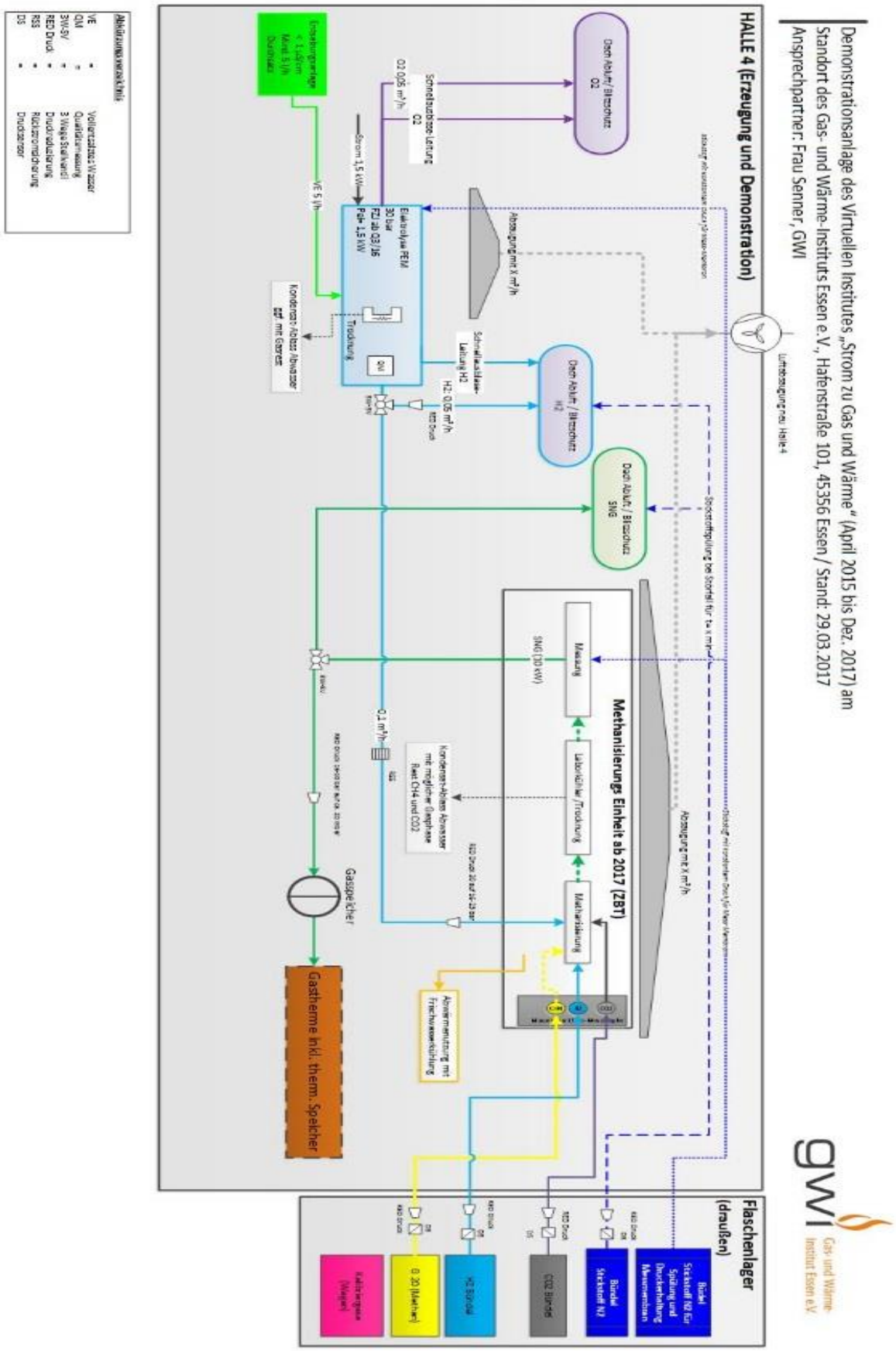


*Abbildung 6-81 Basis-Planung als Grundlage für die Vergabe*

Aufbauend auf der Vorplanung und nach Durchführung einer Ausschreibung wurde ein Generalunternehmer beauftragt, der im Weiteren unterstützend um das Detailengineering und die bauliche Umsetzung arbeitet.

Gefordert ist die Umsetzung der folgenden Mindestanforderungen:

- Die Anlagenkomponenten Elektrolyseur, katalytische Methanisierung und Gasendanwendung (KWK) müssen unabhängig voneinander zu Testzwecken betrieben und auch im System miteinander nach dem Stand der Technik sowohl stationär als auch dynamisch betrieben werden können.

- Die angegebenen Varianten von Verfahrenskombinationen müssen mit der Anlage durchgeführt und gemessen werden können. Dazu muss das MSR-System inkl. Datenaufnahme und Visualisierung genutzt werden können.

- Die übergeordnete MSR muss eine Visualisierung der Anlagenfunktionen in verschiedenen Verfahrensvarianten ermöglichen. Sie muss außerdem für bestimmte Szenarien auch eine Steuerung der Anlage ermöglichen.

- Die Gesamtanlage muss nach dem Stand der Technik aufgebaut sein und alle gesetzlichen und behördlichen Voraussetzungen für eine Inbetriebnahme erfüllen.

- Ausführliche Enddokumentation inklusive detaillierter Funktionsbeschreibung mit Funktionsplänen und Stromlaufplänen sowie einer Anleitung zur Bedienung des Systems.

- Die Gesamtanlage und das Hallenkonzept müssen mit den bereits vorhandenen GWI-Strukturen kompatibel aufgebaut werden. Das bedeutet insbesondere, dass die bereits vorhandenen Infrastrukturen (Strom, Gas, Wasser, Abwasser, Abluft, Telekommunikation, Sicherheitskonzept, Alarmsysteme, etc.) berücksichtigt werden müssen.

- Die Anlage, insbesondere die Abluftanlage und Versorgungsseite, muss so ausgelegt sein, dass eine spätere Erweiterung der Gesamtanlage durch weitere Komponenten (bspw. einer PtH-Anlage, einem Wärmespeicher oder einem 40-60 kW Elektrolyseur) möglich ist. Außerdem muss für eine mögliche Erweiterung des Elektrolyseurs (20 KW / 30 bar) die folgende Infrastruktur ausgelegt werden:
    - Wand- und Deckendurchbrüche,
    - Ausblasleitungen bis max. DN 50,
    - Abluftleitung bis max. DN 200,
    - VE-Wasserbedarf bei 20kW bis zu 33 l/h und
    - Stromanschluss 20kW + 5 kW Peripherie.

### 6.5.1.3. BAULICHE UMSETZUNG UND TECHNISCHE KOMPONENTEN

In der Versuchshalle (Abbildung 6-83) sind die Komponenten: VE-Wasseraufbereitung, Elektrolyse-Teststand, Methanisierung, KWK-Anlage und die Visualisierung installiert. Auf dem Dach befindet sich ein Absauggebläse zur gezielten Abfuhr der Luft aus den Einhausungen des Elektrolyse-Teststandes und der Methanisierung. Die Verrohrung der Gasleitungen innerhalb der Halle ist mit Edelstahlrohren Typ 12,0x1mm, Werkstoff 1.4541 ausgeführt. Verbindungen der Rohrleitungen sind mit Edelstahl Quetschverschraubungen vom Typ Swagelok ausgeführt. Die Anschlüsse an den Komponenten erfolgt mittels Edelstahlwellschläuchen DN10 PN40. Die Rohre sind mittels Edelstahlschellen mit den bauseits vorhandenen Potenzialausgleichschienen verbunden.

**VE-Wasserversorgung**

Die VE-Wasser-Versorgung für die Komponenten Elektrolyse-Teststand und Methanisierung wird mittels einer Reinstwasser-Kreislauf-Anlage erstellt (vgl. Abbildung 6-81Abbildung 6-82). Diese VE-Wasser-Anlage ist wartungsarm und erzeugt Reinstwasser mit einer Qualität von <1 µS/cm.

*Abbildung 6-82 VE-Wasser Aufbereitungsanlage*

Der Aufbau der Anlage ist eine offene Rahmenkonstruktion aus Aluminium. Der Ein- und Ausgangs-Absperrkugelhahn und die Verrohrung sind aus Polypropylen. Der Anschluss der Ionenaustauscher erfolgt über Edelwellstahlschläuchen DN10 PN40.

