

Forschungsbericht BWPLUS

Verbundvorhaben „Innovative Erzeugung von SNG und CNG aus biogenen Rest- und Abfallstoffen (Res2CNG)“

von

Christian Müller, Felix Ortloff, Frank Graf

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT

Max Schmid

Universität Stuttgart
Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik

Marlies Härdtlein, Ludger Eltrop

Universität Stuttgart
Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung

Régis Anghilante, David Colomar

EDF-KIT EWIV
ElFER Europäisches Institut für Energieforschung

Förderkennzeichen: BWB15001 - BWB 15004

Die Arbeiten des Baden-Württemberg-Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS) werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

November 2018

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungen	xi
1 Einleitung	1
2 Synthesegaserzeugung mit vollständiger Kohlenstoffnutzung (IFK)	2
2.1 Einsatzstoffspezifische Datenbank	5
2.1.1 IFK-Datenbank für die Vergasung von Rest- und Abfallstoffen	5
2.1.2 Auswahl der Brennstoffe für AP 2.2	7
2.2 Experimentelle Vergasung von Rest- und Abfallstoffen	8
2.2.1 Versuchsaufbau und Messtechnik	8
2.2.2 Experimentelle Ergebnisse	9
2.2.3 Stoffbilanz der Vergasung	11
2.3 Heißgasreinigung	13
2.3.1 Laborversuche zur Festbett-Teerreformierung	13
2.3.2 In-Situ Heißgasreinigung	14
2.3.3 Nachgeschaltete Heißgasreinigung mit CaO-Festbettreformer	15
2.4 Zusammenfassung AP2	16
3 Untersuchungen zur katalytischen Methanisierung (DVGW-EBI)	17
3.1 Gleichgewichtsrechnungen zur Ermittlung des Betriebsfensters	17
3.1.1 Anforderungen and die Gasbeschaffenheit bei der Einspeisung ins deutsche Erdgasnetz und bei der Nutzung als CNG	19
3.1.2 Thermodynamisches Gleichgewicht	21
3.1.3 Reaktionskinetik	22
3.1.4 Einstufige Methanisierung	24
3.1.5 Zweistufige Methanisierung	27
3.2 Vorversuche an Festbettapparatur (Katalysatorstabilität, Einflussgrößen)	30
3.2.1 Reaktionskinetikbestimmung im isothermen Festbett	31
3.2.2 Kinetik des in der 3PM eingesetzten Katalysators	31
3.2.3 CO ₂ -Reaktionskinetik bei der Wabenmethanisierung	36
3.2.4 Desaktivierung von Ni-Katalysatoren	38

3.3	Vorauswahl geeigneter Methanisierungsverfahren	40
3.3.1	Festbettreaktoren.....	40
3.3.2	Strukturierte Reaktoren	41
3.3.3	Wirbelschicht-Reaktoren	41
3.3.4	Dreiphasenreaktoren	42
3.3.5	Zweistufiges Reaktorkonzept	42
3.4	Gasreinigung	45
3.4.1	Gestufte Synthesegaskühlung	48
3.4.2	RME-Wäscher	50
3.4.3	Entschwefelung	50
3.4.4	Aktivkohle-Adsorber.....	51
3.4.5	SNG-Trocknung.....	51
3.4.6	Verflüssigung	52
3.5	Methanisierungsversuche mit Gaszusammensetzungen aus AP 2	54
3.5.1	Dreiphasenmethanisierung.....	54
3.5.2	Wabenmethanisierung.....	55
3.5.3	Festbettkaskade	58
3.6	Fazit.....	58
4	Untersuchungen zur Hochtemperatur-Elektrolyse (ElFER)	59
4.1	Status Quo der SOEC-Technologie.....	60
4.1.1	Besonderheiten der HT-Elektrolyse (SOEC).....	60
4.1.2	Technische Herausforderungen der SOEC-Technologie	60
4.1.3	Ausgewählte Modellierungsannahmen zur SOEC-Technologie.....	63
4.2	Untersuchung der Kopplungsmöglichkeiten	66
4.2.1	Ziel und Methodik	66
4.2.2	Berechnungsfälle	69
4.2.3	Prozessannahmen.....	71
4.2.4	Ergebnisse	78
4.3	Detaillierte thermische Integration der Res2CNG-Anlagenkonzepte	87
4.3.1	Hauptkennzahlen der Res2CNG-Anlagenkonzepte	91
4.3.2	Modellprüfung	91
4.3.3	Leistungszahlen der untersuchten Res2CNG-Anlagenkonzepte	93

4.3.4	Nutzungsmöglichkeiten der Restwärme.....	95
4.4	Zusammenfassung.....	97
5	Techno-ökonomische Analyse und Handlungsempfehlungen (IER, Eifer)	100
5.1	Technisch-wirtschaftliche Analyse von SOEC-Anlagen bis 100 MW (Eifer).....	100
5.1.1	Methodik	101
5.1.2	Investitionskosten von SOEC-Systemen	102
	Techno-ökonomische Analyse und Parametervariationen (AP 5.2 & 5.3, IER)	105
5.2.....		105
5.2.1	Berechnung der Kraftstoffgestehungskosten	106
5.2.2	Ermittlung der Investitionskosten	107
5.2.3	Datengrundlagen und Annahmen	111
5.2.4	Ergebnisse	118
5.3	Zusammenfassung.....	137
5.4	Handlungsempfehlungen	139
	Bereich 1: „Spezifische Anlagenkonzepte, Schritte zur weiteren Technik- und Konzeptentwicklung“	139
	Bereich 2: „Beiträge für den Kraftstoffsektor und die Energiewende in Baden- Württemberg	143
	Bereich 3: „Politische Rahmenbedingungen“	144
6	Literaturverzeichnis	146

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Prozesskette der Herstellung von Kraftstoffen aus biogenen Reststoffen durch thermochemische Vergasung.....	2
Abbildung 2.2: Darstellung unterschiedlicher Wirbelschichtvergasungsverfahren, links vergleich Luftvergasung und Wasserdampfsauerstoffvergasung, rechts DFB-Vergasung.	3
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Wasserdampfsauerstoffvergasung.....	3
Abbildung 2.4: Schema der Technikumsanlage zur Untersuchung der Wasserdampfsauerstoffvergasung.....	9
Abbildung 2.5: Experimentell ermittelte Zusammensetzung des trockenen Synthesegases, veröffentlicht in [9].....	10
Abbildung 2.6: Gravimetrische Teerkonzentration und Verunreinigungen des trockenen Synthesegases, veröffentlicht in [9].....	10
Abbildung 2.7: Schema zur Prozesssimulation der Wasserdampfsauerstoffvergasung mittels AspenPlus.....	11
Abbildung 2.8: Simulative Massenbilanz für die Wasserdampfsauerstoffvergasung von Holzpellets bei 1 bar.....	12
Abbildung 2.9: Simulative Massenbilanz für die betrachteten Brennstoffe und den Brennstoffmix bei 20 bar.	12
Abbildung 2.10: Teststand zur Ermittlung der Kinetik der Teerreformierung an verschiedenen Katalysatormaterialien.....	13
Abbildung 2.11: Links: vergleich der in AP2.3 ermittelten Reaktionskinetiken erster Ordnung für die Reformierung der Modellteerbestandteile Toluol und Xylol sowie Methan; rechts: Bilder der verwendeten Katalysatormaterialien CaO (kalzinierter Kalkstein), Koks (aus der Holzvergasung) und kommerziellem Nickelkatalysator Katalco 43 (wurde für die Versuche zerkleinert).	14
Abbildung 2.12: Reduktion der Teerkonzentrationen durch Kalkstein als Bettmaterial. CaO als alleiniges Bettmaterial für Holz und Stroh, 25% CaO und 75 % Klärschlammmasche für Klärschlammvergasung, veröffentlicht in [9].	15
Abbildung 2.13: Exemplarische Berechnung der erreichbaren Teer-Reingaskonzentration bei nachgeschalteter Heißgasreinigung mit einem CaO-Festbettreformer.	16

Abbildung 3.1: Brennwert in Abhängigkeit vom Wobbe-Index unter Berücksichtigung der zulässigen Bereiche nach [17].	20
Abbildung 3.2: Gleichgewichtszusammensetzung eines Modellfeeds. Molanteil in der Gasphase y_i in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für eine stöchiometrische Feedzusammensetzung von $H_2/CO=3$, $H_2/CO_2=4$, $CO/CO_2=1$ und $y_{H_2O,0}=y_{CH_4,0}=0$.	23
Abbildung 3.3: Wasserfreie Molanteile y_{CH_4} und y_{H_2} im thermodynamischen Gleichgewicht bei 20 bar in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T für die Realgaszusammensetzung nach der Vergasung von Holzpellets. Feedzusammensetzungen nach Tabelle 3.3.	25
Abbildung 3.4: Wasserfreie Molanteile y_{CH_4} und Stöchiometriefaktoren St_{Meth} in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für einen H_2 -Anteil im Gleichgewicht von $y_{H_2} = 0,02$. Feedzusammensetzungen entsprechend 1) und 2) in Tabelle 3.3 mit variabler Zumischung von Elektrolysewasserstoff ($\eta_{ELY}=0,7$).	26
Abbildung 3.5: Modell zur thermodynamischen Berechnung zweistufiger Methanisierungskonzepte.	28
Abbildung 3.6: Einfluss der Kondensatortemperaturen T_{KOND1} und T_{KOND2} . Benötigte Gleichgewichtstemperatur T_{METH2} zur Einhaltung aktueller Grenzwerte in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur T_{METH1} für $T_{KOND3} = 80 \text{ °C}$.	29
Abbildung 3.7: Querschnitt des isothermen Festbettreaktors zur Untersuchung der Kinetik eines SiO_2 -geträgerten Nickelkatalysators [23].	32
Abbildung 3.8: Versuchsaufbau für den Betrieb des isothermen Festbettreaktors [23].	33
Abbildung 3.9: Einfluss von H_2 auf die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_{CO_2} = 1$ bar [23].	34
Abbildung 3.10: Einfluss von CO_2 auf die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_{H_2} = 4$ bar [23].	34
Abbildung 3.11: Einfluss von H_2O auf die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_{CO_2} = 1$ bar und $p_{H_2} = 4$ bar [23].	35
Abbildung 3.12: Paritätsplot über 138 Messpunkte im Vergleich zur Kalkulation durch die in Gleichung (15) beschriebene Kinetik [23].	37
Abbildung 3.13: Einfluss der Kondensationstemperatur T_{KOND3} auf die zulässige Gleichgewichtstemperatur T_{METH2} zur Einhaltung aktueller Grenzwerte in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur T_{METH1} für $T_{KOND1} = T_{KOND2} = 80 \text{ °C}$.	43

Abbildung 3.14: Zweistufige Methanisierung aus 3PM und Wabenreaktor zur SNG- Erzeugung mit integrierter Sattdampferzeugung (Einhaltung aktueller Grenzwerte).....	44
Abbildung 3.15: (a) Gasreinigungsketten für atmosphärische Vergasung (Stand der Technik), (b) Druckvergasung mittels Niedertemperatur-Adsorbentien (Res2CNG-Verfahren).....	47
Abbildung 3.16: Verschaltung der ersten Gasreinigungsstufen für die Ketten a) und b) bis nach dem DBT-Absorber.....	47
Abbildung 3.17: Verfahrensfleißbild einer SNG-Trocknung mittels Molekularsieb.....	52
Abbildung 3.18: CO-Umsatz über fos bei zwei Verweilzeiten am 3PM-Katalysator im Autoklav bei $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{ges}} = 20 \text{ bar}$	55
Abbildung 3.19: DemoSNG Wabenmethanisierung für $10 \text{ m}^3/\text{h}$ SNG auf dem Gelände des KIT Campus Nord.....	56
Abbildung 3.20: Berechnete Temperaturprofile für die Wabenmethanisierung. Links: $T_{\text{oi}} =$ $260 \text{ }^\circ\text{C}$, $GHSV = 460 \text{ h}^{-1}$. Rechts: $T_{\text{oi}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $GHSV = 1860 \text{ h}^{-1}$	57
Abbildung 4.1: Exemplarisches Pinch-Diagramm (rot: verfügbare Wärmemenge bzw. Wärmequellen, blau: benötigte Wärmemenge bzw. Wärmesenken).....	67
Abbildung 4.2: ausgewählter Berechnungsweg der Pinch-Analyse.....	68
Abbildung 4.3: Exemplarische Darstellung der möglichen PtG-Anlagenkonfigurationen, Quelle DVGW-EBI.....	69
Abbildung 4.4: Ausgewählte Prozessketten der jeweiligen Berechnungsfälle des Res2CNG-Vorhabens.....	70
Abbildung 4.5: Katalytische Methanisierungskaskade (Berechnungsfall 1), Quelle Eifer nach DVGW-EBI, basierend auf dem TREMP™-Prozess von Haldor Topsoe.....	73
Abbildung 4.6: Zweistufiges Methanisierungskonzept, Quelle Eifer nach DVGW-EBI...	74
Abbildung 4.7: Wärmequellen und –senken der Pinch-Analyse, Berechnungsfall 1.....	79
Abbildung 4.8: Pinch-Diagramm des Berechnungsfalls1.....	81
Abbildung 4.9: Wärmequellen und -senken der Pinch-Analyse, Berechnungsfall 2.....	82
Abbildung 4.10: Pinch-Diagramm von Berechnungsfall 2.....	84
Abbildung 4.11: Wärmequellen und -senken der Pinch-Analyse, Berechnungsfall 3.....	85
Abbildung 4.12: Pinch-Diagramm des Berechnungsfalls 3.....	86
Abbildung 4.13: Detaillierte thermische Einbindung von Berechnungsfall 1 (Stand der Technik).....	88
Abbildung 4.14: Detaillierte thermische Einbindung von Berechnungsfall 2 (CNG-Kette)	89

Abbildung 4.15: Detaillierte thermische Einbindung von Berechnungsfall 3 (LNG-Kette) 90	
Abbildung 4.16: Restwärmequelle im Berechnungsfall 2 (in kW, insgesamt ca. 2,4 MW)96	
Abbildung 4.17: Restwärmequelle im Berechnungsfall 1 (in kW, insgesamt ca. 9,2 MW)97	
Abbildung 5.1: Kostenaufteilung der Zellherstellungskosten im Szenario 1 und im Szenario 2.....	102
Abbildung 5.2: Kostenaufteilung der Stack-Herstellungskosten im Szenario 1 und im Szenario 2.....	103
Abbildung 5.3: Übersicht über die berücksichtigten Verfahrensketten (WD-O ₂ = Wasserdampf-Sauerstoff-Vergasung)	105
Abbildung 5.4: Übersicht über das Vorgehen zur Ermittlung der Investitionskosten (vgl. z.B. [81], [82], [83], [84]).....	107
Abbildung 5.5: Übersicht über untersuchte Fälle, Varianten und Sensitivitäten.....	119
Abbildung 5.6: Kraftstoffgestehungskosten (Variante ELY-Kosten aktuell, d.h. PEM-Invest: 1.000 €/kW _{el} , SOEC-Invest: 2.200 €/kW _{el}); Annahmen: 8.000 VLH, 50 €/MWh Strombezugspreis	120
Abbildung 5.7: Anteile der Investitionen (inkl. Nachrüstinvestitionen), O&M-Kosten sowie verbrauchsgebundenen Kosten für Biomassebereitstellung und Elektrolysestrom für die Fälle 1 bis 3 (Variante ELY-Kosten aktuell)	121
Abbildung 5.8: Ergebnisse der Literaturrecherche zu Kraftstoffgestehungskosten im Vergleich zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Berechnungen in den jeweiligen Studien basieren auf Annahmen zu heutigen Investitionskosten [113], [98], [114], [115], [116,117], [118], [119].....	122
Abbildung 5.9: Kraftstoffgestehungskosten (ELY-Kosten perspektivisch, d.h. PEM-Invest: 550 €/kW _{el} , SOEC-Invest: 395 €/kW _{el}); Annahmen: 8.000 VLH, 50 €/MWh Strombezugspreis	123
Abbildung 5.10: Basis-Investitionskosten und Nachrüstinvestitionen für Variante ELY-Kosten aktuell (links) und Variante ELY-Kosten perspektivisch (rechts)	124
Abbildung 5.11: Detaillierergebnisse Fall 2: Betriebs- und verbrauchsgebundene Kosten (Variante ELY-Kosten aktuell); Angaben stellen den Kostenanteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten dar	126
Abbildung 5.12: Fall 1 Technologiegruppe „Biomassevergasung“: Investitions-, betriebs- und verbrauchsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten ist 27,3 €/MWh)	127

Abbildung 5.13:Fall 1 Technologiegruppe „Gasreinigung“: Investitions- und betriebsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten beträgt 12,4 €/MWh).....	128
Abbildung 5.14:Fall 2 Technologiegruppe „Gasreinigung“: Investitions- und betriebsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten beträgt 5,7 €/MWh).....	128
Abbildung 5.15:Fall 1 Technologiegruppe „Methanisierung“: Investitions- und betriebsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten beträgt 4,2 €/MWh).....	129
Abbildung 5.16:Fall 2 Technologiegruppe „Methanisierung“: Investitions- und betriebsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten beträgt 4,4 €/MWh).....	130
Abbildung 5.17:Sensitivität Strombezugspreis (Basis: 50 €/MWh): ELY-Kosten <u>aktuell</u>	131
Abbildung 5.18:Sensitivität Investitionskosten Elektrolyse (Fall 1 PEM: 1.000 €/kW _{el} ; Fall 2 und 3 SOEC: 2.200 €/kW _{el}): Variante ELY-Kosten <u>aktuell</u>	131
Abbildung 5.19:Sensitivität Biomassebezugskosten (Basis Fall 1 Waldrestholz 80€/t _{FM} ; Basis Fall 2 Stroh 81€/t _{FM} , Basis Fall 3: Substratmix 1/3 Waldrestholz, 1/3 Stroh, 1/3 Klärschlamm: 37 €/t _{FM}): Variante ELY-Kosten <u>aktuell</u>	132
Abbildung 5.20:Sensitivität Strombezugspreise, Investitionen und Biomassekosten im Vergleich: Variante ELY-Kosten <u>aktuell</u> , Fall 1	132
Abbildung 5.21:Sensitivität Strombezugspreise, Investitionen und Biomassekosten im Vergleich: Variante ELY-Kosten <u>aktuell</u> , Fall 3	133
Abbildung 5.22:Sensitivität Strombezugspreis (Basis: 50 €/MWh): Variante: ELY-Kosten <u>perspektivisch</u>	134
Abbildung 5.23:Sensitivität Investitionskosten Elektrolyse (Fall 1 PEM: 550 €/kW _{el} ; Fall 2 und 3 SOEC: 395 €/kW _{el}): Variante ELY-Kosten <u>perspektivisch</u>	134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Bisher am IFK bei der Vergasung verwendete Brennstoffe: Biomassen, Rest- und Abfallstoffe.....	5
Tabelle 2.2: Zusammenfassung aus bisher am IFK durchgeführten Vergasungsversuchen mit Biomassen, Rest- und Abfallstoffen.....	6
Tabelle 2.3: Brennstoffauswahl für AP 2.2.....	7
Tabelle 2.4: Zusammensetzung und Heizwert der in AP2.2 verwendeten Brennstoffe.....	8
Tabelle 2.5: Experimentell ermittelte Kintikdaten für die Teerreformierung.	14
Tabelle 3.1: Dominierende Gleichgewichtsreaktionen und Reaktionsenthalpien bei der Methanisierung.	18
Tabelle 3.2: Anforderungen an die Gasbeschaffenheit nach DVGW-Regelwerken G260, G262, DIN 51624 und perspektivische Grenzwerte [17–19].	19
Tabelle 3.3: Feedzusammensetzungen der Methanisierung nach der Vergasung von Holzpellets ohne und mit Trocknung des Vergasungsgases bei 75°C. Bei 3) und 4) jeweils Zugabe von feuchtem Elektrolysewasserstoff ($\eta_{\text{ELY}}=0,7$) um stöchiometrische Verhältnis $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ einzustellen.	27
Tabelle 3.4: Angepasste reaktionstechnische Parameter für die Reaktionskinetik der CO_2 -Methanisierung an einem SiO_2 -geträgerten Nickelkatalysator [23].	36
Tabelle 3.5: Angepasste reaktionstechnische Parameter für die Kinetik der CO_2 -Methanisierung an einem Al_2O_3 -geträgerten Nickelkatalysator [25].	37
Tabelle 3.6: Beschreibung möglicher Kohlenstoffspezies auf Ni-Katalysatoren bei der CO-Methanisierung in Abhängigkeit von der Bildungstemperatur T [28].	39
Tabelle 3.7: Typische Anforderungen an die Gasreinheit für verschiedene Synthesegasanwendungen [41,42].	45
Tabelle 3.8: Wärmeübergangskoeffizienten für Wärmeübertrager und Kondensatoren/Verdampfer in Abhängigkeit des Aggregatzustands der Medien.	49
Tabelle 3.9: Ergebnisse der CO_2 -Methanisierung an der HCM-Demoanlage für einen unverdünnten, stöchiometrischen Feed.....	57
Tabelle 3.10: Auslegungsgrößen und Investitionskosten für die zweistufige Methanisierung und eine Festbettkaskade für eine SNG-Leistung von 20 MW.	58
Tabelle 4.1: Ausgewählte Annahmen zur Modellierung der SOEC-Elektrolyse im AP 4 und 5.....	63

Tabelle 4.2: Hauptparameter der Vergasung und Synthesegaszusammensetzungen der Fälle 1 bis 3, Quelle IFK-Simulationen mit ASPENPlus Software, mit „<<“ vernachlässigbarer Durchfluss.	72
Tabelle 4.3: Betriebsparameter der PEM-Elektrolyseanlage des Berechnungsfalls 1.	75
Tabelle 4.4: Betriebsparameter der SOEC-Elektrolyseanlage der Berechnungsfälle 2 und 3.....	75
Tabelle 4.5: Betriebsparameter der Verflüssigungsanlage, Quelle DVGW-EBI.....	76
Tabelle 4.6: Hauptparameter des Biomassetrocknungsprozesses.....	76
Tabelle 4.7: Prozesskette mit Betriebsparameter der Gasaufbereitungsanlage.	77
Tabelle 4.8: Energetische Ströme der Power-to-CNG Anlage vom Berechnungsfall 1....	80
Tabelle 4.9: Energetische Ströme der Power-to-CNG Anlage von Berechnungsfall 2.....	83
Tabelle 4.10: Energetische Ströme der Power-to-LNG Anlage von Berechnungsfall 3. ..	86
Tabelle 4.11: Hauptkennzahlen der untersuchten Res2CNG Anlagenkonzepten für verschiedene Endprodukte.....	91
Tabelle 4.12: Absoluter Fehler und prozentualer Fehler der Energiebilanzen (Hauptprozessen und Anlagenbilanzen) bezogen auf die zugeführte Gesamtenergie.	92
Tabelle 5.1: Kostengliederung von installierten SOEC-Systemen in Szenario 1 und 2..	104
Tabelle 5.2: Zuordnung der Hauptkomponenten der untersuchten Verfahrensketten zu sechs Technologiegruppen	108
Tabelle 5.3: Generelle Rahmensetzungen.....	111
Tabelle 5.4: Spezifische Investitionskosten von Hauptkomponenten ohne Zuschlagsfaktoren.....	112
Tabelle 5.5: Zuschlagsfaktoren je Technologiegruppen.....	114
Tabelle 5.6: Nachrüstinvestitionen für einzelne Hauptkomponenten.....	114
Tabelle 5.7: Wartungs- und Instandhaltungskosten je Technologiegruppen	116
Tabelle 5.8: Betriebsmittelkosten	116
Tabelle 5.9: Personalbedarf (in Anlehnung an [110], [86], [111])	117
Tabelle 5.10: Brennstoffkosten und Strompreis	117

Abkürzungen

Allgemein

AEL:	alkalische Elektrolyse
bdl:	below detection limit
BHKW:	Blockheizkraftwerk
BoP:	Nebenaggregate (“Balance of Plant”)
BWL:	Brennstoffwärmeleistung
CNG:	verdichtetes Erdgas (“compressed natural gas”)
DBT:	Dibenzyltoluol
DVGW:	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
fA:	frei Anlage
FM:	Frischmasse
FT:	Fischer-Tropsch
GasNZV:	Gasnetzzugangsverordnung
GDC:	Gadolinium dotiertes Ceria
GK:	Gestehungskosten
HT-Elektrolyse:	Hochtemperatur-Elektrolyse
HTEL:	Hochtemperatur-Elektrolyse
IEA:	International Energy Agency
IGCC:	Integrated Gasification Combined Cycle
LNG:	flüssiges Erdgas („liquefied natural gas“)
LSCF:	Lanthan Strontium Kobalt Ferrit
O&M:	Operation and Maintenance
NiO:	Nickeloxid
NT-Elektrolyse:	Niedertemperatur-Elektrolyse
PEM:	Protonaustauschmembran (Proton Exchange Membran)
PtG:	Power-to-Gas
RME:	Rapsmethylester
SG:	Synthesegas
SOC:	Solid Oxid Zelle
SOEC:	Solid Oxid Elektrolysezelle
SOFC:	Solid Oxid Brennstoffzelle
SNG:	synthetisches Erdgas (Synthetic Natural Gas)
SSZ:	Skandia/Ceria dotiertes Zirkonoxid
TM:	Trockenmasse

ToS:	Time on Stream
TRG:	Technologie Reifegrad
VLH:	Volllaststunden
WD-O ₂ -Vergasung:	Wasserdampf-Sauerstoff-Vergasung
WGS:	Wasser Gas Shift Reaktion
ZnO:	Zinkoxid

Abbildungen

Ad:	Adsorptionskolonne
B:	Luftgebläse
C:	Kondensator
CP:	Verdichter
CU:	Konditionierungsanlage
D:	Trocknungskolonne
De:	Desorptionskolonne
Demin:	Demineralisierungseinheit
DET:	Druckminderventil
G:	Vergaser
HX:	Wärmetauscher
M:	Mischer
o.H.:	oberer Heizwert (Brennwert)
P:	Pumpe
R:	katalytischer Methanisierungsreaktor
T:	Behälter
u.H.:	unterer Heizwert (Heizwert)

Formelzeichen

ΔH^0	Reaktionsenthalpie (kJ/mol)
c	spezifische Wärmekapazität (kJ/(kg.K))
C	Kapazität einer Anlagenkomponente
C_0	Kapazität der Referenz-Anlagenkomponente
E_t	Energiebereitstellung in Periode t
g	Größendegressionsexponent
H_i^0	oberer bzw. unterer Heizwert von i (kJ/mol)

<i>HHV</i>	oberer Heizwert (kJ/mol)
<i>I</i>	Investitionskosten einer Anlagenkomponente
<i>I_A</i>	Anfangsinvestiion
<i>I₀</i>	Investitionskosten der Referenz-Anlagenkomponente
<i>K_t</i>	Kosten in Periode t
<i>η</i>	Wirkungsgrad bzw. Kohlenstoffausnutzung (%)
<i>N</i>	Kalkulatorsche Nutzungsdauer des Projektes in Jahren
<i>NE_t</i>	Nebenprodukterlöse in Periode t
<i>ṅ_i</i>	Durchfluss von <i>i</i> (kmol/s)
<i>P_i</i>	thermische bzw. elektrische Leistung von <i>i</i> (kW)
<i>r</i>	molares Verhältnis (mol/mol) <u>oder</u> Diskontierungsrate
<i>T</i>	Temperatur (°C)
<i>X</i>	Luftfeuchtigkeit (g/kg H ₂ O)

Indizes

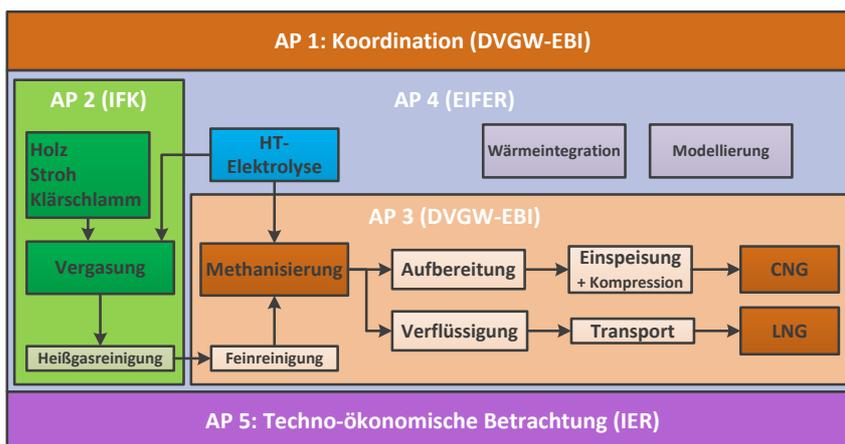
AUS	Ausgang
BIO	Biomasse
C	Kohlenstoff
KOMP	Verdichtungsarbeit
EIN	Eingang
EL	elektrische Leistung der Elektrolyse
H	Erhitzer
GLEICH	Gleichrichter
KS	Kraftstoff
LIQ	Verflüssigungsarbeit
METH	katalytische Methanisierung
SG	Synthesegas
STOECHIO	stöchiometrisch

1 Einleitung

Die Umsetzung der Energiewende im Mobilitätssektor stellt eine große Herausforderung dar. Neben der angestrebten umfangreichen Elektrifizierung des Straßenverkehrs werden auch Kraftstoffe aus erneuerbaren Quellen zur Senkung der THG-Emissionen im Verkehr benötigt. Als interessante Alternative zu flüssigen Kraftstoffen kann Methan in verdichteter (CNG) oder verflüssigter (LNG) Form sowohl im Personen-, aber auch im Güterverkehr eingesetzt werden. Neben der Reduktion der THG-Emissionen zeichnen sich Gasantriebe auch durch sehr niedrige Ruß-, Partikel- und NO_x-Emissionen aus.

Fermentativ produziertes Biomethan trägt bereits heute zum Erreichen der Klimaziele bei. Zukünftig könnten auch ligninhaltige Substrate zur Gaserzeugung genutzt werden. Hierzu können Holzabfälle, Stroh oder Reststoffe wie Klärschlamm mittels thermochemischer Konversion (Vergasung) aufgeschlossen und in einer anschließenden Synthese zu Methan umgewandelt werden. Wird durch Wind- oder Solarenergie erzeugter Wasserstoff eingebracht, kann die Biomasse mit hohen Wirkungsgraden umgewandelt werden. Außerdem kann der klimaneutrale Kohlenstoff nahezu vollständig in den Biokraftstoff eingebunden werden.

Im Verbundvorhaben Res2CNG wurde ein hocheffizientes Verfahrens zur ressourcenschonenden Produktion von methanbasierten Kraftstoffen entwickelt und umfänglich bewertet. Die innovative Kopplung von Hochtemperaturelektrolyse und Einbett-Oxy-Wasserdampfvergasung ermöglicht es, die Synergien durch stoffliche und thermische



Integration optimal zu nutzen.

Das produzierte Gas erfüllt dabei die Anforderungen zur direkten Einspeisung ins Erdgasnetz oder kann zur Verwendung im Schwerlastverkehr verflüssigt werden. Die

Projektstruktur des Projektes Res2CNG.

Teilverfahren wurden auf theoretischer und experimenteller Grundlage von den Projektpartnern untersucht, im Rahmen einer Gesamtprozessentwicklung in ein energetisch optimiertes Anlagenkonzept integriert und abschließend techno-ökonomisch evaluiert.

Synthesegaserzeugung mit vollständiger Kohlenstoffnutzung Kohlenstoffnutzung (IFK)

Die thermochemische Vergasung ist die Überführung eines festen Brennstoffs in ein Synthesegas. Neben der Nutzung von fossiler Kohle kann insbesondere auch Biomasse verwendet werden. Das Synthesegas kann direkt energetisch genutzt und nach einer Aufbereitung in einem BHKW effizient verstromt werden, bei gleichzeitiger Nutzung der anfallenden Abwärme. Diese Technologie findet schon vielfach in Deutschland Anwendung und ist vor allem im ländlichen Raum, im Bereich der Agrarwirtschaft und der Holzverarbeitenden Betriebe eine ökologische und ökonomisch sinnvolle Variante der Strom- und Wärmebereitstellung [1]. Auch in größeren Leistungsklassen findet das Prinzip wie beim Holzgas Heizkraftwerk Senden oder im Biomassekraftwerk Güssing (Österreich) Anwendung [2,3].

Das im Vergaser produzierte Synthesegas kann neben der direkten Nutzung allerdings auch zur Herstellung von methanbasierten Kraftstoffen verwendet werden. Abbildung 2.1 zeigt diese Prozesskette schematisch. Das in der Synthese produzierte regenerative SNG (Synthetic Natural Gas) kann dann in Form von CNG und LNG genutzt werden. Die wohl prominenteste Anlage zur SNG-Produktion aus Holz, mit einer SNG-Kapazität von 20 MW, findet sich im schwedischen Göteborg [4].



Abbildung 2.1: Prozesskette der Herstellung von Kraftstoffen aus biogenen Reststoffen durch thermochemische Vergasung.

Die **thermochemische Vergasung** findet bei hoher Temperatur von meist über 700°C statt. Der Vorteil gegenüber biologischer Vergasung (z.B. Biogas) ist, dass auch holzartige Brennstoffe oder Reststoffe eingesetzt werden können, sodass keine „Teller- oder Tank-Diskussion“ geführt werden muss.

Anlagentechnisch haben sich drei Arten von Vergasern durchgesetzt: Festbettvergaser, Flugstromvergaser und Wirbelschichtvergaser. Jeder Anlagentyp hat Vor- und Nachteile. Eine umfangreiche Übersicht zu verschiedenen Vergasungstechnologien ist im Anhang 1 „Technologiesteckbriefe“ dargestellt. In diesem Projekt wurde die Wirbelschichtvergaser ausgewählt, da sie im Punkt Brennstoffqualität (Wassergehalt, Partikelgröße, Aschegehalt, Zusammensetzung) am flexibelsten ist. Zudem enthält das Produktgas der Wirbelschichtvergaser bereits einen gewissen Anteil an Methan.

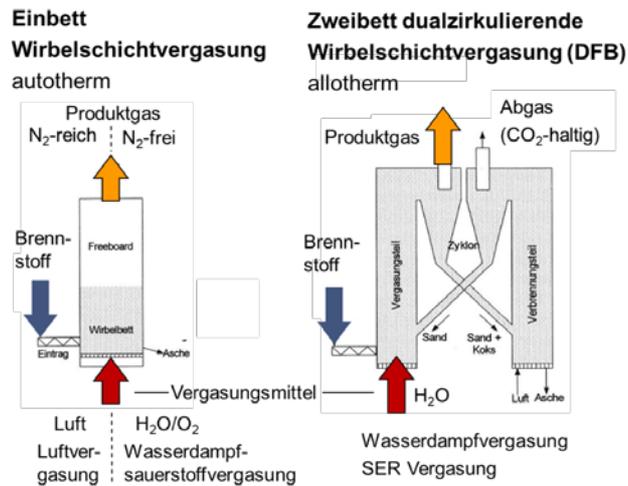


Abbildung 2.2: Darstellung unterschiedlicher Wirbelschichtvergasungsverfahren, links vergleich Luftvergasung und Wasserdampfsauerstoffvergasung, rechts DFB-Vergasung.

Die **Wirbelschichtvergasung** lässt sich weiter in autotherme Einbettverfahren und allotherme (indirekte) zirkulierende Zweibettverfahren unterteilen. Diese sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Einbettvergasung mit Luft als Vergasungsmittel ist zwar einfach zu realisieren, das Produktgas enthält jedoch einen großen Stickstoffanteil und ist nicht zur SNG-Erzeugung geeignet. Die Zweibett (DFB) Vergasung, mit der sorptionsunterstützten AER oder SER Vergasung Luft als Variante, ist ein effizienter Vergasungsprozess, welcher schon für die SNG-Erzeugung (GoBiGas) im industriellen Maßstab eingesetzt wurde. Dennoch ist die Zweibett Vergasung für Res2CNG nicht geeignet, da neben dem Synthesegas noch ein CO₂-haltiges Abgas anfällt und damit eine vollständige Kohlenstoffnutzung nicht möglich ist.



Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Wasserdampfsauerstoffvergasung.

Die Wahl für Res2CNG fiel daher auf die Einbett **Wasserdampfsauerstoffvergasung** (Abbildung 2.3). Bei der Wasserdampfsauerstoffvergasung, die schematisch in . dargestellt ist, werden dem Vergaser Brennstoff, Dampf und für die gewünschte Prozesstemperatur ausreichend Sauerstoff zugegeben (autotherme Vergasung). Dabei werden der im Brennstoff befindliche Kohlenstoff und Wasserstoff in ein Produktgas umgesetzt. Dieses ist für die SNG-Erzeugung besonders geeignet, da es bereits ca. 6 Vol.-% Methan enthält.

Für das Res2CNG Projekt ist eine **Vergasung unter Druck** vorteilhaft, da die Methanisierung auch unter Druck (20 bar) stattfindet. Somit kann auf eine energieintensive Verdichtung des Produktgases verzichtet werden. Leider stand am IFK innerhalb der Projektlaufzeit von Res2CNG keine Versuchsanlage für Vergasung unter Druck zur Verfügung, weshalb die Experimente atmosphärisch durchgeführt wurden und die Gaszusammensetzung mithilfe eines Gleichgewichtmodells und Literaturredaten auf einen Prozessdruck von 20 bar angepasst wurden. Die Ergebnisse sollten jedoch in weiteren Arbeiten experimentell überprüft werden. Aktuell wird am IFK ein geeigneter Druckvergaser aufgebaut welcher in einem möglichen Folgeprojekt hierfür eingesetzt werden könnte.

Bei der Vergasung unter Druck ist die **Schleusung des Brennstoffs** eine anlagentechnische Herausforderung. Wobei verschiedene Schleusensysteme auf dem Markt verfügbar sind [5]. Konventionelle Brennstoffschleusen benötigen in der Regel einen hohen Spülgasstrom (meist N_2). Ein solcher Spülgasstrom verdünnt das Produktgas und wirkt sich negativ auf die Effizienz des Gesamtprozesses aus. Für den Res2CNG Prozess werden deshalb innovative spülgasarme Schleusensysteme vorgesehen: Für die holzartigen Brennstoffe Holz und Stroh einen Stopfkolben (Spülgas $2 \text{ m}^3_{i.N.}/t_{\text{Brennstoff}}$ [5]) vorgesehen. Für Klärschlamm sind eine Verdichtung des eingedickten Schlamms mit Pumpen sowie eine Trocknung unter Druck vielversprechend.

Zwischen Vergasung und Methanisierung ist eine **Gasreinigung** erforderlich. Hierzu zählt die Entfernung von Staub, Teeren (kondensierbare Kohlenwasserstoffe) und Spurenstoffen wie H_2S , NH_3 und HCl . Als Stand der Technik ist hierfür folgende Prozesskette anzusehen (**kalte Gasreinigung**): Kühlung des Synthesegases auf ca. $200^\circ C$, Entstaubung mit einem Tuchfilter, Gaswäsche mit Teerlösemittel (z.B. RME), zusätzliche Wäsche oder Sorbens für Spurenstoffentfernung. Danach muss das Synthesegas wieder auf die Methanisierungstemperatur erwärmt werden, was die Effizienz des Verfahrens verringert.

Eine **Heißgasreinigung** (AP 2.3) hingegen verzichtet auf eine Kühlung des Produktgases und besteht aus den Prozessschritten: Heißgasfiltration mit keramischen Filterkerzen, katalytische Teerreformierung, absorptive oder katalytische Entfernung der Spurenstoffe. Zur Heißgasreinigung gehören zudem Maßnahmen im Vergaser wie zum Beispiel katalytisch aktives Bettmaterial zur Reduzierung von Teeren oder Spurenstoffen.

2.1 Einsatzstoffspezifische Datenbank

2.1.1 IFK-Datenbank für die Vergasung von Rest- und Abfallstoffen

Aus vorhergehenden Projekten wurden Brennstoffanalysen für Biomassen und biogene Abfall- und Reststoffe sowie experimentelle Ergebnisse zusammengetragen. Die am IFK durchgeführten Experimente wurden mehrheitlich nach dem Verfahren der Zweibett-Wasserdampfvergasung bzw. SER-Vergasung durchgeführt. Bei diesen Verfahren wird jedoch, wie bereits erwähnt, ein Teil des Kohlenstoffs aus dem Synthesegas abgetrennt, was dem Ziel der möglichst vollständigen Kohlenstoffnutzung des Res2CNG-Projekts widerspricht. Daher wurde die Wasserdampfsauerstoffvergasung als Prozess für Res2CNG ausgewählt. Für diesen Prozess standen im Vorfeld nur wenige Daten zur Verfügung, daher wurden die Versuche in AP 2.2 genutzt, um fehlende Daten zu ermitteln. Die Erkenntnisse aus AP 2.1 erlaubten, für die Versuche in AP 2.2 optimierte Parameter auszuwählen, wie z.B. Temperatur, S/C-Verhältnis und Kalkstein als Bettmaterial zur Teereduktion. Die Analyseergebnisse der bisher am IFK verwendeten Einsatzstoffe sind in Tabelle 2.1 abgebildet. Die auf Basis von Vergasungsexperimenten ermittelten Gaszusammensetzungen sowie die gewählten Verfahren und Betriebsbedingungen sind entsprechend in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.1: Bisher am IFK bei der Vergasung verwendete Brennstoffe: Biomassen, Rest- und Abfallstoffe

Brennstoff	Kurzanalyse		Elementaranalyse wasser- und aschefrei					
	Feuchte roh	Asche wf	C	H	O	N	S	Cl
	in % kg/kg							
Holzpellets	4,7	0,5	50,4	7,8	41,8	n.b.	n.b.	n.b.
Fichte Stamm	43,0	0,1	48,8	4,2	47,0	n.b.	n.b.	n.b.
Esche Stamm	34,9	3,3	52,3	6,4	40,9	0,3	n.b.	n.b.
Kronenholz	53,7	1,5	51,6	5,7	42,2	0,4	n.b.	n.b.
Astschnitt	38,9	2,7	50,4	6,0	43,1	0,5	n.b.	n.b.
Heckenschnitt	48,6	3,6	52,8	6,2	40,3	0,7	n.b.	n.b.
Strohpellets	8,1	7,4	49,2	6,3	43,4	0,9	0,1	0,1

Brennstoff	Kurzanalyse		Elementaranalyse wasser- und aschefrei					
	Feuchte roh	Asche wf	C	H	O	N	S	Cl
Rinderdung	8,4	38,6	41,4	2,7	52,3	3,0	0,3	0,2
Klärschlamm 1	7,1	48,9	49,3	9,2	33,0	6,8	1,5	0,2
Klärschlamm 2	9,0	46,9	51,0	6,5	31,9	7,6	2,8	0,2
HTC Kohle (Biertreber)	6,8	8,1	70,2	8,3	17,5	4,1	n.b.	n.b.
HTC Kohle (Pferdedung)	3,7	16,7	65,2	5,8	25,7	2,3	1,0	n.b.
HTC Kohle (Abfall) 1	3,2	5,6	71,7	5,5	19,5	3,3	n.b.	n.b.
HTC-Kohle (Abfall) 2	2,2	51,8	61,8	9,3	26,5	2,4	n.b.	n.b.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung aus bisher am IFK durchgeführten Vergasungsversuchen mit Biomassen, Rest- und Abfallstoffen

Biomasse	Prozess	Versuchsparameter				Produktgaszusammensetzung					H _u
		ER	S/C	WHSV	T	H ₂	CH ₄	CO	C _x H _y	CO ₂	
		O ₂ / O _{2,stoi}	mol _{H2} / mol _C	kg _{Br,waf} /h/ kg _{Bett}	°C	y _{i,tr.} in % m ³ /m ³					MJ/m ³ i.N.
Stammholz Fichte	SER		2,7	0,6	655	79	7	4	2	8	13
Stammholz Esche			2,9	0,56	655	80	7	3	2	8	13
Kronenholz			2,1	0,76	655	77	8	4	3	8	14
Astschnitt			2,8	0,59	655	76	8	4	3	8	14
Heckenschnitt			2,5	0,68	655	78	8	4	2	7	13
Rindenmulch			3,4	0,47	655	79	6	4	2	9	13
Holzpellets			2,2	0,71	609-756	62-74	7,9-12	7,6-12	0,9-2,4	3,3-16	12-16
Holzpellets			1,6-2,8	0,6	655	69-73	9,3-10	8,1-10	1,1-1,4	8-10	13
Klärschlamm			1,6		670	72	16	3,9	2,9	4,4	17
Klärschlamm	H ₂ O-Verg		1,6		710-810	39-51	9,2-15	11-15	0-3,7	24-31	13-14

Biomasse	Prozess	Versuchsparameter				Produktgaszusammensetzung					H _u
		ER	S/C	WHSV	T	H ₂	CH ₄	CO	C _x H _y	CO ₂	
Holzpellets	Luftvergasung	0,3-0,6	0		900	3,1-9,9	0,9-2,9	5,2-16	0-0,3	14-17	1,3-4,3
Holzpellets			0,8-1,4		800	41-44	9,6-10	19-25	2,8-3,2	20-24	10-11
Mix HTC Kohlen		0,3-0,6			900	3,6-8,1	1,0-2,7	7,6-14	0,1-0,4	11-14	3,8-1,8
Braunkohle	Batch-H ₂ O-Verg.		0,7-1,5		800	55-58	3,5-5,4	18-20	0,5-1,4	18-19	13
Strohpellets	H ₂ O/O ₂ -Verg.	0,2-0,4	0,7-1,5		843±30	27-33	6,5-7,1	11-17	0,8-2,0	42-56	
Holzpellets		0-0,4	0,7-1,4		843±30	30-38	6,9-7,6	14-23	0,8-2,0	35-49	
Holzpellets		0,2-0,4	0,8-1,4		843±30	28-30	6,3-9,1	14-20	0,9-2,6	38-51	

2.1.2 Auswahl der Brennstoffe für AP 2.2

Gemäß Biomassepotentialstudien [6–8] wurden drei Brennstoffe mit hoher Verfügbarkeit ausgesucht (Tabelle 2.3). Für eine bessere Dosierbarkeit an der vorhandenen Versuchsanlage wurde für Holz und Weizenstroh auf Brennstoffe in Pelletform zurückgegriffen, welche von den Firmen Friedrich Scharr KG (Holzpellets) bzw. Agrarhandel Müller Dietingen (Strohpellets) bezogen wurden. Getrockneter Klärschlamm wurde von einer Klärschlamm-trocknungsanlage in Großbottwar bezogen.

Tabelle 2.3: Brennstoffauswahl für AP 2.2.

Brennstoff	Ungenutztes Potential in Baden-Württemberg [8]	Kriterium für die Auswahl dieses Brennstoffs
Waldrestholz	30 - 50 PJ/a	Hohes Potential
Getreidestroh	11 – 16 PJ/a	Hohes Potential, geringere Kosten pro Trockenmasse
Klärschlamm	ca. 3 PJ/a	Konstant anfallendes Potential, negative Kosten (Erhalt von Entsorgungsentgeld)

Tabelle 2.4: Zusammensetzung und Heizwert der in AP2.2 verwendeten Brennstoffe.

Brennstoff	Kurzanalyse		Elementaranalyse						Heizwert	
	Feuchte	Asche	C	H	O	N	S	Cl	H _u	
	roh	wf	waf	in % kg/kg						MJ/kg
Holzpellets	9,8	0,04	50,8	6,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	18,5	
Strohpellets	10,3	5,7	49,3	6,4	42,9	0,8	0,2	0,5	18,0	
Klärschlamm	6,5	47,6	51,0	6,9	32,1	7,5	2,4	0,2	19,5	

Die Zusammensetzung und der Brennwert der verwendeten Reststoffe ist in Tabelle 2.4 dargestellt. Während Holzpellets einen sehr geringen Aschegehalt sowie Schwefel- und Chlorgehalte unter der Bestimmungsgrenze des verwendeten Analyseverfahrens beinhalten, ist der Asche- und Chlorgehalt von Strohpellets deutlich höher. Klärschlamm besteht ca. zur Hälfte aus Asche, welche nach der Vergasung z.B. als Rohstoff zur Phosphorrückgewinnung dienen kann. Klärschlamm weist darüber hinaus einen hohen Anteil von Stickstoff, Schwefel und Chlor auf, woraus bei der Vergasung NH₃, H₂S und HCl entsteht, welches vor der Methanisierung entfernt werden muss.

2.2 Experimentelle Vergasung von Rest- und Abfallstoffen

2.2.1 Versuchsaufbau und Messtechnik

Die verwendete Technikumsanlage (siehe Abbildung 2.4) besteht aus einem elektrisch beheizten, 3,5 m hohen Reaktor mit einer thermischen Brennstoffleistung von ca. 20 kW, der als stationäre Wirbelschicht mit Strömungsgeschwindigkeiten um 0,4 m/s betrieben wird. Der Reaktorinnendurchmesser beträgt 0,15 m. Über Düsen im Reaktorboden wird die Wirbelschicht mit überhitztem Wasserdampf sowie Sauerstoff fluidisiert. Der Brennstoff wird über Förderschnecken direkt in das Wirbelbett dosiert. An der Anlage sind zur Erfassung des Betriebszustands mehrere Thermoelemente und Drucksensoren entlang der Gas- und Feststoffwege angebracht. Nach dem Vergaser wird das Produktgas durch zwei Zyklonabscheider und einem Kerzenfilter entstaubt. Über beheizte Gasfilter kann Produktgas entnommen und der jeweiligen Gasanalyse zugeführt werden. In den durchgeführten Versuchen wurde die kontinuierliche Gasmessung der Permanentgase H₂, O₂, CH₄, CO und CO₂ durch Online-Gasanalytoren realisiert.

Zwischen beiden Messstellen wurde ein definierter Stickstoffvolumenstrom dem Produktgas zugemischt. Durch die resultierende Änderung der Permanentgaskonzentrationen wurde der Produktgasvolumenstrom bestimmt (Tracer-Methode). Kohlenwasserstoffe von C_2 bis C_4 wurden mit einem Varian Micro-GC gemessen. Teere, H_2S , HCl und NH_3 wurden nasschemisch gemessen.

Der Prozess wird durch folgende Kenngrößen beschrieben:

- ❖ Vergasertemperatur ϑ (Temperatur des Wirbelbetts)
- ❖ Equivalence ratio (oft auch Luftzahl genannt): $ER = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2, st\ddot{o}ch}}$
- ❖ S/C-Verhältnis (spezifische Dampfmenge): $S/C = \frac{\dot{n}_{Dampf} + \dot{n}_{Feuchte}}{\dot{n}_C}$

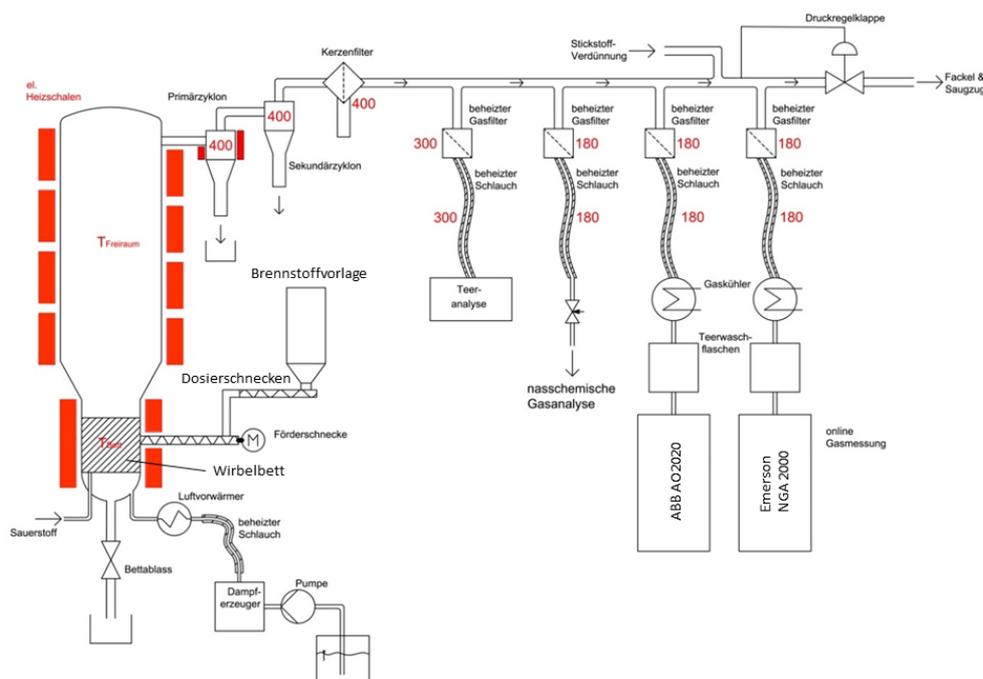


Abbildung 2.4: Schema der Technikumsanlage zur Untersuchung der Wasserdampfsauerstoffvergasung.

2.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Für die experimentelle Untersuchung der Wasserdampfsauerstoffvergasung wurden durch Erkenntnisse aus AP 2.1 und thermodynamische Berechnungen die optimalen Betriebsparameter unter den Gesichtspunkten hohe Effizienz für das Gesamtsystem, bestmögliche Gaszusammensetzung für die nachfolgende Methanisierung (mit zusätzlichem Elektrolysewasserstoff), geringe Teerkonzentration und autothermen Betrieb ausgewählt: $S/C = 1$, $\vartheta = 850^\circ C$ und damit $ER = 0,25$. Als Bettmaterial wird für

Holz und Stroh Quarzsand verwendet. Die Klärschlammasche dient selbst als Bettmaterial bei der Klärschlammvergasung.

Abbildung 2.5 zeigt die experimentell ermittelte Zusammensetzung des trockenen Gases für die Vergasung von Holzpellets, Strohpellets und Klärschlamm. Die Produktgaszusammensetzung ist für alle drei Brennstoffe ähnlich. Es enthält bereits 6 Vol.-% CH_4 und darüber hinaus hauptsächlich H_2 , CO und CO_2 , welche mit zusätzlichem Elektrolysewasserstoff in der Methanisierung zu SNG umgesetzt werden können. C_xH_y (hauptsächlich C_2H_4) wird bei der Methanisierung in CH_4 umgesetzt oder verbleibt als heizwertreiche Komponente im SNG. Zusätzlich zu den Permanentgasen wurden die Teerkonzentration gemessen (Abbildung 2.6 links). Speziell für Stroh und Klärschlamm wurden wegen des hohen N-, S- und Cl-Gehalts zusätzliche Verunreinigungen erwartet. Deshalb wurden HCl , H_2S und NH_3 im Produktgas gemessen (Abbildung 2.6 rechts). Vor allem für Klärschlamm wurden von diesen Verunreinigungen hohe Konzentrationen gemessen, was für die Gasreinigung berücksichtigt werden muss.

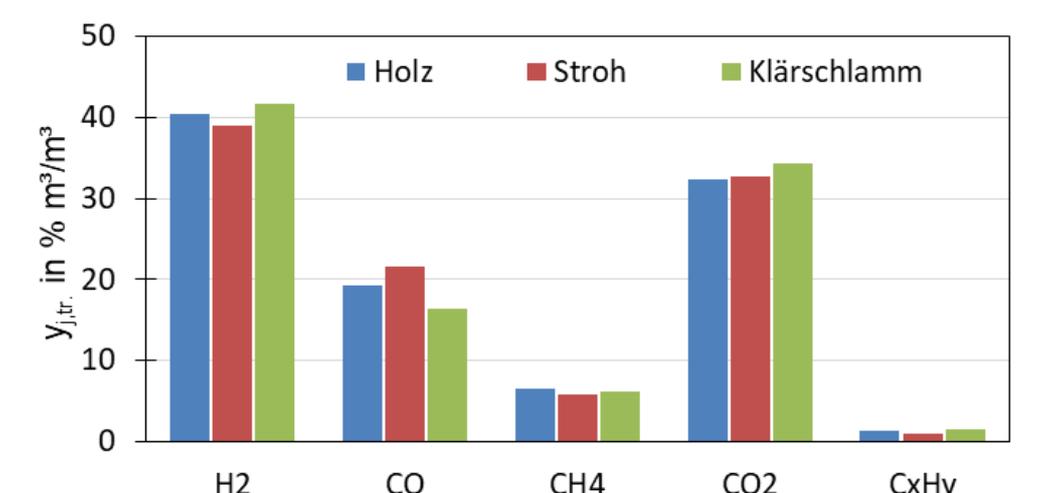


Abbildung 2.5: Experimentell ermittelte Zusammensetzung des trockenen Synthesegases, veröffentlicht in [9].

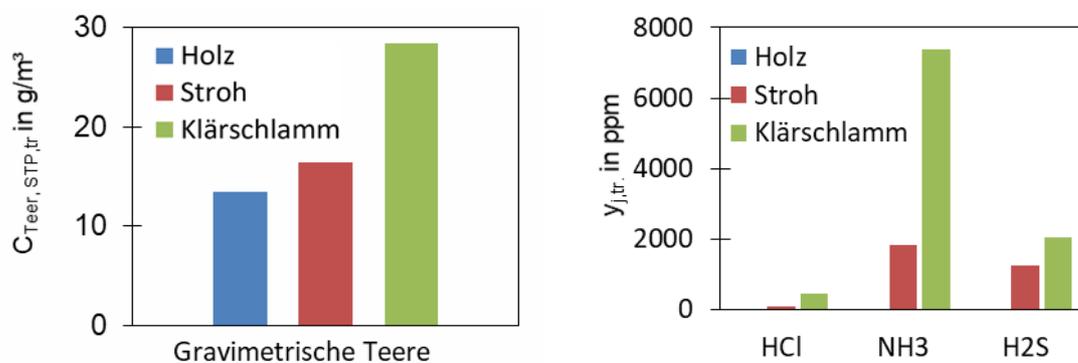


Abbildung 2.6: Gravimetrische Teerkonzentration und Verunreinigungen des trockenen Synthesegases, veröffentlicht in [9]

2.2.3 Stoffbilanz der Vergasung

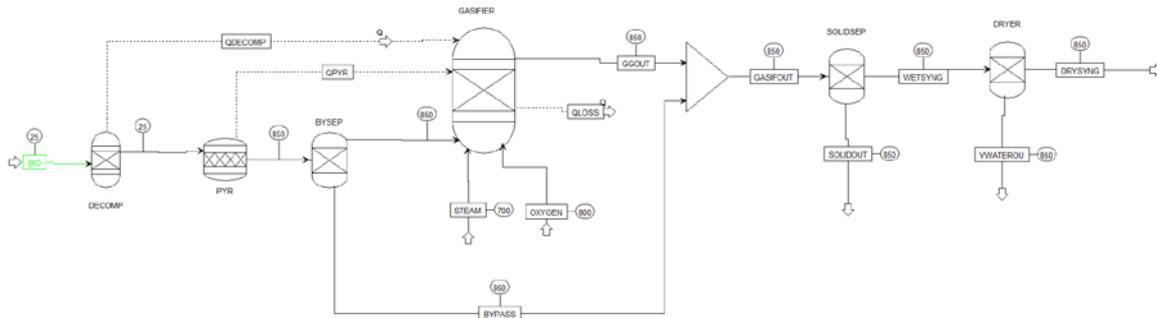


Abbildung 2.7: Schema zur Prozesssimulation der Wasserdampfsauerstoffvergasung mittels AspenPlus.

Mit Hilfe der experimentellen Daten wurde eine Prozesssimulation der Wasserdampfsauerstoffvergasung in der Softwareumgebung AspenPlus aufgebaut, um konsistente Stoffbilanzen bei vollständigem Kohlenstoffumsatz auf Basis der Messwerte zu berechnen. Als Modellkomponente für Kohlenwasserstoffe C_xH_y wird Ethen (C_2H_4) verwendet, für Teere, Naphtalen ($C_{10}H_8$).

In der Simulation der Vergasung wird die Bildung der Produktgaskomponenten CO , H_2 und CO_2 durch das thermodynamische Gleichgewicht (RGibbs Reaktor in AspenPlus) modelliert. Für die Komponenten CH_4 , C_2H_4 , NH_3 , HCl , H_2S und Teer wird eine feste Ausbeute gemäß den Experimenten implementiert. Für Teer wurden die reduzierten Teerkonzentrationen, welche bei der in-situ Heißgasreinigung (AP 2.3) gemessen wurden, verwendet. Bei der Validierung des Modells mit den gemessenen Gaszusammensetzungen wurde eine sehr gute Übereinstimmung erreicht. Abbildung 2.7 zeigt die Massenbilanz für die Wasserdampfsauerstoffvergasung von Holzpellets. Diese Daten wurden in AP 3 - 5 für die atmosphärische Prozesskette 1 (Referenzfall, siehe AP5) verwendet.

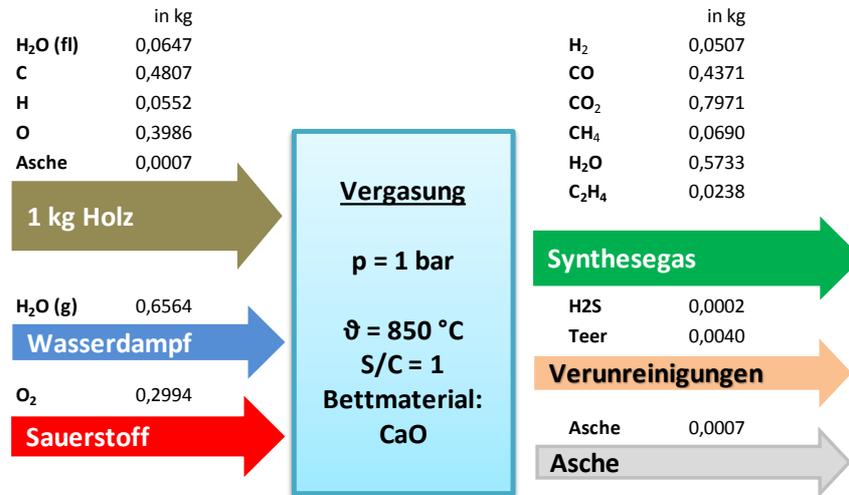


Abbildung 2.8: Simulative Massenbilanz für die Wasserdampfsauerstoffvergasung von Holzpellets bei 1 bar.

Die Prozessketten 2 und 3 (siehe AP5) beschreiben eine druckaufgeladene Vergasung bei 20 bar. Vergasung unter Druck ist in der am IFK vorhandenen Versuchsanlage nicht möglich. Deshalb wurde der Druckeinfluss durch eine angepasste Gleichgewichtssimulation in AspenPlus berücksichtigt. Unter Druck steigt die Methankonzentration im Produktgas. Dieser Zusammenhang wurde in der Simulation mit Hilfe von Literaturdaten [10] (21 bar) mit 16,75 Vol.-%_{tr.} CH₄ bei 21 bar kalibriert. In weiterführenden Forschungsprojekten sollte diese Simulation mit Messdaten aus Druckvergasung überprüft werden. Abbildung 2.9 zeigt die berechnete Massenbilanz für die Wasserdampfsauerstoffvergasung bei 20 bar von Holz (Prozesskette 2), von Stroh, von Klärschlamm und von einer 1:1:1-Brennstoffmischung (Prozesskette 3).

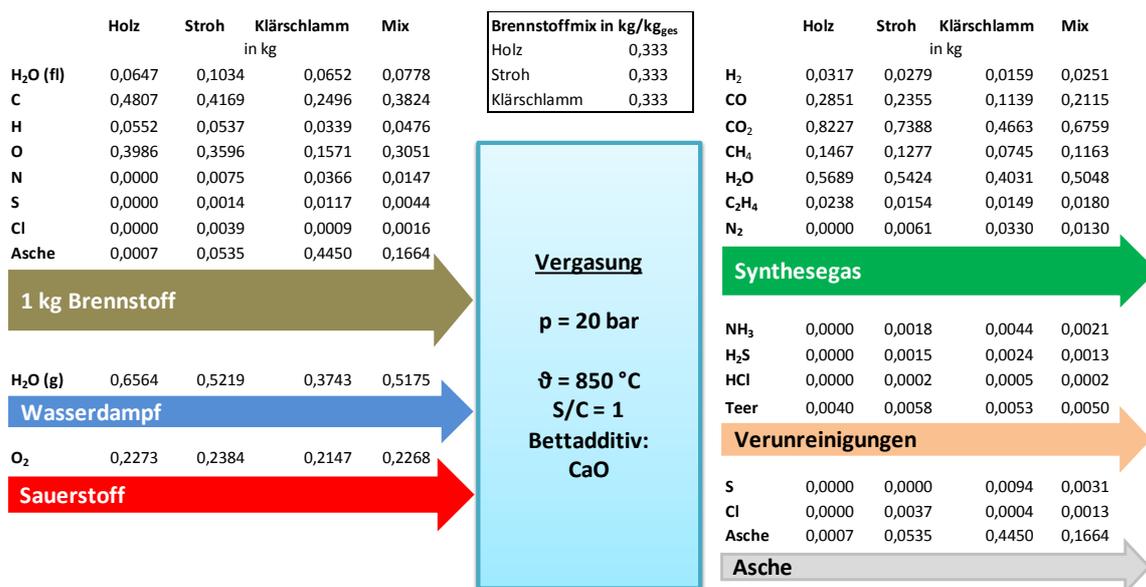


Abbildung 2.9: Simulative Massenbilanz für die betrachteten Brennstoffe und den Brennstoffmix bei 20 bar.

2.3 Heißgasreinigung

Die Heißgasreinigung von Teeren erfolgt durch katalytische Reformierung, wodurch Teere in für die Methanisierung nutzbares H_2 , CO und CO_2 gespalten werden. Dadurch ist die Synthesegasausbeute höher im Gegensatz zur herkömmlichen Teerwäsche. Zudem wird eine Abkühlung des Synthesegases vermieden und dadurch eine höhere thermische Effizienz erreicht.

Für die Heißgasreinigung können kommerzielle Katalysatoren z.B. auf Nickelbasis verwendet werden. Diese haben jedoch den Nachteil hoher Kosten und schneller Deaktivierung durch Verkokung und durch Schwefel und Chlor in Form von H_2S und HCl aus dem Produktgas. Deshalb sollen in diesem Vorhaben die kostengünstigen Katalysatoren Kalziumoxid (CaO , d.h. kalzinierter Kalkstein, $d_{p,50}=370$ mm) und bei der Vergasung als Nebenprodukt entstehender Koks - entnommen aus dem Zyklonabscheider bei Vergasung von Stroh - untersucht werden. Die Aktivität dieser Katalysatoren wurde in diesem Arbeitspaket in einem ersten Schritt in einem Laborfestbettreaktor quantifiziert und mit einem kommerziellen Katalysator verglichen. In einem zweiten Schritt wurde die direkte Zugabe von Kalkstein in den Vergaser für eine in-situ Heißgasreinigung getestet.

2.3.1 Laborversuche zur Festbett-Teerreformierung

Die Katalysatoren wurden in einen Glasreaktor gefüllt, der elektrisch beheizt wurde. Das Festbett wurde mit einem Testgas aus den Teercomponenten Xylol oder Toluol, Dampf und Stickstoff durchströmt.

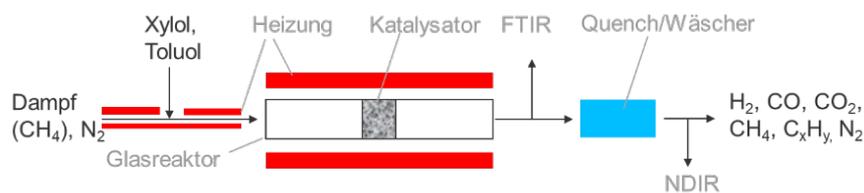


Abbildung 2.10: Teststand zur Ermittlung der Kinetik der Teerreformierung an verschiedenen Katalysatormaterialien.

Durch Gasmessung konnte der Umsatz an Teercomponenten bestimmt und daraus die Reaktionsgeschwindigkeit r bestimmt werden. Aus Umsatzmessungen bei verschiedenen Temperaturen konnte die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Arrhenius-Ansatz $k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$ beschrieben werden. Die ermittelten Parameter und die Temperaturabhängigkeit von k sind in Tabelle 2.5 und Abbildung 2.11 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen für CaO

und Koks eine für die technische Teerreformierung relevante Aktivität, welche um ca. eine Größenordnung unter der des kommerziellen Katalysators Katalco (zerkleinert) liegt. Dieser Nachteil muss gegen die hohen Kosten von kommerziellen Katalysatoren abgewogen werden. Koks wird im Gegensatz zu CaO während der Reformierungsreaktion verbraucht. Auch Methan kann reformiert werden, was für die SNG-Erzeugung kontraproduktiv wäre und sich negativ auf den Prozesswirkungsgrad auswirkt. Hier zeichnet sich CaO durch sehr geringen Methanumsatz aus, während bei Katalco mit einem umfangreichen Methanumsatz zu rechnen ist.

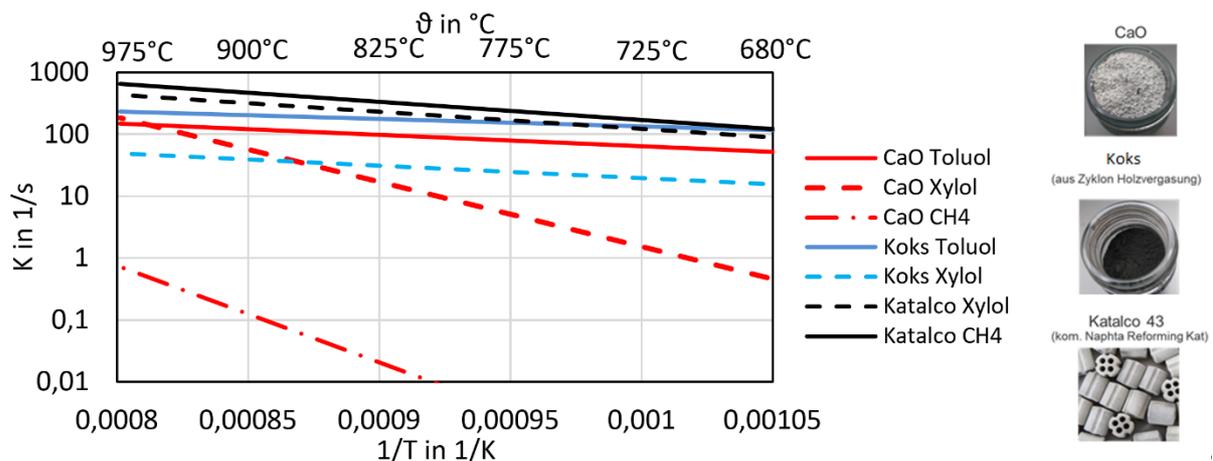


Abbildung 2.11: Links: Vergleich der in AP2.3 ermittelten Reaktionskinetiken erster Ordnung für die Reformierung der Modellteerbestandteile Toluol und Xylol sowie Methan; rechts: Bilder der verwendeten Katalysatormaterialien CaO (kalzinierter Kalkstein), Koks (aus der Holzvergasung) und kommerziellem Nickelkatalysator Katalco 43 (wurde für die Versuche zerkleinert).

Tabelle 2.5: Experimentell ermittelte Kintikdaten für die Teerreformierung.

Katalysator	Teerkomponente	A in 1/s	Ea in J/mol
CaO	Xylol	$4,55 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^5$
Koks	Xylol	$2,05 \cdot 10^3$	$3,86 \cdot 10^4$
Katalco 46	Xylol	$7,20 \cdot 10^4$	$5,29 \cdot 10^4$
CaO	Toluol	$4,42 \cdot 10^3$	$3,51 \cdot 10^4$
Koks	Toluol	$2,22 \cdot 10^3$	$2,33 \cdot 10^4$

2.3.2 In-Situ Heißgasreinigung

CaO wurde im Rahmen der Vergasungsexperimente auch als Bettmaterial (Holz- und Stroh) bzw. als Bettadditiv (Klärschlamm) bei der Wirbelschichtvergasung eingesetzt,

wodurch die gravimetrische Teerkonzentration der Synthesegase um ca. 80% auf die in Abbildung 2.12 gezeigten Werte reduziert werden konnte. Die Verwendung von CaO als Bettmaterial und die dadurch erreichte Reduzierung der Teerkonzentration wird in allen Prozessketten in Res2CNG berücksichtigt.

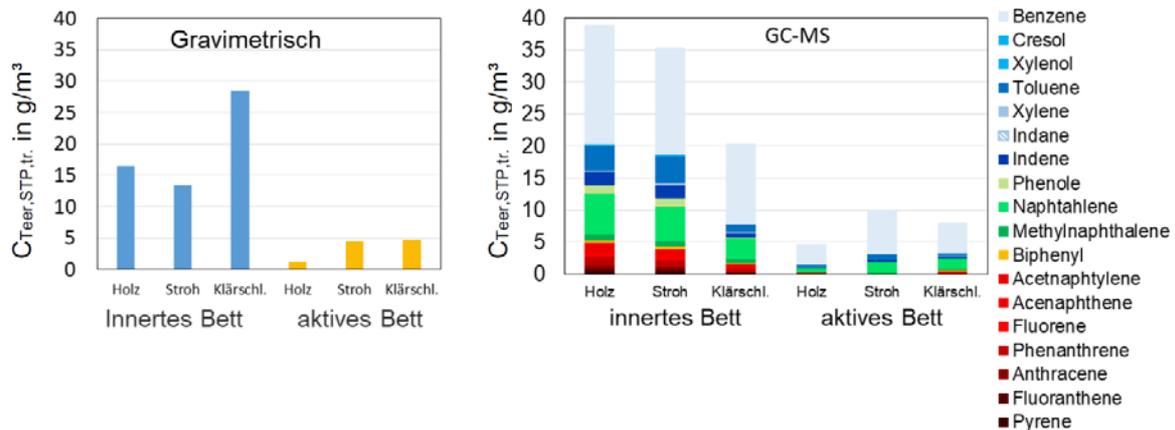


Abbildung 2.12: Reduktion der Teerkonzentrationen durch Kalkstein als Bettmaterial. CaO als alleiniges Bettmaterial für Holz und Stroh, 25% CaO und 75 % Klärschlammasche für Klärschlammvergasung, veröffentlicht in [9].

2.3.3 Nachgeschaltete Heißgasreinigung mit CaO-Festbettreformer

Für die Methanisierung muss der Teergehalt des Synthesegases zusätzlich zur in-situ Heißgasreinigung weiter gesenkt werden. Dies kann durch eine weitere Heißgasreinigung in einem der Vergasung nachgeschalteten katalytischen Festbett erfolgen. Im Folgenden wird dieser Prozess mit CaO als Katalysator exemplarisch mit der in diesem Vorhaben ermittelten Reaktionskinetik für Xylol und Toluol (Tabelle 2.5) bei einer Eingangskonzentration von $5 \text{ g}_{\text{Teer}}/\text{m}^3_{\text{i.N.}}$ und eine Temperatur von 850°C berechnet (Abbildung 2.13). Da in der Literatur auch langsamere Kinetiken für Teerreformierung [11] zu finden sind, wurde zusätzlich die Teerreformierung für geringere Reaktionskonstanten (k) berechnet. Über die Beziehung $C_{\text{Teer,Reing.}} = C_{\text{Teer,Rohg.}} e^{-k t_v}$ lässt sich damit bereits die Teerreformierung über der Verweilzeit t_v berechnen. Zu Berechnung der benötigten Reformierlänge wurde eine Rohrrohrgeschwindigkeit von $0,2 \text{ m/s}$ gewählt. Dies ergibt sich aus der Überlegung, CaO Partikelgrößen von ca. 1 mm einzusetzen. Aus den weiteren Prozessbedingungen - einem feuchten Produktgasvolumenstrom von $1,94 \text{ m}^3_{\text{i.N.}}/\text{s}$ (aus AP4), einer Temperatur von 850°C und einem Prozessdruck von 20 bar - ergibt sich ein Reformierdurchmesser von $1,6 \text{ m}$. Zu erwähnen ist, dass die in AP3 in einem Laborfestbett ermittelten Kinetiken mit feineren Partikelgrößen von $370 \mu\text{m}$ durchgeführt wurden. Bei größeren Partikeln, wie voraussichtlich in einem industriellen

Festbettprozess eingesetzt, ist eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten – ein weiterer Grund für die Variation von k in Abbildung 2.13.

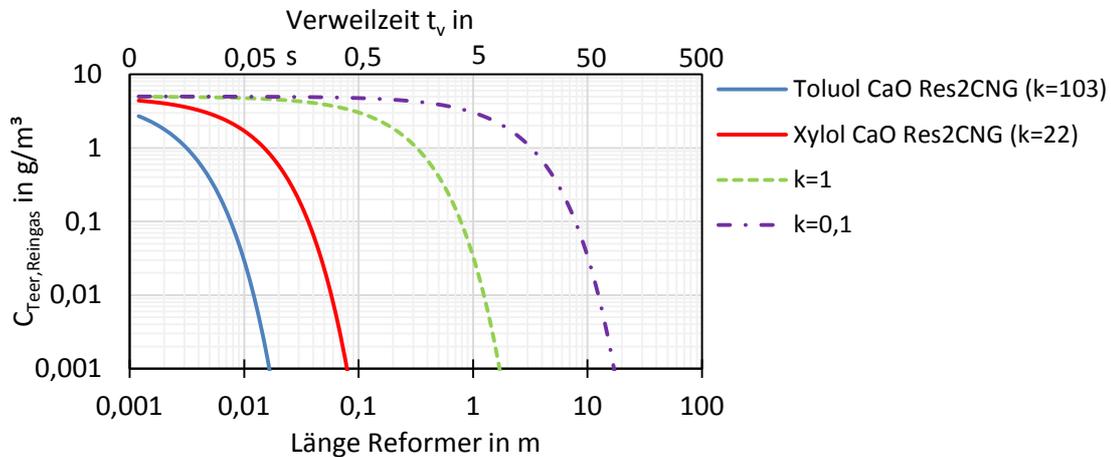


Abbildung 2.13: Exemplarische Berechnung der erreichbaren Teer-Reingaskonzentration bei nachgeschalteter Heißgasreinigung mit einem CaO-Festbettreformer.

Bei denen in Res2CNG ermittelten Kinetiken genügt eine sehr kurze Verweilzeit von unter 0,5 s um die Teerkonzentration auf 10 mg/m³i.N, (ca. 1,7 ppm), ein für die Methanisierung tolerierbarer Wert, zu senken. Mit der hier verwendeten Reformerauslegung würde einer Reformerlänge von wenigen Zentimetern für die Toluol und Xylol Reformierung ausreichen. Selbst wenn, mit der Begründung dass z.B. die Teerkomponente Benzol stabiler ist als Toluol oder dass im industriellen Maßstab größere Kalksteinpartikel eingesetzt werden, eine um Größenordnungen geringere Reaktionskonstante k angenommen wird, kann die gewünschte Gasreinheit mit einer praktische umsetzbaren Reformerlänge von wenigen Metern realisiert werden. Nach diesen Ergebnissen ist die nachgeschaltete Heißgasreinigung mit CaO aus reaktionskinetischer Sicht möglich und sollte in Zukunft weiter beforscht werden.

2.4 Zusammenfassung AP2

Die Vergasung der ausgewählten Biomassen und biogenen Reststoffe wurde experimentell untersucht. Durch Prozesssimulation, gestützt auf die experimentellen Ergebnisse in AP2.2, konnten konsistente Massenbilanzen der Vergasung als Eingangsparameter für die Arbeitspakete 3 und 4 erzeugt werden. In Versuchen zur Heißgasreinigung konnten Teerkomponenten mit den kostengünstigen Katalysatoren Kalkstein und Biokoks aus der Vergasung effektiv reformiert werden. Kalkstein wurde zudem als Bettmaterial im Wirbelschichtvergaser eingesetzt, wodurch eine in-situ Heißgasreinigung erreicht und die Teerkonzentration deutlich gesenkt werden konnte.

3 Untersuchungen zur katalytischen Methanisierung (DVGW-EBI)

Sabatier und Senderens entdeckten 1902 die Herstellung von Methan aus Kohlenstoffoxiden und Wasserstoff mit Hilfe von Nickelkatalysatoren [12]. In den 1970er Jahren wurde die Entwicklung der Methanisierung zur großtechnischen Produktion von SNG aus Kohle vorangetrieben, da der Anstieg der Rohölpreise und die günstige Kohle die Herstellung ökonomisch sinnvoll machten. Unter dem Gesichtspunkt der zunehmend notwendigen Vermeidung von fossilen Energieträgern rückt die Methanisierung zur Produktion von SNG aus Biomasse immer mehr in den Fokus des wissenschaftlichen und öffentlichen Interesses. Darüber hinaus wird sie im Rahmen der angestrebten Energiewende als unverzichtbares Koppellement zwischen Strom- und Gasnetzen gesehen. Als Teil von Power-to-Gas-Prozessen kann mit ihrer Hilfe regenerativ erzeugter Elektrolysewasserstoff mit CO_2 - und/oder CO -haltigem Synthesegas zu SNG umgewandelt und somit ein erneuerbares Austauschgas erzeugt werden.

Neben der Anwendung in Verfahren wie Power-to-Gas kann die Methanisierung auch zur Produktion von Kraftstoffen wie CNG (compressed natural gas) oder LNG (liquefied natural gas) eingesetzt werden. Die Anforderungen an die Methanisierung bzgl. der Eignung für dynamischen Betrieb sind also geringer als in üblichen PtG-Anwendungsfällen, da permanent Gas aus der Vergasung zur Verfügung steht und somit ein permanenter (Teillast-)Betrieb möglich ist. Dennoch ist die Auswahl von geeigneten Methanisierungskonzepten auch im Falle der hier betrachteten Prozesskette nicht trivial. Durch gezielte Auswahl der Reaktorsysteme, deren Verschaltung und die Auswahl von Betriebsbedingungen sollen die Gesamtvolumina der Methanisierungsreaktoren und dadurch auch der Einsatz der Katalysatoren minimiert werden. Außerdem soll die große Wärmemenge, welche durch die Exothermie der Reaktion freigesetzt wird, auf einem hohen Temperaturniveau als Nutzwärme abgeführt werden, wodurch die Effizienz des Gesamtprozesses gesteigert werden kann.

3.1 Gleichgewichtsrechnungen zur Ermittlung des Betriebsfensters

Die Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Druck, Temperatur und Gaskonzentrationen ist die Grundlage für die Festlegung der optimalen Betriebsbedingungen und zur Auswahl eines Reaktorkonzepts. Das thermodynamische Gleichgewicht legt das Optimum in Bezug auf den maximalen Stoffumsatz fest und ist

strikt von Stofftransport und Reaktionskinetik als weitere reaktionstechnisch zu berücksichtigende Größen zu trennen.

Die Methanisierung ist ein stark exothermer, heterogen-katalysierter Hydrierungsprozess, der durch drei Gleichgewichtsreaktionen beschrieben werden kann (in dargestellt). Liegt ein Gemisch aus CO und CO₂ vor, wird zunächst CO unter Abspaltung von Wasser nach Gleichung zu Methan hydriert. Sofern genügend Wasserstoff zur Verfügung steht [13–15], erfolgt aufgrund der starken Wechselwirkungen von CO mit der Aktivoberfläche des Katalysators die CO₂-Methanisierung erst nach Abreaktion von nahezu der gesamten, in der Gasphase verfügbaren CO Menge nach Gleichung . Beide Hydrierreaktionen sind durch die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) nach Gleichung verknüpft. Bei Methanisierungskatalysatoren tritt ein CO-Shift erst bei höheren Temperaturen auf. Durch Verwendung anderer Katalysatoren kann bei einem bezüglich der CO-Konzentration zu geringen H₂-Anteil im Eduktgas gezielt das geforderte H₂/CO-Verhältnis über einen der Methanisierung vorgeschalteten Shift-Reaktor eingestellt werden. Eine Parallelreaktion ist die Hydrierung von CO zu höheren Kohlenwasserstoffen, welche im Weiteren in Anlehnung an ein Syntheseverfahren als Fischer-Tropsch-Reaktion (FT-Reaktion) bezeichnet werden soll [16]. Aufgrund der geringeren Stabilität langkettiger Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu Methan werden FT-Produkte hauptsächlich bei niedrigen Temperaturen gebildet. Das Stöchiometrische Verhältnis von H₂/CO liegt für die FT-Reaktion bei zwei. Exemplarisch ist in Gleichung die Bildung von Alkanen dargestellt. Es ist allerdings auch die Bildung von Alkenen und Alkoholen möglich.

Tabelle 3.1: Dominierende Gleichgewichtsreaktionen und Reaktionsenthalpien bei der Methanisierung.

Reaktionsgleichung	$\Delta_R H^0$ in kJ/mol
$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-206 (1)
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-165 (2)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 41 (3)
$n \text{CO} + (2n+1) \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 158 (4)

3.1.1 Anforderungen and die Gasbeschaffenheit bei der Einspeisung ins deutsche Erdgasnetz und bei der Nutzung als CNG

Wird Methan über allgemeine Gastransport- und Verteilnetze befördert, so ist in Deutschland die Gasbeschaffenheit nach der DVGW-Arbeitsblatt G 260 einzuhalten [17]. Darüber hinaus muss bei der Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen das Arbeitsblatt G 262 erfüllt sein [18]. Hierbei wird je nach Brennwert und Wobbe-Index zwischen hochkalorischem Erdgas H und niederkalorischem Erdgas L unterschieden. Wird das Gas schließlich als CNG genutzt, sind zusätzlich die Grenzwerte nach DIN 51624 zu beachten [19]. Wird eine Erdgastankstelle durch das Netz versorgt, so darf aufgrund der eingeschränkten Wasserstofftoleranz von CNG-Kraftstofftanks in Fahrzeugen nach heutigem Stand ein Grenzwert von 2 Vol.-% nicht überschritten werden. Neben CNG-Tanks müssen auch die H₂-Toleranzen von anderen Gasanwendungen wie Gasturbinen oder gasbetriebenen Industrieprozessen berücksichtigt werden. Außerdem müssten viele für die Verbrauchsermittlung und Abrechnung genutzte Prozessgaschromatographen umgerüstet werden [18,19].

Die aktuellen Regelwerksanforderungen sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Zur besseren Anschaulichkeit ist in Abbildung 3.1 der Brennwert $H_{S,n}$ über dem Wobbe-Index dargestellt. Hervorgehoben sind die Bereiche, in denen jeweils alle Kriterien nach G 260 für L- und H-Gas erfüllt sind. Für die Betrachtungen im Projekt sollen zwei Fälle unterschieden werden:

erZunächst die Einhaltung aktueller Richtlinien für H-Gas unter Berücksichtigung des Wasserstoffgrenzwertes für CNG. Zum anderen eine perspektivische Zusammensetzung mit einem erhöhten Wasserstoffgehalt. Beide sind wie folgt definiert:

- ❖ Aktuell: $y_{CH_4,min} = 0,95$; $y_{H_2,max} = 0,02$
- ❖ Perspektivisch: $y_{CH_4,min} = 0,90$; $y_{H_2,max} = 0,10$

Tabelle 3.2: Anforderungen an die Gasbeschaffenheit nach DVGW-Regelwerken G260, G262, DIN 51624 und perspektivische Grenzwerte [17–19].

Bezeichnung	Einheit (NTP)	Wert G 260, G 262, DIN 51624
Brennwert $H_{S,n}$	MJ/m ³	30,2 - 47,2
Relative Dichte $d = \rho_{Gas} / \rho_{Luft}$	-	0,55 - 0,75
Wobbe-Index $W_{S,n}$	kWh/m ³	11,0 - 15,7
Methan	Vol.-%	> 90 / 95 (Erdgas L / H)

Bezeichnung	Einheit (NTP)	Wert G 260, G 262, DIN 51624
Kohlenstoffdioxid	Vol.-%	5 / 10 (Erdgas H / L)
Ammoniak	ppm	Technisch frei
Wasser: Taupunkt	mg / m ³	200 (MOP ≤ 10 bar)
Kohlenwasserstoffe: Kondensationspunkt		50 (MOP > 10 bar)
Nebel, Staub, Flüssigkeit	-	Technisch frei
O ₂ (trockenes Netz, CNG)	Vol.-%	3
O ₂ (HD-Netz mit UGS)	ppmv	10
Gesamtschwefel	mg/m ³	8 (10 mg/kg in CNG)
Mercaptanschwefel	mg/m ³	6 (8 mg/kg in CNG)
Schwefelwasserstoff	ppmv	3,3 (7 mg/kg in CNG)
Wasserstoff	Vol.-%	(< 2% in CNG)

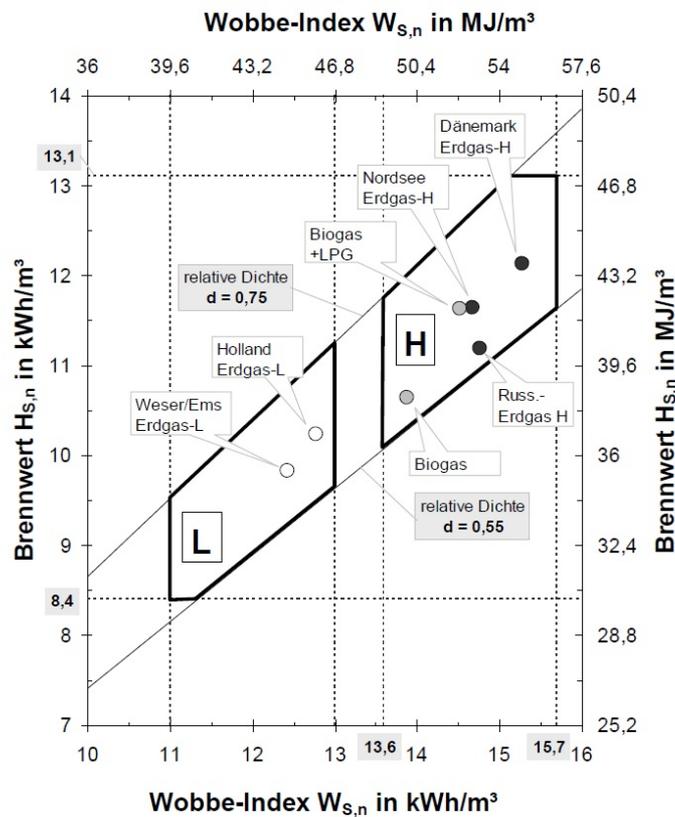


Abbildung 3.1: Brennwert in Abhängigkeit vom Wobbe-Index unter Berücksichtigung der zulässigen Bereiche nach [17].

3.1.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

Das thermodynamische Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Gibbs'sche Energie G ein Minimum aufweist und somit dG/dn_i gleich null ist. Die aus der Fundamentalgleichung abgeleitete Änderung der Gibbs'schen Energie ist in Gleichung (5) dargestellt und zeigt die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Druck p , Temperatur T und Stoffmenge n_i der Komponente i . Sie ist über die Entropie S , das Volumen V und das chemische Potenzial μ_i der Komponente i definiert. Ist die Gibbs'sche Standardreaktionsenergie $\Delta_r G^0$ bekannt, so lässt sich durch Gleichung (6) die Gleichgewichtskonstante K_{eq} bei der Temperatur T bestimmen. Sie kann auch durch die Van't-Hoff-Gleichung (7) in Abhängigkeit von der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^0$ beschrieben werden. Analog zu Le Chateliers Prinzip des kleinsten Zwanges ist hieraus ersichtlich, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bei exothermen Reaktionen die Gleichgewichtslage auf die Eduktseite verschiebt. Die stofflichen Einflüsse werden im Folgenden am Beispiel der CO-Methanisierung erläutert und sind entsprechend der Reaktionsgleichung (6) analog zur Methanisierung von CO_2 .

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (5)$$

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (7)$$

Grundlage zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung ist Gleichung (8). Darin wird die Gleichgewichtskonstante K_p in Abhängigkeit von den Partialdrücken p_i der Komponente i sowie den Stöchiometriefaktoren der Reaktionsgleichung ν_i ausgedrückt. Für ideale Gase gilt $K_p = K_{eq}$. Unter Verwendung des Dalton'schen Gesetzes (9) kann K_p durch die Molanteile der Komponenten y_i und p_{ges} beschrieben werden, wobei K_p , wie in Gleichung (6) und (7) zu sehen, nur von der Temperatur und nicht vom Druck abhängt. In Gleichung (10) ist der Gleichgewichtszustand für die CO-Methanisierung dargestellt, bei der mit laufendem Reaktionsfortschritt eine Volumenkontraktion stattfindet, da ν_i negativ ist. Somit resultiert ein gesteigerter Reaktionsdruck in einer Zunahme von K_y und somit in einer Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Produktseite.

$$K_p = \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^n y_i^{\nu_i} (p_{ges})^{\sum \nu_i} = K_y (p_{ges})^{\sum \nu_i} \quad (8)$$

$$p_i = y_i p_{ges} \quad (9)$$

$$K_p = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{CO} p_{H_2}^3} (\text{atm}^2) \quad (10)$$

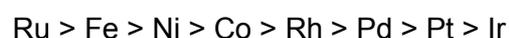
Ein höheres H₂/CO-Verhältnis bewirkt eine starke Verschiebung der Gleichgewichtslage zur Produktseite, da der H₂-Partialdruck durch seinen Stöchiometriefaktor in dritter Potenz in die Gleichgewichtskonstante eingeht. Die Zugabe von H₂O und CH₄ im Feed führen als Reaktionsprodukte zu einem geringeren Gleichgewichtsumsatz. In Abbildung 3.2 ist exemplarisch für einen stöchiometrischen Modellfeed die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Gleichgewichtstemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Gaszusammensetzung bei niedrigen Temperaturen dem Vollumsatz von CO und CO₂ nähert. In diesem Bereich spielt der Reaktionsdruck lediglich eine marginale Rolle. Im höheren Temperaturbereich tritt jedoch eine Limitierung des Umsatzes durch das Gleichgewicht (aufgrund der Exothermie der Reaktionen) auf. Hier kann durch eine Erhöhung des Drucks im Reaktor entgegengewirkt werden. Steigen die Temperaturen, so wird auch der Einfluss der Wasser-Gas-Shift-Reaktion nach Gleichung (7) größer, da diese nur schwach exotherm ist. Der Shift von CO zu CO₂ erfährt bei circa 600 °C sein Maximum.

3.1.3 Reaktionskinetik

Im Folgenden wird kurz auf relevante Größen und die wichtigsten reaktionstechnischen Kennzahlen der Methanisierung eingegangen. Ein Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Gleichung (11) dargestellt. Allgemein ist sie definiert als Stoffmengenänderung des Stoffes *i* über der Zeit *t* dividiert durch den Stöchiometriefaktor ν_i . Als Bezugsgröße dient bei heterogen katalysierten Reaktionen häufig die Katalysatormasse m_{Kat} , da diese einfach zu bestimmen ist.

Die Reaktionen werden vorwiegend durch Metalle der VII. Gruppe katalysiert. Die Aktivkomponenten können nach massenbezogener Aktivität wie folgt eingeordnet werden [20].



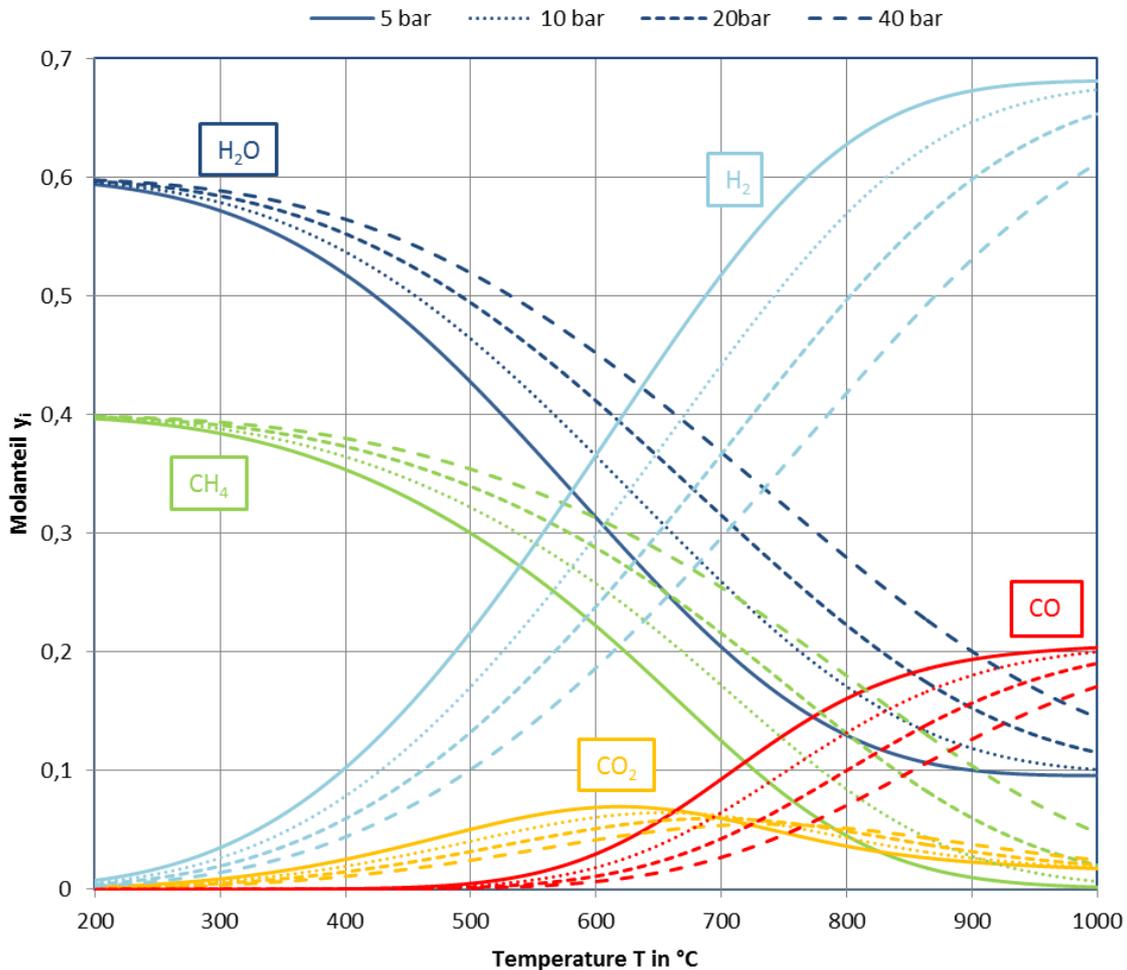


Abbildung 3.2: Gleichgewichtszusammensetzung eines Modellfeeds. Molanteil in der Gasphase y_i in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für eine stöchiometrische Feedzusammensetzung von $H_2/CO=3$, $H_2/CO_2=4$, $CO/CO_2=1$ und $y_{H_2O,0}=y_{CH_4,0}=0$.