Über die Betriebssteuerung und die Magnetventile wird das Wasser erst den Testständen bereitgestellt, wenn die geforderte Wasserqualität von < 1µS/cm erreicht wird. Bis zu diesem Wert wird das Wasser mittels Magnetventilen über die Bodenabläufe abgeführt. Aufgrund der Rohrleitungslänge zwischen dem Leitfähigkeitssensor und den Anlagen ist zwischen dem Erreichen der geforderten Wasserqualität und dem Umschalten der Magnetventile eine zeitliche Verzögerung eingebaut.

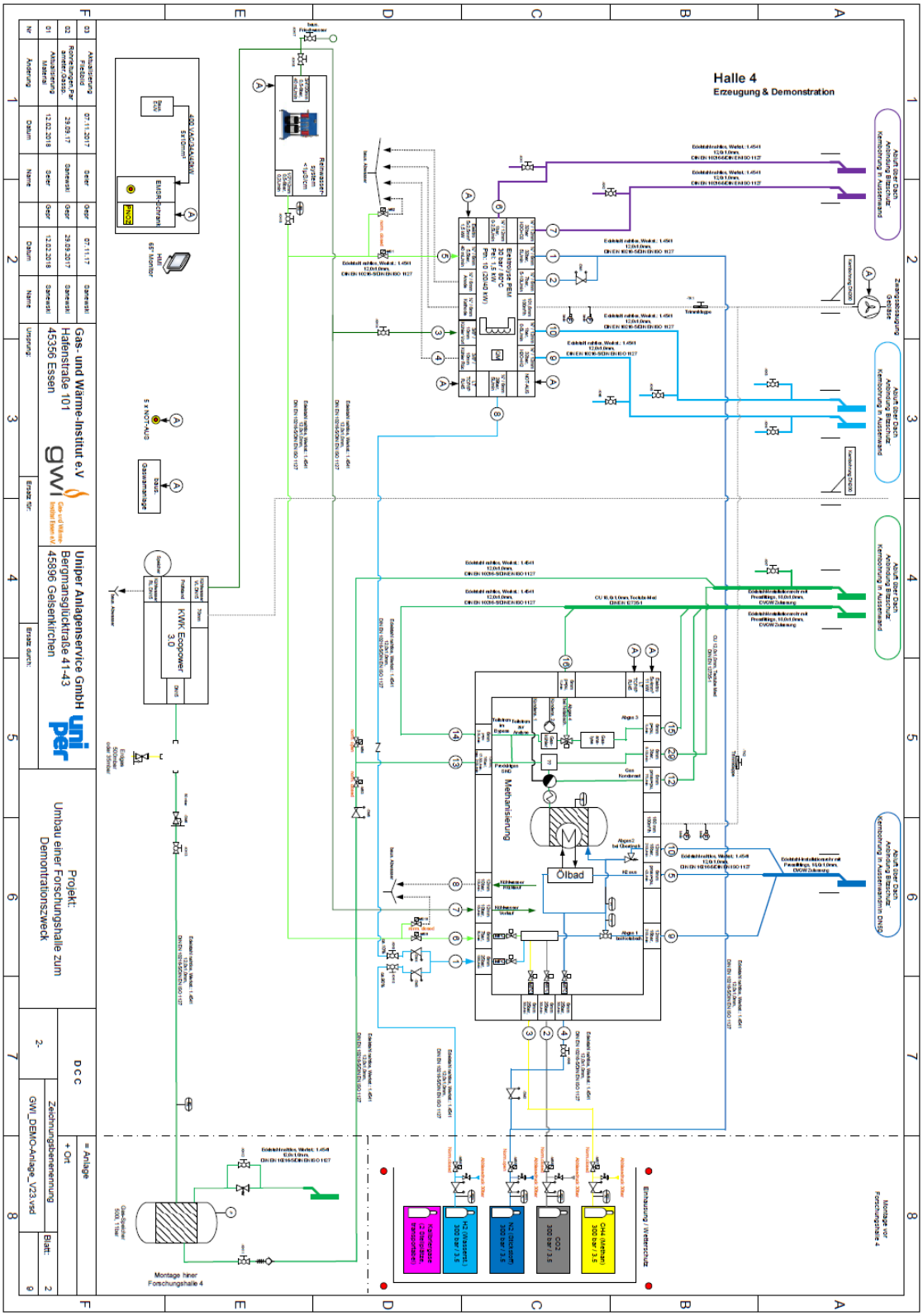


*Abbildung 6-83 Schemazeichung des Gesamtsystems der Demonstrations- und Versuchsanlage*

**Strom, MSA und Visualisierung**

Der Schaltschrank mit den elektronischen Einbauten steht in einem abgetrennten Raum in der Versuchshalle. Zur elektrischen Versorgung sind in der Halle Schutzkontaktsteckdosen mit 230 VAC und CE-Steckdosen mit 400 VAC installiert.

Die SPS übernimmt die sicherheitsrelevanten Funktionen der Anlage und überwacht die Füllstände sowie die Ventilstellungen. Die Steuerung der Anlagen, die nur der Betriebsweise und nicht der direkten Sicherheitsschaltung dienen sowie das Anlagen Monitoring werden mittels LabVIEW realisiert. Die Visualisierung ist sowohl im Detail an den einzelnen Anlagen umgesetzt, als auch als Sammlung auf dem Bildschirm der Leitwarte. Eine Visualisierung der Hauptfunktionen wird mittels Bildschirm an der Hallenwand dargestellt. Für die Zukunft ist geplant, die Steuerungsmöglichkeiten mittels einer hinterlegten Simulation zu ergänzen.

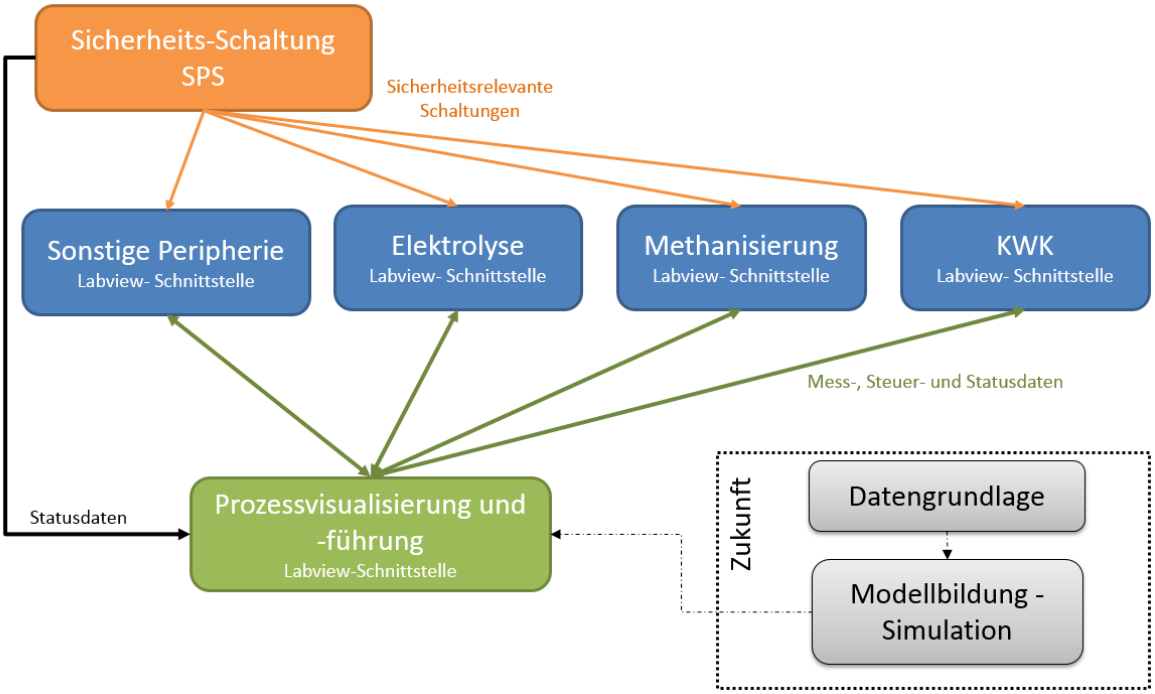


*Abbildung 6-84 Übersicht der Gesamtanlagentechnik*

Jede angeschlossene Einzelkomponente muss visualisiert werden. Dazu sind Messstellen an den entsprechenden Stellen in der Infrastruktur vorgesehen, die ihr Signal an die übergeordneten Systemsteuerung senden. Für bestimmte Szenarien sind außerdem Steuerungsmöglichkeiten vorgesehen.