Aus Kostengründen und aufgrund der hohen Aktivität und Selektivität sind vor allem Nickel-Katalysatoren im Fokus der technischen Anwendung. Eisen wird aufgrund seiner niedrigen Methan-Selektivität nicht für die Methanisierung verwendet. Zusätzlich wird die katalytische Wirkung bei kommerziellen Katalysatoren durch poröse Oxidträger und verschiedene Promotoren verbessert. In der Literatur existieren viele unterschiedliche Modelle um die Umsetzungsraten an Katalysatoroberflächen zu beschreiben. Mechanistische Ansätze berücksichtigen eine Vielzahl von Teilreaktionen und erlauben Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit in einem weiten Temperatur- und Druckbereich. Neben mechanistischen Ansätzen werden häufig sogenannte Potenzansätze verwendet. Diese erlauben das Reaktionsverhalten in Abhängigkeit der Edukt- und Produktpartialdrücke p_i und der anzupassenden Exponenten n_i innerhalb des experimentell validierten T und p -Bereichs vorherzusagen. Ein allgemeiner Potenzansatz

ist in Gleichung (12) dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstante k folgt dem Arrheniusansatz in Gleichung (13). Dieser spiegelt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktionstemperatur T und der Aktivierungsenergie E_a sowie dem Frequenzfaktor k_∞ wider.

$$r_i = \frac{1}{m_{Kat} \nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (11)$$

$$r_i = k \cdot \prod_i p_i^{n_i} \quad (12)$$

$$k = k_\infty e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (13)$$

Im Folgenden sind zwei mechanistische Ansätze aus der Literatur für die Reaktionsgeschwindigkeit von CO bzw. CO₂ zu CH₄ beschrieben [21,22]. Hierbei folgen auch die Adsorptionskonstanten K_{CH} , K_{OH} , K_{H_2} und K_{mix} dem Arrhenius-Ansatz. Lediglich K_{eq} entspricht einer Gleichgewichtskonstanten gemäß Gleichung (6) und führt zu einer Hemmung der Kinetik bei Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung. Wie zuvor beschrieben sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass aufgrund des starken Adsorptionsverhaltens von CO die Methanisierung von CO₂ erst nach nahezu vollständiger Abreaktion von CO erfolgt.

$$r_{CO \rightarrow CH_4} = \frac{k \cdot K_{CH} p_{CO}^{0.5} p_{H_2}}{(1 + K_{CH} p_{CO}^{0.5} p_{H_2}^{0.5} + K_{OH} p_{H_2O} p_{H_2}^{-0.5})^2} \quad (14)$$

$$r_{CO_2 \rightarrow CH_4} = \frac{k \cdot p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2}^{0.5} \left(1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} p_{H_2}^4 K_{eq}}\right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} p_{H_2}^{0.5} + K_{mix} p_{CO_2}^{0.5}\right)^2} \quad (15)$$

3.1.4 Einstufige Methanisierung

Im Folgenden wird die Methanisierung eines Synthesegases („Realgas“) betrachtet, dessen Zusammensetzung dem Gas nach der Vergasung von Holzpellets mit dem in AP 2 beschriebenen Vergasungsverfahren entspricht. Es wurde geprüft, unter welchen Bedingungen die in Kapitel 3.1.1 geforderten Produkt-Gaszusammensetzungen in einer einzigen Methanisierungsstufe eingehalten werden können. Die Vergasung von Holzpellets erzeugt im Vergleich zu Stroh oder anderen Reststoffen ein vergleichsweise hochwertiges Synthesegas, weshalb folgende Berechnungen als Grenzbetrachtung angesehen werden können. In Abbildung 3.3 sind die Volumenanteile von CH₄ und H₂ im

thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt. Die Feedgas-Zusammensetzung nach der Vergasung von Holzpellets ist in Tabelle 3.3 dargestellt.

Es wird unterschieden, ob das Gas beim Austritt aus dem Vergaser aus Gründen der Gasreinigung getrocknet wird. Beiden Modellfeeds wird stöchiometrisch Wasserstoff aus der Elektrolyse zugegeben. Dieser beinhaltet 30 % Wasserdampf aufgrund eines definierten Konversionsgrads von $\eta_{\text{ELY}} = 0,7$. Eine Kondensation des Dampfanteils im Elektrolyse-Wasserstoff ist aus energetischer Sicht nicht sinnvoll, da der Wasserstoff, im Gegensatz zum Vergasungsgas, nicht bei niedrigen Temperaturen gereinigt werden muss und somit auf eine Vorwärmung verzichtet werden kann.

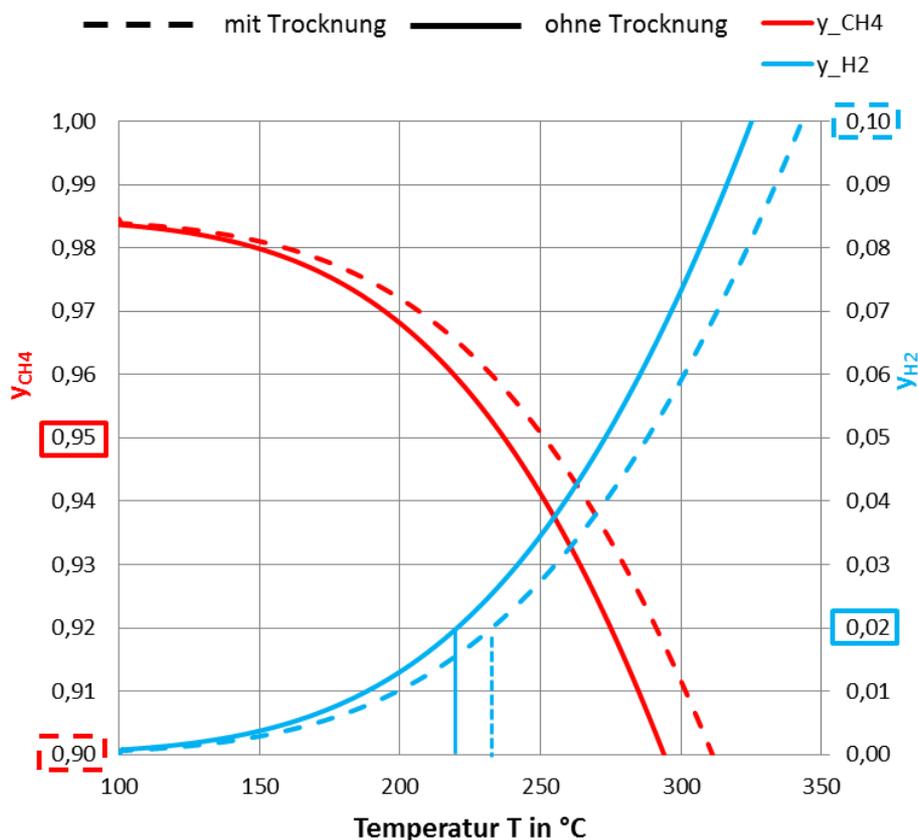


Abbildung 3.3: Wasserfreie Molanteile y_{CH_4} und y_{H_2} im thermodynamischen Gleichgewicht bei 20 bar in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T für die Realgaszusammensetzung nach der Vergasung von Holzpellets. Feedzusammensetzungen nach Tabelle 3.3.

Die Gleichgewichtskurven zeigen, dass für beide Modellfeeds unter Annahme aktueller Einspeisekriterien nicht die Mindestkonzentration an CH_4 , sondern die Einhaltung des Grenzwertes für H_2 kritisch ist ($y_{\text{H}_2} < 2\%$). Ohne Trocknung des Vergasungsgases liegt die benötigte Gleichgewichtstemperatur für eine einstufige Methanisierung bei circa 220 °C. Wird das Gas bei 75 °C getrocknet, liegt die Temperatur bei 230 °C. Um die

zulässige Gleichgewichtstemperatur zu steigern, wurde dem Gemisch unterstöchiometrisch Wasserstoff zugegeben (H_2 im Produkt ist kritisch). Hierdurch können die benötigten Temperaturen auf 230 °C bzw. 240 °C für das getrocknete Gas gesteigert werden. Die bezüglich Stöchiometrie benötigte Stoffmenge an Wasserstoff wurde dabei um $1,5\%$ unterschritten. Die iterierten Gleichgewichtskurven sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Der Stöchiometriefaktor für die Methanisierung St_{Meth} ist in (16) definiert.

$$St_{Meth} = \frac{n_{H_2}}{3n_{CO} + 4n_{CO_2}} \quad (16)$$

Unter der Annahme perspektivischer Wasserstoff-Grenzwerte (max. 10% H_2) ist der Mindestmethangehalt limitierend. Wie in Abbildung 3.3 zu sehen, tritt dies bei ca. 290 °C ohne bzw. bei 310 °C mit Gastrocknung ein. Bei diesem Temperaturniveau ist ein einstufiges Methanisierungskonzept denkbar, da eine ausreichend schnelle Reaktionskinetik ein vertretbares Reaktorvolumen gewährleistet.

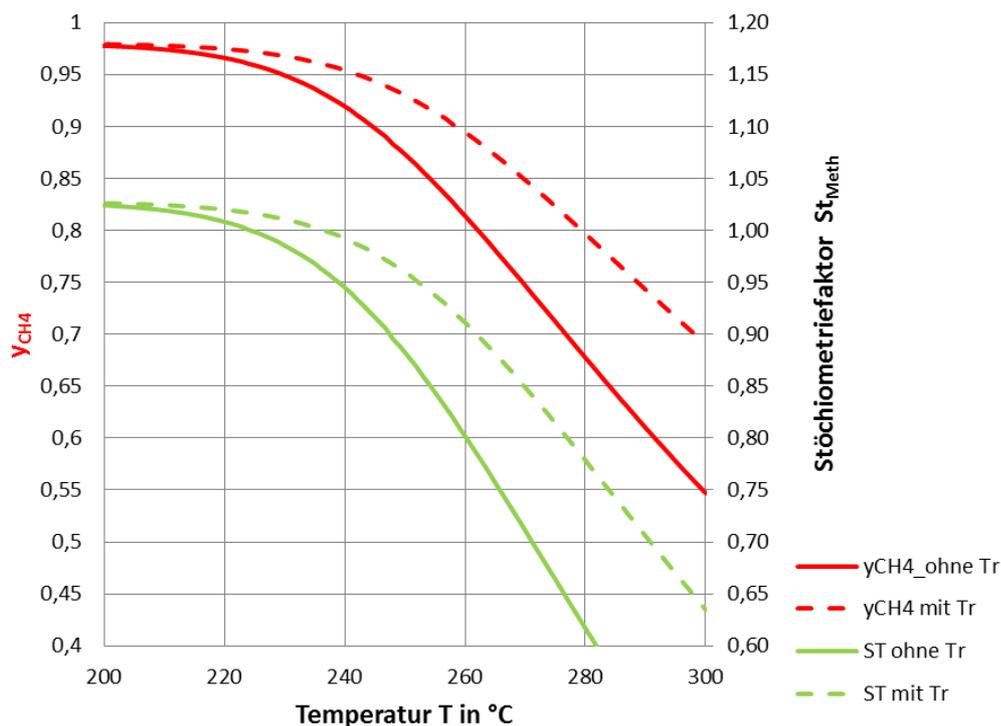


Abbildung 3.4: Wasserfreie Molanteile y_{CH_4} und Stöchiometriefaktoren St_{Meth} in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für einen H_2 -Anteil im Gleichgewicht von $y_{H_2} = 0,02$. Feedzusammensetzungen entsprechend 1) und 2) in Tabelle 3.3 mit variabler Zumischung von Elektrolysewasserstoff ($\eta_{ELY}=0,7$).

Tabelle 3.3: Feedzusammensetzungen der Methanisierung nach der Vergasung von Holzpellets ohne und mit Trocknung des Vergasungsgases bei 75°C. Bei 3) und 4) jeweils Zugabe von feuchtem Elektrolysewasserstoff ($\eta_{\text{ELY}}=0,7$) um stöchiometrische Verhältnis $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ einzustellen.

Nr.	Molanteile y_i der Komponente i	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	C ₂ H ₄
1)	Vergaseraustritt, feucht	0,13	0,24	0,16	0,05	0,41	0,01
2)	Vergaseraustritt, trocken	0,22	0,40	0,26	0,08	0,02	0,02
3)	Keine Trocknung + H _{2,ELY}	0,05	0,09	0,5	0,02	0,33	0,01
4)	Trocknung + H _{2,ELY}	0,06	0,10	0,58	0,02	0,23	0,01

Anhand der dargestellten Gleichgewichtsberechnungen wird deutlich, dass eine einstufige Methanisierung prinzipiell für den hier beispielhaft untersuchten Ausgangsstoff Holzpellets die Anforderungen an die Gasbeschaffenheit erfüllen kann. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass bei den geforderten niedrigen Methanisierungstemperaturen und unter isothermen Bedingungen sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren, was die Reaktorgröße erhöht. Dieses Problem lässt sich durch eine polytrope Fahrweise des Reaktors umgehen. Hierbei wird beispielsweise durch äußere Kühlung des Reaktors ein – bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit – optimiertes Temperaturprofil eingestellt. Nach einer heißen Zone mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit folgt eine kalte Zone, die zum Erreichen der erforderlichen Gleichgewichtstemperatur am Reaktorausgang dient. Klassische Festbettreaktoren können aufgrund der deutlich höheren adiabaten Reaktionstemperatur diese Gleichgewichtszustände in einem einzigen Reaktor nicht erreichen.

Wird die Methanisierung in zwei in Reihe geschalteten Reaktoren durchgeführt, kann durch Zwischenkondensation des in der ersten Stufe gebildeten Wassers die Lage des Gleichgewichts auf die Produktseite verschoben werden. Allein die Zwischenkühlung bei einer Temperatur oberhalb des Taupunktes sorgt bereits für einen verbesserten Betrieb der zweiten Stufe, da durch die niedrigere Eintrittstemperatur ein höherer Gleichgewichtsumsatz erzielt wird.

3.1.5 Zweistufige Methanisierung

Die theoretische Betrachtung der zweistufigen Methanisierung erfolgt anhand einer Reihenschaltung von zwei isotherm betriebenen Reaktoren. Das zugrunde liegende

Modell ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Wasserstoffzugabe erfolgt stets mit $St_{\text{Meth}} = 1$ und $\eta_{\text{ELY}} = 0,7$. Optional kann direkt nach der Vergasung, vor der ersten Methanisierungsstufe oder vor der zweiten Stufe gekühlt oder kondensiert werden. Als Feed stehen die in AP 2 beschriebenen Gase aus Reststoff-Holz und Stroh bei unterschiedlichen Vergasungsbedingungen zur Auswahl. Im Folgenden wurde exemplarisch die Methanisierung eines Synthsegases aus der Vergasung von Stroh bei 20 bar betrachtet.

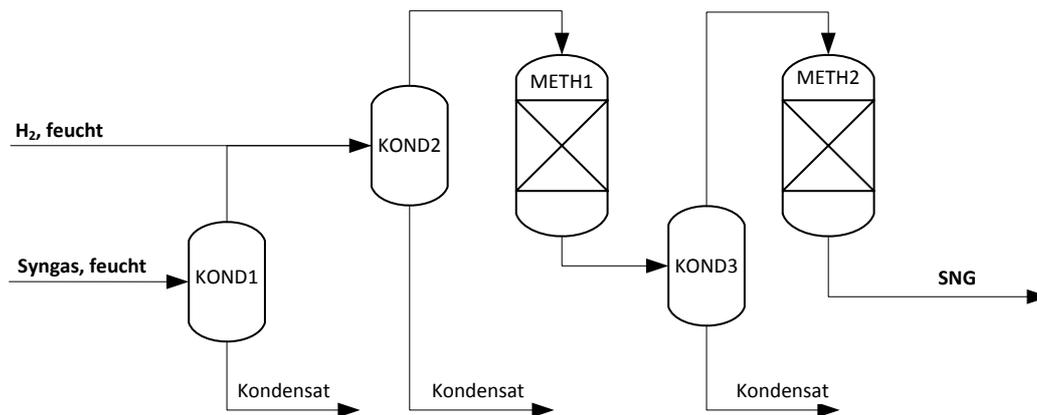


Abbildung 3.5: Modell zur thermodynamischen Berechnung zweistufiger Methanisierungskonzepte.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kondensation vor der ersten Methanisierungsstufe wurden Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 3.6 dargestellt sind. Aufgetragen ist die zur Einhaltung aktueller Grenzwerte notwendige Reaktortemperatur der zweiten Stufe als Funktion der Gleichgewichtstemperatur der ersten Stufe. Diese Darstellung dient zur Bewertung der Ergebnisse thermodynamischer Betrachtungen bei der Wahl geeigneter Reaktorkonzepte in den folgenden AP.

Wird lediglich das Vergasungsgas getrocknet, verschiebt sich das Gleichgewicht nur minimal in Richtung Produktseite. Erst die Kondensation von Vergasungsgas und Elektrolyse-Wasserstoff bewirkt eine deutliche Verschiebung, was höhere Temperaturen in der zweiten Reaktorstufe zulässt. Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, setzt dies allerdings eine starke Abkühlung des gesamten Eduktgasstroms voraus, welche aus energetischer Sicht nachteilig erscheint und daher im Rahmen der Betrachtungen zur Wärmeintegration geprüft wird. Demgegenüber steht jedoch der hohe Dampfanteil in der ersten Stufe von über 30 %, was zu einer Reduktion der Reaktionsrate und somit zu einem größeren Reaktorvolumen führt.

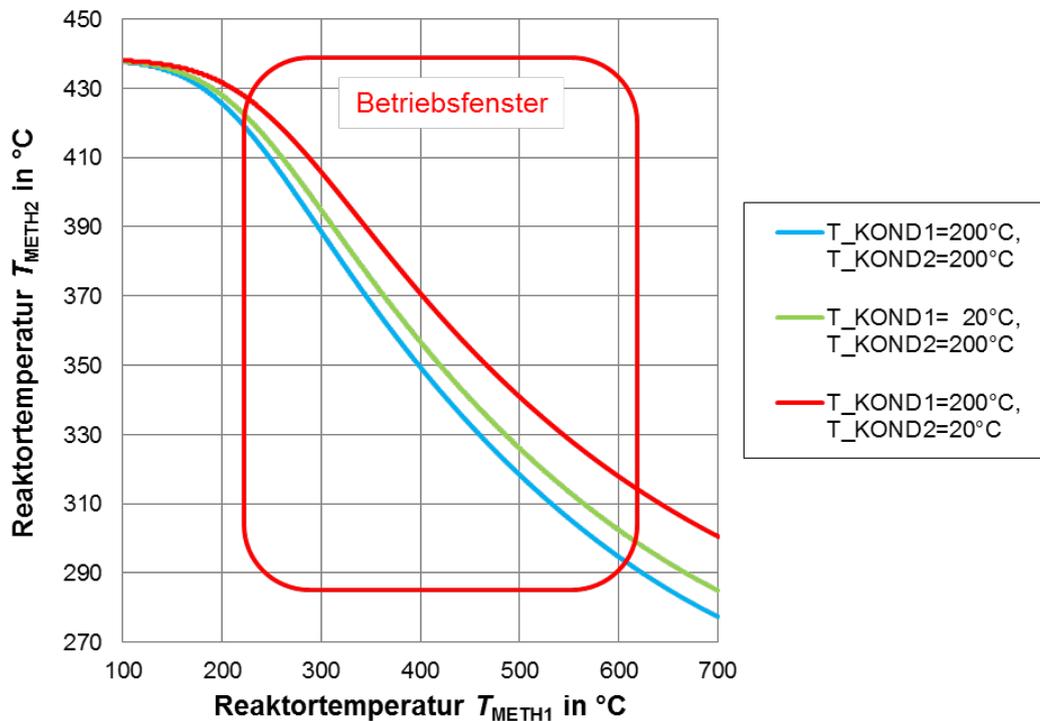


Abbildung 3.6: Einfluss der Kondensatortemperaturen T_{KOND1} und T_{KOND2} . Benötigte Gleichgewichtstemperatur T_{METH2} zur Einhaltung aktueller Grenzwerte in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur T_{METH1} für $T_{KOND3} = 80$ °C.

Fazit:

Anhand der durchgeführten Berechnungen zum thermodynamischen Gleichgewicht der Methanisierung eines Synthesegases der in AP 2 ermittelten Zusammensetzung konnten wichtige Grundlagen für die Auswahl des Methanisierungskonzeptes gewonnen werden. Neben dem grundlegenden Einfluss von Temperatur, Druck und Eduktgaszusammensetzung wurden Maximaltemperaturen für ein einstufiges Konzept für aktuelle und perspektivische Gasnetzrestriktionen ermittelt. Diese können durch unterstöchiometrische Fahrweise bzw. durch Trocknung vor der Methanisierung optimiert werden. Generell sind ein- und zweistufige Methanisierungsverfahren denkbar. Ein einstufiges Konzept ist allerdings nur bei perspektivischen Grenzwerten zu realisieren.

3.2 Vorversuche an Festbettapparatur (Katalysatorstabilität, Einflussgrößen)

Nach theoretischer Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts wurden in diesem AP die reaktionstechnischen Eigenschaften relevanter Katalysatoren für die Methanisierung von CO und CO₂ untersucht. Die Reaktionskinetik ist strikt von der Thermodynamik zu trennen. Letztere kann lediglich den Zustand der Reaktanden im Gleichgewicht beschreiben. Die Einflüsse von Temperatur, Druck und Konzentrationen auf das thermodynamische Gleichgewicht können sich erheblich vom Einfluss auf die Kinetik unterscheiden. Beispielsweise begünstigen niedrige Temperaturen bei exothermen Reaktionen eine hohe Produktausbeute (Prinzip vom kleinsten Zwang nach Le Chatelier). Die Geschwindigkeit aller chemischen Reaktionen steigt nach Gleichung (13) stets mit der Temperatur. Demzufolge existiert für exotherme Reaktionen ein Optimum zwischen hohen Zielumsätzen und einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit. Erst die Bestimmung der Reaktionskinetik für den jeweiligen Katalysator ermöglicht eine Aussage über die Geschwindigkeit der untersuchten Teilreaktionen. Auf Grundlage der darüber ermittelbaren notwendigen Verweilzeit der Eduktgase kann somit für einen definierten Zielumsatz die notwendige Katalysatormasse bestimmt und dementsprechend die Größe des Reaktors dimensioniert werden.

Da kleinste Änderungen an der Katalysatorzusammensetzung Auswirkungen auf dessen Aktivität und Selektivität haben können, muss für jeden Katalysator eine spezifische Reaktionskinetik ermittelt werden. Auch die Verwendung verschiedener Trägermaterialien kann große Auswirkungen haben, da dieser nicht nur die spezifische Oberfläche beeinflusst, sondern in der Regel selbst katalytisch aktiv ist.

Neben Thermodynamik und Reaktionskinetik ist die Desaktivierung des Katalysators ein entscheidender Punkt für dessen Eignung für den industriellen Einsatz. Sie beschreibt das Langzeitverhalten von Aktivität und Selektivität der Katalysatoren. Die Desaktivierung hängt meist stark von Reinheit und Zusammensetzung des Eduktgases ab. Katalysatorgifte wie beispielsweise Schwefelverbindungen bewirken eine irreversible Schädigung der aktiven Zentren und damit einen bleibenden Aktivitätsverlust. Darüber hinaus kann durch hohe Temperaturen oder schnelle Temperaturwechsel die mechanische Stabilität des Katalysators verringert werden, was ebenfalls zu einer Aktivitätsabnahme führen kann.

3.2.1 Reaktionskinetikbestimmung im isothermen Festbett

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erwähnt, wird vorwiegend Nickel als Aktivkomponente verwendet, da es zum einen eine hohe Aktivität und hohe Methanselektivität aufweist und zum anderen im Vergleich zu Edelmetallen wie Ruthenium eine kostengünstige Alternative darstellt. Zur Steigerung der Aktivität durch Erhöhung der aktiven Oberfläche werden Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen die Aktivkomponente auf einer hochporösen, meist keramischen, Trägerstruktur fein dispergiert ist. Bei kommerziellen Katalysatoren werden darüber hinaus häufig sogenannte Promotoren verwendet, welche die katalytischen Eigenschaften des Katalysators weiterhin verbessern sollen.

Bei den am Engler-Bunte-Institut verwendeten Katalysatoren für die Waben- (Kapitel 3.3.2) und Dreiphasenmethanisierung (3PM, Kapitel 3.3.4) bildet Nickel die Aktivkomponente. Jedoch unterscheiden sie sich im verwendeten Trägermaterial und den beigemischten Promotoren. Auch wenn durch die Verwendung derselben Aktivkomponente die grundlegenden Einflüsse von Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung ähnlich sind, kann aus den zuvor genannten Gründen keine allgemeingültige Kinetik bestimmt werden. Darüber hinaus müssen für die Methanisierung von CO und CO₂ unterschiedliche Reaktionskinetiken bestimmt oder über die in dargestellte Wassergasshift-Reaktion gekoppelt werden. Die vollständige Beschreibung der Co-Methanisierung von CO und CO₂ für einen einzelnen Katalysator ist dementsprechend mit einem hohen messtechnischen Aufwand verbunden.

Es wurden sowohl für Waben- als auch Dreiphasenmethanisierung reaktionstechnische Versuche durchgeführt, um die unterschiedlichen Reaktorkonzepte – auch im Ausblick auf AP 3.3 – detailliert beschreiben zu können. Hierzu werden am Engler-Bunte-Institut für beide Konzepte Reaktionskinetik-Versuche in isothermen Festbettreaktoren durchgeführt. Untersuchungen haben ergeben, dass die Methanisierung von CO wie erwartet um ein Vielfaches schneller abläuft als die von CO₂ [23]. Somit ist die CO₂-Methanisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und hat den größten Einfluss auf die Dimensionierung der Reaktoren. Bei der Auslegung kann die Methanisierung von CO somit vernachlässigt werden. Wie im Folgenden erläutert wird, spielt CO allerdings eine große Rolle bei der Langzeitstabilität des Katalysators.

3.2.2 Kinetik des in der 3PM eingesetzten Katalysators

Um den Einfluss von Stoff- und Wärmetransport auszuschließen, wurde die experimentelle Bestimmung der Reaktionskinetik in einem nahezu isothermen

Festbettreaktor durchgeführt. Im Folgenden wird der Einfluss der Reaktionstemperatur sowie der Gaszusammensetzung auf die CO_2 -Methanisierung untersucht. Der verwendete SiO_2 -geträgerte Nickelkatalysator findet in gleicher Form in der 3PM Anwendung [23].

Der verwendete Reaktor ist zur besseren Temperierung in drei Heizzonen unterteilt. Durch Verdünnung der Katalysatorschüttung mit SiO_2 und durch die Zugabe von Inertgas kann ein nahezu isothermer Betrieb gewährleistet werden. Vor Versuchsbeginn wird der Katalysator durch Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre aktiviert. Der Aufbau des Reaktors und des gesamten Versuchstandes ist in Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 dargestellt.

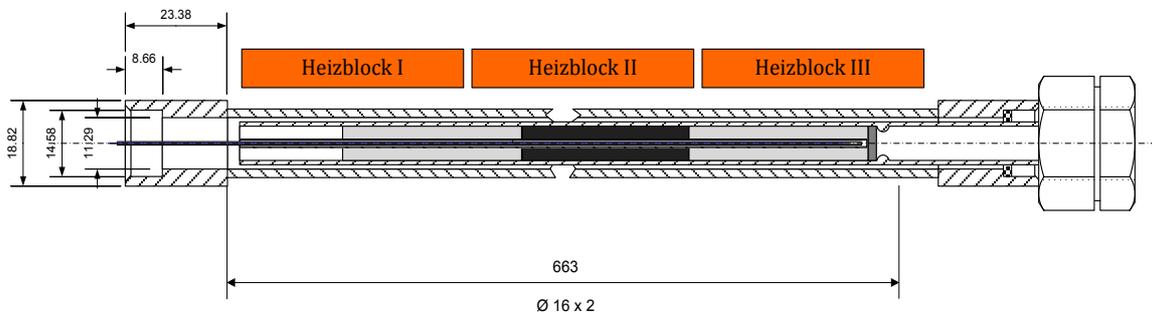


Abbildung 3.7: Querschnitt des isothermen Festbettreaktors zur Untersuchung der Kinetik eines SiO_2 -geträgerten Nickelkatalysators [23].

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasserstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methanisierung wurde der H_2 -Partialdruck zwischen 1 – 5 bar variiert. In Abbildung 3.9 ist ein deutlicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit erhöhter Wasserstoffkonzentration zu erkennen. Im Vergleich dazu ist der in Abbildung 3.10 dargestellte Einfluss von CO_2 für die jeweilige Reaktionstemperatur nur sehr gering. Der CO_2 -Partialdruck wurde zwischen 0,75 – 1,25 bar variiert. Grundlegend kann der unterschiedlich starke Einfluss der Edukte mit der in dargestellten Elementarreaktion der CO_2 -Methanisierung erklärt werden. Da für jedes CO_2 -Molekül vier H_2 -Moleküle auf der Katalysatoroberfläche benötigt werden, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in höherem Maße vom H_2 -Partialdruck ab. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in beiden Diagrammen deutlich zu erkennen.

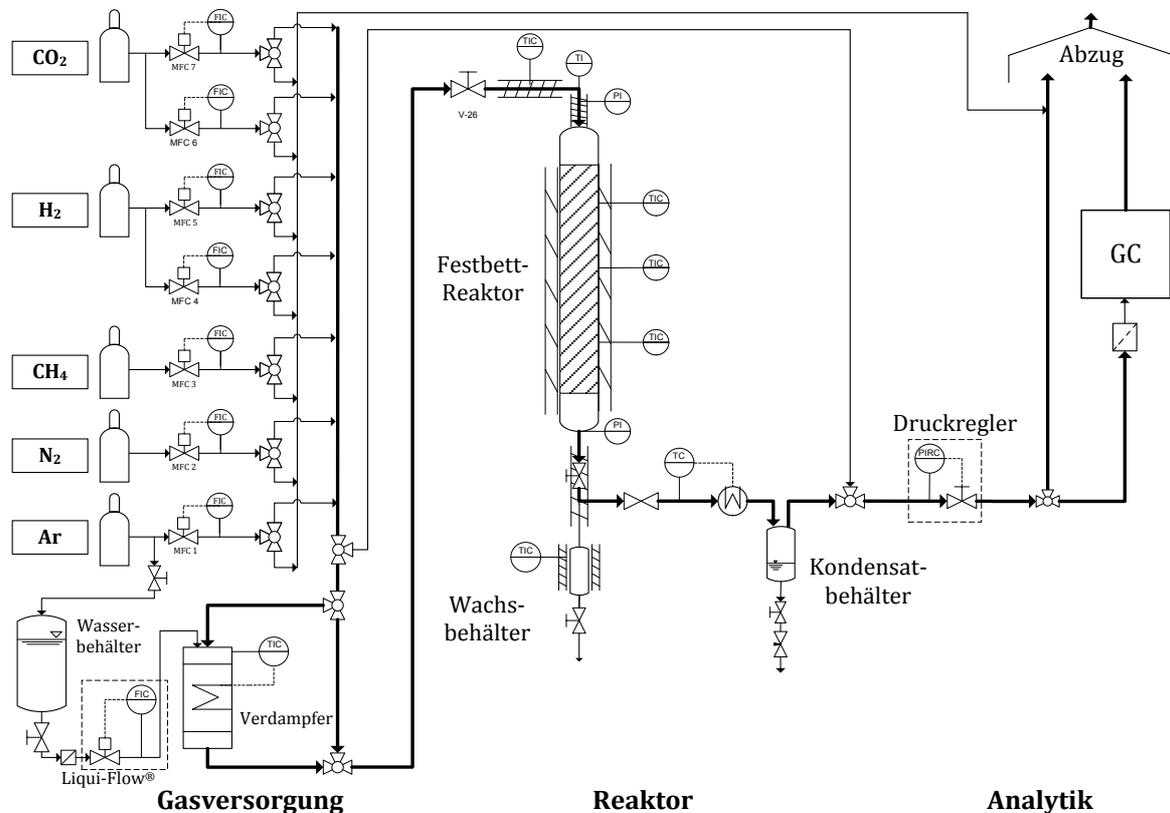


Abbildung 3.8: Versuchsaufbau für den Betrieb des isothermen Festbettreaktors [23].

Neben den Edukten wurde auch der Einfluss der Produktgase auf mögliche Hemmungen der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Bei der Variation des CH_4 -Partialdrucks konnte keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Hingegen zeigte sich bei Variation des Dampfanteils vor allem bei hohen Temperaturen eine starke Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit. In Abbildung 3.11 ist zu erkennen, dass diese Hemmung allerdings mit steigendem H_2O -Partialdruck abnimmt. Dies kann damit erklärt werden, dass Wasserdampf schon bei geringem Partialdruck auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und einen großen Teil der Oberfläche bedeckt.

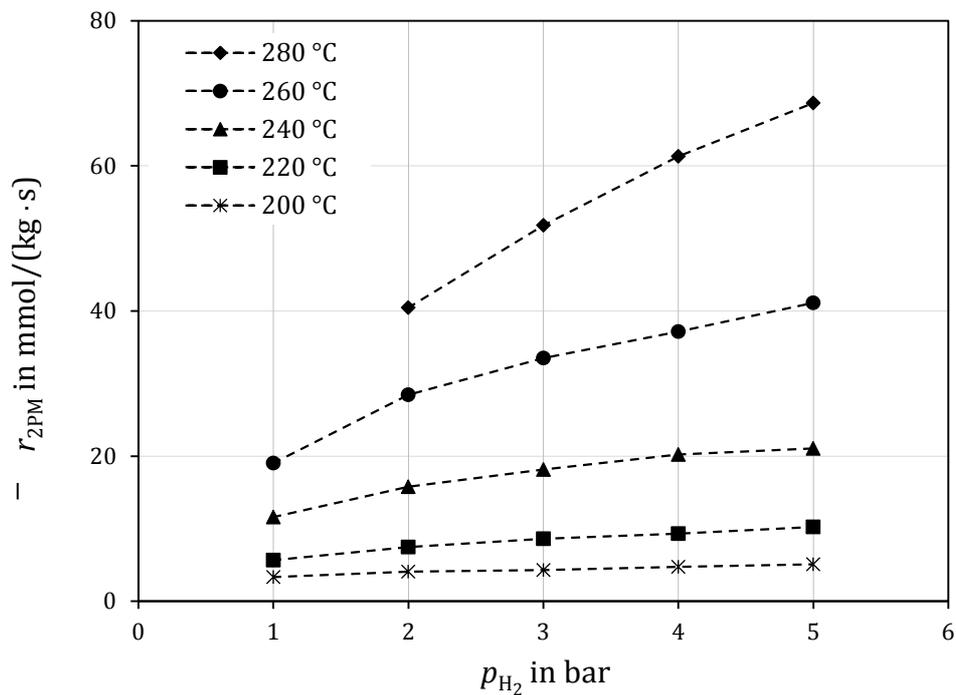


Abbildung 3.9: Einfluss von H_2 auf die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_{CO_2} = 1$ bar [23].

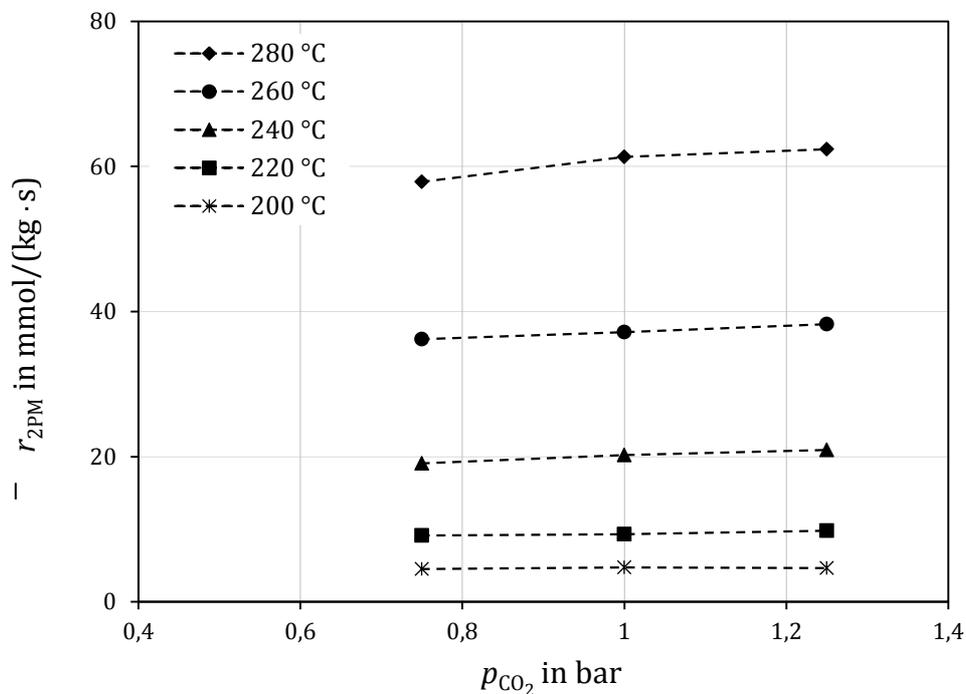


Abbildung 3.10: Einfluss von CO_2 auf die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_{H_2} = 4$ bar [23].

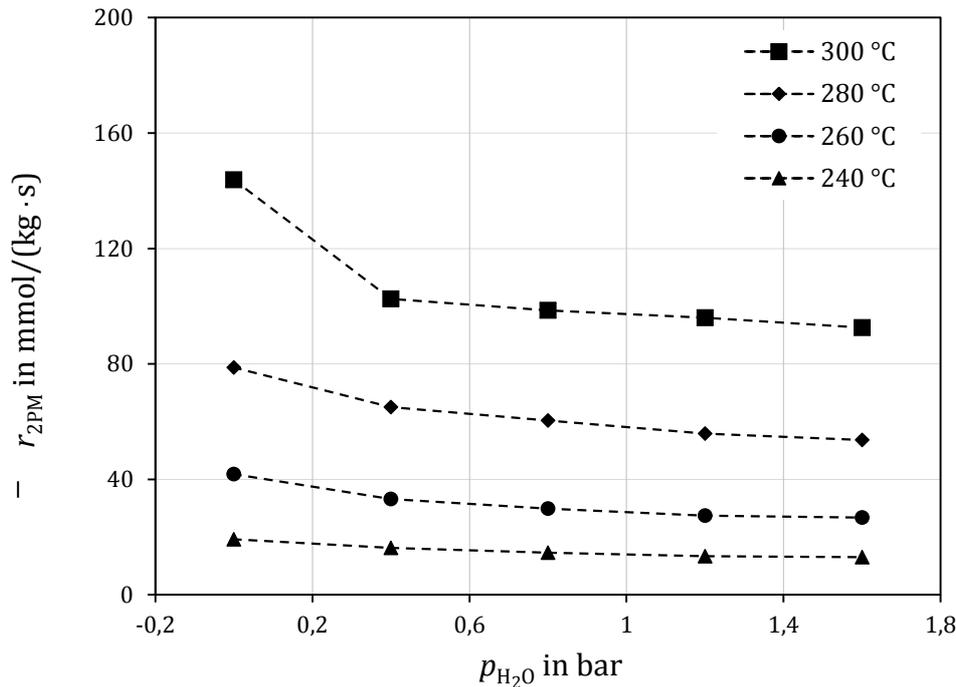


Abbildung 3.11: Einfluss von H_2O auf die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_{CO_2} = 1$ bar und $p_{H_2} = 4$ bar [23].

Durch umfangreiche Messkampagnen mit zwei Katalysatorchargen konnten auf Basis eines Potenzansatzes (Gleichung (12)) Reaktionsordnungen, die Aktivierungsenergie E_A und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0 angepasst werden (Gleichung (13)). Zur besseren Übertragbarkeit der Festbettversuche auf das dreiphasige System wurde die Reaktionsgeschwindigkeit mit Konzentrationen anstatt Partialdrücken formuliert. Die zur Beschreibung des Löslichkeitsgleichgewichtes benötigten Henry-Koeffizienten wurden in Vorgängerarbeiten bestimmt [24]. Auch die Limitierung durch das thermodynamische Gleichgewicht wurde durch die Verwendung von K_p nach Gleichung (10) berücksichtigt. Aufgrund der Hemmung durch einen steigenden Wasserdampfanteil ergibt sich folgender kinetischer Ansatz. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

$$r_{CO_2 \rightarrow CH_4} = k \cdot \frac{c_{H_2}^\alpha \cdot c_{CO_2}^\beta}{(1 + c_{H_2O}^\gamma)} \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} p_{H_2}^4} \cdot \frac{1}{K_p}\right) \quad (17)$$

$$He_{i,px} = \frac{p_i}{c_{i,L}} \quad (18)$$

Tabelle 3.4: Angepasste reaktionstechnische Parameter für die Reaktionskinetik der CO₂-Methanisierung an einem SiO₂-geträgerten Nickelkatalysator [23].

E_A	k_0	α	β	γ
kJ/mol	mol/(kg·s)/ (mol/m ³) ^{0,5}	-	-	-
81,837	1,12 · 10 ⁶	0,4	0,1	0,1

Nach den im isothermen Festbett durchgeführten Reaktionskinetikmessungen wurde die Übertragbarkeit auf das Dreiphasensystem durch Betrachtung des Löslichkeitsgleichgewichts geprüft. Durch die zusätzliche Phase ergeben sich Unterschiede zum zweiphasigen System. Zum einen sorgt der Gas-Flüssig-Stofftransport für eine geringere effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Zum anderen führt die Löslichkeit von Wasser im Wärmeträgeröl zu dessen Akkumulation und damit zur Inhibierung der Reaktionsinetik durch Erhöhung des Wasseranteils an der Katalysatoroberfläche.

Die aus dem kinetischen Ansatz ermittelten CO₂-Umsätze wurden in einem Paritätsblock als Funktion der Messergebnisse in der Blasensäule aufgetragen (Abbildung 3.12). Daraus ist ersichtlich, dass sich die Messdaten durch den Potenzansatz ausreichend genau abbilden lassen und somit die Übertragbarkeit gewährleistet ist. Die Standardabweichung beträgt 12,6 %, der mittlere relative Fehler liegt bei + 1,2 %. Die mit dem Modell berechneten Umsätze sind also im Schnitt etwas höher als die aus experimentellen Daten ermittelten. Oberhalb von 280 °C liegen die experimentell bestimmten Umsätzen unterhalb der kalkulierten. Dies spricht für eine Stofftransportlimitierung, welche bei der Dimensionierung eines realen Reaktors beachtet werden muss.

3.2.3 CO₂-Reaktionskinetik bei der Wabenmethanisierung

Die Bestimmung der CO₂-Reaktionskinetik für den bei der Wabenmethanisierung verwendeten Katalysator wurde analog zu den reaktionskinetischen Untersuchungen in Kapitel 3.2.2 im isothermen Festbett durchgeführt [25]. Neben verschiedenen Promotoren ist dieser Nickel-Katalysator Al₂O₃-geträgert, weshalb aufgrund der veränderten katalytischen Eigenschaften eine eigenständige Kinetik bestimmt werden muss. Im Gegensatz zur Dreiphasenmethanisierung konnte bei diesen Untersuchungen kein hemmender Einfluss des Wasserdampfs festgestellt werden, was auf die veränderte Trägerstruktur zurückgeführt werden könnte. Da der Katalysator in einem zweiphasigen System eingesetzt wird, wurde die Reaktionskinetik als Funktion der Partialdrücke analog

Gleichung (19) formuliert. Die numerisch bestimmten Parameter zur Abbildung der Messergebnisse durch den reaktionskinetischen Ansatz finden sich in Tabelle 3.5.

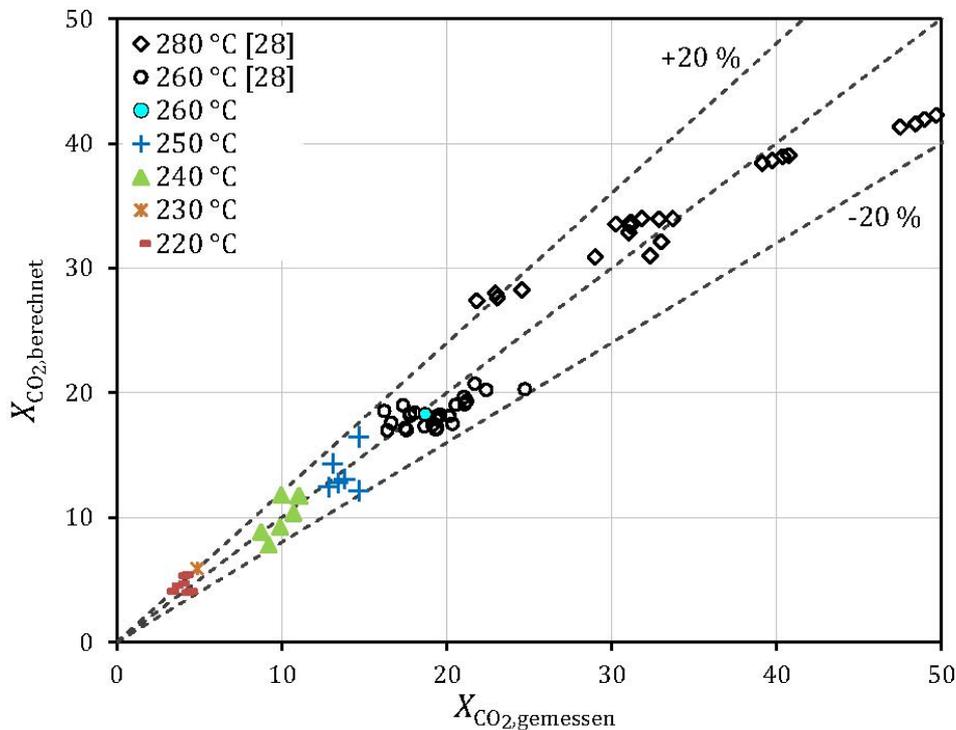


Abbildung 3.12: Paritätsplot über 138 Messpunkte im Vergleich zur Kalkulation durch die in Gleichung (15) beschriebene Kinetik [23].

$$r_{CO_2 \rightarrow CH_4} = k \cdot p_{H_2}^\alpha \cdot p_{CO_2}^\beta \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{CO} p_{H_2}^4} \cdot \frac{1}{K_p}\right) \quad (19)$$

Tabelle 3.5: Angepasste reaktionstechnische Parameter für die Kinetik der CO₂-Methanisierung an einem Al₂O₃-geträgerten Nickelkatalysator [25].

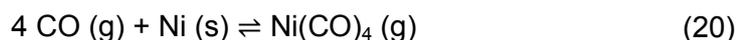
E_A	k_0	α	β
kJ/mol	mol/(kg·s·bar ^{1,01})	-	-
84,0	$9,98 \cdot 10^5$	0,47	0,54

Es ist zu erkennen, dass E_A und k_0 vergleichbar mit den reaktionskinetischen Parametern für den SiO-geträgerten Katalysator in Tabelle 3.4 sind. Jedoch unterscheiden sich die Reaktionsordnungen sowie der Einfluss der Produktgase auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die ermittelten Reaktionskinetiken für beide Katalysatoren

werden weiterführend für die Auslegung der realen Reaktorsysteme verwendet, indem sie mit Wärme- und Stofftransport verknüpft werden.

3.2.4 Desaktivierung von Ni-Katalysatoren

Bei geringen Reaktionstemperaturen und niedrigen H_2/CO -Verhältnissen ist bei Ni-Katalysatoren die Bildung von Nickeltetracarbonyl möglich, welche nach Gleichung (20) erfolgt. Im Vergleich zur spontanen Migration von elementarem Nickel ab einer Temperatur von etwa 600 °C ist bei Anwesenheit von CO somit schon bei niedrigen Temperaturen eine Desaktivierung durch den Übergang des Nickels in die Gasphase und demzufolge eine Reduktion der aktiven Oberfläche möglich. Die Bildung von $Ni(CO)_4$ wird für den anfänglichen Aktivitätsverlust verantwortlich gemacht, der nach Verwendung eines frisch aktivierten Ni-Katalysators zu beobachten ist. Nach einer gewissen Reaktionszeit ist diese Formierung abgeschlossen und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerfall des Carbonyls ein [26]. Aufgrund der Exothermie der Carbonylbildung ist bei Temperaturen oberhalb von etwa 220 °C von keiner CO-induzierten Agglomeration der Nickelkristalle mehr auszugehen. Darüber hinaus bewirkt Wasserstoff eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes auf die Eduktseite. Da bei der vollständigen Co-Methanisierung von Synthesegas ein hohes H_2/CO -Verhältnis im Reaktor vorliegt, kann die Bildung von Nickelcarbonylen vermieden werden, sofern die Reaktionstemperatur 220 °C nicht unterschreitet. Von Sintern der keramischen Trägerstruktur und der daraus folgende Abnahme der spezifischen Oberfläche ist erst ab Temperaturen von etwa 900 °C auszugehen.



Hauptursache der Desaktivierung bei der Methanisierung CO-haltiger Synthesegase ist die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der aktiven Oberfläche. Allgemein wird dies auf die starken Wechselwirkungen von CO mit der Aktivkomponente zurückgeführt, welche durch H_2 -Mangel verstärkt werden.

Es wird zwischen verschiedenen Kohlenstoffspezies unterschieden, die mit elementarem Nickel Oberflächenkomplexe eingehen und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gebildet werden. Diese Spezies sind in Tabelle 3.6 dargestellt. Das bei Temperaturen von $T < 250\text{ °C}$ gebildete, reaktive C_α ist ein zur CO-Methanisierung notwendiges Intermediär, welches allerdings auch abhängig von der Reaktionstemperatur parallel zu den Methanisierungsreaktionen weiter reagieren kann. Bei Temperaturen von 250 °C bis 450 °C kann sich das inaktivere C_β bilden, welches sich als Polymer über die aktiven Zentren legt und die Desaktivierung beschleunigt. Steigt die Reaktionstemperatur weiter,

kann sich der Kohlenstoff oberhalb von 500 °C auch zu Graphit-ähnlichen Formen C_γ entwickeln. Hervorzuheben ist auch die Bildung vermikularer Strukturen, bei denen das Karbidwachstum unterhalb des Metallkristalles beginnt und diesen vom Träger entkoppelt. Steht zu wenig Wasserstoff zur Verfügung, um eine ausreichende Hydrierung von C_α zu gewährleisten, so können sich inaktive Kohlenstoffspezies auch bei moderaten Temperaturen bilden. In diesem Fall ist die Rate der Hydrierung von C_α geringer als die der Bildung desaktivierender Spezies, weshalb höhere H_2 -Partialdrücke die Bildungsrate inaktiver Kohlenstoffverbindungen verringern. Gleiches gilt für Wasser, welches entweder direkt oder über eine vorgelagerte Wasser-Gas-Shift-Reaktion zur Hydrierung beiträgt [27–31].

Tabelle 3.6: Beschreibung möglicher Kohlenstoffspezies auf Ni-Katalysatoren bei der CO-Methanisierung in Abhängigkeit von der Bildungstemperatur T [28].

Struktur	Bezeichnung	Beschreibung	Bildungstemperatur T in °C
Adsorbierter, atomarer Kohlenstoff	C_α	Reaktiv, Intermediär der Methanisierung	200 – 400
Amorphes Kohlenwasserstoff-Polymer	C_β	Liegt als Film oder Faser vor, bewirkt Desaktivierung	250 – 500
Vermikulares, amorphes Kohlenwasserstoffpolymer	C_γ	Wurmartige Karbidform, lagert sich unter Aktivkomponente an	300 – 1000
Graphit	C_c	Kristalliner, elementarer Kohlenstoff	> 500

Hohe CO-Partialdrücke beschleunigen hingegen die Desaktivierung, was ganz allgemein mit der Boudouard-Reaktion in Gleichung zu erklären ist. Wird ein kritisches H_2/CO -Verhältnis von 0,25 unterschritten, so ist in jedem Fall eine Ablagerung von Kohlenstoff festzustellen. Einmal initiiert, ist auch bei höherem Wasserstoffanteil ein Wachstum der Karbidspezies zu beobachten [28]. All diese Erkenntnisse basieren auf experimentellen Ergebnissen, die nicht immer mit der Berechnung von kritischen Temperaturen, Konzentrationen oder Drücken durch die Thermodynamik übereinstimmen.

3.3 Vorauswahl geeigneter Methanisierungsverfahren

Bei der Entwicklung eines für Res2CNG geeigneten Methanisierungsprozesses stehen verschiedene Reaktortypen zur Auswahl. Generell ist darauf zu achten, dass neben einer schnellen Reaktionskinetik eine effiziente Wärmeauskopplung möglich ist und eine akzeptable Desaktivierungsrate für eine gute Langzeitstabilität des Katalysators sorgt. Neben thermochemischen Verfahren können Methanisierungsreaktionen auch in Bio-Reaktoren durchgeführt werden. Da die Mikroorganismen allerdings niedrige Reaktionstemperaturen erfordern und somit die Einkopplung der Reaktionswärme in andere Anlagenteile nicht möglich ist, werden diese im Folgenden nicht betrachtet. Allgemein kann die thermochemische Methanisierung in folgenden Reaktoren durchgeführt werden:

- Festbett (adiabat oder gekühlt)
- Strukturierte Reaktoren
- Wirbelschicht (isotherm)
- Dreiphasenreaktoren (3PM)

3.3.1 Festbettreaktoren

Festbettreaktoren stellen bislang den Stand der Technik dar und finden als adiabate Reaktoren mit Zwischenkühlung zur SNG-Produktion aus Kohle Anwendung oder sie werden als gekühlte Reaktoren für die ersten dezentralen PtG-Pilotprozesse verwendet [21,32–34].

Bei der adiabaten Fahrweise sorgt die Reaktionswärme der Methanisierung selbst für eine Aufheizung des Reaktionsgases, welches zur Temperaturkontrolle zwischen den Reaktoren gekühlt werden muss. Dies ist zum einen erforderlich, da die Methanisierung bei hohen Temperaturen durch das thermodynamische Gleichgewicht gehemmt ist und zum anderen, da Katalysatoren aufgrund thermischer Desaktivierung nur in gewissen Bereichen betrieben werden können. Eine Begrenzung der Reaktortemperatur, vor allem in der ersten Stufe, erfolgt entweder durch Produktgasrückführung oder durch Verdünnung des Reaktionsgases. Zur Verdünnung eignet sich zum einen Wasserdampf, welcher nach dem Reaktor auskondensiert werden kann. Da Wasser ein Reaktionsprodukt ist, wird allerdings auch das Gleichgewicht auf die Eduktseite verschoben. Je nach Katalysator kann auch die Kinetik gehemmt werden (s. Gleichung (17)). Möglich ist auch eines der Edukte im Überschuss zuzuführen, welches zusätzlich Reaktionswärme aufnimmt.

Eine weitere Möglichkeit ist es eines der Edukte gestuft zuzugeben. Liegt Wasserstoff im Überschuss vor sorgt die hohe molare Wärmekapazität für eine moderate Temperaturerhöhung im Reaktionsgas [35]. Außerdem wird durch eine nicht stöchiometrische Mischung der Umsatz limitiert. Es kann auch CO₂ im Überschuss, beispielsweise durch einen Recycle, hinzugeführt und nach dem Reaktor mittels Sauer gaswäsche abgetrennt werden. Dies wird beim ECN in den Niederlanden sowie beim GoBiGas-Projekt in Schweden angewandt [4,36].

Festbettreaktoren können in Form von Rohrbündelreaktoren auch mit gekühltem Mantel ausgeführt werden. Hierdurch können bei passender Dimensionierung Temperaturspitzen im Katalysatorbett vermieden werden. Durch die geringere Gasaustrittstemperatur können pro Reaktor höhere Umsätze erzielt werden. Umgesetzt wurde ein solches Konzept bei der Power-to-Gas-Anlage in Werlte [37].

3.3.2 Strukturierte Reaktoren

Strukturierte Reaktoren können als Sonderform der gekühlten Festbettreaktoren gesehen werden. Der Wärmetransport wird durch Trägermaterialien gezielt gestärkt, um die Reaktionswärme optimal abführen zu können. Zu nennen sind hier beispielsweise Wabenreaktoren, bei welchen eine metallische oder keramische Trägerstruktur mit katalytisch aktivem Material beschichtet wird [38] und die Wabekörper über einen Doppelmantel mit Öl oder Siedewasser gekühlt werden. Je nach Dimension der Apparate wird auch von Mikroreaktoren gesprochen, welche sich durch ein besonders hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auszeichnen [39]. Strukturierte Reaktoren sind aufgrund ihres eher komplexen Aufbaus vornehmlich für kleine bis mittlere Anlagengrößen geeignet.

3.3.3 Wirbelschicht-Reaktoren

Wirbelschicht-Reaktoren sind ebenfalls zweiphasige Reaktoren, bei denen der Katalysator in Form eines Wirbelbettes vorliegt. Hierdurch wird aufgrund des guten Wärmeüberganges eine nahezu isotherme Reaktortemperatur erreicht. Außerdem soll die gute Wärmeabfuhr für eine erhöhte Toleranz gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Einsatzgas sorgen [37]. Ein erheblicher Nachteil von Wirbelbetten ist allerdings die mechanische Belastung der Katalysatorpartikel durch die permanente Bewegung und ihre daraus resultierende mechanische Zerstörung [33].

3.3.4 Dreiphasenreaktoren

Bei Dreiphasenreaktoren dient eine Flüssigphase zur Dispergierung der Katalysatorpartikel und sorgt für eine gute Abfuhr der Reaktionswärme. Somit kann der Reaktor nahezu isotherm betrieben werden [32]. Die Kühlung erfolgt durch einen internen Wärmeübertrager oder über eine externe Zirkulation der Flüssigkeit. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit einen Katalysator-make-up (= Austausch des verbrauchten Katalysators) während des Betriebes zu realisieren. Darüber hinaus ist bei der Realisierung als Blasensäule die Fertigung des Reaktors vergleichsweise einfach. Die Auslegung gestaltet sich aufgrund der komplexen Hydrodynamik jedoch schwierig [40].

3.3.5 Zweistufiges Reaktorkonzept

Die Auswahl der Reaktoren für das Res2CNG-Verfahren erfolgte auf Basis der thermodynamischen Betrachtungen in Kapitel 3.1 und in Abstimmung mit den Untersuchungen zur Wärmeintegration in AP 4. Die Festbettkaskade mit Zwischenkühlung als Stand der Technik ermöglicht zwar die Auskopplung der Reaktionswärme auf einem sehr hohen Temperaturniveau, diese ist aufgrund weiterer Hochtemperatur-Wärmequellen wie der SOEC und der Synthesegaskühlung bei Res2CNG allerdings nicht erforderlich. Auch die SNG-Kapazität des Res2CNG-Verfahrens ist um Größenordnungen kleiner als die von Kohlevergasungsanlagen, bei welchen typischerweise Festbettkaskaden zum Einsatz kommen. Deshalb wurde ein zweistufiges Verfahrenskonzept erarbeitet, von welchem aufgrund der geringeren Stufenanzahl zukünftig geringere Investitions- und ggf. Betriebskosten erwartet werden können. Generell ist bei einem zweistufigen Konzept die Einhaltung aktueller Regelwerke mit verschiedenen Reaktortypen umsetzbar. Zur Wahl einer geeigneten Kombination wurde der Einfluss der Kondensationstemperatur zwischen den Reaktoren variiert. In Abbildung 3.13 ist dies in Analogie zu Abbildung 3.6 dargestellt. Das Auswahlkriterium für ein geeignetes zweistufiges Verfahren war somit der erforderliche Kühlbedarf für die Kondensation zwischen den Reaktoren. Je höher die Kondensationstemperatur gewählt werden kann, desto geringer der Exergieverlust. Die Berechnungen wurden mit demselben zugrundeliegenden Modell durchgeführt (siehe Abbildung 3.5). Eine Trocknung auf einen Taupunkt von 20 °C nach der ersten Stufe führt zu einer Erhöhung der zulässigen Gleichgewichtstemperatur im zweiten Reaktor von bis zu mehreren hundert Grad, abhängig von der erzielten Temperatur im ersten Reaktor. Die

Kombinationen verschiedener Reaktortypen können nun entsprechend der Gleichgewichtstemperaturen am Reaktorausgang in Betriebsbereiche unterteilt werden, woraus der Energiebedarf für die Zwischenkondensation qualitativ abgeschätzt werden kann.

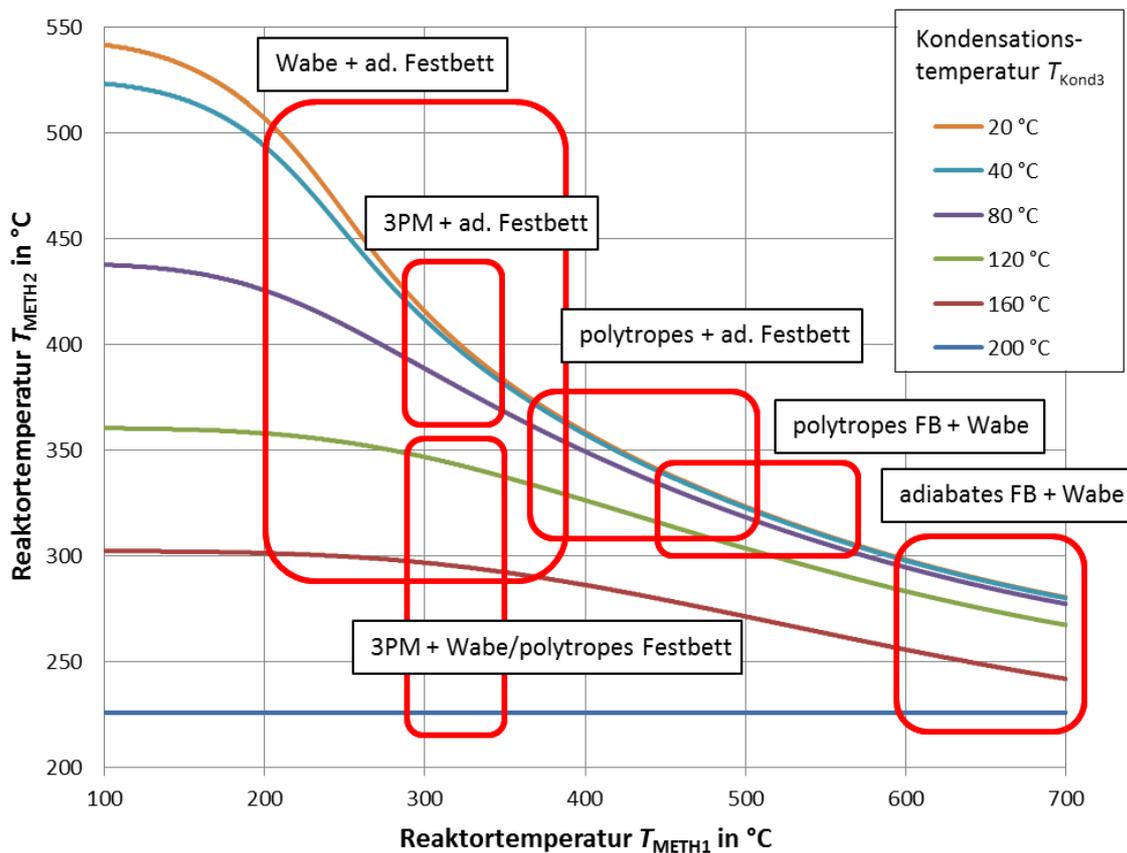


Abbildung 3.13: Einfluss der Kondensationstemperatur T_{KOND3} auf die zulässige Gleichgewichtstemperatur T_{METH2} zur Einhaltung aktueller Grenzwerte in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur T_{METH1} für $T_{\text{KOND1}} = T_{\text{KOND2}} = 80 \text{ °C}$.

Auf Basis der oben aufgeführten Vor- und Nachteile der jeweiligen Reaktoren wurde die in Abbildung 3.14 dargestellte Verschaltung aus 3PM und Wabenmethanisierung gewählt. Sie dient als Grundlage für die Entwicklung eines geeigneten Methanisierungsprozesses, welcher bezüglich des Wärmemanagements für den Gesamtprozess optimiert ist. Da die erste Stufe isotherm und die zweite polytrop betrieben wird, kann durch eine vergleichsweise hohe tolerierbare Kondensationstemperatur zwischen den Stufen ein effizienter Betrieb gewährleistet werden. Die externe Umwälzung des Wärmeträgermediums der 3PM ermöglicht die kontinuierliche Nachführung von Katalysator, welche aufgrund von CO-induzierter Desaktivierung erforderlich sein kann. Setzt man vollständigen CO-Umsatz in der ersten Stufe voraus, was durch die schnellere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur CO₂-

Methanisierung gerechtfertigt ist, kann eine Desaktivierung durch CO im Wabenreaktor ausgeschlossen werden. Aufgrund der guten Wärmeabfuhr in strukturierten Reaktoren ist die Wahl des vergleichsweise komplexen Reaktortyps angebracht. Im Vergleich zur Festbettkaskade können zwei Reaktoren eingespart werden. Durch geeignete Reaktionsführung kann eine Produktqualität erreicht werden, durch die der Aufwand der nachgeschalteten Gasaufbereitung erheblich reduziert werden kann.

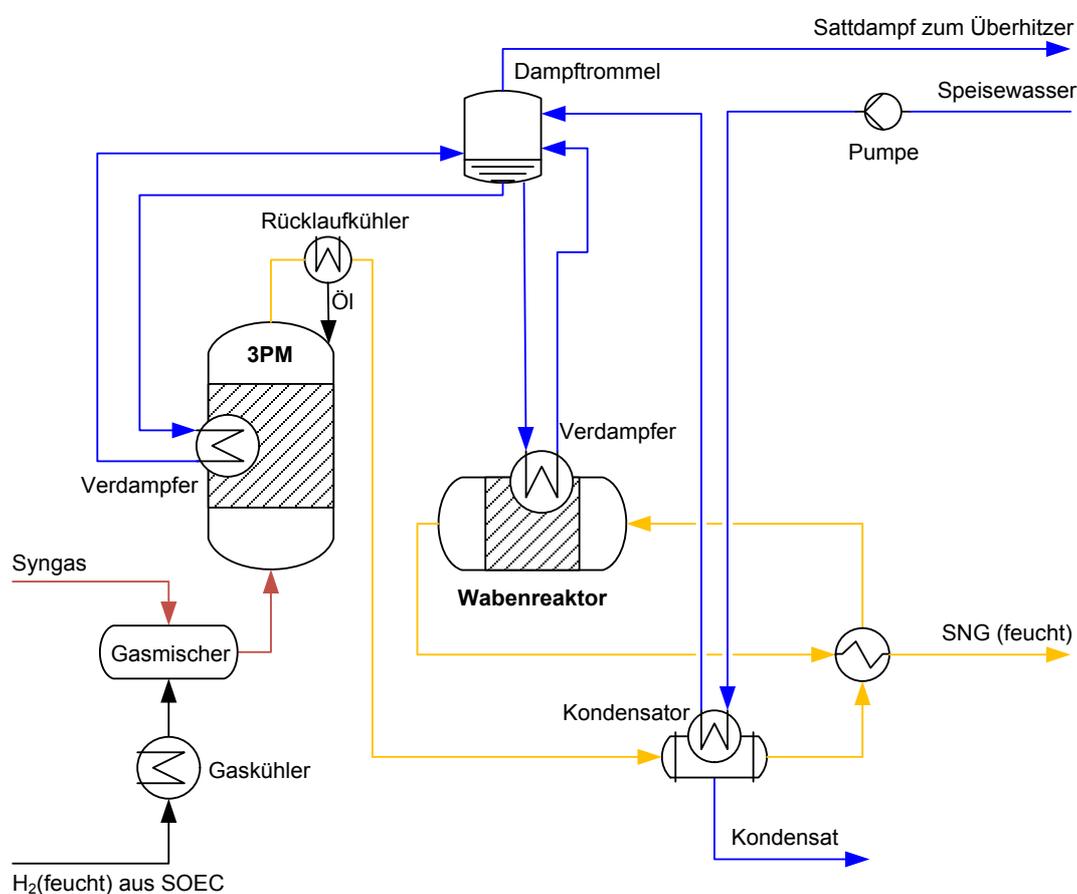


Abbildung 3.14: Zweistufige Methanisierung aus 3PM und Wabenreaktor zur SNG-Erzeugung mit integrierter Sattdampferzeugung (Einhaltung aktueller Grenzwerte).

3.4 Gasreinigung

Das in der Wasserdampf-O₂-Vergasung produzierte Synthesegas muss vor der katalytischen Methanisierung gereinigt werden. Durch Abrieb des Bettmaterials sowie durch Austrag von biomassestämmiger Asche enthält das Gas Staubpartikel unterschiedlicher Größe. Da zur möglichst vollständigen Kohlenstoffnutzung ein allothermes Vergasungsverfahren gewählt wurde, enthält das Synthesegas kondensierbare und flüchtige Teere, auch wenn deren Anteil kann durch geeignetes Bettmaterial und einen Teerreformer reduziert werden kann. Je nach Reststoff sind im Synthesegas HCl, NH₃ und gasförmige Schwermetallverbindungen enthalten. Als großes Katalysatorgift zählen sämtliche Schwefelverbindungen, wie COS, Mercaptane und vor allem H₂S. Um eine hohe Standzeit der Methanisierungsreaktoren zu gewährleisten, müssen diese Begleitstoffe abgetrennt werden.

Da durch den stationären Betrieb und durch die vollständige Nutzung des biogenen Kohlstoffes keine Speicherung von H₂ oder CO₂ erforderlich ist, müssen keine Reinigungsstufen vor Gasspeichern betrachtet werden. Sauerstoff aus der Elektrolyse liegt in Reinform vor und kann somit direkt den Vergaser speisen. Elektrolysewasserstoff enthält lediglich Dampf. Es muss demzufolge auf die Gastemperatur geachtet werden, um Kondensation zu vermeiden. Es ist somit keine Aufbereitung des Wasserstoffs vor der Methanisierung erforderlich. Das produzierte SNG muss abschließend lediglich getrocknet werden, um den zur Einspeisung erforderlichen Taupunkt zu erzielen. Typische Anforderungen an die Gasreinheit für verschiedene Synthesegasanwendungen sind in Tabelle 3.7 dargestellt.

Tabelle 3.7: Typische Anforderungen an die Gasreinheit für verschiedene Synthesegasanwendungen [41,42].

Komponente	Verbrennungsmotor	Gasturbine	Methanol-Synthese	FT-Synthese
Partikel	< 50 mg/m ³	< 30 mg/m ³	< 0,02 mg/m ³	bdl ¹
Partikelgröße	< 10 µm	< 5 µm		
Teer	< 100 mg/m ³		< 0,1 mg/m ³	
Alkalisalze		< 24 ppb		< 1 ppb

¹ bdl: below detection limit, unter der Nachweisgrenze

Komponente	Verbrennungsmotor	Gasturbine	Methanol-Synthese	FT-Synthese
NH ₃ ,HCN		< 50 ppm	< 0,1 mg/m ³	< 2 ppb
H ₂ S & COS		< 20 ppm	< 1 mg/Nm ³	< 1 ppb
HCl		< 1 ppm	< 0,1 mg/m ³	< 1 ppb

Grundsätzlich bestehen viele denkbare Gasreinigungsketten, um die erforderliche Gasreinheit vor der Synthese zu erzielen. Im Rahmen dieses Projektes werden zwei Ketten definiert, welche in Abbildung 3.15 dargestellt sind. Gasreinigung a) soll hierbei den Stand der Technik abbilden, Fall b) wird beim Res2CNG-Verfahren angewandt. Untersuchungen zu einer möglichen Heißgasreinigung mittels Teer-Reformierung sind in AP 2 beschrieben.

Die Ketten unterscheiden sich zum einen durch den Systemdruck und zum anderen durch die Abscheideverfahren. In beiden Fällen werden Hochtemperatur-Kerzenfilter eingesetzt, um große Staubpartikel abzutrennen und durch die hohe Temperatur ein Fouling durch kondensierte Teere zu verhindern. In Kette a) trennt ein Teerwäscher die flüchtigen (leichten) Teere ab, welche bei b) adsorptiv an Aktivkohle gebunden werden. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurde in beiden Fällen ein DBT-Wäscher implementiert, welcher das Gas kühlt und kondensierbare Teere abtrennt. In Kette b) werden flüchtige Teere adsorptiv in Aktivkohle-Adsorbern gebunden. H₂S als maßgeblicher schwefelhaltiger Begleitstoff wird im RME-Wäscher gelöst bzw. adsorptiv durch Eisenoxid abgetrennt. Restanteile des Katalysatorgifts H₂S werden katalytisch an Zinkoxid gebunden, um eine hohe Reinheit im Synthesegas zu erreichen.

In Hinblick auf die Investitionskosten müssen die Apparate in Abhängigkeit der Anlagenkapazität dimensioniert werden. Deshalb wird im Folgenden auf die Teilverfahren der Gasreinigungsketten näher eingegangen und die Apparateauslegung und Kostenberechnung dargestellt. Die Kostenberechnung einzelner Apparate erfolgte nach Peters et al. [43]. Die für beide Ketten identischen Gasreinigungsstufen sind in Abbildung 3.16 dargestellt.

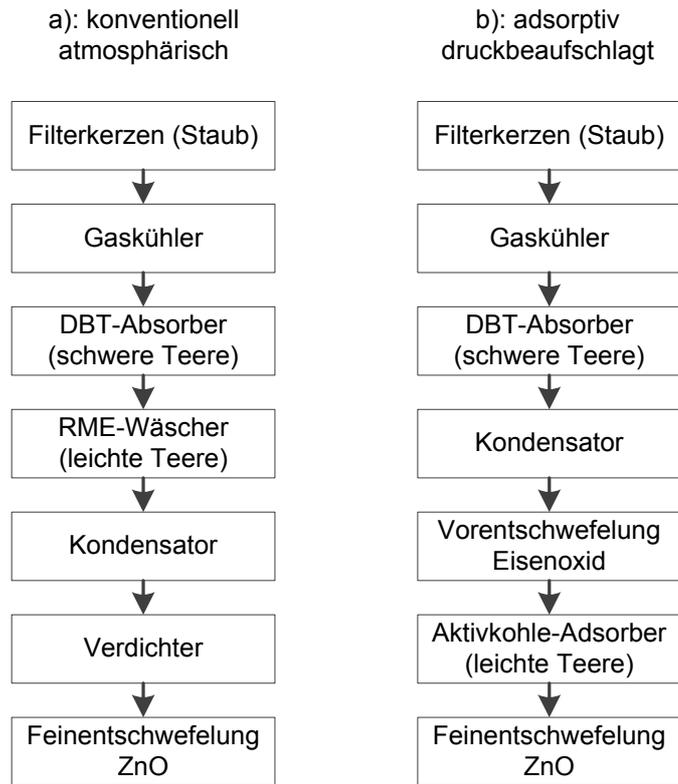


Abbildung 3.15: (a) Gasreinigungsketten für atmosphärische Vergasung (Stand der Technik), (b) Druckvergasung mittels Niedertemperatur-Adsorbentien (Res2CNG-Verfahren).

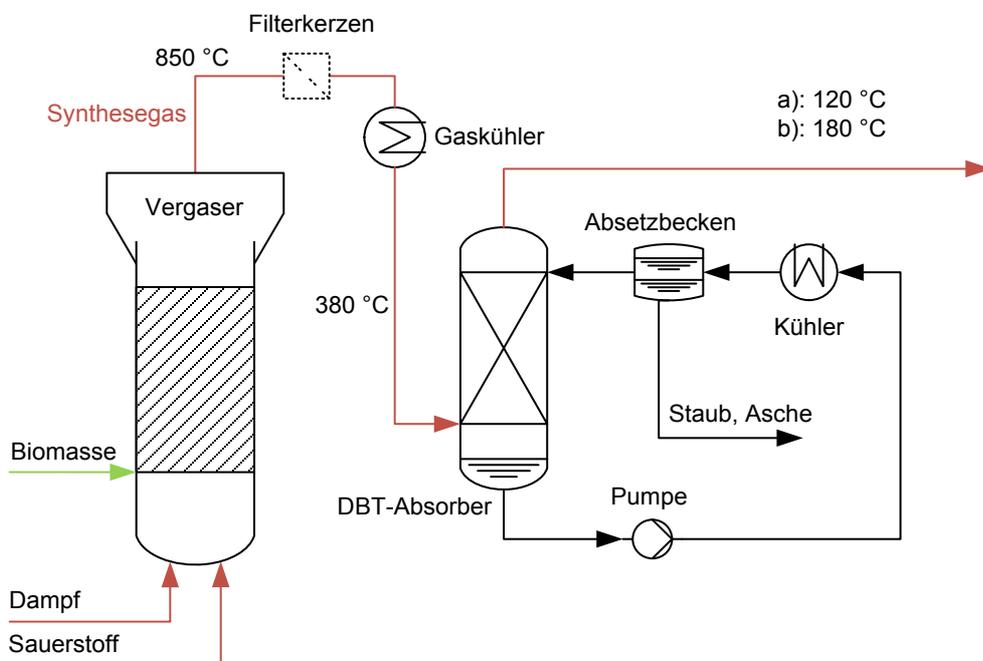


Abbildung 3.16: Verschaltung der ersten Gasreinigungsstufen für die Ketten a) und b) bis nach dem DBT-Absorber.

3.4.1 Gestufte Synthesegaskühlung

Bei beiden Gasreinigungsketten wird das Synthesegas gestuft abgekühlt. Dies ermöglicht eine bessere Abwasserbehandlung des im Kondensator anfallenden Wassers und ist an das sogenannte OLGA-Verfahren angelehnt [44]. Die gebildeten Agglomerate bestehend aus Teer und Reststaub binden unerwünschte Alkali-Verbindungen und werden über ein Absetzbecken abgeschieden. Da für eine möglichst vollständige Kohlenstoffausnutzung auch CO₂ methanisiert werden muss, kommen typische (Druck-)Wasserwäscher nicht infrage, da ansonsten erhebliche Mengen an CO₂ im Wasser gelöst werden. Ein ausgeprägtes Freeboard am Vergaserkopf stellt die erste Maßnahme zur Schadstoffminderung dar und ersetzt einen Zyklon am Vergaseraustritt. Partikel werden durch die Querschnittsvergrößerung verlangsamt und verbleiben im Vergasungsraum. Abrieb des Bettmaterials sowie mineralische Asche werden in Kerzenfiltern abgeschieden. Diese bestehen aus Sintermetall oder Keramiken, welche wiederum beschichtet werden können, um Staubablagerungen zu reduzieren. Die Filter können auch eine katalytische Aktivität aufweisen und zur Teerreduktion beitragen [42].

3.4.1.1 Gaskühler

Zur Primärkühlung des Synthesegases werden hochtemperaturbeständige Wärmetauscher verwendet. Im Gegensatz zu einer Kühlung mittels Quenche kann so das hohe Temperaturniveau genutzt und Wärme ausgekoppelt werden. Dies ist vergleichbar mit der Wärmerückgewinnung bei IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) [45]. Die Auslegung aller Wärmeübertrager, Kondensatoren und Verdampfer erfolgte auf Basis des zu übertragenden Wärmestromes \dot{Q} und der logarithmischen Temperaturdifferenz ΔT_{ln} , welche aus den Temperaturdifferenzen am Apparateeingang und -ausgang berechnet wird (Gleichungen (21) und (22)). Aus der erforderlichen Wärmetauscherfläche A lassen sich die Apparatkosten abschätzen.

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_{ln} \quad (21)$$

$$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta T(\text{Eingang}) - \Delta T(\text{Ausgang})}{\ln \frac{\Delta T(\text{Eingang})}{\Delta T(\text{Ausgang})}} \quad (22)$$

Je nach Aggregatzustand wurden verschiedene Wärmeübergangskoeffizienten gewählt, welche in Tabelle 3.8 dargestellt sind. Zur Kostenkalkulation wurden geeignete Materialien je nach Medien und Temperatur bzw. Temperaturdifferenz gewählt. Auch der

Betriebsdruck wurde berücksichtigt. Der Gaskühler wird mehrstufig ausgeführt, was eine effizientere Wärmeintegration ermöglicht, da so mehrere Wärmesenken bei unterschiedlichen Temperaturniveaus bedient werden können. Die Wärmetauscher sind sehr hohen Temperaturen und Temperaturdifferenzen ausgesetzt und werden deshalb aus hochlegierten Stählen ausgeführt. Die unvermeidbare thermische Ausdehnung muss mit apparativem Aufwand ermöglicht werden.

Tabelle 3.8: Wärmeübergangskoeffizienten für Wärmeübertrager und Kondensatoren/Verdampfer in Abhängigkeit des Aggregatzustands der Medien.

k in W/(m²K)	gasförmig	flüssig	siedend
gasförmig	35		
flüssig	60	600	500
siedend	50	500	

3.4.1.2 DBT-Absorber

Der DBT-Absorber ist ein Gaswäscher, in welchem Wärmeträgeröl (Dibenzyltoluol, DBT) im Gegenstrom zum Synthesegas auf eine strukturierte Packung verteilt wird. Hierbei kühlt die Flüssigphase den Gasstrom und nimmt Partikel und kondensierbare Teere auf. Die Austrittstemperatur des Gasstromes wird oberhalb des Wasser-Taupunktes gehalten, um eine Wasser-Öl-Mischung zu vermeiden. Das Verfahren ist an die OLGA-Technologie angelehnt [44]. Die Auslegung erfolgt durch die erforderliche Wärmeleistung unter Einhaltung hydrodynamischer Randbedingungen wie der Flüssigkeits- und Gasbelastung [46]. Zur Ermittlung der Wäschervolumina wurden Gasgeschwindigkeiten $< 0,5$ m/s gewählt bei einer minimalen Verweilzeit von 20 s. Der Wäscher wird mit einer strukturierten Packung versehen, um einen guten Stoffübergang bei gleichzeitig geringem Flüssigkeitsinventar zu ermöglichen. Nur so kann eine hohe DBT-Austrittstemperatur erzielt werden. Die spezifische Packungsfläche wurde zu $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ angenommen, bei einem Hohlraumanteil von 98 % [47]. Unter Annahme eines Wärmeübergangskoeffizienten von $6 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ resultierte eine übertragbare Wärmeleistung, welche in allen Fällen größer als die im Prozess erforderliche war. Bei druckaufgeladener Wäsche verringert sich das notwendige Volumen aufgrund der geringeren Gasgeschwindigkeit. Im Absetzbecken sedimentieren Aschepartikel und Teer-Agglomerate, welche so aus dem Prozess ausgeschleust werden können. Die Dimensionierung erfolgte auf Basis der Sedimentationsgeschwindigkeit der Agglomerate

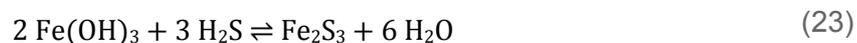
und dem Zulauf an DBT [48]. Eine Gasreinigung bei Überdruck erfordert einen Druckbehälter als Absetzbecken. Vorteilhaft bei der gestuften Abkühlung ist die hohe Temperatur des DBT von 340 °C am Ausgang. Somit kann über den Kühler Hochtemperaturwärme an den Prozess abgegeben werden.

3.4.2 RME-Wäscher

Es existieren bereits Biomassekraftwerke im Megawatt-Bereich wie beispielsweise in Güssing (Österreich) oder in Göteborg (Schweden) [2,4]. In beiden Fällen wurde eine Rapsmethylester(RME)-Wäsche zur Abtrennung von flüchtigen Teeren installiert, weshalb diese für einen realistischeren Vergleich mit dem Res2CNG-Verfahren als Stand-der-Technik angesehen wird. In der Biodieselwäsche wird neben Teeren auch H₂S und NH₃ abgetrennt. Die Trenneffizienz kann bis zu 75 % bzw. 60 % betragen [49]. Die Bestimmung des erforderlichen Biodiesel-Massenstroms erfolgte in Analogie zur DBT-Stufe auf Basis der abzuführenden Wärmemenge und der erforderlichen Temperaturen für die Wärmeintegration. Zur Reduktion des Betriebsmitteleinsatzes wird der Biodiesel nach der Wäsche in einem Stripper mit Dampf regeneriert. Wird der in den Vergaser eingespeiste Dampf genutzt, können die flüchtigen Teere in der heißen „Windbox“ des Vergasers mit Sauerstoff gespalten werden. Um eine Akkumulation von Teeren und Schwefelverbindungen zu vermeiden, muss dennoch kontinuierlich RME nachgeführt werden. Die Kosten können in Abhängigkeit des Synthesegasstromes berechnet werden [50].

3.4.3 Entschwefelung

Als größtes Katalysatorgift gelten gasförmige Schwefelverbindungen, welche aktive Zentren irreversibel belegen. Den größten Anteil bildet H₂S, welches bei konventionellen Verfahren über eine Sauergaswäsche abgetrennt wird. Weil dabei auch CO₂ abgetrennt wird, ist diese auch beim Referenzfall a) keine Option. Da beim Res2CNG-Verfahren kein RME-Wäscher zum Einsatz kommt, in welchem H₂S schon zu einem großen Teil abgetrennt wird, werden abriebsfeste Eisenoxidpellets zur Abtrennung verwendet. Zur Kostenreduktion wird das im Vergleich zu Zinkoxid günstige Eisenoxid verwendet. Die Niedertemperaturanwendung findet nach folgender Reaktionsgleichung statt.



Der Tausch der Adsorber muss kontinuierlich erfolgen können, weshalb zwei Behälter vorgesehen werden. Mithilfe der Schüttdichte von 650 kg/m^3 und einer Mindestverweilzeit von 25 s werden diese für ein Wechselintervall von einem Jahr dimensioniert.

Zur Feinentschwefelung wird in beiden Fällen Zinkoxid eingesetzt, welches H_2S bei Temperaturen von ca. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ nach Gleichung (24) chemisorbiert und bis unterhalb der Nachweisgrenze entfernt. Die Auslegung der Adsorber erfolgt analog mit Hilfe der Schüttdichte von 820 kg/m^3 . Der Wechseltturnus beträgt ebenfalls ein Jahr. Da das gebildete ZnS die Umsetzung von COS katalysiert, kann auf eine separate Hydrolyse-Stufe verzichtet werden [51].



3.4.4 Aktivkohle-Adsorber

Anstelle eines RME-Wäschers können Aktivkohlebetten mit hoher spezifischer Oberfläche genutzt werden, um flüchtige organische Verbindungen aus dem Synthesegas abzutrennen. Vor allem ungesättigte Kohlenwasserstoffe müssen abgetrennt werden, um eine Desaktivierung bei der Methanisierung unter hohen Temperaturen (Festbettkaskade) zu verhindern [37]. Wird Aktivkohle mit anderen Stoffen wie bsp. Schwefel dotiert oder imprägniert, können auch Spurenkomponenten wie Quecksilber gebunden werden. Letzteres ist erforderlich, wenn Klärschlamm der Vergasung als Zusatzbrennstoff zugeführt wird. Über die Teerbelastung im Synthesegas und die Aufnahmekapazität der Aktivkohle von $0,35 \text{ kg/kg}$ wird der Bedarf berechnet. Für die adsorptive Gasreinigungskette b) ergibt sich für eine SNG-Kapazität von 20 MW ein Verbrauch von etwa 280 t Aktivkohle pro Jahr. Deshalb sind monatliche Wechselintervalle vorzusehen. Für einen reibungslosen Tausch ist ein zweiter Adsorberbehälter erforderlich.

3.4.5 SNG-Trocknung

Das produzierte SNG verlässt die Methanisierung partikel- und schadstofffrei. Vor der Einspeisung ins Gasnetz muss es lediglich getrocknet werden. Dies kann durch Wäschen mit Triethylenglykol erfolgen oder durch die Verwendung von Molekularsieben. Letztere ermöglichen eine effiziente und betriebsmittelfreie Trocknung. Eine Verschaltung mit zwei Adsorbern ist in Abbildung 3.17 dargestellt [52]. Ein Teil des im aktiven Adsorber getrockneten Produktgases wird rezirkuliert, erhitzt und dient der Regeneration des

beladenen Adsorbers. Der Trocknungszyklus wurde in Anlehnung an [52] zu 13 h gewählt, die Regenerationszeit inkl. Aufheizen und Abkühlung zu 10 h. Das erforderliche Zeolith-Inventar hängt von vielen Faktoren ab. Entsprechend der Gasnetzrestriktionen zur Einspeisung in Transportnetze muss der Restwassergehalt kleiner als 50 mg/m^3 sein. Dies entspricht bei einem Prozessdruck von 20 bar einem erforderlichen Taupunkt von $-18 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Taupunkt des Produktgase sowie die Regenerationstemperatur bestimmen die Restbeladung nach der Regeneration [53]. Die maximale Beladung des aktiven Zeoliths wird ebenfalls vom Produktgastaupunkt bestimmt. Anhand dieses Beladungsfensters, der Zykluszeit und der Schüttdichte des Zeoliths können die Adsorberbehälter dimensioniert werden. Der Anteil an zirkulierendem Gas beträgt etwa 10 % des Produktgasstromes.

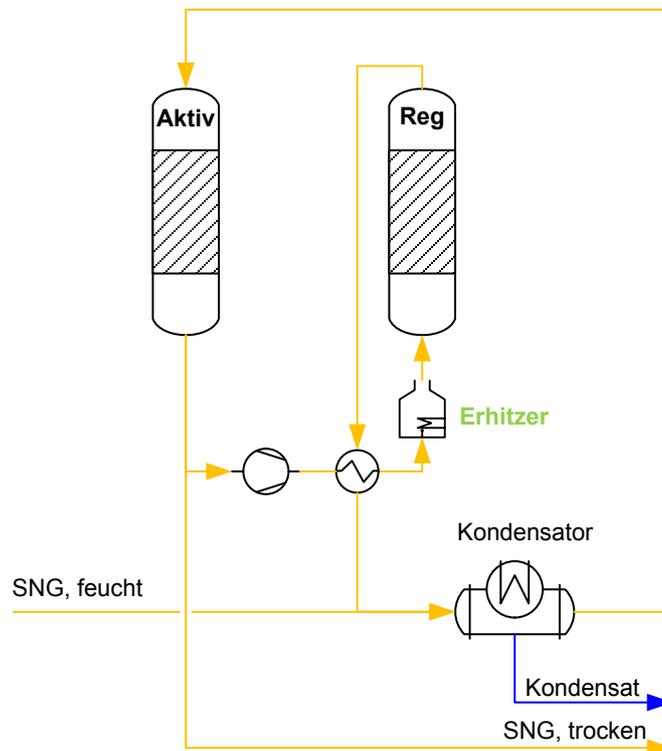


Abbildung 3.17: Verfahrensfließbild einer SNG-Trocknung mittels Molekularsieb.

3.4.6 Verflüssigung

Im Rahmen dieses Projektes wurde auch die Verflüssigung des erzeugten SNG betrachtet. Für mittelgroße und kleinere Verflüssigungsanlagen mit Kapazitäten von wenigen tausend bis einigen hunderttausend Tonnen pro Jahr wurden unterschiedlichste Verfahren entwickelt. Beispielsweise hat sich die finnische Firma Wärtsilä durch eine

Vielzahl installierter Anlagen im Bereich der Small-Scale-Verflüssigung etabliert. Die Anlagen werden neben der Verflüssigung von Erdgas auch zur Produktion von LBG aus Biogas eingesetzt. Es wird zwischen zwei Anlagengrößen unterschieden. Für Kapazitäten von 20.000 – 300.000 t/a wird ein Reverse-Brayton-Prozess verwendet, bei dem ausschließlich Stickstoff als Kältemittel dient. Der spezifische Energiebedarf von 0,35 kWh/kg LNG liegt im Bereich von sogenannten Baseload-Anlagen zur großskaligen Erdgasverflüssigung. Für Kleinstverflüssiger bis minimal 2.000 t/a LNG wird ein einstufiger Gemischkältemittel-Kreislauf mit einem Energiebedarf von 0,7 kWh/kg LNG verwendet.

Konventionelle Verfahren zur LNG-Herstellung stellen hohe Anforderungen an die Gasqualität. Es sind Wassergehalte von < 1 ppmv und CO_2 -Anteile < 100 ppmv erforderlich [54].

Es existieren Anlagenkonzepte für kleinskalige Anlagen, bei denen der Phasentrenner, welcher flüssiges LNG und Flashgas trennt, gezielt zur Kristallisation durch Übersättigung des gelösten Wassers und CO_2 genutzt wird. Somit ist der gesamte Prozess wenig anfällig für störende Kristallisation im kryogenen Wärmetauscher. CO_2 -Anteile von 5 Vol.-% können toleriert werden. In diesem Falle dient SNG auch gleichzeitig als Kältemittel, wodurch kein geschlossener Kreislauf erforderlich ist [55].

3.5 Methanisierungsversuche mit Gaszusammensetzungen aus AP 2

Die theoretische Machbarkeit eines zweistufigen Methanisierungskonzeptes wurde durch die thermodynamischen Betrachtungen belegt. Auf Basis der bestimmten Kinetiken für die Dreiphasen- und Wabenmethanisierung können die Reaktoren ausgelegt werden. Es wurden Versuche mit Gasmischungen durchgeführt, welche bei der Kopplung der in AP 2 untersuchten Druckvergasung und der Hochtemperaturelektrolyse zu erwarten sind. Die Versuche dienen primär der Untersuchung der Langzeitstabilität der Katalysatoren. Darüber hinaus wurden Reaktormodelle validiert, welche zur Dimensionierung der Reaktoren genutzt werden können.

3.5.1 Dreiphasenmethanisierung

Bei den Versuchen im Autoklav wurde ein molares Verhältnis von $\text{CO}_2/\text{CO} = 2$ analog den Ergebnissen in AP 2 zur Druckvergasung eingestellt. Wasserstoff wurde bezüglich CO und CO_2 stöchiometrisch zugegeben. Der Gesamtdruck betrug 20 bar bei einer Reaktionstemperatur von 320 °C. Unter Annahme eines Konversionsgrades der SOEC von 80 % wurden etwa 10 % Wasserdampf zugegeben. Aus reaktionstechnischen Gründen musste das Feedgas mit 50 % Inertgas verdünnt werden. Die Verweilzeiten wurden so angepasst, dass nur ein Teil des CO umgesetzt wird, um eine Desaktivierung identifizieren zu können. In Abbildung 3.18 ist der CO-Umsatz als Funktion der gesamten Versuchszeit (t_{os} , time on stream) für zwei unterschiedliche Verweilzeiten dargestellt.

Wie zu erwarten war, führt eine längere Verweilzeit im Reaktor zu höheren Umsätzen und damit zu geringeren CO-Partialdrücken im rückvermischten Autoklav. Der qualitative Verlauf des Umsatzes als Funktion der Zeit ist jedoch ähnlich, was auf eine vom CO-Anteil weitestgehend unabhängige Desaktivierung schließen lässt. Durch Bestimmung der Änderung des Umsatzes mit der Reaktionsdauer wurde festgestellt, dass eine lineare Desaktivierung für beide Verweilzeiten vorliegt. Durch den linearen Zusammenhang zwischen Umsatz und Katalysatormasse wurde die Desaktivierung als Verlust von aktivem Katalysator ausgedrückt.

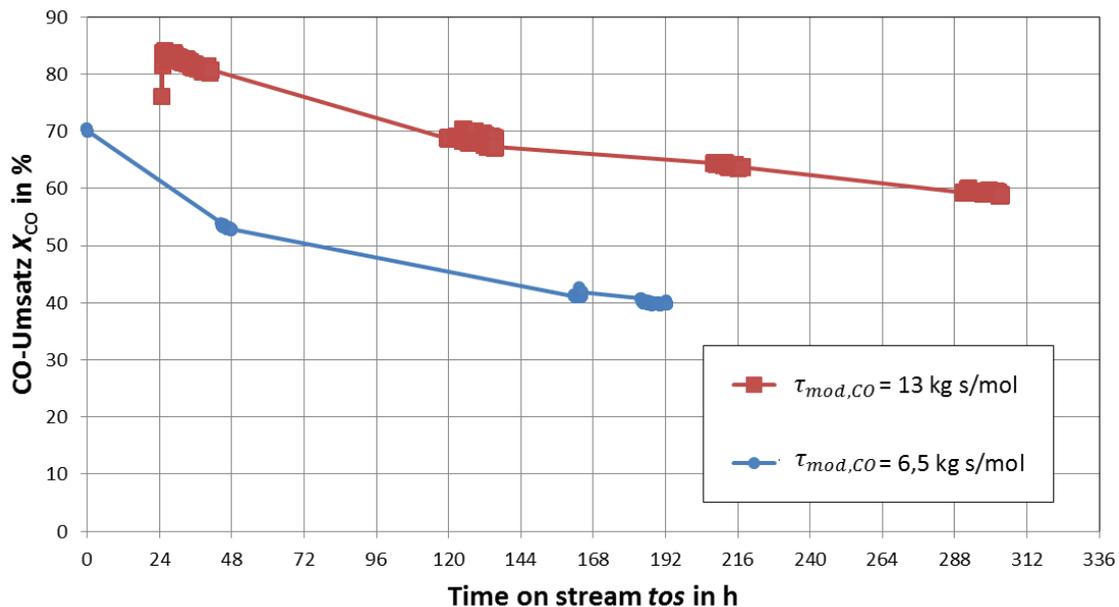


Abbildung 3.18: CO-Umsatz über t_{os} bei zwei Verweilzeiten am 3PM-Katalysator im Autoklav bei $T = 320$ °C und $p_{ges} = 20$ bar.