Im Einzelnen sind das:

- Not-Aus / Störungen von andern Einrichtungen an die Einzelanlagen, die zu Not-Aus oder anderen sicheren Zuständen führen

- Not-Aus / Störung von Einzelanlagen an andere Einrichtungen zur Info
- Übermittlung sonstiger Status-Informationen (Aus / Bereit / Betrieb)
- Messwerte, wie z.B. Volumenstrom $H_2$ am Elektrolyseur, $H_2$-Druck am Elektrolyseur, SNG-Volumenstrom an der Methanisierung und Vorlauftemperatur an der KWK-Anlage
- Verbindung zu Magnetventilen zum Zwecke der übergeordneten Schaltungen (Auf /Zu) Soll- und Ist-Wert

**Gasversorgung**

Vor der Halle ist ein Gasflaschenlager (siehe Abbildung 6-85), ausgelegt für vier 300 bar Gasflaschenbündel. Hier werden die Gase Wasserstoff ($H_2$), Methan ($CH_4$), Kohlendioxyd ($CO_2$) und Stickstoff ($N_2$) für die Prozesse innerhalb der Halle bereitgestellt. Die Flaschenbündel werden mittels Hochdruck-Edelstahlschläuchen an den, außerhalb der Forschungshalle befindlichen, Entspannungsstationen angeschlossen. An den Entspannungsstationen befinden sich – ebenfalls im Außenbereich – mechanische Sicherheitsventile die eine unzulässige Drucküberschreitung in den Gasversorgungsleitungen in die Forschungshalle verhindern.

*Abbildung 6-85 Gasflaschenlager neben der Versuchshalle*

Die Kontaktmanometer an den Flaschenbündeln geben einen unteren Füllstand des jeweiligen Flaschenbündels an. Das Unterschreiten dieses Füllstandes bedeutet, dass nur noch eine Restmenge in den Flaschenbündeln enthalten ist. Dieser Füllstand wird in der Visualisierung angezeigt. Die Kontaktmanometer sind über Überspannungsschutzelemente mit der SPS verbunden. Das Gas wird über Edelstahlrohren Typ 12,0x1mm, Werkstoff 1.4541 die Halle geführt. Am Gebäudeeintritt sind vier Magnetventile zur Abschaltung der Gase im Störfall/NOT-AUS installiert.

Der in der Methanisierung benötigte Wasserstoff ($H_2$) besteht teilweise aus dem Produktgas des Elektrolyse Teststandes. Da die in der Elektrolyse erzeugt Gasmenge nicht für den Betrieb der Methanisierung alleine ausreicht, wird dem Methanisierungsprozess zusätzlich Wasserstoff aus Gasflaschen zugeführt. Hierzu ist in der Halle ein Volumenmischer (siehe Abbildung 6-86) für die beiden Gasstränge aufgebaut.

*Abbildung 6-86 Volumenmischer für H2-Versorgung der Methanisierung*

Der Wasserstoff aus der Elektrolyse sowie Gasflaschen wird jeweils über einen Kugelabsperrhahn einem Druckminderer zugeführt. Der Gasausgang dieser beiden Druckminderer ist zusammengeführt und bildet den Gaseintritt der Methanisierung. Da der Wasserstoff aus den Gasflaschen ausschließlich die nötigen Restmengen bereitstellen sollen, die über den Elektrolyseur nicht produziert werden können, wird der Druckminderer im Gasweg des Elektrolyse auf ein höheres Druckniveau eingestellt. Durch das höhere Drucknivau kann sichergestellt werden, dass der Wasserstoff aus dem Elektrolyseur eine Art Vorrang zur Bedarfsdeckung des anschließenden Methanisierungsprozesses genießt.

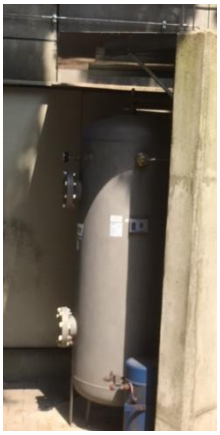

*Abbildung 6-87 Gasspeicher zur Zwischenspeicherung des SNG*

Das durch die Methanisierung erzeugte SNG soll im Anschluss gespeichert werden können, um einen Puffer für einen mehrstündigen Betrieb der KWK Anlage sicherzustellen. Hiefür ist ein Gasspeicher mit 500 Liter Fassungsvermögen im Außenbereich aufgestellt (siehe Abbildung 6-87).

Der SNG-Speicher ist ausgestattet mit:

- Druckmessung zum ermitteln des Füllstandes
- Rückschlagventil in der Befüll-Leitung des Speichers
- Kugelhahn in der Befüll-Leitung des Speichers
- Sicherheitsüberdruckventil (>11bar) mit Lambdaausbläser
- Kugelhahn zum Entspannen des Speichers über Lambdaausbläser
- Kugelhahn am Gasausgang zum Druckminderer
- Druckminderer am Gasausgang zum Verbraucher
- Gassteckdose zum Anschluss Verbraucher

Die SNG-Qualität wird am Ausgang der Methanisierungsanlage überwacht und von der Methanisierungsanlage als „gut“ oder als „schlecht“ bewertet und anschließend an die SPS gemeldet. Wenn die Gasqualität „gut“ ist und der Druck im Gasspeicher unter 10,5 bar liegt, wird das Gas durch Öffnung des Magnetventils in den Gasspeicher geleitet. Sollte die Gasqualität als „schlecht“ bewertet werden, wird das Gas mittels Magnetventil und Abblaseleitung über den Lambdaausbläser über Dach abgeleitet. Im NOT-AUS Fall werden diese Magnetventile spannungsfrei geschaltet und der Gasweg wird durch ein Magnetventil über die Abblaseleitung geöffnet und entspannt.

Des Weiteren sind in der Halle zwei Erdgasanschlüsse installiert, welche über die Hausversorgung des GWI gespeist werden. Hier ist u.a. die Erdgasversorgung über Gassteckdose mit einem Versorgungsdruck von 20-50 mbar möglich (= alternative Versorgung der KWK-Anwendung).

**Ausbläser**

Die Ausblase-Einrichtungen der Elektrolyse und der Methanisierung sind mittels Lambda-Ausbläser über das Dach der Nachbarhalle geführt. An Einrichtungen, an denen ein erhöhter Sauerstoffanteil zu erwarten ist, sind die Ausbläser über das Dach der Versuchshalle geführt (siehe Abbildung 6-88).

*Abbildung 6-88 Ausbläser; links für brennbare Gase, rechts für sauerstoffreiche Gase*

Darüber hinaus sind in der Halle Anschlüsse für Frischwasser vorhanden. Die Bodenabläufe für Abwasser sind im Hallenboden verteilt.

**Abluftanlage**

Um eventuell auftretende Gase aus dem Elektrolyse-Teststand und der Methanisierung gezielt aus der Halle abzuführen, ist eine Abluftanlage installiert. Der Lüfter ist auf dem Dach der Halle montiert. Über ein gemeinsames Wickelfalzrohr (DN200) geht es über eine Dachöffnung in die Halle. Dort wird das Ansaugrohr auf den Elektrolyse-Teststand (DN100) und die Methanisierung (DN160) verteilt (siehe Abbildung 6-89).

*Abbildung 6-89 Abluftanlage und manueller Schalter*

In diesen beiden Rohren sind Trimmklappen verbaut, um die erforderliche Verteilung der Ansaugluft von ca. 81 m³/h für den Elektrolyse Teststand und ca. 100 m³/h für die Methanisierung zu gewährleisten, dies entspricht einem 30-fachen Luftwechsel innerhalb der Teststände. Die Bildung eines explosionsfähigen Gasgemischs kann so vermieden werden.

Der abgesaugte Luftstrom wird mittels elektronischem, kalorimetrischem Sensor und mechanischer Windfahne in beiden Abluftrohren der Geräte erfasst.

Nach Einschalten der Abluftanlage mittels Handschalter an dem Unterverteiler dauert es etwa 180 sek., bis die Messsensorik die Freigabe zur Inbetriebnahme des Elektrolyse-Teststands und der Methanisierung gibt. Ein Sammelsignal, gebildet aus der beschriebenen Luftstromüberwachung in den Absaugrohren und der zusätzlichen Überwachung der Stromaufnahme des Lüfters, dient hier als Überwachungskriterium.

Nach dem Abschalten der Absaugung, läuft der Lüfter ca. 20 Minuten nach, um eventuelle Restgase sicher aus der Halle abzuführen.

Ein Ausfall der Abluftanlage hat zur Folge, dass das gebildete Überwachungssignal die beiden Teststände in den sicheren Zustand überführt. Zudem sorgen die Magnetventile dafür, dass die Gasversorgung in einen sicheren Zustand versetzt wird.

#### 6.5.1.4. AUFSTELLUNG UND INBETRIEBNAHME

Alle Anlagen werden unabhängig voneinander angeschlossen und funktionell geprüft. Dazu gehören u.a. Druckprüfungen, Funktionsprüfung der SPS (z.B. Not-Aus-Funktionen) und Betriebsprüfung. Anschließend erfolgt eine Inbetriebnahme mit allen in der Anlage verfügbaren technischen Funktionen sowie eine Prüfung der notwendigen Unterlagen zum Nachweis des sicheren Betriebs. Das Ganze erfolgt in Anwesenheit der Partner und eines Sicherheitsingenieurs. In Abbildung 6-90 ist die Demonstrationshalle im fertigen Zustand abgebildet.

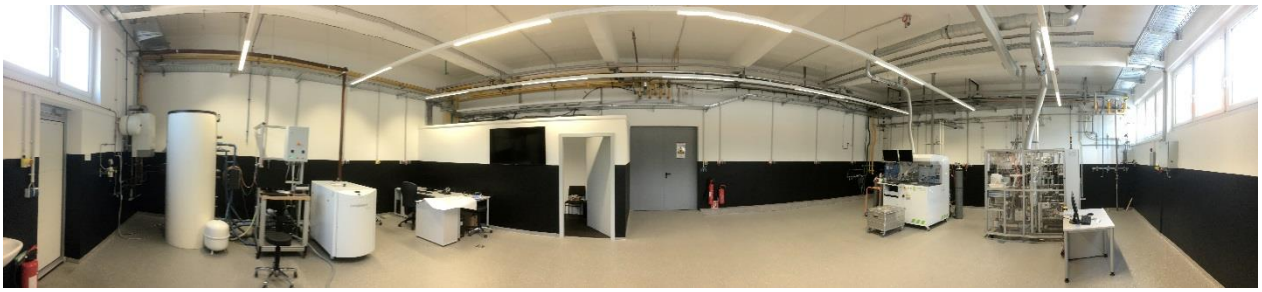

*Abbildung 6-90 Finale Aufstellung der Anlagen in der Demonstrationshalle*

## 6.5.2 AUFBAU EINES ELEKTROLYSEURS AM GWI

*bearbeitet durch: Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung, Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)*

Es wurde ein Konzept für den Aufbau einer Anlage zur Untersuchung von Elektrolyseuren in Verbindung mit einer nachgeschalteten Methanisierung entwickelt. Ziel ist dabei die Schaffung einer Plattform zur realitätsnahen Erprobung von Elektrolyseuren. Im IEK-3 wurden die Komponenten eines möglichen Teststandes für die Elektrolyse dimensioniert, so dass anhand der entwickelten Spezifikationen ein System am GWI aufgebaut und mit einem entsprechenden Stack ausgestattet wird. Dabei ermöglicht die im Rahmen des Projektes beschaffte Anlage, unterschiedliche Module in verschiedenen Konfigurationen vor dem Hintergrund einer sinnvollen Integration in die Energieinfrastruktur, zu untersuchen.

Schwerpunkte stellen dabei folgende Analysen dar:

- Definition technisch interessanter Betriebsbedingungen,
- Wechselwirkungen unter Anlagenkomponenten (Elektrolyse-Methanisierung),
- Untersuchung des dynamischen Betriebsverhaltens,
- Modellierung.

Abbildung 6-91 stellt schematisch die Anbindung des Elektrolysesystems an die Methanisierung des ZBT dar. So ist es denkbar die ganze Anlage nach dem Erzeugungsprofil von erneuerbarer Elektrizität zu betreiben, andererseits können durch Zwischenspeicherung von Gasen auch die Freiheitsgrade für den Betrieb vergrößert werden.

Dabei zeigen sich unterschiedliche Freiheitsgrade für die Betriebsszenarien. Bei Hinzunahme eines Wasserstoffspeichers kann die Elektrolyse nach beliebigen Lastvorgaben betrieben werden, berücksichtig man außerdem noch einen Methanspeicher, so ergeben sich auch für die Methanisierung weitere Freiheitsgrade im Hinblick auf die Leistungsabgabe und die Betriebsdynamik.

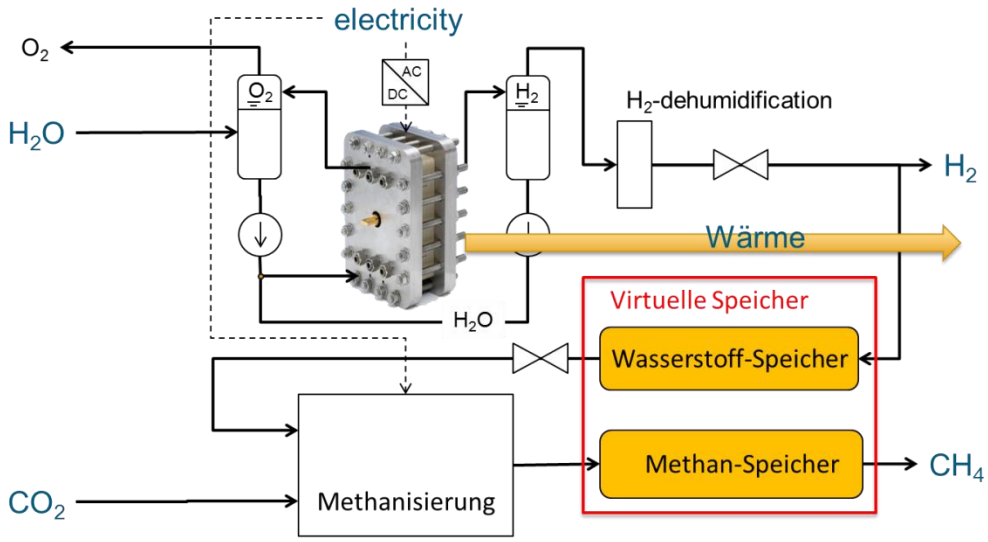


*Abbildung 6-91 Schematische Darstellung des Systemaufbaus von Elektrolyse und Methanisierungsverbund mit Einzeichnung der Stoffströme*

Um einen stabilen und sicheren Betrieb zu gewährleisten, ist ein hoher Automatisierungsgrad der Anlage anzustreben. Durch die automatisierte Abbildung von Messprogrammen ist es außerdem möglich, unterschiedliche Szenarien, die sich aus der Verbindung von Elektrolyse und erneuerbaren Energien ergeben, nachzubilden. Hierdurch können dann belastbare Aussagen über die Funktionalität der Elektrolyse und den Bedarf an möglichen weiteren Entwicklungsarbeiten abgeleitet werden.

Neben dem Elektrolyseur selbst müssen auch die notwendigen Systemkomponenten zum Betrieb der Elektrolyseure geeignet dimensioniert werden. Bei dem verfolgten Ansatz wurde auf eine Gasverdichtung mittels Kompressor verzichtet und das System so dimensioniert, dass ein Druckbetrieb bis 30 bar möglich ist. Die Definition des geeigneten Druckniveaus erfolgte in enger Abstimmung mit dem GWI und der Methanisierungsgruppe (ZBT).

Im Rahmen von Projekttreffen unter den am experimentellen Teil beteiligten Partnern wurde die Konfiguration und Dimensionierung der Testumgebung abgestimmt. Dazu wurden zunächst die Ziele der experimentellen Systembegleitforschung noch einmal diskutiert und aktualisiert. Diese lassen sich für die Elektrolyse wie folgt festlegen:

- Praktische Untersuchung möglicher Wechselwirkungen unter den Anlagenkomponenten (Elektrolyse-Methanisierung)
- Untersuchung des dynamischen Betriebsverhaltens, insbesondere Auswirkungen von Druckgradienten auf die Leistungsfähigkeit des Elektrolyseurs

- Schaffung einer Datenbasis für die Modellierung

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist zunächst die Definition technisch interessanter Randbedingungen für die Anlagentests erforderlich. Hier wurden die Spezifikationen und kritische Input- und Output-Parameter identifiziert.