Die Auslegung des Blasensäulenreaktors erfolgte auf Basis einer Modellierung. Hierbei wurden Reaktionsgeschwindigkeit, Stofftransport und Hydrodynamik kombiniert. Neben vollständigem CO-Umsatz wurde ein CO_2 -Umsatz von 70 % gewählt, um eine gute Reaktorausnutzung zu erreichen. Nach Kondensation des Produktwassers kann aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung in der zweiten Stufe ebenfalls eine gute Reaktorausnutzung gewährleistet werden. Der Volumenanteil des Katalysators in der Suspension beträgt 10 %, die GHSV der 3PM 3000 h^{-1} . Die Reaktionswärme wird über einen internen Wärmetauscher sowie über eine Mantelkühlung Siedewasser (212 °C, 20 bar) abgeführt. Die Investitionskosten werden additiv aus den Kosten für den Druckbehälter und die Wärmetauscher berechnet. Der aufgrund von Desaktivierung benötigte Katalysatorstrom ergibt sich direkt aus dem zeitlich abhängigen Aktivitätsverlust. Der Verlust beträgt 0,6 Masse-% pro Tag. Die wichtigsten Auslegungs- und Kostendaten finden sich in Tabelle 3.10.

3.5.2 Wabenmethanisierung

Die vorhandene Demo-Anlage für die Wabenmethanisierung (s. Abbildung 3.19) wurde genutzt, um realitätsnahe Erkenntnisse zur Eignung für das zweistufige Res2CNG-Verfahren zu gewinnen und die maximale mit diesem Aufbau mögliche GHSV experimentell zu ermitteln. Zu den Versuchen wurden begleitend Simulationen des Reaktors anhand eines numerischen Modells durchgeführt.

Da die 3PM als erste Methanisierungsstufe aufgrund ihres einzigartigen Konzeptes einen kontinuierlichen Katalysatortausch ermöglicht, ist es naheliegend die CO-induzierte Desaktivierung auf die erste Stufe zu beschränken. Deshalb wurde für die Untersuchungen zur Wabenmethanisierung angenommen, dass kein CO mehr im Feedgas vorliegt. Bezüglich der H₂-und CO₂-Eintrittsgehalte wird von einem stöchiometrischen Gemisch ausgegangen, damit sich maximale Methangehalte im Produktgas erzielen lassen. Da zwischen den zwei Methanisierungsstufen eine Kondensation vorgesehen werden muss, kann der Dampfanteil im Feed der zweiten Stufe vernachlässigt werden. Auf die Reaktionskinetik hat dies wie in AP 3.2 beschrieben keinen Einfluss.



Abbildung 3.19: DemoSNG Wabenmethanisierung für 10 m³/h SNG auf dem Gelände des KIT Campus Nord.

Es wurden Versuche mit unverdünntem Eduktgas bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Verweilzeiten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 dargestellt. Werden vergleichsweise geringe Gasgeschwindigkeiten (460 h⁻¹) gefahren, so ist sogar in einem einstufigen Verfahren die Herstellung von SNG in H-Gas-Qualität möglich. Bei einer höheren GHSV von 1840 h⁻¹ muss die Temperatur der Öl-Mantelkühlung und somit die Gastemperatur am Reaktoreinlass erhöht werden, um einen Hotspot im Wabeninneren auszubilden und somit höhere CH₄-Konzentrationen zu erreichen. Ohne Hotspot kann keine gute Reaktorausnutzung erreicht werden und gewünscht hohen Umsätze werden nicht erreicht. Die experimentellen Ergebnisse konnten in zufriedenstellender Weise mit einem mathematischen Modell abgebildet werden. Dieses nutzt einen pseudohomogenen, zweidimensionalen Ansatz zur Beschreibung der Temperaturverteilung im Wabenreaktor und zur Berechnung der daraus resultierenden

Gaszusammensetzung am Reaktoraustritt.. Der Unterschied der Temperaturverteilung im Wabeninneren für zwei unterschiedliche Betriebspunkte ist in dargestellt. Durch das validierte Modell konnte die maximale GHSV für die Nutzung der Wabenmethanisierung als zweite Stufe zur SNG-Produktion von H-Gas zu etwa 2000 h^{-1} bestimmt werden. Für die Kostenprognose eines großtechnischen Reaktors wird ein für den Reaktionsdruck geeigneter Rohrbündelwärmeübertrager verwendet. Die Kosten für die Wabenkörper können durch Numbering-up der Demo-Anlage ermittelt werden.

Tabelle 3.9: Ergebnisse der CO₂-Methanisierung an der HCM-Demoanlage für einen unverdünnten, stöchiometrischen Feed.

<i>GHSV</i>	p_{ges}	T_{0i}	$y_{\text{CH}_4, \text{exp}}$	$y_{\text{CH}_4, \text{eq}}$	$y_{\text{CH}_4, \text{calc}}$
h^{-1}	bar	°C	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
460	10	260	91,4	93,6	93,0
460	20	260	95,1	95,8	94,6
920	20	260	91,1	93,1	94,6
1840	20	260	87,5	95,5	94,5
1840	20	280	90,0	94,5	92,9

Abschließende Versuche mit geringen CO-Anteilen von $< 3 \text{ Vol.-%}$ ergaben keine messbare Desaktivierung der Katalysatoren. Somit kann auch ein geringer CO-Schlupf durch die erste Stufe toleriert werden.

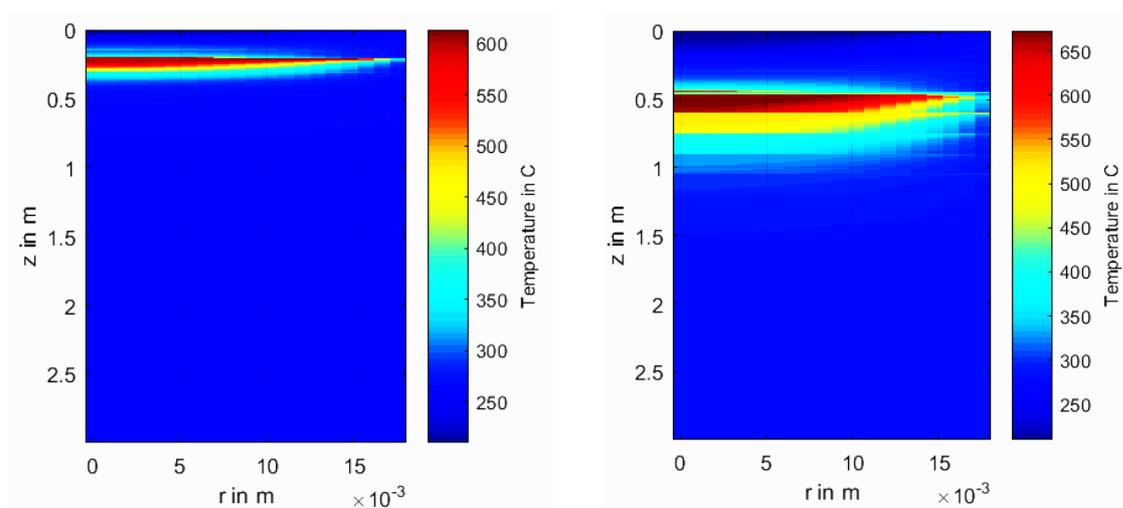


Abbildung 3.20: Berechnete Temperaturprofile für die Wabenmethanisierung. Links: $T_{0i} = 260 \text{ °C}$, $GHSV = 460 \text{ h}^{-1}$. Rechts: $T_{0i} = 280 \text{ °C}$, $GHSV = 1860 \text{ h}^{-1}$.

3.5.3 Festbettkaskade

Die Dimensionierung der ersten Stufe der Festbettkaskade erfolgte auf Basis publizierter Daten zur GHSV für einen kommerziellen Hochtemperatur-Katalysator [56]. Die GHSV der nachfolgenden Stufen wurde abgeschätzt. Eine Katalysatorstandzeit von fünf Jahren wurde angesetzt. Der Kostentreiber ist der zum Betrieb der ersten Stufe erforderliche Recycle-Kompressor. Für eine SNG-Kapazität von 20 MW werden 670 k€ für den Kompressor angesetzt. Dies erklärt die im Vergleich zum zweistufigen Verfahren höheren Gesamtkosten für die Methanisierung (siehe Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10: Auslegungsgrößen und Investitionskosten für die zweistufige Methanisierung und eine Festbettkaskade für eine SNG-Leistung von 20 MW.

	Res2CNG- Methanisierung		Festbettkaskade			
	3 PM	Waben	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe	4. Stufe
GHSV in h ⁻¹	3000	2000	15000	10000	8000	8000
m _{Kat} in kg	141,8	252	836	377	434	204
V _{Reaktor} in m ³	2,58	1,65	1,17	0,53	0,51	0,29
Apparatekosten in k€	151	607	137	81	88	60
Gesamtinvest in k€	3135		4744			

3.6 Fazit

Auf Basis thermodynamischer Untersuchungen sowie Experimenten zur Langzeitstabilität von Katalysatoren wurde ein zweistufiges Methanisierungsverfahren zur Implementierung in die Res2CNG-Prozessketten entwickelt. Es ermöglicht die anfallende Reaktionswärme im Gesamtprozess zu nutzen und benötigt im Vergleich zum Stand der Technik zwei anstatt vier Reaktoren. Eine Prinzipielle Eignung der Kopplung von Vergasung und Wabenmethanisierung konnte durch Versuche an einer Demo-Anlage mit entsprechenden Gasmischungen gezeigt werden.

Zur Aufbereitung des Synthesegases wurde eine innovative Prozesskette entwickelt, welche einen effizienten Betrieb ermöglicht und die Einspeisung von SNG nach aktuellen und perspektivischen Grenzwerten erlaubt. Sowohl für die Methanisierung als auch für die Gasreinigung wurden Verfahren bewertet, die den Stand der Technik widerspiegeln und als Referenz dienen.

4 Untersuchungen zur Hochtemperatur-Elektrolyse (EIFER)

Im Rahmen des Verbundvorhabens Res2CNG wurden verschiedene Technologien und Prozessschaltungen zur Erzeugung von SNG als CNG oder LNG untersucht. In diesem Kapitel werden sie bewertet und verglichen, v.a. bezogen auf ihrer Effizienz und ihrer Kohlenstoffausnutzung.

Der erste Berichtsanteil zum AP 4 befasst sich mit den Hauptergebnissen der Literaturrecherche zum Thema Hochtemperatur-Elektrolyse(SOEC)-Technologie (AP 4.1). Dabei wurde der heutige Stand der Technik beschrieben, insbesondere durch mehrere Interviews von Industrieexperten, die bei SOEC-Systemkomponenten herstellenden Industriefirmen tätig sind, wie beispielsweise SOEC-Stack- bzw. Systemherstellern, Hochtemperaturnebenaggregatherstellern und Dichtungsherstellern. Daraus konnten realistische industrieorientierte Annahmen zu den technisch-ökonomischen SOEC-Modellierungsarbeiten im AP 4.2, 4.3 und im AP 5 getroffen werden.

Im zweiten Berichtsanteil zum AP 4.2 wurden ausgewählte Prozessschaltungen zur Erzeugung von SNG, CNG und LNG ausgewertet und miteinander verglichen. Zuerst wurden das Ziel und die Methodik zur Untersuchung der Prozessschaltungen erläutert. Dann wurden verschiedene Prozessschaltungen (nachfolgend Berechnungsfälle bzw. Fälle benannt) ausgewählt. Die betrachteten Prozesse wurden beschrieben und die entsprechenden Prozessparameter bzw. Prozessannahmen erläutert. Danach wurden sogenannten Pinch-Analysen durchgeführt. Dadurch konnte das Wärmerückgewinnungspotenzial jedes Anlagenkonzepts und das Bedürfnis nach zusätzlichen externen Wärmequellen eingeschätzt werden und somit maximale theoretische Anlagenwirkungsgrade berechnet werden.

Im dritten Berichtsanteil zum AP 4.3 wurde die detaillierte thermische Einbindung¹ der ausgewählten Berechnungsfälle implementiert, um die anfallenden Anlagenwirkungsgrade zu berechnen. Die Anlagenwirkungsgradwerte der thermischen Einbindungen wurden mit den theoretischen Werten verglichen, um die Effizienz der thermischen Einbindung auszuwerten. Die Pinch-Analyse und die detaillierten thermischen Einbindungen wurden dann durch Massen- und Energiebilanzen auf

¹ inkl. aller notwendigen Nebenaggregate, u.a. Kondensatoren, Wärmetauscher, Verdichter, Erhitzer.

Prozess- und Anlagenebene geprüft. Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten zur Verwertung der Anlagenrestwärme wurden anschließend diskutiert.

4.1 Status Quo der SOEC-Technologie

In diesem Abschnitt werden die Hauptergebnisse der Literaturrecherche zur SOEC-Technologie vorgestellt. Der Fokus wurde auf die verbleibenden technischen Herausforderungen und die notwendigen Forschungsarbeiten bis hin zur Vermarktung in großem Maßstab gelegt. Daraus konnten realistische industrieorientierte Annahmen zu den technisch-ökonomischen SOEC-Modellierungsarbeiten im AP 4.2, 4.3 und im AP 5 hergeleitet werden, welche zusammenfassend in Tabelle 4.1 dargestellt wurden. Die detaillierten Ergebnisse der Literaturrecherche können in Anhang 2 „Status Quo der existierenden Hochtemperaturelektrolyse-Technologien“ nachgeschlagen werden. Eine allgemeine Übersicht, auch zur alkalischen und PEM-Elektrolyse findet sich in Anhang 1 „Technologiesteckbriefe“.

4.1.1 Besonderheiten der HT-Elektrolyse (SOEC)

Die HT-Elektrolyse bietet zahlreiche Vorteile im Vergleich zur NT-Elektrolyse. Da die Zellspannung bei hoher Temperatur niedriger ist, ist eine höhere Stromdichte bei vergleichbarer elektrischer Eingangsleistung erreichbar. Deswegen ist bei gleicher Eingangsleistung die Wasserstoffproduktion größer und eine bessere Zelleffizienz wird erreicht. Die Rückgewinnung von Dampf aus angegliederten Prozessen kann den Strombedarf der HT-Elektrolyse zusätzlich verringern und damit auch die Betriebskosten. Im Vergleich zur NT-Elektrolyse ist der reversible Betrieb von SOEC-Zellen möglich, was ein kompakteres Systemdesign erlaubt. Dazu ist die Erzeugung von Synthesegas durch Co-Elektrolyse realisierbar. Diese Anwendungen könnten künftig breitere Vermarktungsperspektiven für die SOEC-Technologie eröffnen und interessante Wechselwirkungen mit Industrieprozessen anbieten.

4.1.2 Technische Herausforderungen der SOEC-Technologie

Es wurden zahlreiche potenzielle technische Hindernisse identifiziert, die die Entwicklung der SOEC-Technologie in Frage stellen und beim Res2CNG-Vorhaben Schwierigkeiten

verursachen könnten. Sie wurden nachfolgend zusammenfassend erläutert und ihr Einfluss auf die Weiterentwicklung der Technologie diskutiert.

Flächenspezifischer Widerstand (Area of Specific Resistance, ASR): Dieser Widerstand kennzeichnet die Überspannungen in der Zelle und die ohmschen Verluste. Je kleiner dieser wird, desto höher ist die erzeugte Wasserstoffmenge bei gleicher eingespeister elektrischer Leistung in der Zelle. Daher steht die Verminderung des ASRs im Kern der Forschungsarbeiten bei den SOEC-Herstellern. Deshalb wird momentan bei elektrolytgestützten Zellen versucht die Elektrolytdichte zu verringern, um den ASR zu reduzieren.

Degradation: Die Lebensdauer der Zellen muss für den Einsatz in der Industrie erhöht werden. Heute weisen die besten Zellen eine Lebensdauer von über 23 000 Stunden mit einer Degradation von 0,6%/1000 Stunden über 15 000 Stunden bei Stromdichten von etwa $-0,9 \text{ A/cm}^2$ (SUNFIRE Projekt) auf. Die besten Stacks weisen laut der Literatur Lebensdauern von 2300 Stunden mit einer Degradationsrate von 0,7%/1000 Stunden bei 800 °C und $-0,5 \text{ A/cm}^2$ mit einem Dampfkonzentrationsgrad von ca. 50% (HORIZONT Projekt) auf. Basierend auf diesen Ergebnissen und den Erwartungen der Industrie ist mittelfristig eine Lebensdauer von 40000 Stunden realistisch. Eine Degradation von 0,6%/1000 Stunden wurde schon demonstriert. Mittelfristig ist ein Wert von 0,4% realistisch. Anvisiert ist aber, dass in 2023 eine Lebensdauer erreicht wird, die mit NT-Elektrolysetechnologien vergleichbar ist (80000 Stunden-10 Jahren¹). Langzeitversuche werden benötigt, um den Einfluss von fluktuierenden Stromlasten auf die Zelldegradation bewerten zu können.

Erzeugung von reinem O₂: Die Implementierung eines SOEC-Systems, das reines O₂ erzeugt, sollte technisch machbar sein und würde laut Angaben aus der Industrie im Vergleich zu einem klassischen SOEC-System keine Zusatzkosten mit sich bringen. Die metallischen Interkonnektoren müssten voraussichtlich zum Betrieb bei hohen O₂-Partialdrücken angepasst werden. Beim Res2CNG Vorhaben wäre die Bereitstellung von Hochtemperatur- und Hochdrucksauerstoff an den Vergaser vorteilhaft (bei 800 °C und von bis zu ca. 30 bar). Reiner Sauerstoff wird bei mehreren Hochtemperatur-Industrieprozessen (von bis zu 1200 °C) verwendet. Dabei wird der Sauerstoff meistens

¹ Quelle: http://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/other/legal/jtis/fch-multi-workplan_en.pdf, abgerufen am 26.04.2016.

bei Temperaturen zwischen 500-600 °C zugeführt. Über Nebenaggregate aus speziellen Metalllegierungen, die mit reinem O₂ bei 10 bar und 800 °C betrieben werden, wird bereits in der Literatur berichtet. Die Realisierung der Nebenaggregate für einen Betrieb bei O₂-Drucken von bis zu 30 bar muss mit industriellen Herstellern noch abgeklärt werden. Wenn dies nicht möglich oder zu teuer ist, wäre die O₂-Bereitstellung bei niedrigen Temperaturen (500-600 °C) an den Vergaser wünschenswert.

Dampfkonzversionsgrad: Beim Res2CNG-Vorhaben ist ein minimaler Dampfkonzversionsgrad von ca. 56% erforderlich, damit keine zusätzliche Dampfquelle zu benötigt wird. Bei den gegenwärtigen SOEC-Systemen wurden schon höhere Dampfkonzversionsgrade erreicht. Ein Dampfkonzversionsgrad von 70% gilt heutzutage als Stand der Technik, aber SOEC-Stacks wurden schon mit 80% Dampfkonzversionsgrad betrieben. Somit ist der Dampfkonzversionsgrad des HT-Elektrolyseurs beim Res2CNG Vorhaben kein kritischer Parameter für die thermische Einbindung.

Druckbetrieb: Die Druckregelung des Systems und die Abdichtung des Stacks stellen laut mancher SOEC-Hersteller momentan die größten Schwierigkeiten dar. Keine bedeutungsvolle Verbesserung der SOEC-Zelleistungen konnte beim Druckbetrieb festgestellt werden. Die Erzeugung von verdichtetem H₂ ermöglicht aber die Verdichtungsarbeit und den entsprechenden Energieverbrauch zu reduzieren, auch wenn die Nebenaggregate selbst mehr Arbeit leisten müssen. Dennoch ist die elektrolytische Erzeugung von H₂ mit höheren Ausgangsdrücken vorteilhaft für die Kopplung mit anderen Systemen, die auf vergleichbaren Druckniveaus betrieben werden. Daher sollte der Druckbetrieb des SOEC-Systems im Res2CNG-Vorhaben avisiert werden. Laut industrieller Angaben wäre ein Druckbetrieb bis zu 30 bar möglich. Dabei könnten neue Dichtungskonzepte wie z. B. Hybriddichtungen höhere Betriebsdrücke bzw. höhere Überdrucke zwischen Anoden- und Kathodenraum erlauben.

Dynamischer Betrieb: Für den dynamischen Betrieb stellen die Druckregelung und das thermische Management des Stacks die größten Schwierigkeiten dar. Laut Angaben von Herstellern sollen diese jedoch mittlerweile beseitigt sein. Mit dem Testen von SOEC-Stacks im dynamischen Betrieb wurde vor kurzem begonnen. Ergebnisse von SOEC-Systemen im dynamischen Betrieb wurden bisher nicht veröffentlicht.

Standby-Modus: Die hohen Betriebstemperaturen der SOC machen die Umsetzung eines Standby-Modus technisch schwieriger als bei NT-Elektrolyseuren. Nichtsdestotrotz lassen erste Versuche in der Forschung und in der Industrie vermuten, dass auch bei SOEC-Elektrolyseuren ein Standby-Modus technisch umsetzbar ist.

Zelloberfläche: Mit den aktuellen SOEC-Zelloberflächen werden höhere elektrische Leistungen erreicht als die bei den SOFC-Zellen. Daher haben größere SOEC-Zelloberflächen nicht die oberste Priorität. Zudem ist das Potential wegen der inhomogenen Gasverteilung begrenzt. Laut Aussagen der Industrie könnte die Zelloberfläche zukünftig etwa 200 cm² erreichen. Der Bedarf nach größeren Zellen, die unter hohen Stromdichten betrieben werden, wird aber als gering eingeschätzt. Das Hochskalieren der SOEC-Technologie für mehr Leistung wird daher wahrscheinlich nicht durch die Herstellung größerer Zellen erfolgen. Eine gute Reproduzierbarkeit der Zellen zu erreichen ist aktuell noch schwierig, sollte aber durch Standardisierung des Herstellungsprozesses möglich sein.

Hochskalieren der SOEC-Technologie: Das Hochskalieren wird durch die Stapelung mehrerer Zellen in einem Stack realisiert. Die Zellanzahl in einem Stack ist jedoch begrenzt und das Optimum steht noch nicht fest. Die Machbarkeit von großen SOEC-Anlagen wurde schon in der Vergangenheit dokumentiert. Aktuelle SOFC-Anlagen lassen laut Aussagen von Herstellern zukünftige elektrische SOEC-Leistungen im Bereich von 10 MW realistisch erscheinen.

4.1.3 Ausgewählte Modellierungsannahmen zur SOEC-Technologie

Mit Hilfe der durchgeführten Literaturrecherche und der Interviews von Industrieherstellern wurden aktuelle Parameterwerte ausgewählt, die bei den technisch-ökonomischen Modellierungsarbeiten zur SOEC-Technologie im Res2CNG Vorhaben verwendet wurden. Diese wurden in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Annahmen zur Modellierung der SOEC-Elektrolyse im AP 4 und 5.

Parameter/Eigenschaft des SOEC-Systems	Einheit	Wert/Annahme
Elektrische Leistung ¹	(MW)	14 (Abhängig von der Synthesegaszusammensetzung)
Betriebstemperatur	(°C)	800-850

¹ Mit den Partnern wurden drei relevante Anlagengrößen der SNG-Anlage ausgewählt: 20 MW, 50 MW und 100 MW (bezogen auf den Brennwert des SNGs). Eine 20 MW SNG-Anlage entspricht ungefähr einer elektrischen Leistung der SOEC-Anlage von 14 MW.

Parameter/Eigenschaft des SOEC-Systems	Einheit	Wert/Annahme
Betriebsdruck	(bar)	22 (Die Machbarkeit der SOEC-Elektrolyse bei hohen Drücken muss mit einer Demoanlage bestätigt werden)
Dampfkonzentrationsgrad	(%)	80
Zelloberfläche	(cm ²)	130
Maximal erlaubter Temperaturgradient	(°C)	110
Betriebsmodus	(-)	Thermoneutral oder exotherm ¹
Degradation	(%V/1000 Stunden)	0,4
Lebensdauer	(Stunden)	40000 (ca. 4,5 Jahren) ²
Zellenarchitektur	(-)	Elektrolytgestützte Zelle
Zellengeometrie	(-)	Flache Zellen
Elektrolyt	(µm), 6/1 mol- % Skandia/Ceria dotiertes Zirkonoxid, 6Sc1CeSZ	130
Anode	(µm), Lanthan Strontium Kobalt Ferrit, LSCF	25
Kathode	(µm), Nickeloxid Gadolinium dotiertes Ceria (NiO/GDC)	25
Anode-Einbindung	(-)	Reiner O ₂ Erzeugung, kein Kreislauf

¹ Dies wurde bei den ersten Projektmeetings mit den Partnern festgelegt. Es gibt keine weitere Hochtemperaturwärmequelle, die den Hochtemperaturwärmebedarf des Hochtemperaturelektrolyseprozesses decken könnte. Deshalb sollte der Elektrolyseur vorzugsweise exotherm oder thermoneutral gefahren werden.

² Bei einer Betriebsspannung von 1,3 V entspricht eine Degradation von 0,4%/1000 Stunden einer Spannungserhöhung von 0,208 V nach 40 000 Betriebsstunden (lineare Degradation) und einer Betriebsspannung von 1,51 V. Bei Betriebsspannungen von 1,5 V wird in der wissenschaftlichen Gemeinschaft davon ausgegangen, dass die HT-Elektrolyse nicht mehr vorteilhaft im Vergleich zur NT-Elektrolyse.

Parameter/Eigenschaft des SOEC-Systems	Einheit	Wert/Annahme
Druckverluste im Stack	(-)	Vernachlässigt
Thermische Verluste (Stack)	(-)	Berücksichtigt
Überdruck zwischen Anoden- und Kathodenraum	(-)	Vernachlässigt
Standby-Modus	(-)	Nicht implementiert
Zusätzliche Dampfquelle	(-)	Nicht benötigt

4.2 Untersuchung der Kopplungsmöglichkeiten

4.2.1 Ziel und Methodik

Das Ziel des APs 4 ist, das Potenzial der thermischen Einbindung verschiedener Power-to-gas Anlagenkonzepte einzuschätzen. Dafür wurden sogenannte Pinch-Analysen durchgeführt und miteinander verglichen. Eine Pinch-Analyse basiert auf einem Pinch-Diagramm, in dem die Temperatur als Funktion der thermischen Leistung oder der Enthalpie dargestellt wird. Verschiedene Darstellungen sind möglich, jeweils mit dem Ziel optimierter thermischer Prozessintegration [57]. Die Theorie der Pinch-Analyse wurde in den 90'ern von Linnhoff et al. entwickelt [57,58]. Seitdem wurde ihre Anwendung in der Industrie gefördert [59,60]. Pinch-Analysen lassen sich folgendermaßen durchführen.

- ❖ Die benötigte Wärmemenge aus den Anlagenprozessen werden gelistet, mit ihren Hauptparametern (v.a. Temperatur und Druck). Zum Beispiel entspricht die benötigte Wärmemenge eines katalytischen adiabatischen Methanisierungsreaktors der Wärmemenge, die zur Erhitzung der Eingangsgase bis zur Eingangstemperatur im Reaktor benötigt wird.
- ❖ Das gleiche wird auch (aber separat) für die aus den Anlagenprozessen verfügbaren Wärmemengen durchgeführt.
- ❖ Aus den verschiedenen Temperaturniveaus der Prozesse werden Temperaturintervalle definiert. Auf jedem Temperaturintervall werden die Beiträge der jeweiligen Prozesse – genauer gesagt ihre thermische Leistung – summiert.
- ❖ Daraus ergeben sich zwei Temperaturkurven als Funktion der thermischen Leistung – sogenannte Kompositkurven: eine erste Kurve für die benötigte Wärmemenge (Wärmesenke), eine zweite für die verfügbare Wärmemenge (Wärmequelle).
- ❖ Die zwei Kurven werden mit der sogenannten „Pinch“ Bedingung – also die minimale Temperaturdifferenz – positioniert, welche der Abstand auf der y-Achse zwischen den zwei Kompositkurven definiert.
- ❖ Die thermische Wärmemenge, die in der Anlage nicht rückgewonnen werden kann lässt sich dann rechts aus der Abszissendifferenz zwischen den zwei Kurven ermitteln. Diese muss also von äußeren Energiequellen gedeckt werden, v.a. mit Erhitzern.

Ein exemplarisches Pinch-Diagramm ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

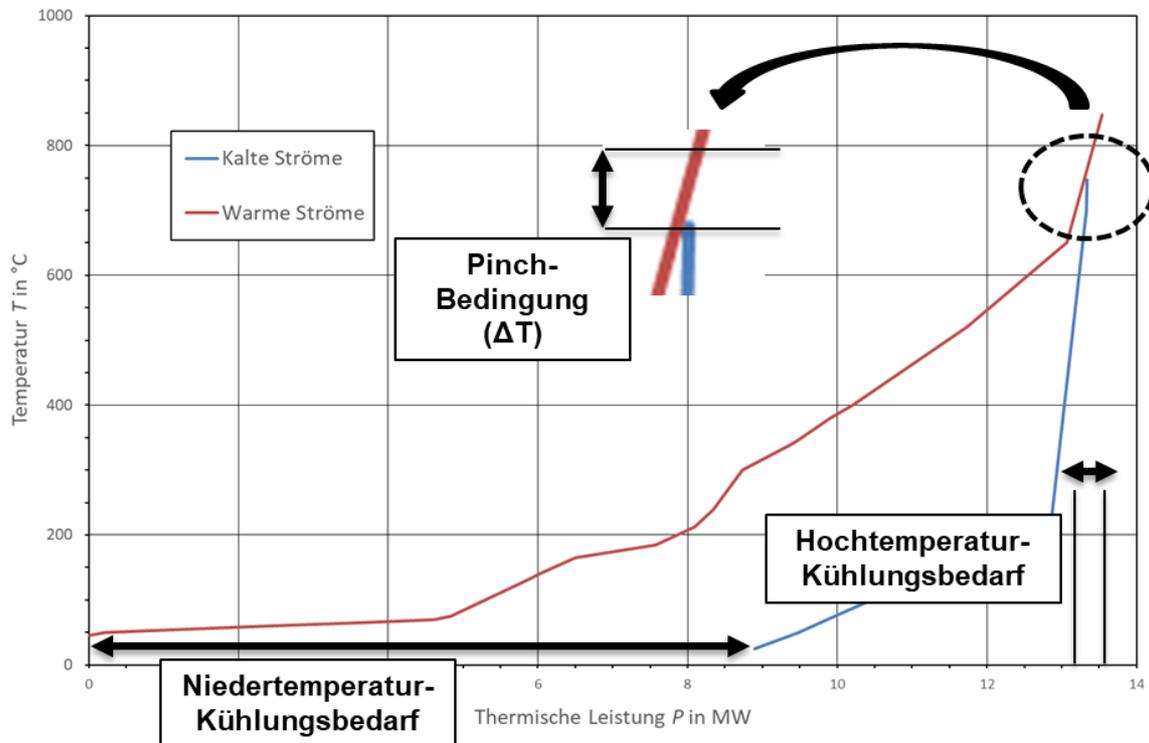


Abbildung 4.1: Exemplarisches Pinch-Diagramm (rot: verfügbare Wärmemenge bzw. Wärmequellen, blau: benötigte Wärmemenge bzw. Wärmesenken)

Das Pinch-Diagramm ermöglicht die Bestimmung von folgenden Anlagenparametern.

- ❖ Das Wärmerückgewinnungspotenzial der Anlage: Die numerischen Angaben der benötigten- bzw. verfügbaren thermischen Leistungen sind nicht ausreichend, um dieses Potenzial einschätzen zu können und die Temperaturniveaus müssen zusätzlich berücksichtigt werden, um unmögliche Wärmeübertragungskonfigurationen zu verhindern.
- ❖ Der maximale theoretische Anlagenwirkungsgrad.

Nebenbedingung: im Allgemeinen wird eine Pinch-Analyse basierend auf einer detaillierten Anlagenskizze durchgeführt. Dabei sind Wärmetauscher mit definierten Temperaturniveaus inbegriffen und Wärmeverluste werden dementsprechend schon berücksichtigt.

Nach der Implementierung der detaillierten thermischen Einbindung im AP 4.3 werden Wirkungsgrade ermittelt, die dann mit den maximalen theoretischen Wirkungsgraden der Pinch-Analysen verglichen werden. Dabei ermöglicht die Pinch-Analyse das Anlagenkonzept zu validieren: ist das Ergebnis der detaillierten Modellierung zu weit vom

maximalen theoretischen Wirkungsgrad entfernt, so muss die thermische Einbindung der Anlage angepasst werden, um die Wärmerückgewinnungsstrategie zu verbessern.

Zur Ermittlung der Pinch-Analyse wurde ein eigens entwickelter MATLAB-Algorithmus implementiert. Es wurde ein Matrix-Vorgehen entwickelt, bei dem jeder thermische Beitrag als Vektor behandelt wurde. Der folgende Berechnungsweg wurde verfolgt und in Abbildung 4.2 dargestellt.

- ❖ Eingabe der Parameter in EXCEL-Datei
- ❖ Bearbeitung durch den Algorithmus in MATLAB
- ❖ Pinch-Diagramm an EXCEL-Datei zurückschicken und gezeichnet

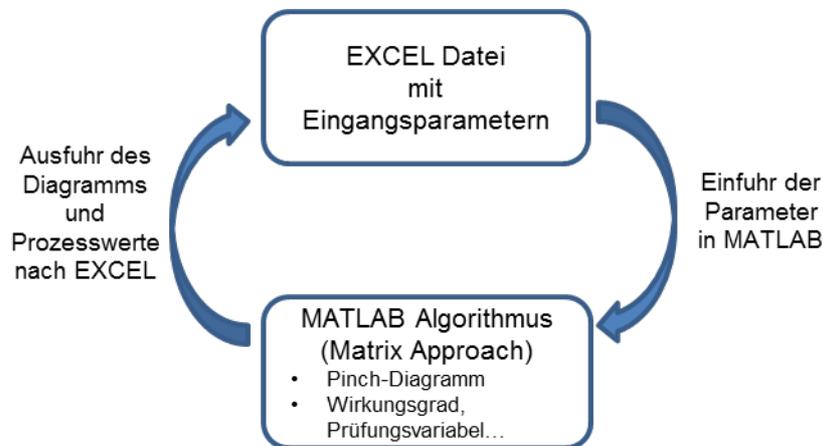


Abbildung 4.2: ausgewählter Berechnungsweg der Pinch-Analyse.

Die Gleichgewichtsberechnungen der Vergasung bzw. der katalytischen Methanisierung wurden am IFK bzw. am DVGW-EBI durchgeführt und die Ergebnisse an Eifer weitergegeben. Nach Prüfung der Eingangsdaten (Massen- und Energiebilanzen) mit MATLAB wurden sie letztendlich in das Eifer MATLAB-Modell eingefügt.

4.2.2 Berechnungsfälle

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen von den Projektpartnern ausgewählten PtG-Anlagenkonfigurationen erläutert und beschrieben, welche als Basis zur Ermittlung der Pinch-Diagramme sowie der detaillierten thermischen Einbindungen ausgewählt wurden.

Auswahl der PtG-Anlagenkonfigurationen

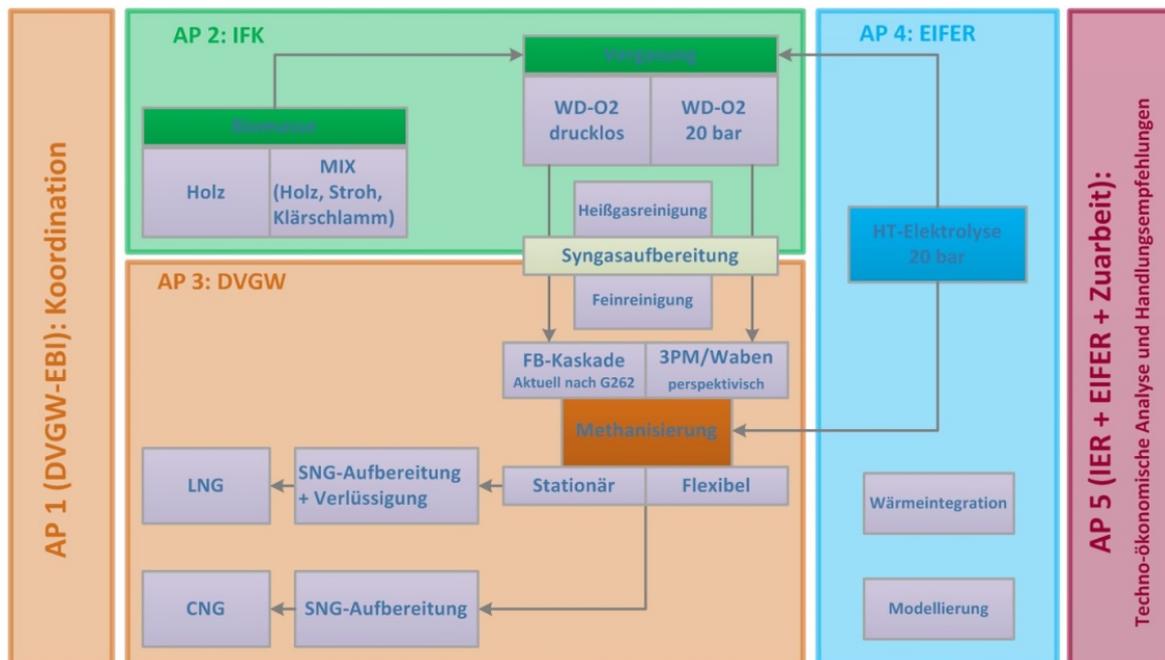


Abbildung 4.3: Exemplarische Darstellung der möglichen PtG-Anlagenkonfigurationen, Quelle DVGW-EBI.

Die möglichen PtG-Anlagekonfigurationen zeigt Abbildung 4.3. Bis zu 124 PtG-Anlagenkonzepte könnten untersucht werden, was im Rahmen des Projekts nicht machbar wäre, wobei manche Konfigurationen nicht relevant oder von begrenzter Bedeutung sind. Deswegen hat sich das Konsortium auf die drei Berechnungsfälle beschränkt, welche in Abbildung 4.4 zusammenfassend dargestellt werden.

Diese Auswahl wurde getroffen, um Prozessketten mit verschiedenen methanbasierten Produkten (CNG und LNG), Edukten (Holz oder Mischung von Holz, Klärschlamm und Stroh) Gasnetzrestriktionen (aktuell oder perspektivisch), sowie auch verschiedenen Technologien (Nieder- oder Hochtemperaturelektrolyse, adiabatische oder isotherme katalytische Methanisierung) miteinander vergleichen zu können.

Fall	Biomasse	Betriebsdruck Vergaser	Synthesegas Aufbereitung	Elektrolyse-technologie	Katalytische Methanisierungs-technologie	SNG Aufbereitung	Endprodukt
1) Stand der Technik	Holz	1 bar	Heißgas- und Feinreinigung 2 stufige Verdichtung	PEM 20 bar	Festbettreaktoren 4 Reaktoren (TREMPTM Prozess)	2 stufige Verdichtung	CNG 250 bar
2) CNG Kette	Holz	20 bar	Heißgas- und Feinreinigung	SOEC 20 bar	Drei-Phasen 1 Reaktor Waben 1 Reaktor	2 stufige Verdichtung	CNG 250 bar
3) LNG Kette	Mix von Holz, Stroh, und Klärschlamm	20 bar	Heißgas- und Feinreinigung	SOEC 20 bar	Drei-Phasen 1 Reaktor Waben 1 Reaktor	Verflüssigungseinheit	LNG

Abbildung 4.4: Ausgewählte Prozessketten der jeweiligen Berechnungsfälle des Res2CNG-Vorhabens.

Bei allen Berechnungsfällen wurde eine thermische Ausgangsleistung von 20 MW bezogen auf dem oberen Heizwert (o.H.) von CH_4 betrachtet. Darüber hinaus wurde kein CO_2 -Abtrennungsprozess benötigt, da die CO - und CO_2 -Umsätze in den mehrstufigen katalytischen Methanisierungseinheiten als ausreichend eingeschätzt wurden, um die Bedingungen zur Einspeisung ins Gasnetz einzuhalten. Im Berechnungsfall 3 (LNG-Kette) wurde ebenfalls kein CO_2 -Abtrennungsprozess benötigt, da es schon Verfahren zur CH_4 -Verflüssigung gibt, welche ohne vorgeschaltete CO_2 -Abtrennung betrieben werden können.

Berechnungsfall 1

Dieser Fall entspricht dem aktuellen Stand der Technik. Die Vergasung erfolgt drucklos mit Holz als Brennstoff und das Synthesegas wird in einem zweistufigen Kompressor auf 20 bar verdichtet. Dazu kommt eine PEM-Elektrolyseanlage zum Einsatz. Als Methanisierungsverfahren wird eine Festbettkaskade, angelehnt an den TREMPTM-Prozess der Firma Haldor Topsoe, verwendet (siehe Abbildung 4.5). Das erzeugte SNG wird bei 20 bar erzeugt und nachfolgend in einem zweistufigen Kompressor auf 250 bar verdichtet. Das erzeugte CNG erfüllt die aktuellen Gasnetzrestriktionen.

Berechnungsfall 2

Dieser Fall entspricht einer perspektivischen CNG-Kette. Dabei wird auch Holz als Brennstoff bei einer 20 bar druckbetriebenen Vergasung verwendet. Anschließend wird eine Heißgasreinigung eingesetzt, deren Wärmebedürfnisse in der Pinch-Analyse aber vernachlässigt werden. Zur Wasserstoffherzeugung wurde eine bei 20 bar druckbetriebene SOEC-Anlage verwendet. Das SNG wird in einer zweistufigen katalytischen Methanisierungsanlage erzeugt und weist eine vergleichbare Zusammensetzung wie bei Fall 1 auf. Somit können die zwei Berechnungsfälle verglichen werden. Das SNG wird auf 250 bar wie bei Fall 1 verdichtet und erfüllt ebenfalls die aktuellen Gasnetzrestriktionen.

Berechnungsfall 3

Dieser Fall entspricht einer perspektivischen LNG-Kette. Dabei wird ein biogener Mischbrennstoff (Holz, Stroh, Klärschlamm, zu je ein Drittel) eingesetzt. Die Vergasung erfolgt bei 20 bar, anschließend wird eine Heißgasreinigung eingesetzt (für Pinch-Analyse nicht relevant). Das H/C Verhältnis wird anhand der bei 20 bar druckbetriebenen SOEC-Anlage angepasst. Das SNG wird anschließend in einer Verflüssigungsanlage zu LNG umgewandelt. Die relevanten Prozessparameter sowie die thermischen und elektrischen Energiebedarfe der Verflüssigungsanlage werden von DVGW-EBI bereitgestellt. Sie können in Tabelle 4.5 nachgeschlagen werden.

4.2.3 Prozessannahmen

In diesem Kapitel werden die Hauptprozesse der Power-to-SNG-Anlagen beschrieben (Vergasung, Elektrolyse und Methanisierung), bezüglich der Prozessparameter (Betriebstemperaturen- bzw. Betriebsdrücke) und der Prozessverschaltung.

4.2.3.1 Vergasung

Bei allen Prozessketten wird die Einbett Oxy-Wasserdampfvergasung betrachtet. Die Hauptparameter der Vergasung und die entsprechenden Massenströme der jeweiligen Berechnungsfälle werden bezogen auf eine thermische Anlagenleistung von 20 MW Methan (o.H) und sind in Tabelle 4.2 zusammenfassend dargestellt. Die Biomassezusammensetzungen wurden mit der Software FactSage 7.0 ermittelt und in das MATLAB-Programm eingefügt. Die entsprechenden Energiebilanzen wurden dann mit MATLAB geprüft.

Tabelle 4.2: Hauptparameter der Vergasung und Synthesegaszusammensetzungen der Fälle 1 bis 3, Quelle IFK-Simulationen mit ASPENPlus Software, mit „<<“ vernachlässigbarer Durchfluss.

	Fall 1		Fall 2		Fall 3	
Betriebstemperatur (°C)	850		850		850	
Betriebsdruck (bar)	1		20		20	
Biomassetemperatur Eingang (°C)	25		25		25	
Dampftemperatur Eingang (°C)	700		700		700	
Sauerstofftemperatur Eingang (°C)	800		800		800	
-	Eingang	Ausgang	Eingang	Ausgang	Eingang	Ausgang
Biomasse (trocken, aschefrei) in kg	0,5425	-	0,5410	-	0,5527	-
C	0,2791	-	0,2783	-	0,2797	-
H	0,0320	-	0,0319	-	0,0348	-
O	0,2314	-	0,2308	-	0,2231	-
N	-	-	-	-	0,0108	-
S	-	-	-	-	0,0032	-
Cl	-	-	-	-	0,0012	-
Asche	<<	<<	<<	<<	0,1217	0,1217
H ₂ O	0,4183	0,3325	0,4171	0,3290	0,4353	0,3691
O ₂	0,1736	-	0,1315	-	0,1658	-
H ₂	-	0,0294	-	0,0183	-	0,0184
CO	-	0,2535	-	0,1650	-	0,1547
CO ₂	-	0,4623	-	0,4758	-	0,4943
CH ₄	-	0,0400	-	0,0848	-	0,0850
C ₂ H ₄	-	0,0138	-	0,0138	-	0,0132
N ₂	-	-	-	-	-	0,0095
Verunreinigungen	-	0,0023	-	0,0023	-	0,0037
Summe	1,1344	1,1338	1,0896	1,0891	1,2755	1,2696

4.2.3.2 Katalytische Methanisierung

Für die katalytische Methanisierung werden die Reaktionen und Standardbildungsenthalpien nach betrachtet. Bei allen Berechnungsfällen wird die Methanisierungsanlage leicht unterstöchiometrisch betrieben, damit das stöchiometrische Verhältnis $r_{STOECHIO}$, welches sich aus Gleichung (25) berechnen lässt, 0,97 beträgt. Dabei entspricht \dot{n}_i dem Durchfluss von Gas i im Synthesegas, $r_{SABATIER}$ das H_2/CO_2 -Verhältnis bei der Sabatier-Reaktion, $r_{METH,CO}$ das H_2/CO Verhältnis bei der CO-Methanisierungsreaktion¹.

$$r_{STOECHIO} = \frac{\dot{n}_{H_2,SG} + \dot{n}_{H_2,ELEKTROLYSE}}{\dot{n}_{CO_2,SG} \cdot r_{SABATIER} + \dot{n}_{CO,SG} \cdot r_{METH,CO} + 2 \dot{n}_{C_2H_4,SG}} \quad (25)$$

Aus Gleichung (4) wird der Wasserstoffdurchfluss aus der Elektrolyse ermittelt. Die SNG-Zusammensetzung nach den katalytischen Methanisierung wurde anhand Gleichgewichtssimulationen mit ASPENPlus ermittelt und dann ins MATLAB-Modell überführt. Letztendlich wurde die Reaktionswärme der katalytischen Methanisierung mit Gleichungen 1 bis 3 gerechnet.

Berechnungsfall 1

Im Berechnungsfall 1 werden Festbettreaktoren betrachtet, da sie als Stand der Technik gelten. Um die Gasnetzrestriktionen einzuhalten, müssen wegen des thermodynamischen Gleichgewichts mehrere Reaktoren in Serienschaltung implementiert werden. Daher wurde eine ähnliche Prozesskette ausgewählt, wie die des TREMP™-Prozesses [61,62]. Die Methanisierungskaskade wurde in Abbildung 4.5 mit entsprechenden Temperaturniveaus dargestellt. Alle Reaktoren wurden bei 20 bar betrieben.

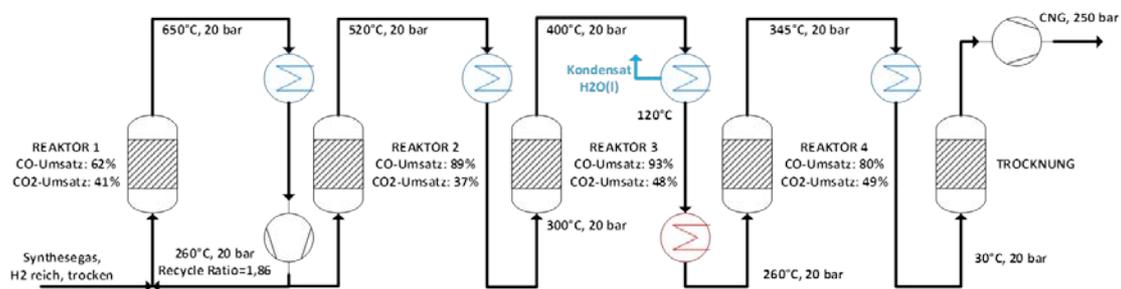


Abbildung 4.5: Katalytische Methanisierungskaskade (Berechnungsfall 1), Quelle Eifer nach DVGW-EBI, basierend auf dem TREMP™-Prozess von Haldor Topsoe.

¹ Dabei wurden folgende Annahmen zu den Verhältnissen getroffen: $H_2/CO_2=4$ und $H_2/CO=3$.

Berechnungsfälle 2 und 3

In den Berechnungsfällen 2 und 3 wurde das zweistufige Methanisierungskonzept aus Kapitel 1.1 implementiert, wobei für den ersten Reaktor die Drei-Phasen-Technologie und für den zweiten Reaktor die Waben-Technologie ausgewählt wurde. Der erste Reaktor wird isotherm betrieben, während der zweite polytropisch betrieben wird. Das Methanisierungskonzept ist in Abbildung 4.6 dargestellt (inkl. Öl- und Dampfkühlungssystem).

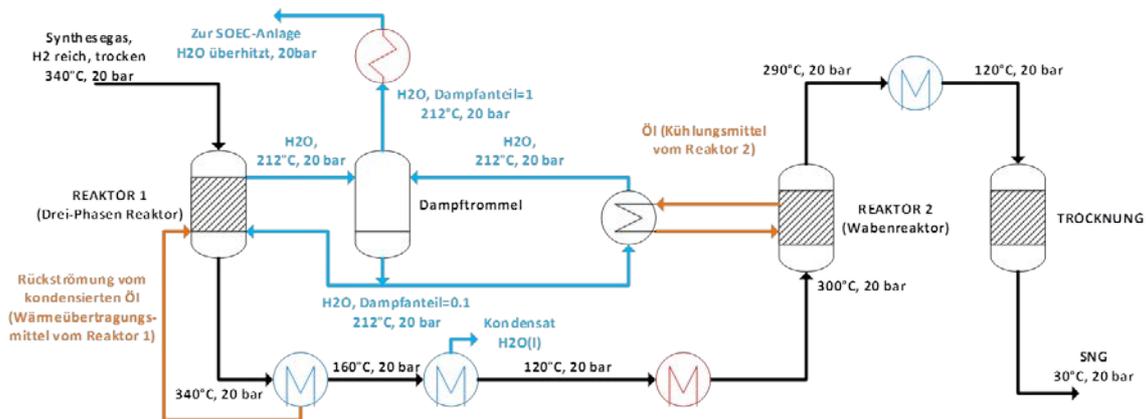


Abbildung 4.6: Zweistufiges Methanisierungskonzept, Quelle EIFER nach DVGW-EBI.

4.2.3.3 Elektrolyse

Berechnungsfall 1

Der Berechnungsfall 1 entspricht dem Stand der Technik. Bei der Elektrolyse könnten also die PEM oder die alkalische Technologie betrachtet werden. In dieser Arbeit wurde eine PEM-Elektrolyseanlage implementiert, deren Module die unten aufgeführten Betriebsparameter aufweisen (siehe Tabelle 4.3). Die Umwandlungsarbeit ist besonders gering im Vergleich zu gegenwärtigen Katalogwerten von PEM-Elektrolyseherstellern (5,0-5,4 kWh/m³) [63]. Dabei wurden allerdings die Verluste der H₂-Reinigung zur Erzeugung vom hochreinen Wasserstoff inkludiert, welche laut Industriedaten 5 – 7% für PEM-Elektrolyseanlagen, bzw. bis zu 15 % für alkalische Elektrolyseanlagen betragen. Diese Verluste werden aber nicht berücksichtigt, da die erreichte H₂-Reinheit ohne Reinigung zum direkten H₂-Einsatz in der katalytischen Methanisierungsanlage ausreichend ist.

Tabelle 4.3: Betriebsparameter der PEM-Elektrolyseanlage des Berechnungsfalls 1.

Parameter	Wert
Eingangstemperatur	50 °C
Ausgangstemperatur	70 °C
Betriebsdruck	20 bar
Betriebsspannung	1,8 V
Stromdichte	-1,2 A/cm ²
Umwandlungsarbeit (System inkl. Gleichrichter)	4,5 kWh/Nm ³ H ₂

Berechnungsfälle 2 und 3

In den Berechnungsfällen 2 und 3 wird eine SOEC-Elektrolyseanlage betrachtet. Die ausgewählten Betriebsparameter der SOEC-Module sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Die berechnete Umwandlungsarbeit der SOEC-Anlage (3,3 kWh/m³) erscheint besonders gering, lässt sich aufgrund der Kühlungsdampfdruckgewinnung aus der katalytischen Methanisierungsanlage aber erklären. Dieser Wert ist mit Literaturwerten (beispielsweise von [64]) vergleichbar.

Tabelle 4.4: Betriebsparameter der SOEC-Elektrolyseanlage der Berechnungsfälle 2 und 3.

Parameter	Wert
Betriebstemperatur	800 °C
Betriebsdruck	20 bar
Dampfkonversionsgrad	80 %
Betriebsspannung und Betriebsmodus	1,3 V thermoneutral, gleiche Eingang- und Ausgangstemperatur
Stromdichte	-0,84 A/cm ²
Umwandlungsarbeit (Systemebene)	3,3 kWh/Nm ³ H ₂
Umlaufschleife	keine

4.2.3.4 Verflüssigungsanlage

Der Verflüssigungsprozess wurde als Black-Box mit folgenden Parametern simuliert, welche von DVGW-EBI bereitgestellt wurden.

Tabelle 4.5: Betriebsparameter der Verflüssigungsanlage, Quelle DVGW-EBI.

Parameter	Wert
Elektrischer Verbrauch (kWh/kg CH ₄)	0,35
Wärmeerzeugung (kWh/kg CH ₄)	0,60
Abwärmtemperatur (°C)	100

4.2.3.5 Biomassetrocknung

Die benötigte Wärme zur Biomassetrocknung $Q_{TROCKNUNG}$ (in kW) wurde anhand Gleichung (26) ermittelt, basierend auf den Betrachtungen von [65]. Die Parameterwerte zur Berechnung der Biomassetrocknungsarbeit wurden zusammenfassend in Tabelle 4.6 dargestellt, wobei die Zulauf- bzw. Ablaufeuchtigkeit der Luft $X_{LUFT,EIN}$ und $X_{LUFT,AUS}$ (in g.kg⁻¹) sich aus einem Mollier Diagramm berechnen lässt.

$$Q_{TROCKNUNG} = \frac{\dot{n}_{H_2O,GETROCKNET} \cdot c_{LUFT} \cdot (T_{LUFT,HEI\beta} - T_{LUFT,KALT})}{(X_{LUFT,EIN} - X_{LUFT,AUS})} \quad (26)$$

Tabelle 4.6: Hauptparameter des Biomassetrocknungsprozesses.

Parameter	Einheit	Wert	Quelle
Zulauftemperatur der Luft	°C	25	A.V. ¹
Luftbetriebstemperatur	°C	150	A.V.
Ablauftemperatur der Luft und der getrockneten Biomasse	°C	65	A.V.
Extrahierte Wassermenge	kg/s	0,23-0,24	A.V.
Zulaufeuchtigkeit	g/kg H ₂ O	10	A.V.
Ablaufeuchtigkeit (inkl. Verluste)	g/kg H ₂ O	37,5	Mollier Diagramm
Wärmeverluste (Biomasseaufheizung)	kW	10% der Wasserverdampfungsenthalpie	[65]
Wärmeverluste (Trockner)	kW	10% der Wasserverdampfungsenthalpie	[65]

¹ Annahme des Verfassers

4.2.3.6 Gasaufbereitung

Zur Reinigung des Synthesegases wurden zwei Prozessketten ausgewählt. Beim Berechnungsfall 1 (Stand der Technik) wird das Synthesegas zuerst in einer Dibenzyltoluol-Reinigungsanlage (DBT) zum Entfernen von Aschen (Heißgasreinigung) behandelt. In einer Rapsmethylester(RME)-Reinigungsanlage werden dann die letzten Feinpartikeln abgetrennt. Die Entfernung von Verunreinigungen wie z.B. Schwefelwasserstoff (H₂S) erfolgt in einer Zinkoxidkolonne (ZnO).

Beim Berechnungsfall 2 und 3 (CNG- bzw. LNG-Kette) erfolgt die Synthesegasaufbereitung in einer DBT-Anlage, dann in Aktivkohlenkolonnen und letztendlich in einer ZnO-Anlage. Auf diese Kette wird detailliert in Kapitel 3 eingegangen. Jeder Gasreinigungsprozess wurde als Black-Box implementiert. Die Annahmen zu den Prozessparametern sind in Tabelle 4.7 gezeigt. Der elektrische Bedarf der Prozesse wurde vernachlässigt.

Tabelle 4.7: Prozesskette mit Betriebsparameter der Gasaufbereitungsanlage.

Parameter	Berechnungsfall 1 (Stand der Technik, CNG Kette)	Berechnungsfälle 2 und 3 (CNG bzw. LNG Ketten)
DBT-Anlage		
Eingangstemperatur SG (°C)	380	
Ausgangstemperatur SG (°C)	120	180
Eingangstemperatur DBT (°C)	140	
Ausgangstemperatur DBT (°C)	340	
Betriebsdruck von SG und DBT (bar)	1	20
Aktivkohle		
Eingangstemperatur (°C)	-	45
Ausgangstemperatur (°C)	-	45
Betriebsdruck (bar)	-	20
RME-Anlage		
Eingangstemperatur SG (°C)	120	-
Ausgangstemperatur SG (°C)	65	-
Eingangstemperatur RME (°C)	60	

Parameter	Berechnungsfall 1 (Stand der Technik, CNG Kette)	Berechnungsfälle 2 und 3 (CNG bzw. LNG Ketten)
Ausgangstemperatur RME (°C)	75	
Betriebsdruck (bar)	1	-
Dampf­temperatur (°C)	163	-
Dampf­druck (bar)	1	-
ZnO		
Eingang- bzw. Ausgangstemperatur (°C)	320	320
Betriebsdruck (bar)	20	20

4.2.4 Ergebnisse

Der Anlagenwirkungsgrad wurde anhand von Gleichung (27) berechnet, als der Energieinhalt der in der Anlage erzeugten Brennstoffe dividiert durch die Summe des gesamten elektrischen Stromverbrauchs und des Biomasseenergieinhalts.

$$\eta = \frac{\dot{n}_{CH_4} H_{CH_4}^0 + \dot{n}_{H_2} H_{H_2}^0}{\frac{P_{EL}}{\eta_{GLEICH}} + P_{KOMP} + P_H + P_{LIQ} + \dot{n}_{BIO} H_{BIO}^0} \quad (27)$$

Da kein Koks im Vergaser erzeugt wird, kann die Kohlenstoffausnutzung η_c als die nach der Methanisierung umgewandelte Methanmenge $\dot{n}_{CH_4,METH}$ (in kmol/s) dividiert durch den Kohlenstoffinhalt des Synthesegases definiert werden, welcher sich aus der Summe der molaren Ströme nach der Vergasung (in kmol/s) $\dot{n}_{CH_4,SG}$, $\dot{n}_{CO_2,SG}$, $\dot{n}_{CO,SG}$ und $\dot{n}_{C_2H_4,SG}$ ermitteln lässt (siehe Gleichung (28)).

$$\eta_c = \frac{\dot{n}_{CH_4,METH}}{\dot{n}_{CH_4,SG} + \dot{n}_{CO,SG} + \dot{n}_{CO_2,SG} + 2 \dot{n}_{C_2H_4,SG}} \quad (28)$$

Pinch-Analyse

Bei allen Pinch-Analysen werden die Referenzbedingungen zu 1 bar und 25 °C angenommen. Eine detaillierte Analyse der jeweiligen Pinch-Diagramme kann in Anhang 2 nachgeschlagen werden.

Berechnungsfall 1

Die Wärmequelle bzw. Wärmesenken, die im Berechnungsfall 1 zur Ermittlung des Pinch-Diagramms betrachtet werden, sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

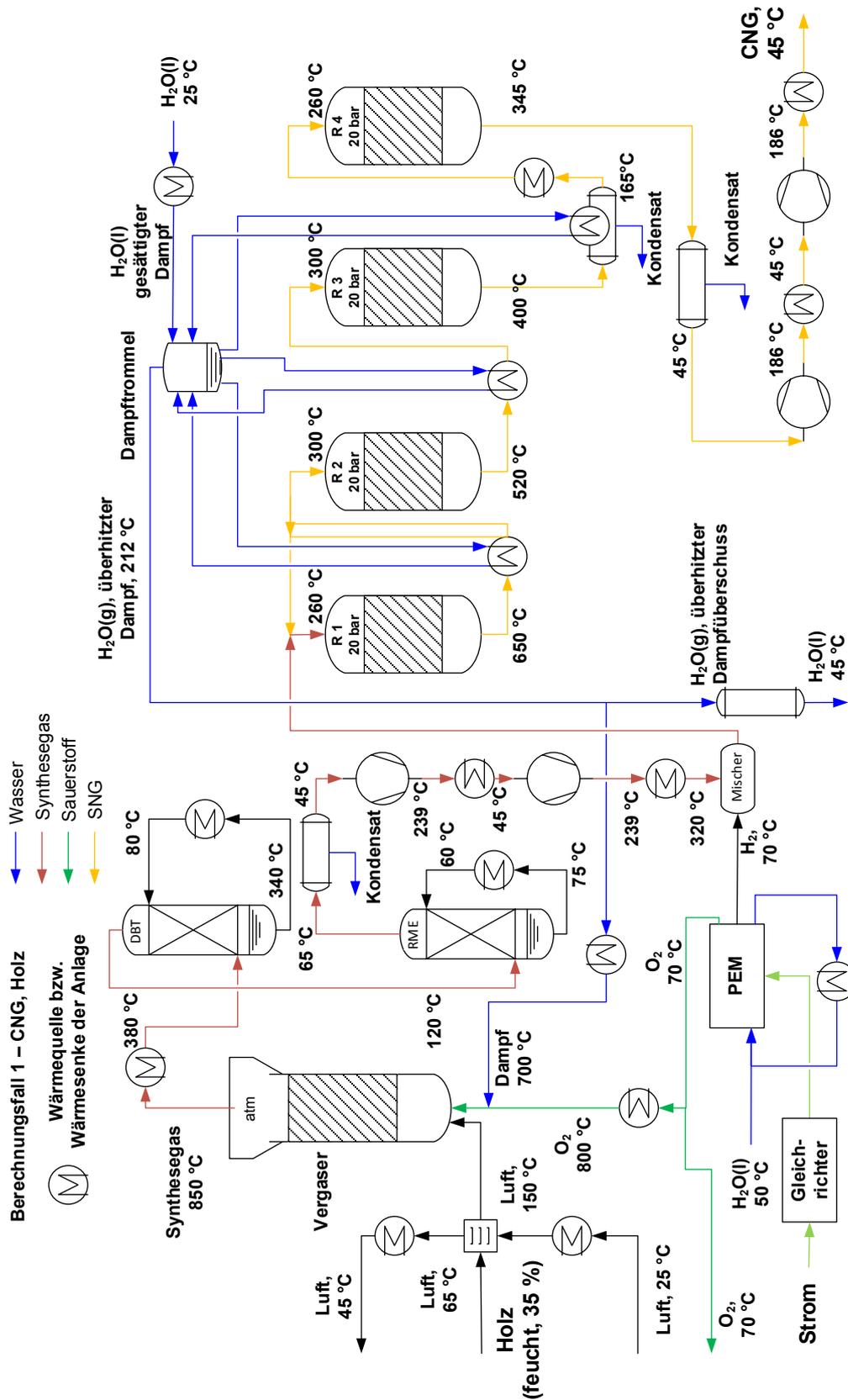


Abbildung 4.7: Wärmequellen und –senken der Pinch-Analyse, Berechnungsfall 1.

Der Niedertemperatur-Wärmeinhalt des Synthesegases bzw. des SNG vor den Verdichtungsstufen ist vernachlässigbar und wird daher nicht berücksichtigt. Da die Biomasse im Vergaser bei 25 °C eingespeist wird, was der Referenztemperatur entspricht, ist die entsprechende Wärmemenge gleich null.

Bei der PEM-Elektrolyseanlage wird angenommen, dass der Wasserzulauf mit dem warmen Wasser am Austritt aufgewärmt wird. Diese Wärmerückgewinnungsstrategie wird schon von PEM-Systemherstellern implementiert. Bei den Pinch-Analysen werden daher lediglich der Wärmeinhalt des erzeugten Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs berücksichtigt (zwischen Ausgang- und Referenztemperatur) sowie der Wärmeinhalt des Wassers zwischen Ausgang- und Eingangstemperatur in der PEM-Anlage. Letztere entspricht daher der Wärme, die aus dem Elektrolyseur abgeführt werden muss.

Das Pinch-Diagramm von Berechnungsfall 1 ist in Abbildung 4.8 dargestellt und in Anhang 2 detailliert beschrieben. Die aus der Pinch-Analyse und den Massen- bzw. Energiebilanzen berechneten energetischen Ströme sind zusammenfassend in Tabelle 4.8 dargestellt. Aus diesen wurden der Anlagenwirkungsgrad und die Kohlenstoffausnutzung berechnet.

Tabelle 4.8: Energetische Ströme der Power-to-CNG Anlage vom Berechnungsfall 1.

Parameter	Wert
Elektrische Leistung der Elektrolyseanlage (ohne Gleichrichter)	18 560 kW (PEM-Elektrolyseanlage)
Wirkungsgrad des Gleichrichters	96%
Energieinhalt der Biomasse (o. H.)	10 760 kW
Luftgebläse (Biomassetrocknung)	210 kW
Verdichtung (SNG) Verdichtung (Synthesegas)	257 kW 591 kW
CH ₄ -Verflüssigung	0 kW
Theoretische Arbeit der Erhitzer	0 kW
Energieinhalt vom H ₂ (o. H.)	59 kW
Energieinhalt vom CH ₄ (o. H.)	20 000 kW

Im Berechnungsfall 1 werden theoretische maximale Anlagenwirkungsgrade von 64,4% (o.H.) mit CNG als Endprodukt und von 64,9% (o.H.) mit SNG als Endprodukt erreicht, sowie eine Kohlenstoffausnutzung von 97,5%.

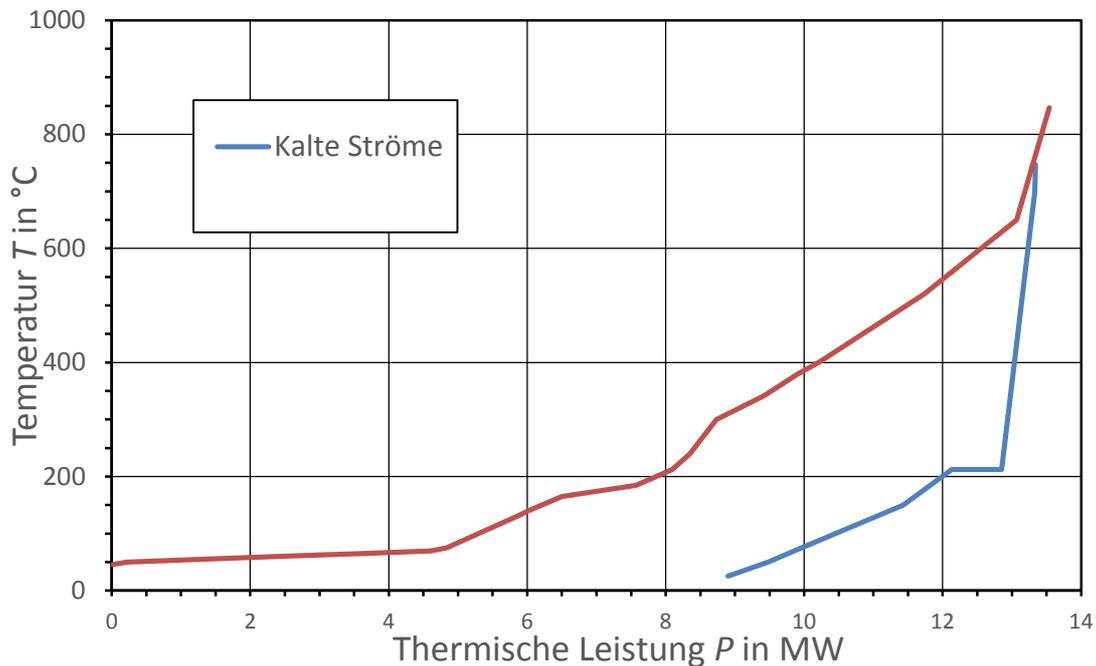


Abbildung 4.8: Pinch-Diagramm des Berechnungsfalls 1.

Berechnungsfall 2

Die Wärmequellen bzw. Wärmesenken, die in Berechnungsfall 2 zur Ermittlung des Pinch-Diagramms betrachtet werden, sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Im Methanisierungsreaktor 2 wurde Öl als Kühlmittel ausgewählt. Die Reaktionswärme wird mittels Öl aus dem Reaktor abgeführt und in einem Wärmetauscher zur Dampferzeugung genutzt. Das Öl bewegt sich also im geschlossenen Kreis und hat daher keinen Einfluss auf die Energiebilanz des Systems (Methanisierungsreaktor und Wärmetauscher), angenommen, dass bei beiden Wärmeübertragungsprozessen keine thermischen Verluste entstehen. Daher wird der Wärmeinhalt des Öls in der Pinch-Analyse nicht betrachtet.

Die in der SOEC-Anlage benötigte Dampfmenge wird im Kühlsystem der Methanisierungsanlage erzeugt. Um den Kühlungsbedarf der Methanisierungsanlage zu decken, muss mehr Dampf erzeugt werden als in der SOEC-Anlage und in der Vergasung benötigt wird. Die benötigte Dampfmenge für SOEC-Anlage und Vergasung kann also durch die Methanisierung bereitgestellt werden.

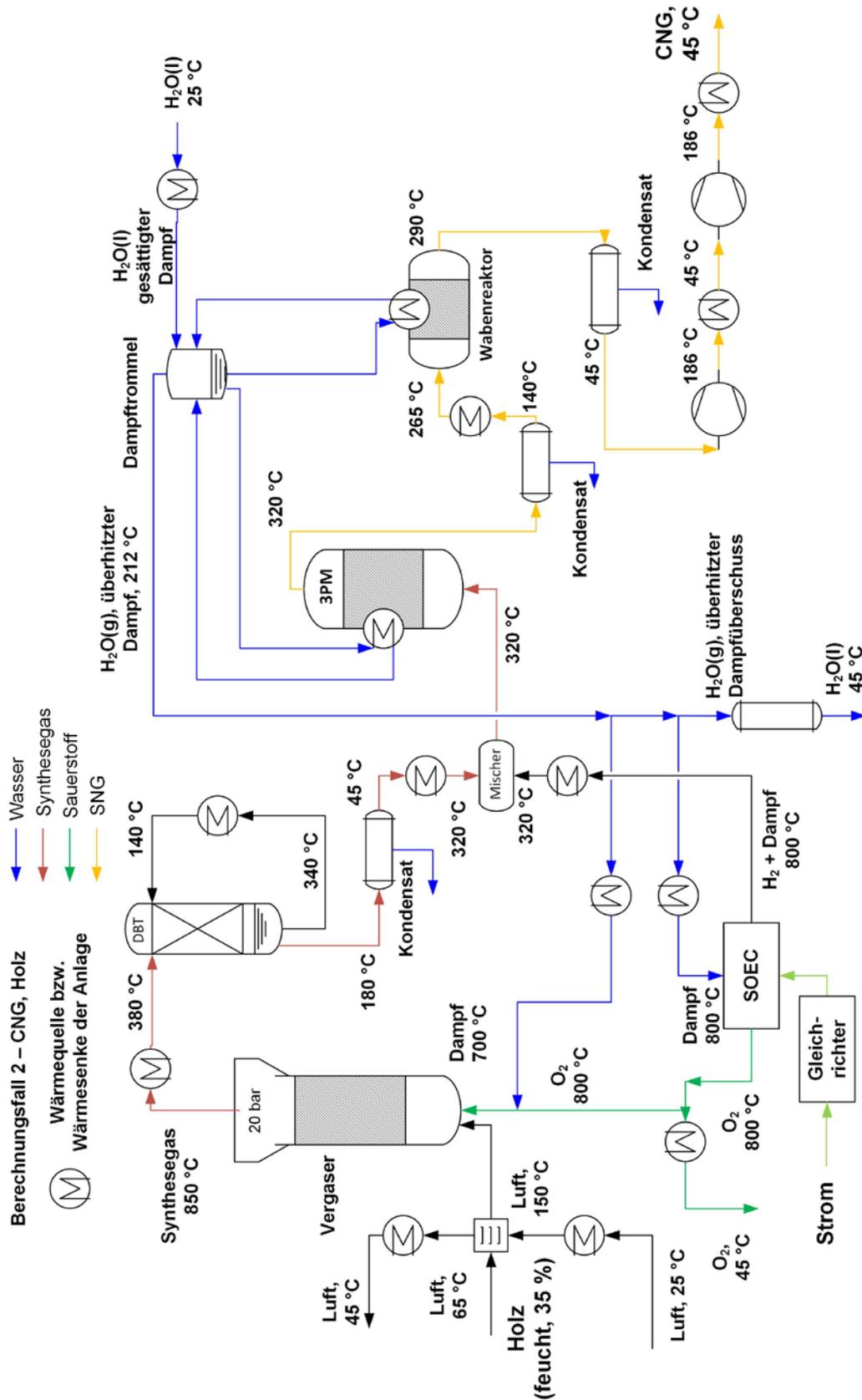


Abbildung 4.9: Wärmequellen und -senken der Pinch-Analyse, Berechnungsfall 2.

Das Pinch-Diagramm von Fall 2 ist in Abbildung 4.10 dargestellt und im Anhang 2 detailliert beschrieben.

Das Verdampfungsplateau bei 320 °C (verfügbare Wärmemenge bzw. Wärmequelle, rote Kurve) entspricht der Reaktionswärme der 3PM, während das Verdampfungsplateau bei 212 °C der Verdampfungswärme des benötigten Prozessdampfes in der SOEC-Anlage und in der Vergasung entspricht (benötigte Wärmemenge bzw. Wärmesenken, blaue Kurve). Das gleiche gilt beim Pinch-Diagramm von Fall 3 (siehe Abbildung 4.12).

Die aus der Pinch-Analyse und den Massen- bzw. Energiebilanzen berechneten energetischen Ströme sind zusammenfassend in Tabelle 4.9 dargestellt. Daraus konnten der Anlagenwirkungsgrad und die Kohlenstoffausnutzung berechnet werden.

Tabelle 4.9: Energetische Ströme der Power-to-CNG Anlage von Berechnungsfall 2.

Parameter	Wert
Elektrische Leistung der Elektrolyseanlage (ohne Gleichrichter)	13 015 kW (SOEC-Elektrolyseanlage)
Wirkungsgrad des Gleichrichters	96%
Energieinhalt der Biomasse (o. H.)	10 720 kW
Luftgebläse (Biomassetrocknung)	220 kW
Verdichtung (SNG)	257 kW
Verdichtung (Synthesegas)	0 kW
CH ₄ -Verflüssigung	0 kW
Theoretische Arbeit der Erhitzer	0 kW
Energieinhalt vom H ₂ (o. H.)	59 kW
Energieinhalt vom CH ₄ (o. H.)	20 000 kW

Im Berechnungsfall 2 werden theoretische maximale Anlagenwirkungsgradwerte von 81,0% (o.H.) mit CNG als Endprodukt und von 81,9% (o.H.) mit SNG als Endprodukt erreicht sowie eine Kohlenstoffausnutzung von 97,8%.

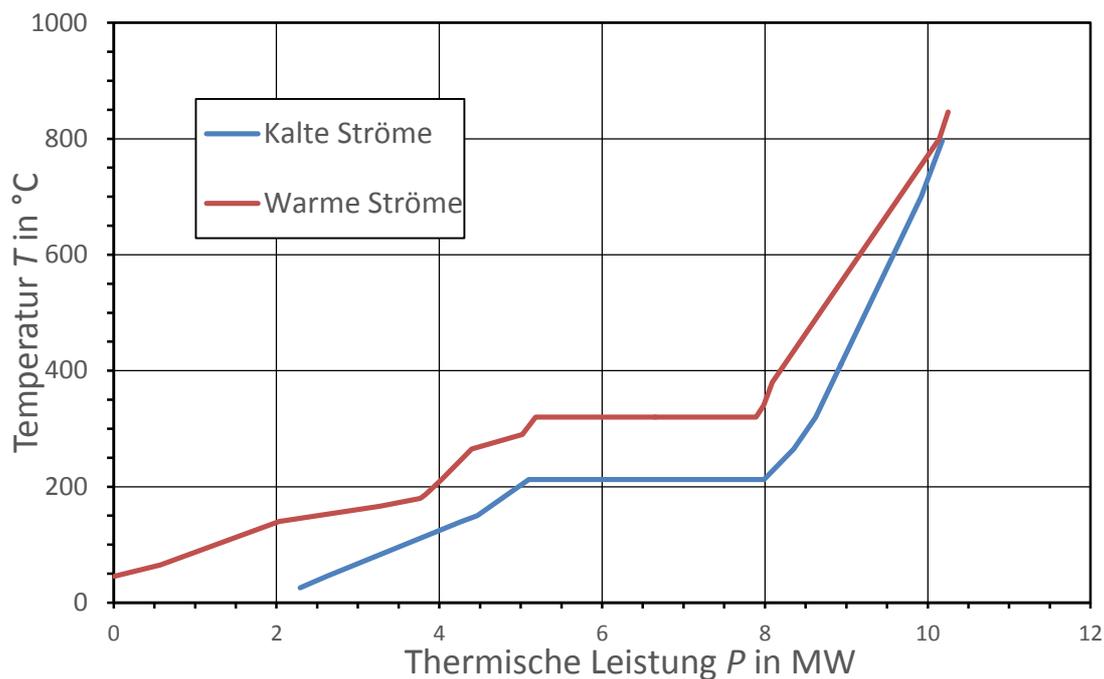


Abbildung 4.10: Pinch-Diagramm von Berechnungsfall 2.

Berechnungsfall 3

Die Wärmequellen bzw. Wärmesenken, die im Berechnungsfall 3 zur Ermittlung des Pinch-Diagramms betrachtet werden, sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Das Pinch-Diagramm von Berechnungsfall 3 ist in Abbildung 4.12 gezeigt und in Anhang 2 detailliert beschrieben. Das Plateau bei 100 °C (Wärmequelle, rote Kurve) entspricht der verfügbaren Wärmemenge aus der CH₄-Verflüssigungsanlage.

Die aus der Pinch-Analyse und den Massen- bzw. Energiebilanzen berechneten energetischen Ströme sind zusammenfassend in Tabelle 4.10 dargestellt. Daraus konnten der Anlagenwirkungsgrad und die Kohlenstoffausnutzung berechnet werden.

Tabelle 4.10: Energetische Ströme der Power-to-LNG Anlage von Berechnungsfall 3.

Parameter	Wert
Elektrische Leistung der Elektrolyseanlage (ohne Gleichrichter)	13 140 kW (SOEC-Elektrolyseanlage)
Wirkungsgrad des Gleichrichters	96%
Energieinhalt der Biomasse (o. H.)	11 090 kW
Luftgebläse (Biomassetrocknung)	200 kW
Verdichtung (SNG) Verdichtung (Synthesegas)	0 kW 0 kW
CH ₄ -Verflüssigung	454 kW
Theoretische Arbeit der Erhitzer	0 kW
Energieinhalt vom H ₂ (o. H.)	59 kW
Energieinhalt vom CH ₄ (o. H.)	20 000 kW

Im Berechnungsfall 3 werden ein theoretischer maximaler Anlagenwirkungsgrad von 78,6% (o.H.) und eine Kohlenstoffausnutzung von 100% mit LNG als Endprodukt erreicht. Mit SNG als Endprodukt werden ein theoretischer maximaler Anlagenwirkungsgrad von 80,4% (o.H.) und eine Kohlenstoffausnutzung von 97,8% erreicht.

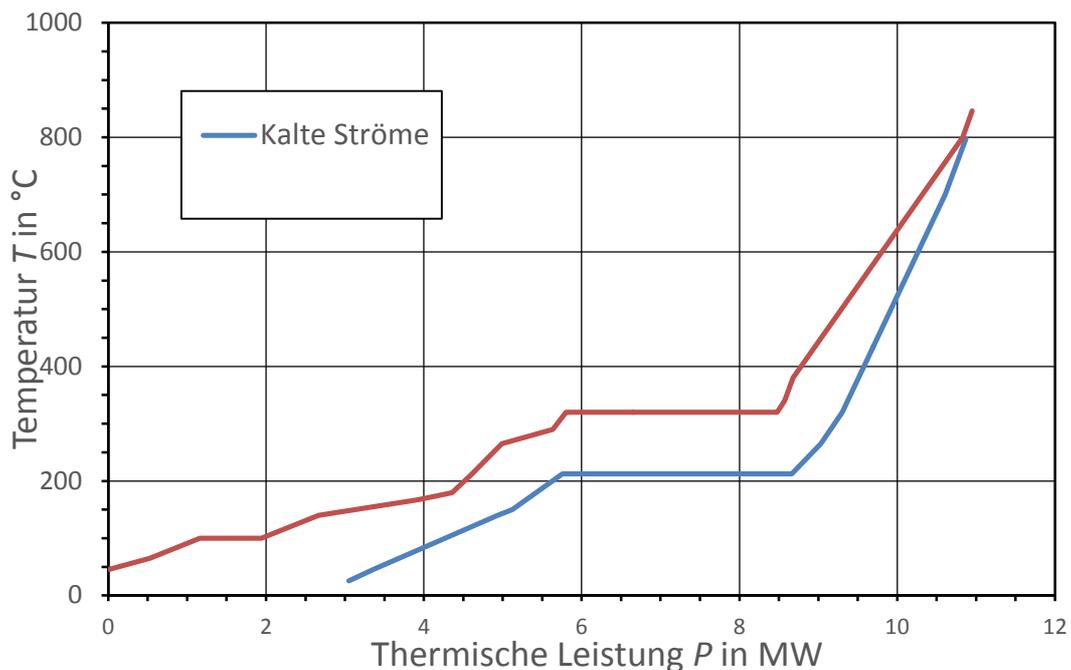


Abbildung 4.12: Pinch-Diagramm des Berechnungsfalls 3.

4.3 Detaillierte thermische Integration der Res2CNG-Anlagenkonzepte

Im Folgenden wird die Durchführung der detaillierten thermischen Einbindungen der Res2CNG-Anlagenkonzepte sowie die Bestimmung der erreichbaren Wirkungsgrade und deren Vergleich mit den maximalen theoretischen Wirkungsgraden erläutert. Ist das Ergebnis der detaillierten Modellierung zu weit vom maximalen theoretischen Wirkungsgrad entfernt, so muss das Anlagekonzept angepasst werden, um die Wärmerückgewinnungsstrategie zu verbessern. In diesem Unterkapitel werden zuerst die Fließbilder der drei Res2CNG-Anlagenkonzepte dargestellt und zusammenfassend beschrieben. Dann werden die anfallenden Ergebnisse und die entsprechende Prüfungsmethodik erläutert. Zuletzt werden die Ergebnisse diskutiert. Dabei werden u.a. die maximalen theoretischen Wirkungsgradwerte mit den Wirkungsgraden der detaillierten thermischen Einbindungen verglichen und mögliche Nutzungspfade der Restwärme für die jeweiligen Res2CNG-Anlagenkonzepte diskutiert.

Berechnungsfall 1

Nach der Vergasung werden die Aschen vom rohen Synthesegas bei hohen Temperaturen in Filterkerzen abgetrennt. Nach der Heißreinigung in der DBT-Anlage (CU 1) wird das Synthesegas dann in der RME-Anlage (CU 2) weiter gereinigt. Das RME wird mit Dampf bei 163 °C regeneriert (CU 3). Nach Kondensierung des Synthesegasdampfes im Kondensator 1 (C 1) wird das Synthesegas auf 20 bar in einer zweistufigen Verdichtung komprimiert (CP 3 und CP 4). Die verbleibenden Verunreinigungen wie H₂S werden in der ZnO-Anlage entfernt (CU 4). Nach Konversion des Synthesegases zu SNG wird dieses im Kondensator 3 (C 3) gekühlt und Wasser ausgeschleust. Abschließend wird es in der Adsorptionstrocknung getrocknet (D 1 und D 2). Das SNG wird dann auf 250 bar in einer zweistufigen Verdichtungsanlage zu CNG komprimiert.

Berechnungsfälle 2 und 3

Nach der DBT-Kühlung (CU 1) wird das Synthesegas in Aktivkohle-Adorbern weiter gereinigt (CU 2 und CU 3). Nach der zweistufigen katalytischen Methanisierung wird das SNG entweder auf 250 bar komprimiert (Fall 2, CNG-Kette) oder der Verflüssigungsanlage zugeführt (Fall 3, LNG-Kette).

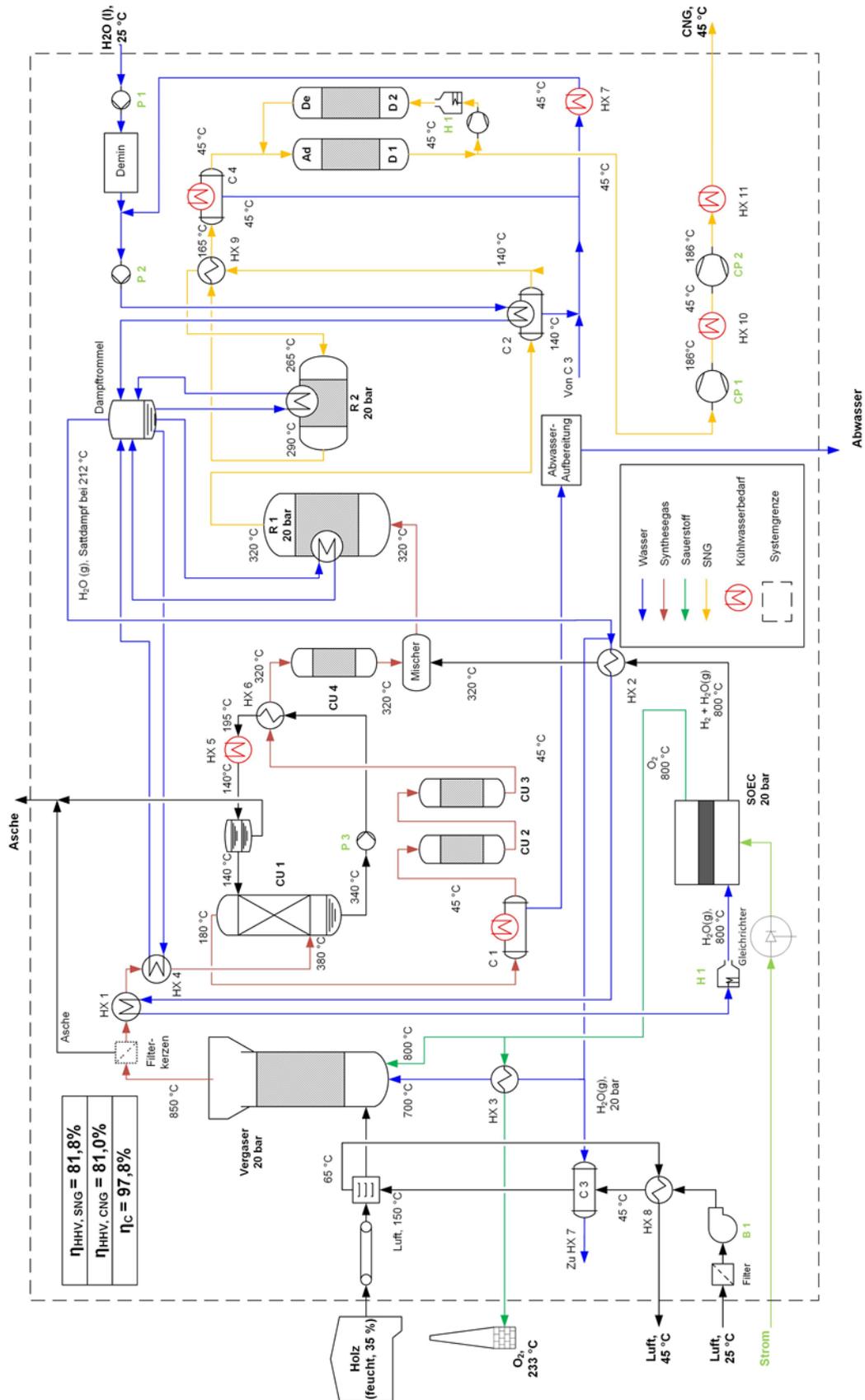


Abbildung 4.14: Detaillierte thermische Einbindung von Berechnungsfall 2 (CNG-Kette)

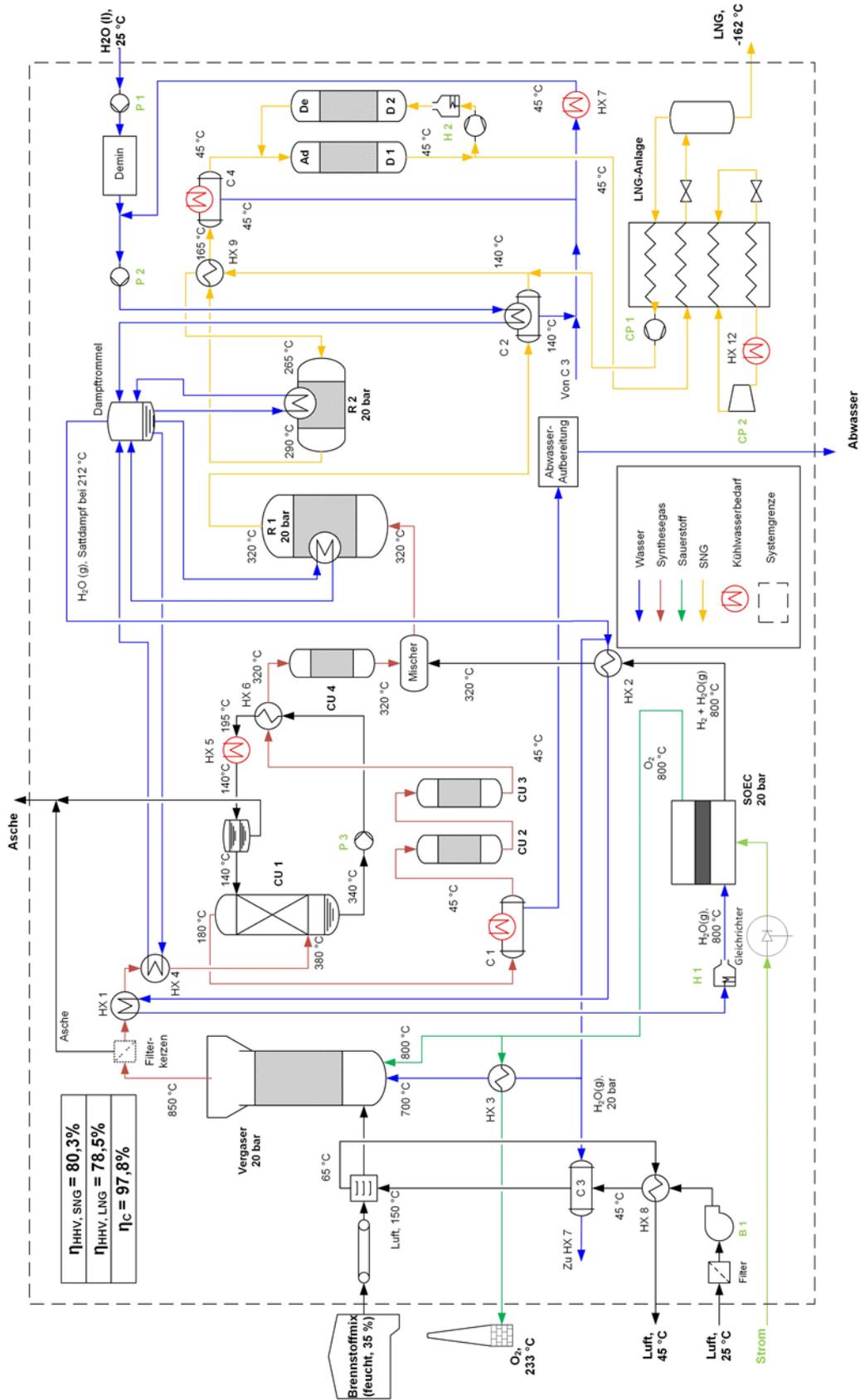


Abbildung 4.15: Detaillierte thermische Einbindung von Berechnungsfall 3 (LNG-Kette)

4.3.1 Hauptkennzahlen der Res2CNG-Anlagenkonzepte

Die Hauptkennzahlen der untersuchten Res2CNG-Anlagenkonzepte ist zusammenfassend in Tabelle 4.11 dargestellt. Es sind die maximalen theoretischen und die durch thermische Integration zu erreichenden Anlagenwirkungsgrade in Abhängigkeit der Endprodukte aufgelistet. Auch andere Größen wie die Kohlenstoffausnutzung, der Kühlwasserbedarf und der Netto-Wasserbedarf sind dargestellt. Bei der Abschätzung des Kühlwasserbedarfs wurden eine Wasserzulauftemperatur von 25 °C und eine Wasserrücklauftemperatur von 45 °C angenommen. Bei den berechneten Kühlwasserströmen in Tabelle 4.11 wurde die Kopplung mit einem Wärmenetz nicht berücksichtigt. Diese Option wird aber im Abschnitt 4.3.4 diskutiert.

Tabelle 4.11: Hauptkennzahlen der untersuchten Res2CNG Anlagenkonzepten für verschiedene Endprodukte

Parameter	Berechnungsfall 1	Berechnungsfall 2	Berechnungsfall 3
Max. theoretischer Wirkungsgrad (Pinch, o. H., in %)	64,4 (CNG)	81,0 (CNG)	78,6 (LNG)
	64,9 (SNG)	81,9 (SNG)	80,4 (SNG)
Wirkungsgrad der detaillierten thermischen Einbindung (Pinch, o. H., in %)	64,4 (CNG)	81,0 (CNG)	78,5 (LNG)
	64,9 (SNG)	81,8 (SNG)	80,3 (SNG)
Max. theoretischer Wirkungsgrad (Pinch, u. H., in %)	59,4 (CNG)	75,1 (CNG)	73,1 (LNG)
	59,9 (SNG)	75,9 (SNG)	74,7 (SNG)
Wirkungsgrad der detaillierten thermischen Einbindung (Pinch, u. H., in %)	59,3 (CNG)	75,1 (CNG)	73,0 (LNG)
	59,9 (SNG)	75,9 (SNG)	74,6 (SNG)
Kohlenstoffausnutzung (in %)	97,5 (CNG, SNG)	97,8 (CNG, SNG)	97,8 (SNG)
			100 (LNG)
Kühlungswasserbedarf (in kg/s)	110,4	29,2	37,6
Netto Wasserbedarf (in kg/s)	0,75	0,82	0,82

4.3.2 Modellprüfung

Zur Prüfung der Pinch-Analysen wurden Massen- bzw. Energiebilanzen auf Prozessebene (SOEC-Elektrolyse, katalytische Methanisierung und Vergasung) ermittelt. Die entsprechenden Fehlerwerte können in Tabelle 4.12 nachgeschlagen werden. Die Energiebilanzen konnten mit einem geringen Fehler von maximal 0,28 % (bezogen auf die im jeden Prozess zugeführte Gesamtenergie) berechnet werden.

Tabelle 4.12: Absoluter Fehler und prozentualer Fehler der Energiebilanzen (Hauptprozessen und Anlagenbilanzen) bezogen auf die zugeführte Gesamtenergie.