Es wurden die Anforderungen an den Teststand von technischer Seite definiert und die Beauftragung eines geeigneten Systems erfolgte. Neben den technischen Randbedingungen spielte auch die Sicherheit des Systems eine entscheidende Rolle. Die Anlagen benötigen sowohl Dachabluft für eine Notfallabschaltung, als auch eine Abluft-/Absauganlage im Normalbetrieb, um den sicheren Betrieb zu gewährleisten. Die erforderlichen Randbedingungen wurden ebenfalls erfasst und in ein entsprechendes Lastenheft integriert.

*Abbildung 6-92 Blick auf und in den bei der Firma Greenlight gefertigten und am GWI aufgestellten Elektrolyseteststand*

Die Leistung des Elektrolysetestfeldes (siehe Abbildung 6-92) wurde auf 1.500 W (12,5 V, 120 A, 5 Zellen) festgelegt und der maximale Betriebsdruck liegt bei 30 bar. Die Anforderungen an die Gasentfeuchtung sind nicht kritisch, da die Methanisierung mit feuchten Gasen keine Schwierigkeiten hat und eine Abkühlung und Kondensation des Gases mit einem wassergekühlten Wärmetauscher ($T_{Gas}$:= 10 °C) ausreichend ist.

In den Teststand ist für Versuchszwecke ein PEM-Elektrolysestack mit einer aktiven Zellfläche von 100 cm² integriert, siehe auch Abbildung 6-93. Der Zellstapel besteht aus 5 Zellen und die Zellen sind mit Nafion 115 als Elektrolytmaterial ausgestattet. Der Arbeitsbereich des Stacks reicht bis zu

Temperaturen von rund 80 °C und Drücken von 30 bar. Der Stack ist so dimensioniert, dass auch ein Differenzdruckbetrieb von 30 bar möglich ist.

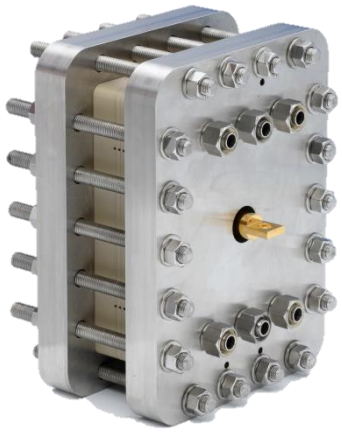

*Abbildung 6-93 Elektrolysestack des IEK-3 zur Integration in den Teststand (100 cm²; 5 Zellen; Elektrolyt Nafion 115; 30 bar; 80 °C)*

Im Rahmen des Projektes werden die Wechselwirkungen unter den Submodulen untersucht und es ist vorgesehen, anschließend in einem weitergehenden Vorhaben detailliert Szenarien der Erzeugung von Wasserstoff und Methan aus erneuerbaren Energien zu untersuchen. Dieses zukünftige Energiesystem ist in Abbildung 6-94 dargestellt und insbesondere die gelb hinterlegten Bereiche sind für die Elektrolyse und den mittels Elektrolyse bereitgestellten Wasserstoff von besonderer Bedeutung. Dabei ist eine direkte Abbildung des Erzeugungsprofils der erneuerbaren Energien denkbar, andererseits müssen aber auch mögliche Speicher in einem System berücksichtigt werden. Weiterhin kann das Wegschalten von Verbrauchern - wie einer großen Elektrolyseanlage - einen wichtigen Beitrag zur Netzstabilisierung leisten. All diese vernetzten Anforderungen müssen mit der Dynamik der verschiedenen Systeme sinnvoll zusammenarbeiten können. So werden die künftigen Messergebnisse zeigen inwieweit z.B. Speicher notwendig sind, um Anfahrzeiten für den Druckaufbau der Elektrolyse oder die Aufwärmphase der Methaniserung zu überbrücken. Ebenso könnte eine sehr dynamische Betriebsweise zu geringer Effizienz führen und durch Speicher optimiert werden.

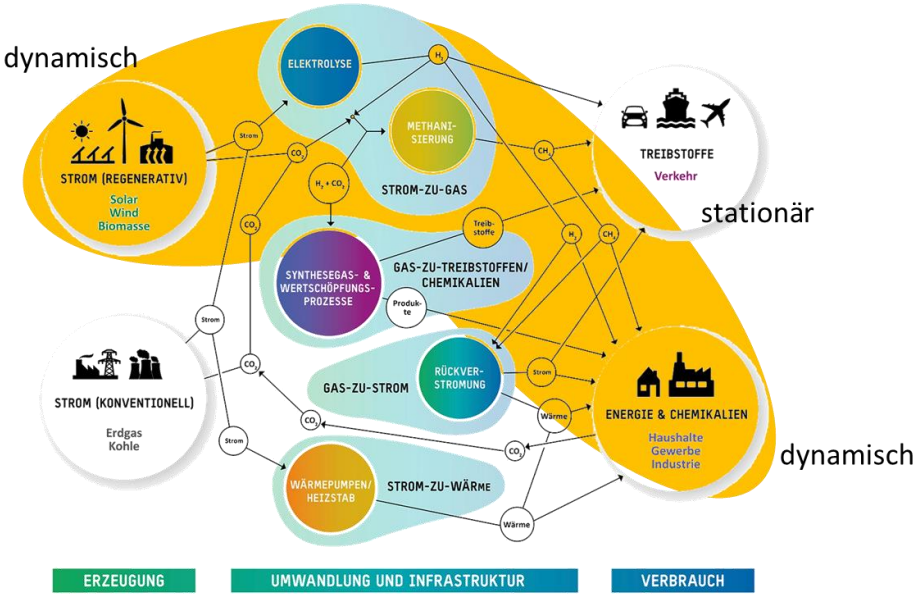


*Abbildung 6-94 Wasserstoff nutzende Pfade eines auf erneuerbaren Energien basierenden Energiesystems (Gelb hinterlegt)*

## 6.5.3 AUSLEGUNG UND AUFBAU EINER METHANISIERUNGSANLAGE AM GWI

*bearbeitet durch: ZBT GmbH - Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT)*

Der finale Schritt der Entwicklungsarbeit von ZBT war die Integration der in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Methanisierungsanlage in den Systemverbund sowie die Erprobung am Standort GWI.

In Kooperation mit den Partnern wurden die Sicherheitsaspekte der gesamten Demonstrationsanlage eingehend diskutiert und die Anlagenplanung für den Standort GWI diesbezüglich unterstützt. Insbesondere wurden die Themen Explosionsschutz, Sicherheitsabschaltung und Unterweisungen vertieft und Konzepte entwickelt, die einen sicheren Betrieb jeder Einzelanlage in der Demonstrationsumgebung am GWI ermöglichen. Die Ergebnisse flossen wiederum in die Spezifikation der Methanisierungsanlage insbesondere bei der Wahl der Sicherheitskomponenten sowie die Medienführung für die unterschiedlichen Betriebszustände (Normalbetrieb mit und ohne Elektrolyse, transiente Zustände, Notabschaltung etc.) ein.

Zu den vorgenannten Aktivitäten erfolgte ein intensiver Austausch der Experimentgruppe. In regelmäßigen Treffen mit dem beauftragten Generalunternehmer und allen beteiligten Partnern wurde das Detail-Engineering für die Demonstrationsanlage mit erarbeitet. Die Schnittstellen wurden final definiert und Unterlagen zur Erstellung der Gefährdungsbeurteilung für den Standort GWI wurden ausgetauscht. Die Methanisierungsanlage sowie die Schnittstellen der Versuchshalle im GWI sind so konzipiert, dass eine Aufstellung sowie der Betrieb der Anlage im Verbund mit der Elektrolyse, einem

Gasspeicher und einer KWK-Anlage am Standort GWI möglich ist. Nach Abschluss der Tests am Standort ZBT erfolgte der Umzug der Methanisierungsanlage zum GWI. Durch die sukzessive Kopplung an die zuvor definierten Schnittstellen sowie einer systematischen Prüfung aller relevanten Sicherheitsanforderungen und Funktionen konnte schließlich die Wiederinbetriebnahme erfolgreich durchgeführt werden. Alle geplanten Randbedingungen und Parameter können am neuen Standort eingestellt werden, so dass die bereits am ZBT ermittelten Testergebnisse bestätigt werden konnten. Es steht eine Methanisierungsanlage mit zahlreichen Freiheitsgraden zur Untersuchung relevanter Betriebsszenarien zur Verfügung.

### 6.5.4 KWK – Technologie zur Rückverstromung

*bearbeitet durch: Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. (GWI)*

Zur vollständigen Umsetzung des Technologiepfades von der Wasserstofferzeugung über die Methanisierung bis hin zur Rückverstromung bzw. Nutzung des Gases im Wärmemarkt, wird in der Halle ein Kraft-Wärme-Kopplungs-System aufgebaut. Dieses System besteht aus einer KWK-Anlage, einem Wärmespeicher und einem GWI-Teststand zur messtechnischen Überwachung und Steuerung.

**KWK-System**

Ausgewählt wird ein System der Firma Vaillant, der ecopower 3.0. Es handelt sich hierbei um eine Gas-Otto-motorische KWK-Anlage mit einem 500 l großen Wärmespeicher, der in einem Teststand des GWIs installiert wird (vgl. Abbildung 6-95).

*Abbildung 6-95 KWK-Anlage zur Rückverstromung inkl. Wärmespeicher integriert in einen GWI-Teststand*

Die Bandbreite der thermischen Eingangsleistung entspricht mit 9-12 kW der thermischen Ausgangsleistung der Methanisierung mit 10 kW. Eine Übersicht der technischen Rahmendaten [Vail12] ist in Tabelle 6-16 dargestellt.

*Tabelle 6-16 Technische Daten des aufgestellten KWK-Systems (3.0) [Vail12]*

| Technische Daten | | ecoPOWER 3.0 | ecoPOWER 4.7 |
|---|---|---|---|
| **Gas-Verbrennungsmotor (Einzylinder-4-Takt-Hubkolbenmotor)** | | | |
| Kompressions-/Abgasvolumen | cm³ | 272 | 272 |
| Variable Motordrehzahl | U/min | 1.400 – 2.400 (Werkseinstellung 2.400) | 1.400 – 3.600 (Werkseinstellung 3.400) |
| Kühlflüssigkeitstemperatur im Betrieb | °C | 75 – 80, kurzzeitig 90 | 75 – 80, kurzzeitig 90 |
| Abgastemperatur max. | °C | 90 | 90 |
| Kondensatwassermenge ca. | l/h | 2 | 2 |
| **Leistung** | | | |
| Elektrische Leistung, modulierend, Erdgas [1)3)] | kW | 1,5 - 3,0 | 1,5 - 4,7 |
| Elektrische Leistung, modulierend, Flüssiggas [1)3)] | kW | 1,6 - 3,0 | 1,6 - 4,7 |
| Thermische Leistung, modulierend, Erdgas [1)2)3)] | kW | 4,7 - 8,0 | 4,7 - 12,5 |
| Thermische Leistung, modulierend, Flüssiggas [1)2)3)] | kW | 5,2 - 9,0 | 5,2 - 13,8 |
| Aufgenommene Leistung, Erdgas E/LL [3)] | kW | 6,9 - 12,0 | 6,9 - 19,0 |
| Aufgenommene Leistung, Flüssiggas P [3)] | kW | 7,5 - 12,6 | 7,5 - 20,0 |
| interner elektrischer Eigenverbauch im Betrieb [5)] | W | 50 - 100 | 50 - 100 |
| Gesamtwirkungsgrad ($H_i$) [3)] | % | > 90 | > 90 |
| Brennstoffverbrauch[3)] Erdgas / Flüssiggas | m³; kg/h | 0,70 - 1,30 / 0,59 - 0,97 | 0,70 - 1,90 / 0,59 - 1,55 |
| Schalldruckpegel (in 1 m Abstand) | dB (A) | < 57 | < 63 |
| Schallleistungspegel | dB (A) | 68 | 74 |
| **Anschlusswerte** | | | |
| Erdgas E/LL ($H_i$ = 9,5 kWh/m³/ 8,1 kWh/m³ ) [3)] | m³/h | 0,70 - 1,30 | 0,70 - 1,90 |
| Flüssiggas ($H_i$ = 12,8 kWh/kg) [3)] | Kg/h | 0,59 - 0,97 | 0,59 - 1,55 |
| Vor- und Rücklaufanschluss Gerät | mm Ø | AG, ISO 7-1, 3/4" | AG, ISO 7-1, 3/4" |
| Gasanschluss Gerät | | Rp 1/2 | Rp 1/2 |
| Luft-/Abgasanschluss | mm Ø | 75 | 75 |
| Kondensatanschluss | mm Ø | 40 | 40 |
| Elektroanschluss | | 400 V/50 Hz, 3/PE – | 400 V/50 Hz, 3/PE – |
| **Heizsystem** | | | |
| Vorlauftemperatur max. | °C | 75 | 75 |
| Rücklauftemperatur min/max. | °C | 35-60 | 35-60 |
| **Geräteabmessungen** [4)] | | | |
| Höhe/Breite/Tiefe | mm | 1085/762/1370 | 1085/762/1370 |
| Gewicht ca. | kg | 395 | 395 |

[1)] Elektrische Leistung gemäß EN 60335/1 bzw. nach Tabelle 1
[2)] Das Verhältnis thermischer Leistung zu elektrischer Leistung ist über den gesamten Leistungsbereich nahezu konstant
[3)] Je nach Luftdichte und Gasqualität
[4)] Maße ohne Anschlüsse/Wartungsfreiraum
[5)] Eigenverbrauch von externe Pumpen, Mischern und Anschlusskits nicht enthalten

**GWI KWK-Teststand**

Das gesamte KWK-System ist an einen selbst konstruierten GWI-Teststand gekoppelt, um die gesamten Systemdaten aufzunehmen und zu visualisieren. Der Teststand verbindet die „Wärmesenke“, hier realisiert durch eine Frischwasserkühlung durch einen Wärmetauscher mit dem KWK-Speicher, welcher wiederum mit der KWK-Anlage verbunden ist (siehe Abbildung 6-96).

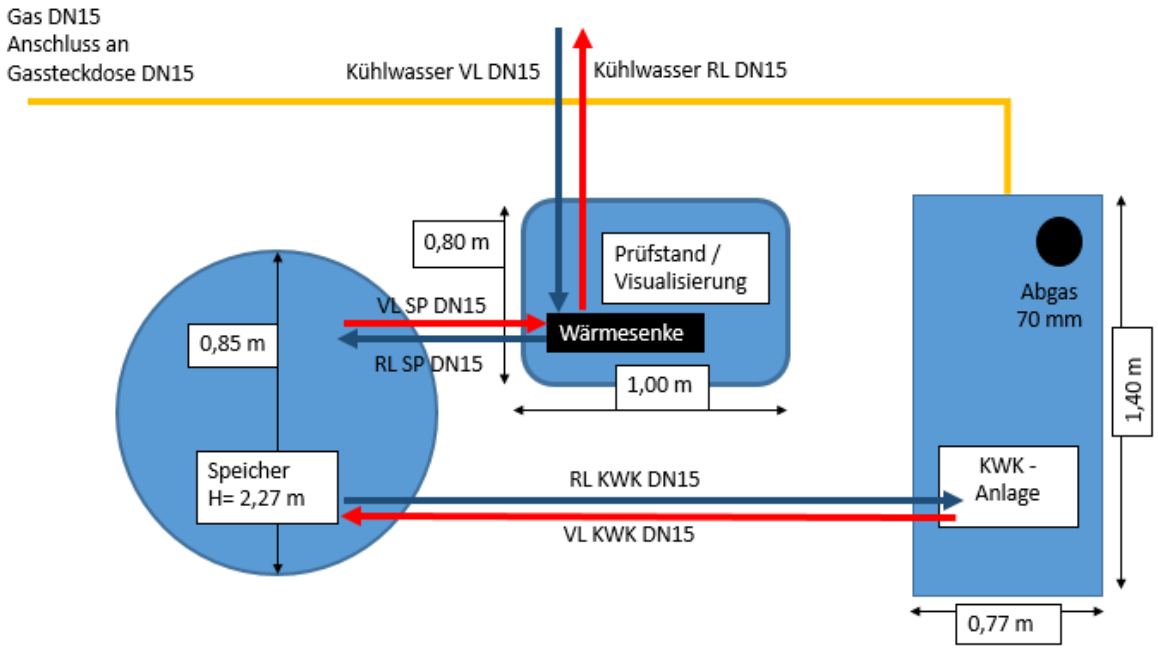


*Abbildung 6-96 Schema des GWI-KWK Teststands*

**Heiz- und Kühlkreislauf im Teststand**

Für die Erfassung der Wärmeabgabe sind ein Heizkreis und ein Kühlkreislauf erforderlich. Diese beiden Kreisläufe werden durch einen Plattenwärmetauscher (Wärmesenke) voneinander getrennt. In jedem dieser Kreisläufe befindet sich ein Volumenstromregler. Die Volumenströme sind durch magnetische Stellventile stufenlos regelbar und können manuell oder automatisch angesteuert werden. Die Führungsgrößen für die Regler sind die  Rücklauftemperatur und der Volumenstrom des Heizkreises. Die Ermittlung der Temperaturen erfolgt durch Widerstandstemperaturfühler (PT100 Klasse B). Die kontinuierliche Wärmeabführung im System erfolgt über eine 3-stufige Umwälzpumpe im Heizkreis. Um die thermische Energie erfassen zu können, befinden sich direkt am Ausgang des jeweiligen Prüfgerätes in der Vor- und Rücklaufleitung ebenfalls kalibrierte Widerstandsthermometer. Die Wasservolumenströme werden wird mithilfe von magnetisch-induktiven Durchflussmessgeräten im Heizkreis und Gerätekreis erfasst. Das Durchflussmessgerät ist mit ausreichend dimensionierten Ein-

und Auslaufstrecken angeordnet, so dass die Messungen nicht durch Verwirbelung z.B. durch Bögen oder T-Stücke beeinträchtigt werden.