Prozess	Fall 1		Fall 2		Fall 3	
	Abs.Fehler (kW)	Fehler (%)	Abs. Fehler (kW)	Fehler (%)	Abs. Fehler (kW)	Fehler (%)
Katalytischer Methanisierungsreaktor 1	15	0,022	45	0,18	43	0,17
Katalytischer Methanisierungsreaktor 2	23	0,10	1,2	0,006	3,8	0,018
Katalytischer Methanisierungsreaktor 3	5	0,022	-	-	-	-
Katalytischer Methanisierungsreaktor 4	0,068	3,3·10⁻⁴	-	-	-	-
Oxy-WD-Vergaser (o. H.)	34	0,28	17	1,4·10⁻⁴	15	0,12
Oxy-WD-Vergaser (Bildungsenthalpien)	22	0,27	0,78	9,7·10⁻³	0,97	0,011
Elektrolyseanlage (SOEC- bzw. PEM)	51	0,13	1,6	9,2·10⁻³	1,7	9,7·10⁻³

Die Massen- und Energiebilanzen wurden ebenfalls auf Gesamtanlagenebene zur Prüfung der detaillierten thermischen Einbindungen verwendet. Unter anderem wurde die Massenbilanz auf Gesamtanlagenebene mit Gleichung (29) geprüft.

$$\dot{n}_{BIO} + \dot{n}_{H_2O, BENÖTIGT} - \dot{n}_{SNG} - \dot{n}_{O_2, ÜBERSCHUSS} - \dot{n}_{H_2O, ABWASSER} = 0 \quad (29)$$

Darüber hinaus wurde der Kühlwasserbedarf verifiziert. Da bei allen Berechnungsfällen gleiche Eingangs- und Ausgangstemperaturen des Kühlwassers angenommen wurden, müssen die gleichen Verhältnisse von Kühlwasserbedarf und der thermischen Kühlleistung ermittelt werden. Auf dem Pinch-Diagramm von Berechnungsfall 1 beträgt der Kühlwasserbedarf ca. 9,1 MW bei 45 °C, während es 2,4 MW im Berechnungsfall 2 und 3,1 MW im Berechnungsfall 3 sind. Basierend auf den Kühlwasserbedarfen in Tabelle 4.11 konnte ein Verhältnis von ca. 12,1 bei allen Fällen berechnet werden. Dadurch können die Kühlwasserbedarfe und somit die Pinch-Diagramme als verifiziert angesehen werden.

4.3.3 Leistungszahlen der untersuchten Res2CNG-Anlagenkonzepte

Anlagenwirkungsgrad

Die ermittelten Pinch-Diagramme zeigen, dass die verfügbaren Wärmemengen und die entsprechenden Temperaturniveaus ausreichend sind, um die Wärmebedarfe zu decken. Daher werden theoretisch keine externen zusätzlichen Wärmequellen benötigt (und somit keine elektrische Arbeit von Erhitzern). Das heißt, dass der Gesamtwirkungsgrad jeder Prozesskette durch die Wirkungsgrade der Teilverfahren eingeschätzt werden kann. Dies konnte vor den Pinch-Analysen nicht vorausgesagt werden.

Bei allen detaillierten thermischen Einbindungen wurden die maximalen theoretischen Wirkungsgrade größtenteils erreicht. Die kleinen Abweichungen sind auf die elektrische Arbeit der Erhitzer zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen daher, dass die im Rahmen von Res2CNG betrachteten Anlagenkonzepte hohe Wirkungsgrade erreichen können.

Im Berechnungsfall 1 gibt es einen bedeutungsvollen Unterschied zwischen Temperaturniveaus der benötigten und verfügbaren Wärmemengen. Die Hochtemperaturwärme der Methanisierung kann nicht optimal genutzt werden, da keine Hochtemperatur-Wärmesenke wie die SOEC zur Verfügung [64]. Ein höherer Betriebsdruck des Dampfkreislaufes sollte realisiert werden (bis zu 60 bar laut [64]), um die zwei Kompositkurven (Wärmequellen und Wärmesenken) näher zusammen zu bringen und somit den Wirkungsgrad zu erhöhen. Bei solchen Betriebsdrücken werden aber spezielle Hochdruckkomponenten benötigt. Dies wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, um die Investitionskosten möglichst gering zu halten.

Der niedrigere Anlagenwirkungsgrad im Berechnungsfall 1 lässt sich wie folgt erklären.

- ❖ Im Berechnungsfall 1 wird die Holzvergasung atmosphärisch betrieben. Da der Druckbetrieb höhere Methanausbeuten in der Vergasung ermöglicht, ist die spezifisch erzeugte Methanmenge im Berechnungsfall 1 viel niedriger. Der Anteil im Synthesegas beträgt nur 6,9% vol. CH₄, was erheblich geringer als bei der druckbetriebenen Holzvergasung ist (14,7% vol. CH₄, Berechnungsfall 2). Daher wird eine größere Menge Wasserstoff benötigt (ca. 5,6% mehr Wasserstoff), welche darüber hinaus durch die ineffizientere Elektrolyse erzeugt wird.
- ❖ Im Berechnungsfall 1 wurde eine PEM-Elektrolyseanlage zur Wasserstofferzeugung verwendet. Dabei kann die Reaktionswärme der katalytischen Methanisierung für die NT-Elektrolysereaktion nicht rückgewonnen

werden. Daraus ergibt sich ein niedrigerer Power-to-CNG Anlagenwirkungsgrad als mit einer SOEC-Elektrolyseanlage.

Im Fall 3 wurde ein niedrigerer Wirkungsgrad im Vergleich zu Fall 2 erreicht. Dies kann auf den elektrischen Energiebedarfs der Verflüssigungsanlage (454 kW) zurückgeführt werden, auch wenn keine Arbeit zur SNG-Verdichtung benötigt wird. Die nicht umgewandelte Wasserstoffmenge (Energieinhalt 77 kW) wurde bei der Wirkungsgradberechnung nicht betrachtet, da der Wasserstoff bei der Verflüssigung abgetrennt wird.

Kohlenstoffausnutzung

Die leicht unterschiedlichen Kohlenstoffausnutzungsgrade (max. Abweichung 0,3%) sind auf die verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen der Vergasung zurückzuführen. Bei allen untersuchten Anlagenkonzepten wurden sehr hohe Kohlenstoffausnutzungsgrade von über 97% erreicht.

Energetische Vorteile des Res2CNG-Verfahrens

Bei den Berechnungsfällen 2 und 3 wird theoretisch keine elektrische Arbeit durch Erhitzer benötigt. Dies wurde bei den detaillierten thermischen Einbindungen bestätigt, bei denen eine sehr geringe Erhitzerleistung benötigt wurde (auf bis zu 0,2% der elektrischen Leistung der SOEC-Anlage ohne Gleichrichter, im Vergleich zu den berichteten 2% in [66]). Dieser Unterschied lässt sich durch die thermische Einbindung der Vergasungsanlage erklären, bei der Hochtemperaturwärme bei 850 °C erzeugt wird, welche dann zum Aufwärmen der SOEC-Eingangsgase verwendet werden kann.

Dagegen ist diese Art der Hochtemperatur-Wärmerückgewinnung mit sequestriertem CO₂ oder mit Niedertemperaturprozessen wie Biogasanlagen nicht möglich. Es müssten externe Wärmequellen (i.d.R. elektrische Erhitzer) zum Einsatz kommen, wie schon mehrfach in der Literatur beschrieben [66–70]. Durch exothermen Betrieb der SOEC-Anlage ist eine Verminderung des Strom-zu-Wasserstoff Umwandlungsgrads [71] und somit des Strom-zu-Methan Umwandlungsgrads zu erwarten.

Durch diese Betrachtungen werden die energetischen Vorteile der Kopplung von Vergasung, SOEC und katalytischer Methanisierung im Vergleich zur anaeroben Gärung bestätigt.

4.3.4 Nutzungsmöglichkeiten der Restwärme

In diesem Abschnitt werden verschiedene Möglichkeiten zur Verwertung der Restwärme bei den Res2CNG-Anlagenkonzepten diskutiert.

Thermische Kopplung mit einer Dampfturbine

Es besteht die Möglichkeit der Kopplung mit einer Dampfturbine zur Erzeugung von Strom, welcher innerhalb der Anlage oder zum Verkauf auf dem Strommarkt verwendet werden kann. Bei Berechnungsfall 1 könnte überhitzter Dampf auf viel höherer Temperatur (630 °C) erzeugt werden und zur Stromerzeugung entspannt werden. Im Allgemeinen weisen Dampfturbinen sie laut IEA netto-fuel-to-power-Wirkungsgrade von 30 bis 45% auf [72]. Aus einem fuel-to-power Wirkungsgrad von 30%¹ und einem thermischen Wirkungsgrad des Heizkessels von 90% ergäbe sich dann eine Dampf-zu-Strom-Wirkungsgrad von ca. 33%. Beim Berechnungsfall 1 würde dies einer elektrischen Leistung der Turbine von ca. 400 kW entsprechen, was den Anlagenwirkungsgrad um 1,3% auf 65,7% o.H. erhöhen würde.

Dagegen wäre diese Kopplung in den Berechnungsfällen 2 und 3 nicht relevant, da die Temperaturniveaus der katalytischen Methanisierungsreaktoren zur Erzeugung von überhitztem Dampf nicht ausreichend wären. Dazu kommt, dass die Verwendung des Dampfüberschusses zur Wasserstofferzeugung in einer überdimensionierten SOEC-Anlage viel effizienter wäre, da die Umwandlung von Strom-zu-Methan in einer SOEC-Anlage viel effizienter ist als die von Dampf zu Strom in einer Turbine.

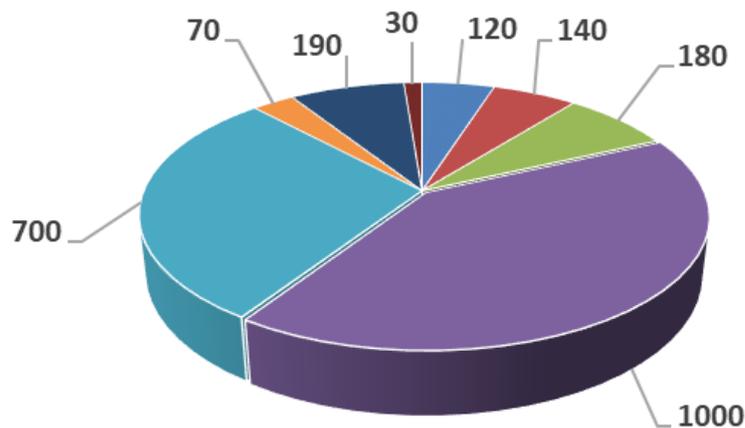
Thermische Kopplung mit einem Wärmenetz

Als zweite Möglichkeit könnte die Restwärme in ein Wärmenetz eingespeist werden. Nachfolgend wird bezüglich Vor- und Rücklauftemperaturen beispielhaft das Karlsruher Wärmenetz betrachtet.

Die Verteilung der theoretisch noch rückgewinnbaren Restwärmequellen bei 45 °C des Berechnungsfalls 2 ist Abbildung 4.16 dargestellt. Die Restwärmequellen können auf dem entsprechenden Fließbild der detaillierten thermischen Einbindung (Abbildung 4.14) nachgeschlagen werden.

¹ Basierend auf dem u.H. des Brennstoffs. Des stellt ziemlich optimistische Annahme dar, da die elektrische Leistung der Turbine im Vergleich zu einem Kohlekraftwerk viel kleiner ist dimensioniert ist.

Die Gesamtwärmemenge entspricht dem Kühlungswasserbedarf in Abbildung 4.10. Die Verteilung der Restwärmequellen erschwert die Wärmerückgewinnung aufgrund vieler zusätzlich benötigter Wärmetauscher.



- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| ■ O2 Überschuss, 233°C | ■ SNG nach Verdichter 1, 186°C |
| ■ SNG nach Verdichter 2, 186°C | ■ Kondensator 1, 180°C |
| ■ Kondensator 4, 165°C | ■ Wärmetauscher 5, 160°C |
| ■ Kondensator 2, 140°C | ■ Kondensator 3, 65°C |

Abbildung 4.16: Restwärmequelle im Berechnungsfall 2 (in kW, insgesamt ca. 2,4 MW)

Um die Wärmerückgewinnung zu vereinfachen, sollten vorzugsweise die relevantesten Wärmequellen berücksichtigt werden, welche nach ihren Temperaturniveaus und thermischen Leistungen ausgewählt werden sollten. Besonders sinnvoll ist die Wärmenutzung des SNG nach der zweiten Methanisierungsstufe (700 kW) sowie das Synthesegas nach der ersten Gasreinigungsstufe (DBT-Anlage, 1 MW).

Das Karlsruher Wärmenetz wird mit einer Vorlauftemperatur von 130 °C und einer Rücklauftemperatur von 55 °C betrieben [73]. Dadurch könnte im Berechnungsfall 2 eine thermische Leistung von insgesamt ca. 1,3 MW rückgewonnen werden. Bei Berechnungsfall 3 ist eine ähnliche Verteilung der Restwärmequellen wie in Berechnungsfall 2 zu beobachten. Lediglich die 0,7 MW Abwärme bei 100 °C aus der Verflüssigungsanlage sollten hinzugefügt werden. Dadurch könnte eine Gesamtwärmemenge von ca. 2 MW bei 55 °C ins Wärmenetz eingespeist werden.

Die Verteilung der Restwärmequellen von Berechnungsfall 1 sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Restwärmequellen können auf dem entsprechenden Fließbild der

detaillierten thermischen Einbindung (Abbildung 4.13) nachgeschlagen werden. Dabei wäre die Rückgewinnung des überhitzten Dampfüberschusses am meisten relevant und würde die Einspeisung von ca. 3,4 MW bei 55 °C ins Karlsruher Wärmenetz erlauben.

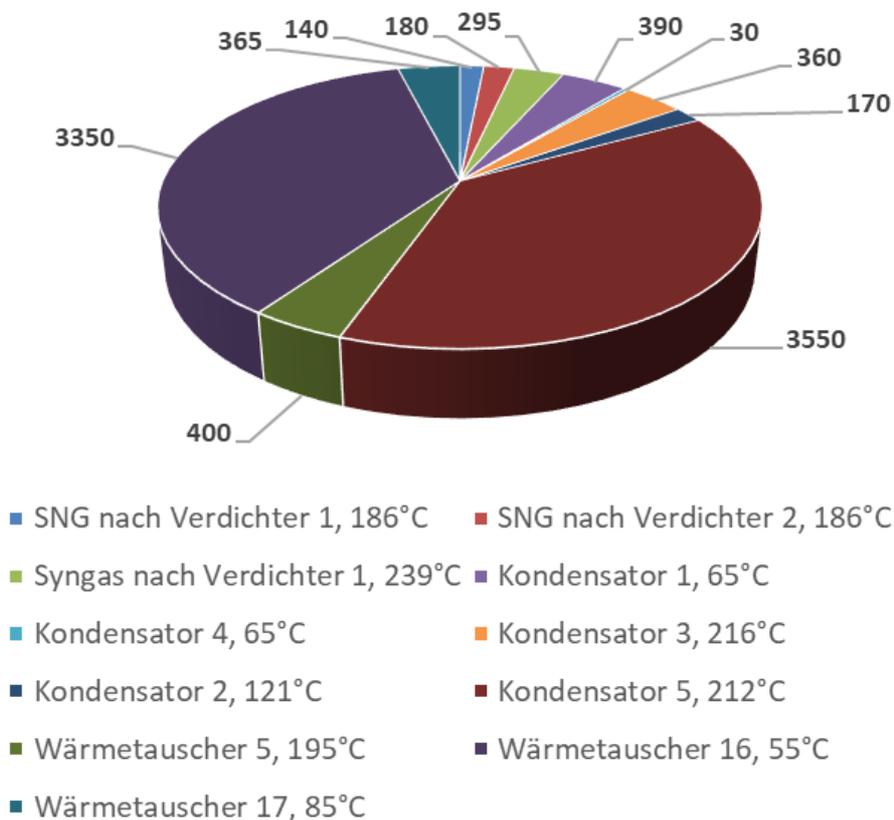


Abbildung 4.17: Restwärmequelle im Berechnungsfall 1 (in kW, insgesamt ca. 9,2 MW)

4.4 Zusammenfassung

In diesem Arbeitspaket wurden insgesamt drei Power-to-SNG-Anlagenkonzepte zur Erzeugung verschiedener Endprodukte (SNG, LNG, CNG) anhand von Pinch-Analysen und detaillierten thermischen Einbindungen vertieft untersucht.

Die ermittelten Pinch-Diagramme zeigen, dass die verfügbaren Wärmemengen und die entsprechenden Temperaturniveaus ausreichend sind, um die Wärmebedarfe der Power-to-SNG-Anlagen zu decken. Bei den detaillierten thermischen Einbindungen werden die maximalen theoretischen Wirkungsgradwerte der Pinch-Analyse nahezu erreicht. Die kleinen Abweichungen (auf bis zu 0,1%) sind auf die elektrische Arbeit der Erhitzer zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen somit, dass die hohen Gesamtwirkungsgrad auch zu realisieren sind.

Darüber hinaus ist die thermische Einbindung der Vergasung mit der SOEC-Elektrolyse und der katalytischen Methanisierung sehr von Vorteil. Die Hochtemperaturwärme der Vergasung kann zur Überhitzung der SOEC-Eingangsgase auf 800 °C genutzt werden, was dagegen bei Niedertemperaturprozessen wie bsp. Biogasanlagen oder bei der Verwertung von sequestriertem CO₂ unmöglich ist.

Der Strom-zu-CNG-Wirkungsgrad beim Stand der Technik mit Niedertemperatur-Elektrolyse beträgt 64,4% (o.H., Berechnungsfall 1). Er kann durch die Verwendung der Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC) und der druckbetriebenen Vergasung auf 81,0% (o.H., Berechnungsfall 2) bzw. auf 78,5% zur LNG-Erzeugung (o.H., Berechnungsfall 3) erhöht werden. Die Wirkungsgraderhöhung lässt sich wie folgt erklären.

- ❖ Erstens muss die Verdampfungsenthalpie des Wassers in der Elektrolyse nicht aufgebracht werden. Diese Einsparung erfolgt durch Rückgewinnung des bei der katalytischen Methanisierung erzeugten Dampfes. Somit verringert sich der Strombedarf der Elektrolyse um mehr als 30%.
- ❖ Zweitens wird bei der druckbetriebenen Vergasung der Methananteil im Synthesegas im Vergleich zum atmosphärischen Betrieb deutlich erhöht, was zu einem reduzierten Wasserstoffbedarf führt. Dadurch verringert sich der Strombedarf der Elektrolyse weiter und der Anlagenwirkungsgrad wird somit deutlich verbessert.

Verschiedene Möglichkeiten zur Nutzung der Restwärme bei den Res2CNG-Anlagenkonzepten wurden untersucht. Durch die Verwertung der Anlagenrestwärme in einer Dampfturbine beim Berechnungsfall 1 könnte eine elektrische Leistung von ca. 400 kW erzeugt werden. Dadurch würde sich der Anlagenwirkungsgrad um 1,3% auf 65,7% o.H. erhöhen. Dagegen ist diese Kopplung in den Berechnungsfällen 2 und 3 nicht relevant, da die Temperaturniveaus der katalytischen Methanisierungsreaktoren zur Erzeugung von überhitztem Dampf nicht ausreichend sind. Eine Nutzung des Dampfüberschusses zur Wasserstofferzeugung in einer überdimensionierten SOEC-Anlage wäre viel effizienter.

Die thermische Kopplung der Res2CNG-Anlagenkonzepte an ein Wärmenetz würde die Einspeisung von ca. 3,4 MW Restwärme im Berechnungsfall 1, von ca. 1,3 MW Restwärme im Berechnungsfall 2 und von ca. 2,0 MW Restwärme im Berechnungsfall 3 erlauben.

Im Rahmen künftiger Modellierungsarbeiten zur Untersuchung der energetischen Leistung von Power-to-SNG-Anlagen könnten folgende Aspekte weiterentwickelt werden.

- ❖ Entwicklung von Algorithmen zur Optimierung der Pinch-Analyse, um optimierte Betriebsparameter der Anlagenprozesse zu ermitteln;
- ❖ Berücksichtigung des Langzeitbetriebs einer Power-to-SNG Anlage, insbesondere durch den Einfluss der SOEC-Degradationsrate sowie der Degradationsrate des Katalysators bei der katalytischen Methanisierung;
- ❖ Berücksichtigung der Druckverluste sowie der thermischen Verluste, wobei letztere bisher nur bei der SOEC-Elektrolyse betrachtet wurden.

5 Techno-ökonomische Analyse und Handlungsempfehlungen (IER, EIFER)

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden die SNG-Gestehungskosten detailliert untersucht. Die Zuarbeit durch das Konsortium erfolgte mit Bezug auf die jeweiligen Kernkompetenzen Vergasung (IFK), Methanisierung und Gasreinigung (DVGW-EBI) und Elektrolysetechnologien (EIFER). Da die SOEC als Schlüsseltechnologie des Verfahrens in den relevanten Größenklassen noch nicht verfügbar ist, wurden die prognostizierten Produktionskosten in Arbeitspaket 5.1 umfangreich untersucht.

5.1 Technisch-wirtschaftliche Analyse von SOEC-Anlagen bis 100 MW (EIFER)

Im Rahmen des Verbundvorhabens Res2CNG sollen die Kosten des erzeugten synthetischen Erdgases eingeschätzt werden. Dies bedingt Annahmen für prognostizierte Investitionskosten der SOEC-Technologie, da diese einen erheblichen Anteil der Kosten einer Power-to-SNG Anlage darstellen.

Beim Res2CNG-Vorhaben werden SOEC-Anlagen von ca. 15 bis 75 MW benötigt. Die SOEC-Kosten bei solchen Anlagengrößen wurden aber in der Literatur kaum dokumentiert. Die Hochskalierung von PEM- bzw. von alkalischen Elektrolyseanlagen für Power-to-Gas (PtG) Anwendungen wurde schon in den letzten Jahren durch mehrere Demonstrationsanlagen im MW-Bereich bewiesen, während die größten geplanten SOEC-Anlagen momentan maximal 100 kW erreichen. Daher stellt die Kostenanalyse von SOEC-Anlagen in der Größenordnung von 10 bis 100 MW noch eine Herausforderung dar. Wie die anderen Elektrolysetechnologien verfügt die SOEC-Technologie über ein bedeutungsvolles Potenzial zur Kostenreduktion durch Material- und Fertigungskostensenkung bei größeren Herstellungsvolumina. Diese sind noch höher als bei PEM-Elektrolyseanlage, in denen teures Platin verwendet wird.

In diesem Bericht wurden die Investitionskosten von SOEC-Anlagen in der Größenordnung von 10 bis 100 MW mit einer detaillierten bottom-up-Kostenanalyse ermittelt, basierend auf Gesprächen mit Experten der Industrie sowie auf Daten von Industrieherstellern bzw. aus der Literatur. Aus dieser Kostenschätzung wurde eine Veröffentlichung verfasst [74], in der weitere Informationen zu der Methodik und den anfallenden Ergebnissen nachgeschlagen werden können.

Zuerst wird die Methodik zur Bestimmung der Investitionskosten von SOEC-Systemen beschrieben. Dann werden die entsprechenden Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Die in diesem Abschnitt ermittelten SOEC-Systemkosten werden als Eingangsparameter der technisch-wirtschaftlichen Analyse im AP 5 des Projekts verwendet.

5.1.1 Methodik

Zuerst werden zwei Szenarien zur Entwicklung der SOEC-Technologie betrachtet, die auf den gesamten SOEC-Zellen-Herstellungsvolumina basieren.

- ❖ Szenario 1: die SNG-Anlage von 20 MW benötigt eine SOEC-Anlage mit einer elektrischen Leistung von 15 MW. Der SOEC-Hersteller weist jährliche Produktionsvolumen von 75 MW auf und besitzt dafür manuelle Herstellungslinien. Dies entspricht jährlichen Herstellungsvolumina von ca. 493 000 Zellen und ca. 3 082 Stacks.
- ❖ Szenario 2: die SNG-Anlage von 100 MW benötigt eine SOEC-Anlage mit einer elektrischen Leistung von 75 MW. Der SOEC-Hersteller weist jährliche Produktionsvolumina von 375 MW auf und besitzt dafür automatisierte Herstellungslinien. Dies entspricht einem jährlichen Herstellungsvolumen von ca. 2 470 000 Zellen und ca. 15 409 Stacks.

In beiden Szenarien wurde angenommen, dass die Zellen produziert und anschließend vom gleichen Hersteller in Stacks integriert wurden.

Die geometrischen Eigenschaften der Zellen können in Tabelle 4.1 nachgeschlagen werden (siehe Berichtsanteil zum AP 4.1). Anschließend werden die Zellen-, Stack- und Systemkosten einer SOEC-Anlage berechnet, basierend auf einem bottom-up-Approach. Dabei wird folgende Vorgehensweise verfolgt.

- ❖ Berechnung der Materialkosten basierend auf den technischen Eigenschaften der Zellen und der Stacks;
- ❖ Berechnung der herzustellenden Zellen bzw. Stackanzahl pro Tag bzw. pro Jahr basierend auf dem Betrieb der Zell- bzw. der Stackherstellungslinien;
- ❖ Bestimmung der Prozessfließbilder der Zell- bzw. der Stackherstellungslinien;
- ❖ Bestimmung der benötigten Maschinenanzahl bei jedem Prozess nach Stand der Technik Prozessgeschwindigkeitswerten;

- ❖ Berechnung der Maschinenkosten durch Summierung der Maschineninvestitionskosten;
- ❖ Bestimmung der Personalkosten, wobei eine Personenanzahl pro Maschinen angenommen wird. Abhängig vom Szenario mögen Personen durch Maschinen ersetzt werden;
- ❖ Berechnung der Gebäudekosten als die Summe des Raumbedarfs für Maschinen, Lager und Büros.

Die Zell- bzw. Stackkosten lassen sich anschließend als die Summe der oben genannten Kosten berechnen.

5.1.2 Investitionskosten von SOEC-Systemen

Die Kostenaufteilung der Zellen, der Stacks und der Systeme wird im Folgenden erläutert.

Zellherstellungskosten

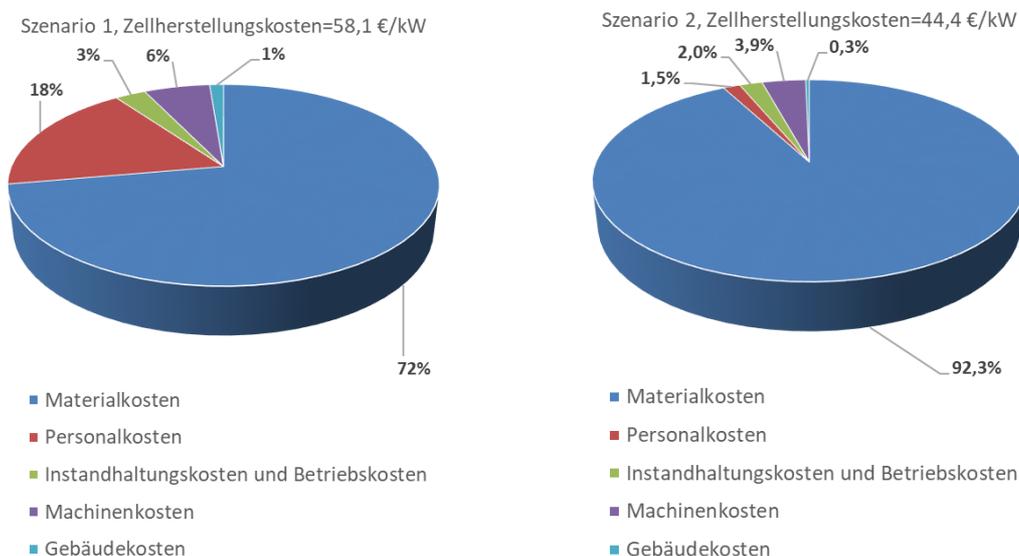


Abbildung 5.1: Kostenaufteilung der Zellherstellungskosten im Szenario 1 und im Szenario 2

Im Referenzfall stellten die Materialkosten den größten Kostenanteil dar, vor allem aufgrund des teuren Skandiums stabilisiertes Zirkonias (SSZ). Der Anteil erhöht sich von 72 % im Szenario 1 auf 92 % im Szenario 2 aufgrund der Automatisierung der Herstellungslinie. Die Gesamtkosten der Zellen betragen 58,1 €/kW in Szenario 1 und

44,4 €/kW in Szenario 2. Diese Kostensenkung wird durch niedrigere Personalkosten (10,4 €/kW im Szenario 1 bzw. 0,67 €/kW im Szenario 2) sowie niedrigere Maschinenkosten (3,4 €/kW im Szenario 1 bzw. 1,7 €/kW im Szenario 2) erreicht.

Stackherstellungskosten

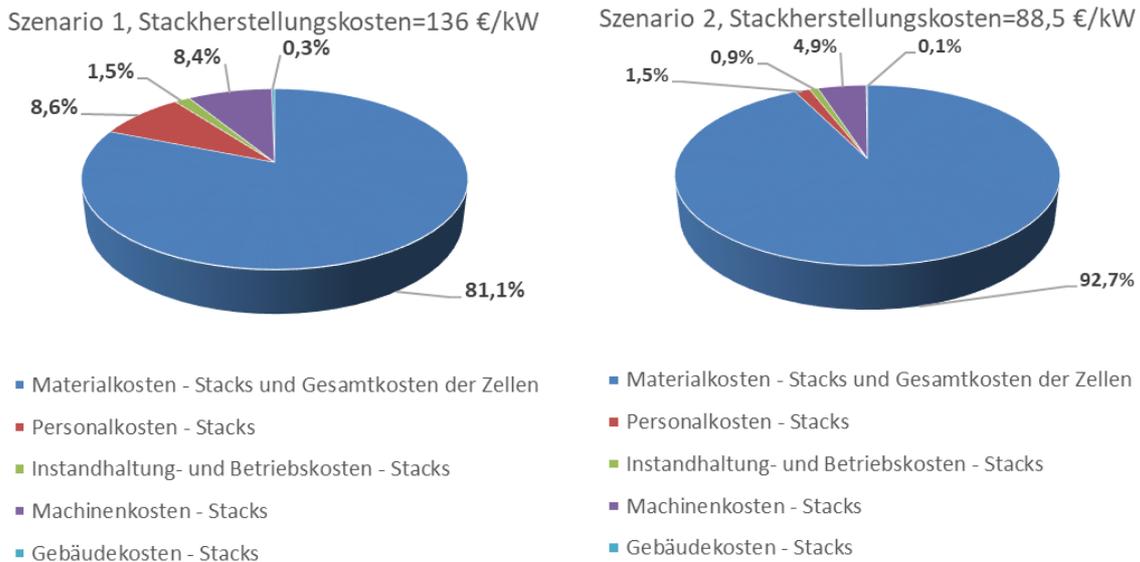


Abbildung 5.2: Kostenaufteilung der Stack-Herstellungskosten im Szenario 1 und im Szenario 2

Im Referenzfall stellen die Materialkosten den größten Kostenanteil dar. Dieser nimmt von 74 % im Szenario 1 auf 93 % im Szenario 2 aufgrund der Automatisierung der Stackherstellungslinie zu. Die Gesamtkosten der Stacks betragen 136 €/kW in Szenario 1 bzw. 88,5 €/kW in Szenario 2. Diese Kostensenkung wird hauptsächlich durch günstigere Interkonnektorenkosten (44,4 €/kW im Szenario 1 bzw. 29,6 €/kW im Szenario 2), reduzierte Personalkosten (11,7 €/kW im Szenario 1 bzw. 1,3 €/kW im Szenario 2) sowie reduzierte Maschinenkosten (11,5 €/kW im Szenario 1 bzw. 4,3 €/kW im Szenario 2) erreicht.

Installierte Systemkosten

Folgende Annahmen werden bei der Einbindung des SOEC-Systems getroffen.

- ❖ Nach dem Elektrolyseprozess werden Wasserstoff und Dampf nicht getrennt und direkt dem Methanisierungsreaktor zugeführt. Die Trennkosten werden nicht berücksichtigt;

- ❖ Der Kühldampf im Methanisierungsreaktor wird überhitzt und ohne Wasserstoffverdünnung¹ direkt ins SOEC-System eingespeist. Daher werden die Kosten der Wasserverdampfung im Kühlungssystem des Methanisierungsreaktors sowie die Kosten der Wasservorwärmung vor der Methanisierungsanlage nicht berücksichtigt;
- ❖ An der Anode wird kein Spülluftsystem implementiert. Der erzeugte Sauerstoff wird durch einen leichten Überdruck an den Vergaser geliefert. Daher werden kein Luftverdichter, kein Erhitzer und kein Wärmetauscher zur Luftkonditionierung benötigt;
- ❖ Es wird kein Wasserstoffspeicher verwendet;
- ❖ Die Kosten der Wasserdemineralisierung werden ebenfalls nicht berücksichtigt;
- ❖ Die Druckverluste in der Anlage werden vernachlässigt.

Die Kostengliederungen der zwei Szenarien ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Kostengliederung von installierten SOEC-Systemen in Szenario 1 und 2

	Szenario 1		Szenario 2	
	Installierte Kosten in €/kW (SOEC-System)	Kostenanteil (%)	Installierte Kosten in €/kW (SOEC-System)	Kostenanteil (%)
SOEC Stacks	150,1	38,0	97,3	31,5
Druckvessel	37,5	9,5	24,3	7,9
Elektronik und Sensoren	4,0	1,0	1,5	0,5
Gleichrichter	135,4	34,3	135,4	43,9
Wärmetauscher	49,8	12,6	43,3	14,0
Erhitzer	14,8	3,7	4,7	1,5
Pumpe	3,3	0,8	2,2	0,7
Summe	395,0	100	308,8	100

Die installierten Kosten von SOEC-Systemen zwischen 10-100 MW betragen 395 €/kW in Szenario 1 und 309 €/kW in Szenario 2. Der Wert von Szenario 1 wird

¹ Die Wasserstoffverdünnung wird bei Laboranlagen bzw. bei Kleinanlagen implementiert, um die Reduzierung von Nickel an der Kathode zu vermeiden. In dieser Arbeit wurde angenommen, dass diese Verdünnung bei großen SOEC-Anlagen nicht mehr nötig ist.

als perspektivischer Wert für installierte SOEC-Systeme bei der SNG-Kostenschätzung von Kette 2 und 3 in AP 5.2 und 5.3 betrachtet.

5.2 Techno-ökonomische Analyse und Parametervariationen (AP 5.2 & 5.3, IER)

Das IER übernahm im Rahmen des AP 5 die Unterarbeitspakete 5.2 und 5.3. Zielsetzung der Arbeiten war die Ermittlung der Kraftstoffgestehungskosten für die im Vorhaben betrachteten Res2CNG-Verfahrensketten (Abbildung 5.3). Neben dem Fall 1 „Stand der Technik“, der auf einer drucklosen Wasserdampf-Sauerstoff-(WD-O₂-)Vergasung, einer PEM-Elektrolyse und einer Festbett-Kaskade zur Methanisierung basiert, wurden zwei innovative Verfahrensketten detailliert betrachtet. Beide innovativen Verfahrensketten (Fall 2 und 3) basieren auf einer WD-O₂-Vergasung unter Druck (20 bar) und setzen eine SOEC-Elektrolyse sowie eine Kombination von 3-Phasen- und Waben-Methanisierung ein. Während im Fall 2 als Biomasseressource Holz genutzt und als Endprodukt CNG bereitgestellt wird, wird in Fall 3 unter Einsatz eines Biomassemix aus je einem Drittel Waldrestholz, Stroh und Klärschlamm die Erzeugung von LNG untersucht.

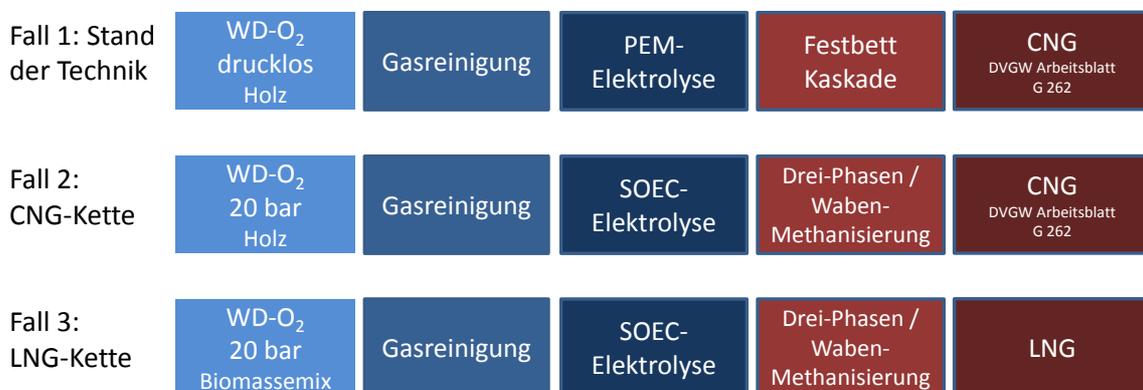


Abbildung 5.3: Übersicht über die berücksichtigten Verfahrensketten (WD-O₂ = Wasserdampf-Sauerstoff-Vergasung)

Vorgehensweise

Nachfolgend werden der methodische Ansatz zur Ermittlung der Kraftstoffgestehungskosten (Kapitel 5.2.1) sowie die Herangehensweise zur Ermittlung der Anfangsinvestitionen der Anlage mit Hilfe der Kostenfaktormethode näher erläutert (Kapitel 5.2.2).

5.2.1 Berechnung der Kraftstoffgestehungskosten

Zur Berechnung der Kraftstoffgestehungskosten wird eine Herangehensweise analog der ‚Levelized Electricity Cost‘ Methodik aus [75] und [76] gewählt. Die Methodik zur Berechnung „mittlerer Gestehungskosten“ ist auch im Methodenhandbuch „Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagasemissionen“ [77] dargelegt. Hierbei werden – mit Hilfe der Kapitalwertmethode – die diskontierten durchschnittlichen Kraftstoffgestehungskosten als finanzmathematischer Mittelwert über den Betrachtungszeitraum ermittelt (vgl. [76]). Hierzu werden alle im Betrachtungszeitraum anfallenden Kosten, Nebenprodukterlöse und die jährliche Kraftstoffproduktion auf einen gemeinsamen Zeitpunkt – hier den Anfang des Betrachtungszeitraumes ($t=0$) – mittels einer festgesetzten Diskontierungsrate abgezinst (vgl. auch [78]).

Die Diskontierungsrate wird ermittelt als kalkulatorischer Mischzinssatz unter Annahme feststehender Anteile an Fremd- und Eigenkapital, einer Eigenkapitalrendite über die kalkulatorische Nutzungsdauer, einem angesetzten Fremdkapitalzins sowie steuerlicher Aspekte (Körperschaftsteuer, Gewerbesteuer, Solidaritätszuschlag) (vgl. [76]).

Die unten stehende Berechnungsformel zur Ermittlung der Kraftstoffgestehungskosten wurde nach [76] und nach [79] (zitiert in [77]) ausformuliert:

$$GK_{KS} = \frac{I_A + \sum_{t=1}^n \frac{K_t - NE_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=1}^n \frac{E_t}{(1+r)^t}} \quad (30)$$

GK_{KS} = Durchschnittliche diskontierte Kraftstoffgestehungskosten $\left[\frac{\text{€}}{\text{MWh}} \right]$

I_A = Anfangsinvestition [€]

K_t = Kosten in Periode t [€/a]

NE_t = Nebenprodukterlöse in Periode t [€/a]

E_t = Energiebereitstellung in Periode t [MWh/a]

r = Diskontierungsrate [%]

n = die kalkulatorische Nutzungsdauer des Projektes in Jahren (Betrachtungszeitraum)

Die berücksichtigten Kosten umfassen Anfangsinvestitionen und ggf. Nachrüstinvestitionen für die betrachteten Technologien bzw. technischen Komponenten, die jährlichen verbrauchs- und betriebsgebundenen Kosten sowie sonstige Kosten (z.B. Versicherung) (siehe [80]). Als Nebenprodukterlöse gehen - falls aus Konzeptsicht realisierbar - Erlöse für den Verkauf erzeugter Überschusswärme in die Rechnungen mit ein. Output der betrachteten Verfahrensketten stellen CNG bzw. LNG als Kraftstoff dar, die in obiger Formel als „Energiebereitstellung in Periode t “ gekennzeichnet sind.

5.2.2 Ermittlung der Investitionskosten

Für die drei untersuchten Verfahrensketten (Abbildung 5.3) liegen detaillierte Stoffstrom- und Energiebilanzen aus den Arbeiten in den anderen Arbeitspaketen des Projektes vor. Aufbauend auf dieser Grundlage werden für die Hauptkomponenten der Anlage zunächst die erforderlichen Kapazitäten, Leistungsbereiche und Investitionen ermittelt (Kapitel 5.2.2.1). Ausgehend von den Investitionskosten der einzelnen Hauptkomponenten werden über Zuschlagsfaktoren, welche u.a. Kosten für Montage der Apparate, Rohrleitungen, Isolierung, Anstrich, Elektro- und MSR-Einrichtungen, Gebäude, Fundamente berücksichtigen, die Gesamtinvestition der installierten Anlagenkomponenten berechnet (vgl. [81], S. 127) (Kapitel 5.2.2.2). Hieraus errechnet sich die Gesamtinvestitionssumme für die Anlage, indem zusätzlich Zuschläge für Planung, Abwicklung und Unvorhergesehenes berücksichtigt werden (Kapitel 5.2.2.3). Einen zusammenfassenden Überblick über das Vorgehen zur Ermittlung der Investitionskosten gibt Abbildung 5.4.

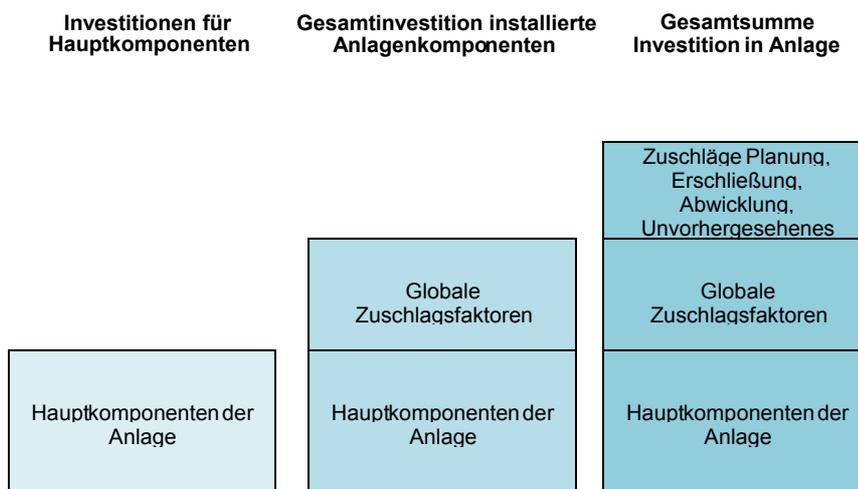


Abbildung 5.4: Übersicht über das Vorgehen zur Ermittlung der Investitionskosten (vgl. z.B. [81], [82], [83], [84])

5.2.2.1 Investitionskosten Anlagenkomponenten

Die berücksichtigten Hauptkomponenten sind in Tabelle 5.2 im Überblick dargestellt. Es wird für die spätere Auswertung der Kostenberechnungen eine Zuordnung der Hauptkomponenten zu sechs Technologiegruppen vorgenommen. Diese sind:

1. die Bereitstellung des Synthesegases über die Biomassevergasung
2. die Gasreinigung
3. die Elektrolyse

4. die Methanisierung
5. die Aufbereitung zu CNG bzw. LNG, und
6. die Wärmeintegration (als übergeordnete Technologiegruppe).

Die in die Wärmeintegration eingebundenen technischen Komponenten dienen den vorher genannten Technologiegruppen gleichermaßen und können daher nicht eindeutig einer einzigen Technologiegruppe zugeordnet werden.

Tabelle 5.2: Zuordnung der Hauptkomponenten der untersuchten Verfahrensketten zu sechs Technologiegruppen

Syngas-Bereitstellung	Gasreinigung	Elektrolyse	Methanisierung	Aufbereitung zu CNG / LNG	Wärmeintegration
Lager	Absorber			Erhitzer	Pumpen
Trockner	Pumpen	Gasmischer		Trockner	Demineralisierung
Beschickung	Kondensatoren	Reaktoren	Gleichrichter	Gebläse	
Vergaser	Wärmetauscher	Kondensatoren	Erhitzer	Kondensatoren	Dampftrommel
Wärmetauscher	Absetzbehälter	Wärmetauscher	Elektrolyseur	Verdichter	Wärmetauscher
Gebläse	Wasseraufbereitung			Wärmetauscher	Kondensatoren
				Einspeisung	

Tabelle 5.2 weist auch auf die Systemgrenzen für die Analyse und Kostenrechnungen hin. Es wird davon ausgegangen, dass die Biomasse bereits an den Anlagenstandort angeliefert wurde und entsprechende Kosten für die angelieferte Biomasse anfallen. Die Biomasse wird am Anlagenstandort zwischengelagert und getrocknet, bevor sie in den Biomassevergaser eingebracht wird. Nach den verschiedenen Konversionsprozessen wird das erzeugte CNG in das Erdgasnetz eingespeist und es werden die Netzanschlusskosten für Anschlussnehmer in den Kostenkalkulationen berücksichtigt. Für das erzeugte LNG wird die Lagerung vor Ort in einem Tank angenommen und damit die Kosten für einen Tank zur Speicherung des LNG in den Kostenkalkulationen mit berücksichtigt.

Für die Hauptkomponenten erfolgt unter Berücksichtigung der erforderlichen Kapazitäten die Abschätzung der Investitionen. Hierfür werden über Literaturrecherchen die Investitionskosten I_0 und Kapazitäten C_0 (z.B. Durchsätze, Größen, Leistungsbereiche etc.) von Referenz-Anlagenkomponenten ermittelt und - soweit erforderlich - über Größendegressionsexponenten an die projektspezifische Kapazität der jeweiligen Komponente angepasst. Die Investitionskosten der projektspezifischen

Anlagenkomponenten werden dabei nach unten stehender Gleichung (31) ermittelt (siehe auch [85], [83], [86]).

$$I = I_0 * \left(\frac{C}{C_0} \right)^g \quad (31)$$

I = Investitionskosten der neuen Anlagenkomponenten [€]
I₀ = Investitionskosten der Referenz-Anlagenkomponenten [€]
C = Kapazität der neuen Anlagenkomponente
C₀ = Kapazität der Referenz-Anlagenkomponente
g = Größendegressionsexponent

Bezugsjahr für die durchgeführten Berechnungen ist das Jahr 2017. Um entsprechende Angaben zu Investitionskosten aus früheren Jahren auf das Jahr 2017 fortzuschreiben, werden Indizes herangezogen (siehe Kapitel 0). Für das vorliegende Projekt wird für Investitionen der UCCI (Upstream Capital Cost Index herangezogen (<https://ihsmarkit.com/Info/cera/ihsindexes/index.html>)). Speziell im Bereich der Biomasseaufbereitung werden die Investitionskosten auf Basis des Index der Erzeugerpreise gewerblicher Produkte für Deutschland (DESTATIS, www.destatis.de) auf das Jahr 2017 übertragen.

Ersatzinvestitionen treten insbesondere auf beim Ersatz von Katalysatoren für den Methanisierungsprozess, sowie beim Ersatz der Elektrolysestacks. Entsprechende Annahmen wurden in Abstimmung mit den Projektpartnern getroffen und sind in Kapitel 0 dokumentiert.

5.2.2.2 Kapitalbedarf für installierte Anlagen und Komponenten

Zur Ermittlung des Gesamt-Kapitalbedarfs für die Installation der Anlagenkomponenten inklusive der notwendigen indirekten Kosten können nach ([82], S: 34ff) den Investitionskosten der Hauptkomponenten globale oder differenzierte Zuschlagsfaktoren hinzugefügt werden.

Globale Zuschlagsfaktoren

Hier werden zur Schätzung des Kapitalbedarfs alle Positionen, mit Ausnahme der Apparate und Maschinen, über nur einen Zuschlagsfaktor geschätzt. Dabei können Unterscheidungen hinsichtlich der Art des Prozesses (z.B. Verarbeitung von Feststoffen oder von Flüssigkeiten) oder der Art der Apparate (z.B. Kolonne, Reaktor) getroffen werden. Dieser Ansatz liegt z.B. der Methode von Lang zugrunde (siehe [87]). Nach

Couper (2003), zitiert in [82], kann mit der Anwendung globaler Zuschlagsfaktoren eine Genauigkeit von etwa -25% bis +30% erreicht werden.

Differenzierte Zuschlagsfaktoren

Hier wird der Kapitalbedarf der Apparate und Maschinen mit unterschiedlichen Zuschlagssätzen beaufschlagt. Es werden dabei technische Spezifika, wie z.B. Aggregatzustand von Roh- und Betriebsstoffen, Apparatebautyp und Kapazität der Anlage, berücksichtigt (vgl. Remmers 1991). Voraussetzung für die Anwendung der Methode der differenzierten Zuschlagssätze ist das Vorhandensein geeigneter Faktoren für den jeweiligen Anwendungsfall. Beispiele hierfür finden sich in Peters und Timmerhaus (1991) und [83]. Nach Couper (2003), zitiert in [82], kann mit diesen Methoden je nach Ansatz eine Genauigkeit von etwa -20% bis +25% bzw. ca. -10% bis +20% des tatsächlichen Kapitalbedarfs erreicht werden.

In vorliegender Arbeit werden globale Zuschlagsfaktoren verwendet, da sie - wie oben dargestellt - mit hinreichender Genauigkeit zu Kostabschätzungen für Vergleichsbetrachtungen führen (vgl. auch [88]). Ihre Zusammensetzung wird in Kapitel 0 aufgeschlüsselt.

Die Gesamtinvestitionen der installierten Anlagenkomponenten beinhalten damit alle direkten und indirekten Kosten, die durch eine Komponente verursacht werden, bis diese vor Ort aufgestellt, in die Gesamtanlage integriert und betriebsbereit ist ([83], S. 49ff).

5.2.2.3 Berechnung der Gesamt-Investitionssummen

Die gesamte Investitionssumme für die Anlagen ergibt sich durch weitere Zuschläge für u.a. Planung, Erschließung, Abwicklung und Unvorhergesehenes ([83], S. 50 und [84], S. 33ff). Für bestehende Anlagen liegen die Kosten typischerweise in einer Größenordnung von 18% der Anlagenkosten [83,89]. Für vorliegende Studie wird von einer „Grüne-Wiese-Anlage“ ausgegangen. Daher wird hier exemplarisch ein Satz von 30% den Kalkulationen zugrunde gelegt (vgl. hierzu auch [83], S. 51). Der pauschale Aufschlag auf die Gesamtinvestitionen der installierten Anlagenkomponenten (siehe Abbildung 5.4) berücksichtigt, dass bei künftig erwarteten Kostenreduktionen im technologischen Bereich auch die Kosten für Planung etc. sinken, was durch zunehmende Erfahrungen bei einem zunehmenden Ausbau dieser Konzepte begründet werden kann.

5.2.3 Datengrundlagen und Annahmen

Den Kostenrechnungen liegen die in Tabelle 5.3 aufgelisteten generellen Annahmen und Rahmensetzungen zugrunde.

Tabelle 5.3: Generelle Rahmensetzungen

Eigenschaft	Annahme	Kommentar / Quelle
Technische Rahmensetzungen		
Größe der Anlage	20 MW Output	Bezogen auf oberen Heizwert CH ₄
Volllaststunden	8.000 h/a	Eigene Annahme
Kalkulatorische Rahmensetzungen		
Basisjahr	Jahr 2017	Eigene Annahme
Kalkulationszeitraum	20 Jahre	Eigene Annahme
Kalkulatorischer Zinssatz	5%	Eigene Annahme
Inflationsraten kapitalgebundene Kosten	1% p.a.	[90]
Inflationsraten betriebs-, verbrauchsgeb. und sonstige Kosten	2% p.a.	[90]

5.2.3.1 Investitionskosten

Neben Investitionskosten für Biomassevergaser, Elektrolyseur und die Methanisierungseinheiten werden die Investitionen u.a. für Biomasselagerung und -aufbereitung, Wärmetauscher, Gebläse, Kondensatoren, Trockner als Hauptkomponenten mit erfasst. Nachrüstinvestitionen treten insbesondere bei der Methanisierung und Elektrolyse auf. U.a. wurden folgende Quellen für die Erhebung der Kosten herangezogen:

- ❖ Technologiesteckbriefe als Übersichten [91];
- ❖ Studien und Veröffentlichungen, die sich z.T. auf einzelne Anlagenkomponenten beziehen, wie z.B. (Müller-Langer 2011), (Henßler 2015), (Saint Jean et al. 2015), (König 2016), (Götz et al. 2016), (Schweitzer et al. 2018);
- ❖ Datengrundlagen und Experteneinschätzungen der Projektpartner wie z.B. [92], [93], [94].

Tabelle 5.4 gibt einen Überblick über spezifische Investitionskosten, Bezugsjahre, Bezugskapazitäten und Degressionsexponenten für verschiedene Hauptkomponenten.

Tabelle 5.4: Spezifische Investitionskosten von Hauptkomponenten ohne Zuschlagsfaktoren

Technologiegruppen und Hauptkomponente	Wert	Einheit	Bezugs-- jahr	Bezugs- kapazität	Degression sexponent	Kommentar / Quelle
Syngas-Bereitstellung						
Lagerhalle	1.200.000	€	2002	33,5 t _{fA} /h	0,65	[95]
Biomasseförderung	400.000	€	2002	33,5 t _{fA} /h	0,8	[95]
Bandtrockner	700.000	€	2007	1 MW	0,6	[96]
Beschickung	500.000	€	2002	33,5 t _{fA} /h	1	[95]
Biomassevergaser (WD-O ₂ , atmosphärisch)	30.600.000	€	2002	68,8 t/h	0,85	Eigene Annahmen auf Basis von [95] ^a
Biomassevergaser (WD-O ₂ , 20 bar)	42.840.000	€	2002	68,8 t/h	0,85	eigene Annahme in Abstimmung mit DVGW und IfK ^b
Gebläse (Basis)	73.246	\$	2002	1 m ³ /s	^c	Basisdaten und Formel nach [97]
Gasreinigung						
DBT Absorber (ohne DTB)	61.205	\$	2002	1 m ³	0,3947	[97]
Pumpen	1.583	\$	2002	1 l/s	^d	[97]
Absetzbehälter	56.968	\$	2002	1 kg/s	^e	[97]
Wasseraufbereitung	500.000	€	2004	30 MW _{BWL}	0,8	[95]
Elektrolyse						
Gleichrichter	160	€	2012	kW _{el}		De Saint (2015), zit. in [84]
PEM-Elektrolyseur (aktuell)	1.000	€	2017	kW _{el}		vgl. [98], [99]
PEM-Elektrolyseur (perspektivisch)	550	€	2017	kW _{el}		Bezug auf [100] _i
SOEC-Elektrolyseur (aktuell)	2.200	€	2017	kW _{el}		[101]
SOEC-Elektrolyseur (perspektivisch)	395	€	2017	kW _{el}		[102]

Technologiegruppen und Hauptkomponente	Wert	Einheit	Bezugs-- jahr	Bezugs- kapazität	Degression sexponent	Kommentar / Quelle
Methanisierung						
Festbett-Reaktor	5.627	\$	2002	m ³	f	[97]
3-Phasen-Reaktor	25.064	\$	2002	m ³	g	DVGW (2018): eigene Berechnungen
Waben-Reaktor	10.920	\$	2002	m ²	n	DVGW (2018): eigene Berechnungen
Aufbereitung zu CNG/LNG						
CNG-Einspeisung	250.000	€	2017			[103] ^j
Verflüssigungseinheit	1.564.027	€	2015	10.000 tpa	0,7 ^h	[104]
Gesamtanlage Verflüssigung	5.996.570	€	2015	10.000 tpa	0,7 ^h	[104]
LNG-Speicher (stationärer LNG-Tank)	145.000	€	2016	19 t LNG k	0,7 ^m	[105]

^a Datenbasis SER-Vergaser [95], die dortigen Kostenannahmen werden für vorliegende Rechnungen um 40% reduziert. Begründung: SER-Verfahren Zweibett-Wirbelschichtverfahren und WD-O₂-Vergasung (HTW): Einbett-Wirbelschichtverfahren

^b Annahme: Bei Druckvergasung verdoppeln sich prinzipiell Kosten für Vergaser aufgrund erhöhtem Materialaufwand, jedoch kann der Vergaser kleiner ausgeführt werden (bei Druckvergasung wird Vergaser um 75% kleiner) [94]

^c Folgende Formel liegt den Berechnungen der Investitionskosten für Gebläse zugrunde: $103.820\$ + 73.246\$ \cdot \text{Kapazität (in m}^3/\text{s}) - 3.431,2\$ \cdot (\text{Kapazität (in m}^3/\text{a)})^2$; Kostendaten basieren jeweils auf Jahr 2002 [97]

^d Zusätzlich Zuschlag von 5.644 \$ (Bezugsjahr 2002)

^e Folgende Formel liegt den Berechnungen der Investitionskosten für Absatzbehälter zugrunde: $9.617\$ + 56.968\$ \cdot \text{Kapazität (in kg/s)} - 1.296\$ \cdot (\text{Kapazität (in kg/a)})^2$; Kostendaten basieren jeweils auf Jahr 2002 [97]

^f Folgende Formel liegt den Berechnungen Festbett-Reaktor zugrunde: $19.788\$ + 5.627\$ \cdot \text{Kapazität (in m}^3) - 86,8\$ \cdot (\text{Kapazität (in m}^3))^2$; Kostendaten basieren auf jeweils auf Jahr 2002 [97]

^g Folgende Formel liegt den Berechnungen 3-Phasen-Reaktor zugrunde: $21.141\$ + 25.064\$ \cdot \text{Kapazität (in m}^3) - 1.635\$ \cdot (\text{Kapazität (in m}^3))^2$; Kostendaten basieren auf jeweils auf Jahr 2002 [97]

^h [106]. S. 81

ⁱ S. 5-73, Table 23 : Bezug auf 5 MW Anlage

^j Investition Anschlussnehmer nach §33 GasNZV

^k Bruttospeicherkapazität

^m eigene Abschätzung

ⁿ Folgende Formel liegt den Berechnungen der Investitionskosten für Waben-Reaktoren zugrunde: $10.920\$ + 166\$ \cdot \text{Kapazität (in m}^2)$; Kostendaten basieren jeweils auf Jahr 2002 [97]

Die verwendeten Zuschlagsfaktoren für die Technologiegruppen sind in Tabelle 5.5 dokumentiert.

Tabelle 5.5: Zuschlagsfaktoren je Technologiegruppen

Technologiegruppen	Wert	Quelle
Syngas-Bereitstellung	3,6	nach Lang in [87] ^a
Gasreinigung	3,6	nach Lang in [87] ^a
Elektrolyse – PEM	1,1	[107], [108]
Elektrolyse – SOEC	1,5	[107]
Methanisierung	3,6	nach Lang in [87] ^a
Aufbereitung zu CNG/LNG, inkl. Verflüssigungsanlage	3,6 3,8	nach Lang in [87]; nach [104]
Wärmeintegration	3,6	nach Lang in [87] ^a

^a Aufteilung auf Einzelpositionen stellt sich folgendermaßen dar: Installation + 43%, Rohr-leitungen/Verrohrung + 25%, gesamte Konstruktion + 50%, Zuschlag (pauschal) + 35% (siehe [87])

Für Planung, Erschließung, Abwicklung und Unvorhergesehenes wird exemplarisch ein Zuschlag von 30% angesetzt (eigene Abschätzung).

Tabelle 5.6: Nachrüstinvestitionen für einzelne Hauptkomponenten

Hauptkomponente	Annahmen	Kommentar / Quelle
Festbett-Methanisierung	Vollständiger Tausch der Katalysatoren im 5-jährigen Turnus	[93]
3-Phasen-Methanisierung	Kontinuierlicher Tausch	[93]
Waben-Methanisierung	Vollständiger Tausch der Katalysatoren im 5-jährigen Turnus	[93]
PEM-Elektrolyseur	40.000 Stunden Lebensdauer; Ersatzkosten für Stacks: 50% der urspr. Investitionskosten	[92]
SOEC-Elektrolyseur	40.000 Stunden Lebensdauer; Ersatzkosten für Stacks 30% der urspr. Investitionskosten	[92]
Nachrüstinvestitionen für Trocknungsmittel	Vollständiger Tausch im 5-jährigen Turnus	[93]

Anlagenkomponenten unterliegen - unabhängig von jährlichen Instandhaltungs- und Wartungsarbeiten - einer Degradation ihrer Leistungsfähigkeit. Für vorliegende Berechnungen wurden entsprechende Degradationen für die Methanisierungseinheiten und Elektrolyseestacks berücksichtigt.

Für die Methanisierungseinheiten gilt hierzu gemäß [93]:

- ❖ Bei der Festbett-Methanisierung wird der Katalysatorbedarf auf die 5-jährige Lebensdauer des Katalysators ausgelegt.
- ❖ Bei der 3-Phasenmethanisierung wird dauerhaft Katalysator nachgefördert.
- ❖ Bei der Waben-Methanisierung ist im 5 Jahres-Zeitraum keine Degradation zu erwarten, da kein CO mehr im Gas vorhanden ist.

Für die Elektrolyse-Stacks gilt hierzu:

Es werden gemäß [107] insgesamt 40.000 Betriebsstunden je Stack mit insgesamt 8.000 Betriebsstunden pro Jahr angenommen. Damit sind die SOEC Stacks fünf Jahre in Betrieb. Zu Beginn beträgt der Betriebsspannung 1,3 V, am Ende des 5-jährigen Betriebs 1,5 V. Bei höheren Spannungen als 1,5 V wird generell angenommen, dass der Vorteil von niedrigen Spannungen der SOEC im Vergleich zur Betriebsspannung der Niedertemperaturelektrolyse verlorengeht. Hieraus errechnet sich eine jährliche Zelldegradation von 3,1 %. Bei konstanter Stromdichte entspricht dies einer jährlichen Erhöhung des Strombedarfs von 3,1%.

Zusätzlich werden, wie in Tabelle 5.6 dokumentiert, Nachrüstinvestitionen in den Kostenkalkulationen berücksichtigt.

5.2.3.2 Betriebsgebundene Kosten

Zu den betriebsgebundenen Kosten zählen gemäß [80] u.a. die Kosten für Instandhaltung der Anlagen. Instandhaltung umfasst dabei Wartung, Inspektion, Instandsetzung und Schwachstellenbeseitigung. Während die Kosten für Instandhaltung über pauschale Prozentsätze ermittelt werden (siehe Tabelle 5.7), werden die spezifischen Betriebsmittelkosten individuell für die Verfahrensschritte ermittelt und aufgerechnet (z.B. Betriebsmitteleinsätze für Gasreinigung, siehe Tabelle 5.9). Die Angaben zu Betriebsmittelkosten basieren auf Angaben in [90] sowie ergänzend durchgeführten Recherchen und Herstelleranfragen.

Tabelle 5.7: Wartungs- und Instandhaltungskosten je Technologiegruppen

Technologiegruppen	Wert	Einheit	Quelle
Syngas-Bereitstellung	3	%	[91]
Gasreinigung	3	%	[91]
Elektrolyse – PEM	3	%	ohne Nachrüstung Elektrolysestacks [92]
Elektrolyse – SOEC	4	%	ohne Nachrüstung Elektrolysestacks [92]
Methanisierung	3	%	ohne Ersatz Katalysatoren [91]
Aufbereitung zu CNG/LNG	3	%	[91]
Wärmeintegration	3	%	[91]

Tabelle 5.8: Betriebsmittelkosten

Parameter	Wert	Einheit	Bezugsjahr	Kommentar / Quelle
Kalkstein	50	€/t	2018	[94]
ZnO	20	€/kg	2012	[90]
Dibenzyltoluol	3	€/kg	2017	Angaben DVGW (2018)
Frischwasser / Speisewasser	6	€/m ³	2012	[90]
Eisenoxid-Pellets	1.850 + 240 Entsorgungskosten	€/t	2017	Angaben DVGW (2018): Anfrage Firma Neca
Trocknungsmittel Zeloith 4A	2,14	\$/kg	2017	Angaben DVGW (2018): Herstellieranfrage (Henan Haixin Cleanwater, China)
Ersatzkosten Nickelkatalysator	107	€/kg	2015	Angaben DVGW (2018)
schwach Schwefelsäure- dotierte Aktivkohle (5%)	0,4	€/kg	2014	[109]

Es wird für die Kalkulation der Personalkosten einheitlich der in Tabelle 5.9 aufgelistete Personalbedarf mit den dort angegebenen Jahresgehaltskosten herangezogen. Es wird mit Blick auf künftige Automatisierungen der Einsatz von einer Person pro Schicht für die Überwachung als ausreichend angesehen [94]. Bei der Festlegung des Personalbedarfs für die Werkstätten wird davon ausgegangen, dass weitere Aufwendungen für Wartung und Instandhaltung über einen eigenen Posten erfasst sind (siehe Tabelle 5.7).

Die Aufgliederung der in Summe ermittelten Personalkosten auf die 6 Technologiegruppen erfolgt in Abhängigkeit des Investitionskostenanteils der jeweiligen Technologiegruppen an den gesamten Investitionskosten der Anlage.

Tabelle 5.9: Personalbedarf (in Anlehnung an [110], [86], [111])

Parameter	Personal pro Schicht	Schichten pro Tag	Personal gesamt
Produktionsleitung ^a	1	1	1
Überwachung ^b	1	3	3
Arbeiter ^c	2	2	4
Werkstätten ^d	1	2	2
Verwaltung ^e	0,5	1	0,5
SUMME			10,5

^a zugrunde gelegte Jahres-Personalkosten 98.910 €/a nach [110]

^b zugrunde gelegte Jahres-Personalkosten 67.860 €/a nach [110]

^c zugrunde gelegte Jahres-Personalkosten 45.240 €/a nach [110]

^d zugrunde gelegte Jahres-Personalkosten 67.860 €/a nach [110]

^e zugrunde gelegte Jahres-Personalkosten 45.240 €/a nach [110]

5.2.3.3 Verbrauchsgebundene Kosten

Den verbrauchsgebundenen Kosten werden nach [80] die Kosten für Brennstoff- und Energieeinsatz (Brennstoff- und Energiepreise) zugerechnet. Dies beinhaltet die Kosten für den Einsatz der Energieträger Holz, Stroh sowie Klärschlamm. Weiterhin ist Strom für den Elektrolyseprozess erforderlich. Zusätzlich wird Strom für den Betrieb der Anlagen der Biomassevergasung, Methanisierung, Elektrolyse, Gasreinigung und –aufbereitung benötigt (Tabelle 5.10).

Tabelle 5.10: Brennstoffkosten und Strompreis

Parameter	Wert	Einheit	Kommentar / Quelle
Brennstoffe:			
Holz (35% WG)	80	€/tFM	https://www.carmen-ev.de (Jahr 2017)
Stroh (15% WG)	81	€/tFM	[112]
Klärschlamm (70% WG)	- 50	€/tFM	(UBA 2013)
Strompreis (Elektrolysestrom und Hilfsstrom)	50	€/MW _{el}	Eigene Annahme als Ausgangspunkt für Parametervariation

5.2.3.4 Sonstige Kosten

Nach [80] zählen hierzu Kosten für Versicherungen, Abgaben etc. In vorliegenden Berechnungen werden ausschließlich Versicherungskosten berücksichtigt und vereinfacht mit 1% der Investitionskosten angesetzt.

5.2.3.5 Erlöse

Grundsätzlich können – neben dem Verkauf der Kraftstoffe - Erlöse erzielt werden über die Abgabe von (Überschuss-)wärme aus der Methanisierung (soweit diese nicht für die Hochtemperaturelektrolyse im Rahmen des integrierten Konzepts benötigt wird) und den Verkauf von Sauerstoff aus der Elektrolyse (sofern dieser nicht für die Wasserdampf-Sauerstoffvergasung im Rahmen des integrierten Konzeptes benötigt wird).

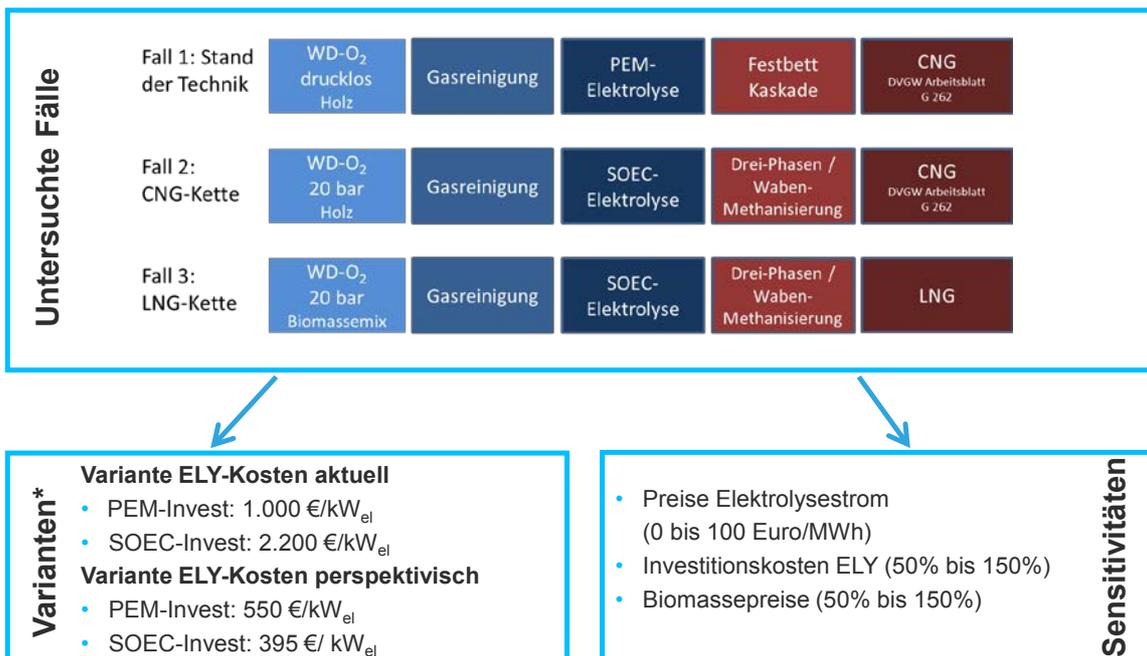
Im Rahmen des Vorhabens wurden verschiedene Konzepte insbesondere zur Nutzung der (Überschuss-)wärme untersucht, jedoch in Absprache mit den Projektpartnern für keine der untersuchten Verfahrensketten aufgenommen.

5.2.4 Ergebnisse

Abbildung 5.5 zeigt die untersuchten Fälle, Varianten und Sensitivitäten. Nachfolgend wird in Kapitel 5.2.4.1 zunächst ein Gesamtüberblick über die Gestehungskosten für die drei untersuchten Fälle gegeben. In den darauffolgenden Kapiteln werden Detailergebnisse (Kapitel 0) und Ergebnisse aus den Sensitivitäten (Kapitel 5.2.4.7) präsentiert und diskutiert. Abschließend werden die Rohstoff- und Einsatzpotenziale für Baden-Württemberg erörtert (Kapitel 5.2.4.8).

Die Ergebnisse werden dargestellt mit Bezug auf aktuell gültige bzw. zukünftige perspektivische Kosten und Erlöse. Analysen zu zukünftigen Kosten werden auf einen Stand bezogen, zu dem SOEC-Technologien zur Verfügung stehen werden (ca. 2025 / 2030).

Abbildung 5.5: Übersicht über untersuchte Fälle, Varianten und Sensitivitäten



* wird hier als Variante geführt, da erwartete Kostensenkungen nicht direkt mit Sensitivität in Verbindung gebracht werden können; Datenquelle für perspektivische Investitionskosten: EIFER (2018)

5.2.4.1 Ergebnisübersicht und Einordnung in bestehende Studien

Abbildung 5.6 gibt einen Überblick über die Kraftstoffgestehungskosten für die drei untersuchten Fälle bei aktuell gültigen Kosten für die PEM- und SOEC-Elektrolyse (Variante: ELY Kosten aktuell).

Die Verfahren auf Basis einer SOEC-Elektrolyse und mit Wärmeintegration (Fälle 2 und 3) sind aus Kostensicht vergleichbar mit dem als konventionell zugrunde gelegten Referenzverfahren auf Basis einer PEM-Elektrolyse. Die Gestehungskosten für die drei untersuchten Fälle liegen - unter Annahme heutiger Investitionskosten für die PEM- und SOEC-Elektrolyse - in gleicher Größenordnung in Höhe von 150 bis 152 €/MWh (Abbildung 5.6). Dabei tragen bei einem Vergleich der Fälle 1 bis 3 einzelne Kostenparameter in unterschiedlichem Umfang zu den gesamten Gestehungskosten bei.

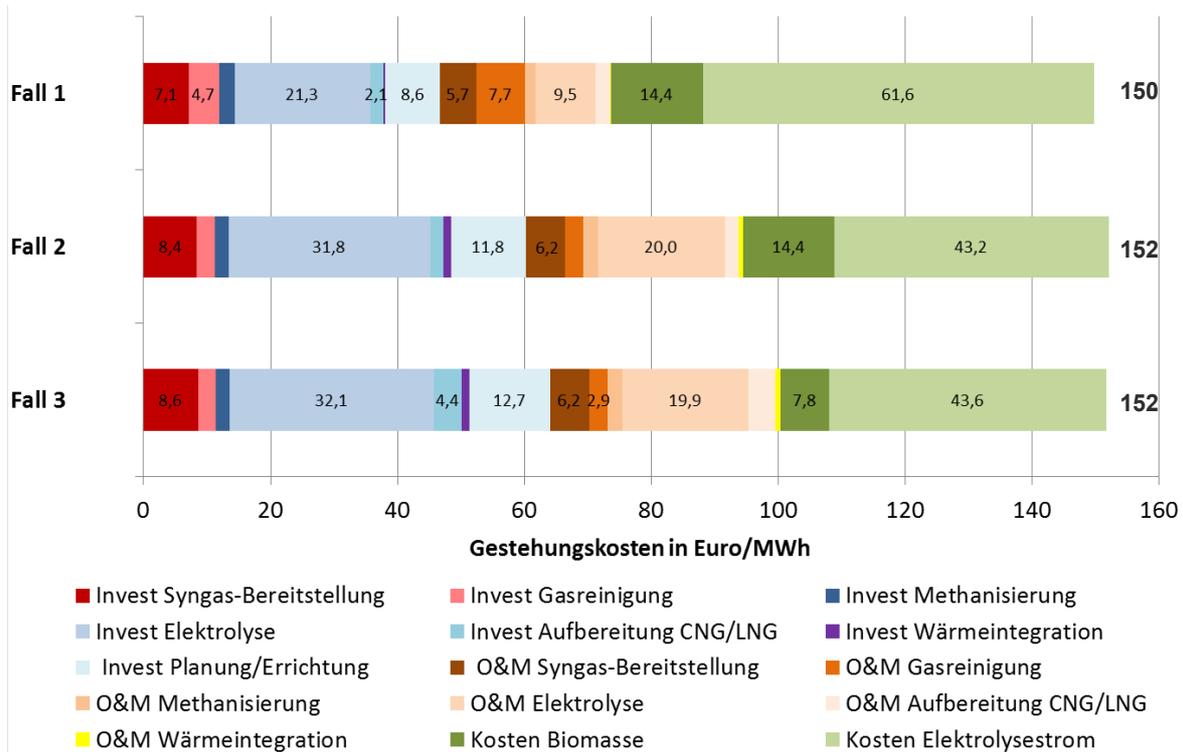


Abbildung 5.6: Kraftstoffgestehungskosten (Variante ELY-Kosten aktuell, d.h. PEM-Invest: 1.000 €/kW_{el}, SOEC-Invest: 2.200 €/kW_{el}); Annahmen: 8.000 VLH, 50 €/MWh Strombezugspreis

Die SOEC-Elektrolyse der Fälle 2 und 3 ist mit 2.200 €/kW_{el} mit deutlich höheren spezifischen Investitionskosten im Vergleich zur PEM-Elektrolyse mit 1.000 €/kW_{el} verbunden. Dem steht jedoch ein geringerer erforderlicher Leistungsbedarf für den SOEC-Elektrolyseur mit ca. 13 MW im Vergleich zum PEM-Elektrolyseur mit rd. 18,5 MW gegenüber. Weiterhin wird nach Tabelle 5.6 für den PEM-Elektrolyseur mit höheren Nachrüstinvestitionen als für den SOEC-Elektrolyseur kalkuliert. Unter diesen Annahmen ergeben sich für den Referenzfall ca. 21 €/MWh und für die Fälle 2 und 3 ca. 32 €/MWh, die den Investitionskosten der Elektrolyse (inkl. Nachrüstinvestitionen) zugerechnet werden können.

Kostenmindernd in den Fällen 2 und 3 ist der geringere Strombedarf der SOEC-Elektrolyse, was zu deutlich geringeren Strombezugskosten verglichen zur PEM-Elektrolyse führt. Während im Referenzfall die Kosten für den Elektrolysestrom ca. 62 €/MWh betragen, liegen sie in den Fällen 2 und 3 bei ca. 43 bzw. 44 €/MWh.

Kostensteigernd in den Fällen 2 und 3 ist demgegenüber das Konzept einer Vergasung unter Druckbedingungen. So errechnen sich aus den Investitionskosten für die Synthesegasbereitstellung Kosten von ca. 8,5 €/MWh in den Fällen 2 und 3 verglichen zu ca. 7 €/MWh in Fall 1. Dies wirkt sich auch auf die Höhe der O&M-Kosten für die

Biomassevergasung aus, da diese Kosten in Prozent der Investitionskosten angesetzt werden.

Die Aufbereitung zu LNG in Fall 3 führt zu zusätzlichen Kosten aus Investitionsmaßnahmen in Höhe von 2,3 €/MWh und O&M-Kosten in Höhe von ca. 2 €/MWh. Einen deutlich kostenreduzierenden Effekt in Fall 3 hat der Einsatz eines Substratmixes (jeweils ein Drittel Holz, Stroh, Klärschlamm bezogen auf Frischmasse). Zwar ist mit geringfügig höhere Investitions- und betriebsgebundenen Kosten für die Synthesegasbereitstellung zu rechnen, jedoch führen die Erlöse, die für den Klärschlamm unter den getroffenen Annahmen erzielt werden können (50 €/t FM, siehe Tabelle 5.10) zu einer Reduktion der Biomassekosten von gut 14 €/MWh (Fälle 1 und 2) auf knapp 8 €/MWh (Fall 3).

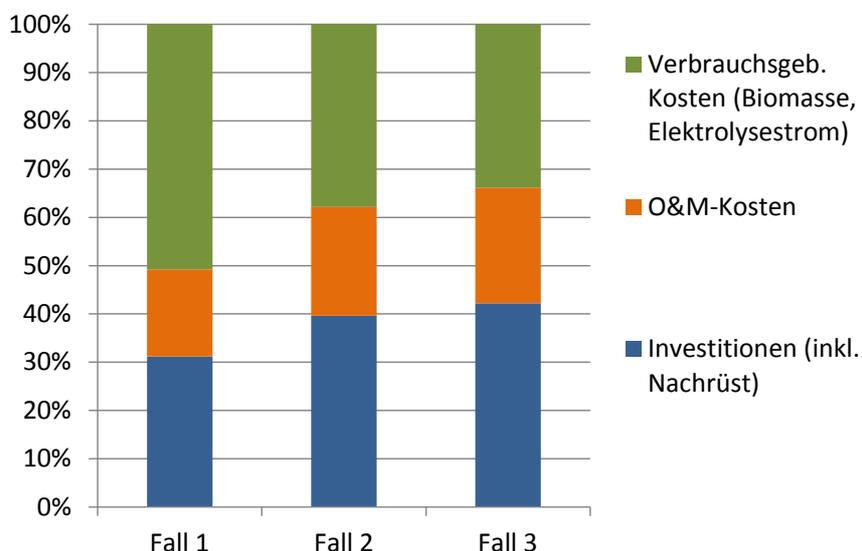


Abbildung 5.7: Anteile der Investitionen (inkl. Nachrüstinvestitionen), O&M-Kosten sowie verbrauchsgebundenen Kosten für Biomassebereitstellung und Elektrolysestrom für die Fälle 1 bis 3 (Variante ELY-Kosten aktuell)

Abbildung 5.7 zeigt zusammenfassend die Anteile, die die Investitionen, die O&M-Kosten sowie die verbrauchsgebundenen Kosten an den Kraftstoffgestehungskosten für die drei Fälle einnehmen. In Fall 1 nehmen die verbrauchsgebundenen Kosten, insbesondere aufgrund der Kosten für den Elektrolysestrom einen Anteil von gut 50% an den Gestehungskosten ein. Die Anteile der Investitionskosten inkl. Nachrüstinvestitionen betragen gut 30 % und die O&M-Kosten haben einen Anteil von knapp 20 %. In den Fällen 2 und 3 steigt der Anteil der Investitionskosten (inkl. Nachrüstinvestitionen) auf ca. 30 %, während die Kosten für Biomasse und Elektrolysestrom einen Anteil von 38 % (Fall 2) bzw. 34 % (Fall 3) an den Kraftstoffgestehungskosten einnehmen.

Alle untersuchten Fälle weisen durch die Einbindung von Elektrolysewasserstoff in den Prozess hohe Kohlenstoff-Ausnutzungsgrade von ca. 98% auf, haben aber vergleichbare Gesteungskosten. Die erzielten Wirkungsgrade liegen durch effizienzsteigernde Maßnahmen in den Fällen 2 und 3 bezogen auf CNG in Höhe von 81% (Fall 2) und ca. 79% (Fall 3) gegenüber ca. 65% im Referenzfall 1 (Kapitel).

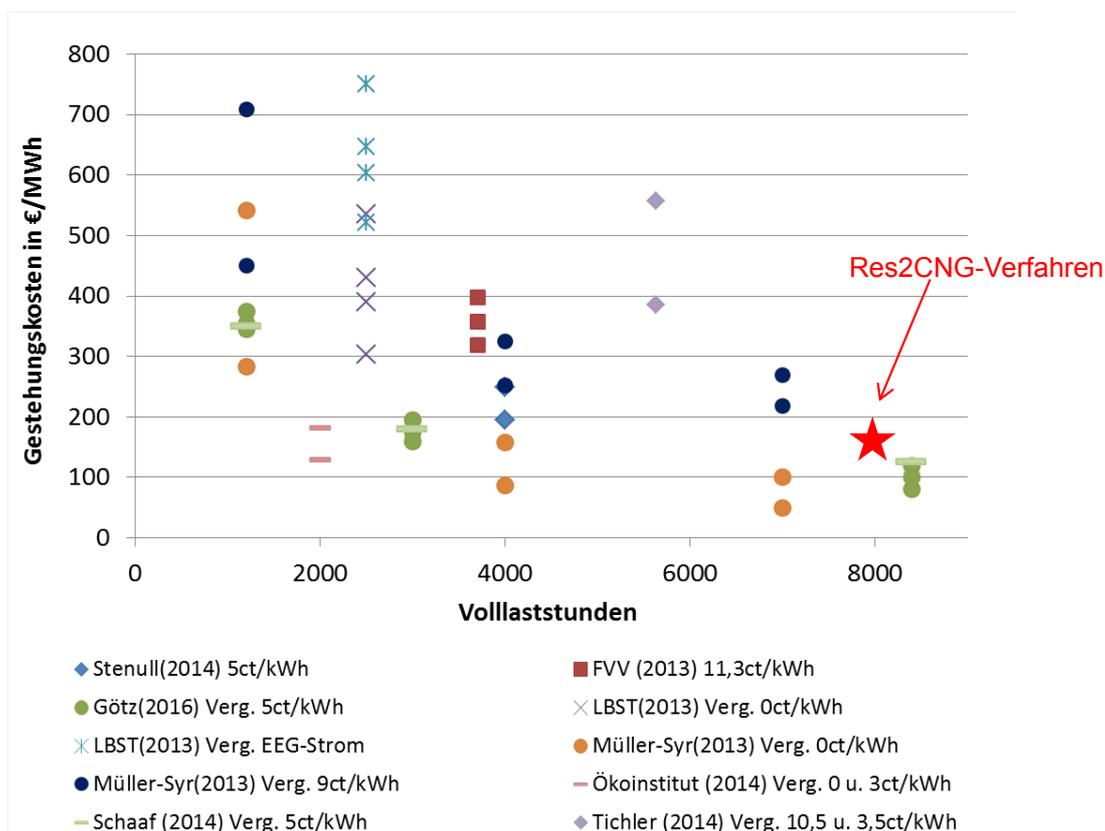


Abbildung 5.8: Ergebnisse der Literaturrecherche zu Kraftstoffgestehungskosten im Vergleich zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Berechnungen in den jeweiligen Studien basieren auf Annahmen zu heutigen Investitionskosten [113], [98], [114], [115], [116,117], [118], [119]

Die berechneten Kosten liegen mit ca.150 €/MWh im Bereich der für hohe Volllaststunden in verschiedenen Studien berechneten Werte (siehe Abbildung 5.8). Eine unmittelbare Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen anderer Studien ist jedoch schwierig, da jede Studie spezifische Annahmen trifft u.a. zu Investitionskosten, Volllaststunden und Strompreisen. Die Ergebnisse der Literaturrecherche in Abbildung 5.8 zeigen die Vielfalt der Rahmensetzungen und die daraus resultierende Bandbreite aktuell errechneter Gesteungskosten für Kraftstoffe, die über das Power-to-Gas Verfahren mit anschließender Methanisierung bereitgestellt werden. Je nach Studie variieren aufgrund individueller Annahmen und spezifischer Rahmensetzungen die errechneten Kraftstoffgestehungskosten z.T. deutlich. Dennoch wird insgesamt über alle

Studien hinweg der starke Einfluss der gewählten Volllaststunden, des Strombezugspreises und der gewählten spezifischen Investitionskosten (u.a. abhängig von Technologie und Anlagengröße) auf die Höhe der Kraftstoffgestehungskosten deutlich. Bei angenommenen 1.200 Volllaststunden liegen die errechneten „heutigen“ Kraftstoffgestehungskosten zwischen knapp 300 und gut 700 €/MWh, bei angenommenen 7.000 bzw. 8.400 Volllaststunden zwischen knapp 100 und 300 €/MWh. Im vorliegenden Vorhaben wird insbesondere der Effekt veränderter Strombezugspreise sowie Investitionskosten für die Elektrolyse näher untersucht. Dabei wird gleichbleibend von 8.000 Volllaststunden für die Untersuchung ausgegangen.

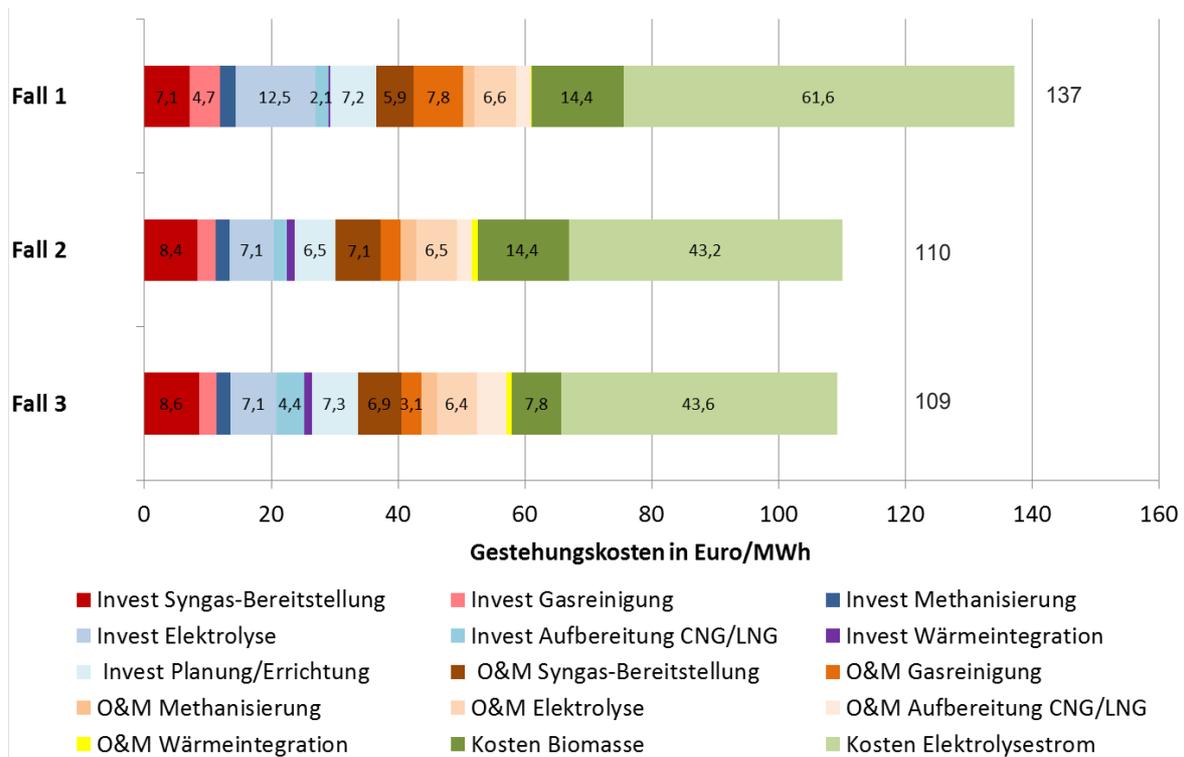


Abbildung 5.9: Kraftstoffgestehungskosten (ELY-Kosten perspektivisch, d.h. PEM-Invest: 550 €/kW_{el}, SOEC-Invest: 395 €/kW_{el}); Annahmen: 8.000 VLH, 50 €/MWh Strombezugspreis

Legt man den Berechnungen Annahmen zu möglichen zukünftigen Investitionskosten für PEM- und SOEC- Elektrolyse zugrunde, so reduzieren sich die Kraftstoffgestehungskosten deutlich. Geht man von künftigen Investitionskosten für die PEM-Elektrolyse von 550 €/kW_{el} und für die SOEC-Elektrolyse von 395 €/kW_{el} aus (siehe Tabelle 5.4), so sinken die Gestehungskosten auf 137 (Fall 1) €/MWh sowie 110 bzw. 109 €/MWh (Fälle 2 und 3) (siehe Abbildung 5.9). Dies ist gegenüber den Berechnungen

auf Basis heutiger Investitionskosten eine Reduktion um 13 (Fall 1) bzw. gut 40 €/MWh (Fälle 2 und 3).

Mit abnehmenden Kostenanteilen für die Elektrolyse spielen – neben den Kosten für den Elektrolysestrom – die Kosten für die eingesetzte Biomasse und die Biomassevergasung eine bedeutendere Rolle für das Gesamtergebnis.

Detailergebnisse

Nachfolgend werden für die untersuchten Fälle die Basis-Investitionskosten und Nachrüstinvestitionskosten im Detail dargestellt (siehe Kapitel 5.2.4.2). Weiterhin werden die betriebs- und verbrauchsgebundenen Kosten näher erläutert (Kapitel 5.2.4.3) sowie die mit der Biomassevergasung, der Gasreinigung und der Methanisierung verknüpften Kosten exemplarisch detailliert dargestellt (Kapitel 5.2.4.4 bis Kapitel 5.2.4.6).

5.2.4.2 Investitionskosten und Nachrüstinvestitionen

Abbildung 5.10 stellt die Investitionskosten und Nachrüstinvestitionen für die Fälle 1 bis 3 für aktuelle und perspektivische ELY-Kostenbedingungen vergleichend gegenüber.

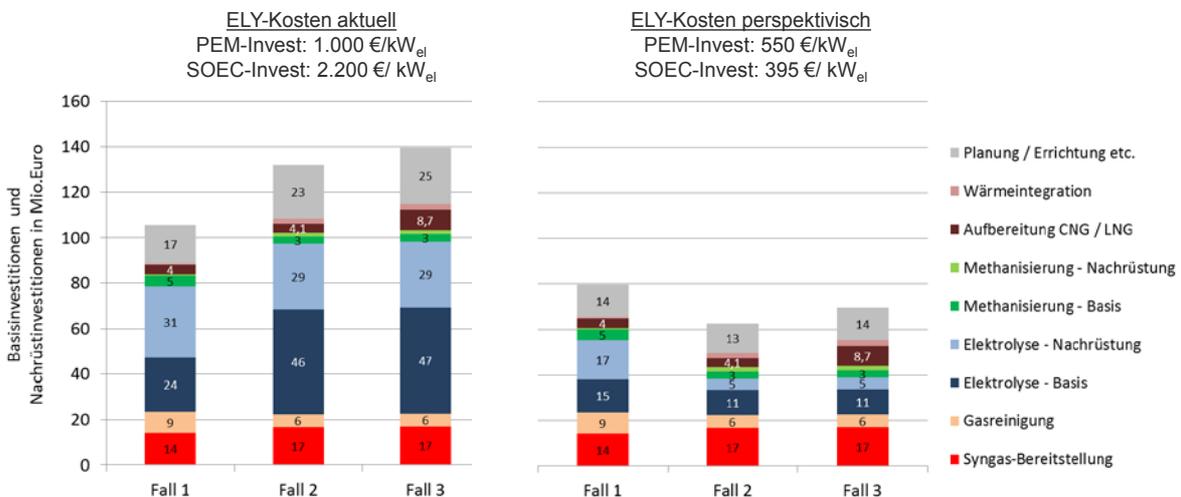


Abbildung 5.10: Basis-Investitionskosten und Nachrüstinvestitionen für Variante ELY-Kosten aktuell (links) und Variante ELY-Kosten perspektivisch (rechts)

In der Variante ELY-Kosten aktuell liegt die Gesamtsumme der Basisinvestitionen (inkl. Nachrüstungen) zwischen ca. 105 Mio. Euro (Fall 1) und 140 Mio. Euro (Fall 3). Dabei nehmen in allen drei Fällen die Investitionskosten und Nachrüstinvestitionen für die Elektrolyse den Hauptteil der Gesamt-Investitionskosten ein. Während in Fall 1 die Basisinvestitionen für die PEM-Elektrolyse ca. 24 Mio. Euro betragen, liegen diese Investitionen bei der SOEC-Analyse bei ca. 46 bzw. 47 Mio. Euro. Eine bedeutende Rolle

spielen auch die erforderlichen Nachrüstinvestitionen für die Stacks. Die Ersatzinvestitionen nach jeweils fünf Jahren betragen 50 % (PEM-Elektrolyse) bzw. 30 % (SOEC-Elektrolyse) der Basis-Investitionskosten (siehe Tabelle 5.6). Dies resultiert in einer Gesamtsumme an Nachrüstinvestitionen bezogen auf 20 Jahre Betrachtungszeitraum von 31 Mio. (PEM-Elektrolyse) bzw. 29 Mio. Euro (SOEC-Elektrolyse).

Abbildung 5.10 zeigt auch die geringfügig erhöhten Investitionskosten für die Vergasung unter Druck, aufgrund der hier getroffenen Annahmen (siehe Tabelle 5.4): So wird bei der Druckvergasung prinzipiell von einer Verdopplung der Kosten für den Vergaser aufgrund erhöhtem Materialaufwand ausgegangen. Jedoch kann im Vergleich zu einer atmosphärischen Vergasung der Vergaser kleiner ausgeführt werden.

In der Variante ELY-Kosten perspektivisch liegt die Gesamtsumme der Basisinvestitionen (inkl. Nachrüstungen) zwischen 80 Mio. Euro (Fall 1) und gut 60 Mio. Euro (Fall 2). Hier betragen aufgrund der zugrunde gelegten geringeren Investitionen die Kosten für die Elektrolyse-Basisinvestitionen und Nachrüstinvestitionen lediglich 32 Mio. Euro (Fall 1) und 16 Mio. Euro (Fall 2 und 3). Unter diesen Annahmen spielen die Investitionskosten für die Synthesegasbereitstellung im Vergleich eine bedeutendere Rolle (Abbildung 5.10). Es wird von einer Errichtung auf der „Grünen Wiese“ ausgegangen und exemplarisch ein Prozentsatz von 30% bezogen auf die Kosten der installierten Anlagenkomponenten zur Ermittlung der Kosten für Planung, Errichtung, Erschließung gewählt. Dieser Posten nimmt damit ebenfalls einen nennenswerten Anteil an den Gesamtinvestitionen ein. Hierbei ist zu beachten, dass im Falle abweichender Annahmen für diesen Zuschlag sich deutliche Auswirkungen auf die Höhe der Gesamtinvestitionen ergeben können. Weiterhin ist zu beachten, dass bei künftig geringeren Investitionskosten für die Anlagenkomponenten (vgl. Variante ELY perspektivisch), sich entsprechend auch die errechneten Kosten für Planung, Errichtung, Erschließung verringern. Dies trägt der Tatsache Rechnung, dass mit einer zunehmenden Anzahl an realisierten Projekten und damit zunehmender Erfahrung auch hier Kostenreduktionen zu erwarten sind.

5.2.4.3 Betriebs- und verbrauchsgebundene Kosten

Abbildung 5.11 zeigt für die Fälle 1 bis 3 (Variante ELY aktuell) die betriebs- und verbrauchsgebundenen Kosten auf.