**Messdatenaufnahme und-verarbeitung**

Zur kontinuierlichen Messdatenaufnahme und Speicherung am Prüfstand wird ein Messdaten-erfassungs- und Steuerungssystem – kurz Datalogger – verwendet, der die Daten an einen PC zur Auswertung und Speicherung überträgt. Als Messdatenerfassungs- und Auswertungssoftware wird das Programm Labview angewendet. Durch die Software ist es möglich, Hardware anzusteuern, benutzerfreundliche Oberflächen zu generieren, Daten zu verarbeiten, aufzubereiten und darzustellen. Des Weiteren ist eine Ansteuerung über die übergeordnete Anlagensteuerung vorgesehen.

**Brenngase**

Eine direkte Verbindung der Anlagenkomponenten Methanisierung und KWK-Anlage wurde in der Planung ausgeschlossen, da beide Anlagen autark voneinander betrieben werden. Zudem kann es betriebsbedingt leicht zu Störungen an den Anlagen kommen, sobald eine dynamisch, abhängige Fahrweise angestrebt wird. Ein schwankender Gasstrom wird zu Fehlermeldungen bei der KWK Anlage führen, so dass ein Teillastbetrieb der Methanisierung nicht möglich wäre. Des Weiteren befindet sich die Methanisierung noch in einem Forschungs- und Entwicklungsstadium, so dass keine kontinuirliche Gas-Qualität sichergestellt wird. Um die nachgeschaltete Infrastruktur (Gasspeicher und KWK-Anlage inkl. Verrohrung) zu schützen, ist eine „Schlechtgasweiche“ nach der Methanisierung installiert, die einen autarken Betrieb der Anlagen ermöglicht und das Produktgas über eine Ausblaseleitung über Dach abführt.

Durch den in Kapitel 6.5.1.3 beschriebenen Gasspeicher wird demetsprechend auch eine unabhängige Fahrweise des KWK-Systems realisiert. Hier ist die Auswahl möglich, ob die KWK-Anlage mit Erdgas oder SNG betrieben werden soll.

Nach dem DVGW Regelwerk Arbeitsblatt G 260 [Deut13] werden Gasbeschaffenheiten für die öffentliche Gasversorgung festgelegt. Geräte, die für den deutschen Markt entwickelt und betrieben werden, sind in der Lage mit den dort festgelegten Gasbeschaffenheiten umzugehen.

Im Rahmen des Projektes wird die KWK-Anlage mit Erdgas H und dem erzeugten SNG betrieben. Für das SNG ist zu erwarten, dass ein Wasserstoffanteil < 10 Vol.-% im Gas ist. Das DVGW Arbeitsblatt G 260/G 262 legt einen maximal technischen möglichen Wasserstoffanteil von unter 10 Vol.-% fest (siehe auch Band II Kapitel zum Pfad 5 A + B).

**Betrieb**

Im Rahmen des Projekts ist die Anlage in Betrieb gegangen. Die Funktionen des technischen Betriebes sowie der Datenaustausch mit der überlagerten Testanalage wurden getestet. Aufgrund der zu hohen

Wassergehalte im SNG wurde die Anlage bisher mit Erdgas H betrieben. Die Versorgung der Anlage kann sowohl leitungsgebunden als auch durch den Gasspeicher erfolgen.

### 6.5.5 Erfahrungen, Fazit und Ausblick zum Gesamtsystem

*bearbeitet durch: Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. (GWI); Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung, Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3); ZBT GmbH - Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT)*

Rückblickend zeigt die Erfahrung, dass der Aufbau einer innovativen Demonstrationsanlage eine herausforderne Aufgabe mit sehr vielen Schnittstellen ist. Liegt die Basisplanung noch in einem kleinen Kreis von Mitarbeitern und Projektpartnern, wird es spätenstens in der Umsetzung bzw. in der Vergabe der einzelnen Aufgaben sehr diversitär.

Während der Umsetzungsphase ist ein regelmäßiger Austausch sowohl zwischen den Projektpartnern als auch zwischen den Gewerken notwendig. Potentielle Risiken, Funktionsweisen, technische Spezifikationen und Betriebsbedingungen werden von jeder einzelnen Leihanlage erfasst, um die umgegebene Infrastruktur daraufhin anzupassen. Individuelle Betriebs- und Sicherheitskonzepte sind im Rahmen der Gesamtanlage gesichtet und überarbeitet worden, um den gemeinsamen Betrieb möglichst effizent und sicher zu gestalten.

Nichtsdestotrotz gibt es einige Herausforderungen bei der praktischen Umsetzung einer Demonstrationsanlage mit Anlagen aus der Forschung und Entwicklung. Unter anderem fehlen für einige Anlagen die Betriebserfahrung, um alle technischen Spezifikationen im Vorfeld anzugeben. Die Methanisierungsanlage z.B. ist im Projekt entwickelt worden und verfügt bis dato nicht über Langzeiterfahrung im Betrieb. Unter den technischen Bedingungen am GWI und unter der Anforderung der Interaktion mit den anderen Anlagen müssen die meisten Betriebspunkte neu ermittelt werden.

Nicht alle Lösungen, die in der Planung umsetzbar scheinen, haben sich im Betrieb als praktikabel erwiesen. Dazu zählt u.a. die Frischwasserversorgung, die an einem Versorgungsstrang sowohl die VE-Wasseraufbereitung, die Elektrolyse und die Methanisierung versorgt. Da die Anlagen unterschiedliche Maximaldrücke und –durchflüsse aufweisen, wurde im praktischen Betrieb festgestellt, dass unter speziellen Bedingungen ein verringerter Frischwasserstrom bei der Methanisierung ankommt. Das liegt an der speziellen Schaltung im Fall der Aktivierung der Qualitätsweiche des VE-Wassers. Durch diesen Vorgang kommt es zu einem Betriebsdruckabfall des Wassers, welcher sich auf die nachgeschalteten Anlagen auswirkt. Um einem potenziellen Druckabfall entgegen zu wirken, werden in den einzelnen Versorgungssträngen zusätzliche Druckreduzierer eingebaut.

Nötig wurde außerdem der nachträgliche Einbau von zusätzlichen Kondensatablässen in den Produktstromausblaseleitungen, die über das Gebäudedach abgeführt werden. Durch eine nicht vorgesehene Rückspülung des VE-Wassers im Elektrolysesystem während der Vor-Inbetriebnahmephase wurde festgestellt, dass die bisherigen Ablässe nicht ausreichend waren.

Weitere Komplikationen, die zu einer Verzögerung führen sind u.a. Treiberprobleme, Probleme bei der unterschiedlichen Verarbeitung von Datensätzen z.B. ausgelöst durch uneinheitliche Verwendung von Punkt und Komma als Trennzeichen, defekte oder in der Lieferung verspätete Ventile und sonstige Mängel, die vor Inbetriebnahme behoben worden sind.