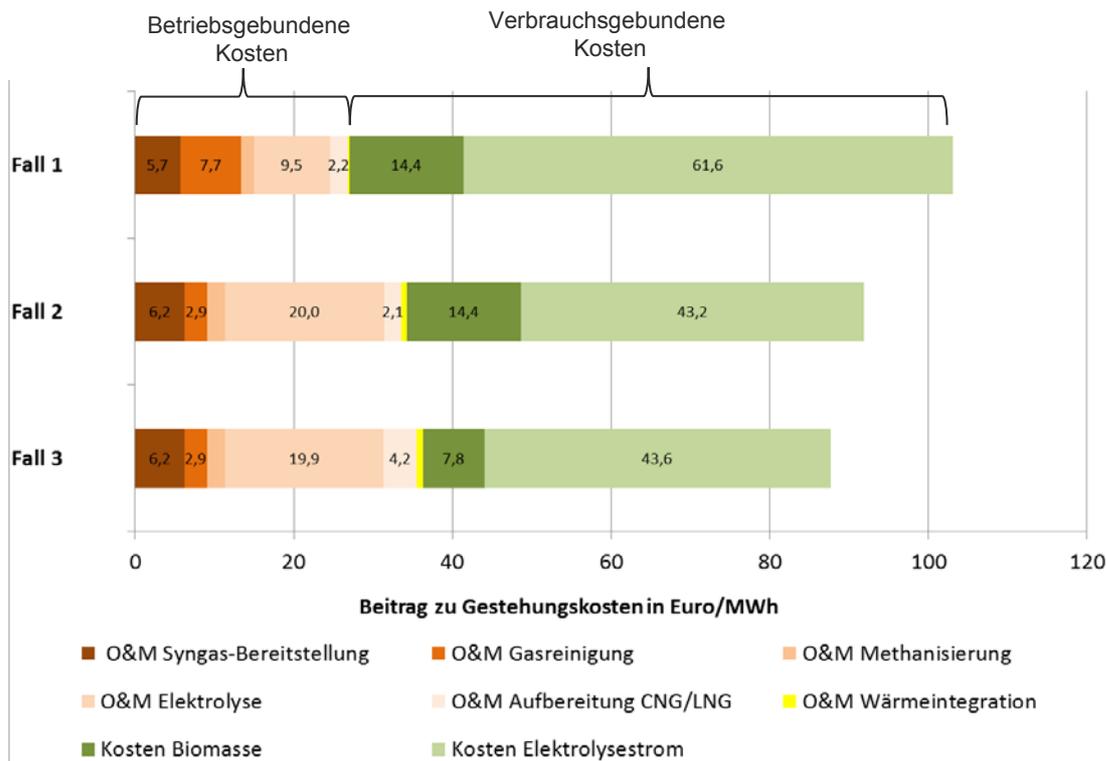


Abbildung 5.11: Detaillierergebnisse Fall 2: Betriebs- und verbrauchsgebundene Kosten (Variante ELY-Kosten aktuell); Angaben stellen den Kostenanteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten dar

Die Summen der verbrauchsgebundenen Kosten für Biomassebereitstellung und Elektrolysestrom betragen in Fall 1 76 €/MWh und in den Fällen 2 und 3 jeweils 58 bzw. 51 €/MWh. In den Fällen 2 und 3 wirken sich der geringere Strombedarf der SOEC-Elektrolyse und in Fall 3 zusätzlich die geringeren Biomassekosten aufgrund des Brennstoffmix aus Holz, Stroh und Klärschlamm kostenmindernd aus.

Im Vergleich dazu haben die betriebsgebundenen Kosten in der Summe einen geringeren Anteil mit knapp 30 €/MWh (Fall 1) bzw. 34 bzw. 36 €/MWh. Hier spielen v.a. die O&M-Kosten für die Synthesegas-Bereitstellung und Elektrolyse die wichtigste Rolle (vgl. Annahmen hierzu in Tabelle 5.7, Tabelle 5.8, Tabelle 5.9)

5.2.4.4 Biomassevergasung

Exemplarisch werden in Abbildung 5.12 die investitions-, betriebs- und verbrauchsgebundenen Kosten der Biomassevergasung für den Fall 1 dargestellt (ohne Gasreinigung). Die Kosten für die Biomasse (hier Waldrestholz) nehmen mit über 50% den größten Anteil der Kosten ein. Der Anteil der Investitionskosten (v.a. Vergaser, Gebläse, Bandtrockner) beträgt gut 25% und der Anteil der betriebsgebundenen Kosten (v.a. Strombedarf sowie Wartungs- und Instandhaltungskosten) beträgt 20%.

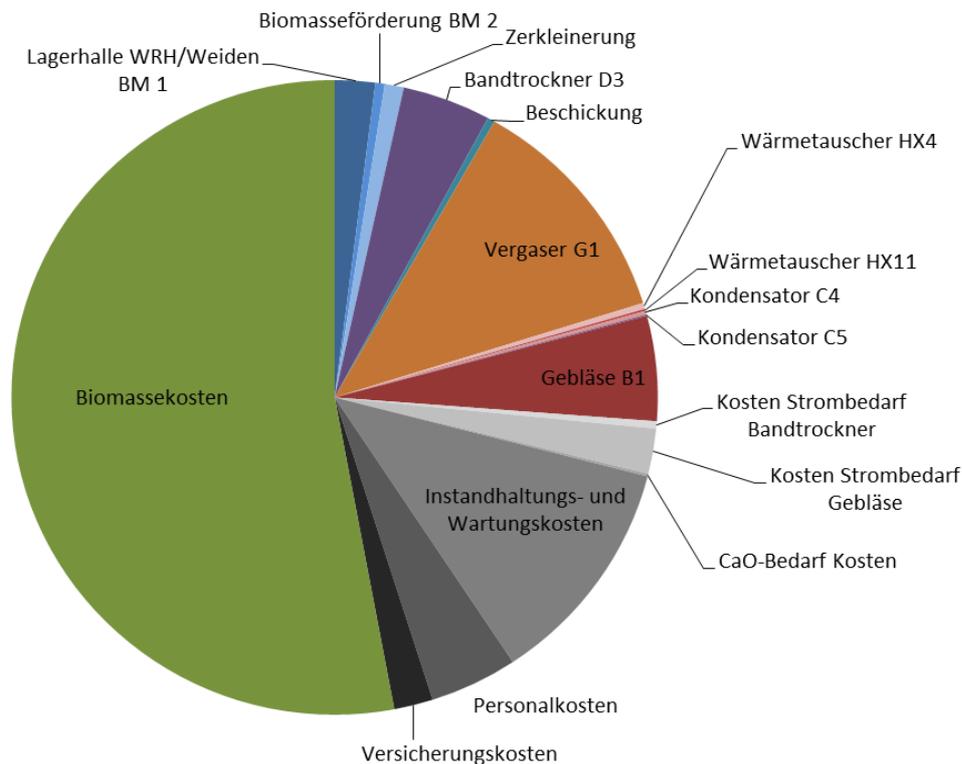


Abbildung 5.12: Fall 1 Technologiegruppe „Biomassevergasung“: Investitions-, betriebs- und verbrauchsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten ist 27,3 €/MWh)

5.2.4.5 Gasreinigung

Abbildung 5.13 zeigt für Fall 1 die Investitions- und betriebsgebundenen Kosten für die Technologiegruppe „Gasreinigung“ im Detail. Der Kostenanteil der Gasreinigung beträgt 12,4 €/MWh. Der größte Teil der Kosten entfällt auf Investitionen und Strombedarf Verdichter, RME sowie die Wartung und Instandhaltung, die mit drei Prozent der Investitionskosten angesetzt wurde.

Die Kosten für die Technologiegruppe „Gasreinigung“ in Fall 2 betragen 5,7 €/MWh (Abbildung 5.14). Da hier die Vergasung unter Druckbedingungen stattfindet, sind in Fall 2 keine zusätzlichen Aufwendungen für die Verdichtung erforderlich. Die Kostenanteile für Investition und Betrieb halten sich hier weitgehend die Waage. Bei den Betriebskosten schlagen insbesondere die Kosten für Wartung und Instandhaltung (Annahme 3 % der Investitionskosten) sowie die jährlichen Ausgaben für die Aktivkohle zu Buche.

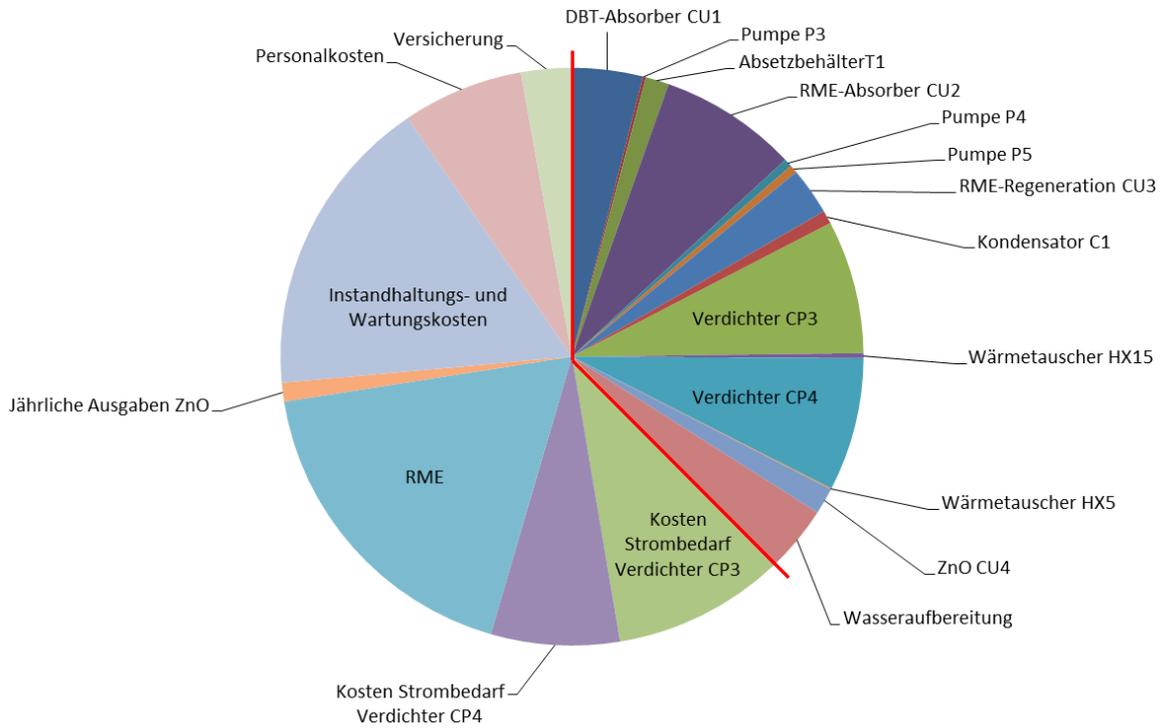


Abbildung 5.13: Fall 1 Technologiegruppe „Gasreinigung“: Investitions- und betriebsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten beträgt 12,4 €/MWh)

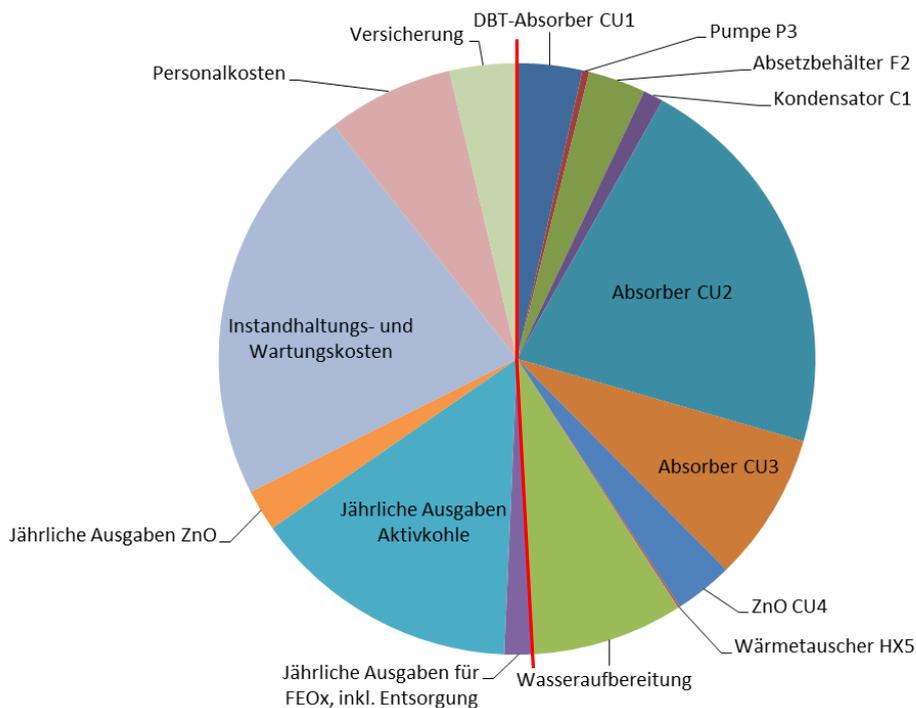


Abbildung 5.14: Fall 2 Technologiegruppe „Gasreinigung“: Investitions- und betriebsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten beträgt 5,7 €/MWh)

5.2.4.6 Methanisierung

Die Kosten der Technologiegruppe Methanisierung sind für die Fälle 1 und 2 vergleichbar und betragen 4,2 bzw. 4,4 €/MWh (siehe Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16).

In Fall 1 spielen die Investitionskosten für den KP3 (« recycle compressor », vgl. https://www.vtt.fi/files/projects/2g_2020/nguyen_joensen.pdf) die größte Rolle neben den Wartungs- und Instandhaltungskosten. In der Summe nehmen weiterhin die Kosten für die Reaktoren, ihre Ersatzinvestitionen und die Investitionskosten für die Wärmetauscher einen großen Anteil ein.

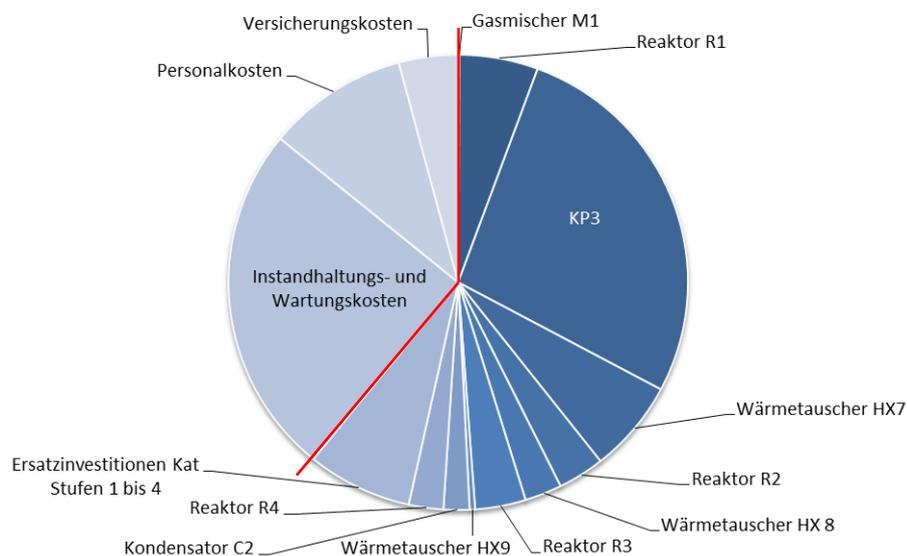


Abbildung 5.15: Fall 1 Technologiegruppe „Methanisierung“: Investitions- und betriebsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten beträgt 4,2 €/MWh)

Fall 2 nehmen die Investitionskosten für die Methanisierung mit Waben-Reaktor und die erforderlichen Nachrüstungen für die Katalysatoren den größten Teil der Kosten ein (siehe Abbildung 5.16). Bei der vorangestellten 3-Phasenmethanisierung wird dauerhaft Katalysatormaterial eingebracht, daher fallen hier Ausgaben zu den jährlichen betriebsgebundenen Kosten an. Weiterhin kommen für die 3-Phasenmethanisierung jährliche Betriebskosten für das Wärmeträgeröl hinzu.

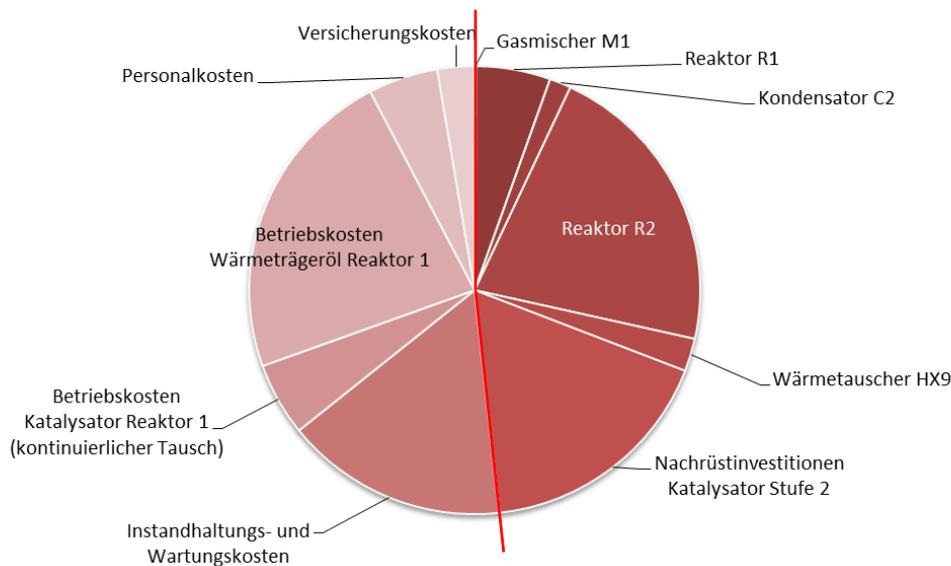


Abbildung 5.16: Fall 2 Technologiegruppe „Methanisierung“: Investitions- und betriebsgebundene Kosten im Detail (Anteil an den gesamten Kraftstoffgestehungskosten beträgt 4,4 €/MWh)

5.2.4.7 Sensitivitäten

Die Parametervariation umfasst die Variation der Strombezugpreise, der Investitionskosten für die Elektrolyse und der Bezugskosten für Biomasse. Die Erörterung der Sensitivitäten erfolgt getrennt für die Varianten ELY-Kosten aktuell und ELY-Kosten perspektivisch.

Variante ELY-Kosten aktuell

Wie Abbildung 5.17 zeigt, hat der zugrunde gelegte Strombezugspreis einen deutlichen Einfluss auf die Höhe der Kraftstoffgestehungskosten. Die Strompreise wurden zwischen 0 und 100 €/MWh bei einem Basiswert von 50 €/MWh variiert. Unter Annahme aktueller Investitionskosten für PEM- und SOEC-Elektrolyse (Variante ELY-Kosten aktuell) schwanken die Gestehungskosten je nach Strombezugspreis zwischen ca. 85 und 215 €/MWh (Fall 1) bzw. ca. 106 und 197 €/MWh (Fälle 2 und 3). Effekte treten in Fall 1 deutlicher auf begründet durch den im Vergleich höheren spezifischen Strombedarf für die Elektrolyse.

Eine Reduktion der Investitionskosten für die Elektrolyse um 50% bzw. eine Erhöhung um 150% führen zu Gestehungskosten zwischen ca. 140 und gut 160 (Fall 1) €/MWh und 136 bis gut 168 €/MWh (Fälle 2 und 3) (siehe Abbildung 5.18). Aufgrund der höheren Investitionskosten, die mit der SOEC verbunden sind, treten in den Fällen 2 und 3 die Effekte deutlicher auf.

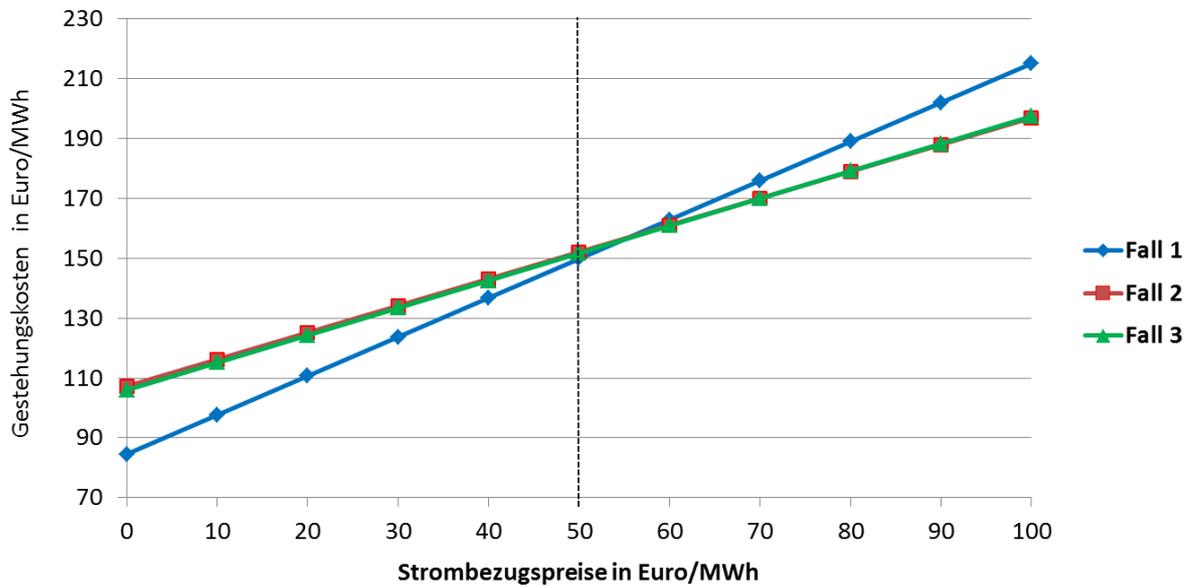


Abbildung 5.17: Sensitivität Strombezugspreis (Basis: 50 €/MWh): ELY-Kosten aktuell

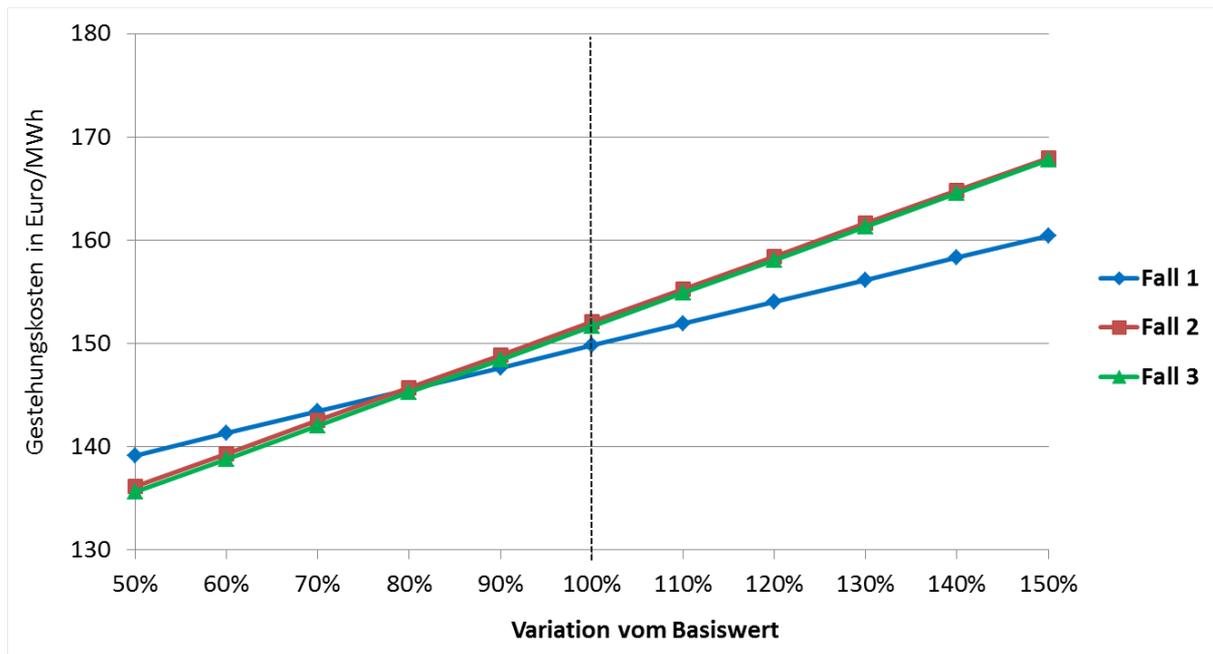


Abbildung 5.18: Sensitivität Investitionskosten Elektrolyse (Fall 1 PEM: 1.000 €/kW_{el}; Fall 2 und 3 SOEC: 2.200 €/kW_{el}): Variante ELY-Kosten aktuell

Abbildung 5.19 zeigt die Sensitivität der Biomassepreise auf die Höhe der Kraftstoffgestehungskosten. In Fall 3 liegen aufgrund des Substratmix und den erzielbaren Erlösen beim Bezug von Klärschlamm geringere Biomassekosten vor. Daher hat in Fall 3 die Variation der Biomassepreise einen geringeren Einfluss auf die Höhe der Kraftstoffgestehungskosten als in den Fällen 1 und 2.

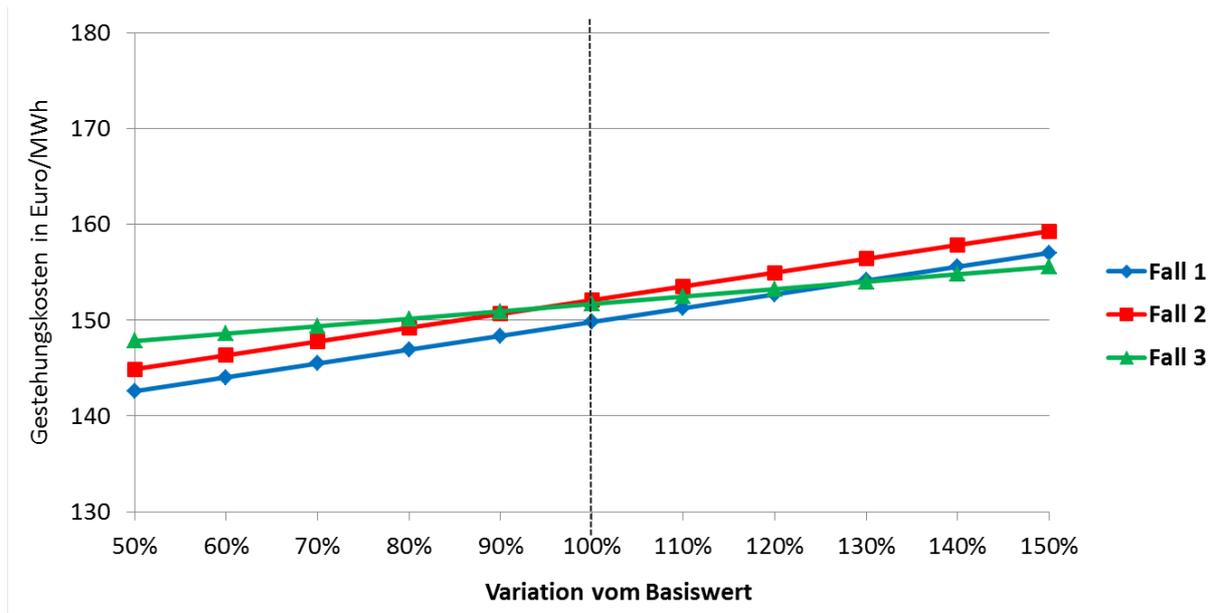


Abbildung 5.19: Sensitivität Biomassebezugskosten (Basis Fall 1 Waldrestholz 80€/t_{FM}; Basis Fall 2 Stroh 81€/t_{FM}, Basis Fall 3: Substratmix 1/3 Waldrestholz, 1/3 Stroh, 1/3 Klärschlamm: 37 €/t_{FM}): Variante ELY-Kosten aktuell

Die Effekte einer Variation von Strombezugspreis, Investitionskosten und Biomassekosten im Vergleich zeigt Abbildung 5.20 exemplarisch für Fall 1. Es wird deutlich, dass der Strombezugspreis den größten Einfluss auf das Ergebnis hat, gefolgt von der Höhe der Investitions- und den Biomassekosten.

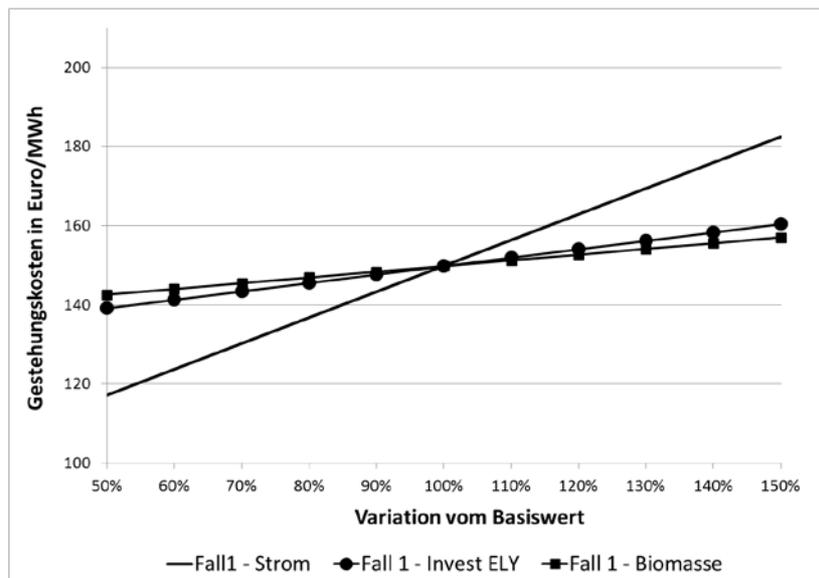


Abbildung 5.20: Sensitivität Strombezugspreise, Investitionen und Biomassekosten im Vergleich: Variante ELY-Kosten aktuell, Fall 1

Auch für Fall 3 mit Einsatz des SOEC-Verfahrens zeigt sich, dass der Strombezugspreis im Vergleich den größten Einfluss auf das Ergebnis hat (siehe Abbildung 5.21), jedoch

ist der Einfluss aufgrund geringerer spezifischer Strombedarfe des SOEC-Verfahrens gegenüber dem PEM-Verfahren (Fall 1) deutlich geringer.

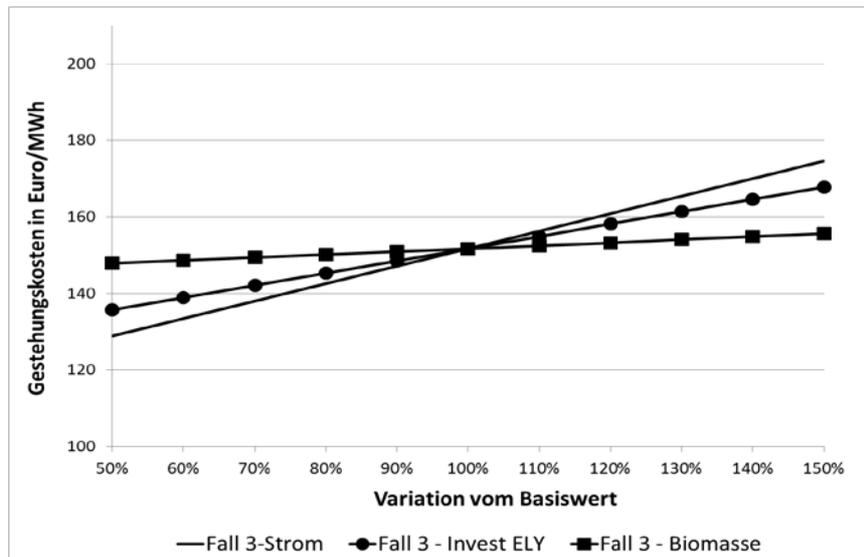


Abbildung 5.21: Sensitivität Strombezugspreise, Investitionen und Biomassekosten im Vergleich: Variante ELY-Kosten aktuell, Fall 3

Variante ELY-Kosten perspektivisch

Werden mögliche zukünftige (perspektivische) Investitionskosten für die Elektrolyse zugrunde gelegt, so ergibt sich eine Bandbreite der Gestehungskosten von 72 bis 202 €/MWh (Fall 1) bzw. 65 bis 155 €/MWh (Fälle 2 und 3) in Abhängigkeit des Strombezugspreises von 0 bis 100 €/MWh (siehe Abbildung 5.22). Da Fall 1 mit PEM-Elektrolyse durch höhere Strombedarfe gekennzeichnet ist, wirkt sich hier die Änderung der Strombezugspreise deutlicher auf das Ergebnis aus verglichen zu den Fällen 2 und 3.

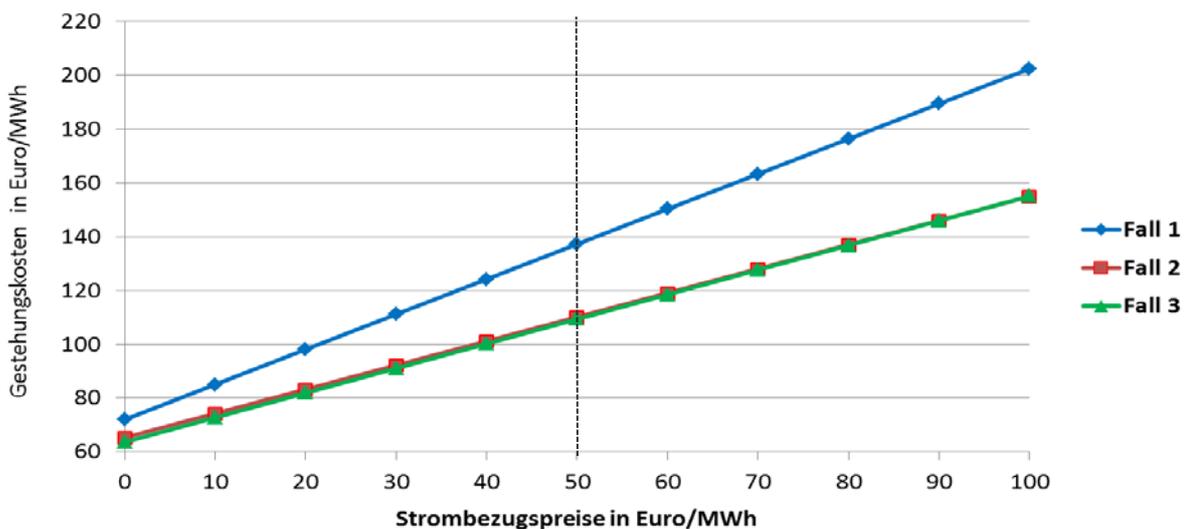


Abbildung 5.22: Sensitivität Strombezugspreis (Basis: 50 €/MWh): Variante: ELY-Kosten perspektivisch

In Abbildung 5.23 wird die Sensitivität für die Variante ELY-Kosten Kosten perspektivisch dargestellt. Insgesamt wird künftig von spezifischen Investitionskosten für PEM und SOEC in vergleichbarer Größenordnung ausgegangen, so dass der Einfluss der Änderung der Investitionskosten in allen Fällen vergleichbar ist.

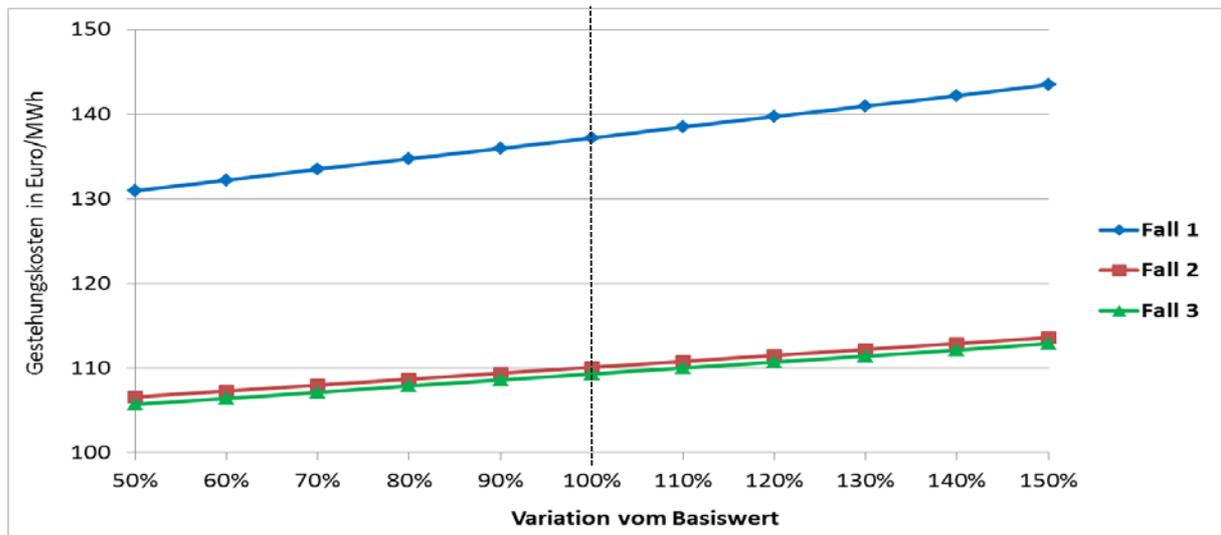


Abbildung 5.23: Sensitivität Investitionskosten Elektrolyse (Fall 1 PEM: 550 €/kW_{el}; Fall 2 und 3 SOEC: 395 €/kW_{el}): Variante ELY-Kosten perspektivisch

5.2.4.8 Potenziale des Res2CNG Konzeptes für Baden-Württemberg

Die hier untersuchten Verfahrensketten setzen auf die Reststoffe Waldrestholz, Stroh und Klärschlamm als Biomasseressourcen. Nachfolgend werden daher – bezogen auf Baden-Württemberg – die Potenziale an Waldrestholz, Stroh und Klärschlamm bestimmt, um auf dieser Grundlage die Potenziale zur Erzeugung von CNG bzw. LNG für Baden-Württemberg zu ermitteln.

Rohstoffpotenziale zur Erzeugung von CNG bzw. LNG

Die Ermittlung der in Baden-Württemberg verfügbaren Potenziale an Waldrestholz und Stroh erfolgt auf Basis der statistischen Daten zur Flächennutzungsverteilung des statistischen Landesamtes BW [120]. Zur Ermittlung der Potenziale an Klärschlamm wird ebenfalls auf landesspezifische Daten zurückgegriffen [121].

Waldrestholz: Die Waldfläche in Baden-Württemberg beträgt ca. 1,37 Mio. Hektar [120]. Es wird vereinfacht angenommen, dass der jährliche Holzzuwachs pauschal 0,85 t TM/(ha*a) beträgt (in Anlehnung an [122]) und dieser für die Erzeugung von Holzpellets zur Verfügung steht. Hieraus resultiert - bei vollständiger Nutzung dieses Aufwuchses -

ein jährliches Potenzial an Waldrestholz in Höhe von ca. 1,16 Mio. t TM/a. Unter konservativen Annahmen stehen 50% des Flächenaufwuchses zur Verfügung, woraus ein Potenzial in Höhe von ca. 580.000 tTM/a resultiert.

Stroh: Die Ackerfläche in Baden-Württemberg beträgt ca. 941.000 Hektar. Auf rd. 55 % der Ackerfläche wird Getreide angebaut (ohne Berücksichtigung Körnermais / CCM) [120]. Es wird nach [122] ein durchschnittlicher Strohertrag auf den Getreideanbauflächen von 5,1 tTM/(ha*a) angesetzt. Unter Annahme der vollständigen Nutzung von Stroh auf den Getreideflächen resultiert ein Potenzial an Stroh in Höhe von ca. 2,6 Mio. tTM/a. Unter der Annahme, dass 20% des Strohs nicht genutzt werden und z.B. auf dem Acker verbleiben, sind dies 2,08 Mio. tTM/a. Wenn das Stroh nur von 50% der verfügbaren Fläche genutzt werden kann, resultiert ein Strohpotenzial in Höhe von 1,3 Mio. tTM/a.

Klärschlamm: Gemäß Klärschlammbericht für das Jahr 2016 [121] betrug das Klärschlammaufkommen in diesem Jahr 233.247 Tonnen Trockensubstanz (t TS). Dies stellt die Gesamtmenge aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen dar.

Bezugnehmend auf die im Rahmen des Vorhabens ermittelten Stoff- und Energiebilanzen (Kapitel 2.2.3, 1.1 und 1.1) werden zur Erzeugung von 160.000 MWh/a an SNG (bezogen auf H_2 , CH_4) rd. 15.620 tTM/a (Fall 1, Einsatz Waldrestholz), 15.580 tTM/a (Fall 2, Einsatz Waldrestholz) bzw. 15.920 tTM/a (Fall 3, Einsatz Substratmix) an Biomasserohstoff benötigt. Rechnet man einheitlich mit einem Einsatz von 15.580 tTM/a, so ergibt sich unter Bezug auf die vollständige Nutzung der oben ermittelten Biomassepotenzialmengen ein CNG-Potenzial für Baden-Württemberg in Höhe von ca. 40.500 GWh/a unter Einkopplung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff. Geht man davon aus, dass 50% des Potenzials verfügbar sind, so können ca. 20.250 GWh/a an CNG bereitgestellt werden.

Mit Bezug auf die Erreichung der Energie- und Klimaschutzziele für BW durch synthetische Kraftstoffe ermitteln beispielsweise [123] in ihrem Zielszenario, dass im Jahr 2050 rd. 106 PJ synthetische Energieträger erforderlich sind, um eine THG-Minderung von 90 % gegenüber dem Jahr 1990 zu erreichen ([123], S. 128). Dabei errechnen die Autoren, dass der Anteil an synthetischem Flüssigkraftstoff (PtL, Verkehrssektor, hauptsächlich synthetischer Dieselkraftstoff) ca. 51 PJ ausmachen kann. Der Anteil an synthetischem Erdgas (PtMethan; Einsatz in allen Sektoren) wird mit 54 PJ beziffert.

Der Bereitstellung von CNG aus Biomasse ist mit Bedarf an Strom für die Elektrolyse verbunden. Unter Einsatz der SOEC-Elektrolyse beträgt der für obige Verfahren (PtL, bzw. PtMethan) erforderliche Strombedarf für die Elektrolyse in Summe 27.700 bzw. 14.000 GWh/a. Im Falle des Einsatzes von PEM-Elektrolyseuren liegt der erforderliche Strombedarf deutlich höher bei 39.000 bzw. 19.800 GWh/a.

Einsatzpotenziale im Vergleich zu Kraftstoffen auf Basis fossiler Energieträger

Das hier untersuchte Verfahren der Bereitstellung strombasierter Kraftstoffe aus Biomasse in Verbindung mit einer SOEC-Elektrolyse und einem Konzept zur Wärmeintegration weist Kraftstoffgestehungskosten in Höhe von ca. 152 €/MWh (Variante ELY-Kosten aktuell) bzw. ca. 110 €/MWh (Variante ELY-Kosten perspektivisch) auf. Den Berechnungen der Bereitstellungskosten für CNG bzw. LNG liegt ein Strombezugspreis von 50 €/MWh zugrunde. Geht man beispielsweise von Strombezugspreisen in Höhe von 10 €/MWh aus, so ergeben sich Kraftstoffgestehungskosten in Höhe von 116 bis 115 €/MWh (Variante ELY-Kosten aktuell, Fälle 2 und 3) bzw. 74 bis 73 €/MWh (Variante ELY-Kosten perspektivisch, Fälle 2 und 3).

Stellt man die Kosten für fossile Referenzen gegenüber, so werden z.B. in ([106], S. 86) Kraftstoffherstellkosten ohne Steuern für CNG (Erdgas) in Höhe von 36 €/MWh und Kraftstoffherstellkosten ohne Steuern für LNG (Import) in Höhe von 43 €/MWh angegeben.

Eine unmittelbare Vergleichbarkeit unter aktuellen Rahmenbedingungen ist jedoch schwierig, da biobasierte Kraftstoffe mit unterschiedlichen Motiven erzeugt werden. Sie sollen insbesondere fossile Kraftstoffe ersetzen und damit einen wesentlichen Beitrag zum Klimaschutz und auch zur Energiewende (CO₂-Minderung) im Verkehrssektor leisten. Dieser Beitrag zum Klimaschutz ist aber in den o.a. Kosten nur unzureichend abgebildet. Zum Beispiel sind externe Kosten durch die Emissionen von fossilen Brennstoffen nicht enthalten. Künftige Entwicklungen, z.B. zu den CO₂-Preisen (siehe auch <https://www.energie-und-management.de/nachrichten/detail/co2-preis-im-hoehenflug-124324>) haben hier einen hohen Einfluss. Hierdurch kann sich die Konkurrenzfähigkeit der hier untersuchten Technologien und Verfahren deutlich verbessern bzw. für die alternativen Verfahren im Vergleich deutlich verbessern.

5.3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurden die Gestehungskosten für die Erzeugung von Kraftstoffen auf Basis von Biomasse mit Hilfe einer Prozesskette aus Vergasung, Elektrolyse und Methanisierung zu SNG untersucht.

In AP 5.1 wurden die installierten Investitionskosten von SOEC-Systemen zwischen 10-100 MW durch eine bottom-up Kostenanalyse abgeschätzt. Die installierten Systemkosten betragen 309-395 €/kW, was vergleichbar mit künftigen Systemkostenwerte von PEM- und alkalische Elektrolyseanlage ist. Der Kostenwert von 395 €/kW wurde als perspektivischer Wert für installierten SOEC-Systemen bei der SNG-Kostenschätzung von Kette 2 (CNG) und Kette 3 (LNG) in AP 5.2 und 5.3 betrachtet.

Durch diese hohe Wirkungsgrade der Res2CNG-Anlagenkonzepte sowie durch die ermittelten SOEC-Investitionskosten wird das technisch-wirtschaftliche Potenzial der SOEC-Technologie im Vergleich zu den anderen Elektrolysetechnologien (PEM und alkalisch) hervorgehoben, insbesondere bei der thermischen Kopplung mit dampferzeugenden Prozessen.

Im Fall 1 wurde eine PEM-Elektrolyse und eine Festbett-Methanisierung, und im Fall 2 und 3 eine SOEC-Elektrolyse und eine 3-Phasen-/Waben-Methanisierung verbunden mit einem Konzept zur Wärmeintegration untersucht. Für alle Verfahren wurden die aktuellen und die möglichen zukünftigen (perspektivischen) Kosten miteinander verglichen.

Es zeigt sich, dass unten den gesetzten Rahmenbedingungen die Fälle 2 und 3 mit einer SOEC-Elektrolyse und effizienzsteigernder Maßnahmen durch eine Wärmeintegration im Vergleich zum konventionellen Verfahren bereits unter heutigen Kostenannahmen vergleichbare Kraftstoffgestehungskosten aufweisen. Zwar ist die SOEC-Elektrolyse unter heutigen Bedingungen noch mit deutlich höheren spezifischen Investitionskosten verbunden als die PEM-Elektrolyse, jedoch sind für die Realisierung des Konzepts auf Basis der SOEC-Elektrolyse kleinere Leistungsbereiche in den Fällen 2 und 3 erforderlich, als im Fall 1 mit PEM-Elektrolyse. Weiterhin erfordert die SOEC-Elektrolyse geringere spezifische Strombedarfe und damit auch geringere Strombezugskosten. Insgesamt gesehen nehmen die Strombezugpreise den größten Einfluss auf die Höhe der Kraftstoffgestehungskosten, gefolgt von den Investitionskosten für die Elektrolyse und die Biomassekosten, damit kommt ihnen eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Diskussion künftiger kostensenkender Potenziale zu.

Perspektivisch wird mit deutlich geringeren spezifischen Investitionskosten sowohl für die PEM- als auch für die SOEC-Elektrolyse gerechnet. Damit reduzieren sich die

Kraftstoffgestehungskosten sehr nennenswert. Insbesondere die Fälle 2 und 3 schneiden deutlich günstiger ab und resultieren in Kraftstoffgestehungskosten von ca. 110 €/MWh (Annahme 8.000 LVH, 50 €/MWh Strombezugspreis).

Die Erzeugung von CNG und LGN aus Biomasse unter Einbindung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff ermöglicht die Bereitstellung von biobasiertem Kraftstoff bei gleichzeitig sehr hohem Kohlenstoffausnutzungsgrad. Sie ist aber (noch) mit vergleichsweise hohen Kraftstoffgestehungskosten im Vergleich zu fossilen Referenzen verbunden. Jedoch ist bei diesem Vergleich zu beachten, dass sich die untersuchten Verfahren noch in der Entwicklung befinden und als künftige Technologie mit Unsicherheiten behaftet sind.

Biomasse-basierten Kraftstoffen wird weiterhin eine wesentliche Rolle zur Minderung der CO₂-Emissionen im Verkehrssektor zugeschrieben. Deshalb können sich zukünftig – z.B. bei steigenden CO₂-Preisen - Änderungen in den Kostenstrukturen zwischen fossilen und biomassierten Kraftstoffen ergeben.

5.4 Handlungsempfehlungen

Inhalt und Gliederung

Im Res2CNG-Verbundvorhaben wurden Verfahrensketten zur Erzeugung von CNG und LNG aus Biomasse technisch, ökonomisch und systemisch analysiert. Hierbei wurde angestrebt, eine möglichst hohe Ausbeute von regenerativem Kohlenstoff aus Biomasse im Produkt der Verfahrenskette, also in CNG und LNG, wiederzufinden. Gleichzeitig sollten möglichst effiziente und kostengünstige Verfahren identifiziert werden. Hintergrund dieser Untersuchungen war es, dass die mengenmäßig limitierte Biomasse künftig vor allem auch im Verkehrssektor eingesetzt werden könnte, da dort energiereiche regenerative Kraftstoffe dringend erforderlich sind.

Die im Verbundvorhaben untersuchten Res2CNG-Verfahrenskonzepte umfassen die Erzeugung von CNG und LNG aus biogenen Rest- und Abfallstoffen unter Einbindung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff. Die hohe Effizienz der Gesamtprozesskette sollte durch eine weitgehende Integration der bei der Methanisierung anfallenden Prozesswärme im Vergasungsprozess und in der Hochtemperaturelektrolyse als auch durch eine Nutzung des bei der Elektrolyse anfallenden O₂ erreicht werden.

Insgesamt gesehen stellen sich die Res2CNG-Verfahrenskonzepte als innovative und zukünftig vielversprechende Optionen dar, insbesondere wenn die Hochtemperaturelektrolyse und die Teilkomponenten zur CNG- und LNG-Erzeugung eingebunden bzw. konzeptionell integriert werden. Folgende Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen können aus den Projektergebnissen abgeleitet werden:

Bereich 1: „Spezifische Anlagenkonzepte, Schritte zur weiteren Technik- und Konzeptentwicklung“

1.1 Zu „Effiziente Kohlenstoffausnutzung“

- 1.1.1 Die in Baden-Württemberg verfügbaren Biomassepotenziale für eine energetische Nutzung sind durchaus bedeutsam (siehe 2.1). Sie sind aber begrenzt und auch in anderen Nutzungen gebunden. Die für den Verkehrssektor erforderliche hohe Energiedichte von C-haltigen Kraftstoffen machen die Nutzung und möglichst Potenzialausschöpfung von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen erforderlich. Biomasse bietet als einzige unter den erneuerbaren Energien diese Eigenschaft. Es ist daher sinnvoll einen hohen Kohlenstoff-Ausnutzungsgrad für die Biomassenutzung anzustreben, um das Potenzial möglichst umfänglich zu nutzen.

1.1.2 Vor diesem Hintergrund ermöglichen Verfahren auf Basis der thermochemischen Vergasung oder anaeroben Vergärung von Biomasse unter anschließender Einbindung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff einen hohen Kohlenstoff-Ausnutzungsgrad der eingesetzten Biomasse. Die Untersuchungen zeigen, dass die Res2CNG-Verfahrenskonzepte mit einer Biomasse-Kohlenstoff-Ausbeute von 97 bis 99% einen sehr hohen Ausnutzungsgrad erzielen können.

1.1.3 Die Hochtemperatur-Elektrolyse ist bei der Kopplung von Biomassevergasung und Power-to-Gas aufgrund der idealen stofflichen und thermischen Integration zukünftig als enorm wichtiger Baustein zu betrachten. Wird die Funktionsweise umgekehrt, kann sie als Brennstoffzelle genutzt werden und zur Flexibilisierung des Energiesystems beitragen. Die Forschung an der Technologie sollte demzufolge weiter gefördert werden.

1.2 Zu „Verbesserte Wirkungsgrade durch Wärmeintegration“

1.2.1 Durch das zielgerichtete Wärmemanagement in Verbindung mit der Hochtemperaturolektrolyse kann ein hoher energetischer Gesamtwirkungsgrad für die Bereitstellung von CNG und LNG erzielt werden.

1.2.2 Die Gesamtwirkungsgrade für CNG von 81% bzw. LNG von 78% (bezogen auf den oberen Heizwert von CH_4 und H_2) stellen gegenüber einem Wirkungsgrad von ca. 64% für CNG (bezogen auf den oberen Heizwert von CH_4 und H_2) für einen Referenzfall mit Niedertemperatur-Elektrolyse (d.h. PEM- oder alkalische Elektrolyseanlage) aufgrund der Dampfdruckgewinnung für die SOEC-Elektrolyse bei der katalytischen Methanisierung eine erhebliche Steigerung dar.

1.2.3 Nach der Wärmeintegration der untersuchten Res2CNG Anlagenkonzepte besteht noch Potenzial zur Verwertung der Restwärme, entweder in einer Dampfturbine zur Stromerzeugung (ausschl. Referenzfall mit Niedertemperatur-Elektrolyse) oder durch die thermische Kopplung an ein Wärmenetz, bei dem sich eine thermische Leistung von mehreren MW (bei einer 20 MW-SNG-Anlage) einspeisen lassen.

1.3 Zu „Kraftstoffgestehungskosten“

1.3.1 Die Kraftstoffgestehungskosten der Res2CNG-Verfahren liegen mit ca. 150 EUR/MWh im Bereich der Ergebnisse anderer Studien mit ähnlicher Zielrichtung und Rahmenbedingungen (z.B. der Volllaststunden; hier mit 8000 h/a angesetzt). Eine Verringerung der Jahres-Volllaststunden würde mit erhöhten Gestehungskosten einhergehen, die aber in der selben Größenordnung ausfallen sollten, wie für die Verfahren im Literaturvergleich.

1.3.2 Die Kraftstoffgestehungskosten sind in hohem Maße von den Kosten für den Elektrolysestrom abhängig. Bei einer Verdoppelung der Strombezugpreise im Vergleich zum Basisfall (50 EUR/MWh), würden die Gestehungskosten für die Res2CNG Verfahren auf ca. 200-215 EUR/MWh ansteigen. Eine Verdoppelung

der Investitionskosten oder der Biomasse-Bezugskosten würde mit deutlich geringeren Steigerungen einhergehen.

1.3.3 Das Verfahren mit Hochtemperaturelektrolyse und Wärmeintegration ist im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren mit z.B. PEM-Elektrolyse gegenwärtig noch durch höhere Investitionskosten für die Elektrolyse-Einheit gekennzeichnet. Dem stehen jedoch im Vergleich geringere Strombedarfe für die Elektrolyse gegenüber. Legt man Annahmen zu heutigen Investitionskosten zugrunde (PEM-Invest: 1.000 €/kW, SOEC-Invest: 2.200 €/ kW), so sind die beiden Verfahren hinsichtlich ihrer Gestehungskosten vergleichbar.

1.3.4 Geht man zukünftig von deutlichen Kostenreduktionen für die Hochtemperaturelektrolyse aus (PEM-Invest: 550 €/kW, SOEC-Invest: 395 €/ kW), so zeigen die Res2CNG-Vefahrenskonzepte wirtschaftliche Vorteile gegenüber den herkömmlichen Verfahren.

1.3.5 Der bessere Wirkungsgrad der SOEC und des Gesamtprozesses (durch Integration) führen letztlich zu einem geringeren Strombedarf und damit deutlich geringeren Strombezugskosten.

1.4 Zu „Nutzungsverfahren von Rest- und Abfallstoffen“

1.4.1 Rest- und Abfallstoffe stellen eine heterogene, aber bedeutsame Quelle für die Erzeugung von regenerativen Kraftstoffen aus Biomasse dar. Im besonderen Fokus sollten Restholzpotenziale aus der Durchforstung, Stroh aus der Getreideproduktion und Klärschlamm aus der Abwasserbehandlung stehen, da sie die größten Potenziale unter den Rest- und Abfallstoffen darstellen. Während Holz ein Regelbrennstoff darstellt, sind Stroh und Klärschlamm keine Regelbrennstoffe und mit erhöhten Anforderungen an Umweltverträglichkeit und Technik verbunden.

1.4.2 Stroh ist in BW in hohen Mengen verfügbar. Es ist aber auch für die Landwirtschaft und insbesondere die Bodenfruchtbarkeit von großer Bedeutung. Eine Strohnutzung kann daher nur nachrangig hinter diesen Anwendungen erfolgen. Durch seine Inhaltsstoffe und die Zusammensetzung sind besondere Anforderungen an Anlagentechnik gegeben. Stroh wird generell eher in Verbrennungs- oder Vergasungsanlagen eingesetzt, eine Nutzung als Substrat in Biogasanlagen setzt entsprechende Vorbehandlungen voraus.

1.4.3 Klärschlamm nimmt unter den Reststoffen eine besondere Rolle ein, da bei der Nutzung auch die stoffliche Verwertung, z.B. von Phosphor, berücksichtigt werden muss. Durch eine geeignete Nutzung von Klärschlamm (gegenwärtig überwiegend über eine Mitverbrennung in Zement- oder Kohlekraftwerken) kann auch für die Erzeugung regenerativer Kraftstoffe ein erhebliches Potenzial gehoben werden. Gegenwärtig werden noch ca. 40% der anfallenden Mengen von 232.000 t/a außerhalb von BW entsorgt und stehen für eine Nutzung in BW nicht zur Verfügung.

1.4.4 Mit der Neuordnung der Klärschlammverordnung wurde 2017 die Weichen für eine verstärkte stoffliche Nutzung vom Phosphor und einem Verzicht von

Klärschlamm als Düngemittel in der Landwirtschaft gestellt. Damit werden neue Wege zur Klärschlammnutzung eingeleitet. Sie sollten – neben der Phosphor-Rückgewinnung – auch die Potenziale zur Erzeugung von energiereichen Kraftstoffen wie CNG und LNG stärker berücksichtigen.

- 1.4.5** Die Analysen im Res2CNG-Projekt zeigen, dass auch Klärschlamm einen geeigneten Brennstoff für die Verfahren zur CNG- und LNG-Erzeugung darstellen. Es wurden keine technischen Hindernisse für die Nutzung identifiziert. Auch in Bezug auf die Gestehungskosten unterschied sich das Verfahren, das auf einem Biomassemix mit 1/3 Anteil an Klärschlamm beruht, nicht außergewöhnlich von Verfahren ohne Klärschlamm. Die Brennstoffkosten im Biomassemix liegen sogar niedriger als in den zwei Vergleichsverfahren.

1.5 Weitere technische Aspekte

- 1.5.1** Geht man von einem immer stärker dezentralisierten Energiesystem aus, so müssen im Bereich der Biokraftstoffe die erforderlichen Verfahren für diese dezentralen Anlagen weiter beforscht und optimiert werden. Dezentrale Anlagen bedeuten aber auch kleinere Anlage, daher sollte die Forschung einen wirtschaftlichen Betrieb von kleinen und mittleren Anlagenkapazitäten im Auge haben und ermöglichen.
- 1.5.2** Um das hierfür erforderliche Downscaling großtechnischer Prozesse effizient zu gestalten, sollten die Forschung an maßgeschneiderten Verfahren wie der WD-O₂-Druckvergasung, der Waben- und Dreiphasen-Methanisierung sowie SOEC- und Verflüssigungstechnologien intensiviert werden.
- 1.5.3** Im Hinblick auf die aktuelle Entwicklung und der Notwendigkeit zu einer angepassten und netzdienlichen Stromerzeugung sollte in künftigen Arbeiten vor allem die Flexibilität der Res2CNG-Anlagenkonzepte intensiv untersucht werden.
- 1.5.4** Eine Demonstration des Res2CNG-Verfahrens ist anzustreben.

Bereich 2: „Beiträge für den Kraftstoffsektor und die Energiewende in Baden-Württemberg

2.1 Potenzielle Biomasse in BW zur Kraftstofferzeugung und Beiträge zur Energiewende

2.1.1 Für die Erzeugung von gasförmigen Energieträgern wie CNG und LNG aus Biomasse sollten – wie auch für andere Verfahren – vorrangig Rest- und Abfallstoffe, und keine Energiepflanzen, genutzt werden. Die Erhebung der nutzbaren Biomassepotenziale (siehe 1.1.1) sieht daher die Nutzung von Energiepflanzen nicht vor.

In BW steht ein Gesamtrohstoffpotenzial biogener, für die Vergasung geeigneter Reststoffen von ca. 4 Mio. t TM/a bzw. 20 TWh/a für die Nutzung als regenerativer Kraftstoff zur Verfügung (Details siehe Kapitel 5.2.4). Zum Vergleich werden für vergärbare Substrate Rohstoffpotenziale von bis zu 16 TWh/a erwartet.

Die Reststoffpotenziale teilen sich auf in:

- Waldrestholz: 1.160.000 t TM/a (6 TWh/a)
- Stroh: 2.600.000 t TM/a (13 TWh/a)
- Klärschlamm: 233.247 t TM/a (1 TWh/a)

2.1.2 Aus dem Rohstoffpotenzial der Rest- und Abfallstoffe ergibt sich unter Annahme einer vollständigen Nutzung des eingesetzten Kohlenstoffs durch Elektrolyse-Wasserstoff ein energetisches Nutzungspotenzial von 40,5 TWh/a. Bei hälftiger Nutzung für diese Anwendungen entsprechend 20,25 TWh/a. Dies sind etwa 44% (bzw. 22%) des Gesamt-Endenergieverbrauch im Verkehrssektor BW von 91,7 TWh/a (StaLa BW 2018). Der Beitrag der Biomasse für einen auf regenerativen Kraftstoffen beruhenden Verkehrssektor in BW ist also bedeutsam.

2.1.3 Für die Bereitstellung des Wasserstoffs in den Res2CNG-Verfahren ist regenerativ erzeugter Strom in nicht unbeträchtlicher Größenordnung erforderlich. Bei Verwendung einer Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC) und vollständiger Nutzung des Biomassepotenzials bzw. Biomasse-Kohlenstoffs in BW beträgt der erforderliche Strombedarf ca. 27.700 GWh/a und bei hälftiger Nutzung ca. 14.000 GWh/a. Im Falle des Einsatzes von PEM-Elektrolyseuren liegt der erforderliche Strombedarf mit 39.000 bzw. 19.800 GWh/a nochmals deutlich höher. Dieser Strombedarf kann nicht mehr aus Überschussstrom bereitgestellt, sondern muss hierfür eigens erzeugt und vergütet werden.

2.1.4 Die Studie „Energie- und Klimaschutzziele 2030“ (Schmidt 2017) ermittelt in ihrem Zielszenario mit Blick auf die Energie- und Klimaschutzziele für das Land Baden-Württemberg, dass im Jahr 2050 rd. 106 PJ synthetische Energieträger erforderlich sind, um eine THG-Minderung von 90 % gegenüber dem Jahr 1990 zu erreichen ((Schmidt 2017), S. 128). Dabei geben die Autoren einen Anteil an synthetischem Flüssigkraftstoff (PtL) von 51 PJ an (für Verkehrssektor, hauptsächlich synthetischer Dieselkraftstoff). Der Anteil an synthetischem Erdgas

wird mit 54 PJ beziffert (Einsatz in allen Sektoren, EE-Methan). Die dargestellten Potenziale aus dem Res2CNG-Projekt liegen in der selben Größenordnung. Die vorgestellten Verfahren können also einen erheblichen Beitrag zur Erreichung der Klimaziele leisten.

2.2 Marktchancen für regeneratives LNG

2.2.1 Im Res2CNG-Vorhaben wurde gezeigt, dass innovative Verfahren zur Erzeugung von CNG und LNG ein hohes Potenzial haben. Sowohl technisch als auch ökonomisch zeigten die Analysen ähnliche, teils bessere Eigenschaften im Vergleich aller Optionen.

2.2.2 Es wurde gezeigt, dass und wie LNG auf Basis von Biomasse produziert werden kann („grünes“ LNG). Damit bieten sich für die Verfahren auch Einsatzbereiche zum Ersatz bestehender Kraftstoffe und besonders von fossil erzeugtem LNG an. Ein hoch energiereicher Kraftstoff wie LNG ist z.B. im Schwergüterverkehr (Schiffs- und ggf. LKW-Verkehr) notwendig. Mit regenerativem LNG kann ein erheblicher Beitrag zur Dekarbonierung des Verkehrssektors geleistet werden, insbesondere in Bereichen, in denen kohlenstoffbasierte Kraftstoffe (aktuell) weiterhin erforderlich sind.

Bereich 3: „Politische Rahmenbedingungen“

3.1 Ausnutzung von Biomasse-Kohlenstoff: Die Attraktivität der Nutzung von Biomasse in der Energie- und Kraftstoffwirtschaft ist vor allem durch die Speicherbarkeit des Energieträgers Biomasse und die große Bandbreite der möglichen Anwendungen bedingt. Der in der Biomasse befindliche Kohlenstoff legt dabei auch die Nutzung in Form von energiereichen Kraftstoffen für Anwendungen nahe, in denen eine hohe Energiedichte erforderlich oder wünschenswert ist (z.B. Schwerlast- oder Flugverkehr). Hierzu ist ein hoher Ausnutzungsgrad für den in der Biomasse befindlichen Kohlenstoff notwendig, um einen hohen Beitrag der Biomasse an der Kraftstofferzeugung zu erzielen.

Bioenergie-Verfahren mit einem hohen Gesamtnutzungsgrad für Kohlenstoff sind daher mit Blick auf die begrenzt verfügbaren Biomassepotenziale gezielt zu fördern. Dabei bietet das Res2CNG-Verfahrenskonzept unter Einbindung einer Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC) und hoher Wärmeintegration auch den Vorteil des im Vergleich zu anderen Elektrolyseverfahren (PEM, Alkali) geringeren Strombedarfs.

3.2 Nutzung von biogenen Rest- und Abfallstoffen: Für die Kraftstofferzeugung kann auch auf die Nutzung von Rest- und Abfallstoffen zurückgegriffen werden. Eine explizite Einbindung von Energiepflanzen ist nicht erforderlich. Die Nutzung von Lignin-reichen Rest- und Abfallstoffen sollte gezielt gefördert werden, da hier kein/kaum ein Konflikt mit Potenzialen der anaeroben Vergärung von Rest- und Abfallstoffen in Biogasanlagen auftritt.

- 3.3 Gesteungskosten:** Im Vergleich mit konventionellen Kraftstoffen liegen die Gesteungskosten für die CNG/LNG-Verfahren des Res2CNG-Projektes gegenwärtig noch relativ hoch. Bei weiter niedrigen Preisen für fossile Kraftstoffe ist eine Förderung der regenerativen CNG/LNG-Verfahren durch öffentliche Mittel für eine erfolgreiche Markteinführung erforderlich. Durch technische Entwicklungen können die Gesteungskosten aber deutlich gesenkt werden. Zukünftige und innovative Technologien (z.B. SOEC-Elektrolyse), die einen hohen technischen Aufwand mit sich bringen, können deutliche Kostendegressionen aufweisen und ihre Wettbewerbsfähigkeit ebenso deutlich verbessern.
- 3.4 Biomasse als klimafreundlicher Rohstoff im Energie-Kraftstoff-System:** Biomasse ist hochflexibel in vielen Bereichen des Energiesystems einzusetzen. Durch seine Zusammensetzung mit Kohlenstoff ist eine Verwendung als energiereicher Kraftstoff sehr geeignet. Die hohe Ausnutzung des Biomasse-Kohlenstoffs geht auch mit einer Verringerung der CO₂-Emissionen und spezifischen Klimawirkungen einher. Eine Reduktion der spezifischen CO₂-Emissionen im Energiesystem durch diese Verfahrenskombinationen sollten auch im Zusammenhang mit der Diskussion um die Bepreisung von „CO₂“ und der Internalisierung von „externen Kosten“ berücksichtigt werden.
- 3.5 Sektorkopplung und Integration der erneuerbaren Stromquellen:** Durch die thermische Kopplung einer SOEC-Elektrolyseanlage einer Vergasungsanlage und einer katalytischen Methanisierungsanlage können die untersuchten Res2CNG-Anlagenkonzepte die Integration erneuerbarer Stromquellen im Transportsektor beschleunigen und somit zur effizienteren Sektorenkopplung beitragen.
- 3.6 Pilot- und Demonstrationsanlage:** Das Res2CNG-Projekt hat die technische und ökonomische Machbarkeit von Verfahren zur Wasserstoff-Einbindung in Bioenergie-Erzeugungsverfahren gezeigt. Es wird empfohlen in einem nächsten Schritt die Res2CNG-Verfahren in Form einer Anlage im Produktionsmaßstab zu demonstrieren.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Fördergesellschaft Erneuerbare Energien e.V., *Branchenguide Thermochemische Biomassevergasung 2018*.
- [2] H. Hofbauer, R. Rauch, K. Bosch, C. Aichernig, R. Koch, *Biomass CHP-Plant Güssing: A Success Story*.
- [3] R. Rauch, J. Hrbek, H. Hofbauer, *Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas*, WIREs Energy Environ 3 (2014) 343–362.
- [4] H. Thunman, M. Seemann, T. Berdugo Vilches, J. Maric, D. Pallares, H. Ström, G. Berndes, P. Knutsson, A. Larsson, C. Breitholtz, O. Santos, *Advanced biofuel production via gasification - lessons learned from 200 man-years of research activity with Chalmers' research gasifier and the GoBiGas demonstration plant*, Energy Sci Eng 6 (2018) 6–34.
- [5] A. v. D. Drift, H. Boerrigter, B. Coda, M.K. Cieplik, K. Hemmes, *Entrained Flow Gasification of Biomass: Ash behaviour, feeding issues, and system analyses*, ECN publication (Energy research Centre of the Netherlands) (2004).
- [6] G.O. Kappler, *Systemanalytische Untersuchung zum Aufkommen und zur Bereitstellung von energetisch nutzbarem Reststroh und Wald-restholz in Baden-Württemberg. Eine auf das Karlsruher bioliq®-Konzept ausgerichtete Standortanalyse*, verfügbar unter <https://www.itas.kit.edu/pub/v/2008/kapp08a.pdf>.
- [7] Leible, Kappler, Kälber, *Entwicklungen von Szenarien über die Bereitstellung von land- und forstwirtschaftlicher Biomasse in zwei baden-württembergischen Regionen zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen*, verfügbar unter <http://www.itas.kit.edu/pub/v/2005/leua05a.pdf>.
- [8] Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg, *Biomasse-Aktionsplan Baden-Württemberg, Erste Fortschreibung*, verfügbar unter <http://www.boa-bw.de/jspview/downloads/frei/68904acf-ce91-4b54-92ea-70565e45c1f2/0/biomasse-aktionsplanfortschreibung82a7.html>.
- [9] M. Schmid, M. Beirow, D. Schweitzer, G. Waizmann, R. Spörl, G. Scheffknecht, *Product gas composition for steam-oxygen fluidized bed gasification of dried sewage sludge, straw pellets and wood pellets and the influence of limestone as bed material*, Biomass and Bioenergy 117 (2018) 71–77.

- [10] A.R. Trenka, Kinoshita Charles M., P.K. Takahashi, V.D. Phillips, X. Caldell, R. Kwok, M. Onischak, S.P. Babu, *Demonstration plant for pressurized gasification of biomass feedstocks*, Energy from biomass and wastes XV conference March 25-29 (1991).
- [11] D. Buchholz, K. Bär, J. Brellocks, S. Steiert, M. Dürrbeck, B. Stürmer, F. Schlau, *B2G – Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse - Schlussbericht: Kapitel Katalytische Teerentfernung, Förderkennzeichen 03SF0357A*, Bundesministerium für Bildung und Forschung (2013).
- [12] P. Sabatier, J.B. Senderens, *Nouvelles synthèses du méthane*, C. R. Acad. Sci. Paris 134 (1902) 514–516.
- [13] S. Fujita, H. Terunuma, M. Nakamura, N. Takezawa, *Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel*, Industrial & Engineering Chemistry Research 30 (1991) 1146–1151.
- [14] T. Inui, M. Funabiki, Y. Takegami, *Simultaneous Methanation of CO and CO₂ on Supported Ni-Based Composite Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19 (1980) 385–388.
- [15] M. Krämer, K. Stöwe, M. Duisberg, F. Müller, M. Reiser, S. Sticher, W.F. Maier, *The impact of dopants on the activity and selectivity of a Ni-based methanation catalyst*, Applied Catalysis A: General 369 (2009) 42–52.
- [16] H. Schulz, *Principles of Fischer–Tropsch synthesis—Constraints on essential reactions ruling FT-selectivity*, Catalysis Today 214 (2013) 140–151.
- [17] DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., *DVGW G 260 (A): Gasbeschaffenheit*. Technische Regel- Arbeitsblatt, 2013.
- [18] DVGW, *DVGW G 262 (A): Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung*. Technische Regel- Arbeitsblatt, 2011.
- [19] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Erdgas – Anforderungen und Prüfverfahren*, Berlin ICS 75.160.30, 2008.
- [20] M.A. Vannice, *The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen*, Catalysis Reviews 14 (1976) 153–191.
- [21] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, F. Vogel, S.M.A. Biollaz, A. Wokaun, *Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate*

- reactor for the kinetic study of CO methanation*, Journal of Catalysis 271 (2010) 262–279.
- [22] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x*, Applied Catalysis B: Environmental 181 (2016) 504–516.
- [23] U. Hammann, *Untersuchung des Einflusses einer Suspensionsflüssigkeit auf die Reaktionskinetik der CO₂-Methanisierung*. Masterarbeit, Karlsruhe, 2016.
- [24] S. Nagel, *Untersuchung der Reaktionskinetik der CO₂-Methanisierung in einem Slurry-Reaktor*. Masterarbeit, Karlsruhe, 2015.
- [25] D. Schollenberger, *Nutzung von Wabenreaktoren zur Methanisierung bei PtG-Prozessen*. Diplomarbeit, Karlsruhe, 2013.
- [26] W.M. Shen, J.A. Dumesic, C.G. Hill, *Criteria for stable Ni particle size under methanation reaction conditions: Nickel transport and particle size growth via nickel carbonyl*, Journal of Catalysis 68 (1981) 152–165.
- [27] Bajpai, P. K., Bakhshi, N. N., Mathews, J. F., *Deactivation studies of nickel catalysts used in the methanation of carbon monoxide*, Can. J. Chem. Eng. 60 (1982) 4–10.
- [28] C.H. Bartholomew, *Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation*, Catalysis Reviews 24 (1982) 67–112.
- [29] C.H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*, Applied Catalysis A: General 212 (2001) 17–60.
- [30] D.C. Gardner, C.H. Bartholomew, *Kinetics of carbon deposition during methanation of carbon monoxide*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop; 20 (1981) 80–87.
- [31] C. Mirodatos, H. Praliaud, M. Primet, *Deactivation of nickel-based catalysts during CO methanation and disproportionation*, Journal of Catalysis 107 (1987) 275–287.
- [32] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*, Renewable Energy 85 (2016) 1371–1390.
- [33] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Review on methanation – From fundamentals to current projects*, Fuel 166 (2016) 276–296.

- [34] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009*, Fuel 89 (2010) 1763–1783.
- [35] E. Giglio, F.A. Deorsola, M. Gruber, S.R. Harth, E.A. Morosanu, D. Trimis, S. Bensaid, R. Pirone, *Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling*, Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 4007–4018.
- [36] G. Aranda Almansa, L.P.L.M. Rabou, C.M. von der Meijden, A. van der Drift, *ECN System for Methanation (ESME)*, 2015.
- [37] T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, *Reactors for Catalytic Methanation in the Conversion of Biomass to Synthetic Natural Gas (SNG)*, Chimia 69 (2015) 603–607.
- [38] D. Schollenberger, S. Bajohr, M. Gruber, R. Reimert, T. Kolb, *Scale-Up of Innovative Honeycomb Reactors for Power-to-Gas Applications - The Project Store&Go*, Chemie Ingenieur Technik 90 (2018) 696–702.
- [39] M. Gruber, P. Weinbrecht, L. Biffar, S. Harth, D. Trimis, J. Brabandt, O. Posdziech, R. Blumentritt, *Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation - Experimental results*, Fuel Processing Technology 181 (2018) 61–74.
- [40] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, F. Ortloff, R. Reimert, S. Bajohr, T. Kolb, *Novel gas holdup correlation for slurry bubble column reactors operated in the homogeneous regime*, Chemical Engineering Journal 308 (2017) 1209–1224.
- [41] L.C. Laurence, D. Ashenafi, *Syngas Treatment Unit for Small Scale Gasification: Application to IC Engine Gas Quality Requirement*, Journal of Applied Fluid Mechanics 2012 95–103.
- [42] P.J. Woolcock, R.C. Brown, *A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas*, Biomass and Bioenergy 52 (2013) 54–84.
- [43] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, R.E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, verfügbar unter <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/> (zuletzt geprüft am 14.09.2018).
- [44] H. Boerrigter, S. van Paasen, P. Bergman, J.-W. Könemann, R. Emmen, *Tar removal from biomass product gas development and optimisation of the OLGA tar removal technology*.

- [45] E. Martelli, T. Kreutz, S. Consonni, *Comparison of coal IGCC with and without CO₂ capture and storage*: Shell gasification with standard vs. partial water quench, *Energy Procedia* 1 (2009) 607–614.
- [46] R. Billet, *Rektifikation in Kolonnen mit metallischen Füllkörpern*, *Chemie Ingenieur Technik* 40 (1968) 43–51.
- [47] *Raschig Super-Pak Product Bulletin 501*.
- [48] *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*.
- [49] S. ZSW, *FuE-Plattform « Biomass-to-Gas » – Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie zur Poly-Generation von Strom, Wasserstoff, Erdgassubstitut und Wärme*: Schlussbericht, verfügbar unter https://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/user_upload/03KB011A_Endbericht.pdf.
- [50] H. Valin, D. Peters, M. van den Berg, S. Frank, P. Havlik, N. Forsell, C. Hamelinck, *The land use change impact of biofuels consumed in the EU*: Quantification of area and greenhouse gas impacts, 2015.
- [51] Eiji Sasaoka*, Kazuo Taniguchi, Md. Azhar Uddin, Shigeru Hirano, Shigeaki Kasaoka, and, and Yusaku Sakata, *Characterization of Reaction between ZnO and COS*.
- [52] M. Netusil, P. Ditzl, *Natural Gas Dehydration*.
- [53] g. Reiss, *Die Verwendung von Molekularsieb-Zeolithe in der Adsorptionstechnik*, 1973.
- [54] C. Windmeier, L. Oellrich, *Konventionelle und kryogene Aufbereitung und Verflüssigung von Biogas in kleinen Anlagen*, Karlsruhe, 2008.
- [55] *Gasconsult ZR-LNG™ Technology*, verfügbar unter <http://www.gasconsult.com/gasconsult-zr-lng-technology/> (zuletzt geprüft am 26.09.2018).
- [56] J.R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, J. Sehested, *Applied Catalysis A* (2007) 134–138.
- [57] B. Linnhoff, S. Ahmad, *Cost optimum heat exchanger networks—1. Minimum energy and capital using simple models for capital cost*, *Computers & Chemical Engineering* 14 (1990) 729–750.

- [58] S. Ahmad, B. Linnhoff, R. Smith, *Cost optimum heat exchanger networks—2. targets and design for detailed capital cost models*, Computers & Chemical Engineering 14 (1990) 751–767.
- [59] N.R. Canada, *Pinch Analysis: For the Efficient Use of Energy, Water & Hydrogen*, 2003.
- [60] L.f.U. Baden-Württemberg, *Mit der Pinch-Technologie Prozesse und Anlagen optimieren - Eine Methode des betrieblichen Energie- und Stoffstrommanagements*, Karlsruhe, 2003.
- [61] Haldor Topsoe A/S, *Biogas-SOEC Electrochemical upgrading of biogas to pipeline quality by means of SOEC electrolysis*, 2011.
- [62] J.H. Jensen, J.M. Poulsen, N.U. Andersen, *From coal to clean energy*, Nitrogen+Syngas 310 (2011).
- [63] *HyLYZER electrolyser*. <http://www.hydrogenics.com/2018>.
- [64] Topsoe Fuel Cell A/S, H2 Logic A/S, RISØ DTU, *planSOEC - R&D and commercialization roadmap for SOEC electrolysis - R&D of SOEC stacks with improved durability*, 2011.
- [65] I.C. Kemp, *Fundamentals of Energy Analysis of Dryers*, in: E. Tsotsas, A.S. Mujumdar (Eds.), *Modern Drying Technology Volume 4: Energy Savings*, 2012.
- [66] E. Giglio, F.A. Deorsola, M. Gruber, S.R. Harth, E.A. Morosanu, D. Trimis, S. Bensaid, R. Pirone, *Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling*, Industrial & Engineering Chemistry Research 57 (2018) 4007–4018.
- [67] M. de Saint Jean, P. Baurens, C. Bouallou, *Parametric study of an efficient renewable power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis*, Int J Hydrogen Energy 39 (2014) 17024–17039.
- [68] E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone, *Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance*, Journal of Energy Storage 1 (2015) 22–37.
- [69] Myriam De Saint Jean, Vincent Lacroix, Pierre Baurens, Chakib Bouallou, *Actes du XIVe congrès de la Société Française de Génie des Procédés: XVIe congrès SFGP*

du 8 au 10 Octobre 2013, Cité-Centre de Congrès de Lyon, Lavoisier Technique et Documentation, Paris, 2013.

- [70] L. Wang, M. Pérez-Fortes, H. Madi, S. Diethelm, J. van herle, F. Maréchal, *Optimal design of solid-oxide electrolyzer based power-to-methane systems: A comprehensive comparison between steam electrolysis and co-electrolysis*, Applied Energy 211 (2018) 1060–1079.
- [71] R. Peters, R. Deja, L. Blum, V.N. Nguyen, Q.P. Fang, D. Stolten, *Influence of operating parameters on overall system efficiencies using solid oxide electrolysis technology*, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 7103–7113.
- [72] International Energy Agency, *Technology Roadmap: High-Efficiency, Low-Emissions Coal-Fired Power Generation*, 2012.
- [73] B. Hüvel, G. Eisenhauer, *Fernwärmeverbund in Karlsruhe Technik und Kosten*, Fernwärme international (1993).
- [74] R. Anghilante, D. Colomar, A. Brisse, M. Marrony, *Bottom-up cost evaluation of SOEC systems in the range of 10–100 MW*, International Journal of Hydrogen Energy (2018).
- [75] OECD, IEA, NEA, *Projected Costs of Generating Electricity.*: 2010 Edition, Frankreich, 2010.
- [76] P. Konstantin, *Praxisbuch Energiewirtschaft: Energieumwandlung, -transport und -beschaffung im liberalisierten Markt*, 3rd ed., Springer Vieweg-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [77] D. Thrän, D. Pfeiffer, *Methodenhandbuch. Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte: Methoden zur Bestimmung von Technologiekennwerten, Gestehungskosten und Klimagaseffekten von Vorhaben im Rahmen des BMU-Förderprogramms « Energetische Biomassenutzung »*. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms « Energetische Biomassenutzung », Band 4, Leipzig, 2013.
- [78] VDI 6025, *Betriebswirtschaftliche Berechnungen für Investitionsgüter und Anlagen*.
- [79] M. Zeymer, Herrmann, André, Oehmichen Katja, R. Schmersahl, R. Schneider, P. Heidecke, L. He, F. Volz, *Kleintechnische Biomassevergasung: Option für eine nachhaltige und dezentrale Energieversorgung*. DBFZ Report Nr. 18, 2013.

- [80] VDI 2067, *Blatt 1. Wirtschaftlichkeit gebäudetechnischer Anlagen. Grundlagen und Kostenberechnung. Stand 2013-06*, Düsseldorf, 2012.
- [81] M. Gebhardt, H. Kohl, T. Steinrötter, *Preisatlas. Ableitung von Kostenfunktionen für Komponenten der rationellen Energienutzung: 04.06.2002*, Duisburg-Rheinhausen, 2002.
- [82] M. Haase, *Entwicklung eines Energie- und Stoffstrommodells zur ökonomischen und ökologischen Bewertung der Herstellung chemischer Grundstoffe aus Lignocellulose*: Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie. Fakultät für Wirtschaftswissenschaften, Karlsruhe, 2012.
- [83] P. Schlagermann, *Exergoökonomische Analyse geothermischer Strombereitstellung am Beispiel des Oberrheingrabens.*: Dissertation, München, 2014.
- [84] D.H. König, *Techno-ökonomische Prozessbewertung der Herstellung synthetischen Flugturbinentreibstoffes aus CO₂ und H₂*: Dissertation, Stuttgart, 2016.
- [85] P. Kerdoncuff, *Modellierung und Bewertung von Prozessketten zur Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation*, Karlsruhe, 2008.
- [86] M. Henßler, *Ganzheitliche Analyse thermochemischer Verfahren bei der Nutzung fester Biomasse zur Kraftstoffproduktion in Deutschland*: Dissertation., Stuttgart, 2015.
- [87] C. Lühe, *Modulare Kostenschätzung als Unterstützung der Anlagenplanung für die Angebots- und frühe Basic Engineering Phase*: Dissertation, Berlin, 2013.
- [88] Association for the Advancement of Cost Engineering, *Cost estimate classification system - as applied in engineering, procurement, and construction for the process industries. TCM Framework: 7.3 Cost Estimating and Budgeting*: AACE International Recommended Practice No. 18R-97. Rev. March 1, 2016, 2016.
- [89] R. Turton, R.C. Bailie, Withing, Wallace, B., Shaeiwitz, Joseph A., *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*: Third Edition, Pearson Education, Inc., 2009.
- [90] E. Billig, *Bewertung technischer und wirtschaftlicher Entwicklungspotenziale künftiger und bestehender Biomasse-zu-Methan-Konversionsprozesse.*: Dissertationsschrift; DBFZ Report Nr. 26; 26.Juli 2016, Leipzig, 2016.

- [91] M. Härdtlein, L. Eltrop, *Technologiesteckbriefe. Verbundvorhaben « Innovative Erzeugung von SNG und CNG aus biogenen Rest- und Abfallstoffen (Res2CNG) »*, Stuttgart, 2018.
- [92] R. Anghilante, *Mitteilung zu Lebensdauer, Ersatzinvestitionen und Wartungskosten für AEL, PEM und SOEC. E-Mail 25.05.2018*, Karlsruhe, 2018.
- [93] C. Müller, *Annahmen zur Degradation bei Methanisierungsverfahren für die Kostenrechnungen im Res2CNG-Vorhaben. Mitteilung per E-Mail 27.06.2018*, Karlsruhe, 2018.
- [94] M. Schmid, *Mündliche Mitteilung zu Betriebsmitteleinsatz, -kosten bei Biomassevergasung und Personalbedarf für Gesamtprozess, 11.09.2018*, Stuttgart, 2018.
- [95] F. Müller-Langer, *Analyse und Bewertung ausgewählter zukünftiger Biokraftstoffoptionen auf der Basis fester Biomasse: Promotion*. Technische Universität Hamburg-Harburg. DBFZ Report Nr. 9, Leipzig, 2011.
- [96] W. Schulz, S. Heitmann, D. Hartmann, S. Manske, S. Peters Erjawetz, S. Risse, N. Rübiger, M. Schlüter, K. Jahn, B. Ehlers, T. Havran, M. Schnober, *Verwertung von Wärmeüberschüssen bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Leitfaden*, Bremen, 2007.
- [97] DVGW-Forschungsstelle, *Aufstellung von Kostendaten zu Anlagenkomponenten im Rahmen des Projektes Res2CNG*, Karlsruhe, 2018.
- [98] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*, Renewable Energy 85 (2016) 1371–1390.
- [99] enea consulting, *The potential of power-to-gas: Technology review and economic potential assessment*, 2016.
- [100] P.R. Schmidt, W. Zittel, W. Weindorf, T. Raksha, *Renewables in Transport 2050.: Empowering a sustainable mobility future with zero emission fuels from renewable electricity - Europe and Germany. An expertise for the FVV (Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.)*, Report 1086-2016. Frankfurt am Main., 2016.
- [101] Hydrogennet, *Roadmap SOEC steam electrolysis: Version 05.September 2012*, 2012.

- [102] R. Anghilante, D. Colomar, *Res2CNG-Projekttreffen. Darstellung des Arbeitsstandes und aktueller Projektergebnisse (internes Dokument)*: 17.01.2017, Karlsruhe, 2017.
- [103] GasNZV, *Verordnung über den Zugang zu Gasversorgungsnetzen. « Gasnetzzugangsverordnung vom 3. September 2010 (BGBl. I S. 1261), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 11. August 2017 (BGBl. I S. 3194) geändert worden ist »*, 2017.
- [104] S. Steinigeweg, W. Paul, F. Meyer, J. Hubel, *Perspektiven und Potentiale von Low-Emission-LNG im Nordwesten. Abschlussbericht: Studie im Auftrag der LNG Initiative Nordwest*, Leer, 2015.
- [105] U. Bünger, H. Landinger, W. Weindorf, R. Wurster, J. Zerhusen, W. Zittel, *Vergleich von CNG und LNG zum Einsatz in LKW im Fernverkehr. Eine Expertise für die Open Grid Europe GmbH: Abschlussbericht Mai 2016*, Ottobrunn, 2016.
- [106] DLR, ifeu, LBST, DBFZ, *Identifizierung von Hemmnissen der Nutzung von LNG und CNG im schweren Lkw-Verkehr sowie Möglichkeiten zu deren Überwindung: Studie im Rahmen des Auftrags « Wissenschaftliche Begleitung, Unterstützung und Beratung des BMVI in den Bereich Verkehr und Mobilität mit besonderem Fokus auf Kraftstoffen und Antriebstechnologien sowie Energie und Klima »*. 08. Oktober 2015, Berlin, München, Heidelberg, Leipzig, 2015.
- [107] R. Anghilante, D. Colomar, *Angaben zu jährlicher Zelldegradation und zu Zuschlagsfaktoren. Schriftliche Mitteilung 11.07.2018*, Karlsruhe, 2018.
- [108] W.G. Colella, B.D. James, J.M. Moton, G. Saur, T. Ramsden, *Techno-economic Analysis of PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Electrolytic Hydrogen Production Workshop*, NREL, Golden, Colorado, 27 February (2014).
- [109] A. Kather, *Stellungnahme zu dem Gutachten « Quecksilber-Minderungsstrategie für Nordrhein-Westfalen vom 02.04.2016*: Im Auftrag der VGB PowerTech e.V., 31.05.2016, Essen, 2016.
- [110] S. Lange, *Systemanalytische Untersuchung zur Schnellpyrolyse als Prozessschritt bei der Produktion von Synthesekraftstoffen aus Stroh und Waldrestholz*. Zugl.: Karlsruhe, Univ. (TH), Diss., 2007, Universitätsverl., Karlsruhe, 2008.

- [111] T. Günther, *Entwicklung einer Bewertungsmethodik zur Standortplanung und Dimensionierung von Wasserstoffanlagen*: Von der Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation, Universität Cottbus, 2014.
- [112] FNR, *Leitfaden Feste Biobrennstoffe*, 4., vollständig überarbeitete Auflage. Mai 2014. Gülzow, 2014.
- [113] M.e.a. Stenull, *Upgrading der Biomassepotenziale durch Strom aus erneuerbaren Energien*: Eine Perspektive zur effizienten Nutzung von Biomasse - Techniken und Kosten, Stuttgart, Freiburg, 2014.
- [114] U. Albrecht, M. Altmann, J. Michalski, T. Raksha, W. Weindorf, *Analyse der Kosten erneuerbarer Gase*: Eine Expertise für den Bundesverband Erneuerbare Energie, den Bundesverband Windenergie und den Fachverband Biogas, Bochum, 2013.
- [115] G. Müller-Syring, M. Henel, W. Köppel, H. Mlaker, M. Sterner, T. Höcher, *Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz*: Studie, 2013.
- [116] T. Schaaf, M. Götz, *Technoökonomische Studie von Power-to-Gas-Konzepten*: Teilprojekt C: « Methanisierung - eine Alternative zur direkten Wasserstoffeinspeisung », Oberursel, 2014.
- [117] U. Albrecht, P. Schmidt, W. Weindorf, R. Wurster, W. Zittel, *Zukünftige Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren und Gasturbinen*, Frankfurt am Main, 2013.
- [118] H. Hermann, L. Emele, C. Loreck, *Prüfung der klimapolitischen Konsistenz und der Kosten von Methanisierungsstrategien*, Berlin, 2014.
- [119] R. Tichler, H. Steinmüller, G. Reiter, M. Furtlehner, M. Goers, J. Lindorfer, S. Schmidinger, M. Schwarz, *Technoökonomische Studie von Power-to-Gas-Konzepten*: Teilprojekt D « Wirtschaftlichkeit und Systemanalyse von Power-to-Gas-Konzepten, Linz, 2014.
- [120] StaLa BW, *Statistisches Landesamt Baden-Württemberg*: Flächennutzung nach Nutzungsartenschlüssel, Stuttgart, 2017.
- [121] LUBW BW, *Klärschlammbericht für das Jahr 2016, Land Baden-Württemberg*: Stand 13.09.2017, Karlsruhe, 2017.

[122] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., *Leitfaden Feste Biobrennstoffe*: 4., vollständig überarbeitete Auflage, Gülzow, 2014.

[123] M. Schmidt, *Energie- und Klimaschutzziele 2030, Endbericht September 2017*, Stuttgart, 2017.

Anhang 1

Technologiesteckbriefe IER

Stand Juni 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	SER-Verfahren - Technologiesteckbrief	4
3	Hochtemperatur-Winkler-Verfahren- Technologiesteckbrief	6
4	Biogasanlage mit Gasaufbereitung - Technologiesteckbrief	7
5	Alkalische Elektrolyse - Technologiesteckbrief	10
6	PEM-Elektrolyse - Technologiesteckbrief	13
7	SOEC-Elektrolyse (Solid Oxide Electrolysis Cell) -Technologiesteckbrief	15
8	Festbett-Methanisierung - Technologiesteckbrief	18
9	Biologische Methanisierung - Technologiesteckbrief	21
10	Literaturverzeichnis	23

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.1: Spezifische Investitionskosten für Biogasaufbereitungsverfahren in Abhängigkeit Aufbereitungsverfahren und Anlagenkapazität (eigene Auswertung, IER Datenbank 2017).....	9
Abbildung 4.2: Gesteigungskosten für verschiedene Biogasaufbereitungsverfahren, technologiebezogen (Bezugsjahr 2012, Bezugsraum Deutschland); Quelle: [15], S. 75.....	9
Abbildung 5.1: Preisentwicklung Elektrolyse (Quelle: [70], S. 20). Abbildung umfasst nicht gesamtes Spektrum der Kostenangaben aus obigem Technologiesteckbrief, da in [70] z.T. andere Literaturauswahl zugrunde liegt. Es erfolgt keine explizite Unterscheidung nach alkalischer und PEM-Elektrolyse.....	12
Abbildung 5.2: Entwicklung der Investitionskosten für Elektrolyseanlagen [97] (Seite 5-73) (keine explizite Unterscheidung nach alkalischer und PEM-Elektrolyse)	12
Abbildung 7.1: Künftige SOEC-Systemkosten für 15 MW _{el} SOEC-Anlage (Szenario 1) und 75 MW _{el} SOEC-Anlage (Szenario 2), sowie Kostenaufteilung auf einzelne Komponenten in Prozent [6]	17
Abbildung 7.2: Zeitlicher Verlauf der leistungsbezogenen Herstellkosten eines SOE-Systems [14]: Der Kostenverlauf ergibt sich aus den in der Studie getroffenen Annahmen zu Stückzahlenszenarien und Kosteneffekten. Die zeitliche Kostendegression ist dabei den hinterlegten Lernraten auf Subkomponentenbasis zuzuordnen. Die leistungsspezifischen Herstellkostenunterschiede zwischen den Anlagenvarianten betragen bis zu 20% und resultieren aus den Größeneffekten....	17
Abbildung 8.1: spezifische Kostenentwicklung für Methanisierungsanlagen gemäß [70], S. 20.....	20

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Typische Eigenschaften von Biogasaufbereitungsverfahren nach [119], S. 13 und [20]; Kryogene Verfahren und Verfahren der physikalischen Absorption mit organ. Lösemitteln (u.a. Genosorbwäsche, Selexolwäsche) sind nicht aufgeführt.....	8
--	---

1 Zielsetzung

Im Rahmen des Projektes Res2CNG werden durch das IER Gestehungskosten für Kraftstoffe aus SNG und CNG errechnet. Als Ausgangspunkt hierfür wurden in AP5 Technologiesteckbriefe für die Bereiche Biomassevergasung und –vergärung, Elektrolyse und Methanisierung erarbeitet.

Als technische Parameter wurden ermittelt:

- Verfügbare Größen- bzw. Leistungsbereiche der Technologien
- Wirkungsgrade / spezifische Energiebedarfe / Effizienzen
- Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck)
- Teillastfähigkeit / Dynamik
- Lebensdauern, Überholungszeiten (Gesamtsystem, Komponenten)

Mit Blick auf die Kosten wurden analysiert:

- Spezifische Investitionskosten (Gesamtsystem, Einzelkomponenten)
- Spezifische Betriebskosten (Wartung, Instandhaltung, Personal)

Verbrauchsgebundene Kosten (z.B. Kosten Strombezug Elektrolyse, Kosten für Biomasse) wurden unabhängig von den Technologiesteckbriefen recherchiert und in die Kostenrechnungen einbezogen.

2 SER-Verfahren - Technologiesteckbrief

Das SER Verfahren ist ein allothermes Wirbelschicht-Vergasungsverfahren, das auf die Umwandlung von Biomasse in ein Produktgas mit hohen Anteilen an Wasserstoff abzielt.

SER-Verfahren (Sorption Enhanced Reforming)				
Technische Daten	Einheit	Literaturrecherche		Kommentare / Quellen
		HEUTE	KÜNFTIG	
Verfahrenstyp		Zweibett-Wirbelschichtvergaser, allothermes Verfahren; Wasserdampf als Vergasungsmittel, reaktives Bettmaterial (CaO)		[103], [17], [59], [99]
Leistungsbereiche	MW _{th}	5 – 50 (demonstrierte Leistungsgröße mind. 0,2)	≤ 100	[122]; [76], [99]
Produktgaszusammensetzung		H ₂ -Gehalte 60 - 80% (Vol.-% _{tr})		Abhängigkeit u.a von Vergasungstemperatur (650 °C bzw. 700 °C) (Zitate in [53])
Kaltgaswirkungsgrad	%	70 - 73		% (kW _{AER-Produktgas} /kW _{BWL}) [103], [101]
Eigenstromverbrauch Produktgaserzeugung	% (kW _{el} /kW _{BWL})	3		[103], [101]
Betriebstemperatur (Vergasung)	°C	650 - 750		[17]
Betriebsdruck Vergaser	bar	1	bis zu ca. 10	[122]
Minimale Teillastfähigkeit	% d. NL	59%		Simulation SER-Vergasungsreaktor (siehe [27])
Standzeit Gesamtsystem	Jahre	> 20		
Kostendaten	Einheit			
Spezifische Investitionskosten Vergasungsanlage (ohne Methanisierungseinheit)	€/kW _{BWL}	ca. 830 - 950 [29] ¹ ca. 850 [76] ² ca. 820 - 990 [28] ³ ca. 2.000 [103] ⁴ ca. 2.270 [25] ⁵	1.500 [103] ⁴	Große Bandbreite in Kostenangaben u.a. aufgrund unterschiedlicher Leistungsbereiche, berücksichtigter Komponenten, variierender Systemgrenzen, siehe auch [99]
Spezifische Investitionskosten System „Vergasungsanlage zur SNG-Erzeugung“	€/kW _{BWL}	ca. 1.100 – 2.200 [55] ⁶ 2.500 [108] ⁷		
Spezifische jährliche Betriebskosten	% von Invest	2 - 5		[17] ⁸ ; [49]
Einordnung der Technologie				
Entwicklungsstand	Realisierte Anlagen bzw. Pilotprojekte mit Zweibettwirbelschichtvergaser (vgl. auch [57]): z.B. DFB-Vergaser am Standort Güssing (8 MW _{th}) [17]; DFB-Vergaser am Standort Ulm-Senden; z.B. GoBiGas-Projekt in Göteborg/Schweden (20 MW Demoanlage) Forschungs- und Entwicklungsprojekte speziell zu SER-Verfahren (reaktives Bettmaterial, höhere H ₂ -Ausbeuten)			

Entwicklungspotenzial	Ggf. Druckbetrieb; Demonstration der tatsächlichen Regelbreite
Vorteile	durch das reaktive Bettmaterial wird das während der Vergasung entstehende CO ₂ abgetrennt, vergleichsweise hoher H ₂ -Gehalt des Produktgases; niedrigere Vergasungstemperatur erlaubt Einsatz von Biomasse mit niedrigerem Ascheschmelzpunkt [17]
Literatur	
[36], [86], [87], [77], [53], [103], [107], [122], [115], [118], [54], [15], [49], [72], [75], [90], [17], [99]	

- 1 Vgl. [53]: bottom-up Ansatz zur Ermittlung der Investitionskosten (komplette Anlage, inkl. Projektierungskosten und Kosten für Unvorhergesehenes); Bezugsjahr 2010; 50 MW_{BWL}; Bandbreite abhängig von Substrat Holz bzw. Stroh als Energieträger
- 2 Vgl. [76]: bottom-up Ansatz zur Ermittlung der Investitionskosten; Bezugsjahr 2008; 100 MW_{BWL}; ohne Berücksichtigung Synthese und Biokraftstoffaufbereitung
- 3 Nach [28], S. 75f: ausschließlich Gaserzeugung inkl. Peripherie, Engineering, Projektabwicklung und Sonstiges: 10 und 50 MW_{th}
- 4 Nach [103]: 10 MW_{th} Anlage AER-Vergasung (ohne nachgeschaltete Methanisierung)
- 5 nach [25], S. 664ff: 10 MW-Anlage, Gesamtkosten inkl. Anlagentechnik, bauliche Maßnahmen, Nebenkosten etc.
- 6 Vgl. [55]: Bandbreite als Ergebnis einer Literaturrecherche
- 7 Umrechnung auf Basis von Datenangaben in [108], S. 15
- 8 Nach [17]: Verbrauchsmittel (u.a. CaO Bettmaterial), Personal und Wartung

3 Hochtemperatur-Winkler-Verfahren- Technologiesteckbrief

Das Hochtemperatur-Winkler-Verfahren ist ein autothermes Wirbelschicht-Vergasungsverfahren, das auf die Umwandlung von Biomasse in ein Produktgas unter Druck- und erhöhten Temperaturbedingungen abzielt.

Hochtemperatur-Winkler-Verfahren (Wasserdampfsauerstoffvergasung)				
Technische Daten	Einheit	Literaturrecherche		Kommentare / Quellen
		HEUTE	KÜNFTIG	
Verfahrenstyp		Einbett-Wirbelschichtvergasung, autothermes Verfahren; Sauerstoff als VG-Mittel		[111]
Leistungsbereiche	MW	0,5 – 175		Brennstoffe Braunkohle, Feststoffabfälle/Haushaltsabfälle, feste Biomassen [2], [10], [109]
Produktgaszusammensetzung		H ₂ -Gehalte 30 - 40% (Vol.-% _{gr})		Vgl. Annahmen in [103]
Kaltgaswirkungsgrad	%	77		% (kW _{HTW-Produktgas} /kW _{BWL}) [103]
Betriebstemperatur	°C	700 - 1.100		[2], [111]
Betriebsdruck Vergaser	Bar	10 – 25 (<30)		[83]
Minimale Teillastfähigkeit	% d. NL	50		[117], für Wirbelschichtvergasung allgemein
Standzeit System inkl. Überholung	Jahre	> 20		
Kostendaten	Einheit			
Spezifische Investitionskosten	€/kW _{BWL}	ca. 2.300 [103] ¹ ca. 2.200 [55] ²	ca. 1.800 [103] ¹	
Spezifische jährliche Betriebskosten (O&M) ³	% von Invest.	5		[103]
Einordnung der Technologie				
Entwicklungsstand	Stand der Technik bzw. mit Blick auf Biomasse kommerzielle Erprobung im Demonstrationsmaßstab, z.B. [82], [109] u.a. auch Co-Feuerung von Biomassen [111]			
Entwicklungspotenzial	Höhere Anteile an Biomasse (vgl. Co-Feuerung)			
Vorteile	Für verschiedenste Brennstoffe im Einsatz bzw. in Erprobung (fossile Brennstoffe, Torf, Biomassen); u.a. Betrieb unterhalb des Ascheschmelzpunktes der Brennstoffe möglich [111]			
Literatur				
[36], [86], [87], [77], [53], [103], [118], [67], [9], [12], [2], [10], [109]				

¹ Annahmen für 10MW_{th}-Anlage ohne nachgeschaltete Methanisierung, mit spezifischen Kosten für BHKW von 1.000 €/kW_{el}

² Literaturrecherche [55]: 350 MW_{th}-Vergaserkapazität; gesamtes System der SNG-Erzeugung und -bereitstellung berücksichtigt

³ Kostenanteil für Personal, Wartung und Hilfsmittel

4 Biogasanlage mit Gasaufbereitung - Technologiesteckbrief

Es wird eine Biogasanlage für Substrate aus der Landwirtschaft berücksichtigt, in der das erzeugte Rohbiogas zu Biomethan aufbereitet und für eine Einspeisung ins Erdgasnetz konditioniert wird.

Biogasanlage mit Gasaufbereitung				
Technische Daten	Einheit	Literaturrecherche		Kommentare / Quellen
		HEUTE	KÜNFTIG	
Rohbiogaserzeugung				
Verfügbare Leistungsbereiche	Nm ³ /h	35 - 650	35 - 650	[32], [31]
Äquivalent elektr. Leistung (Rohgaserzeugung)	kW _{el} -Äquiv.	ca. 75 – 1.500	rd. 75 – 1.500	[32]
Wärmebedarf Fermenter	kWh _{th} /Nm ³ Rohgas	ca. 0,36		[44]
Strombedarf Fermenter (u.a. Einbringung, Rührwerke)	kWh _{el} /Nm ³ Rohgas	ca. 0,2		[44]
Rohbiogasaufbereitung (zusammenfassende Darstellung, für Details der Aufbereitungsverfahren siehe Tabelle 4.1)				
Verfügbare Leistungsbereiche	Nm ³ /h	250 - 2.800		[66]
Abscheidegrad (Methan)	%	> 98		Tabelle 4.1
Strombedarf	kWh _{el} /Nm ³	0,15 – 0,3		Tabelle 4.1
Betriebstemperatur	°C	rd. 160 (Aminwäsche)		Tabelle 4.1
Max. Betriebsdruck	bar	0,1 - 10		Tabelle 4.1
Standzeit Gesamtsystem inkl. Überholung	Jahre	> 20		
Kostendaten	Einheit			
Typische spezifische Kosten Rohbiogasaufbereitung	€/kWh _{HS}	5,5 – 6,5		[31]; [22], u.a. in Abhängigkeit v. Substrat und Anlagengröße
Spezifische Kosten BG-Aufbereitungsanlage	€/(Nm ³ *h)	1.000 - 7.000		Siehe Abbildung 4.1
Spezif. jährliche Kosten für Instandsetzung und Wartung	% v. Invest	4		[31]; Betriebsmittel individuell
Entwicklungsstand	Rohbiogaserzeugung: ausgereifte Technologie, z.T. noch Forschung zur Verbesserung der Prozessführung etc. Rohbiogasaufbereitung: In Deutschland sind nach [33] gut 200 Anlagen realisiert (Stand 2016)			
Entwicklungspotenzial	Aufbereitungsverfahren u.a. mit Blick auf kleinere Anlagenkapazitäten			

Vorteile	Aufbereitetes Biogas kann in das Erdgasnetz eingespeist werden. Abgetrenntes CO ₂ steht für eine anschließende Methanisierung zur Verfügung.
Literatur: [31], [32], [21], [15],[1]; [16]; [106]; [30]; [65]; [56]; [24]; [112]; [113]; [119], [120], [66]; [22]	

Ergänzende Informationen

Typische Eigenschaften von Biogasaufbereitungsverfahren:

Tabelle 4.1: Typische Eigenschaften von Biogasaufbereitungsverfahren nach [120], S. 13 und [21]; Kryogene Verfahren und Verfahren der physikalischen Absorption mit organ. Lösemitteln (u.a. Genosorbwäsche, Selexolwäsche) sind nicht aufgeführt

	DWW (Physikalische Absorption mit Wasser)	DWA (PSA) Druckwechselabsorption	Aminwäsche	Membrantrennverfahren
Anlagengröße in m ³ /h Rohgas	400 - 2.800	350 - 2.800	400 – 2.000	400 - 700
Elektrischer Energiebedarf (kWh/m ³ Rohgas ¹)	0,2 – 0,3	0,15 – 0,3	0,06 – 0,17	0,18 - 0,35
Wärmebedarf (°C)	Kein	kein	110 - 180	kein
Wärmebedarf (kWh/m ³ Rohgas)	Kein	kein	0,4 – 0,8	kein
Nutzbare Wärme durch Wärmeauskopplung (kWh/m ³ Rohgas)	0 – 0,2	0 – 0,2	0 – 0,6	0 – 0,25
Betriebsdruck (bar)	5 - 10	4 - 7	0,1	5 - 10
Abscheidegrad Methan (%)	98	98	99,96	80 – 99,5
Erreichbarer CH ₄ -Anteil (%mol) (Durchschnitt)	98	97	99	97
Methanschlupf (%)	0,5 - 2	1,5 - 10	0,1 – 0,2	0,5 - 10
Abgasnachbehandlung	Ja	ja	nein	ja
Wasserbedarf	Ja	nein	ja	nein
Bedarf an Chemikalien	Nein	nein	ja	nein
Bedienungsaufwand	Hoch	mittel	hoch	gering
Regelfähigkeit der BGAA Auslastung ²	40 - 100	40 - 100	50 - 100	25 - 100

¹ nach [120] ist Strombedarf abhängig vom Arbeits- und Ausgangsdruck sowie der Reinigungsleistung

² nach [120] wird BGAA-Auslastung aus BGAA-Nennleistung und bereitgestellter Rohgasmenge berechnet

Spezifische Investitionskosten und Gestehungskosten:

Die Literaturlauswertungen in Tabelle 4.1 zeigen, dass mit zunehmender Anlagenkapazität eine deutliche Reduktion der spezifischen Investitionskosten verbunden ist. Während die Investitionskosten bei einer Nennkapazität von rd. 250 Nm³/h rd. 5.000 bis 7.000 Euro/(Nm³*h) betragen, sinken sie bei hohen Kapazitäten auf rd. 1.000 Euro/(Nm³*h). Die Unterschiede zwischen den Verfahren sind deutlich geringer.

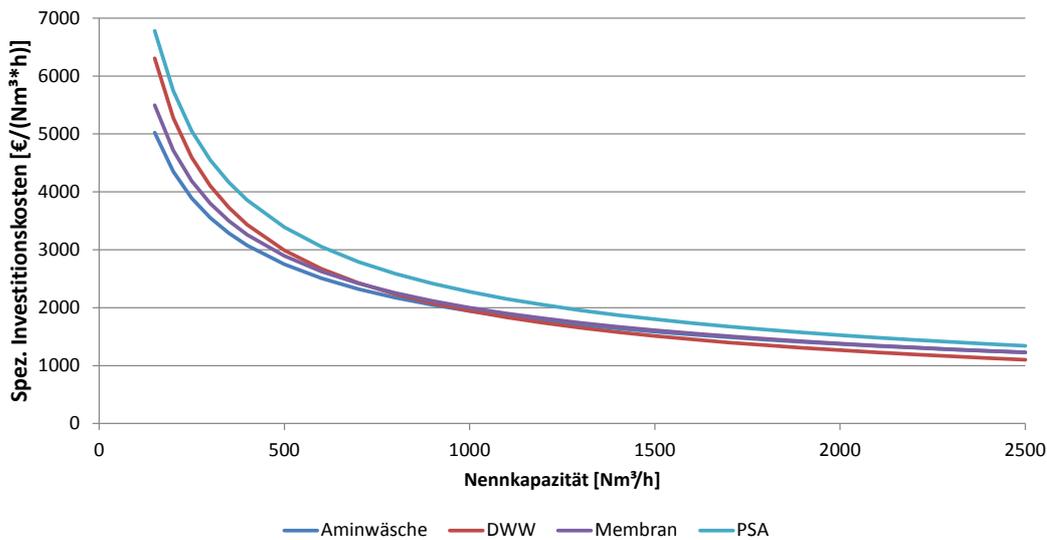


Abbildung 4.1: Spezifische Investitionskosten für Biogasaufbereitungsverfahren in Abhängigkeit Aufbereitungsverfahren und Anlagenkapazität (eigene Auswertung, IER Datenbank 2017)

Die Bedeutung der Nennkapazität der Anlagen für die Höhe der Kosten zeigen auch die Berechnungen in [15]. Hier wurden die Gesteungskosten für verschiedene Biogasaufbereitungsverfahren (exklusive Rohgasbereitstellung) ermittelt. Die Gesteungskosten der Biogasaufbereitung liegen bei Aufbereitungskapazitäten von 750 Nm³/h zwischen rd. 1,25 und 1,6 cent/kWh. Bei Aufbereitungskapazitäten von 2.000 Nm³/h liegen die spezifischen Gesteungskosten zwischen 0,9 und 1,1 cent/kWh.

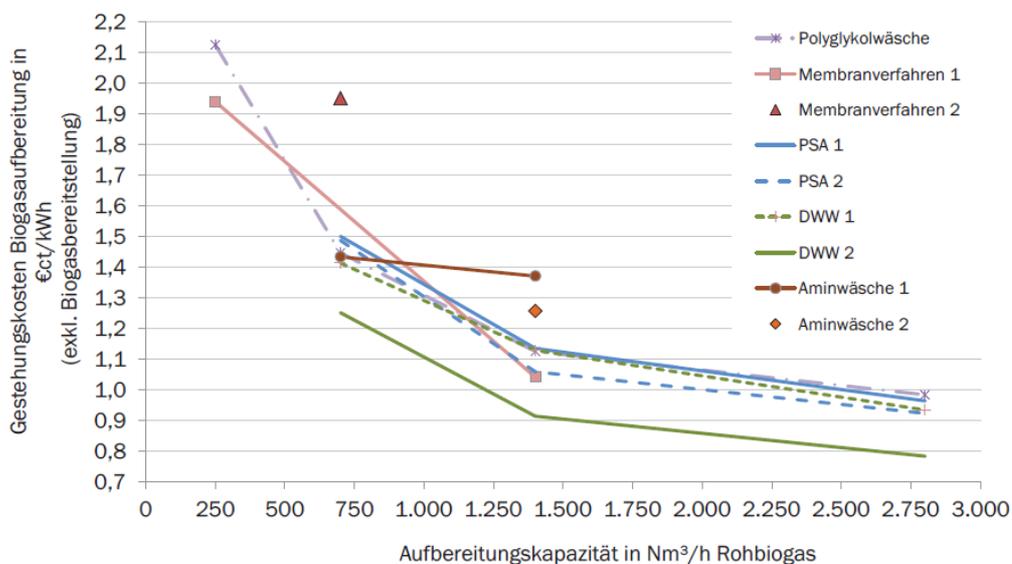


Abbildung 4.2: Gesteungskosten für verschiedene Biogasaufbereitungsverfahren, technologiebezogen (Bezugsjahr 2012, Bezugsraum Deutschland); Quelle: [15], S. 75

5 Alkalische Elektrolyse - Technologiesteckbrief

Die alkalische Elektrolyse wird als Standard-Referenzfall für Elektrolysetechnologien zur technischen Erzeugung von Wasserstoff herangezogen.

Alkalische Elektrolyse				
Technische Daten	Einheit	Literaturrecherche		Kommentare / Quellen
		HEUTE	KÜNFTIG	
Leistungsbereiche (Stack/Modul)	kW	5 – 3.400	bis 6.700	[102]
	Nm ³ /h	1 - 760	bis 1.500	[102], [37]
Systemwirkungsgrad (bez. auf unteren Heizwert, inkl. Nebenanlagen)	%	43 - 69%	50 - 74%	[19]
Elektr. Energiebedarf zur H ₂ -Produktion (Stack)	kWh _{el} /Nm ³ H ₂	4,1 – 5,9	4,1 – 5,2	Vgl. Leistungsbereich und Elektrolysetyp
Elektr. Energiebedarf zur H ₂ -Produktion (System)	kWh _{el} /Nm ³ H ₂	4,5 – 7,5	4,3 – 5,7	Vgl. Leistungsbereich und Elektrolysetyp
Betriebstemperatur	°C	60 - 80	60 - 90	Zusammenstellung in [34], [102]
Max. Betriebsdruck	Bar	≤ 30 (60)	60	Zusammenstellung in [34], [91]
Minimale Teillastfähigkeit	% d. NL	30 - 40%	10 - 20%	[102]
Lebensdauer Stacks (Volllast)	Stunden	60.000 - 90.000	90.000 - 100.000	[102]
Lebensdauer (Dyn. Betrieb)	Stunden	k.A.	k.A.	
Standzeit System inkl. Überholung ¹	Jahre	20 - 30	30	[13], [19], [29]
Kostendaten	Einheit			
Spezifische Investitionskosten System	€/kW _{el}	ca. 1.000 [37], ca. 1.300 (5 MW _{el}) bis 2.900 (1 - 2 MW _{el}) [97] ² ca. 610 (100 MW _{el}) bis 1.330 (5 MW _{el}) [23] ³ , < 1.000 [102] ⁴ , 1.100 (600 - 2.600) [19] ⁵ 2.000 (0,5 MW _{el}) bis 1.000 (10 MW _{el})[29] ⁷	ca. 550 (5 MW _{el}) bis 1.200 (1 MW _{el}) [97] ⁶ , ca. 600 [23] < 750 [102]	Große Bandbreite in Kostenangaben u.a. aufgrund unterschiedlicher Leistungsbereiche, berücksichtigter Komponenten, variierender Systemgrenzen

Spezifische jährliche Betriebskosten (O&M) ⁸	% von Invest	2 – 5	< 3	[19], [23], Abhängigkeit u.a. von Anlagengröße und –typ; ohne Ersatz der Elektrolysestacks [29] ⁷
Einordnung der Technologie (siehe auch [18])				
Entwicklungsstand	Im industriellen Maßstab verfügbar, erprobte Technologie			
Entwicklungspotenzial	Reduktion der spezifischen Investitionskosten, u.a. Erhöhung Leistungsdichte und Senkung der Materialkosten			
Vorteile im Vgl. zu PEM-Elektrolyse	Ausgereifte Technik, im MW-Bereich verfügbar, lange Lebensdauer, bisher vergleichsweise günstig			
Nachteile im Vgl. zu PEM-Elektrolyse	Dynamischer Betrieb nur eingeschränkt möglich			
Literatur				
[29], [37], [36], [42], [23], [26], [105], [114], [43], [13], [104], [91], [78], [100], [52], [51]				

- 1 [43] : nach 10 Jahren Generalüberholung
- 2 Inkl. Gebäude und Peripherie
- 3 Vgl. [23], S. 34ff, 5 bzw. 100 MW_{el} Anlage inkl. Gebäude
- 4 Vgl. [102], S. 61 ff ; Angabe für mind. 1 MW_{el} und 1 atm. Druck ; für höhere Drücke sind zumindest 20 – 30% an Mehrkosten einzurechnen
- 5 Auswertung von Studien/Veröffentlichungen aus den Jahren 2010 bis Februar 2016
- 6 Es wird für Angaben im Jahr 2030 keine Unterscheidung zwischen AEL und PEM-Elektrolyse vorgenommen.
- 7 [29], S : 34 : « turnkey delivery » ; maximal 10 bis 20% Kostenreduktion erwartet, wenn sich Marktvolumen erhöht ; Annahme, dass für Ersatz der Elektrolysestacks rd. 30% der Investitionskosten alle 60.000 Betriebsstunden erforderlich sind
- 8 Wartung, Instandhaltung, Personal

Ergänzende Informationen zu Investitionskosten

Abschätzungen zu künftigen Entwicklungen der spezifischen Investitionskosten für Elektrolyseanlagen finden sich z.B. in [70]. Auf Basis der Auswertung von sieben Studien wurden in [70] die Kostendaten erhoben und auf dieser Basis eine Lernkurve ermittelt (siehe Abbildung 5.1). Die Kosten berücksichtigen auch alle notwendigen Peripherieanlagen, es wurde aber keine Unterscheidung nach alkalischer Elektrolyse bzw. PEM-Elektrolyse vorgenommen.

Die Auswertungsergebnisse und die eingetragene Lernkurve zeigen für die nächsten Jahrzehnte eine deutliche Abnahme der Investitionskosten für Elektrolyseanlagen an. Nach [70] kann für das Jahr 2030 mit spezifischen Kosten von unter 1.000 €/kW_{el} gerechnet werden. Zu sehr vergleichbaren Ergebnissen kommen [60] (vgl. S. 89), die ebenfalls eine Auswertung von sechs (z.T. denselben) Studien vorgenommen haben.

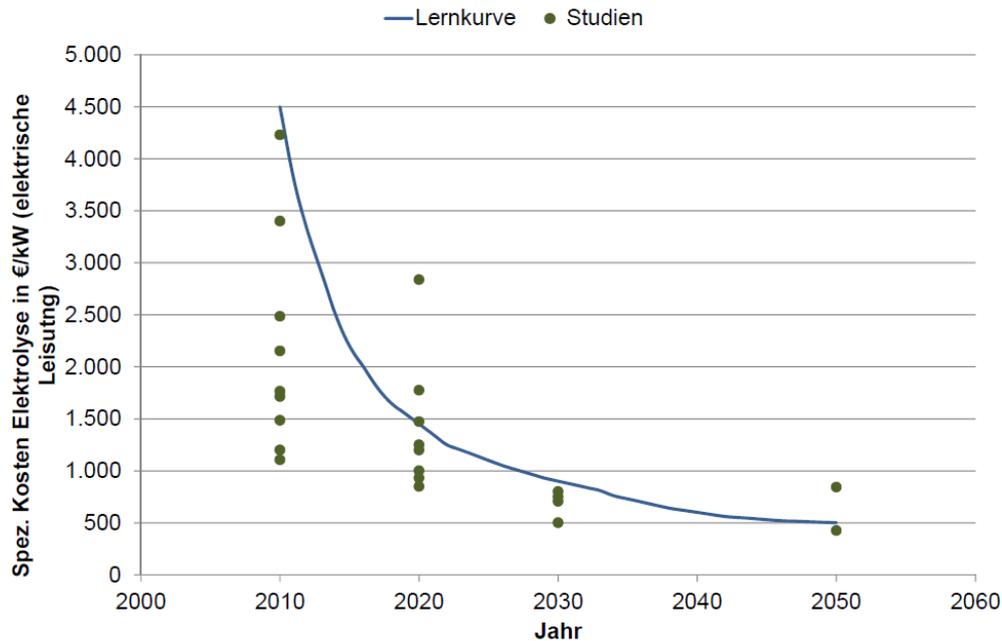


Abbildung 5.1: Preisentwicklung Elektrolyse (Quelle: [70], S. 20). Abbildung umfasst nicht gesamtes Spektrum der Kostenangaben aus obigem Technologiesteckbrief, da in [70] z.T. andere Literatursauswahl zugrunde liegt. Es erfolgt keine explizite Unterscheidung nach alkalischer und PEM-Elektrolyse.

Eine weitergehende Differenzierung nach Leistungsklassen findet sich in [97]. Während die Investitionskosten für 5 MW_{el} Anlagen für das Jahr 2030 bei rund 550 €/kW_{el} gesehen werden, sind sie für kleinere Anlagen mit (noch) rd. 1.200 €/kW_{el} angesetzt.

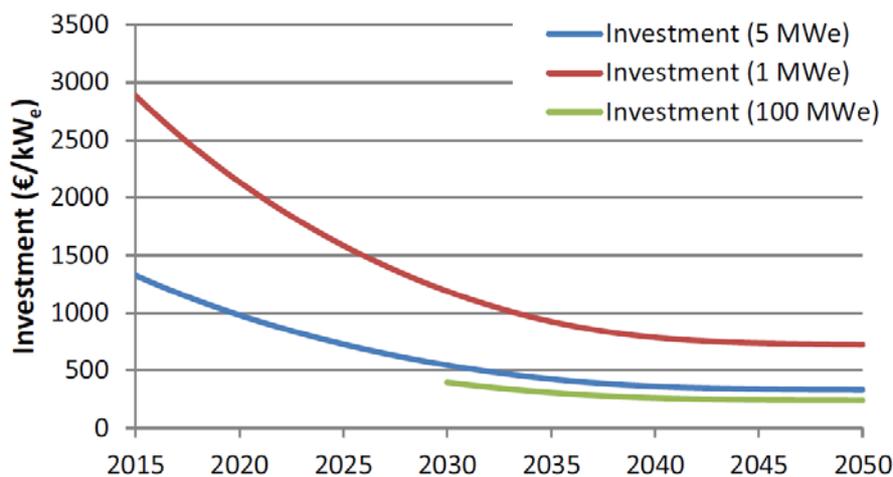


Abbildung 5.2: Entwicklung der Investitionskosten für Elektrolyseanlagen [97] (Seite 5-73) (keine explizite Unterscheidung nach alkalischer und PEM-Elektrolyse)

6 PEM-Elektrolyse - Technologiesteckbrief

Die PEM-Elektrolyse wird als Technologie mit Potenzial für einen dynamischen Betrieb bei der Wasserstoffherzeugung berücksichtigt.

PEM-Elektrolyse				
Technische Daten	Einheit	Literaturrecherche		Kommentare / Quellen
		HEUTE	KÜNFTIG	
Leistungsbereiche (Stack/Modul)	kW	0,2 – 1.150	> 2.100	[13]; vgl. auch [62]
	Nm ³ /h H ₂	0,01 – 240		[13]
Systemwirkungsgrad (bez. auf unteren Heizwert, inkl. Nebenanlagen)	%	40 – 69%	62 – 79%	u.a. [19] „Systemgrenze“ oft nicht einheitlich
Elektr. Energiebedarf zur H ₂ -Produktion (Stack)	kWh _{el} /Nm ³ H ₂	4,2 – 5,6	3,9 – 4,3	[100]
Elektr. Energiebedarf zur H ₂ -Produktion (System)	kWh _{el} /Nm ³ H ₂	4,5 – 7,5	4,1 – 4,8	[100]
Betriebstemperatur	°C	50 - 80	60 - 90	Zusammenstg. in [34], [102]
Max. Betriebsdruck	Bar	< 30 - 35 (85)	< 100	Zusammenstg. in [34]
Minimale Teillastfähigkeit	% d. NL	0(5) – 10%	0 – 5%	[102]
Lebensdauer Stacks (Volllast)	Stunden	< 20.000 – 40.000	< 60.000	[29]
Lebensdauer (Dyn. Betrieb)	Stunden	k.A.	k.A.	
Standzeit System inkl. Überholung	Jahre	20 (10 – 30)	30	u.a. [19], [29]
Kostendaten	Einheit			
Spezifische Investitionskosten System	€/kW _{el}	ca. 1.000 - 2.000 [37] > 2.000 [102] 2.400 (1.900 – 3.700) [19] 1.000 [29] ³	< 1.500 [102] 600 [23]; ca. 550 (5 MW _{el}) bis 1.200 (1 MW _{el}) [97] ² , 800 (300 – 1.300) [19] 1.000 (1 MW _{el}) bis 700 (10 MW _{el}) [29]	u.a. abhängig von berücksichtigten Komponenten und Leistungsbereichen

Spezifische jährliche Betriebskosten (O&M)	% von Invest	2 - 5	< 3	[23] ¹ , [3], ohne Ersatz der Stacks [29] ⁴
Einordnung der Technologie (siehe auch [18])				
Entwicklungsstand	Noch kein großtechnischer Einsatz; siehe Energiepark Mainz (6MW _{el}) [62]			
Entwicklungspotenzial	Kostenreduktionspotenziale (vgl. Reduktion Katalysatorbeladung bzw. Einsatz alternativer, kostengünstiger Katalysatormaterialien); Erhöhung Langzeitstabilität; Hochskalierung			
Vorteile im Vgl. zu alkal. Elektrolyse	Geringerer Strombedarf, höherer Wirkungsgrad, dynamischer Betrieb möglich			
Nachteile im Vgl. zu alkal. Elektrolyse	Aktuell teuer und nur im kleineren Maßstab verfügbar, kürzere Lebensdauer; Einsatz teurer Edelmetalle (Platin, Iridium, Ruthenium...)			
Literatur				
[36], [100], [104], [78], [13], [73], [37], [91], [34], [35], [97], [23], [29]				

- 1 Wartung, Instandhaltung, Personal; nach [23] : 1,5 bis 2% O&M ohne Stack
- 2 Es wird für Angaben im Jahr 2030 keine Unterscheidung zwischen AEL und PEM-Elektrolyse vorgenommen.
- 3 10 MW_{el}
- 4 [29], S. 36, Annahme: rd. 50% der gesamten Investitionskosten alle 40.000 Betriebsstunden für Ersatz der Elektrolysestacks

Ergänzende Informationen zu künftiger Entwicklung der Investitionskosten

Siehe Technologiesteckbrief zu alkalischer Elektrolyse.

7 SOEC-Elektrolyse (Solid Oxide Electrolysis Cell) - Technologiesteckbrief

Die SOEC wird als Technologie für die Hochtemperaturelektrolyse berücksichtigt.

SOEC - Solid Oxide Electrolysis Cell				
Technische Daten	Einheit	Literaturrecherche		Kommentare / Quellen
		HEUTE	KÜNFTIG	
Leistungsbereiche (Stack/Modul)	kW _{el}	z.B. 10 kW, 18 kW, 40 kW, 120 kW, 150 kW	500 - 50.000	[73], [92], [47], [81], [41]
	Nm ³ /h	40 [41]	3.000 - 23.400	[41], [48], [80], [71], [110]
Systemwirkungsgrad	% (oberer Heizwert o.H.)	89% (Labor), 80	> 90	[91], [11]
Elektr. Energiebedarf H ₂ -Produktion (Stack)	kWh _{el} / Nm ³ H ₂	0,5 ⁶	0,4 ⁶	
Elektr. Energiebedarf zur H ₂ -Produktion (System)	kWh _{el} / Nm ³ H ₂	3,8 ohne Wärme- rückgewinnung, 3,3 mit Wärme- rückgewinnung	3,6 ohne Wärme- rückgewinnung, 3,1 mit Wärmerück- gewinnung	[80], [110]
Dampfkonzentrationsgrad	%	70 – 80	>80	[81], [6]
Betriebstemperatur	°C	750 – 1.000	< 700 – 1.000	
Max. Betriebsdruck	bar	1	15	[6]
Minimale Teillastfähigkeit	% d. NL	100	0 – 100	Warmhaltebetrieb stets erforderlich
Lebensdauer Zellen/Stacks	Stunden	10.000 - 23.000 ¹	40.000 - 80.000	[94], [93]
Lebensdauer System	Jahre		10 - 20	[73]
Kostendaten	Einheit			
Spezifische Investitionskosten System	€/kW _{el}	ca. 2.200 (Jahr 2015-17) [58] ²	ca. 450 [58] ca. 930 (Jahr 2020) [73] ³ ca. 350 – 280 (Jahr 2030 bzw. 2050) [73] ³ ca. 400 [6] ⁷ ca. 310 [6] ⁸ 625 [71] ⁹	

Spezifische jährliche Betriebskosten (O&M) ⁵	% von Invest	2 - 3	2 - 3	[73], [19] ⁴ , mit Ersatz Stacks rd. 10% (vgl. [19])
Einordnung der Technologie (siehe auch [18])				
Entwicklungsstand	Forschungs- und Entwicklungsstadium u.a. Projekt HELMETH (z.B.[50]), Firma Haldor Topsoe (z.B. [47]), Projekt GrInHy (z.B. [41])			
Entwicklungspotenzial	Geringe erwartete spezif. Investitionskosten im Vgl. zu PEM-Elektrolyse; SOEC hat das Potenzial, niedrige Kosten mit hoher Effizienz zu verbinden [19]			
Vorteile	Sehr hohe Wirkungsgrade erzielbar, niedriger spezif. Stromverbrauch; „Ankopplung“ an Prozesse möglich, bei denen Abwärme auf hohem Temperaturniveau zur Verfügung steht.			
Nachteile	Aktuelle geringe Lebensdauer Zellen/Stacks, vgl. Forschungstätigkeiten [92]			
Literatur				
[91], [14], [68], [97], [79], [92], [11], [58], [73], [19], [84], [85]				

- 1 In [102], S. 58 werden Stack-Degradationsraten von ca. 3-15% je 1.000 Stunden genannt. Ziel von Forschungsprojekten sind Zieldegradationsraten von 1-2% je 1.000 Stunden
- 2 Roadmap, Stand 05.09.2012 : Schätzung/Erwartung für die Jahre 2015-2017
- 3 U.a. an projizierte Produktionsvolumina geknüpft ; Netzanschluss ist in Kosten berücksichtigt
- 4 [19]: Auswertung von Studien/Veröffentlichungen aus den Jahren 2010 bis Februar 2016 : Angabe der Bandbreite
- 5 Wartung, Instandhaltung, Personal
- 6 hängt v.a. von der thermischen Systemeinbindung ab. Abschätzung erfolgte basierend auf den Systemwerten und unter der Annahme, dass die Mehrheit des Stromverbrauchs auf die Erzeugung von Dampf zurückzuführen ist [5]
- 7 [6] : 15 MW_{el} SOEC-Anlage
- 8 [6] : 75 MW_{el} SOEC-Anlage
- 9 [71] : 10 MW_{el} SOEC-Anlage

Ergänzende Informationen zu Herstellkosten von SOEC-Stacks bzw. Modulen:

Da sich die SOEC Elektrolyse aktuell noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium befindet, werden von verschiedenen Autoren die Investitionskosten über die Ermittlung der Herstellkosten berechnet bzw. abgeleitet.

[6] haben auf Basis einer Bottom-up-Herangehensweise eine detaillierte Berechnung der SOEC-Systemkosten für künftige Kostenabschätzungen durchgeführt. Abbildung 7.1 zeigt die ermittelten SOEC-Systemkosten für Szenario 1 (entspricht 15 MW_{el} SOEC-Anlage) und Szenario 2 (entspricht 75 MW_{el} SOEC-Anlage).

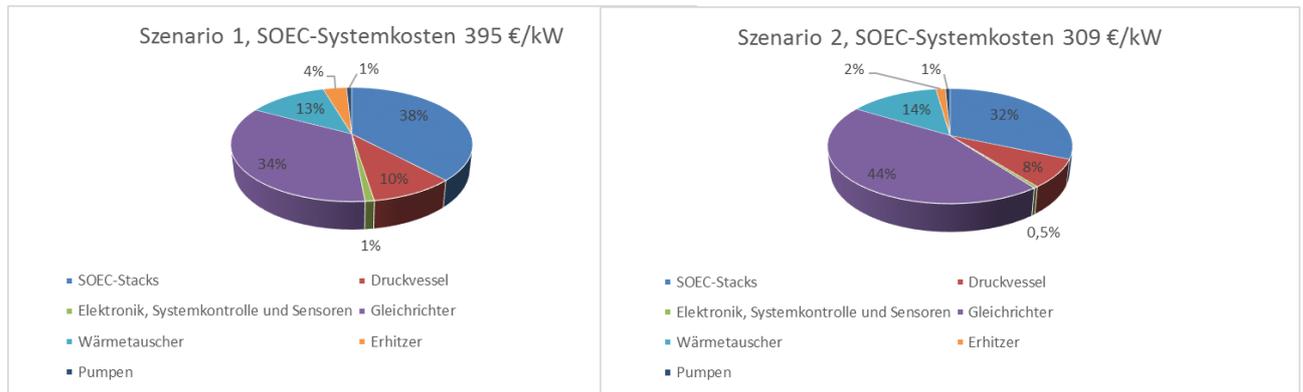


Abbildung 7.1: Künftige SOEC-Systemkosten für 15 MW_{el} SOEC-Anlage (Szenario 1) und 75 MW_{el} SOEC-Anlage (Szenario 2), sowie Kostenaufteilung auf einzelne Komponenten in Prozent [6]

[14] haben für 200, 600 und 2.000 kW Anlagen die Herstellkosten für SOEC-Module ermittelt. Während aktuell mit sehr hohen Investitionsaufwendungen zu rechnen ist, können diese – eine verstärkte Marktdurchdringung vorausgesetzt – auf rund 1.000 €/kW_{el} sinken (siehe Abbildung 7.2).

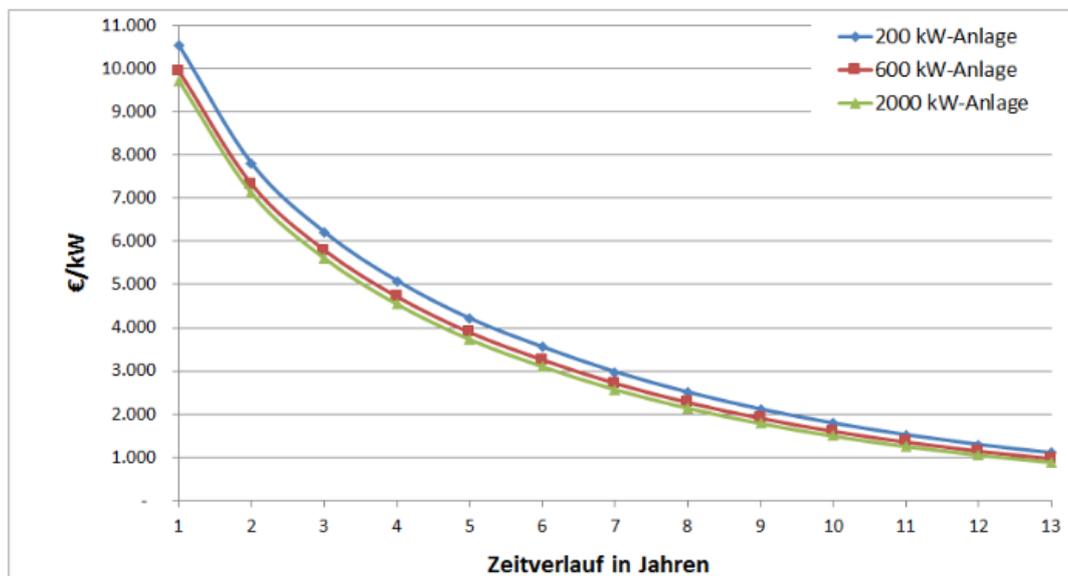


Abbildung 7.2: Zeitlicher Verlauf der leistungsbezogenen Herstellkosten eines SOE-Systems [14]: Der Kostenverlauf ergibt sich aus den in der Studie getroffenen Annahmen zu Stückzahlenszenarien und Kosteneffekten. Die zeitliche Kostendegression ist dabei den hinterlegten Lernraten auf Subkomponentenbasis zuzuordnen. Die leistungsspezifischen Herstellkostenunterschiede zwischen den Anlagenvarianten betragen bis zu 20% und resultieren aus den Größeneffekten.

8 Festbett-Methanisierung - Technologiesteckbrief

Die Festbett-Methanisierung wird als Referenzfall für die technische Methanisierung von CO₂ analysiert.

Festbett-Methanisierung				
Technische Daten	Einheit	Literaturrecherche		Kommentare / Quellen
		HEUTE	KÜNFTIG	
Anlagengrößen	MW _{SNG}	0,025 (Technikumsmaßstab) bis 20; bis 1,6 GW (Kohlevergasung, großtechnischer Einsatz)	200	[88], z.B. Anlage in Werlte ⁷ , z.B. GobiGas ⁷ z.B. Kohlevergasung [46]
Systemwirkungsgrad	%(kW _{th} / kW _{CH4})	63,5 - 95 [15], [45] < 83% [121] ⁵ > 90% [121] ⁶	78 - 95 [45]	„Systemgrenze“ oft nicht einheitlich
GHSV (Gas Hourly Space Velocity)	h ⁻¹	2.000 – 15.000		[8], [38], [89]
Methangehalt Output		≤ 97%		[4]
Elektrischer Energiebedarf	kWh _{el} /m ³ _{SNG}	< 0,4		[8], [38]
Betriebs- temperatur	°C	250 – 700 [88], [37] 200 – 700 [29]		
Betriebsdruck	bar	> 5 [37] 5 – 50 [116]		
Stufenzahl		2 – 7		[37], [88]
Katalysatoren		Ni , Ru, Rh, Co		Vgl. auch [102], [88]
Lebensdauer Katalysatoren	Stunden			Vgl. [88]
Auskopplung Wärme		z.B. 540°C / 140 bar		[116]
Minimale Teil- lastfähigkeit	% d. NL	40		[38], [37]
Standzeit System inkl. Überholung	Jahre	20	30	

Kostendaten	Einheit			
Spez. Investitionskosten ¹	€/kW _{fuel}	1.500 €/kW _{HHV-SNGout} [29] ¹ 1.500 €/kW [60], [70] 800 €/kW [96] 600 (100 - 900) €/kW [19] ² 500 (50 – 500) €/kW [19] ³ 200 (30 – 300) €/kW [19] ⁴	1.000 €/kW _{HHV-SNGout} [29] ¹ ca. 530 – 600 €/kW [96] ca. 200 €/kW [60], [70]	Große Bandbreite in Kostenangaben u.a. aufgrund unterschiedlicher Leistungsbereiche, berücksichtigter Komponenten, variierender Systemgrenzen
Spezifische jährl. Betriebskosten (O&M)	% v. Invest	5 – 10		[96], [29] (beinhaltet Ersatz Katalysator)
Einordnung der Technologie (siehe auch [96])				
Entwicklungsstand	Überblick in [88], [96], [96], realisierte Anlagen/Konzepte in Betrieb z.B. Standort Werlte mit ETOGAS Anlage [98] GoBiGas in Göteborg mit TREMP-Verfahren (Haldor Topsoe [116]; [45]) Großtechnischer Einsatz zur Kohlevergasung [46]			
Entwicklungspotenzial	Kontrolle Reaktionstemperatur, Prozessflexibilität Vgl. auch neue „Konzepte“ z.B. Wabenmethanisierung [88]			
Vorteile	u.a. hohe energetische Wirkungsgrade; geringe Reaktorgröße (im Vergleich zu biologischer Methanisierung); Reaktionswärme sehr gut und vielseitig nutzbar [121]; [37]			
Nachteile	Mäßig flexibles Lastwechselverhalten; geringe Toleranz gegenüber Spurenstoffen [37]			
Literatur				
[15], [102], [7], [78], [103], [8], [89], [45], [39], [60], [19], [29], [96]				

- 1 5 MW Reaktor ; factory gate costs ; zusätzlich nochmals 50% dieser Investitionskosten für BoP, Transport, Installation etc.
- 2 5 MW Anlage ; Ergebnis Literaturrecherche
- 3 50 MW Anlage, Ergebnis Literaturrecherche
- 4 200 MW Anlage, Ergebnis Literaturrecherche
- 5 [121] : ohne Wärmenutzung
- 6 [121] : mit Wärmenutzung
- 7 Werlte : Anlagengröße : 6,3 MW_{el_input} ; GoBiGas : Anlagengröße : 20 MW_{SNG_output} [88]

Ergänzende Informationen zu Investitionskosten

Angaben zu künftigen Entwicklungen der Investitionskosten von Methanisierungsanlagen finden sich in [70] und [60]. In beiden Arbeiten wurden die Angaben zu Investitionskosten verschiedener Studien recherchiert und eine Lernkurve darauf aufbauend festgelegt. Abbildung 8.1 zeigt die Preisentwicklung für Methanisierungsanlagen nach [70]. In den Investitionen sind alle notwendigen Peripherieanlagen enthalten. Es wird von einer Reduktion der spezifischen Investitionskosten von rd. 1.500 €/kW_{SNG} im

Jahr auf rd. 200 €/kW_{SNG} im Jahr 2030 ausgegangen. Die Auswertungen in [60] beziehen z.T. auf dieselben Studien und zeigen sehr vergleichbare Ergebnisse.

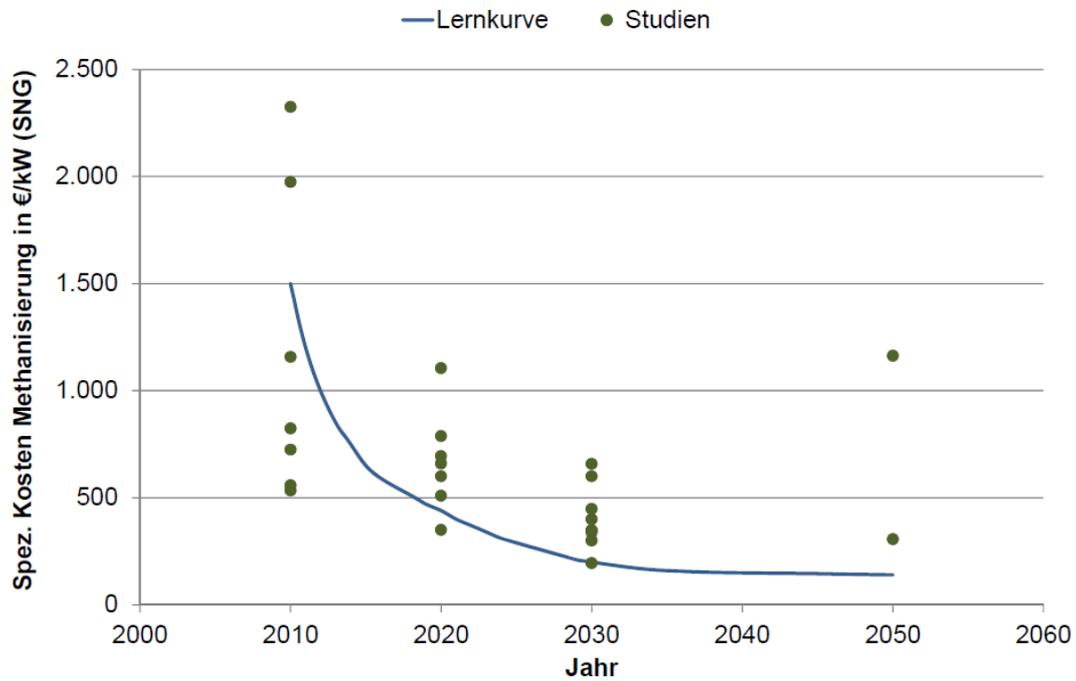


Abbildung 8.1: spezifische Kostenentwicklung für Methanisierungsanlagen gemäß [70], S. 20

9 Biologische Methanisierung - Technologiesteckbrief

Die biologische Methanisierung wird als Variante einer Methanisierung von CO₂ aus Biogasanlagen (ex- oder in-situ) analysiert.

Biologische Methanisierung				
Technische Daten	Einheit	Literaturrecherche		Kommentare / Quellen
		HEUTE	KÜNFTIG	
Betrachtete Anlagengröße	MW	1 – 10 MW _{el} Anschlussleistung [69] ⁵	10 – 50 [69]	[104]
Output CH ₄	Nm ³ /h	< 60 - 167		[8], [61], [38], [37]
Systemwirkungsgrad	%(kW _{th} /kW _{CH4})	< 71,6 – 77 [121] ohne Wärmenutzung 78,4 - < 93,2 [121] (mit Wärmenutzung) 60-97 [61], [38], [42]		
GHSV (Gas Hourly Space Velocity)	h ⁻¹	0,05 - < 10 (<<120)		[121], [38], [37], [40]
Methangehalt Output	%	≤ 98%		[69], [95], [104], [37]
Elektr. Energiebedarf	kWh _{el} /m ³ SNG	0,4 – 1,8		[37], [38], [40] ¹
Betriebstemperatur	°C	40 -70 35-55 [63] ² 35-65 [63] ³		[8], [40], [121], [11], [29], [104]
Betriebsdruck	bar	1 - 20 ⁴		[8], [40], [37], [69], [121] ⁴
Wärmeoutput in Verhältnis zu eingebrachter Energie	%	10 – 30		[11], S. 46; < 70°C [37]
Minimale Teillastfähigkeit	% d. NL	sehr hoch bei Ex-situ		Vgl. [37]
Kostendaten	Einheit			
Spezifische Investitionskosten	€/kW _{SNG}	400 - 650 (in situ) [121] 600 – 1.200 (ex situ) [121] 400 - 600 [38] 700 – 1.500 [20] ⁶	300 – 700 [20]	Vgl. auch [40]
Spezif. jährl. Betriebskosten (O&M)	% v. Invest	2 – 5		[11], [121], [20]

Einordnung der Technologie (siehe auch [64])	
Entwicklungsstand	Bandbreite der Forschungsaktivitäten reicht von Demoprojekten bis hin zu Untersuchungen im Labormaßstab [61], [37]: z.B. MicrobEnergy GmbH in Schwandorf [95], Etogas GmbH, Fa. Krajete GmbH, MicroPyros GmbH, „Biocat“-Projekt, Fa. Electrochaea [69] vgl. auch Forschungstätigkeiten (z.B. [74])
Entwicklungspotenzial	Verfahrenstechnik
Vorteile	Flexibilität des Stoffwechsels der Mikroorganismen; Toleranz gegenüber Verunreinigungen der Einsatzgase [40], [121] gute geeignet für kleine Anlagen bis ca. 5 MW (z.B. Biogasanlagen) [121] flexibles Lastwechselverhalten; niedrige Prozesstemperaturen und -drücke
Herausforderungen	Nach [104]: schlechte Löslichkeit von Wasserstoff in Wasserlösungen bzw. erforderlicher Energieaufwand für Gaseintrag (z.B. 2 kWh pro m ³ Reaktorvolumen bei 200 kWh Methangas je Stunde, [104] S. 347) Nach [121]: Reaktionswärme bedingt nutzbar aufgrund des geringen Temperaturniveaus, hoher Strombedarf für das Rührwerk und die Gaseinbringung (geringe elektrische Wirkungsgrade), konstante Fütterung der Bakterien notwendig; Abwasserrecycling und ggf. – aufbereitung notwendig
Literatur [8], [61], [40], [38], [37], [42], [11], [121], [20], [104], [121]	

- 1 [121]: Einspeisedruck 16 bar
- 2 [121] In situ
- 3 Ex situ
- 4 [121]: atmosphärisch und druckbehaftet bis 20 bar
- 5 Input: Alkalische Elektrolyse : 200 Nm³ H₂/Stunde; Output Biologische Methanisierung: 50 Nm³ CH₄/Stunde
- 6 Gesamtinvestitionen des Systems Bioreaktor inkl. Engineering, Genehmigung, Installation

10 Literaturverzeichnis

- [1] Adler, Philipp; Billig, Eric; Brosowski, André; Daniel-Gromke, Jaqueline; Falke, Iris; Fischer, Erik (2014): Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung. 5., vollständig überarbeitete Auflage. Gülzow-Prüzen: Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR). Online verfügbar unter <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb16/868893196.pdf>.
- [2] Adlhoch, Wolfgang; Sato, Hisaaki; Wolff, Joachim; Radtke, Karsten (2000): High-temperature Winkler gasification of Municipal Solid Waste. Gasification Technologies Conference, 8-11 October 2000, San Francisco, Kalifornien, USA, 2000.
- [3] Agora (2014): Stromspeicher in der Energiewende. Untersuchung zum Bedarf an neuen Stromspeichern in Deutschland für den Erzeugungsausgleich, Systemdienstleistungen und im Verteilnetz. Berlin, 2014.
- [4] Alamia, Alberto; Gardarsdóttir, Stefania Ósk; Larsson, Anton; Normann, Frederik; Thunman, Henrik (2017): Efficiency Comparison of Large-Scale Standalone, Centralized, and Distributed Thermochemical Biorefineries. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. In: *Energy Technology* (5), S. 1435–1448. Online verfügbar unter <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ente.201600719>, zuletzt geprüft am 11.06.2018.
- [5] Anghilante, Régis (2018): Informationen zum elektrischen Energiebedarf H₂-Produktion Stack. Schriftl. Mitteilung. 26.02.2018 im Rahmen Res2CNG-Projekt. Karlsruhe / Stuttgart, 2018.
- [6] Anghilante, Régis; Colomar, David (2017): Res2CNG-Projekttreffen. Darstellung des Arbeitsstandes und aktueller Projektergebnisse (internes Dokument). 17.01.2017. Karlsruhe, 2017.
- [7] Bajohr, Siegfried (2013): Methanisierung. Bindeglied zwischen Strom- und Gasnetz. 6. Fachkongress smart energy 2.0. Veranstaltungstermin 29.-30.04.2013. Essen, 2013.
- [8] Bär, Katharina; Mörs, Friesemann; Götz, Manuel, Graf, Fran (2015): Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten. *gwf-Gas, Erdgas* 7/2015, 2015.
- [9] Barisano, D.; Canneto, G.; Nanna, F.; Alvino, E.; Pinto, G.; Villone, A. et al. (2016): Steam/oxygen biomass gasification at pilot scale in an internally circulation bubbling fluidized bed reactor (141). In: *Fuel Processing Technology* (74-81).
- [10] Bassett, Bruce (2012): Commercially proven Prenflo and High Temperature Winkler Gasification. 4th EU-SA Coal and Clean Coal Working Group Meeting. 6th November 2012. Johannesburg. Johannesburg, 2012.
- [11] Benjaminsson, Gunnar; Benjaminsson, Johan; Rudberg, Robert Boogh (2013): Power-to-gas - A technical review. SGC Rapport 2013:284. Malmö, 2013. Online verfügbar unter http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC284_eng.pdf, zuletzt geprüft am 14.11.2017.
- [12] Berruoco, C.; Recari, J.; Matas Güell, B.; del Alamo, G. (2014): Pressurized gasification of torrefied woody biomass in a lab scale fluidized bed (70). In: *Energy*, S. 68–78.

- [13] Bertuccioli, Luca; Chan, Alvin; Hart, David; Lehner, Franz; Madden, Ben; Standen, Eleanor (2014): Development of water electrolysis in the European Union. Final Report. 07 February 2014. Lausanne (Switzerland), Cambridge (UK), 2014.
- [14] Biegler, Christoph; Gommel, Henrik; Steinwender, Arko (2016): Techno-Ökonomische Analyse der Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC). Vortragsabstract. Graz/Österreich (14. Symposium Energieinnovation. 10.-12.02.2016), 2016.
- [15] Billig, Eric (2016): Bewertung technischer und wirtschaftlicher Entwicklungspotenziale künftiger und bestehender Biomasse-zu-Methan-Konversionsprozesse. Dissertationsschrift; DBFZ Report Nr. 26.; 26. Juli 2016. Leipzig, 2016. Online verfügbar unter https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Reports/DBFZ_Report_26.pdf, zuletzt geprüft am 17.11.2017.
- [16] Billig, Eric (2016): Bewertung technischer und wirtschaftlicher Entwicklungspotenziale künftiger und bestehender Biomasse-zu-Methan-Konversionsprozesse. Dissertationsschrift. Universität Leipzig. veröffentlicht als DBFZ-Report Nr. 26. Online verfügbar unter https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Reports/DBFZ_Report_26.pdf, zuletzt geprüft am 06.09.2016.
- [17] Brellocks, Jochen; Schnepf, Jonathan; Marquard-Möllenstedt, Tonja; Steiert, Sefan; Sichler, Peter; Dürrbeck et al. (2014): Wasserstoff und Synthesegas aus Biomasse mit AER-Technologie. Theoretische und experimentelle Modelluntersuchung zur Optimierung des AER-Produktgases im DFB-Prozess. Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03SF0348B, 2014.
- [18] Brinner, A.; Schmidt, M.; Schwarz, S.; Wagener, L.; Zuberbühler, U. (2017): Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff). In: Wuppertal Institut, ISI, IZES (Hrsg.): Technologien für die Energiewende. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken, 2017.
- [19] Brynolf, Selma; Taljegard, Maria; Grahn, Maria; Hansson, Julia (2017): Electrofuels for the transport sector: A review of production costs. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- [20] Bundesverband Energiespeicher (BVES) (2016): Facht Sheet Speichertechnologien: Methan-Speicherung. Februar 2016, 2016. Online verfügbar unter http://www.bves.de/wp-content/uploads/2017/04/FactSheet_chemisch_P2G_Methan.pdf, zuletzt geprüft am 17.11.2017.
- [21] Collet, Pierre; Flottes, Eglantine; Favre, Alain; Raynal, Ludovic; Pierre, Hélène; Capela, Sandra; Peregrina, Carlos (2017): Techno-economic and Life Cycle Assessment of methane production via biogas upgrading and power to gas technology. In: *Applied Energy* (192), S. 282–295.
- [22] Daniel-Gromke, Jaqueline; Trommler, Marcus; Stur, Mathias; Barchmann, Tino; Grope, Johan (2015): Verbundvorhaben: Monitoring des Biomethanproduktionsprozesses (MONA). Endbericht Teilvorhaben 2. Leipzig, 2015.
- [23] DLR, LBST, Fraunhofer ISE, KBB Underground Technologies (2015): Studie über die Planung einer Demonstrationsanlage zur Wasserstoff-Kraftstoffgewinnung durch Elektrolyse mit

Zwischenspeicherung in Salzkavernen unter Druck. Förderung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. 05.02.2015. Stuttgart, 2015.

[24] Dunkelberg, Elisa; Salecki, Steven; Weiß, Julika; Rothe, Stefan; Böning, Georg (2015): Biomethan im Energiesystem. Ökologische und ökonomische Bewertung von Aufbereitungsverfahren und Nutzungsoptionen ; gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen des Projektes "Optimierung des innovativen Einsatzes eines Membranverfahrens zur Aufbereitung von Biogas zur Einspeisung ins öffentliche Erdgasnetz (MEGAS)". Berlin: Institut für ökologische Wirtschaftsforschung (IÖW) (Schriftenreihe des IÖW, Bd. 207).

[25] DVGW-Forschungsstelle (2014): B2G – Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse. Schlussbericht des Verbundvorhabens. Karlsruhe, 2014.

[26] Elsner, Peter; Sauer, Dirk Uwe (Hrsg.) (2015): Energiespeicher. Technologiesteckbrief zur Analyse "Flexibilitätskonzepte für die Stromversorgung 2050", 2015.

[27] Eltrop, L. et al. (2016): Speicherung und flexible Betriebsmodi zur Schonung wertvoller Ressourcen und zum Ausgleich von Stromschwankungen bei hohen Anteilen erneuerbarer Energien in Baden-Württemberg. Endbericht. Unter Mitarbeit von Eltrop, L.; Fleischer, B.; Härdtlein, M.; Fischer, K.; Panic, O.; Maurer, C.; Daiber, R.; Dieter, H.; Beirow, M.; Salah, A.; Spörl, R. Projekt im Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS). Juli 2016. Stuttgart, 2016.

[28] Eltrop et al. (2013): Systemanalyse zur "Erzeugung und Nutzung biogener Gase in Baden-Württemberg". Schlussbericht. Teil I: Kurzfassung und Empfehlungen. Teil II: Langfassung/Materialband. Eine Publikation der Bioenergieforschungsplattform Baden-Württemberg. April 2013. Stuttgart, 2013.

[29] enea consulting (2016): The potential of power-to-gas. Technology review and economic potential assessment, January 2016. Online verfügbar unter <http://www.enea-consulting.com/wp-content/uploads/2016/01/ENEA-Consulting-The-potential-of-power-to-gas.pdf>, zuletzt geprüft am 07.12.2016.

[30] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2013): Leitfaden Biogas. Von der Gewinnung zur Nutzung. 6. Aufl., 2013. Online verfügbar unter www.biogasportal.info.

[31] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (2014): Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung. 5., vollständig überarbeitete Auflage. Gülzow, 2014.

[32] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (2016): Leitfaden Biogas. Von der Gewinnung zur Nutzung. 7.Auflage. Gülzow, 2016.

[33] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (2017): Basisdaten Bioenergie Deutschland 2017. Festbrennstoffe, Biokraftstoffe, Biogas. Gülzow, 2017.

[34] FfE Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V. (2016): Verbundforschungsvorhaben Meritorder der Energiespeicherung im Jahr 2030. Teil 2: Technoökonomische Analyse Funktionaler Energiespeicher. München. Mai 2016, 2016.

- [35] Fraunhofer UMSICHT; Fraunhofer IWES (2014): Metastudie Energiespeicher. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi). Oberhausen und Kassel. 31. Oktober 2014, 2014.
- [36] Görner, K.; Lindenberger, D. (2015): Technologiecharakterisierungen in Form von Steckbriefen. Beitrag zum Vorprojekt "Virtuelles Institut: Strom zu Gas und Wärme - Flexibilisierungsoptionen im Strom-Gas-Wärme-System. Stand 14.01.2015, 2015.
- [37] Götz, Manuel; Lefebvre, Jonathan; Mörs, Friedemann; McDaniel Koch, Amy; Graf, Frank; Bajohr, Siegfried et al. (2016): Renewable Power-to-Gas. A technological and economic review (85). In: *Renewable Energy*, S. 1371–1390.
- [38] Götz, Manuel; Mc Daniel Koch, Amy; Graf, Frank (2014): State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications, 2014.
- [39] Graf, Frank; Götz, Manuel; Henel, Marco; Schaaf, Tanja; Tichler, Robert (2014): Technoökonomische Studie von Power-to-Gas Konzepten. Teilprojekte B-D Abschlussbericht. Abschlussbericht. November 2014. Bonn, 2014.
- [40] Graf, Frank; Krajete, Alexander; Schmack, Ulrich (2014): Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten. Bonn, 2014.
- [41] GrInHy: Green Industrial Hydrogen Projekt. Project presentation. Green Industrial Hydrogen via reversible high-temperature electrolysis. Online verfügbar unter <http://www.green-industrial-hydrogen.com/home/>, zuletzt geprüft am 22.03.2018.
- [42] Grond, Lukas; Schulze, Paula; Holstein, Johan (2013): Systems Analyses Power to Gas. Deliverable 1: Technology Review. June 20, 2013, Groningen, 2013.
- [43] Günther, Thomas (2014): Entwicklung einer Bewertungsmethodik zur Standortplanung und Dimensionierung von Wasserstoffanlagen. Von der Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation. Universität Cottbus, 2014.
- [44] Gusewell, Joshua (2017): Mündliche Mitteilung, Berechnungsergebnisse zu Biogasanlagen in Deutschland. Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER), Universität Stuttgart. 15.11.2017. Stuttgart, 2017.
- [45] Haldor Topsoe (2009): From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP, 2009. Online verfügbar unter <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/gasification/gasifipedia/tremp-2009.pdf>, zuletzt geprüft am 15.11.2017.
- [46] Haldor Topsoe (2013): World`s largest SNG plant goes on-stream in China with catalysts and process technology from Haldor Topsoe A/S, 2013. Online verfügbar unter <https://blog.topsoe.com/worlds-largest-sng-plant-goes-stream-china-catalysts-and-process-technology-haldor-topsoe>, zuletzt geprüft am 22.03.2018.

- [47] Hansen, John Bogild (2015): Methanation and SOEC. Inbiom Biogas Mode. Foulum, Oktober 5, 2015. Foulum, 2015.
- [48] Harvego EA; O'Brien JE; McKellar MG (2012): System Evaluation and Life-Cycle Cost Analysis of a Commercial-Scale High Temperature Electrolysis Hydrogen Production Plant. In: ASME, editor. International Mechanical Engineering Congress and Exposition. p. 875-84. Houston, TX, 2012.
- [49] Heffels, Tobias; McKenna, Russell; Fichtner, Wolf (2014): An ecological and economic assessment of absorption-enhanced-reforming (AER) biomass gasification. In: *Energy Conversion and Management* (77), S. 535–544.
- [50] HELMETH Consortium (2017): Report on the stand-alone Electrolyser testing. Deliverable 2.5. 31.05.2017, 2017. Online verfügbar unter http://www.helmeth.eu/images/joomlplates/documents/HELMETH_DELIVERABLE_2.5_R2.0_PUBLIC.pdf, zuletzt geprüft am 17.11.2017.
- [51] Henel, Marco; Müller-Syring, Gert (2016): Wirtschaftliche Untersuchung der Potenziale von Wasserstoff (NOW-DVGW-Metastudie). DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH. Leipzig, 22.10.2016 (7.Sächsisches DVGW/DELIWA-Bezirksgruppentreffen), 2016.
- [52] Henning, Hans-Marting; Palzer, Andreas (2015): Was kostet die Energiewende? Wege zur Transformation des deutschen Energiesystems bis 2050. Die modellbasierte Studie untersucht sektor- und energieträgerübergreifend die System- und Kostenentwicklung einer klimaschutz-kompatiblen Transformation des deutschen Energiesystems. November 2015. Freiburg, 2015.
- [53] Henßler, Martin (2015): Ganzheitliche Analyse thermochemischer Verfahren bei der Nutzung fester Biomasse zur Kraftstoffproduktion in Deutschland. Dissertation. Stuttgart, 2015 (Band 122).
- [54] Heyne, Stefan; Harvey, Simon (2014): Impact of choice of CO₂ separation technology on thermo-economic performance of Bio-SNG production process (Bd. 38). In: *International Journal of Energy Research* (Nr. 3), S. 299–318.
- [55] Holmgren, Kristina M. (2015): Investment cost estimates for gasification-based biofuel production systems. Report Number B2221. Stockholm, 2015. Online verfügbar unter https://www.researchgate.net/profile/Kristina_Holmgren2/publication/283047483_Investment_cost_estimates_for_biomass_gasification-based_systems/links/56277b7708ae2b313c54e771/Investment-cost-estimates-for-biomass-gasification-based-systems.pdf, zuletzt geprüft am 07.11.2017.
- [56] Holzhammer, Uwe (2015): Biogas in einer zukünftigen Energieversorgungsstruktur mit hohen Anteilen fluktuierender Erneuerbarer Energien. Dissertation. Rostock: Universität Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät Professur Abfall- und Stoffstromwirtschaft (Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, 56), Illustrationen, Diagramme.
- [57] Hrbek, Jitka (2016): Status report on thermal biomass gasification in countries participating in IEA Bioenergy Task 33, 2016. Online verfügbar unter http://task33.ieabioenergy.com/content/publications/Status_report, zuletzt geprüft am 12.22.2017.

[58] Hydrogennet (2012): Roadmap SOEC steam electrolysis. Version 05. September 2012, 2012. Online verfügbar unter http://www.hydrogennet.dk/fileadmin/user_upload/PDF-filer/Partnerskabet/Strategier/SOEC-roadmap_steam_electrolysis_Final1.pdf, zuletzt geprüft am 12.22.2017.

[59] Kaltschmitt, Martin; Hartmann, Hans; Hofbauer, Hermann (2016): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer-Verlag. Berlin und Heidelberg, 2016.

[60] Kasten, Peter; Mottschall, Moritz; Köppel, Wolfgang; Degünther, Charlotte; Schmied, Martin; Wüthrich, Philipp (2016): Erarbeitung einer fachlichen Strategie zur Energieversorgung des Verkehrs bis zum Jahr 2050. im Auftrag des Umweltbundesamtes. Mai 2016. Texte 72/2016. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Berlin, 2016.

[61] Kleine-Möllhoff, Peter; Dürr, Claudio: Ökonomische und ökologische Betrachtungen zur Erhöhung der Methanausbeute von Biogasanlagen. Projektarbeit. Reutlinger Diskussionsbeiträge zu Marketing & Management. Nr. 2016-01. September 2016. Hrsg. Carsten Rennhak & Gerd Nufer. Reutlingen. 2016.

[62] Kopp, M.; Coleman, D.; Stiller, C.; Scheffer, K.; Aichinger, J.; Scheppat, B. (2017): Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis (42). In: *International Journal of Hydrogen Energy*, S. 13311–13320.

[63] Krautwald, Judith; Baier, Urs (2016): Biologische Methanisierung. Methanogenese als mikrobiologische Alternative zur katalytischen Methanisierung. In: *Aqua & Gas N°7/8*, 2016, S. 18–23.

[64] Kretzschmar, J. (2017): Technologiebericht 4.2b Power-to-gas (Methanisierung biologisch). In: Wuppertal Institut, ISI, IZES (Hrsg.): Technologien für die Energiewende. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken, 2017.

[65] Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (2013): Faustzahlen Biogas. 3. Ausg. Darmstadt, S. Ill., graph. Darst.

[66] Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL) (2017): Wirtschaftlichkeitsrechner Biogas. Online-Tool, 2017. Online verfügbar unter <http://daten.ktbl.de/biogas/>, zuletzt geprüft am 02.08.2017.

[67] Kurkela, Esa; Kurkela, Minna; Hiltunen, Ilkka (2016): Steam-oxygen gasification of forest residues and bark followed by hot gas filtration and catalytic reforming of tars: Results of an extended time test. In: *Fuel Processing Technology* (141), S. 148–158.

[68] Kurzweil, Peter; Dietmeier, Otto K. (2015): Elektrochemische Speicher. Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen. Springer-Verlag. Berlin und Heidelberg.

[69] Lardon, Laurent (2017): Biocat - Power to Gas technology by Biological methanation. Integration to a resource treatment plant. January 2017, 2017. Online verfügbar unter

https://www.grese.ch/wp-content/uploads/2017/02/09_Laurent-Lardon.pdf, zuletzt geprüft am 15.11.2017.

- [70] Lindenberger, Dietmar; Graf, Frank (2017): Die Rolle von Power-to-Gas im Kontext der Energiewende. Abschlussbericht. Januar 2017. Karlsruhe, 2017.
- [71] Lymeropoulos, N. (2015): Commercialisation of Energy Storage in Europe. Presentation, 2015. Online verfügbar unter <http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/4-FCH%20JU%20-%20NL%20Panel%205%20%20Energy%20Storage%20study%20%28ID%201356957%29%20%28ID%201375431%29%20%28ID%201375739%29.pdf>, zuletzt geprüft am 22.03.2018.
- [72] Martínez, M. RomanoC. (113): Flexible sorption enhanced gasification (SEG) of biomass for the production of synthetic natural gas (SNG) and liquid biofuels: Process assessment of stand-alone and power-to-gas plant schemes for SNG production (2016). In: *Energy*, S. 615–630.
- [73] Mathiesen et al. (2013): Technology data for high temperature solid oxide electrolyser cells, alkali and PEM electrolyzers. Department of Development and Planning, Aalborg University, 2013.
- [74] Merkle, Wolfgang; Baer, Katharina; Lindner, Jonas; Zielonka, Simon; Ortloff, Felix; Graf, Frank et al. (2017): Influence of pressures up to 50 bar on two-stage anaerobic digestion (232). In: *Bioresource Technology*, S. 72–78.
- [75] Molino, Antonio; Chianese, Simeone; Musmarra, Dino (2015): Biomass gasification technology: the state of the art overview. In: *Journal of Energy Chemistry (25)*, S. 10–25.
- [76] Müller-Langer, Franziska (2011): Analyse und Bewertung ausgewählter zukünftiger Biokraftstoffoptionen auf der Basis fester Biomasse. Promotion. Technische Universität Hamburg-Harburg. DBFZ Report Nr. 9. Leipzig, 2011.
- [77] Müller-Langer, Franziska; Rönsch, Stefan; Weithäuser, Marco; Oehmischen, Katja; Seiffert, Michael; Majer, Stefan et al. (2009): Erdgassubstitute aus Biomasse für die mobile Anwendung im zukünftigen Energiesystem. Endbericht zum Forschungsvorhaben FZK 22031005 der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. April 2009. Leipzig, 2009.
- [78] Müller-Syring, Gert; Henel, Marco; Köppel, Wolfgang; Mlaker, Herwig; Sterner, Michael; Höcher, Thomas (2013): Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz. Studie, 2013.
- [79] Peterson, David; Miller, Eric (2016): Hydrogen Production Cost from Solid Oxide Electrolysis. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record, 2016. Online verfügbar unter https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/16014_h2_production_cost_solid_oxide_electrolysis.pdf, zuletzt geprüft am 12.11.2017.
- [80] planSOEC (2011): R&D and commercialization roadmap for SOEC electrolysis - R&D of SOEC stacks with improved durability. Topsoe Fuel Cell A/S, H2 Logic A/S, RISØ DTU, 2011.
- [81] Posdziech, Oliver (2015): Development of High-Temperature Electrolysers for Renewable Energy Storage. Hydrogen Days Prague. 04.09.2015. Prag, 2015.

- [82] Radig, Wolfgang (2007): Vergasung als Option der thermochemischen Nutzung von Biomasse. TerraTec, 05.-08. März 2007, Leipzig, 2007.
- [83] Rauchfuß, Hardy (2012): Untersuchung von Konzepten zur CO₂-Abtrennung in Kombikraftwerken mit integrierter Wirbelschichtvergasung. Dissertation. Freiberg, 2012.
- [84] Ridjan, Iva; Mathiesen, Brian, Vad; Connolly, David (2013): SOEC pathways for the production of synthetic fuels: The transport case., 2013. Online verfügbar unter http://vbn.aau.dk/files/207782553/SOEC_pathways_for_the_production_of_synthetic_fuels_the_transport_case.pdf, zuletzt geprüft am 27.03.2018.
- [85] Ridjan, Iva; Mathiesen, Brian, Vad; Connolly, David (2014): Synthetic fuel production costs by means of solid oxide electrolysis cells. In: *Energy* 76, S. 104–113.
- [86] Rönsch, Stefan (2011): Optimierung und Bewertung von Anlagen zur Erzeugung von Methan, Strom und Wärme aus biogenen Festbrennstoffen. Dissertation. DBFZ Report Nr. 5. Leipzig, 2011.
- [87] Rönsch, Stefan; Müller-Langer, Franziska; Kaltschmitt, Martin (2009): Produktion des Erdgassubstitutes Bio-SNG im Leistungsbereich um 30 MW_{BWL} – Eine techno-ökonomische Analyse und Bewertung (81). In: *Chemie Ingenieur Technik* (9), S. 1417–1428.
- [88] Rönsch, Stefan; Schneider, Jens; Matthischke, Steffi; Schlüter, Michael; Götz, Manuel; Lefebvre, Jonathan et al. (2016): Review on methanation - From fundamentals to current projects. In: *Fuel* (166), S. 276–296.
- [89] Rostrup-Nielsen, J. R.; Pedersen, K.; Sehested, J. (2007): High temperature methanation. Sintering and structure sensitivity. In: *Applied Catalysis A: General* 330, S. 134–138.
- [90] Sansaniwal, S. K.; Pal, K.; Rosen, M. A.; Tyagi, S. K. (2017): Recent advances in the development of biomass gasification technology: a comprehensive review. In: *Renewable and Sustainable Energie Reviews* (72), S. 363–384.
- [91] SBC Institute (2014): Hydrogen based energy conversion. Factsheet, 2014. Online verfügbar unter http://www.4is-cnmi.com/presentations/SBC-Energy-Institute_Hydrogen-based-energy-conversion_FactBook-vf.pdf, zuletzt geprüft am 29.06.2017.
- [92] Schefold, Josef (2017): Hydrogen Production with Steam Electrolysis: A Glance at 15 Years of Durability Research in EIFER. Presentation 21.09.2017. Karlsruhe, 2017. Online verfügbar unter http://green-industrial-hydrogen.com/fileadmin/user_upload/15_Years EIFER_Durability_Presentation_Schefold_GrInHy.pdf, zuletzt geprüft am 17.11.2017.
- [93] Schefold J.; Brisse A.; Poepke H. (2015): Long-term Steam Electrolysis with Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells. *Electrochimica Acta*. 2015; 179:161-8, 2015.
- [94] Schefold J.; Brisse A.; Poepke H. (2017): 23,000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42:13415-26., 2017.

- [95] Schmack, Doris (2016): Power-to-Gas via Biological Methanation. 27.10.2016. Brussels, 2016. Online verfügbar unter http://www.eurogas.org/uploads/media/DORIS_SCHMACK_20161019_Presentation_Brussel_DrShD_16-9.pdf, zuletzt geprüft am 15.11.2017.
- [96] Schmidt, M.; Schwarz, S.; Stürmer, B.; Wagener, L.; Zuberbühler, U. (2017): Technologiebericht 4.2a Power-to-gas (Methanisierung chemisch-katalytisch). In: Wuppertal Institut, ISI, IZES (Hrsg.): Technologien für die Energiewende. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken, 2017.
- [97] Schmidt, Patrick R.; Zittel, Werner; Weindorf, Werner; Raksha, Tetyana (2016): Renewables in Transport 2050. Empowering a sustainable mobility future with zero emission fuels from renewable electricity - Europe and Germany. An expertise for the FVV (Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.). Report 1086-2016. Frankfurt am Main.
- [98] Schünemeyer, Frank; Seizam, Patrick; Krautkremer, Bernd; Hau, Daniel; Failing, Lukas; Kasten, Julia et al. (2016): WOMBAT Wirkungsgradoptimierung von Methanisierungs- und Biogasanlagen-Technologie im Rahmen eines EE-Speicherungs-Pilotprojektes. Abschlussbericht. 30.12.2016. Kassel, 2016.
- [99] Schweitzer, Daniel; Friedemann, Georg Albrecht; Schmid, Max; Beirow, Marcel; Spörl, Reinhold; Dietrich, Ralph-Uwe; Seitz, Antje (2018): Process simulation and techno-economic assessment of SER steam gasification for hydrogen production (43). In: *International Journal of Hydrogen Energy*, S. 569–579.
- [100] Smolinka, Tom; Günther, Martin; Garcke, Jürgen (2011): Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien. Kurzfassung des Abschlussberichts. Freiburg, Ulm, 2011.
- [101] Steiert, Stefan (2013): Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse. Ergebnisse Teilprojekt V: Prozesssimulation AER-Vergasung. Abschlussworkshop 20./21.11.2013 in Bonn. Bonn, 2013.
- [102] Steinmüller, Horst et al. (2014): Power to Gas - eine Systemanalyse. Markt- und Technologiescouting und -analyse. Endbericht 2014, 2014.
- [103] Stenull, Maria; Brellocks, Jochen; Härdlein, Marlies; Eltrop, Ludger (2014): "Upgrading" der Biomassepotenziale durch Strom aus erneuerbaren Energien: Eine Perspektive zur effizienten energetischen Nutzung von Biomasse - Techniken und Kosten. Projektbericht für das Zentrum für Energieforschung Stuttgart. Stuttgart, Oktober 2014.
- [104] Sterner, Michael; Stadler, Ingo (2014): Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [105] Sterner, Michael; Thema, Martin; Eckert, Fabian; Lenck, Thorsten; Götz, Philipp (2015): Bedeutung und Notwendigkeit von Windgas für die Energiewende in Deutschland. Studie im Auftrag von Greenpeace Energie. Regensburg/Hamburg/Berlin, August 2015.

- [106] Thrän, Daniela (2015): Smart bioenergy. Technologies and concepts for a more flexible bioenergy provision in future energy systems. Cham: Springer.
- [107] Thrän, Daniela; Pfeiffer, Diana (2013): Methodenhandbuch. Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte. Methoden zur Bestimmung von Technologiekennwerten, Gestehungskosten und Klimagaseffekten von Vorhaben im Rahmen des BMU-Förderprogramms "Energetische Biomassenutzung". Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms "Energetische Biomassenutzung", Band 4. Leipzig, Oktober 2013.
- [108] Thrän, Daniela; Ponitka, Jens; Arendt, Oliver (Hrsg.) (2016): Focus on - Bioenergie-Technologien. Fokusheft. Energetische Biomassenutzung. 2.Auflage. Leipzig, 2016.
- [109] ThyssenKrupp (2017): Vergasung von RDF. Möglichkeiten und Grenzen der Vergasung von Abfall. 08.06.2017. Freiberg, 2017. Online verfügbar unter https://tu-freiberg.de/fakult4/iec/pdf/bht/2017/07_Abraham.pdf, zuletzt geprüft am 12.11.2017.
- [110] Topsoe Fuel Cell A/S, H2 Logic A/S; RISØ DTU (2011): planSOEC - R&D and commercialization roadmap for SOEC electrolysis - R&D of SOEC stacks with improved durability. Project report, 2011.
- [111] Ullrich, Norbert (2014): ThyssenKrupp's PRENFLO and HTW Technologies. 6th International Freiberg Conference on IGCC & Xtl. 19.05.2014, 2014.
- [112] Urban, Wolfgang (2008): Technik der Gasaufbereitung zur Biogaseinspeisung - Entwicklungsstand und Verfahrensvergleich (Einspeisung von Biogas in Gasnetze), 11.01.2008.
- [113] Urban, Wolfgang; Lohmann, H.; Girod, K. (2009): Abschlussbericht für das BMBF-Verbundprojekt "Biogaseinspeisung". "Beseitigung technischer, rechtlicher und ökonomischer Hemmnisse bei der Einspeisung biogener Gase in das Erdgasnetz zur Reduzierung klimarelevanter Emissionen durch Aufbau und Anwendung einer georeferenzierten Datenbank", 2009.
- [114] Ursúa, A.; Gandía, L. M.; Sanchis, P. (2012): Hydrogen Production from Water Electrolysis: Current Status and Future Trends, 2012.
- [115] van Basshuysen, Richard (2015): Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb. Wege zur klimaneutralen Mobilität. Berlin: Springer-Verlag.
- [116] Vidal, Francisco; Simell, Pekka; Reinikainen, Matti (2016): Energy-to-Chemicals: Methanation and other synthesis routes. VTT Technical Research Centre of Finland, 2016.
- [117] Warnecke, Ragnar (2000): Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier (18). In: *Biomass and Bioenergy*, S. 489–497.
- [118] Weider, Eckhard; Elsner, Peter (2016): Bioenergie. Technologiesteckbrief zur Analyse "Flexibilitätskonzepte für die Stromversorgung 2050". Materialien. Mai 2016. Schriftenreihe "Energiesysteme der Zukunft". Berlin.

[119] Wellinger, Arthur (2013): The biogas handbook. Science production and applications. Online-Ausg. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Dehli: Philadelphia, PA; Woodhead Pub; Woodhead Publ (Woodhead publishing series in energy, no. 29).

[120] Wirth, Bernd (2016): Verbundvorhaben Monitoring des Biomethanproduktionsprozesses Mona. Schlussbericht Teilvorhaben 5: Wissenstransfer. Darmstadt, 2016.

[121] Zapf, Martin (2017): Stromspeicher und Power-to-Gas im deutschen Energiesystem. Rahmenbedingungen, Bedarf und Einsatzmöglichkeiten. Springer Vieweg, Berlin, 2017.

[122] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) (2013): FuE-Plattform „Biomass-to-Gas“ - Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie zur Poly-Generation von Strom, Wasserstoff, Erdgassubstitut und Wärme. gefördert vom BMU im Rahmen des Förderprogramms "Forschung und Entwicklung zur Optimierung der energetischen Biomassenutzung". Stuttgart, Juni 2013.

Anhang 2

Detaillierte Beschreibung der Pinch-Diagramme EIFER

Nachfolgend werden die Pinch-Diagramme der Berechnungsfälle 1 bis 3 detailliert beschrieben. Auf einem Temperaturintervall lassen sich z.B. die Rampen der roten Kurve (Wärmequellen) durch die Summe von den thermischen Leistungen aller verfügbaren Energieströme ermitteln, die in diesem Temperaturbereich zur Verfügung stehen.

Die Plateaus entsprechen entweder einer Wasserverdampfung bzw. einer Kondensierung, oder einer bei konstanter Temperatur benötigten bzw. verfügbaren thermischen Leistung eines Prozesses, z.B. die Reaktionswärme eines isothermen Prozesses.

Die Reaktionswärme des isotherm betriebenen katalytischen Methanisierungsreaktors in den Berechnungsfällen 2 und 3 wird bei konstanter Temperatur freigelassen. Daher ist ein Verdampfungsplateau bei 320 °C (Reaktor 1 oder R1) in Abbildung 0.2 und Abbildung 0.3 auf den roten Kurven (warme Ströme) zu sehen. Im Berechnungsfall 1 kommen dagegen adiabatischen Festbettreaktoren zum Einsatz, deswegen werden keine Verdampfungsplateaus für die Methanisierung auf der roten Kurve in Abbildung 0.1 dargestellt, sondern nur Rampen.

Berechnungsfall 1 (Stand der Technik-Kette)

Tabelle 0.1: Detaillierte Beschreibung des Pinch-Diagramms vom Berechnungsfall 1.

Strecke	Temperatur (°C) Intervall/Wert	Verfügbar ¹	Temperatur (°C) Intervall/Wert	Benötigt ²
1	650-850	SG	700-800	VG(O ₂)
2	520-650	SG+R1	212-700	VG(O ₂)+VG(H ₂ O)
3	400-520	SG+R1+R2	212	VP von VG(H ₂ O)
4	380-400	SG+R1+R2+R3	150-212	VG(O ₂)+VG(H ₂ O)
5	345-380	R1+R2+R3	70-150	VG(O ₂)+VG(H ₂ O)+BM
6	340-345	R1+R2+R3+R4	50-70	VG(H ₂ O)+BM
7	300-340	R1+R2+R3+R4+DBT	25-50	VG(H ₂ O)+BM+PEM
8	239-300	R3+R4+DBT		
9	212-239	R3+R4+DBT+VD(SG)		
10	186-212	R3+R4+VD(SG)+WK+DBT		
11	165-186	R3+R4+VD(SG)+WK+VD(SNG,S1,S2)+DBT		
12	140-165	R4+VD(SG)+WK+VD(SNG,S1,S2)+DBT		
13	75-140	R4+VD(SG)+WK+VD(SNG,S1,S2)= SUMME		
14	70-75	SUMME (s.o.) +RME		
15	65-70	SUMME (s.o.) +RME+PEM		
16	60-65	SUMME (s.o.) +RME+PEM+BM+SG		
17	50-60	SUMME (s.o.) +PEM+BM+SG		

¹ Mit BT: Biomassetrocknung, DBT: Dibenzyltoluol, PEM: Abwärme vom PEM-Elektrolyseur, RME: Rapsmethylester, Ri: Methanisierungsreaktor i, SG: Synthesegas, VD: Verdichter, Si: Stufe i, SNG: Synthetisches Erdgas, VP: Verdampfungsplateau, WK: Wasserkondensat.

² Mit VG : Vergaser, FR : Feinreinigung.

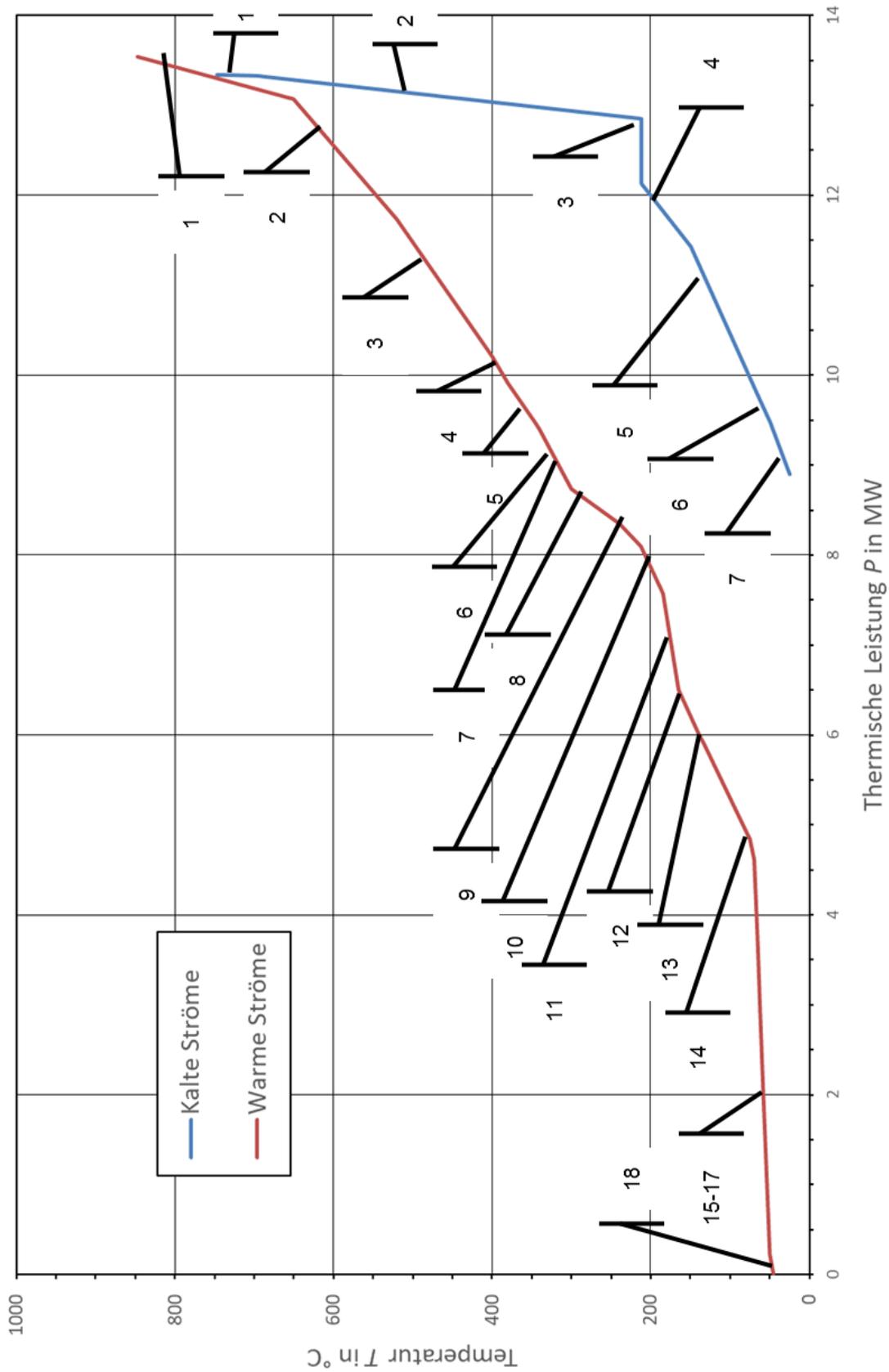


Abbildung 0.1: Pinch-Diagramm vom Berechnungsfall 1.

Berechnungsfall 2 (CNG-Kette)

Tabelle 0.2: Detaillierte Beschreibung des Pinch-Diagramms vom Berechnungsfall 2.

Strecke	Temperatur (°C) (Intervall/Wert)	Verfügbar ¹	Temperatur (°C) (Intervall/Wert)	Benötigt ²
1	800-850	SG	700-800	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂)
2	380-800	SG+SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)	320-700	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)
3	340-380	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)	265-320	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+ R1(EG)
4	320-340	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT	212-265	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+ R1+R2(EG)
5	320	R1(RW)	212	VP (KD von R1 und R2)
6	290-320	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT	150-212	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+ R1+R2(EG+KW)
7	265-290	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT+R2(RW +AG)	140-150	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+ R1+R2(EG+KW)+BM
8	212-265	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT+R2(AG)	45-140	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+ R1(EG+KW)+R2(KW)+BM
9	186-212	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT+R2(AG) +WK= SUMME	25-45	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂)+VG(H ₂ O)+R1+R2(KW)+BM
10	180-186	SUMME (s.o.) +VD(SNG, S1, S2)		
11	140-180	SUMME (s.o.) +VD(SNG, S1, S2)+SG		
12	65-140	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+R2(AG)+WK+ VD(SNG, S1, S2)+SG+BM		
13	45-65	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+R2(AG)+WK+ VD(SNG, S1, S2)+SG		

¹ Mit BT: Biomassetrocknung, DBT: Dibenzyltoluol, PEM: Abwärme vom PEM-Elektrolyseur, RME: Rapsmethylester, Ri: Methanisierungsreaktor i, SG: Synthesegas, VD: Verdichter, Si: Stufe i, SNG: Synthetisches Erdgas, VP: Verdampfungsplateau, WK: Wasserkondensat., RW: Reaktionswärme, AG: Ausgangsgase, EG: Eingangsgase, KW: Kühlungswasser., KD: Kühlungsdampf

² Mit VG : Vergaser, FR : Feinreinigung.

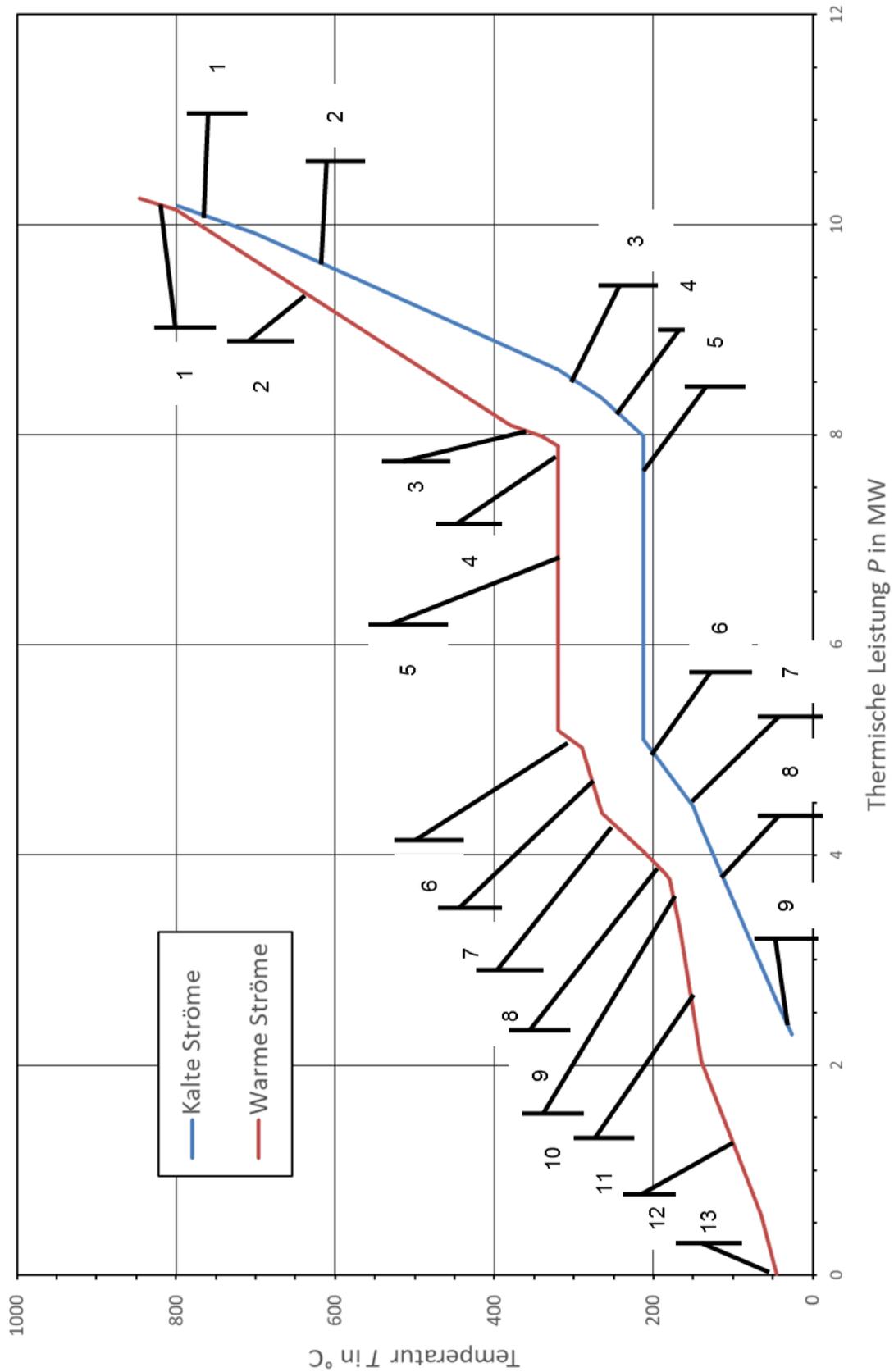


Abbildung 0.2: Pinch-Diagramm vom Berechnungsfall 2.