Viele Projektphasen sind zeitaufwendig, da viele Gewerke miteinander abgestimmt werden müssen. Dieser Organisationbedarf beginnt bereits mit der Basisplanung, die als Grundlage der Ausschreibung dient. Aufgrund der vielen noch offenen Fragestellungen im Rahmen eines Forschungsprojekts wurde eine beschränkte Ausschreibung mit Präqualifikationsverfahren gewählt. Da innerhalb der Umsetzung sowohl bauliche Aufgaben, Bauüberwachung, Detailengineering, Installationsarbeiten, Abluft und Lüftungsarbeiten, Programmierung und Visualisierung sowie die Einbindung von KnowHow in den Themenbereichen PtG und KWK anfallen, stellte sich der Bieterkreis aufgrund der Komplexität der Aufgabe als überschaubar heraus.

Obwohl es sich um eine Anlage zu Forschungszwecken handelt, wird das Thema Sicherheit und der Nachweis derselben selbstverständlich als elementarer Punkt der Zusammenarbeit gesehen. Unabhängig von der Größe der Anlage ist der Standard an die Sicherheit derselbe. Dies bedeutet eine genaue Dokumentation aller verbauten Anlagenteile, die Einhaltung der geforderten Zertifikatsnachweise, Pläne und der potenziellen Risiken sowie der getroffenen Gegenmaßnahmen bzw. eine Risiko-Analyse und regelmäßige Unterweisungen. Dies gilt sowohl für bereits im Markt befindliche Anlagen, wie auch die aufgebauten Prototypen bzw. Laboranlagen und die umgebende Testumgebung.

Ein anderer zentraler Punkt ist das gewählte Betreiberkonzept. In der hier gewählten Konstellation ist das Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. der Betreiber. Es stellt die umliegende Infrastruktur, während die Anlagen der Partner als Leihgaben für die Projektlaufzeit temporär aufgestellt wurden. Darüber hinaus wird neben dem Kooperationsvertrag ein Nutzungsvertrag aufgesetzt und mit den entsprechenden Projektpartnern unterzeichnet. Hier werden Rechte und Pflichten der Einzelparteien sowie Haftungsregelungen sowie weitere Bedingungen festgelegt.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde die komplette Demonstrationsanlage von der Idee über die Umsetzung bis hin zur Inbetriebnahme realisiert. Die verbauten Anlagenteile sind innovative, neu in den Markt eingeführte Geräte und Technologien oder Prototypen bzw. im Labor entwickelte Anlagen. Auf Basis dieser inhomogenen Technologiereife ist der gesamte Aufbau eine lehrreiche Herausforderung.

**Ausblick**

Mit der am GWI mit Experimenten ausgestatteten Versuchshalle steht nun eine Plattform zur Verfügung die es ermöglicht die Interaktionen in einem von erneuerbaren Energien geprägten Versorgungssystem praktisch zu untersuchen. Im noch überschaubaren Maßstab kann das Zusammenspiel der Wasserstofferzeugung mit der Methanisierung und einer Rückverstromung untersucht und Betriebsstrategien für einen besonders Wirtschaftlichen Betrieb des Gesamtsystems

entwickelt werden. Auch die Integration von Speicherelementen zur Anpassung der Systemdynamik kann helfen eine Optimierung des Gesamtsystems zu erreichen.

Die Ergebnisse dieses Vorhabens sowie weiterer aktueller Forschungs- und Demonstrationsaktivitäten auf dem Gebiet der katalytischen Methanisierung zeigen, dass diese Technologie zur Herstellung von synthetischem Erdgas als Energiespeicher ein sinnvoller Baustein und wirksames Mittel zur Sektorenkopplung im zukünftigen Energiesystem ist [BaKD17, StSt17]. Die wirtschaftlichen und energiepolitischen Randbedingungen sind nicht fix und nicht vorhersehbar, so dass vermeintliche Restriktionen aufgrund von Unwirtschaftlichkeit in der aktuellen Phase des Energiewandels zu Gunsten der Erforschung von Technologieoptionen hintenangestellt werden sollten.

Der aktuelle technische Stand der katalytischen Methanisierung bietet in diesem Zusammenhang das Optimierungspotenzial insbesondere im Hinblick auf eine bedarfsgerechte Auslegung und den Betrieb derartiger Anlagen im Systemverbund mit Elektrolyse, Speichern und Gasendanwendungen. Weitere Untersuchungen sowohl im Labormaßstab bis ca. 10 kW als auch in einem energiewirtschaftlich relevanten Maßstab (z.B. ab 100 kW) sind zu empfehlen.

Aus diesem Grund ist ein Folgevorhaben „Kompetenzzentrum Virtuelles Institut Strom und Wärme bantragt worden, um weiter Arbeiten im Rahmen der experimentellen Begleitforschung. Dazu zählen unter anderem die Fahrweise mit sicheren Betriebszuständen in stationärer und dynamischer Fahrweise, eine Größere Dimensionierungsbetrachtung bei der Elektrolyse und der Methanisierung, eine Hintergrundsimulation für den automatisierten Betrieb der Technologien zur Visualisierung der Flexibilitätsoptions-Nutzung und die Erprobung der einzelnen Komponenten in Langzeitversuchsreihen.

# LITERATURANGABEN


[BaKD17] BAZZANELLA, A. ; KRÄMER, D. ; DECHEMA, GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE TECHNIK UND BIOTECHNOLOGIE (Hrsg.): *Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz - chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO2: Ergebnisse der BMBF-Fördermaßnahme*. Frankfurt am Main : DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V, 2017. — OCLC: 1005920833 — ISBN 978-3-89746-190-1

[Deut13] DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E.V.: *Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G260 (A), „Gasbeschaffenheit“*. Bonn, 2013

[Deut17] DEUTSCHE ENERGIE-AGENTUR GMBH (DENA): *Pilotprojekte im Überblick*. URL http://www.powertogas.info/power-to-gas/pilotprojekte-im-ueberblick. - abgerufen am 2017-12-27. — Strategieplattform Power to Gas

[FMRS16] FRIEDL, MARKUS ; MEIER, BORIS ; RUOSS, FABIAN ; SCHMIDLIN, LUCA: Thermodynamik von Power-to-Gas (Vorlesungsskript). Rapperswil, 2016

[Frie17] FRIEDL, MARKUS: *Pilot- und Demonstrationsanlage Power-to-Methane HSR* (Schlussbericht), 2017

[Ghai17] GHAIB, KARIM: *Das Power-to-Methane-Konzept*, *essentials*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017. — DOI: 10.1007/978-3-658-19726-1 — ISBN 978-3-658-19725-4

[GhBe18] GHAIB, KARIM ; BEN-FARES, FATIMA-ZAHRAE: Power-to-Methane: A state-of-the-art review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Bd. 81 (2018), Nr. Part 1, S. 433–446

[Kit14] Power to Gas: Storing the Wind and Sun in Natural Gas. In: KIT (Hrsg.) (2014)

[Otte14] OTTEN, REINHARD: Power to Gas: Mobilität als Teil und Treiber der Energiewende.

[Saba13] SABATIER, PAUL: La catalyse en chimie organique. In: *Encyclopédie de Science Chimique*. Bd. 3. Paris, 1913, S. 66

[ScBi16] SCHILDHAUER, T. J. ; BIOLLAZ, S. M. A. (Hrsg.): *Synthetic natural gas from coal, dry biomass, and power-to-gas applications*. Hoboken, New Jersey : Wiley, 2016. — OCLC: 904459085 — ISBN 978-1-118-54181-4

[STCL16] SCHALENBACH, MAXIMILIAN ; TJARKS, GEERT ; CARMO, MARCELO ; LUEKE, WIEBKE ; MUELLER, MARTIN ; STOLTEN, DETLEF: Acidic or Alkaline? Towards a New Perspective on the Efficiency of Water Electrolysis. In: *Journal of The Electrochemical Society* Bd. 163 (2016), Nr. 11, S. F3197–F3208

[StSt17] STERNER, M. ; STADLER, I. (Hrsg.): *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. 2. korrigierte und ergänzte. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2017. — OCLC: 932683817 — ISBN 978-3-662-48892-8

[TrAn14] TRIMIS, DIMOSTHENIS ; ANGER, STEPHAN: Potenzial der thermisch integrierten Hochtemperaturelektrolyse und Methanisierung für die Energiespeicherung durch Power-to-Gas (PtG). In: *gfw Gas* Bd. 155 (2014), Nr. 01–02, S. 50–59

[Trim17] TRIMIS, DIMOSTHENIS: *HELMETH Integrated High-Temperature ELectrolysis and METHanation for Effective Power to Gas Conversion*. URL http://www.helmeth.eu/. - abgerufen am 2017-12-18

[Vail12] VAILLANT DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG: Planungsinformation ecoPOWER, Berghauser Str. 40, 42859 Remscheid (2012)