Berechnungsfall 3 (LNG-Kette)

Tabelle 0.3: Detaillierte Beschreibung des Pinch-Diagramms vom Berechnungsfall 3.

Strecke	Temperatur (°C) (Intervall/Wert)	Verfügbar ¹	Temperatur (°C) (Intervall/Wert)	Benötigt ²
1	800-850	SG	700-800	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂)
2	380-800	SG+SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)	320-700	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)
3	340-380	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)	265-320	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+R1(EG)
4	320-340	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT	212-265	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+R1+R2(EG)
5	320	R1(RW)	212	VP (KD von R1 und R2)
6	290-320	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT	150-212	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+R1+R2(EG+KW)
7	265-290	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT+R2(RW+AG)	140-150	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+R1+R2(EG+KW)+BM
8	212-265	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT+R2(AG)	45-140	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂ ,H ₂ O)+R1(EG+KW)+R2(KW)+BM
9	186-212	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+DBT+R2(AG)+WK= SUMME	25-45	SOEC(H ₂ O)+VG(O ₂)+VG(H ₂ O)+R1+R2(KW)+BM
10	180-186	SUMME (s.o.) +VD(SNG, S1, S2)		
11	140-180	SUMME (s.o.) +VD(SNG, S1, S2)+SG		
12	100-140	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+R2(AG)+WK+VD(SNG, S1, S2)+SG+BM		
13	100	VP(LNG-Anlage)		
14	65-100	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+R2(AG)+WK+VD(SNG, S1, S2)+SG+BM		
15	45-65	SOEC(H ₂ ,H ₂ O,O ₂)+R2(AG)+WK+VD(SNG, S1, S2)+SG		

¹ Mit BT: Biomassetrocknung, DBT: Dibenzyltoluol, PEM: Abwärme vom PEM-Elektrolyseur, RME: Rapsmethylester, Ri: Methanisierungsreaktor i, SG: Synthesegas, VD: Verdichter, Si: Stufe i, SNG: Synthetisches Erdgas, VP: Verdampfungsplateau, WK: Wasserkondensat., RW: Reaktionswärme, AG: Ausgangsgase, EG: Eingangsgase, KW: Kühlwasser., KD: Kühlungsdampf

² Mit VG : Vergaser, FR : Feinreinigung.

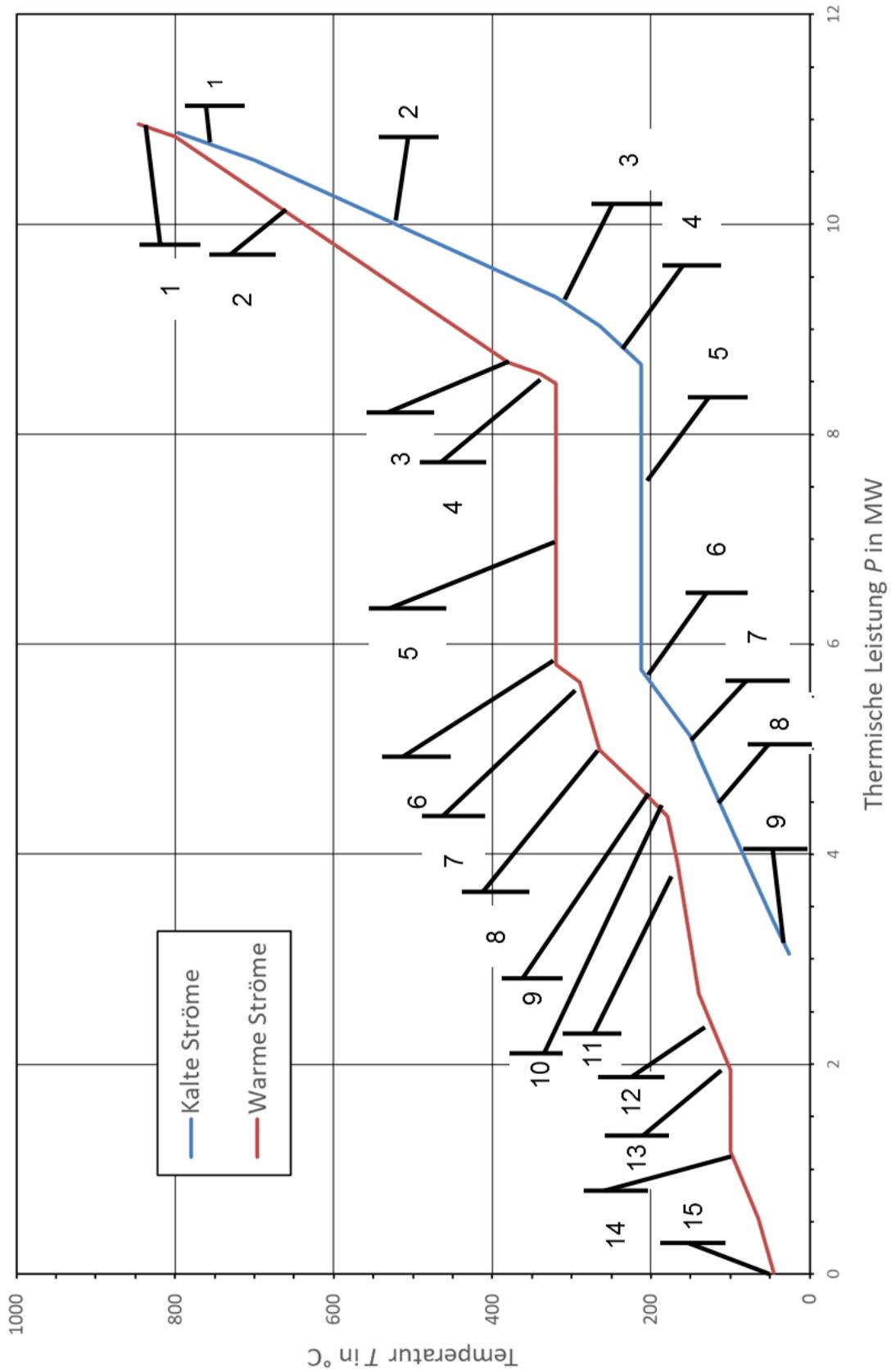


Abbildung 0.3: Pinch-Diagramm vom Berechnungsfall 3.

Anhang 3

Status Quo der existierenden Hochtemperaturelektrolyse-Technologien

EIFER

Inhaltsverzeichnis

AP 4.1: Status Quo der existierenden Technologien	4
1.1 Grundlagen der HT-Elektrolyse	5
1.2 SOEC-Zellen	13
1.3 SOEC-Stack	17
1.4 SOEC-Systeme	21
1.5 Forschungsbeteiligte	23
1.6 Ehemalige und laufende Projekte	25
1.7 Technische Herausforderungen und Lösungsansätze	29
1.8 SOEC-Modelle: Literaturüberblick und Auswahl.....	47
1.9 Zusammenfassung der ausgewählten Parameter der SOEC-Anlage.....	56
1.10 Schlussfolgerungen	58
1.11 Literaturverzeichnis	61

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Reaktionsenthalpie, Gibbs Energie und Wärmebedarf der Elektrolysereaktion als Funktion der Temperatur, Quelle EIfER.....	6
Abbildung 1-2: Polarisationskurven (U-j) für verschiedene Betriebszeiten (Scan auf $j=-0,9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ gestartet). Zur Berechnung der ASR wurde der Durchschnitt von gemessenen ASR-Werten für Stromdichten von $-0,9$ bis $-0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ verwendet. Quelle EIfER [13].....	10
Abbildung 1-3: Schematische U-I-Kennlinie einer SOEC-Zelle mit Darstellung der verschiedenen Zellenbetriebsmodi von [12].....	11
Abbildung 1-4: Benötigte bzw. erzeugte thermische Leistung eines Stacks im SOEC- bzw. im SOFC Modus, Quelle EIfER (Stack-ASR gleich $0,5 \Omega\cdot\text{cm}^2$).....	12
Abbildung 1-5: Schematische Darstellung einer SOEC-Zelle, nach [23].....	13
Abbildung 1-6: Exemplarische Darstellung einer elektrodengestützten (links) und elektrolytgestützten Zelle (rechts).....	15
Abbildung 1-7: Exemplarischer SOFC-Stack mit bipolaren Interkonnektoren und „cross-flow“ Design [28] von [29].....	17
Abbildung 1-8: Schematische Anlagenskizze eines SOEC-Systems von der Firma Sunfire GmbH.....	21
Abbildung 1-9: Spannungsschwankungen in einer SOEC-Zelle wegen nicht idealer Dampferzeugung im Verdampfer [13].....	22
Abbildung 1-10: 15000 Stunden Betrieb einer SOEC-Zelle auf $-0,9 \text{ A}/\text{cm}^2$ mit einer Degradation von $0,6\%/1000$ Stunden.....	30
Abbildung 1-11: elektrisches Zyklen eines Short-Stacks am EIfER im Rahmen des ADEL Projekts [36].....	32
Abbildung 1-12: typische Oxidschichtbildung auf metallische Oberflächen von [53]......	33
Abbildung 1-13: schematische Darstellung der Kopplung von einem SOEC-System mit einem Methanisierungsreaktor, Quelle EIfER.....	38
Abbildung 1-14: Verfügbare Wärmemenge aus dem CO_2 -Methanisierungsprozess (rot) verglichen mit der benötigten Energiemenge zur Wasserverdampfung bei unterschiedlichen Dampfkonzentrationsgraden im HT-Elektrolyseur (blau), Quelle EIfER.....	38
Abbildung 1-15: Verfügbare Wärmemenge aus dem CO -Methanisierungsprozess (rot) verglichen mit der benötigten Energiemenge zur Wasserverdampfung bei unterschiedlichen Dampfkonzentrationsgraden im HT-Elektrolyseur (blau), Quelle EIfER.....	39
Abbildung 1-16: Angenommene trockene Synthesegaszusammensetzung, Quelle IFK.....	39
Abbildung 1-17: Einfluss des Druckbetriebs auf die Thermodynamik der Hochtemperaturelektrolyse, Quelle EIfER.....	41
Abbildung 1-18: Container des druckbetriebenen SOEC-Systems von der Firma Sunfire GmbH.....	43

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Zusammenfassung der gegenwärtigen und zukünftigen (geplanten) Leistungen und geometrischen Eigenschaften der SOEC-Zellen.....	16
Tabelle 1-2: Forschungsbeteiligten der SOC-Technologie.....	23
Tabelle 1-3: Geschichte der SOEC Technologie.....	29
Tabelle 1-4: SOEC-Modellgliederung basierend auf [65].....	48
Tabelle 1-5: Haupteigenschaften der SOEC-Systemmodelle.....	51
Tabelle 1-6: ausgewählte Parameter zur Modellierung der SOEC-Anlage.....	58

Abkürzungen & chemische Komponenten

ASR	Area of specific resistance
BoP	Balance of Plant (Nebenaggregate)
BTL	Biomass to Liquids
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
ESC	Elektrolytgestützte Zelle
EBI	Engler-Bunte-Institut
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
FZJ	Forschungszentrum Jülich
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O (g)	Wasser (flüssig)
H ₂ O (l)	Wasser (gasförmig)
H _o	Oberer Heizwert
HT-Elektrolyse	Hochtemperatur-Elektrolyse
HTEL	Hochtemperatur-Elektrolyseur
H _u	Unterer Heizwert
INL	Idaho National Laboratory
NT-Elektrolyse	Niedertemperatur-Elektrolyse
O ₂	Sauerstoff
OCV	Open Circuit Voltage (Leerlaufspannung)
PEFC	Polymer Elektrolyt Brennstoffzelle
PEM	Proton Exchange Membran (Protonenaustauschmembran)
SOC	Festoxidzelle
SOEC	Festoxidelektrolysezelle
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
SRU	Single repeated unit
SNG	Synthetic Natural Gas
TPB	Triple Phase Boundary (Dreiphasen-Grenzfläche)
TRG	Technologie-Reifegrad
XTL	X to liquids, durch Fischer-Tropsch-Synthese
WGS	Wasser-Gas-Shift
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

AP 4.1: Status Quo der existierenden Technologien

Der Elektrolyseur ist ein elektrochemischer Wandler, der die Speicherung von elektrischer Energie in chemischer Energie in Form von Wasserstoff ermöglicht. Daher spielt er eine besonders wichtige Rolle, unter anderem um die Nutzung erneuerbaren Stroms zur nachhaltigen Erzeugung von Kohlenwasserstoffen zu ermöglichen.

In Deutschland wurden in den letzten Jahren drei Power-to-Gas (PtG) Anlagen im MW-Bereich beauftragt, wie die 6 MW_{el} Anlage von AUDI in Werlte. Dabei wird die Protonenaustauschmembran (PEM) oder die alkalische Technologie verwendet.

Die Solid Oxid Elektrolyse-Zellen-Technologie (SOEC) könnte im Rahmen dieser Strom-zu-Gas Anlagen durch die Wärmerückgewinnung der katalytischen Methanisierung eine deutlich niedrigere Stromzufuhr bedeuten. Im Rahmen des innovativen Forschungsvorhabens Res2CNG wird somit die Kopplung eines SOEC-Systems mit einer Vergasungs- und einer katalytischen Methanisierungsanlage untersucht.

Die SOEC-Technologie weist aber einen niedrigeren Technologie-Reifegrad (TRG)¹ auf: Prototypen werden in Laborumgebung getestet und erste Systeme sollten in realen Bedingungen in den nächsten Jahren implementiert werden. Es bestehen also noch viele technische Forschungsfragen bezüglich der thermischen Einbindung oder der Flussmengen zur Implementierung eines SOEC-Systems innerhalb einer industriellen Prozessanlage.

Um diese Fragen zu identifizieren und möglichen Lösungsansätzen vorzuschlagen, wird als erster Schritt der aktueller Stand der Technik der SOEC-Technologie analysiert, um das Potenzial der SOEC-Technologie in den nächsten Jahren einschätzen zu können und dadurch realistische Leistungen des SOEC-Systems bei der Systemmodellierung anzunehmen. Es wurden dafür die neuesten veröffentlichten Ergebnisse dieses Forschungsfelds auf Zellen- und Stackebene zusammengefasst und analysiert, sowie Informationen aus internen Gesprächen mit Forschungs- bzw. Industrieexperten ausgewertet. In diesem Zusammenhang wurden unter anderem die SOEC-Hersteller Sunfire GmbH und Sylfen angefragt.

Folgende Punkte wurden diskutiert:

- Die Grundlagen der HT-Elektrolyse und ihre Besonderheiten im Vergleich zu den anderen NT-Elektrolysetechnologien;
- Die Beschreibung der SOEC-Zellen, Stacks und ihre Integration innerhalb von SOEC-Systemen;
- Ein Überblick der ehemaligen und laufenden SOEC-Projekte, und der anfallende Trend;
- Die heutigen technischen Herausforderungen der SOEC-Technologie und die Lösungsansätze bzw. Forschungsbedürfnisse;
- Die existierenden Modelle und Modellierungsmethoden

Aus diesem Status Quo der existierenden Technologie werden die Parameterwerte ausgewählt, die zur Simulation der Res2CNG Anlagenkonzepte im AP 4.2 und 4.3 verwendet werden.

¹ TRL 5-6, während TRL 8 oder 9 für PEM-bzw. für alkalische Elektrolyse gelten.

1.1 Grundlagen der HT-Elektrolyse

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Hochtemperatur-Elektrolyse (HT-Elektrolyse) dargestellt. Die HT-Elektrolyse wird zuerst mit Fokus auf den Besonderheiten der Hochtemperaturtechnologie im Vergleich zu den konventionellen Niedertemperaturtechnologien dargestellt.

1.1.1 Thermodynamik der Elektrolyse Reaktion

Die Elektrolyse-Reaktion lässt sich folgendermaßen schreiben,



mit der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ unter Standardbedingungen. Die Niedertemperatur-Elektrolyse (NT-Elektrolyse)-Reaktion wird in Gleichung (2) dargestellt.



Im Vergleich zu der NT-Elektrolyse bietet die HT-Elektrolyse folgende Besonderheiten an.

- Die Verdampfungsenthalpie bei der Reaktion wird nicht mehr benötigt (bei Temperaturen höher als 373 K und beim atmosphärischen Druck). (A)
- Die Gibbs-Energie ΔG (auch freie Enthalpie genannt) verringert sich von 237 kJ/mol bei 298 K auf 189 kJ/mol bei 1073 K, da ein Teil des Energiebedarfs der Reaktion als Wärme zur Verfügung gestellt werden kann (siehe Abbildung 0-1 unten). (B)

Es gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\Delta_R H = \Delta_R G + T \cdot \Delta_R S \quad (3)$$

wobei jede Komponente als Zustandsgröße mit folgenden Gleichungen ermittelt werden kann. Dafür muss H entweder von G oder S ersetzt werden.

$$\Delta_R H^0 = \Delta_f H_{H_2O}^0 - \Delta_f H_{H_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta_f H_{O_2}^0 \quad (4)$$

$$\Delta_R H_{T,P} = \left(H_{H_2O,T,P} - H_{H_2,T,P} - \frac{1}{2} H_{O_2,T,P} \right) - \Delta_R H^0 \quad (5)$$

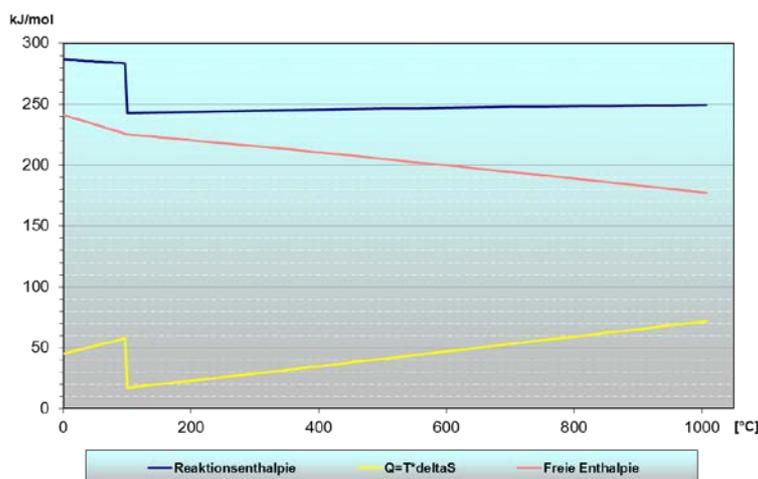


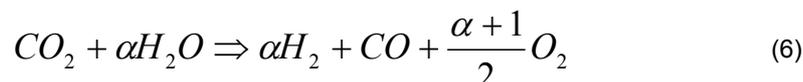
Abbildung 0-1: Reaktionsenthalpie, Gibbs Energie und Wärmebedarf der Elektrolysereaktion als Funktion der Temperatur, Quelle EIfER

Die erste Bemerkung (A) macht die HT-Elektrolyse besonders attraktiv, wenn eine Dampfquelle zur Verfügung steht. Dabei kann die Verdampfungsenthalpie des Wassers gespart werden, was unter Standardbedingungen 44 kJ/mol entspricht oder ungefähr 18% des Energiebedarfs der Elektrolysereaktion¹.

Die zweite Bemerkung (B) bedeutet, dass ein höherer Anteil des für die Elektrolysereaktion benötigten Energiebedarfs durch Wärme zur Verfügung gestellt werden kann. Das ist besonders interessant, wenn eine Hochtemperaturdampfquelle zur Verfügung steht. Dadurch kann der elektrische Energiebedarf der Elektrolyse weiter gesenkt werden.

1.1.2 co-Elektrolyse

Die co-Elektrolyse wird hier kurz eingeführt. Dieser Prozess erlaubt die direkte Erzeugung von Synthesegas, das dann in einem Methanisierungsreaktor zur SNG-Erzeugung eingespeist werden kann. Diese Prozesskette könnte künftig eine Alternative zur SNG-Herstellung über die Methanisierung von CO₂ mit H₂ aus Dampfelektrolyse darstellen. Der Technologie-Reifegrad des Prozesses² beträgt momentan 3 und ist deutlich kleiner als derjenige der Dampfelektrolyse (5-6). Aus diesem Grund wird er im Rahmen unserer Verbundvorhaben nicht betrachtet. Die co-Elektrolyse erfolgt auch in SOEC-Zellen laut folgender chemischen Reaktion.



CO₂ und Dampf werden in H₂, CO und O₂ umgewandelt, wobei O₂ an der Anode und H₂ und CO an der Kathode erzeugt werden. Das Verhältnis des Produktgases H₂/CO lässt sich durch den Dampfdurchfluss in den Eingangsgasen anpassen und entspricht dem Parameter α in Gleichung 6. Für α gleich 1 beträgt die Reaktionsenthalpie der co-Elektrolyse bei 850 °C und 1 bar ca. 265,4 kJ/mol, was

¹ Verdampfungsenthalpie von Wasser unter atmosphärischem Druck dividiert durch Energiebedarf der Elektrolysereaktion bei 800 °C: 44 kJ/mol/249 kJ/mol=18%

² Quelle EIfER.

dem Durchschnittswert der CO₂-Elektrolyse (282,2 kJ/mol) und der Dampfelektrolyse (248,6 kJ/mol) entspricht. In der Praxis ist die Reaktionsenthalpie niedriger wegen der CH₄-Reformierung, weil die CH₄-Reformierungsreaktion einen niedrigeren Energiebedarf als die Synthesegaserzeugungsreaktion aufweist [1].

1.1.3 Zellspannung und Zelleffizienz

1.1.3.1 Zellspannung

Die thermoneutrale Spannung E_{TH} in Volt V entspricht der Spannung, bei der der Wärmebedarf der Elektrolysereaktion genau dem ohmschen Verlust der Zelle entspricht. Diese sind gleich der Reaktionsenthalpie der HT-Elektrolyse in kJ/mol dividiert durch die Faraday Konstante F in C.mol⁻¹.

$$E_{TH} = \frac{\Delta_R H}{2F} \quad (7)$$

Die reversible Spannung E in Volt V entspricht der minimal benötigten elektrischen Energiezufuhr der Elektrolysereaktion und wird als der Quotient der Gibbschen Energie in kJ/mol und der Faraday'schen Konstante definiert. Sie wird oft in der Literatur als Open Circuit Voltage (OCV) oder als Nernstsche Spannung beschrieben.

$$E = \frac{\Delta_R G}{2F} = \frac{\Delta_R G^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (8)$$

wobei $\Delta_R G^0$ die freie Energie unter Standardbedingungen in J/mol, R die Gaskonstante in J.mol.K⁻¹, T die Gastemperatur in K und P_i der Partialdruck des Gases sind.

Bei 1 bar und 800 °C ist die thermoneutrale Spannung gleich 1,286 V, wobei die reversible Spannung 0,978 V beträgt. Das ist deutlich niedriger als unter Standardbedingungen, bei der die thermoneutrale Spannung und die reversible Spannung jeweils 1,481 V und 1,230 V betragen.

Die ohmschen Verluste η_{OHM} (in Volt V) können folgendermaßen beschrieben werden [2],

$$\eta_{OHM} = R_{OHM} \cdot j = \left(\frac{\tau_{KATHODE}}{\sigma_{KATHODE}} + \frac{\tau_{ELECTROLYT}}{\sigma_{ELECTROLYT}} + \frac{\tau_{ANODE}}{\sigma_{ANODE}} \right) \cdot j \quad (9)$$

wobei R_{OHM} dem Gesamtzellenwiderstand in $\Omega.m^2$, j der Stromdichte in A.m⁻², τ_i der Dicke der betrachteten Schicht in m, und σ_i der ionischen Leitfähigkeit im Elektrolyt oder der elektrischen Leitfähigkeit an der Anode bzw. Kathode in $\Omega^{-1}.m^{-1}$ entsprechen. Die Zellspannung, also die Spannung bei der die Zelle betrieben wird, entspricht dann der Summe der reversiblen Spannung, der ohmschen Verluste und der Überspannungen auf Anoden η_{ANODE} und Kathodenseite $\eta_{KATHODE}$.

$$U_{CELL} = E + \eta_{OHM} + \eta_{ANODE} + \eta_{KATHODE} \quad (10)$$

Die Überspannungen an der Kathode bzw. Anode gliedern sich jeweils in Konzentrationsüberspannungen und Aktivierungsüberspannungen.

Die Konzentrationsüberspannungen treten ein, wenn der Massentransport der gasförmigen Stoffe in der SOC-Zelle begrenzt wird [3]. Sie lassen sich folgendermaßen aufschreiben [4].

$$\eta_{CONC,KATHODE} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2}^{TPB} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{TPB} \cdot P_{H_2}}\right) \quad \eta_{CONC,ANODE} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{O_2}^{TPB}}{P_{O_2}}\right)^{0.5} \quad (11)$$

Mit der Zelltemperatur T , den Partialdrücken P_i^{TPB} an der Dreiphasengrenzfläche (TPB) und den Partialdrücken des Produkts P_i bzw. des Reaktionsmittels i an der Kathode bzw. an der Anode.

Die Aktivierungsüberspannungen sind mit der Kinetik der in den SOC-Zellen stattfindenden chemischen Reaktionen verbunden [3] und lassen sich mit unterschiedlichen Varianten der Butler-Volmer Gleichung [3, 5, 6] ermitteln. An der Kathode können beispielsweise die Aktivierungsüberspannungen $\eta_{ACT,K}$ durch die Butler-Volmer Gleichung wie folgt formuliert werden [4],

$$j_{TPB,K} = j_{0,K} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{F,K} \cdot F \cdot \eta_{ACT,K}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{B,K} \cdot F \cdot \eta_{ACT,K}}{RT}\right) \right] \quad (12)$$

wobei $\alpha_{F,K}$ und $\alpha_{B,K}$ den Ladungsübertragungskoeffizienten von flüssigen bzw. festen Phasen, $j_{TPB,K}$ der Stromdichte an der TPB (Kathode) und $j_{0,K}$ der Austauschstromdichte an der Kathode entsprechen¹. Die Austauschstromdichte an der Kathode $j_{0,K}$ bzw. an der Anode $j_{0,A}$ lassen sich folgendermaßen beschreiben,

$$j_{0,K} = \gamma_K \cdot \chi_{H_2}^c \cdot \chi_{H_2O}^b \exp\left(-\frac{E_{ACT,K}}{RT}\right) \quad j_{0,A} = \gamma_A \cdot \chi_{O_2}^a \cdot \exp\left(-\frac{E_{ACT,A}}{RT}\right) \quad (13)$$

wobei $E_{ACT,i}$ den Aktivierungsenergien, γ_i den exponentielle Vorfaktoren, χ_i den Molarfraktionen und a, b, c den konzentrationsabhängigen Konstanten an der Anode bzw. an der Kathode entsprechen.

Die Gleichungen (11) bis (13) können auch alternativ mittels Konzentrationen statt Partialdrücken ausgedrückt werden [2, 7], wobei der Zusammenhang zwischen Konzentrationen und Partialdrücken sich folgendermaßen beschreiben lässt [8].

$$C_i = \frac{P_i}{RT} \quad (14)$$

Die in einer Zelle erzeugte Wasserstoffmenge \dot{n}_{H_2} lässt sich durch das Faraday Gesetz für Elektrolyse herleiten, wobei j der Stromdichte in $A \cdot m^{-2}$, und A der Zellenoberfläche in m^2 entspricht.

$$\dot{n}_{H_2} = j \cdot \frac{A}{2F} \quad (15)$$

Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Nachweisen für dieses Gesetz.

Bei SOFC-Zellen-Herstellern wurden Stromdichten bis zu $0,8 A/cm^2$ erreicht². Bei Betrieb von Zellen im SOEC-Modus konnten schon deutlich höhere Stromdichten bis zu $-3,6 A/cm^2$ (bei $1,48 V$) für die-

¹ Die Aktivierungsüberspannungen an der Anode lassen sich gleichartig durch Gleichung (12) beschreiben.

² Quelle EIFER

Dampfelektrolyse demonstriert werden [9]. Jedoch werden die gegenwärtigen SOEC-Zellen und Stacks bei niedrigen Stromdichten betrieben, um lange Betriebszeiten von mehreren tausenden Stunden zu gewährleisten (generell zwischen -0,5 und -0,8 A/cm², siehe ADEL, HORIZONT oder planSOEC-Projekte).

Bei EIFER wurden Zelltests bei einer Stromdichte von -0,9 A/cm² während 15 000 Stunden durchgeführt (siehe Abbildung 0-3).

Da die Spannungen bei hohen Temperaturen niedrig sind, werden höhere Stromdichten bei vergleichbaren elektrischen Eingangsleistungen erreichbar. Deswegen können größere H₂-Mengen erzeugt und bessere Zelleffizienz erreicht werden. Darin liegt einer der größten Vorteile der HT-Elektrolyse im Vergleich zur NT-Elektrolyse.

1.1.3.2 Zelleffizienz

Die Zelleffizienz η_{ZELLE} kann als der Quotient zwischen dem Energieinhalt des erzeugten Wasserstoffs bei 298 K und der an der Zelle durchgeführten elektrischen Leistung P_{ZELLE} aufgeschrieben werden. Der Energieinhalt des erzeugten Wasserstoffs bei 298 K entspricht der Reaktionsenthalpie der HT-Elektrolyse unter Standardbedingungen $\Delta_R H_{298K}$. Da die Wasserspaltung die Gegenreaktion der H₂-Verbrennung darstellt, ist der Energieinhalt des erzeugten Wasserstoffs bei 298 K gleich seinem Brennwert HHV . Daher lässt sich die Zelleffizienz folgendermaßen aufschreiben [10-12],

$$\eta_{ZELLE} = \frac{\dot{q}_{H_2} \cdot \Delta_R H_{298K}}{P_{ZELLE}} = \frac{\dot{q}_{H_2} \cdot HHV}{U_{ZELLE} \cdot I} \quad (16)$$

wobei I der gesamten Strommenge in der Zelle entspricht (in A).

Die Zelleffizienz erhöht sich mit der Temperatur und kann um einen Faktor 1,15 erhöht werden, wenn Dampf aus einer Dampfquelle rückgewonnen wird.

1.1.4 Flächenspezifischer Widerstand (ASR)

Der sogenannte ASR entspricht dem flächenspezifischen elektrischen Widerstand einer Zelle und wird in $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ausgedrückt. Dieser kennzeichnet die Überspannungen in der Zelle sowie die ohmschen Verluste. Auf einer U-I-Kennlinie (oder sogenannte Polarisationskurve) entspricht der ASR der Steigung der Kurve. In den meisten Fällen ist der Verlauf einer U-I-Kennlinie einer Zelle linear (siehe z. B. Abbildung 0-3 von [13]).

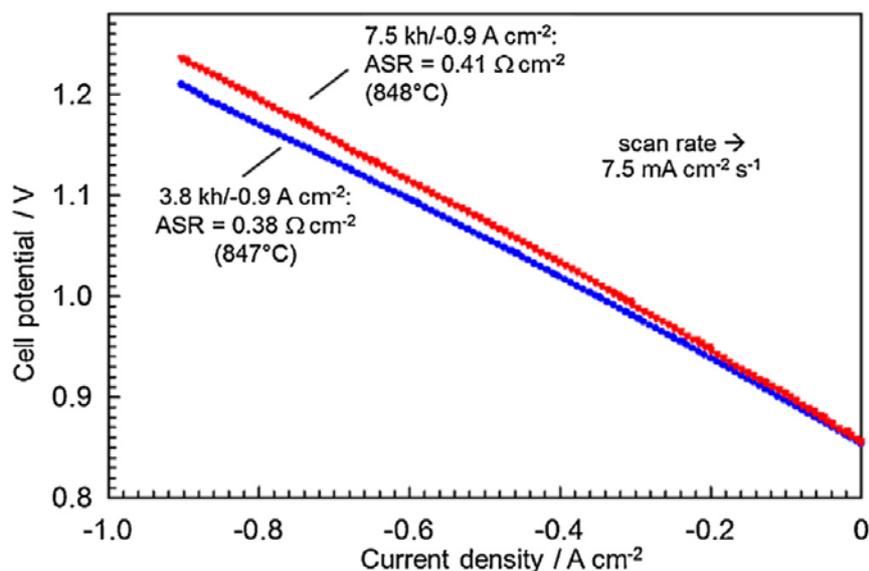


Abbildung 0-2: Polarisationskurven (U-j) für verschiedene Betriebszeiten (Scan auf $j=-0,9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ gestartet). Zur Berechnung der ASR wurde der Durchschnitt von gemessenen ASR-Werten für Stromdichten von $-0,9$ bis $-0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ verwendet. Quelle EIfER [13]

Der Zusammenhang zwischen Zellspannung, ASR, und Stromdichte wurde daher häufig in der Literatur mit folgender Gleichung angenähert [11, 14, 15],

$$ASR = \frac{U_{CELL} - E}{j} \quad (17)$$

wobei der ASR üblicherweise aus experimentellen Zelldaten als Funktion der Temperatur [14, 16] und manchmal des Drucks [17] ausgedrückt wurde¹, obwohl die wissenschaftliche Gemeinschaft über den Druckeinfluss auf die Zellenleistungen noch nicht übereinstimmt.

Es muss aber beachtet werden, dass Gleichung (16) nur im linearen Bereich der U-I-Kennlinie gültig ist. Bei hohen Stromdichten in der Zelle wird der Massentransport der reagierenden gasförmigen Stoffe begrenzt und die Aktivierungsüberspannungen können nicht mehr vernachlässigt werden [11], sodass der Verlauf der U-I-Kennlinie nicht mehr linear, sondern exponentiell ist.

Auf der Zellenebene zeigten beispielsweise die Zellen von der Firma Kerafol GmbH ASR-Werte von $0,38 \Omega\cdot\text{cm}^2$ und von $0,41 \Omega\cdot\text{cm}^2$ nach 7500 Stunden Betrieb jeweils bei 850 °C und $-0,9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (siehe Abbildung 0-2). Die in den Stacks integrierten SOEC-Zellen am Forschungszentrum Jülich (FZJ) zeigten durchschnittliche ASR-Werte von $0,165 \Omega\cdot\text{cm}^2$ bei ca. 800 °C und $-0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [18].

1.1.5 Betriebsmodi und Temperaturgradient

Es bestehen drei verschiedenen Betriebsmodi einer SOEC-Zelle oder eines Stacks, die in Abbildung 0-3 schematisch dargestellt werden. Wenn die ohmschen Verluste in der Zelle dem Wärmebedarf der Reaktion entsprechen, wird die Zelle thermoneutral betrieben. Dies bedeutet, dass die Ausgangsgase und Eingangsgase in der Zelle die gleiche Temperatur haben. Wenn diese ohmschen Verluste weniger als der Wärmebedarf der Reaktion betragen, wird die Zelle endotherm betrieben. Dabei verbrauchen

¹ Von daher ist Gleichung (16) nur bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gültig.

die Eingangsgase thermische Energie für die Elektrolyse, so dass die Ausgangsgase eine niedrigere Temperatur als die Eingangsgase haben. Wenn die ohmschen Verluste größer als der Wärmebedarf der Reaktion sind, wird die Zelle exotherm betrieben und die Ausgangsgase werden wärmer als die Eingangsgase.

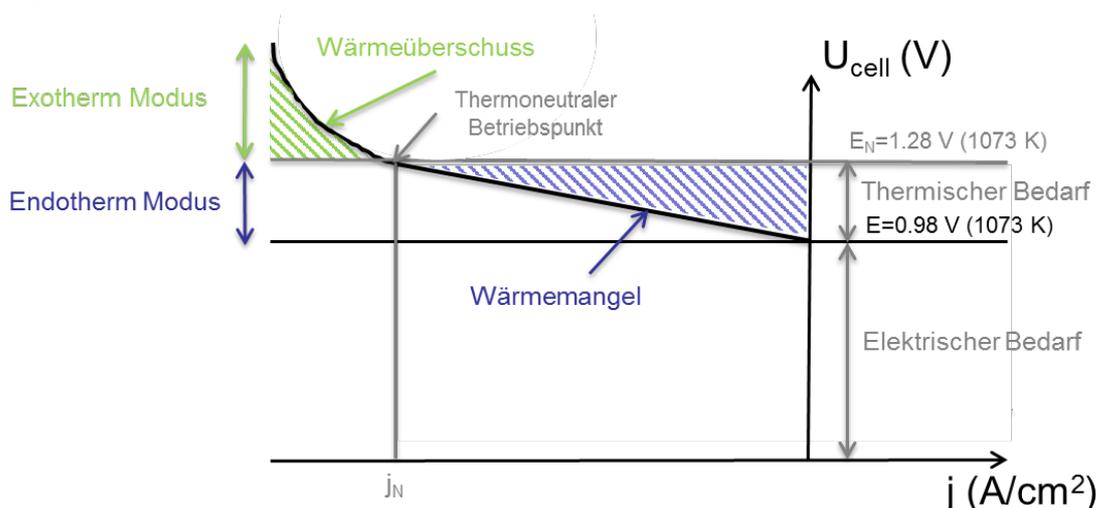


Abbildung 0-3: Schematische U-I-Kennlinie einer SOEC-Zelle mit Darstellung der verschiedenen Zellenbetriebsmodi von [12]

Bei den meisten SOEC-Stack-Herstellern wird der exotherme Betrieb bevorzugt, weil diese Betriebsweise dem Betriebsmodus von SOFC-Systemen entspricht. Daher werden wenige Anpassungen für die thermische Einbindung eines SOEC-Systems benötigt. Nichtsdestotrotz wäre der endotherme Betrieb eines SOEC-Systems möglich¹. Dieser ist vom Systemkonzept abhängig, was bedeutet, dass die Prozesswärme meist elektrisch über die Medien zugeführt werden muss. Im Vergleich zum exothermen Betrieb sollten die Eingangsgase bei höheren Temperaturen des Systems zugeführt werden.

Wie endotherm oder exotherm ein SOEC-System betrieben werden darf, wird von den thermischen Eigenschaften von SOEC-Zellen bestimmt. Diese sind schon seit mehreren Jahren bekannt und wurden im Rahmen der Entwicklung der SOFC Technologie untersucht. **Der thermische Gradient in einer Zelle sollte vorzugsweise 10 K/cm nicht überschreiten** [19]. Dieser Wert entspricht einer limitierten Zellenbruchwahrscheinlichkeit und wurde daher auch bei mehreren Modellierungsarbeiten verwendet [2, 15], wobei auch ein lineares Temperaturprofil in einer der Zellen angenommen wird. Die letzte Generation von Zellen weist eine **Zellenfläche von typischerweise 130 cm²** auf [11], daher lassen sich **theoretisch maximal erlaubte thermische Gradienten von ungefähr 110 K pro Zelle** herleiten.

Laut Angaben von SOEC-Herstellern ist der Temperaturgradient abhängig von:

- Stackanzahl (wie die Stacks oder die Module gegeneinander gestellt werden) und Stackintegration (Durchflusskonfiguration, „co-flow“, „counter-flow“, usw.);
- Lastpunkt und damit Temperaturniveau, dabei spielt die gewünschte mittlere Stacktemperatur eine große Rolle (750 oder 800 °C sind möglich).

Der Temperaturgradient ist im SOEC-Modus fast immer deutlich homogener als im SOFC-Modus. Im **SOFC-Modus werden maximale Gradienten von ungefähr 100 bis 150 K erreicht, wobei nur**

¹ Diese Information wurde von der Firma Sunfire GmbH bestätigt.

Werte von ca. 50 K für den Stack im SOEC-Modus beobachtet werden, da dieser nahe am thermoneutralen Punkt betrieben wird.

Die thermische Leistung eines SOEC-Stacks wird abhängig von der Stromdichte in Abbildung 0-4 dargestellt. Im SOFC-Modus kann der Stack nur exotherm gefahren werden, daher ist die erzeugte thermische Leistung größer. Im SOEC-Modus kann entweder exotherm, endotherm oder thermoneutral gefahren werden. Die erzeugte bzw. verbrauchte thermische Leistung ist bei vergleichbaren Stromdichten im SOEC-Modus viel geringer als im SOFC-Modus. Bei Laständerungen ist zudem die thermische Leistung im SOEC-Modus viel geringer als im SOFC-Modus. Deswegen entstehen größere thermische Gradienten in SOFC-Stacks. Von daher sollte die thermische Regelung eines SOEC-Stacks einfacher sein. Mehr Informationen zu thermischen Zyklen von SOEC-Systemen finden sich im Abschnitt 1.7.1.2.

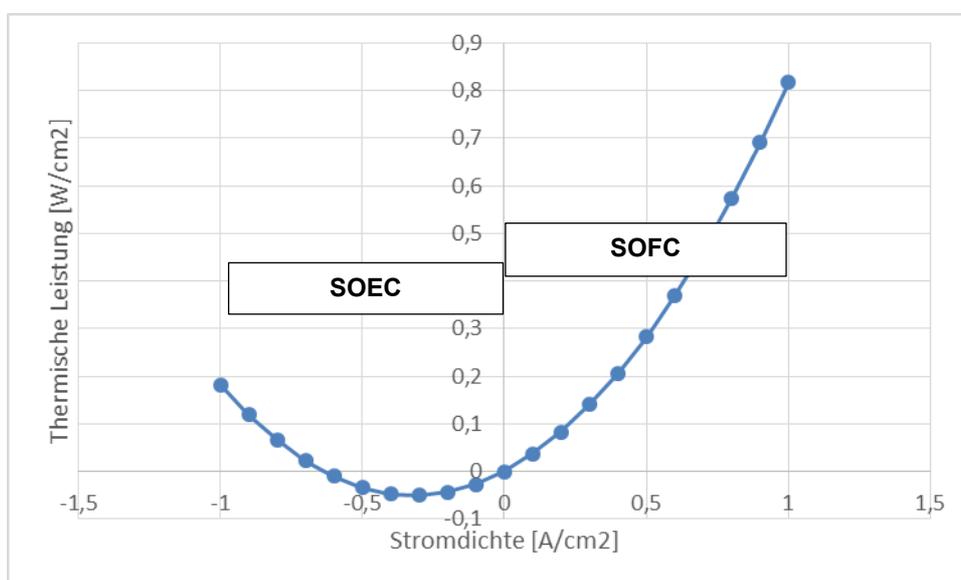


Abbildung 0-4: Benötigte bzw. erzeugte thermische Leistung eines Stacks im SOEC- bzw. im SOFC Modus, Quelle EIFER (Stack-ASR gleich $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)

In der Praxis ist die In-Situ-Charakterisierung von thermischen Gradienten in Zellen sowie in Stacks schwer durchzuführen, deswegen stehen in der Literatur nur wenige Daten zur Verfügung. In den SOEC-Systemen bei angefragten SOEC-Herstellern wird die Stacktemperatur über 0,5 mm Typ K Thermoelemente direkt im Stack auf der Anodenseite gemessen.

Die Temperatur wird zusätzlich auch am Eingang und Ausgang des SOEC-Stacks gemessen. Dadurch kann der thermische Gradient gut abgeschätzt werden.

Im Vergleich zu NT-Elektrolyse-Technologien sind bei SOEC-Systemen drei Betriebsmodi möglich: endotherm, exotherm und thermoneutral. Die benötigte bzw. erzeugte thermische Leistung ist im SOEC-Modus weit geringer als im SOFC Modus. Deswegen entstehen größere thermische Gradienten in SOFC-Stacks. Daher sollte die thermische Regelung eines SOEC-Stacks im statischen sowie im dynamischen Betrieb technisch einfacher sein.

1.2 SOEC-Zellen

Nachfolgend werden die allgemeine Struktur einer SOEC-Zelle und die unterschiedlichen Zellenarchitekturen beschrieben. Obwohl in den 80er Jahren tubuläre Zellen im Rahmen des HOT ELLY Projekts hergestellt wurden [20, 21], wird diese Zellengeometrie fast nicht mehr angewandt (siehe Kapitel 1.5). Die tubuläre Einstellung ermöglicht zwar eine bessere Kontrolle der mechanischen Spannungen, der Herstellungsprozess ist jedoch deutlich komplizierter als für flache Zellen. Deswegen werden nachfolgend nur flache Zellen berücksichtigt.

1.2.1 Zellmaterialien

Eine SOEC-Zelle besteht aus unterschiedlichen Schichten (siehe Abbildung 0-5), die auch in verschiedenen Formen bei den anderen Elektrolysetechnologien zu finden sind. Dabei werden keramische Materialien benutzt. Die Interkonnektoren gehören nicht zur Zelle und werden im Abschnitt 1.3.1 beschrieben.

- Der Elektrolyt ist die mittlere Schicht der Zelle und dient dem Übergang von O^{2-} Anionen von der Dreiphasengrenzfläche an der Kathode zum TPB an der Anode. Die Dreiphasengrenzfläche entspricht der gemeinsamen Grenze zwischen Ni, Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) und dem Vakuum, in dem alle elektrochemischen Reaktionen erfolgen [22].
- Die Elektroden: An der TPB zwischen Anode und Elektrolyt kombinieren sich O^{2-} Anionen und die Elektronen zu Sauerstoff, wobei Wasserdampf in Wasserstoff, Elektronen und O^{2-} Anionen am TPB zwischen Kathode und Elektrolyt gespalten wird.

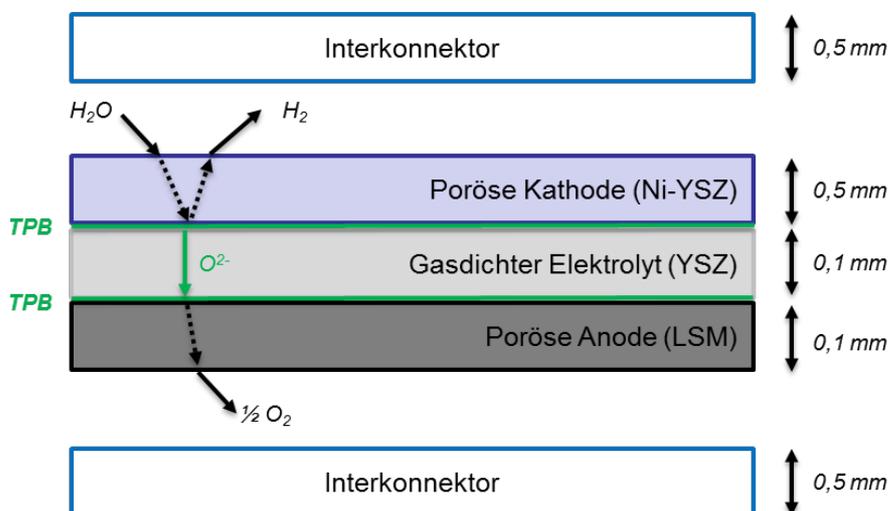


Abbildung 0-5: Schematische Darstellung einer SOEC-Zelle, nach [23]

Als Elektrolyt wird in den meisten Fällen Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)¹ benutzt. Das Material weist eine hohe O^{2-} Ionenleitfähigkeit und eine niedrige elektrische Leitfähigkeit auf, was den O^{2-} Anionenübergang fördert sowie auch eine gute Stabilität in Redox-Umgebung ermöglicht [24, 25] und es zudem gasdicht ist. Die Betriebstemperatur einer Zelle wird durch die Dicke des Elektrolyts und seiner Ionenleitfähigkeit bestimmt.

¹ Das Material besteht aus ZrO_2 als Substrat und enthält typischerweise 8%-mol Y_2O_3 .

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_{el}}{RT}\right) \quad (18)$$

NB: für YSZ, $\sigma_0 = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ S.K.cm}^{-1}$ und $E_{el} = 8,10^4 \text{ J.mol}^{-1}$ [26].

Daher kann die Ionenleitfähigkeit durch höhere Temperaturen oder niedrige Elektrolytdicken verbessert werden. Niedrige Betriebstemperaturen können durch niedrige Elektrolytdicken kompensiert werden, obwohl diese Vorgehensweise begrenzt ist [27]. Andere Elektrolytmaterialien werden untersucht und sind in der Literatur dokumentiert, wie Gadolinium dotiertes Ceroxid (CGO oder GDC), Scandium dotiertes Zirkonia [25], oder Lanthan Strontium Gallat Magnesia (LSGM).

Beide Elektrodenmaterialien sollen die TPB-Oberfläche maximieren. Ihre Porosität muss genügen, um den Gasübergang bis zum TPB zu erlauben. Eine chemische Reaktion zwischen Elektroden, Elektrolyt und Interkonnektoren soll verhindert werden. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Zellschichten sollten möglichst ähnlich sein, um die mechanischen Zwischenspannungen in der Zelle zu vermindern, was zu Zellenbruch bzw. Zellenaufspaltung führen kann. Zuletzt sollten beide Elektroden eine hohe elektrokatalytische Aktivität aufweisen [27].

Viele Elektrodenmaterialien werden untersucht und in der Literatur dokumentiert, wie Lanthan Strontium Manganat Chromit (LSCM) [25] an der Kathode oder Lanthan Strontium Kobalt Ferrit (LSCF) an der Anode. Am häufigsten werden an der Kathode aber Ni/YSZ und an der Anode Lanthan Strontium Manganate-Typ (LSM)¹ Materialien verwendet.

1.2.2 Elektrolytgestützte und Elektrodengestützte Zellen

Abhängig vom ursprünglichen Zellensubstrat (Anode oder Elektrolyt) werden die SOEC-Zellen elektrodengestützt bzw. elektrolytgestützt genannt. Der Herstellungsprozess lässt sich in folgenden Schritten gliedern.

- Einkauf der Rohmaterialien zur Produktion der Oxidpulver aus Rohmaterialien ;
- Dimensionierung der Pulver, um die benötigte Korngrößenverteilung zu erreichen.
- Herstellung der mechanischen Unterstützungsschicht (Substrat) durch Tape-Casting, Slip-Casting, Aufpressen, usw.;
- Auf dem Substrat werden dann die beiden dünnen Schichten abgedruckt, beispielsweise durch Tauchbeschichtung, Spritzgasabscheidung usw. Das Substrat muss dieser Behandlung widerstehen, daher stellt das Substrat immer die dickste Schicht einer SOEC-Zelle dar. Da die Elektrodenmaterialien porös sind, sind elektrodengestützte Zellen in der Regel dicker als elektrolytgestützte Zellen². Deswegen weisen die Zellen eine höhere Wärmekapazität auf und müssen bei höheren Temperaturen betrieben werden.
- Konditionierung, Trocknung und Sinterung.

Die zwei Zellenarten werden in Abbildung 0-6 schematisch dargestellt.

¹ Die allgemeine chemische Formulierung von LSM Materialien lautet $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$

² Quelle: EIFER.

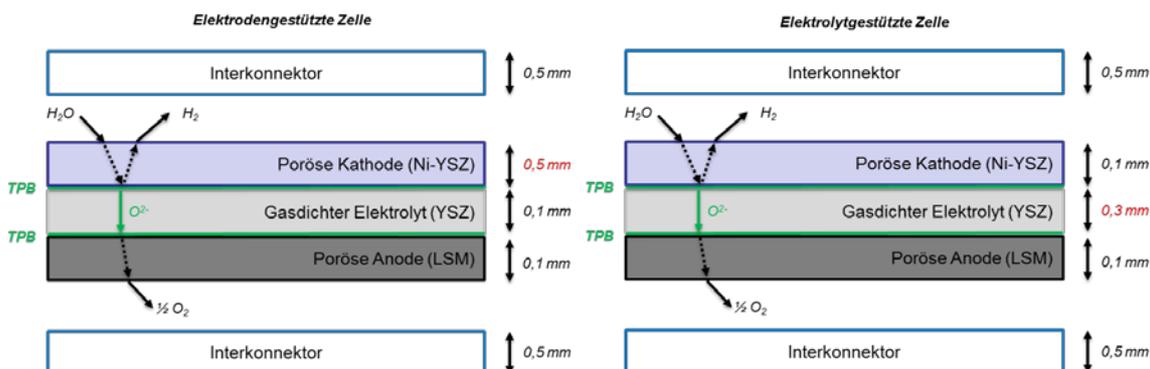


Abbildung 0-6: Exemplarische Darstellung einer elektrodengestützten (links) und elektrolytgestützten Zelle (rechts)

Bei den meisten SOEC-System-Herstellern werden anodengestützte (oder sogenannte elektrodengestützte) Zellen verwendet. Im Gegensatz dazu werden von Sunfire GmbH elektrolytgestützte Zellen benutzt. Die Firma Haldor Topsoe A/S besitzt gegenwärtig das einzige Stack-Design, das die Integration von beiden Zellentyp erlaubt¹.

Die SOEC-Zellen, die bisher die besten Leistungen aufweisen, wurden im Rahmen des Projekts Sunfire bei Eifer getestet [13]. Ihre Eigenschaften und Geometrien sollten daher als Arbeitsbasis für die Modellierung des SOEC-Systems betrachtet werden. Sie werden in folgender Tabelle zusammenfassend dargestellt.

Bei den künftigen Zellenleistungen werden folgenden Annahmen getroffen.

- Der Dampfkonzessionsgrad der Zellen in [13] betrug 51%, aber Dampfkonzessionsgrade bis zu 80% wurden von Stackherstellern berichtet². Daher wird dieser Wert für die künftigen Zellen angenommen.
- Obwohl die von Schefold et al. bei Eifer getesteten Zellen nur 45 cm² aufwiesen, wurden schon Zellen bis zu 130 cm² Oberfläche bei den gegenwärtigen Stacks angewandt. Es wird also angenommen, dass die künftigen Zellen vergleichbare Oberflächen aufweisen sollten. Der Bedarf nach größeren Zellen wurde dabei als nicht wichtig zur Verbreitung der SOEC-Technologie eingeschätzt (siehe Abschnitt 1.7.6.1).
- Niedrigere Degradationsraten als in [13] sollten auch in Zukunft erreicht werden. Im Vergleich dazu wurden 2010 schon im SOFC-Modus Stackdegradationen von 0,4%/1000 Stunden vom Zellenhersteller staxera GmbH berichtet, was Zielwerte von 40000 Stunden Betrieb erwarten lässt.
- Es wird angenommen, dass die Dicke der jeweiligen Zellschichten künftig nicht unterschiedlich sein sollte, da die gegenwärtigen Zellen schon relativ dünn sind.
- Die ausgewählten Zellen enthalten zwei Ionendifusionsschichten aus GDC, die die Diffusion der Sauerstoff-Ionen an der TPB unterstützen. Diese werden bei der Modellierung nicht berücksichtigt, um den Berechnungsaufwand zu begrenzen. Sie werden aber in der technisch-wirtschaftlichen Analyse beachtet.

¹ Quelle: Eifer.

² Quelle : Vortrag von O. Posdziech, Sunfire GmbH, « Development of High-Temperature Electrolysers for Renewable Electricity Storage », Hydrogen Days, Prague, 2015

Parameter/Eigenschaft	[Einheit]/Material	Wert/Annahme (gegenwärtig)	Wert/Annahme (künftig)
Max. Dampfkonzentrationsgrad	[%]	51	80
Zellenoberfläche	[cm ²]	45	130
Degradation	[%V/1000 Stunden]	0,6 Degradation im dynamischen und im statischen Betrieb ähnlich	0,4 Degradation im dynamischen und im statischen Betrieb ähnlich
Lebensdauer	[Stunden]	23000 (ca. 3 Jahren)	40000 (ca. 4,5 Jahren) ¹
Zellenarchitektur	/	Elektrolytgestützte Zelle	„
Zellengeometrie	/	flach	„
Elektrolyt	[µm] 6/1 mol- % Skandia/Ceria dotiertes Zirkonoxid (6Sc1CeSZ)	130	„
Anode	[µm] Lanthan Strontium Kobalt Ferrit (LSCF)	25	„
Kathode	[µm] Nickeloxid Gadolinium dotiertes Ceria (Nio/GDC)	25	„

Tabelle 0-1: Zusammenfassung der gegenwärtigen und zukünftigen (geplanten) Leistungen und geometrischen Eigenschaften der SOEC-Zellen

¹ Mit einer Betriebsspannung von 1,3 V entspricht eine Degradation von 0,4%/1000 Stunden einer Spannungserhöhung von 0,208 V nach 40000 Betriebsstunden (lineare Degradation) und einer Betriebsspannung von 1,51 V. Bei Betriebsspannungen von 1,5 V wird in der wissenschaftlichen Gemeinschaft davon ausgegangen, dass die HT-Elektrolyse nicht mehr vorteilhaft ist verglichen mit der NT-Elektrolyse.

1.3 SOEC-Stack

Ein Stack besteht aus mehreren gestapelten SRU¹. Zur Abdichtung zwischen dem Stack und der Umgebung sowie zwischen Anoden- und Kathodenraum im Stack wurden Dichtungen verwendet. Die Endplatten entsprechen den oberen und unteren Stackplatten und dienen als elektrische Kontaktflächen. Ein exemplarischer Stack wurde in Abbildung 0-7 dargestellt (ohne Endplatten und Dichtungen).

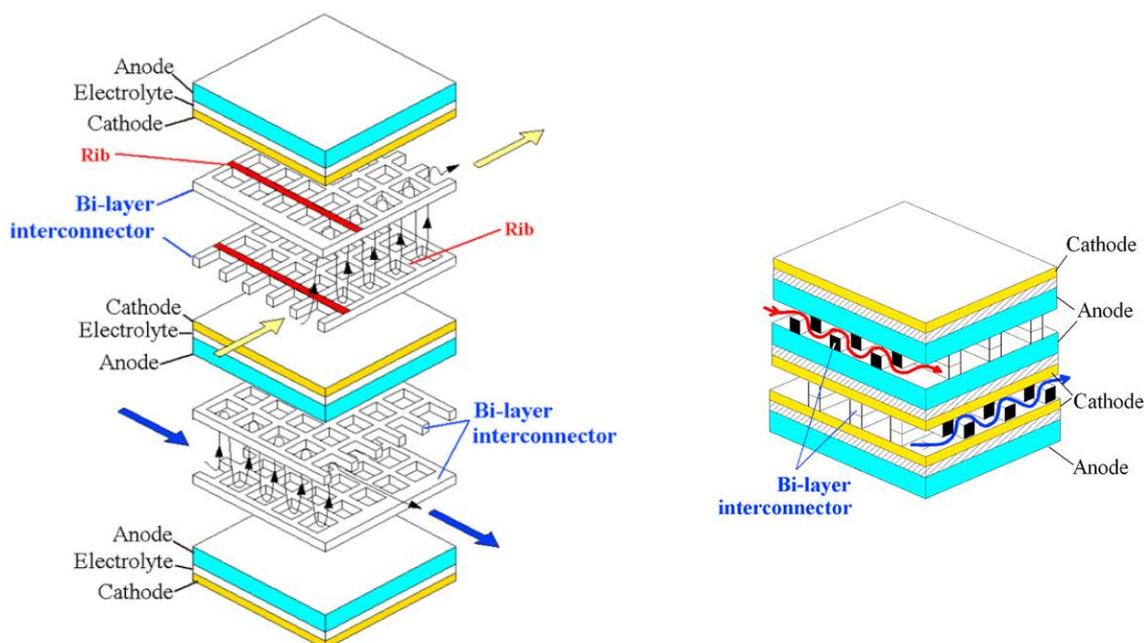


Abbildung 0-7: Exemplarischer SOFC-Stack mit bipolaren Interkonnektoren und „cross-flow“ Design [28] von [29]

1.3.1 Interkonnektoren

Die Interkonnektoren gehören nicht zur Zelle, sind aber unerlässlich zur Stack-Integration.

- Sie sichern die elektrischen Kontakte zwischen den Zellen in einem Stack und dienen als Dichtung zwischen Kathoden- und Anodenraum, um Leckagen zu verhindern;
- Sie dienen dazu, die Gase auf den Elektrodenoberflächen zu verteilen.

Daher müssen Sie folgenden Eigenschaften besitzen.

- In oxidierenden sowie in reduzierenden Umgebungen chemisch stabil sein;
- Eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie den Anoden- und Kathoden-Materialien vergleichbare Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen [25].

Die Verminderung der Elektrolytdicke in den letzten Jahren ermöglichte es, niedrigere Betriebstemperaturen zu erreichen. Somit konnte teilweise auf keramischen Materialien verzichtet werden. Materialien wie chrombasierte Edelstähle wurden untersucht, was aber Korrosionsprobleme mit sich brachte. Paradebeispiele dafür sind unter anderem Crofer 22 APU und Crofer 22 H von ThyssenKrupp, Sandvik Sanergy HT von Sandvik Materials Technology AB und ZMG 232 G10 von Hitachi Metals [30]. Die beobachtete Korrosion erfolgt auf die Interkonnektoren an der Anode- und auf

¹ SRU: „Single Repeat Unit“: besteht aus einem Interkonnektor und einer Zelle, die aufeinander gestapelt werden.

der Kathodenseite [31]. Dabei wird Chrom verdampft und im Wasserdampf bzw. im Sauerstoff gelöst. Der Korrosionsschutz und die Chromverdampfung dieser Metalllegierungen kann mit Oberflächenbehandlungen durch Perovskit-Struktur oder Spinell-Struktur verbessert bzw. begrenzt werden [30-33].

1.3.2 Dichtungen

Die Dichtung muss folgende Eigenschaften vereinen (Liste von [34] übernommen).

- Chemischer Widerstand gegenüber Gas an der Anoden bzw. an der Kathodenseite bei hohen Temperaturen (zwischen 650 und 850 °C);
- Mechanischer Widerstand über tausende thermische Zyklen bei stationären oder Mobilitätsanwendungen;
- Chemische Verträglichkeit mit den angrenzenden Komponenten, unter anderem mit den metallischen Interkonnektoren sowie mit den Zellen;
- Eine hohe und stabile elektrische Resistivität aufweisen;
- Günstig, einfach zusammenstellbar und dazu fähig, die Herstellungstoleranzen der anderen Stack-Komponenten zu kompensieren.

Es existieren verschiedene Dichtungsarten.

- **Verklebende Dichtungen** wurden am häufigsten bei der SOC-Technologie angewandt und hier an den angrenzenden Oberflächen verwendet [34]. Aus diesem Grund sollten sie möglichst gleiche Ausdehnungskoeffizienten aufweisen [34]. Sie weisen ziemlich kleine Leckage-Raten auf [34]. Nachteilhaft ist ihre Empfindlichkeit auf thermo-mechanische Spannungen bei thermischen Zyklen [34, 35]. Dabei werden Glas- oder Glas-Keramik-Materialien angewandt [35].
- **Nicht verklebende komprimierbare Dichtungen** weisen einen höheren Widerstand gegenüber thermo-mechanischen Spannungen auf, weil sie nicht mit den angrenzenden Komponenten verbunden werden. Daher wird eine Druckspannung bei SOC-Stacks benötigt, um eine angepasste Dichtungsleistung zu erlauben sowie gute elektrische Kontakten zwischen Zellen und Interkonnektoren zu gewährleisten [35]. Im Gegensatz zu verklebenden Dichtungen zeigen sie größeren Leckage-Raten, welche meistens an den Grenzoberflächen bei niedrigen Druckspannungen erfolgen [35]. **Typische Druckspannungen betragen mehreren MPa** [34]. **Verdichtbare Dichtungen aus Glimmer-Materialien¹ wurden untersucht, aber konnten bisher laut den Herstellern nicht über 5 bar betrieben werden^{2,3} und zeigten begrenzte Korrosionswiderstände.** Das Material Thermiculite 866 der Firma Flexitallic⁴ wurde speziell für SOC-Anwendungen entwickelt und besteht aus ca. 50% Vermikulit und 50% Speckstein, deren chemische Zusammensetzungen $[(K,Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2]$ bzw. $[(Mg_3Si_4(OH)_2)]$ lauten [34]. Es wurde erfolgreich auf einem 10-Zellen Stack getestet mit einer Leckage-Rate von 0.7% im Nominalbetrieb [35] und wies zudem auch eine niedrigere Permeabilität als Glimmer-basierten Materialien auf [34].

¹ Glimmer beziehen sich auf eine Gruppe von Schichtsilikaten.

² Quelle: Vergleich Broschüre von Glimmer und Thermiculite Dichtungsmaterialien, verfügbar unter <http://www.flexitallic.com/uploads/files/flyMicaTherm.pdf>, abgerufen am 08.03.2016.

³ Quelle: Broschüre der Statotherm-HT-9560 Dichtungen von der Firma EagleBurgmann, verfügbar unter <http://www.eagleburgmann.com/en/products/compression-packings-gaskets/mica-gasket-sheets/statotherm-ht-9560>, abgerufen am 08.03.2016.

⁴ Quelle: Broschüre der Thermiculite SOFC 866 bzw. 866 LS Dichtungen von der Firma Flexitallic, verfügbar unter http://www.flexitallic.eu/upload/brochures/Thermiculite_SOFC_866_866LS_Brochure.pdf, abgerufen am 08.03.2016.

Je größer die Zellen, desto höher die benötigten Druckspannungen. Bei großen Zellen werden komprimierbare Dichtungen besonders problematisch, da größere, schwierigere und daher komplexere Drucksysteme benötigt werden. Meistens werden dabei Druckstangen verwendet, welche durch die thermische Isolierung des Moduls implementiert werden sollen, was höhere Wärmeverluste mit sich bringt. Niedrigere Verdichtungs-niveaus würden die Anwendung von dünneren und weniger robusten Materialien ermöglichen [35].

Es gibt zwei Dichtungsarten, die in der Industrie verwendet werden:

Verklebende Dichtungen werden am häufigsten benötigt, weisen kleine Leckage-Raten auf, sind aber besonders empfindlich bei thermischen Zyklen. Dabei werden glas- oder glaskeramische Materialien angewandt.

Nicht verklebende komprimierbare Dichtungen weisen höhere Leckage-Raten auf, können aber bei höheren Druckspannungen betrieben werden. Typische Materialien sind Glimmer-basiert oder das neue Thermiculite 866.

1.3.3 Endplatten

Die Endplatten dienen als elektrischer Kontakt des Stacks und werden auch zur Beladung der gestapelten Komponenten benötigt. Sie bestehen normalerweise aus Edelstahl (beispielsweise aus Crofer APU).

1.3.4 Stack-Integration

Die Stack-Integration bezieht sich auf die Zusammenstellung eines SOC-Stacks und wird folgendermaßen durchgeführt.

- Die Interkonnektoren, die Zellen und die Endplatten werden zuerst aufeinander gestapelt und abgedichtet.
- Die elektrischen Kontakte werden geprüft ;
- Nach Lieferung wird der Stack in der Testumgebung positioniert. Die Gasverteilungsplatte wird dann mit dem Verteiler verbunden. Diese wird zur Verteilung der Gase im Stack benötigt und dient der Gaszufuhr bzw. Gasabfuhr. Abhängig von den Herstellern und den Systemgrößen besteht sie beispielsweise aus Inconel [36] oder Glimmer.
- Letztendlich wird der Stack mechanisch belastet. Zum Beispiel wurde der 5-Zellen Stack der Firma Haldor Topsoe im Rahmen des ADEL Projekts mit einer pneumatischen Belastung von 2,3 kN beaufschlagt, die von einer keramischen Stange verübt wurde [36].

Eine typische Zusammenstellung eines SOEC-Stacks wird in Abbildung 0-7 dargestellt (ohne Endplatten).

Unterschiedliche Stack-Architekturen sind möglich. Mit einem „cross-flow“ Design fließen die Ströme an der Anode und an der Kathode in perpendikularen Richtungen (siehe Abbildung 0-7). Im „counter-flow“ Design sind beide Ströme entgegengesetzt und im „co-flow“ Design werden die Ströme parallel in der Zelle geführt.

Es konnte zwischen den Herstellern kein Trend identifiziert werden. Zum Beispiel wiesen die am Idaho National Laboratory (INL) getesteten Stacks von der Firma Ceramtec Inc ein „cross-flow“ Design auf [37, 38]. Der am EIFER getesteten 5-Zellen Stack von Haldor Topsoe wies eine „cross-flow“ Architektur auf [36]. Die Firma Hexis benutzt bei ihren SOFC-Systemen ein „co-flow“ Design. Bei anderen Herstellern wurden sowohl „co-flow“ als auch „counter-flow“ Designs verwendet.

1.3.5 ASR eines SOEC Stacks

Der ASR eines SOEC-Stacks ist meistens höher als der ASR einer einzelnen Zelle. Die in einem Stack gestapelten Komponenten (Interkonnektoren, Endplatten) besitzen auch ihren eigenen elektrischen Widerstand. Es ist schwierig, gleichzeitig einen guten elektrischen Kontakt und eine gute homogene Gasverteilung zu gewährleisten, was zu zusätzliche Kontaktüberspannungen führt. [39].

Im Vergleich zu SOEC-Zellen sind wenige Daten zum ASR von SOEC-Stacks in der Literatur verfügbar, da die Hersteller die Ergebnisse aus den Stacktests als vertraulich behandeln. Außerdem werden aufgrund hoher Investitionskosten weniger Stacktests als Zellentests durchgeführt. Deshalb erfolgt derzeit die Verbesserung der Stackintegration langsamer als die der Zellen¹.

Die Unterschiede der Performance der verschiedenen Zellen in einem Stack werden in wenigen Quellen dokumentiert [36, 39], da die U-I-Kennlinien der jeweiligen Zellen in einem Stack selten veröffentlicht werden [39].

2012 wurde ein 10-Zellen Stack von Ceramatech Ltd getestet. Die Zellen zeigten einen ASR von $0,75 \Omega \cdot \text{cm}^2$, wobei der Stack einen ASR von $1,25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aufwies [40]. Bei einem 10-Zellen Stack von der Firma Haldor Topsoe wurde ein ASR-Wert von $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ festgestellt, bei einer ASR der Zellen von $0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [41]. Im ADEL Projekt wurde ein 5-Zellen Stack mit optimiertem Dichtungsdesign und Schutzschichten bei EIFER getestet. Dabei wurden vergleichbare ASR-Leistungen bei den Zellen und dem Stack gemessen² (zwischen $0,59 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und $0,74 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Auf Stackebene sind weniger Daten als auf Zellenebene verfügbar, hauptsächlich wegen der Vertraulichkeit und der höheren Stackinvestitionskosten. Der ASR wird meistens erhöht durch die Stackintegration, aber dieses Phänomen ist schwer einzuschätzen wegen der mangelhaften Literaturdaten und der Streuung der berichteten Werte.

Im Rahmen von Res2CNG wird also angenommen, dass die Stacks künftig die gleichen Leistungen wie die besten Zellen erreichen werden. Diese Leistungen werden als Eingangsparameter der Modellierung betrachtet.

¹ Diese Informationen wurden von unterschiedlichen Forschungsbeteiligten betätigt.

² Quelle: Endbericht des ADEL Projekts <http://adel-energy.eu/>, verfügbar unten http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/project_publicable_reports/Publishable%20Summary%20-%20FCH_JU_ADEL%28256755%29_Final_Report.pdf, abgerufen am 22.02.2016.

1.4 SOEC-Systeme

Der Begriff „SOEC-System“ bezieht sich in diesem Bericht auf dem oder den SOEC-Stacks und deren Nebenaggregate (Gleichrichter, Wärmetauscher, Pumpen, Erhitzer, Verdichter usw.). Im folgenden Abschnitt werden diese kurz beschrieben. Ein typisches SOEC-System wird in Abbildung 0-8 dargestellt. Obwohl mehrere Varianten möglich sind [38], werden häufig die gleichen Nebenaggregate bei einer thermischen Integration eines SOEC-Systems verwendet.

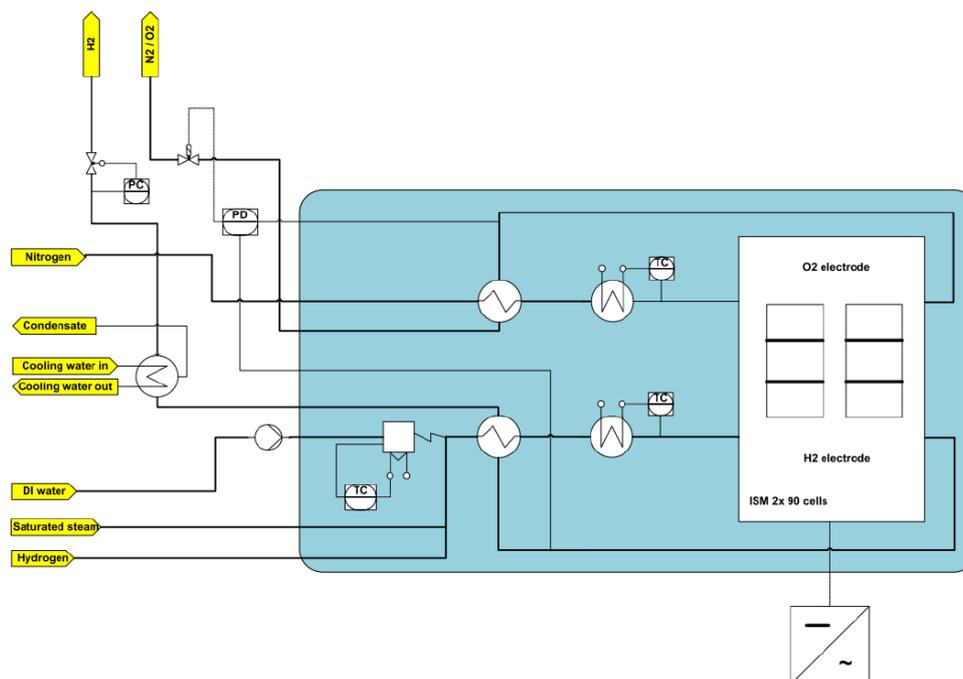


Abbildung 0-8: Schematische Anlagenskizze eines SOEC-Systems von der Firma Sunfire GmbH¹

Verdampfer

Im Verdampfer wird das Wasser verdampft, wobei der Dampf gleichzeitig mit dem Wasserstoff gemischt werden kann (siehe Abbildung 0-8 oder [38]), oder alternativ danach in den Rohrleitungen gemischt werden kann. Der Dampf wird in den meisten Fällen mit 5 vol-% Wasserstoff gemischt, um die Oxidation von Nickel an der Kathode zu vermeiden [42, 43].

Die kontinuierliche Erzeugung vom Dampf bei kleinen Systemen (Größenordnung 10 kW) bringt Schwierigkeiten mit sich und verursacht Spannungsschwankungen (siehe Abbildung 0-9).

¹ Quelle : Vortrag von O. Posdziech, Sunfire GmbH, « Development of High-Temperature Electrolysers for Renewable Electricity Storage », Hydrogen Days, Prague, 2015

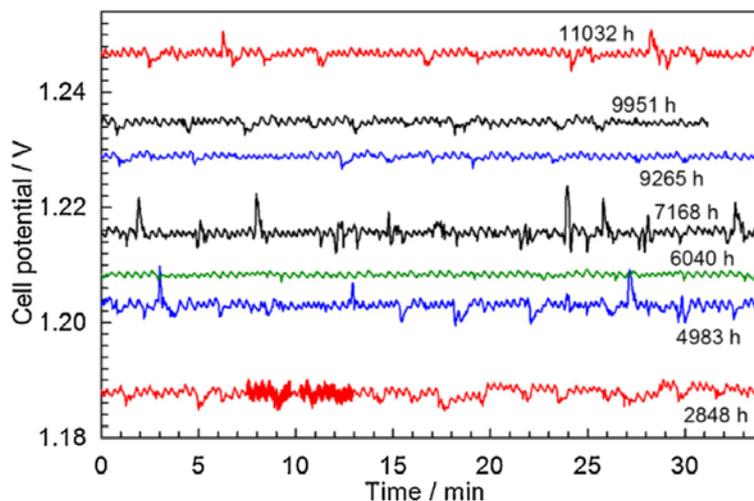


Abbildung 0-9: Spannungsschwankungen in einer SOEC-Zelle wegen nicht idealer Dampferzeugung im Verdampfer [13]

Bei größeren Systemen ist dies aber nicht mehr problematisch, da andere Technologien für die Nebenaggregate (Pumpen und Verdampfer) verwendet werden¹.

Erhitzer

Erhitzer werden gebraucht, um die Temperatur der Eingangsgase an der Anode (Spülluft oder Sauerstoff) oder an der Kathode (Wasserstoff und Dampf) anzupassen.

Pumpen/Verdichter

Flüssiges Wasser wird im Verdampfer mit einer Pumpe zugeführt und ein Verdichter wird zum Umlauf oder zur Verdichtung der Spülluft bzw. Sauerstoff benötigt.

Wärmerückgewinnungssystem

Um die thermische Einbindung des Systems zu optimieren und die Wärme der Ausgangsgase zurück zu gewinnen werden Hochtemperaturwärmetauscher implementiert. Dabei werden die Eingangsgase mit den Ausgangsgasen überhitzt.

Verflüssiger

Die gekühlten Ausgangsgase werden dann im Verflüssiger eingespeist, um den erzeugten Wasserstoff vom Dampf zu trennen.

Durchflussmessgeräte/Ventile

Zur Kontrolle der Durchflussmenge und des Betriebsdrucks auf Anoden- und Kathodenseite werden Durchflussmessgeräte bzw. Ventile verwendet.

¹ Dies wurde 2014 im Rahmen von internen EIFER Studien von Herstellern bestätigt.

1.5 Forschungsbeteiligte

Die Mehrheit der Forschungsbeteiligten befindet sich in Europa, weil die SOEC-Technologie hier am ausgereiftesten ist ¹. Daher werden nachfolgend europäische akademische oder industrielle Forschungsbeteiligte zusammenfassend gelistet, die im Bereich SOC Forschungsaktivitäten betreiben. Dabei wird zwischen SOFC und SOEC Forschungsaktivitäten unterschieden.

Quelle	SOFC	SOEC
CEA Liten (FR)		X
CeramTec GmbH (DE)	X	X
DLR (D)	X	X
DTU Risø (D)	X	X
Elcogen (FIN, EE)	X	
Elring Klinger AG (DE)	X	
FZJ (DE)	X	X
Haldor Topsoe (D)		X
HEXIS (DE)	X	
HTCeramik (SW)	X	
HyGear (NL)	X	
ICI Caldaie (IT)	X	
Kerafol GmbH (DE)	X	X
SOLIDpower (IT)	X	
Sylfen (FR)		X
Sunfire GmbH (DE)	X	X

Tabelle 0-2: Forschungsbeteiligten der SOC-Technologie

Nachfolgend werden daher nur die europäischen Forschungsbeteiligten genauer beschrieben mit einem Fokus auf ihre Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten bei der Herstellung von SOEC-Systemen.

CEA (Liten)

Die SOC-Forschungsaktivitäten starteten am CEA Anfang der 2000'er Jahren im Rahmen eines französischen Hochtemperatur-Brennstoffzellenprogramms. Die SOEC Forschungsaktivitäten wurden 2005 gestartet. Der erste SOEC-Prototyp wurde 2013 aufgebaut und ein Projekt zur Systementwicklung begann 2014. Aus den Forschungsaktivitäten am CEA Liten wurde 2015 die Start-up Firma Sylfen gegründet.

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)

Die Forschungsaktivitäten am DLR umfassen die Herstellung von anodengestützten SOFC- bzw. SOEC-Zellen und Stacks ², sowie ihre elektrochemische Charakterisierung (EIS und U-I-Kennlinien, fortschrittliche Analyse- und Diagnostikmethoden, Bestimmung des Degradationsverhaltens). 2009

¹ Quelle EIFER.

² Quelle: http://www.dlr.de/tt/desktopdefault.aspx/tabid-2912/4405_read-6465/, abgerufen am 14.03.2016.

wurde einen Teststand zur Untersuchung des Druckbetriebs von SOFC- und SOEC-Zellen eröffnet. Durch die präzise Druckregelung konnten Zellen bis zu 8 bar betrieben werden¹.

DTU Risø

Die Forschungsaktivitäten bei DTU Risø wurden in 1989 im Bereich SOFC gestartet. 2001 begann die Zusammenarbeit mit der Dänischen Firma Haldor Topsøe im Rahmen von großen öffentlich finanzierten Projekten². 2014 wurde Topsoe Fuel Cell³ geschlossen und die SOEC- und rSOC⁴ - Aktivitäten der Firma (hierunter 30 Mitarbeiter) wurden in der Abteilung DTU Energy Conversion am Risø Campus integriert. DTU Risø nahm an vielen Forschungsprojekten zur Entwicklung der SOEC Technologie teil, unter anderem Hi2H2, ReIHy, planSOEC. Sie entwickelt SOEC-Zellen, Stacks und Prototypen.

ElringKlinger AG

Die deutsche Firma wurde 1994 gegründet⁵. Sie entwickelt und verkauft Stackkomponenten (Interkonnektoren, Stackgehäuse, thermische Isolierung usw.) sowie SOFC-Stacks für Mikro-KWK und APU⁶ Anwendungen. Sie hat auch an SOEC-Forschungsprojekten wie HORIZONT teilgenommen. 2014 kaufte Elringklinger 75% der Firma new enerday GmbH⁷. Dieses Unternehmen verkauft die Systeme mit den Stacks von Elringklinger. Bei den Stacks werden die Zellen von der deutschen Firma CeramTec GmbH integriert.

FZJ (Forschungszentrum Jülich)

Die Forschungsaktivitäten im SOC-Bereich wurden Anfang der 1990er Jahre gestartet und zielen auf die stationäre dezentrale Energieversorgung (für die Hausenergieversorgung sowie für die dezentrale Kraft-Wärme-Kopplung). Dabei wird auf das sogenannte anodengestützte⁸ flache Konzept fokussiert⁹. Das FZJ entwickelt SOC-Zellen bzw. Systeme für SOFC- und SOEC-Anwendungen¹⁰ von 1 bis 100 kW und wurde unter anderem an den SOEC-Forschungsprojekten HORIZONT und SUNFIRE beteiligt.

Haldor Topsoe

Die Firma wurde 1940 gegründet. Die ursprünglichen Aktivitäten waren die Entwicklung von Katalysatoren (Schwefelsäure), sie wurden aber mit der Zeit auf thermochemische und elektrochemische Prozesse erweitert¹¹. Die Forschungsaktivitäten im Bereich SOC starteten 2001 in

¹ Quelle: „THEMENHEFT FORSCHUNG Erneuerbare Energien“, Universität Stuttgart, 2010, verfügbar unter http://www.uni-stuttgart.de/hkom/publikationen/themenheft/06/Themenheft_EE_gesamt.pdf, abgerufen am 14.03.2016.

² Quelle: <http://www.dtu.dk/english/News/2014/10/Fuel-cells-development-continuing-despite-Topsoe-closure?id=64e3b0d5-153c-49f6-ab96-f6125c4720c3>, abgerufen am 09.03.2016.

³ Eine Tochterfirma von Haldor Topsoe, die als eine Start-up Firma von DTU Energy Conversion angesehen werden kann.

⁴ rSOC: reversible Solid Oxid Zellen

⁵ Quelle : <http://www.elringklinger.de/en/company/glance/history>, abgerufen am 09.03.2016.

⁶ APU: Auxiliary Power Unit (Hilfstriebwerke)

⁷ Quelle: <http://www.elringklinger.de/en/products-technologies/fuel-cells#ui-id-4>, abgerufen am 09.03.2016.

⁸ NB: eine anodengestützte Zelle in SOFC-Modus entspricht einer kathodengestützten Zelle in SOEC-Modus.

⁹ Quelle: http://www.fz-juelich.de/portal/DE/Forschung/EnergieUmwelt/Brennstoffzellen/SOFC/_node.html, abgerufen am 10.03.2016.

¹⁰ Quelle : http://www.fz-juelich.de/iek/iek-3/DE/Forschung/SOFC/_node.html, abgerufen am 10.03.2016.

¹¹ Quelle: <http://www.topsoe.com/about/history>, abgerufen am 10.03.2016.

Zusammenarbeit mit DTU Risø. 2014 kaufte die Firma eine nichtausschließliche Lizenz zur kommerziellen Nutzung der DTU Risø Technologie¹. Haldor Topsoe entwickelte SOEC-Stacks und Systeme und wurde durch ihre Tochterfirma Topsoe Fuel Cell in mehreren SOEC-Forschungsprojekten integriert, wie RelHy, planSOEC und ADEL.

Sunfire GmbH²

Die Firma wurde 2010 aus einer technischen und wirtschaftlichen Machbarkeitsstudie³ zum Thema Power-to-Liquids und Power-to-Gas und aus der dementsprechenden Laboranlage zum Nachweis der Machbarkeit gegründet. 2012 erfolgt der Zusammenschluss von Staxera GmbH und Sunfire GmbH. Staxera GmbH wurde 2005 aus einer strategischen Partnerschaft zwischen H.C.Starck und Webasto in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IKTS zur Entwicklung eines SOFC-Stacks gegründet. Die Marke Staxera wurde nach dem Zusammenschluss zur Qualitätssicherung behalten. Sunfire GmbH entwickelt und verkauft SOC-Stacks, Module und Systeme. Die Firma ist unter anderem an den SOEC-Forschungsprojekten HORIZONT und SUNFIRE beteiligt. In den Stacks von Sunfire werden die Zellen von der Firma Kerafol GmbH integriert.

Sylfen

Sylfen wurde nach 10 Jahren Forschung im Rahmen eines französischen Hochtemperatur-Brennstoffzellenprogramm gegründet, dessen Start Anfang der 2000'er Jahren bei CEA erfolgte. Die SOEC Forschungsaktivitäten wurden 2005 gestartet. Der erste SOEC-Prototyp wurde 2013 aufgebaut und ein Projekt zur Systementwicklung wurde 2014 gestartet. Sylfen besitzt eine exklusive Lizenz über 22 CEA Patente für reversible SOC-Systeme. Die Firma entwickelt reversible SOC-Systeme für Gebäudeanwendungen⁴.

1.6 Ehemalige und laufende Projekte

Nachfolgend werden die Projekte zur Entwicklung der SOEC-Technologie chronologisch zusammengefasst. Forschungsprojekte, die nicht experimentell zur Entwicklung der Technologie beigetragen haben, wurden in dieser Liste nicht beigefügt.

Dauer, Projekt (Land, Finanzierung)⁵ [Quelle]	Projektpartner	Hauptergebnisse	Zellengeometrie- bzw. Oberfläche, Stackinfo	Projektbeschreibung und Sonstiges
---	-----------------------	------------------------	--	--

¹ Quelle: <http://www.energy.dtu.dk/english/Research/Electrolysis-Cells/Solid-Oxide-Electrolysis-Cells>, abgerufen am 09.03.2016.

² Quelle: <http://www.sunfire.de/unternehmen/geschichte>, abgerufen am 10.03.2016.

³ An der Studie nahmen Forschungsbeteiligten der Industrie und der Wissenschaft teil.

⁴ Quelle: [http://liten.cea.fr/cea-tech/liten/Pages/Texte%20liten%20\(corporate\)%20platformes/Sylfen.aspx](http://liten.cea.fr/cea-tech/liten/Pages/Texte%20liten%20(corporate)%20platformes/Sylfen.aspx), abgerufen am 10.03.2016.

⁵ Abkürzungen: St bzw. kSt: Stunden bzw. Kilostunden, (*), Z: Zelle, S: Stack, SS: Short Stacks, SRU : „single repeated unit“, TNV: thermoneutrale Spannung, SE: Dampfelektrolyse, CE: Co-Elektrolyse, ~: Projektdauer keine Angaben, P: Privatfinanzierung, n. a.: keine Angabe, JP: Japan, US: Vereinigten Staaten, DOE: US Department of Energy

~1968 (US, P)	General Electrics R&D Center	n. a.	Tubulär	
1975-1987: HOT ELLY (DE, BMBF) [44]	Dornier GmbH, Lurgi GmbH, und Robert Bosch GmbH	1,33 V @ -0,37 A/cm ² Degradation oder Beständigkeit nicht bekannt	Tubulär 2 kW System, Labordemonstrator	
~1978: n. a. (US, n. a.) [45]	Brookhaven National Laboratory	DK(*): 95% η_{system} bis 70%	n. a.	
~1981: Westingshouse Projekt (US, P) [46]	Westingshouse Electric Corporation R&D Center	Z: 1,31 V @ -0,4 A/cm ² 5000 St ohne Degradation (Zelle)	Tubulär	
2003 [47]: NGASE (US, DOE)	Lawrence Livermore National Laboratory	Z: 0,5 V @ -2,8 A.cm ²	Tubulär	
n. a. (US, n. a.)	Idaho National Laboratory (INL)		Flach	
n. a. (JP)	Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)	Z: 1,33 V @ -0,37 A/cm ² , Degradation oder Beständigkeit nicht bekannt	Tubulär	
n. a. (JP)	Kyushu University	Z: 3,5%/kSt Degradation S: nicht bekannt	Flach SOEC-System bis zu 720 L/St H ₂	
2004-2007: Hi2H2 ¹ (EU, EC)	EIFER, Risoe, DLR, EMPA	Z: 1.49 V @ -3,6 A/cm ² , 1500 St mit max. 2% Deg @ -0,3 A/cm ² S: 2000 St mit 15%/kSt & 3000 St mit 6%/kSt	Flach 80x80 mm ² 50 cm ² 5-Zellen Stack von HTceramix	Entwicklung eines Solid Oxid-Elektrolyseurs. Untersuchung von metallgestützten und anodengestützten Zellen
2008-2011: RelHy (EU, EC) ²	Siehe ⁽³⁾	Z,SRU,S: <1,5 V @ -1 A/cm ² und Deg: <5%/kSt	Flach 25-Zellen Stack von Topsoe Fuel Cells A/S	
2010-2011: Plan SOEC ⁴ , [31] (DEN, ForskEL 2010)	Topsoe Fuel Cells A/S RISØ DTU H2 Logic A/S	Z: CE: Degradation 400 mV/kSt @ -1,5 A/cm ² SE: Degradation 463 mV/kSt @ -1,5 A/cm ²	Flach 12x12cm ² 10-Zellen Stack von Topsoe Fuel	„F+E und Vermarktungsweg für SOEC-Elektrolyse R&D“

¹ Quellen: Endbericht des Hi2H2 Projekts <http://www.hi2h2.com/>, verfügbar unter http://cordis.europa.eu/docs/publications/1247/124723041-6_en.pdf, abgerufen am 25.02.2016.

Zahid, M., Schefold, J., Brisse, A., High-Temperature Electrolysis – A review, Presentation at the WHEC 2010, Essen, Germany

² Quelle: Endbericht des europäischen Projekts RELHY, verfügbar unter http://cordis.europa.eu/result/rcn/57060_en.html, abgerufen am 22.02.2016.

³ Partnerliste: CEA, DTU, EIFER, Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland, Imperial College London, Topsoe Fuel Cell, Areva Stockage d'Energie.

⁴ Das Projekt wurde vom Finanzprogramm ForskEL2010 Energinet.dk finanziert. Die Projektbeteiligten waren: Topsoe Fuel Cell A/S, H2 Logic A/S, Risoe DTU Fuel Cells and Solid State Chemistry Division.

		und 850 °C S: SE: 1000 St @ 800 °C und -0,75A/cm ²	Cell A/S	„F+E von SOEC Stacks mit verbessertes Lebensdauer“
2011-2013: ADEL (EU, EC)¹ [36]	Siehe (²)	Z: 1,28 V @ -1,33 A/cm ² , 700°C, SC: 92%, ASR 0,47 Ω.cm ² SRU: Degradation von 7%/kSt @ 700 °C, -1 A/cm ² und 64% SC SS: ASR 0,59- 0,74 Ω.cm ² @ -0,6 A/cm ² auf TNV und auf 750 bzw. 700 °C Degradation von 1-5%/kSt @ 700 °C, -0,5 A/cm ² und 30-50% SC	Flach 10x10cm ² [36] 5-Zellen Short Stack	Hochentwickelter Elektrolyseur zur H ₂ - Erzeugung mit erneuerbaren Energiequellen
2011-2015: HORIZONT³ [18, 48](DE,BMWI)	BMW, Eifer, FZJ, RWTH Aachen, EringKlinger AG	Z: 6100 St @ 780 °C -0,75 A/cm ² und 1,01 V mit Deg 1%/kSt Z: 9000 St @ 780 °C -1 A/cm ² mit Deg 3,8%/kSt S: 2300 St @ 800 °C -0,5 A/cm ² und 1,06 V mit Deg 0,7%/kSt, SC: 50%	Flach 80 cm ² 10-Zellen Stack	Entwicklung von SOEC für HT- Elektrolyse Erhöhung der Stromdichte und der Lebensdauer
2011-ongoing: DEMETER⁴ [13](FR, ANR⁵)	ARMINES – CEP, CEA/LITEN, GEG Gaz Electricité de Grenoble, INERIS/Unités Procédés et Energies Propres et Surs LMSPC ⁶ , SAIPEM-SA	n.a.	n.a.	Technisch- wirtschaftliche Bewertung eines reversiblen SOC- Systems zur Speicherung bzw. Entladung von erneuerbaren Strom als CH ₄
2012-ongoing: Sunfire¹ [13](DE,BMBF)	Kerafol GmbH, Sunfire GmbH, Eifer FZJ, Fraunhofer ICT,	Z: 15000 St @ -0,9 A/cm ² mit Deg 0,6%/kSt	Flach 128 cm ²	Siehe (²)

¹ Quelle: Endbericht des ADEL Projekts <http://adel-energy.eu/>, verfügbar unten http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/project_publicable_reports/Publishable%20Summary%20-%20FCH_JU_ADEL%28256755%29_Final_Report.pdf, abgerufen am 22.02.2016. Eine Veröffentlichungsliste ist im Bericht verfügbar.

² Partnerliste: Accelopment AG, CEA, DLR, Eifer, Eidgenoessische Materialpruefungs- und Forschungsanstalt, Hynergreen Technologies S.A, Abengoa Hidrogeno SA, HyGear B.V., Fundacion IMDEA Energia, JRC, Sofc Power S.p.A., Topsoe Fuel Cell A/S, Empresarios Agrupados Internacional SA EA, Quelle <http://www.fch.europa.eu/project/advanced-electrolyser-hydrogen-production-renewable-energy-sources>, abgerufen am 22.02.2016

³ Der Endbericht des Projekts ist für 2016 vorgesehen.

⁴ Quelle: <http://www.agence-nationale-recherche.fr/?Project=ANR-11-SEED-0005>, abgerufen am 14.03.2016.

⁵ ANR: Agence Nationale pour la Recherche

⁶ LSPCM : laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse

	staxera GmbH, University of Bayreuth, University of Stuttgart	S: Daten noch nicht veröffentlicht		
2014- ongoing³: SOCTESQA⁴ (EU, FCH-JU)	DLR, CEA, DTU, ENEA, JRC ⁵ , EIFER, NTU ⁶	n. a.	n. a.	Entwicklung von uniformen industriellen Testprotokollen für SOC Zellen- bzw. Stacks.
2014-2015: MINERVE⁷ [39] (EU, KIC InnoEnergy)	GDF Suez, CEA, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), AGH, Solvay	S: SE ⁸ : -1,5 A/cm ² @ 800 °C und 1,3 V mit SC: 50% und -1,0 A/cm ² @700 °C mit SC: 32% ASR 0,59-0,74 Ω.cm ² @ -0,6 A/cm ² auf TNV und auf 750 bzw. 700 °C Keine Degradation berichtet CE: -0,8 A/cm ² @ 800 °C und 1,15 V mit SC: 52%	Flach 100 cm ² 10 (CE) oder 25- Zellen Stack (SE)	Management von fluktuierenden Energien & Atomstrom durch hohe elektrochemische Effizienz Reaktor zur CO ₂ - Verwertung flexibler Energieerzeugung
2014-2017: HELMETH⁹ (EU, FCH-JU)¹⁰	KIT, Politecnico di Torino, Sunfire GmbH, AISBL ¹¹ , Ethosenergy, NTUA ¹² – DVGW	S¹³: SE: -0,5 A/cm ² @845 °C und 1,3 V, Deg: <0,5%/kSt	Flach 128 cm ² 10-Zellen Stack (ESC)	Entwicklung eines hocheffizienten PtG Prototyps durch die thermische Einbindung eines SOEC-Systems und eines katalytischen Methanisierungs- reaktors

¹ Quelle http://www.fz-juelich.de/iek/iek-1/EN/Projects/Proj_Beschreibungen/Sunfire.html, abgerufen am 18.02.2016

² Projektziel: Umwandlung von CO₂ und H₂O in Kraftstoffen mittels erneuerbaren Energien durch HT-Dampfelektrolyse
Entwicklung von SOEC unter Druck Untersuchung der Reverse Water-Gas Shift Reaktion (RWGS) Aufbau einer
Testanlage

³ Quelle: http://cordis.europa.eu/project/rcn/189877_en.html, abgerufen am 14.03.2016.

⁴ Quelle: <http://www.soctesqa.eu/>, abgerufen am 14.03.2016.

⁵ JRC: Joint Research Center of the European Commission

⁶ NTU: Nanyang Technological University, Singapore

⁷ Quelle: <http://www.kic-innoenergy.com/innovationproject/our-innovation-projects/minerve/>, abgerufen am 24.02.2016

⁸ Die Ergebnisse in Dampfelektrolysemodus wurden nicht im Rahmen des MINERVE-Projekts ermittelt und von der Firma
McPhy unterstützt. Die Ergebnisse wurden gleichzeitig mit den Ergebnissen in Co-Elektrolysemodus veröffentlicht.

⁹ Quelle: <http://www.helmeth.eu/>, abgerufen am 14.03.2016

¹⁰ Quelle: <http://www.fch.europa.eu/project/integrated-high-temperature-electrolysis-and-methanation-effective-power-gas-conversion>, abgerufen am 14.03.2016.

¹¹ AISBL: European Research Institute of Catalysis

¹² NTUA: National Technical University of Athens

¹³ Quelle: Helmeth Projekt, Deliverable 2.2, "Report on short stack testing", 27.11.2015, verfügbar unter
http://www.helmeth.eu/images/joomlapiates/documents/HELMETH_DELIVERABLE_2.2_R1.4_PUBLIC.pdf, abgerufen am
14.03.2016.

Tabelle 0-3: Geschichte der SOEC Technologie

Die SOEC-Technologie wurde Anfang der 60'er Jahren erfunden. Die erste Forschungsphase dauerte bis 1987 mit dem Ende des HOT ELLY Projekts. Die Forschungsaktivitäten wurden unter anderem wegen niedriger Ölpreise unterbrochen und starteten in 2003 am INL neu. Die tubuläre Zellengeometrie wurde nach und nach wegen des komplexen Herstellungsprozesses durch die flache Zellengeometrie ersetzt, so dass heute - nach Wissen des Autors - kein SOEC-Hersteller mehr tubuläre Zellen oder Stacks verkauft. Generell hat die SOEC-Technologie auch viel von den technischen Entwicklungen der SOFC-Technologie profitiert.

Die Zellenleistungen haben sich deutlich verbessert. In den 60'er Jahren wurden die ersten tubulären Zellen bei 1,33 V mit einer Stromdichte von $-0,37 \text{ A/cm}^2$ betrieben. Damals wurden keine Ergebnisse zur Lebensdauer oder zum Stack-Verhalten veröffentlicht.

Heute weisen die beste Zellen Lebensdauern von über 23 000 Stunden mit einer Degradation von 0,6%/1000 Stunden über 15 000 Stunden bei Stromdichten von $-0,9 \text{ A/cm}^2$ (SUNFIRE Projekt) auf. Momentan weisen die beste Stacks laut Literatur Lebensdauern von 2300 Stunden mit einer Degradationsrate von 0,7%/1000 Stunden bei 800 °C und $-0,5 \text{ A/cm}^2$ bei einem Dampfkonzentrationsgrad von ca. 50% (HORIZONT Projekt) auf. Es ist aber wahrscheinlich, dass bereits bessere Ergebnisse erreicht wurden, die bisher noch nicht veröffentlicht wurden. Die Veröffentlichung von besseren Ergebnissen von Stack-Tests bei Eifer ist für 2016 vorgesehen. In den nächsten Jahren sollten sich die angewandten Forschungen zur SOEC-Technologie verbreiten. SOEC-Systeme werden nicht nur für die Wasserstoffherzeugung durch Dampfelektrolyse untersucht, sondern auch:

- > zur Synthesegaserzeugung durch Co-Elektrolyse, um erneuerbare Kraftstoffe zu produzieren;*
- > zum reversiblen SOC-Betrieb;*
- > zur Verwertung von CO_2 aus der Industrie in Form von Kohlenwasserstoffen.*

1.7 Technische Herausforderungen und Lösungsansätze

Da sich die SOEC Technologie noch im Prototype Stadium befindet, bestehen noch technische Hürden, um Anlagen in der für Res2CNG passenden Leistungsklasse herzustellen. Nachfolgend werden die wesentlichen technischen Herausforderungen sowie entsprechende Lösungsansätze diskutiert.

1.7.1 Degradation

Die Lebensdauer spielt bei der Wirtschaftlichkeit der Anlage eine wesentliche Rolle. Dabei ist die Degradation ein besonders wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Zellenlebensdauer und wird üblicherweise in $\%/1000 \text{ Stunden}$ ¹ aufgeschrieben. Durch langzeitige Zellentests lässt sich die Degradation ermitteln.

¹ Der Prozentwert bezieht sich auf die nominale Zellspannung. Die Lebensdauer einer Zelle kann bis zu einer Spannung von 1.5 V extrapoliert werden. Bei höheren Zellspannungen wird davon ausgegangen, dass die HT-Elektrolyse nicht mehr vorteilhaft im Vergleich zur NT-Elektrolyse ist.

1.7.1.1 Konstante Stromlast (statischer Betrieb)

Vor einigen Jahren war eine Lebensdauer von SOEC-Stacks über mehrere tausenden Stunden undenkbar^{1,2}, was nachteilhaft für die wirtschaftlichen Perspektiven der SOEC-Technologie war. Inzwischen haben sich die Zellen- und Stackperformances stark verbessert [18, 36, 48-51]. 2015 wurde bei Eifer eine Zellenlebensdauer von 15000 Stunden bei einer konstanten Stromlast von $-0,9 \text{ A/cm}^2$ und einer Degradation von $0,6\%/1000$ Stunden erreicht [13]. Seitdem wurde eine Lebensdauer von 23000 Stunden erzielt (3 Jahren)³. Diese Ergebnisse wurden im Rahmen des BMBF Projekts SUNFIRE ermittelt und halten bislang den Weltrekord.

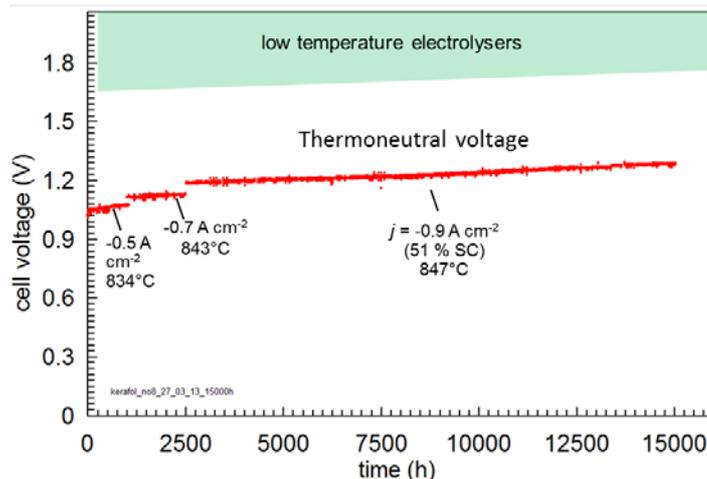


Abbildung 0-10: 15000 Stunden Betrieb einer SOEC-Zelle auf $-0,9 \text{ A/cm}^2$ mit einer Degradation von $0,6\%/1000$ Stunden

Aus diesen Ergebnissen lassen sich Zellenlebensdauern von 40000 Stunden (ca. 4,5 Jahren) voraussehen. Diese Einschätzung zeigt eine gute Vereinbarung mit ehemaligen Prognosen vom Zellenhersteller staxera GmbH, der in 2010 eine Stackdegradation im SOFC-Modus von $0,4\%/1000$ Stunden berichtete und daraus einen Zielwert von 40000 Betriebsstunden extrapolierte. Darüber hinaus wurde August 2014 eine Lebensdauer von mehr als 60000 Stunden bei einem SOFC Stack in Laborbedingungen bewiesen [52]. Im Abschnitt 1.1.5 wurde erklärt, dass die thermische Spannung im SOFC-Modus höher als im SOEC-Modus ist, daher bestehen keine Gründen dafür, dass SOEC-Stack niedrige Lebensdauerwerte als SOFC-Stack aufweisen würden.

Im Vergleich dazu liegt die von manchen Herstellern angekündigte Lebensdauer von PEM-Elektrolyseuren bei über 80000 Stunden⁴, bzw. 10 Jahre ohne Stackwechsel⁵. PEM-Brennstoffzellen mit einer Garantie von 10 Jahren sind schon auf dem Markt verfügbar, wie z.B. das

¹ Quelle: Endbericht des europäischen Projekts RELHY, verfügbar unter http://cordis.europa.eu/result/rcn/57060_en.html, gesehen am 22.02.2016.

² Das Projekt wurde vom Finanzprogramm ForskEL2010 Energinet.dk finanziert. Die Projektbeteiligten waren: Topsoe Fuel Cell A/S, H2 Logic A/S, Risoe DTU Fuel Cells and Solid State Chemistry Division.

³ Quelle <https://www.eifer.kit.edu/World-Record-at-EIFER-23-000-Hours-of-Operation-of-a-High-Temperature-Steam>, gesehen am 24.02.2016

⁴ Quelle: <http://www.industry.siemens.com/topics/global/de/pem-elektrolyseur/silyzer/silyzer-system/Seiten/silyzer-systeme.aspx?tabcardname=silyzer%20200%20basis>, gesehen am 28.01.2015

⁵ Information wurde in 2015 von einem PEM-Elektrolyseur Hersteller mitgeteilt.

Brennstoffzellenheizgerät Vitovalor 300p von der Firma Viessmann¹. 2011 wurde die angekündigte Lebensdauer von PEM-Stacks auf 20000 Stunden geschätzt².

Aufgrund der hohen Kosten von den aktuellen SOEC-Stacks und dem begrenzten Reifegrad der Systemeinbindung der Technologie liegen derzeit wenige Forschungsergebnisse bzgl. der Lebensdauer von SOEC-Stacks vor. Daher werden die Stackleistungen von den Zellenleistungen extrapoliert. Dabei wird angenommen, dass die Zelle die empfindlichste Komponente des Stacks ist und dass die Systemintegration laut Experten der Technologie keine zusätzliche Schwierigkeit mit sich bringt.

Aus den im Rahmen des Projekts SUNFIRE bei Eifer ermittelten Ergebnissen wurden Zellenlebenszeiten von ca. 3 Jahren bewiesen. Basierend auf diesen Ergebnissen und den Erwartungen der Industrie ist mittelfristig eine Lebensdauer von 40000 Stunden realistisch. Eine Degradation von 0,6%/1000 Stunden wurde schon demonstriert. Mittelfristig ist ein Wert von 0,4% realistisch.

Diese Werte gelten somit als Referenzparameter für die Modellierung bzw. die technisch-wirtschaftliche Analyse.

1.7.1.2 Fluktuierende Stromlast (dynamischer Betrieb)

Die Degradation von Stacks oder Short-Stacks bei fluktuierender Stromlast wurde schon untersucht. Bei Eifer wurden im Rahmen des europäischen Projekts ADEL die Effekte von schnellen Zyklen auf einem sog. „Short-Stack“ (5 Zellen) untersucht (siehe Abbildung 0-11) [12, 15].

¹ Quelle: <http://www.viessmann.de/de/wohngebaeude/kraft-waerme-kopplung/mikro-kwk-brennstoffzelle/vitovalor-300-p.html>, abgerufen am 28.01.2015. Die Brennstoffzelle wird von der japanischen Firma Panasonic hergestellt.

² Präsentation der Arbeitsergebnisse (Teil II) NOW-Studie „Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien“, Tom Smolinka¹, Jürgen Garcke², ¹Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, ²FCBAT, am NOW-Workshop Kempinski, Berlin, 09. Mai 2011

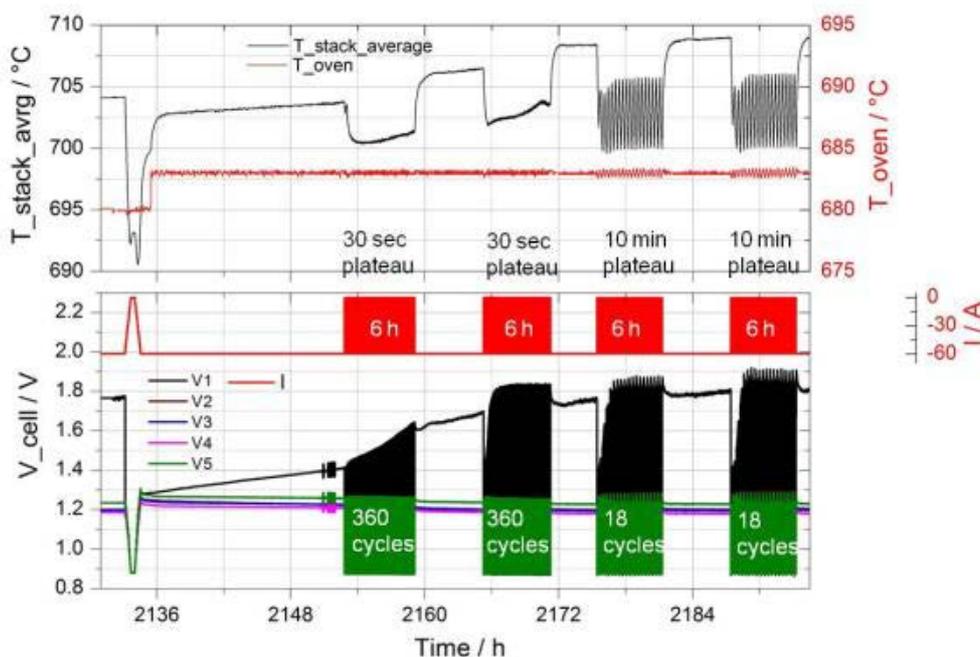


Abbildung 0-11: elektrisches Zyklen eines Short-Stacks am Eifer im Rahmen des ADEL Projekts [36]

Nach 2000 Stunden im statischen Betrieb wurde der 5-Zellen Stack unter dynamischen Bedingungen getestet. Es wurden insgesamt 756 ON/OFF-Zyklen durchgeführt, darunter 720 elektrische Zyklen von jeweils 30 s und 36 thermische Zyklen von jeweils 10 min. Dabei wurde die Stromdichte von $-0,6$ bis $0,6 \text{ A/cm}^2$ und zurück nach $0,6 \text{ A/cm}^2$ variiert. Bei den elektrischen Zyklen wurde angenommen, dass 30 s zu kurz waren, um eine thermische Auswirkung auf dem Stack¹ festzustellen. Bei den thermischen Zyklen wurde eine längere Zyklusdauer von 10 min gewählt, um thermische Effekte der Stromwechsel beobachten zu können [36]. Daraus wurde geschlossen, dass die Kopplung von HT-Elektrolyseuren mit fluktuierenden erneuerbaren Stromquellen möglich ist.

Im Rahmen des dänischen Projektes ForskEL 2013-1-12013 "Solid Oxide Electrolysis for Grid Balancing"² wurde auch ein schwankendes Stromprofil auf einen Short-Stack aufgelegt. Der Einfluss auf die Degradation wurde jedoch bisher nicht dokumentiert.

Weitere bei Eifer im Jahre 2015 durchgeführte Labversuche an einem 5-Zellen Stack von der Firma Haldor Topsoe zeigten, dass sich nach 500 Stunden keine bedeutungsvolle Degradation der Zellenleistungen beobachten ließ. Auf dem Stack wurden Rampen von 12 A/min aufgelegt.

Der dynamische Betrieb eines Stacks wurde auch erfolgreich bei einem Industriepartner getestet. Dabei wurden unter anderem die Zuschaltung am Netz unter 1 ms ohne Degradation sowie rSOC-Zyklen³ mit geringer Degradation durchgeführt⁴.

¹ Dies ließ sich wegen der thermischen Trägheit der Materialien rechtfertigen.

² Die Ergebnisse sind im folgenden internen Bericht zusammengefasst worden: C. Graves, J.V.T. Høgh, K. Agersted, X. Sun, M. Chen et al. July 2014, Department of Energy and Conversion & Storage, Technical University of Denmark, DK ForskEL-project 2013-1-12013

³ rSOC-Zyklen: reversibel SOC-Zyklen

⁴ Diese Ergebnisse wurden im Rahmen des SUNFIRE Projekts ermittelt.

Obwohl keine bedeutungsvolle Degradation von SOEC-Stacks bei fluktuierender Stromlast bisher festgestellt wurde, wären zusätzliche Versuche benötigt, um den realen Einfluss einer fluktuierenden Stromlast auf die Zelldegradation einschätzen zu können.

1.7.2 Sauerstoff

1.7.2.1 Verfügbare Literatur

Die Machbarkeit der Erzeugung von reinem Sauerstoff in einem SOEC System wurde in den Gesprächen unter den Res2CNG Partner als wichtige technische Frage identifiziert.

Bisher wurde jedoch kein solches System von der Industrie implementiert und die Frage des reinen Sauerstoffs bei SOEC-Systemen wurde nicht dokumentiert. Eine Literaturrecherche zur Behandlung von Hochtemperatur- und Hochdrucksauerstoff wurde durchgeführt [53, 54]. Es wurden folgende technische Hürden bei Systemen mit hochkonzentriertem Sauerstoff identifiziert:

- Die höhere Brandgefahr;
- Die erhöhte Oxidation der metallischen Materialien, wobei die Temperatur einen höheren Einfluss als der Druck auf den Korrosionsprozess hat (siehe Abbildung 0-12).

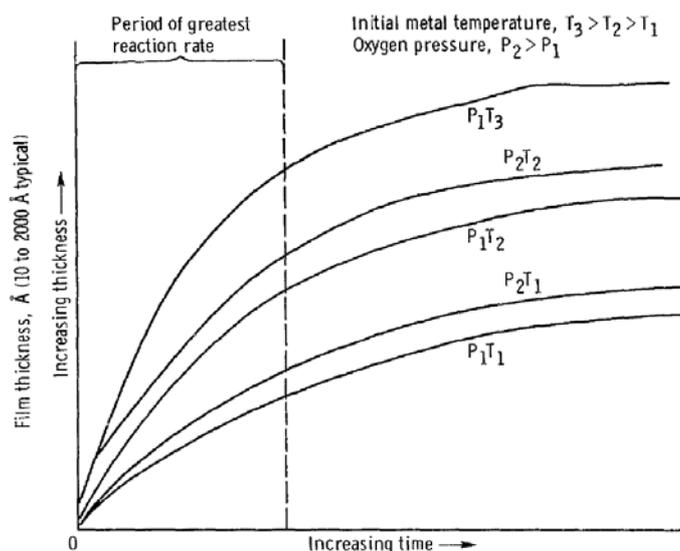


Abbildung 0-12: typische Oxidschichtbildung auf metallische Oberflächen von [53].

Korrosionsprobleme konnten wegen der Benutzung von reinem Sauerstoffs bei folgenden Industrieprozessen identifiziert werden¹.

- Dampfreformierungs- bzw. Dampfspaltungsprozess der petrochemischen Industrie bei 1000 °C bzw. über 1000 °C.
- Oxy-Fuel-Verbrennungsprozesse, die beispielsweise bei konventionellen Kraftwerken zur CO₂-Speicherung oder bei der Herstellung von Glas in gas- bzw. ölgefeuerten Hochtemperaturofen ab 1000 °C angewandt werden. Dabei wird reiner Sauerstoff verwendet, um die Verbrennungsqualität zu erhöhen, was den Brennstoffverbrauch und die Erzeugung von NO_x verringert. Beim Glasherstellungsprozess wurde in manchen Quellen die Vorwärmung vom

¹ Quelle: "Choose Materials for High-Temperature Environments", Peter Elliott, Corrosion & Materials Consultancy, Inc., February 2001, verfügbar unter <http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/matselec.pdf>, gesehen am 07.03.2016

reinen Sauerstoff bis zu Temperaturen von mehr als 1200 °C erwähnt¹². Nichtsdestotrotz wurde der Sauerstoff in der vermarkteten Version des Vorwärmungssystems nur bis 450 °C erwärmt. Im Rahmen des europäischen Projekts HotOxyGlass konnte der Sauerstoff beim Oxy-Fuel-Verbrennungsprozess bis 550 °C erwärmt werden³. Aus dem Projekt wurde ein Patent für einen mit Hochdruck- und Hochtemperatursauerstoff betriebenen Wärmetauscher angemeldet [55], wobei Materialien wie Inconel 600 H, 600L, 601, 617, 625, Incoloy 800H oder 800HT angewandt wurden⁴. Maximale empfohlene Betriebsbedingungen betragen 800 °C und 10 bar. Somit würde laut Standardbrandtesten keine Brandgefahr möglich⁵.

- Herstellungsprozess von Hochtemperatursupraleitern⁶, unter anderem Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid basierte Supraleiter. Dabei wird hochkonzentriertem Sauerstoff zur Sauerstoffdotierung des Oxidmaterials bei hohen Temperaturen (ca. 950 °C) während mehreren Stunden gebraucht, um die supraleitenden Eigenschaften des Materials zu erhöhen. Es wurden auch experimentelle Apparate⁷ entwickelt [56], um den Prozess unter hohem Sauerstoffdruck zu fahren, und beim Druckbetrieb wurden die supraleitenden Eigenschaften des Oxids sogar noch verbessert [57, 58].

Es konnten zahlreiche Industriebranchen identifiziert werden, wie z. B. die Supraleiterindustrie oder die Glasindustrie, die reinen Sauerstoff bei hohen Temperaturen und seltener auch bei hohen Drücken bei ihren Prozessen verwenden. Das bedeutet aber nicht, dass der Sauerstoff bei solchen Temperaturen durch die Nebenaggregate (Rohrleitungen, Ventile, Wärmetauscher) im Prozesskammer eingespeist wird. Die identifizierten maximalen Betriebsbedingungen der Nebenaggregate mit reinem Sauerstoff betragen 800 °C und 10 bar und werden durch die Anwendung von chrombasierten und/oder nickelbasierten Metalllegierungen ermöglicht. Bei Res2CNG wird die direkte Einspeisung von Sauerstoff aus der HT-Elektrolyse bei noch höheren Drücken und Temperaturen in den Vergaser gefordert. Daher muss die Machbarkeit des Konzepts technisch bestätigt werden. Dafür sollte Kontakt zu Industrieunternehmen mit Erfahrung im Bereich Hochtemperaturkorrosion aufgenommen werden, um die Machbarkeit des Konzepts, um die möglichen anfallenden Zusatzkosten einzuschätzen.

Nachfolgend wird die Korrosion der metallischen Interkonnektoren angesprochen. Um zusätzliche Informationen zu sammeln hat EIfER diesbezüglich Kontakt mit Industrieunternehmen aufgenommen.

¹ Quelle: "Highest Efficient and Economic burner concepts for the glass industry", verfügbar unter http://www.messer.hu/Hirek_sajtoinformacio/Szakmai_hirlevelek/Metallurgia/Metallurgia_1/Highest_Efficiency_and_Economic_burner_concepts_for_the_glas_industry.pdf, abgerufen am 07.03.2016.

² Quelle: „Quadraflö - Oxygen Burner“, verfügbar unter <http://www.hotwork.ag/files/quadraflöflyer.pdf>, abgerufen am 07.03.2016

³ Quelle: Webseite des HotOxyGlass Projekts, verfügbar unter http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=3264, abgerufen am 07.03.2016.

⁴ Die Anwendung von konventionellen Edelstählen wie 316L und 310 wurde als möglich aber nicht empfehlungswert beschrieben.

⁵ Die Standardbrandtesten wurden laut der Norm ASTM G 124 bei Drücken von zumindest 3 bar durchgeführt.

⁶ Quelle: "AN INTRODUCTION TO THE NEW OXIDE SUPERCONDUCTORS", J. Emanuelson, Colorado Futurescience, Inc., Conference of the American Society of Test Engineers am 9. Oktober 1987, verfügbar unter <http://www.futurescience.com/scintro.html>, abgerufen am 08.03.2016.

⁷ Dabei wurden Materialien wie Inconel 750 und klassischen Edelstähle wie Inco 316 verwendet.

Die Schlussfolgerungen der Gespräche mit den Industrieexperten werden in Abschnitt 1.7.2.3 zusammengefasst.

1.7.2.2 Interkonnektoren

In den letzten Jahren wurden bei der Herstellung von Interkonnektoren günstige Edelstähle mit Oberflächenbehandlungen statt keramische Materialien bevorzugt [30, 32] (siehe Abschnitt 1.3.1). Diese Materialien wurden schon in SOFC-Stacks während mehreren tausend Stunden unter atmosphärischem Druck erfolgreich getestet und wiesen einen guten Widerstand zur Korrosion auf. Beim druckbetriebenen SOEC-System wären aber die O₂-Partialdrucke deutlich höher. Ob diese Materialien solche Betriebsbedingungen halten könnten wurde bisher aber nicht nachgewiesen¹.

In den letzten Jahren wurden günstige Edelstähle bei der Herstellung von SOFC-Interkonnektoren verwendet, welche aber noch nicht bei druckbetriebenen SOEC-Systeme mit höheren O₂-Partialdrucke langfristig getestet wurden. Sie sollten wahrscheinlich weiterentwickelt werden, um solche Betriebsbedingungen widerstehen zu können. Laut Industrieexperten sollte dies aber keine besondere technische Schwierigkeit mit sich bringen.

1.7.2.3 Stellungnahme der Hersteller

Die Schlussfolgerungen der Gespräche mit den Industrieexperten werden nachfolgend zusammengefasst.

Bei SOEC-Systemen ist eine verstärkte Oxidation der metallischen Interkonnektoren hauptsächlich auf O₂ zurückzuführen. Die anderen Materialien auf der O₂-Elektrodenseite sind oxydisch und bringen keine Schwierigkeiten mit sich. Es besteht natürlich auch eine höhere Brandgefahr, wie bei allen Prozessen, die konzentrierten Sauerstoff verwenden.

Die SOEC-Zellen können mit reinem O₂ betrieben werden. Die Sauerstoffpartialdrucke sind höher im Elektrolysemodus als im Brennstoffzellenmodus. Daher wird erwartet, dass die Kinetik des Oxidschichtwachstums schneller ist. Jedoch sind Oxidationsprozesse selbstdämpfend, sodass die Auswirkungen im Langzeitbetrieb gering sein könnten. Zudem kann auf der Sauerstoffseite mit zusätzlichen oxydischen Schutzschichten gearbeitet werden, um den Degradationseinfluss zu dämpfen. Der Einfluss der beschleunigten Ausbildung von Oxidschichten bei den metallischen Interkonnektoren auf die ASR-Degradation wurde aber bisher von den angefragten Industriefirmen nur abgeschätzt und nicht vermessen.

Auf Systemebene ist die direkte Sauerstofferzeugung in den Stacks verfahrenstechnisch zu bevorzugen. Eine konventionelle Gastrennung ist daher nicht benötigt, außer wenn Verunreinigungen im O₂ durch Leckagen im System vorliegen. Die Trennung des Hochtemperatursauerstoffes wäre theoretisch eine Alternative, da haben aber die angefragten industriellen Firmen keine Praxiserfahrung.

Die erreichbare O₂-Reinheit ist systemabhängig. Daher ist eine Abschätzung der Reinheit sehr vage. Man könnte aber davon ausgehen, dass Werte von mind. über 95% O₂ beim intakten Stack möglich wären. Potentiell sind Kontaminationen durch H₂O oder bei Spülmedien z. B. durch N₂ denkbar. Beim Stack kann es zu Querleckagen zwischen Anode und Kathode kommen. Ein Überdruck auf die Kathodenseite erlaubt dann Wasserdampf auf die Anodenseite zu gehen. Da kann es

¹ Quelle EIFER.

gleichzeitig zur Chromverschmutzung des O₂ führen, weil das Chrom im Wasserdampf gelöst ist. Grundsätzlich ist ein leichter Überdruck auf der Anodenseite zu empfehlen, so dass im Falle eine Querleckage O₂ in den Kathodenraum gedrückt wird und es dort zur Bildung vom Wasserdampf kommt. Somit könnte gleichzeitig auch die Chromverschmutzung des Sauerstoffs vermieden werden.

Die Verschmutzung des Sauerstoffs kann auch vom Inertgas (üblicherweise Argon oder N₂) im Druckvessel¹ verursacht werden, wenn Leckagen zwischen dem Druckvessel und dem O₂-Kreislauf entstehen. Durch Luftspülung auf Anodenseite wird den Sauerstoff ebenfalls verunreinigt.

Die Behandlungen auf das sauerstoffreiche Gas sind dann systemabhängig (BoP², Systemverschaltung) sowie kundenabhängig (O₂-Druckniveau und Reinheitsgrad für die Folgeprozesse). Die technischen Anpassungen für den O₂-Kreislauf (Wärmetauscher, Verdichter, Rohrleitungen...) sind hauptsächlich vom Druck abhängig.

Laut Angaben von einem anderen SOEC-Hersteller wäre die Behandlung des Hochtemperatur- und Hochdrucksauerstoffs nicht problematisch, solange der erzeugte Sauerstoff schnell runtergekühlt wäre.

Aus den Gesprächen mit Eifer Experten bildet die Stabilität der Oxidschicht bei hohen Drucken und Temperaturen und möglicherweise beim wechselnden Sauerstoffdurchfluss die größte Forschungsfrage.

Industrieunternehmen wurden nach der Machbarkeit eines SOEC-Systems zur Lieferung von reinem Sauerstoff an einem druckbetriebenen Vergaser gefragt.

Laut SOEC-Experten bildet die Frage des Druckbetriebs eines SOEC-Systems ein größeres Thema als die Reinheit des erzeugten O₂. Leckagen können zu H₂O, Chrom, bzw. N₂ Verunreinigungen im O₂ führen.

Deshalb wird von einem SOEC-Hersteller empfohlen, das SOEC-System sauerstoffseitig unter einem geringen Überdruck zu betreiben. Im Vergleich zu einem klassischen SOEC-System mit Spülmittel würde ein SOEC-System mit reiner O₂-Erzeugung keine Zusatzkosten mit sich bringen.

1.7.3 Dampfkonzentrationsgrad

Der Dampfkonzentrationsgrad entspricht dem Verhältnis von der in einem Elektrolyseur erzeugten Wasserstoffmenge und der gesamten im Elektrolyseur eingespeiste Dampfmenge.

1.7.3.1 Im SOEC-System

Der Dampfkonzentrationsgrad wurde seit langem als kritischer Parameter für die SOEC-Technologie identifiziert [12, 59]. Der Einfluss vom Dampfkonzentrationsgrad auf den Wirkungsgrad eines SOEC-Systems wurde unter anderem in [37] untersucht. Unter 25% Dampfkonzentrationsgrad gab es zwar niedrige Zellenspannungen, was eine höhere Stromdichte und somit eine höhere Wasserstoffproduktion ermöglichte, aber das SOEC-System benötigte mehr thermische Energie, was

¹ Bei den SOEC-Systemen von der Firma Sunfire GmbH werden die Stacks in einem mit N₂ gefüllten Druckvessel integriert.

² BoP: „Balance of Plant“ diese Abkürzung bezieht sich auf die Nebenaggregate einer Anlage (Wärmetauscher, Pumpen, usw.)

größere Wärmeverluste mit sich brachte. Bei einem Dampfkonzentrationsgrad von über 50% sank der Einfluss auf den Systemwirkungsgrad. Bei 89% war das System am effizientesten. Dampfkonzentrationsgrade über 90% sollten aufgrund des Dampfmanagements an der Kathode vermieden werden, weil diese zur Beschleunigung der Zelledegradation sowie zur Verschlechterung der Zellperformance führen kann. Diese Ergebnisse waren im Einklang mit früheren Ergebnissen der Literatur [60].

SOEC-Systemherstellern bevorzugen auch hohe Dampfkonzentrationsgrade. So wurden SOEC-Systeme mit 70% Dampfkonzentrationsgrad von der Firma Sunfire GmbH entwickelt. Im Rahmen von laufenden Projekten bei EIFER wurden noch höhere Dampfkonzentrationsgrade erreicht. Bei Modellierungsarbeiten werden im Allgemeinen Werte zwischen 70 und 80% angenommen [13, 15, 37].

Hohe Dampfkonzentrationsgrade sind in SOEC-Systemen vorteilhaft, weil sie eine effizientere thermische Einbindung erlauben. Deswegen werden hohen Dampfkonzentrationsgrade bei den Herstellern bevorzugt und Forschungsarbeiten in Richtung höherer Dampfkonzentrationsgrade durchgeführt. Ein Dampfkonzentrationsgrad von 70% gilt heutzutage als Stand der Technik, aber Stacks wurden schon mit 80% Dampfkonzentrationsgrad betrieben. Als Referenzwert wird also 80% gewählt.

1.7.3.2 Kopplung mit einem Methanisierungsreaktor

Bei der Kopplung eines SOEC-Systems mit einer Wärmequelle spielt auch der Dampfkonzentrationsgrad eine wichtige Rolle. Die katalytischen Methanisierungsreaktionen von CO und CO₂ lauten:



Die schematische Darstellung des Konzepts zeigt Abbildung 0-13.

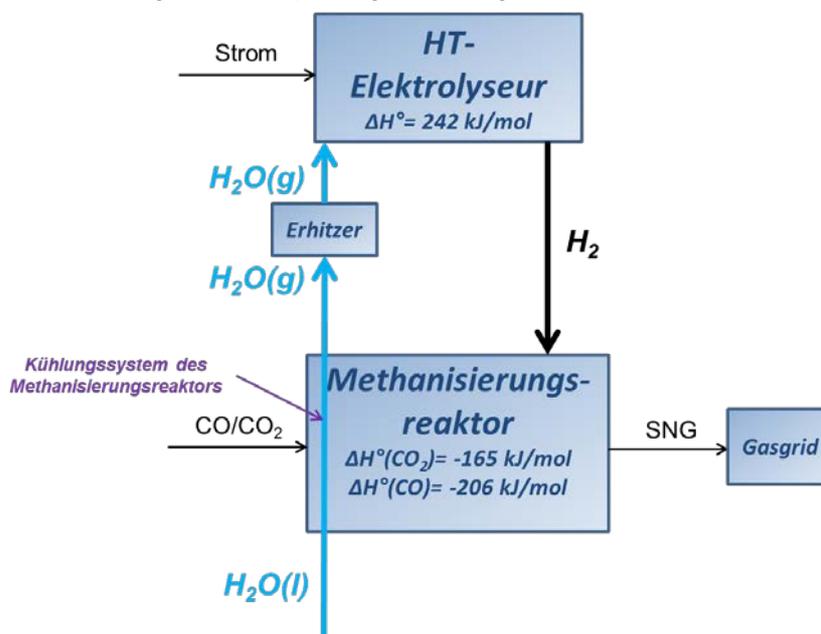


Abbildung 0-13: schematische Darstellung der Kopplung von einem SOEC-System mit einem Methanisierungsreaktor, Quelle EIfER

Da beide Reaktionen stark exotherm sind, muss die Reaktionswärme mit einem Kühlungssystem aus dem Reaktor ausgeführt werden. Dafür werden üblicherweise Rohrleitungen verwendet, in denen Wasser als Kühlmittel verdampft wird.

Die Kopplung mit einem CO₂-Methanisierungsreaktor wurde von unterschiedlichen Forschungsgruppen untersucht. Dabei wurde ermittelt, dass ein unterer Grenzwert des Dampfkonsversionsgrads im SOEC-Elektrolyseur besteht, unter dem die im Methanisierungsreaktor erzeugte Dampfmenge nicht mehr ausreicht, um genügend Wasserdampf für den SOEC-Elektrolyseur zu erzeugen. Im Endbericht des Projekts Biogas-SOEC wurde somit von der dänischen Firma Haldor Topsoe der Wert von 74% Dampfkonsversionsgrad ermittelt [59]. Im Rahmen des Helmholtz Energie-Allianz Projekts „Technologien für das zukünftige Energienetz“, wurde ein Wert von 78% am EIfER berechnet [61]¹. In Abbildung 0-14 wird die Wärmemenge aus dem exothermen CO₂-Methanisierungsprozess mit der benötigten Energiemenge zur Dampferzeugung bei unterschiedlichen Dampfkonsversionsraten im HT-Elektrolyseur verglichen. Bei einer Dampfkonsversionsrate von mehr als 78% wird genügend Dampf im Kühlungssystem des Methanisierungsreaktors erzeugt.

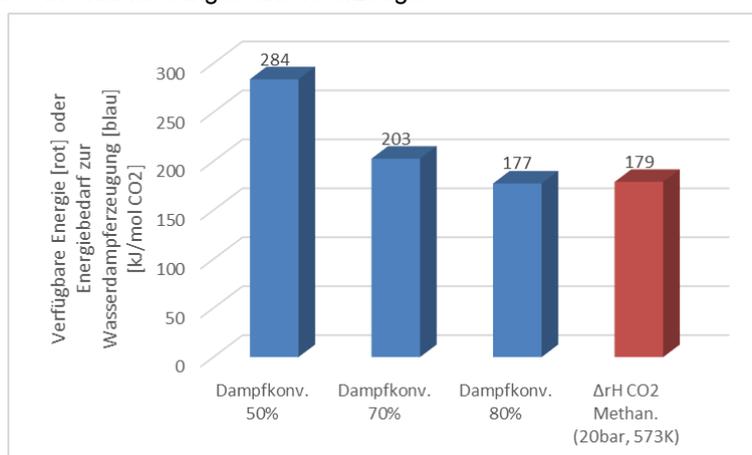


Abbildung 0-14: Verfügbare Wärmemenge aus dem CO₂-Methanisierungsprozess (rot) verglichen mit der benötigten Energiemenge zur Wasserverdampfung bei unterschiedlichen Dampfkonsversionsgraden im HT-Elektrolyseur (blau), Quelle EIfER

Beim Res2CNG-Vorhaben werden aber vermutlich niedrigere Dampfkonsversionsgrade im HT-Elektrolyseur benötigt. Dabei ist die Kohlenstoffquelle Synthesegas und nicht reines CO₂, das heißt eine Mischung von CO₂, CO, und H₂, die schon zur Verfügung steht und nicht von einer äußeren H₂-Quelle bereitgestellt werden soll. Deswegen wird der Wasserstoffbedarf zur katalytischen Methanisierung niedriger.

Darüber hinaus ist die CO-Methanisierung mehr exotherm als die CO₂-Methanisierung, so dass mehr Wärme freigelassen wird. Daher kann mehr Wasser verdampft werden und der minimale benötigte Dampfkonsversionsgrad im HT-Elektrolyseur ist ebenfalls niedriger (siehe Abbildung 0-15 unten).

¹ Die untere Grenze vom Dampfkonsversionsgrad kann abhängig von den Berechnungsannahmen deutlich variieren.

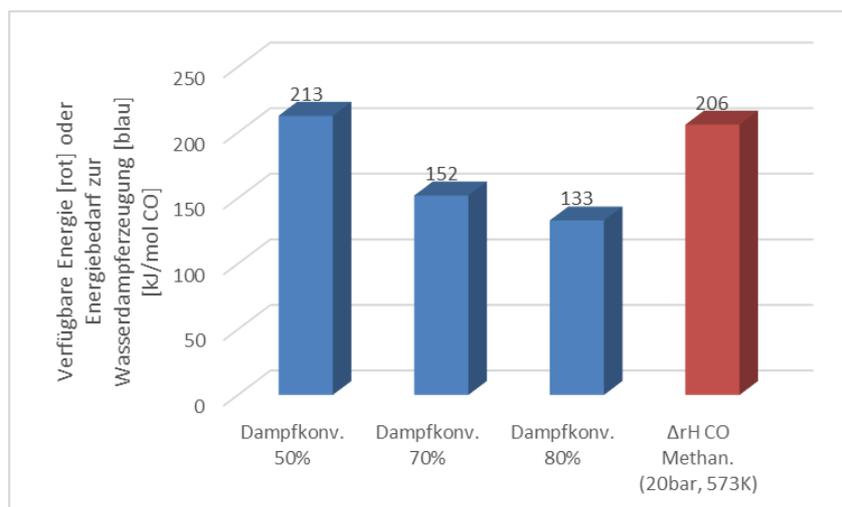


Abbildung 0-15: Verfügbare Wärmemenge aus dem CO-Methanisierungsprozess (rot) verglichen mit der benötigten Energiemenge zur Wasserverdampfung bei unterschiedlichen Dampfkonzentrationsgraden im HT-Elektrolyseur (blau), Quelle EIFER

Aus einer in einem Versuch ermittelten Synthesegaszusammensetzung am IFK (siehe Abbildung 0-16) konnte der minimale Dampfkonzentrationsgrad im HT-Elektrolyseur bestimmt werden.

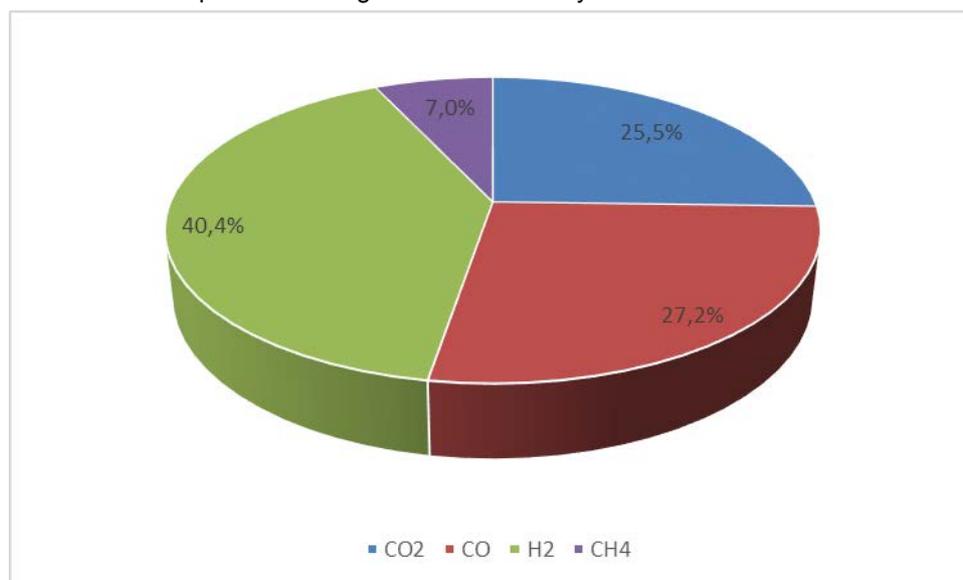


Abbildung 0-16: Angenommene trockene Synthesegaszusammensetzung¹, Quelle IFK

Die benötigte Dampfmenge des SOEC-Systems wurde folgendermaßen ermittelt.

$$\dot{n}_{H_2O,SOEC} = \frac{\dot{n}_{H_2,SOEC}}{SC} = \frac{r_{H_2CO_2} \cdot \dot{n}_{CO_2} + r_{H_2CO} \cdot \dot{n}_{CO} - \dot{n}_{H_2,SYNGAS}}{SC} \quad (21)$$

Wobei r_i den H/C Verhältnissen der jeweiligen Methanisierungsreaktionen (4:1 bei der CO₂-Methanisierung und 3:1 bei der CO-Methanisierung), \dot{n}_i den Durchflüssen von H₂, CO bzw. CO₂ im

¹ Das nasse Synthesegas aus dem Vergaser enthält 26 vol-% Wasserdampf.

Synthesegas, und SC dem Dampfkonzentrationsgrad im SOEC-System entsprechen. Der Dampfbedarf der Anlage $\dot{n}_{H_2O,METH}$ ist gleich die Summe des Dampfbedarfs im SOEC-System $\dot{n}_{H_2O,SOEC}$ und des im Vergaser $\dot{n}_{H_2O,VERGASER}$.

$$\dot{n}_{H_2O,METH} = \dot{n}_{H_2O,SOEC} + \dot{n}_{H_2O,VERGASER} \quad (22)$$

Zur Berechnung der erzeugten Dampfmenge im Kühlungssystem des Methanisierungsreaktors wurden ein gesamter Konversionsgrad von 96% und ein Dampfdruck von 23 bar angenommen. Aus Gleichungen (20) und (21) ergab sich dann ein benötigter minimaler Dampfkonzentrationsgrad von 56% im SOEC-System.

Der Bedarf an hohem Dampfkonzentrationsgrad in SOEC-Systeme wurde als kritisch für eine effiziente thermische Kopplung mit einem Methanisierungsreaktor identifiziert, scheint aber im Rahmen von ResCNG unproblematisch zu sein. Der Grenzwert vom Dampfkonzentrationsgrad ist von der Synthesegaszusammensetzung stark abhängig. Dabei wurde eingeschätzt, dass ein Wert von ca. 56% genügend sein sollte, um keine zusätzliche Dampfquelle zu benötigen.

1.7.4 Druckbetrieb eines SOEC-Systems

1.7.4.1 Vor- und Nachteile des Druckbetriebs

Bisher wurden keine druckbetriebene SOEC-Demonstrationsanlagen bzw. keine druckbetriebene SOEC-Laborprototypen implementiert. In der Literatur wurde der Einfluss vom Druckbetrieb bisher nicht weitgehend dokumentiert.

U-I-Kennlinien sowie elektrochemische Impedanz Spektroskopie Kurven (EIS) wurden von Jensen et al. bei 750 °C jeweils bei 0,4;1;3 und 10 bar mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen im SOFC- bzw. im SOEC-Modus ermittelt [62]. Obwohl sich die Zellperformance im SOFC-Modus dabei deutlich verbessert hat, konnte keine bedeutungsvolle Verbesserung im SOEC-Modus festgestellt werden.

Bei EIfER wurde 2011 der Einfluss des Drucks auf die thermodynamische Performance der Zellen ermittelt. Aufgrund der Druckerhöhung wird die freie Enthalpie (ΔG) in der Zelle höher und damit auch die OCV (siehe Abbildung 0-17). Gleichzeitig wird jedoch eine Verminderung der ASR erwartet, so dass die zwei Phänomene sich teilweise gleichgewichteten. Dieses Ergebnis wurde von neueren theoretischen Untersuchungen am DLR bestätigt [10], wobei ein ehemaliges SOFC Stack Modell zur Untersuchung von zwischen 0,05 und 20 bar druckbetriebenen SOEC-Stacks benötigt wurde. Sollte aber die Stromdichte deutlich erhöht werden (höher als $-0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), zeigen auch die Ergebnisse von [62], dass eine weitere Verringerung des ASRs zu verbesserten Zelleistungen führen könnte. Dies sollte allerdings experimentell bestätigt werden.

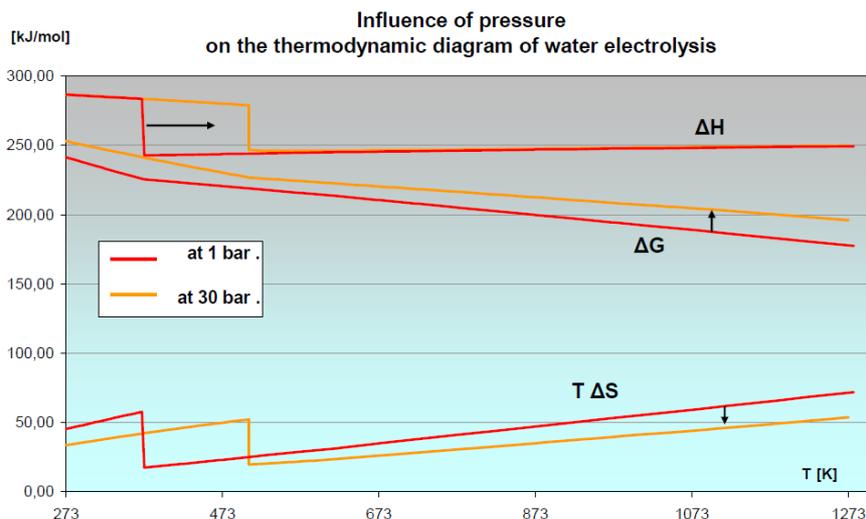


Abbildung 0-17: Einfluss des Druckbetriebs auf die Thermodynamik der Hochtemperaturelektrolyse, Quelle EIfER

In den letzten Jahren wurde auch der Druckbetrieb von SOEC-Zellen im co-Elektrolysemodus zur Synthesegaserzeugung theoretisch untersucht [1].

Auf Systemebene erlaubt die Erzeugung verdichteten Wasserstoffes niedrigere H_2 -Verdichtungskosten bzw. Arbeiten. Bei höheren Drucken muss der Dampf für die HT-Elektrolyse auf höheren Temperaturen erwärmt werden. Daher muss eine Wärmequelle bei höherer Temperatur zur Verfügung stehen. Zum Beispiel erfolgt die Wasserverdampfung unter 30 bar bei 234 °C, während nur 100 °C bei 1 bar benötigt sind. Beim Druckbetrieb wäre auch eine größere Pumpe zur Wasserverdichtung bei 20 bar benötigt.

Auch wenn beim Druckbetrieb von SOEC-Systemen bisher keine bedeutungsvolle Verbesserung der Zelleistungen festgestellt wurde, bleibt die Erzeugung vom verdichteten H_2 zur Kopplung mit anderen Drucksystemen vorteilhaft. Die Erzeugung vom verdichteten H_2 ermöglicht die Senkung der Verdichtungskosten und des entsprechenden Energieverbrauchs, auch wenn die Nebenaggregate selbst dabei mehr elektrische Arbeit leisten sollen. Daher sollte der Druckbetrieb des SOEC-Systems im Res2CNG-Vorhaben bevorzugt werden.

1.7.4.2 Technische Herausforderungen

Es bestehen noch technische Hindernisse zur Implementierung eines druckbetriebenen SOEC-Systems. Der Druckbetrieb bringt eine höhere Systemkomplexität mit sich, daher sollte vermutlich mit höheren Systemkosten gerechnet werden. Jedoch konnten diesbezüglich in der Literatur keine Daten gefunden werden.

Die Dichtungen spielen beim Druckbetrieb eine besonders wichtige Rolle. Sie müssen den Überdruck zwischen Anoden- und Kathodenseite widerstehen. Im Rahmen des Europäischen Projekts ADEL wurden beispielsweise Glasmaterialien wie Schott GM31-107 und keramische Glasmaterialien wie Schott G018-311 angewandt und mit einem Überdruck höher als 200 mbar zwischen Anode- und Kathodenraum getestet¹. Es wurden auch Dichtungen am Sunfire GmbH bis zu 100 mbar Überdruck getestet (siehe Abschnitt 1.7.4.3). Diese Versuche wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt.

¹ Quelle: Endbericht des ADEL Projekts <http://adel-energy.eu/>, verfügbar unten http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/project_publicable_reports/Publishable%20Summary%20-%20FCH_JU_ADEL%28256755%29_Final_Report.pdf, gesehen am 26.02.2016.

Die Regelung solcher Überdrucke ist bei 1 bar machbar, sollte aber ganz wahrscheinlich bei 20 bzw. bei 30 bar schwieriger sein.

Bei den vorher erwähnten Versuchen wurden als Dichtungsmaterialien konventionellen Dichtungen aus glas- oder glaskeramischen Materialien verwendet. Es bestehen aber andere vielversprechende Dichtungskonzepte wie die sogenannten Hybrid-Dichtungen, die in den letzten Jahren bei VTT untersucht wurden [35]. Sie bestehen aus einem Herz vom verdichtbaren mit Glas beschichteten Thermiculite 866. Ein organischer Träger wurde zur Beschichtung des Glasmaterials benötigt und wurde nach erster Aufheizung des Stacks verbrannt und evakuiert. Das Herz aus Thermiculite 866 konnte sich unter Druckspannungen ausdehnen und somit die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der angrenzenden Komponenten sowie ihre inhomogenen Herstellungstoleranzen gleichgewichten¹. Das Material erlaubt niedrige Druckspannungen auf dem Stack und gleichzeitig eine höhere Dichtungsqualität.

Verschiedene Dichtungsprozeduren wurden auch bei VTT untersucht, um der Einfluss der Druckspannung und der Temperatur auf die Dichtungsqualität drei Dichtungsarten (verklebende Dichtung, nicht verklebende verdichtbare Dichtung, und Hybriddichtung) zu bestimmen. Bei der verklebenden Dichtung zeigte eine Belastung vor und nach der ersten Aufheizung keinen Einfluss auf die Dichtungsqualität. Bei der verdichtbaren und der Hybrid-Dichtung verringerte sich die Kompressibilität von 40% bei Raumtemperatur auf bis zu 4% bei 700 °C zwischen 0,1 und 0,9 MPa. Daher sollte die Druckspannung des Stacks mit nicht verklebenden verdichtbaren Dichtungen und Hybriddichtungen vorzugsweise bei Raumtemperatur erfolgen.

1.7.4.3 Stellungnahme der Hersteller

Laut Angaben von SOEC-Herstellern werden bei manchen Systemen folgende Anpassungen benötigt:

- Ggf. müsste beim Druckbetrieb das SOEC System in einem Druckvessel implementiert werden, welcher mit Stickstoff als Inertgas beim gewünschten Arbeitsdruck gefüllt wäre (siehe Abbildung 0-18);
- Druckbeständige Materialien sollten verwendet werden. Besonders kritisch sind hierbei die Glasdichtungen.

¹ Das Material wurde dann weiterentwickelt und Thermiculite 866 LS umbenannt. Es ist jetzt auf dem Markt verfügbar. Quelle: Broschüre der Thermiculite SOFC 866 bzw. 866 LS Dichtungen von der Firma Flexitallic, verfügbar unter http://www.flexitallic.eu/upload/brochures/Thermiculite_SOFC_866_866LS_Brochure.pdf, gesehen am 08.03.2016.

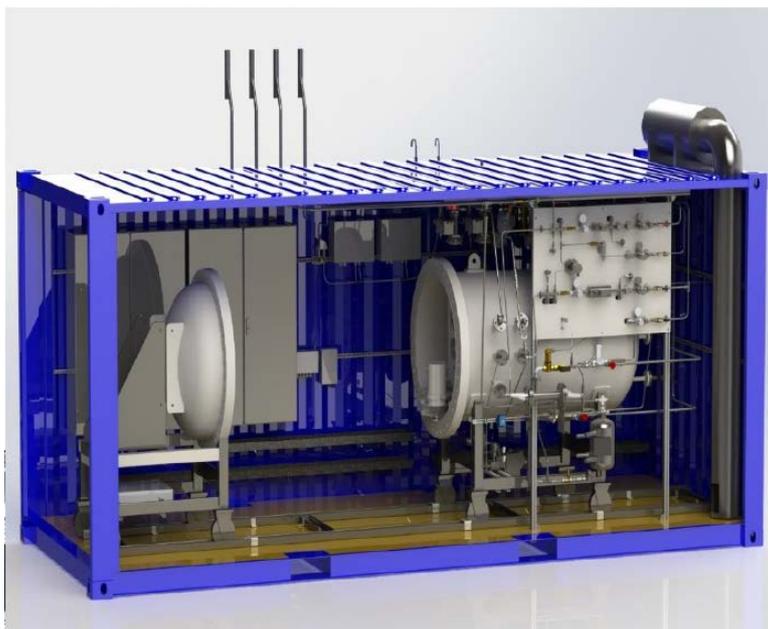


Abbildung 0-18: Container des druckbetriebenen SOEC-Systems von der Firma Sunfire GmbH¹

Der Druckbetrieb eines SOEC-Systems bringt folgende Herausforderungen mit sich.

- Die Druckregelung des Systems ist komplex und erfolgt hauptsächlich durch Ventile und Durchflussmessgeräte. Die Druckniveaus auf die Anoden- und Kathodenseite müssen angepasst werden, um den Überdruck zu limitieren, da es zur Zellbeschädigung und sogar Zellbruch führen kann. Überdrucke auf bis zu **50 mbar** sind schon von einer Industriefirma langfristig getestet worden. Das Ziel ist jetzt, Erfahrung mit 100 mbar Überdruck zu sammeln. Die Druckniveaus mit dem Inertgas im Druckvessel sollen auch geregelt werden, welches durch Ventile und Volumenmessungen erfolgt. Momentan wird zur Druckregelung des Überdrucks zwischen Anoden- und Kathodenzulauf bzw. zwischen Anoden- und Kathodenablauf des Systems gemessen.
- Mehr Erfahrung zur Stackdichtung beim Druckbetrieb wird ebenfalls gebraucht. Da werden druckbeständige Materialien wie glaskeramischen Materialien benötigt und diese sind noch nicht unter Druck getestet worden. Inwiefern sie solche Betriebsbedingungen langfristig widerstehen könnten muss noch geklärt werden.

Bei höheren Drucken muss die thermische Isolierung dazu gepflegt werden, da die Energiedichte der Medien höher ist.

Auch wenn bisher keine Drucklösung implementiert wurde, konnten die beteiligten universitären und industriellen Forschungseinrichtungen keine technischen Hindernisse für den Druckbetrieb von SOEC-Systemen auf bis zu 20-30 bar identifizieren; sowohl bei den Interkonnektoren, den Dichtungen als auch bei den Zellen. Zellversuche unter Druck wurden schon im Rahmen einer Doktorarbeit bei einem Forschungszentrum untersucht und Stackversuche unter Druck sind für Ende 2016 geplant.

Schlussfolgerungen der Abschnitte 1.7.4.2 und 1.7.4.3

Mehr Erfahrung wird beim Druckbetrieb von SOEC-Systemen gebraucht, um die SOEC-Technologie hochskalieren zu können. Die entsprechenden technischen Lösungen müssen

¹ Das Design der Firma Sunfire GmbH wurde für Systeme von 7,5 oder 15 kW entwickelt und entspricht Arbeitsdrucken zwischen 1 und 15 bar. Die erste Implementierung wird in den zwei nächsten Jahren geplant.

noch weiterentwickelt werden. Laut mancher SOEC-Hersteller stellen gegenwärtig die Druckregelung des Systems sowie die Dichtung des Stacks die größten Herausforderungen dar. Sie sind aber einig, dass der Druckbetrieb von SOEC-Systemen bis 20 bar oder sogar 30 bar möglich wäre. Bisher wurden Überdrücke zwischen Kathoden- und Anodenraum von bis zu 50 mbar langfristig getestet. Die Machbarkeit von höheren Überdrücken (100-200 mbar) sollte durch längere Testzeiten geprüft werden.

Neue Dichtungskonzepte, die in der Industrie noch nicht weitgehend verwendet werden, könnten zukünftig solche Betriebsdrücke und höhere Überdrücke erlauben.

Bei der Modellierung des Res2CNG-Vorhabens wird daher ein Druckbetrieb bis 30 bar als möglich angenommen. Das optimale Druckniveau hängt vom Anlagenkonzept und von den Druckniveaus der angegliederten Prozessschritte ab. Dieses soll im Rahmen des Projekts ermittelt werden. Zudem wird angenommen, dass kein Überdruck zwischen Kathode und Anode vorliegt und die Druckverluste in den SOEC-Stacks vernachlässigbar sind.

1.7.5 Dynamischer Betrieb und Standby-Modus

1.7.5.1 Dynamischer Betrieb

Der statische Betrieb von SOEC-Zellen und SOEC-Stacks entspricht einem Betrieb mit konstanten Eingangs- und Ausgangsparametern (Stromzufuhr, Massenströme usw.). Unter dem dynamischen Betrieb eines HT-Elektrolyseurs versteht man dagegen den Betrieb bei schwankenden Eingangs- und Ausgangsparametern. Dies betrifft vor allem die elektrische Energieversorgung, die üblicherweise aus erneuerbaren Energiequellen wie PV oder Wind bereitgestellt wird.

Die SOEC-Technologie ist noch nicht fortgeschritten genug für die direkte Kopplung mit einer PV-Anlage oder mit einem Windpark. Bisher wurden Short-Stacks¹ unter vordefinierten Stromprofilen [36] und teilweise mit realen Stromprofilen (von einer Windanlage auf der Insel Aero in Dänemark²) unter Laborbedingungen getestet. Bei einer industriellen Firma wurden auch Stacks erfolgreich an das Stromnetz für kurze Perioden gekoppelt (siehe Abschnitt 1.7.1.2).

Eine weitere technische Einschränkung beim dynamischen Betrieb ist die Abbildung von Temperaturgradienten in den Zellen, die zu mechanischen Spannungen und eventuell zum Zellenbruch führen können (siehe Abschnitt 1.1.5). Daher müssen die Zelle in einem bestimmten Temperaturbereich gefahren werden.

Die Charakterisierung von Temperaturgradienten in Zellen und Stacks ist experimentell schwer durchzuführen. Deswegen stehen in der Literatur dazu wenige Daten zur Verfügung. Der Temperaturgradient in Stacks wird durch den Unterschied zwischen Eingangs- und Ausgangstemperatur abgeschätzt.

Laut eines SOEC-Herstellers sollten elektrolytgestützte Zellen (ESC) für den dynamischen Betrieb bevorzugt werden. Dabei sollte die Regelung der Stacktemperatur über die Stromdichte erfolgen.

¹ Der Begriff Short-Stack bezieht sich auf Stacks, die aus bis zu 5 oder 6 Zellen bestehen. Diese erzeugen in den meisten Fällen nicht genügend Wärme. Deswegen werden die entweder im Ofen oder in einer Hot-Box Umgebung getestet.

² Im Rahmen des dänischen Projekts "Solid Oxide Electrolysis for Grid Balancing". Die Ergebnisse sind in einem internen Bericht zusammengefasst worden: C. Graves, J.V.T. Høgh, K. Agersted, X. Sun, M. Chen et al. July 2014, Department of Energy and Conversion & Storage, Technical University of Denmark, DK ForskEL-project 2013-1-12013

1.7.5.2 Standby-Modus

Der Standby-Modus entspricht dem Systemzustand, in dem das System betriebsbereit ist, aber kein Wasserstoff produziert. Dieser Modus ist in der Literatur für SOEC-Systeme nur wenig dokumentiert.

Apfel et al. zeigten, dass ein SOFC-Stack für mehrere Tage im Standby-Modus gehalten werden konnte. Die Ergebnisse konnten aber wegen mangelhafter Daten nicht validiert werden [63].

Petipas untersuchte unterschiedliche Strategien im Rahmen des europäischen Projekts ADEL – basierend auf der Arbeit von Apfel et al. – mit dem Ziel, ein SOEC-System im Standby-Modus zu betreiben unter Einsatz einer geringen oder ohne Stromzufuhr (passive Isolierungsstrategie mit Temperatursenkung) [12, 59]. Die zweite Option wurde bevorzugt. Es wurde basierend auf technischen Daten nachgewiesen, dass im dynamischen Betrieb die mögliche Dauer des Standby-Modus stark mit der Isolierungsdicke verbunden ist. Mit einer Isolierungsdicken von 10 cm wäre demnach der Standby-Modus ohne zusätzlicher Stromzufuhr für ca. 10 Stunden möglich gewesen.

Stellungnahme der Hersteller

Laut Angaben von einem SOEC-Hersteller entspricht der Energieaufwand im Standby-Modus etwa den Wärmeverlusten des SOEC-Moduls. Der Standby-Modus kann beibehalten werden, solange Strom für die Erhitzer vorhanden ist.

Darüber hinaus bestehen auch viele Anwendungen für die SOEC-Technologie, bei denen der Standby-Modus nicht benötigt wird und sie vorteilhaft im Vergleich zu den NT-Elektrolysetechnologien ist.

Beim Einsatz in Gebäuden wird durchgängig Strom verbraucht. Dieser kann von einem SOFC-System erzeugt werden. Dies ermöglicht die Anwendung von reversiblen SOEC-Systemen in Gebäuden, was momentan der anvisierte Markt eines anderen SOEC-Herstellers ist. Wie vorher erwähnt, ist der reversible Betrieb von LT-Elektrolysetechnologien nicht möglich.

NB: Die Kopplung der SOEC-Technologie mit kontinuierlich ablaufenden industriellen thermochemischen Prozessen ist ein weiteres vielversprechendes Einsatzfeld, bei dem gleichmäßig H_2 aus z. B. einem SOEC-System benötigt wird. Dabei ist die Rückgewinnung der industriellen Prozesswärme ein bedeutungsvoller Wettbewerbsvorteil im Vergleich zu den NT-Elektrolysetechnologien.

Mit dem Testen von SOEC-Stacks im dynamischen Betrieb wurde erst vor kurzer Zeit angefangen, so dass bislang über wenige Ergebnisse von SOEC-Systemen im dynamischen Betrieb berichtet wurde.

Der Standby-Modus ist wegen der hohen Temperaturen der SOEC-Technologie technisch schwieriger zu implementieren als bei NT-Elektrolysetechnologien. Nichtsdestotrotz lassen die ersten Versuche in der Forschung und in der Industrie vermuten, dass auch bei SOEC-Elektrolyseuren ein Standby-Modus technisch umsetzbar ist.

1.7.6 Hochskalieren der SOEC-Anlagen

Die Machbarkeit der Hochskalierung der SOEC-Technologie wird sehr oft in Frage gestellt. Nachfolgend wird diskutiert, inwiefern und wie dies machbar wäre sowie welche technischen Hindernisse noch zu überwinden sind.

1.7.6.1 Zellengröße

Größere Zellen sind technisch machbar, sie bringen aber Probleme von inhomogener Gasverteilung in den Zellen mit sich. Deswegen werden sie bei niedrigeren Stromdichten betrieben¹. Es wurden SOFC-Zellenoberflächen von bis zu ca. 550 cm² bei manchen SOFC-Herstellern² erreicht. Diese wiesen eine Stromdichte von max. 0,36 A/cm² auf. Deshalb werden derzeit üblicherweise kleinere Zellen bevorzugt, die bei höheren Stromdichten betrieben werden.

Mit einer klassischen SOFC-Zellenoberfläche A von 130 cm² lässt sich eine elektrische Leistung von

$$P_{SOFC,ZELLE} = U_{SOFC} \cdot j_{SOFC} \cdot A = 83W \quad (23)$$

im SOFC-Modus (mit $U_{SOFC} = 0,8$ V und $j_{SOFC} = 0,8$ A/cm²) berechnen. Dies entspricht einer Leistung von

$$P_{SOEC,ZELLE} = U_{SOEC} \cdot |j_{SOEC}| \cdot A = 169W \quad (24)$$

im SOEC-Modus (mit $U_{SOEC} = 1,3$ V und $j_{SOEC} = -1$ A/cm²).

In erster Annäherung ist die typische elektrische Leistung in einer SOFC-Zelle doppelt so groß im SOEC wie im SOFC-Modus. Daher ist die benötigte Zellenoberfläche bei gleicher elektrischer Leistung 2-mal kleiner im SOEC-Modus als im SOFC-Modus.

Im SOEC-Modus benötigen die Zellen 2-mal mehr elektrische als thermische Energie. Dieses Verhältnis ist im SOFC-Modus umgekehrt.

Unserem Beispiel zufolge werden also 338 W thermische Leistung bei einer 169 W SOFC-Zelle produziert, während nur 85 W thermische Leistung bei einer 169 W SOEC-Zelle benötigt wären.

Es wird also ca. 4-mal mehr thermische Leistung in einer SOFC-Zelle produziert als in einer SOEC-Zelle benötigt.

Mit der Annahme, dass die SOFC und SOEC-Zellen die gleichen Betriebstemperaturen aufweisen, resultiert daraus in erster Annäherung ein 4-mal geringerer Gasdurchfluss in der SOEC-Zelle. Aus diesem Grund tritt das Problem der Gasverteilung in SOEC-Zellen bei deutlich kleineren Zellenoberflächen auf als in SOFC-Zellen.

Mit den aktuellen SOEC-Zellenoberflächen werden schon höhere elektrische Leistungen als bei den SOFC-Zellen erreicht. Laut industriellen Quellen wäre eine weitere Erhöhung der SOEC-Zellenoberfläche bis zu 200 cm² technisch möglich. Der Bedarf nach größeren Zellen, die unter hohen Stromdichten betrieben werden, wird aber als gering eingeschätzt.

Die Größe von SOEC-Zellen ist wegen inhomogener Gasverteilung eingeschränkter. Da die SOEC-Zellen weniger thermische Leistung benötigen, tritt dieses Problem schon bei kleineren Zellen als im SOFC Modus auf.

Eine gute Reproduzierbarkeit der Zellen zu erreichen ist aktuell noch schwierig; dies sollte aber durch die Standardisierung der Herstellungsprozesse ermöglicht werden.

Das Hochskalieren der SOEC-Technologie wird daher wahrscheinlich nicht durch die Herstellung größerer Zellen erfolgen.

¹ Quelle EIFER.

² Quelle : „Reversible Solid Oxide Electrolysis“, Vortrag von R. Petri beim Workshop „Electrolytic Hydrogen Production“, 27.02 und 28.02.2014.

1.7.6.2 Zellenanzahl im Stack

Durch die Stapelung von mehreren Zellen werden höheren Stackspannungen und somit eine höhere elektrische Leistung erreicht. Dabei wird die Spannungsumwandlung einfacher, aber die Kurzschluss- und Durchbruchspannungsrisiken werden gleichzeitig größer¹. Die optimale Zellenanzahl eines Stacks muss daher eruiert werden. Verschiedene Stapelungsdesigns sind möglich.

Das Hochskalieren der SOEC-Technologie wird durch die Stapelung mehrerer Zellen zu einem Stack umgesetzt. Dabei wird einerseits die Stackspannung erhöht, was die Schwierigkeiten der Spannungsumwandlung vermindert. Auf der anderen Seite erhöht sich dadurch das Kurzschluss- und Durchbruchspannungsrisiko. Die optimale Zellenanzahl in einem Stack muss daher eruiert werden.

1.7.6.3 Machbarkeit von Großanlagen

Laut Angaben der Industrie sollte das Hochskalieren der SOEC-Technologie unproblematisch sein.

Eine detaillierte Anlagenskizze eines druckbetriebenen SOEC-Systems von 700 MW_{el} mit einer H₂-Erzeugungskapazität² von 500 Tonnen/Tag wurde in Zusammenarbeit mit einer Großfirma erstellt und sollte damals in Raffinerien oder in Kohleverflüssigungsanlagen in China aufgebaut werden.

Die gegenwärtigen SOFC-Systeme von Bloom Energy weisen eine elektrische Leistung von ca. 1,2 MW_{el} auf³. Laut SOEC-Experten heißt es, dass SOEC-Anlagen von 10 MW_{el} schon denkbar wären.

Die Machbarkeit von großen SOEC-Anlagen wurde schon in der Vergangenheit von der Industrie dokumentiert und als machbar eingeschätzt. Aktuelle SOFC Anlagen lassen laut Aussagen von SOEC-Experten zukünftige elektrische SOEC-Leistungen im Bereich von 10 MW realistisch erscheinen.

1.8 SOEC-Modelle: Literaturüberblick und Auswahl

In diesem Abschnitt wurde zuerst der aktuelle Stand der Modellierung zur SOEC-Technologie geliefert. Dabei wurden die Modelle nach Modellierungsebene sortiert, was eine einfache Identifizierung der Modellierungsziele ermöglicht. Die Eigenschaften des benötigten Modells im Res2CNG-Vorhaben sind anschließend zusammengefasst. Weitere Informationen zu den unterschiedlichen Modellarten können im Anhang „Modellierung – Wortschatz“ gefunden werden.

1.8.1 Literaturüberblick der SOEC-Modelle

In der Literatur sind weniger SOEC-Modelle als SOFC-Modelle zu finden, obwohl ihre Anzahl in den letzten Jahren deutlich zugenommen hat. SOEC-Zellen sind elektrochemische Wandler, in denen

¹ Quelle: SOEC-Hersteller

² Die SOEC-Anlage sollte eine Dampfspaltungsanlage ersetzen, die H₂ aus CH₄ erzeugt.

³ Es können bis zu sechs UPM-571 Module parallel geschaltet werden, Quelle: <http://www.bloomenergy.com/fuel-cell/upm-571-data-sheet/>, abgerufen am 09.03.2016.

gleichzeitig verschiedene physikochemischen Phänomenen stattfinden (siehe nachfolgende Auflistung, von [64] übernommen):

- Massendiffusion in den porösen Schichten der SOEC-Zellen
- Übertragung von Ionen und Elektronen durch elektrochemische Reaktionen
- Wärmeverbrauch bzw. -erzeugung.

Zu dieser Liste wären noch Wärmeverluste durch Wärmestrahlung bzw. -leitung hinzuzufügen.

Abhängig von den Modellierungszielen wurde auf unterschiedlichen Ebenen modelliert. Nachfolgend wird die Gliederung von [65] dargestellt. Diese wurde bei PEM-Brennstoffzellen angewandt; sie lässt sich aber gleichermaßen auf die SOEC-Technologie anwenden.

Modellierungsebene	Zweck und Ziel	Beispiele
Molekulare Ebene	Modellierung der Stoff-, Wärme- und Ladungsübergangsprozesse auf molekularer Ebene, um die Einschränkungen der Phänomene zu analysieren	Untersuchung der Materialien [24, 26, 66, 67]
Makroskopische Ebene	Modellierung der Stoff-, Wärme- und Ladungsübergangsprozessen auf molekularer Ebene, um das Zellenverhalten zu untersuchen	Optimierung des Zellendesigns [64, 68] Untersuchung der Zellenmaterialien [5, 69]; Ermittlung des Temperaturgradienten, der Gasverteilung oder der Zelleneffizienz [5, 10, 23, 64, 68, 70, 71]
Modellierung auf Stackebene	Untersuchung des Stacks (Verteilung der Ströme, Effizienz, etc.)	[72]
Systemmodelle	Integration von modellierten Anlagenkomponenten in einem Systemmodell zur Untersuchung des Gesamtsystems (Effizienz, Verluste, unterschiedliche Designs und Kontrollstrategien)	Entwicklung von Kontrollstrategien [2, 73]; Kopplung mit anderen Prozessen [74, 75] Kopplung mit erneuerbaren Energiequellen [12, 15, 43, 76]

Tabelle 0-4: SOEC-Modellgliederung basierend auf [65]

In SOC-Zellen erfolgen gleichzeitig verschiedene physikochemische Phänomene. Daher ist ihre detaillierte Modellierung besonders komplex. Abhängig vom Modellierungszweck können sehr unterschiedliche Modelle implementiert werden. Deswegen sollte die Modellierungsaufgabe klar definiert werden, um ein dem Ziel angepasstes Modell zu entwickeln und um den Berechnungsaufwand des Modells so gering wie möglich zu behalten. Die Modellierung sollte möglichst einfach sein und gleichzeitig einen ausreichenden Detaillierungsgrad haben.

1.8.2 Lastenheft und Formulierung der Modellierungsaufgabe

Das Ziel des AP 4 vom Res2CNG-Vorhaben ist, das Verhaltensmodell einer Power-to-SNG Anlage zu entwickeln. Dabei soll die thermische Einbindung der drei Hauptprozesse (Vergasung, katalytische Methanisierung¹ und HT-Elektrolyse) betrachtet werden, um eine maximale Kohlenstoffausnutzung und einen maximalen Wirkungsgrad zu erreichen. Daher soll das Modell folgende Anforderungen erfüllen.

- Modellierung der jeweiligen Anlagenprozesse (Vergasung, katalytische Methanisierung und HT-Elektrolyse)
- Berechnung der Anlagenperformance (Kohlenstoffausnutzung, Wirkungsgrad)

Ähnlich wie die HT-Elektrolyse sind die Vergasung- und Methanisierungsreaktoren komplexe chemische Wandler, in denen viele chemische Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Um den Berechnungsaufwand zu minimieren, werden folgende Annahmen getroffen.

- Die Vergasung- und Methanisierungsprozesse laufen kontinuierlich ab (Dauerbetrieb).
- Im Referenzfall wird die HT-Elektrolyse auch kontinuierlich betrieben. Der Teillastbetrieb des SOEC-Systems sollte aber auch möglich sein, um die Kopplung mit erneuerbaren Stromprofilen zu erlauben.

Daher sollte das entwickelte Modell folgende Eigenschaften aufweisen.

- Systemorientierte Modellierung: realistische Annahmen werden getroffen, um die Berücksichtigung der mikroskopischen Phänomene möglichst beschränkt zu behalten;
- Statische Modelle wurden zur Modellierung des Vergasung- und Methanisierungsprozesse basierend auf thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen implementiert, wobei die letzteren von den Partnern durchgeführt und bereitgestellt werden.
- Die Modellierung des SOEC-Systems sollte den Teillastbetrieb ebenfalls abbilden können.
- Die Eingangsparameter sollten änderbar sein, um eine Sensitivitätsanalyse zu erlauben.

In dieser Arbeit wird das makroskopische Verhaltensmodell einer Power-to-SNG Anlage entwickelt. Daher sollten die Anlagenprozesse möglichst auf Systemebene betrachtet werden. Es wird also ein SOEC-Systemmodell zur Kopplung mit anderen Prozessen implementiert, das auf Teillastbetrieb gefahren werden kann, um die Kopplung mit erneuerbaren Stromprofilen zu ermöglichen. Die Literaturrecherche wurde auf dieser Basis durchgeführt.

1.8.3 Existierende SOEC-Systemmodelle

In diesem Abschnitt wurde eine Literaturrecherche der existierenden SOEC-Systemmodelle durchgeführt. SOEC-Systemmodelle wurden zuerst zusammenfassend in einer Tabelle chronologisch mit ihren Haupteigenschaften dargestellt. Dann wurden ihre Besonderheiten ins Detail diskutiert. Dabei wurden die in der Literatur untersuchten Prozessen, die mit einem SOEC-System gekoppelt wurden, in vier verschiedenen Kategorien gegliedert: Dampfquelle, Dampf- und Stromquelle, konstante Stromquelle oder intermittierende Stromquelle. In diesem Literaturverzeichnis wird die biologische Methanisierung als Kopplungsmöglichkeit mit einem SOEC-System nicht betrachtet.

Die Schlussfolgerungen der Literaturrecherche werden im Abschnitt 1.8.3.5 zusammengefasst.

Modell	Statisch/Dynamisch	Dimensionen	Validierung	Pinch Analyse/Sensibilität	Kopplungskonzept
--------	--------------------	-------------	-------------	----------------------------	------------------

¹ Im Vergleich zur biologischen Methanisierung, die durch Bakterien ermöglicht wird, erfolgt die katalytische Methanisierung mittels eines chemischen Katalysators (basierend auf Kobalt, Nickel oder Ruthenium).

				i-tätsanalyse			
O'Brien et al. 2009 [37], INL	X		1D	JA	NEIN	JA	Atomkraftwerk+SOEC
Fu et al. 2010 [16], EIFER	X		0D	JA	NEIN	JA	SOEC(*)+FT
Haldor Topsoe 2011 [59]	X		0D	JA	NEIN	JA	SOEC(**)+Meth
Becker et al. 2012 [14], Colorado School of Mines	X		0D	JA	NEIN	JA	SOEC(*)+FT
Petipas et al. 2013 [15], EIFER	X		0D	JA	JA	JA	eS+SOEC
Houaija et al. 2014 [77], DLR	X		0D	JA	NEIN	NEIN	Solarthermal+SOEC
Cai et al. 2014 [2], Imperial College		X	1D	n. a.	NEIN	JA	eS+SOEC
Bermejo et al. 2015 [78], IMDEA	X		0D	JA	NEIN	NEIN	Solarthermal+SOEC
Anghilante et al. 2014 [61], EIFER	X		0D	JA	JA	JA	SOEC+Meth
De Saint Jean et al. 2015 [74], CEA	X		0D	JA	JA	JA	SOEC+Meth
Wendel et al. 2014 [79], Colorado School of Mines	X		1D	JA	NEIN	JA	eS+SOC
Pozzo et al. 2014 [80] Politecnico di Torino	X		0D	JA	JA	NEIN	SOEC(*)+DME
Stempien et al. 2015 [81], Nanyang Institute of Technology	X		0D	JA	NEIN	JA	SOEC(*)+Meth
Stempien et al. 2015 [82] Nanyang Institute of Technology	X		0D	JA	NEIN	JA	SOEC(*)+FT
Peters et al. 2015 [43], FZJ	X		0D	JA	NEIN	JA	SOEC
Bermejo et al. 2015 [11], IMDEA	X		0D	JA	NEIN	NEIN	eS+SOEC
Giglio et al. 2015 [17], Politecnico di Torino	X		0D	JA	JA	JA	eS+SOEC(**)
Joneydi	X		0D	JA	NEIN	NEIN	Aufwindkraftwerk+

Shariatzadeh et al. 2015 [83], Curtin University							SOC
Petrakopoulou et al. 2015 [84], IMDEA	X		OD	JA	NEIN	NEIN	PV+SOEC+Biomasse-HKW
Cinti et al. 2016 [85], University of Perugia	X		OD	JA	JA	NEIN	SOEC(*)+FT

Tabelle 0-5: Haupteigenschaften der SOEC-Systemmodelle¹

1.8.3.1 Dampfquellen

Die Verwertung von Wasserstoff oder Synthesegas von SOEC-Systemen in katalytischen Reaktoren wurde von mehreren Forschungsgruppen untersucht.

Becker et al. untersuchten die thermische Kopplung eines SOEC-Systems mit einem FT-Reaktor [14], wobei das SOEC-Systemverhalten aus Laborversuchen von O'Brien et al. extrapoliert wurde [37]. Dabei wurde der ASR mit folgender Gleichung berechnet.

$$ASR_{OBRIEN} = ASR_{1100K} - 0,463 + 3,973 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{10,3}{T}\right) \quad (25)$$

Zur Validierung wurde das Modell mit anderen Modellen aus der Literatur verglichen, unter anderem mit Fu et al. [16].

Das Anlagenkonzept wurde von Stempien et al. mit einer verfeinerten Modellierung des SOEC-Systems sowie des FT-Prozesses untersucht [82]. Dabei wurde das nichtlineare Verhalten der SOEC-Zellen berücksichtigt, unter Berücksichtigung der Aktivierungs- bzw. der Konzentrationsüberspannungen. Zur Modellierung des SOEC-Systems wurden ehemalige experimentelle SOEC-Zelldaten verwendet [86]. Die thermische Integration der Power-to-Liquids Anlage wurde implementiert und der Druckbetrieb sowie der elektrische Teillastbetrieb des SOEC-Systems wurden untersucht. Das FT-Modell wurde basierend auf einer an der Universität Gröningen durchgeführten Doktorarbeit ermittelt [87] und die Ergebnissen wurden mit Becker et al. verglichen [14].

Cinti et al. untersuchten auch dieses Anlagenkonzept [85]. Zur Modellierung des SOEC-Systems wurden Ergebnisse aus an der Universität Perugia durchgeführten Laborversuchen mit einem vom FZJ hergestellten 4-Zellen Short-Stack verwendet [88]. Der getestete Stack wurde im thermoneutralen Modus betrieben. Die Stromdichte ergab sich aus der experimentell ermittelten Polarisationskurve und damit auch die elektrische Leistung. Drei Anlagenvarianten wurden untersucht. Im Referenzfall wurde keine Wärmerückgewinnung von den Prozessen implementiert. In den zwei anderen Anlagenkonzepten wird Wärme rückgewonnen. Entweder wurden die leichten FT-Produktfraktionen direkt oder nach dem Reformierungsprozess wieder in das SOEC-System zurückgeleitet.

Die katalytische Synthese von DME aus Biomassevergasung und Co-Elektrolyse in einem SOEC-System wurde von Pozzo et al. untersucht [80]. Folgende Gleichung wurde von Giglio et al. [17] entwickelt, die aus unterschiedlichen Literaturquellen ermittelt wurde [1, 17]. Der ASR wurde als Funktion der Druck und Temperatur dargestellt.

¹ Mit PV : Photovoltaik, FT : Fischer-Tropsch, Meth : Methanisierung (katalytisch), eS : erneuerbarer Strom, HKW : Heizkraftwerk, DME : Dimethylether, (*) nur Co-Elektrolyse, (**) Co- und Dampfelektrolyse, n. a.: nicht angegeben.

$$ASR_{GIGLIO}(T, P) = 35,71 \cdot e^{-0,057 \cdot T} e^{-0,0217 \cdot P} \quad (26)$$

Das Zellenverhalten wurde als linear angenommen.

Katalytische Methanisierungsreaktoren für die SNG-Erzeugung aus verschiedenen CO₂-Quellen wurden auch untersucht. Im Abschlussbericht des Projekts Biogas-SOEC untersuchte die Firma Haldor Topsoe die Kopplung eines SOEC-Systems mit einem katalytischen Methanisierungsreaktor [59]. Zwei Anlagenkonzepte für ein im Dampf- oder Co-Elektrolysemodus betriebenes SOEC-System wurden untersucht und ein Patent wurde angemeldet [89]. Eine detaillierte thermische Einbindung sowie eine exergetische und technisch-wirtschaftliche Analyse der Power-to-SNG Anlage wurden erstellt. Das Biogas wurde ohne CH₄ Entfernung im Methanisierungsreaktor eingespeist. Das Verhalten des SOEC-Stacks wurde mittels der im Rahmen des planSOEC Projekts ermittelten experimentellen Daten eines SOEC-Stacks implementiert [31]. Dabei wurde der ASR als Funktion von der Stromdichte, der Partialdrücke und der Temperatur gebildet.

$$ASR = f(i, T, P_a, P_b, P_c) \quad (27)$$

Da der ASR eine Funktion der Stromdichte ist, ist die U-I-Kennlinie nicht mehr linear. Die ASR-Daten von SOEC-Zellen wurden für die Modellierung des Stackverhaltens benötigt. Das ermittelte Modell zeigte eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten auf Stackniveau [31]. Die Power-to-SNG Anlage erreichte einen Gesamtwirkungsgrad von 76,2% (H_u).

Im Rahmen des Helmholtz-Energie-Allianz Projekts „Technologien für das zukünftige Energienetz“ haben Eifer und das DVGW-EBI die thermische Kopplung eines Drei-Phasen Methanisierungsreaktors mit einem SOEC-System zur Einspeisung von SNG in das deutsche Gasnetz untersucht [61]. Entwickelt wurde das Modell basierend auf experimentellen Daten des ADEL Projekts (Fu et al. [16]). Zudem wurde eine Pinch-Analyse durchgeführt. Die Power-to-SNG Anlage wies einem Gesamtwirkungsgrad von 68%¹ auf (basierend auf dem unteren Heizwert H_u). Dieser ist deutlich höher als der Wirkungsgrad einer Power-to-SNG Anlage mit konventioneller LT-Elektrolysetechnologie². Dies entspricht einem um ungefähr 30%³ reduzierten Stromverbrauch.

Die Kopplung eines SOEC-Systems mit einem Methanisierungsreaktor wurde auch beim CEA von De Saint Jean et al. modelliert [74, 90]. Eine Pinch-Analyse wurde durchgeführt. Dabei wurde angenommen, dass die bei 100 bar verfügbare CO₂-Quelle aus einem CCS-System⁴ stammt [90]. Das SOEC-System wurde unter Druck betrieben und die Power-to-SNG Anlage erzielte einen Wirkungsgrad von 74,5% (H_u) [74]. Der ASR wurde als Funktion der thermoneutralen Spannung, der Nernstspannung und des Durchflusses an der Kathode bei 973 K bzw. 1073 K implementiert.

$$ASR_{CEA}(P^0) = f\left(T, \frac{1}{\dot{n}_{CATHODE}}\right) \quad (28)$$

¹ Im Gegensatz zu den anderen Modellen wurden die Verluste des Gleichstromrichters berücksichtigt (4%). Das SOEC-System wurde bei 10 bar betrieben und der erzeugte Wasserstoff wurde anschließend auf bis zu 20 bar für die Einspeisung in den Methanisierungsreaktor verdichtet. Dies trug auch zu einem niedrigeren Wirkungsgrad bei.

² Zum Beispiel wurde bei der 6 MW PtG-Anlage von der Firma AUDI in Werlte ein Anlagenwirkungsgrad von 53% H_u erreicht.

³ Die Firma Haldor Topsoe nennt in dem Projektbericht einen Wert von 60%.

⁴ CCS : Carbon and Capture Storage

Dabei entspricht $\dot{n}_{CATHODE}$ dem Durchfluss von H_2O und H_2 an der Kathode. Für die zusätzliche Berücksichtigung des Druckeinflusses wurde ein Korrekturfaktor von O'Brien et al. verwendet [38]; dadurch ergibt sich für den ASR nachfolgende Gleichung.

$$ASR_{CEA}(P) = ASR_{CEA}(P^0) \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)^{0,09} \quad (29)$$

Giglio et al. untersuchten auch die Kopplung eines SOEC-Systems mit dem TREMP™-Methanisierungsprozess von der Firma Haldor Topsoe [91]. Zwei Anlagenkonzepte wurden untersucht: Ein SOEC-System betrieben im Dampfelektrolyse- bzw. im Co-Elektrolysemodus. Die thermische Einbindung der Power-to-SNG Anlage wurde durchgeführt und mit einer Pinch-Analyse geprüft. Der Anlagenwirkungsgrad erreichte 81,4% im Co-Elektrolysemodus und 76% im Dampfelektrolysemodus (H_u). Das kommt den Wert von Haldor Topsoe im Projekt Biogas-SOEC nahe [89]. Für den ASR wurde ein linearer Zusammenhang angenommen (s. Gleichung (26)).

1.8.3.2 Dampf- und Stromquelle

Die Kopplung von einem SOEC-System mit anderen Prozessen, die dem SOEC-System gleichzeitig als Dampf- und Stromquelle dienen, wurde auch untersucht.

O'Brien et al. Idaho National Laboratory untersuchten die Kopplung mit einem Kernkraftreaktor zur H_2 Erzeugung im großen Maßstab [37]. Unterschiedliche Reaktor- und Kraftwerkskonzepte wurden untersucht, wobei der Kernreaktor als Dampf- und Stromquelle für ein HT-Elektrolyseprozess benötigt wurde. Das SOEC-System wurde endotherm entweder im Dampfelektrolyse- oder im Co-Elektrolysemodus betrieben. Zur Modellimplementierung wurden Daten von Laborversuchen am INL auf Zellenebene benutzt (s. Gleichung (25)).

Bei Eifer wurde die Synthesegaserzeugung mit einem SOEC-System von Fu et al. untersucht [16]. Das SOEC-System wurde im Co-Elektrolysemodus betrieben und nutzte Strom und Dampf bei 300 °C aus einem Kernkraftwerk. Das Systemverhalten wurde anhand von Laborversuchen extrapoliert, die mit SOFC-Zellen durchgeführt wurden. Die thermische Einbindung des SOEC-Systems wurde umgesetzt, aber die Rückgewinnung des Dampfes aus dem Kühlsystems des FT-Reaktors wurde nicht untersucht. Eine wirtschaftliche Analyse des Synthesegas- und Biodieselpreises wurde vorgenommen. Für die 0D Modellierung des SOEC-Systems wurde folgende empirische Gleichung zur Beschreibung des Zellenverhaltens benutzt, die in mehreren Arbeiten verwendet wurde [11, 15, 61, 78]. Dabei wurde der ASR als Funktion der Temperatur wie folgt berechnet. Dabei wurde angenommen, dass der ASR der Zelle und des Stacks ähnlich ist.

$$ASR_{FU} = e^{\frac{-4900}{T}-5,95} \quad (30)$$

Houijdia et al. untersuchten die Kopplung eines SOEC-Systems mit einer Solarthermieanlage, wobei der in den Solarkollektoren erzeugte überhitzten Dampf (auf 700 °C) zur Stromerzeugung in Dampfturbinen und als Dampfquelle des SOEC-Systems genutzt wurde [77]. Bermejo et al. untersuchten die thermische Einbindung eines SOEC-Systems in eine Solarturmanlage [78]. Verschiedene Einbindungskonzepte wurden betrachtet und ihre energetische Effizienz verglichen, um die optimale Konfiguration zu identifizieren. Unter anderem wurden der Einfluss eines unter Druck betriebenen SOEC-Systems und die Position der Dampfenahme zur Einspeisung in das SOEC-System analysiert. Beide Modellierungsarbeiten wurden im Rahmen des europäischen Projekts ADEL bei Eifer auf Basis von SOC-Zelldaten durchgeführt.

Die thermische Kopplung eines SOEC-Systems mit einem Biomasseheizkraftwerk wurde von Petrakopoulou et al. untersucht [84]. Der Dampf aus einem Biomassekessel wurde in einem SOEC-

System genutzt. Dazu wurde der benötigte Strom für die Elektrolyse mit einer PV-Anlage erzeugt. Zur Modellierung des SOEC-Systems wurden SOEC-Zelldaten vom ADEL Projekt verwendet¹. Vier unterschiedliche Anlagenvarianten mit verschiedenen thermischen Einbindungskonzepten wurden betrachtet. Zudem wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, um den Einfluss der fluktuierenden PV-Leistung auf die Anlageneffizienz zu bewerten.

1.8.3.3 Konstante Stromquelle

Nachfolgend werden Veröffentlichungen beschrieben, die die Anwendung von SOC-Systemen im Kontext von fluktuierenden Stromquellen berücksichtigen, jedoch eine konstante Stromquelle betrachten und hauptsächlich auf das SOC-System fokussieren.

Die thermische Einbindung eines SOEC-Systems wurde von Peters et al. am FZJ durchgeführt [43], um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Systemeffizienz zu bestimmen. Das modellierte Stackverhalten wurde aus ehemaligen experimentellen SOC-Stackdaten vom FZJ abgeleitet. Es wurde ein Kreislauf für den Korrosionsschutz an der Nickelelektrode (Kathode) und zur Erhöhung des Dampfkonversionsgrades implementiert. Der Einfluss des Betriebsmodus des SOEC-Systems (exotherm, endotherm, thermoneutral) und die an der Kathode rückgespeiste Stoffmenge wurden untersucht. Aus der Analyse ergab sich, dass der exotherme Betrieb des SOEC-Systems die höchste Anlageneffizienz aufwies.

Der Betrieb von SOC-Systemen im reversiblen Modus² wurde in den letzten Jahren am Colorado School of Mines von Wendel et al. untersucht [79]. Die SOC-Zellen wurden im Co-Elektrolyse- bzw. Brennstoffzellenmodus betrieben inklusive der thermischen Einbindung des Systems analysiert. Als Ausgangsbasis diente ein ehemaliges an der Colorado School of Mines entwickeltes statisches 1D Modell verwendet [92, 93]. Dieses wurde mit experimentellen Daten auf Zellenebene von [94, 95] kalibriert und validiert. Dabei wurde der ASR als konstant angenommen und die Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannungen vermutlich vernachlässigt.

1.8.3.4 Intermittierende Stromquelle

Die Kopplung der SOEC-Technologie mit verschiedenen Stromquellen erregte in den letzten Jahren ein starkes Forschungsinteresse. Als Stromquelle wurden erneuerbaren Energien wie Wind oder PV [2, 11, 15, 43, 61, 84] sowie Aufwindkraftwerke [83] in Betracht gezogen.

Bei EIfER wurde die Kopplung eines SOEC-Systems mit erneuerbaren Energiequellen (PV und Wind) von Petipas et al. modelliert und analysiert [12, 15]. Das statische SOEC-System bestand aus mehreren Modulen und konnte mit unterschiedlichen Lastniveaus betrieben werden [12]. Dabei wurde eine Methodik entwickelt, um den Betriebsbereich des SOEC-Systems auf 3% bis 100% der nominalen elektrischen Last zu erweitern. Strategien wurden implementiert, um die H₂-Erzeugung bei fluktuierender Stromlast zu maximieren. Zur Modellimplementierung wurden SOEC-Zelldaten verwendet, die von EIfER im Rahmen des ADEL Projekts ermittelt wurden ([16], s. Gleichung (24)). Die ASR-Kurve einer SOEC-Zelle wurde um einen konstanten Faktor erhöht, um dem ASR eines ganzen Stacks zu entsprechen. Dabei wurde ein Wert von 0,5 Ω·cm² bei 1073 K benutzt [12].

Der Teillastbetrieb eines SOEC-Systems wurde auch von Bermejo et al. bei IMDEA und GIT untersucht [11], wobei das Systemverhalten anhand von experimentellen Ergebnissen von SOC-Zellen von EIfER [16] und INL [96] ermittelt wurde. Die thermische Einbindung des Systems wurde implementiert. Ein zu

¹ Quelle <http://www.adel-energy.eu/>, abgerufen am 15.02.2016.

² Der reversible Betrieb erlaubt es, eine SOC-Zelle bzw. einen SOC-Stack entweder im SOEC oder im SOFC-Modus zu betreiben. Das ist bei den NT-Elektrolysetechnologien nicht möglich.

Petipas et al. vergleichbares elektrochemisches Modell wurde ausgewählt [15]. Unterschiedliche Betriebsstrategien des SOEC-Systems wurden auch untersucht.

Über das Verhalten von SOEC-Systemen im dynamischen Betrieb ist wenig in der Literatur berichtet, obwohl dies für die Modellierung der Kopplung mit erneuerbaren Energiequellen von Vorteil wäre [12]. Ein dynamisches Modell mit flachen SOEC-Zellen gibt es von Cai et al. [2]. Jedoch wird keine reale Stromquelle betrachtet, sondern nur theoretische Stromprofile. Das dynamische 1D SOEC-Stack Modell wurde basierend auf dem Modell einer kathodengestützten Zelle implementiert [2]. Es wurde entweder ein "co-flow" oder ein "parallel-flow" Stackdesign betrachtet (siehe Abschnitt 1.3.2). Die Rand-Effekte wurden vernachlässigt und es wurde ein homogenes Verhalten der Zellen im Stack angenommen. Als Nebenaggregat wurde nur ein Spülluftverdichter an der SOEC-Anode angenommen. Strategien zum optimalen Systembetrieb wurden vorgeschlagen und untersucht. Als Kontrollvariabel wurde nur der Durchfluss auf der Anodenseite betrachtet.

1.8.3.5 Schlussfolgerungen der Literaturrecherche

Dokumentierte Kopplungsmöglichkeiten

In den letzten Jahren wurde die Kopplung von SOEC-Systemen mit strom- oder dämpferzeugenden Prozessen in der Literatur häufig dokumentiert.

Als Dampfquelle wurden Fischer-Tropsch [14, 16, 82, 85] und DME-Reaktoren [80] zur Synthese von flüssigen Kraftstoffen betrachtet. Katalytische Methanisierungsreaktoren zur SNG Erzeugung aus verschiedenen CO₂-Quelle wurden auch untersucht [59, 61, 74, 81].

Bisher wurde nicht über die Kopplung von einem SOEC-System mit einer Vergasungsanlage und einer katalytischen Methanisierungsanlage berichtet.

Als mögliche Dampf- und Stromquelle wurden Atomkraftwerke und Solarthermieanlagen [77, 78] untersucht. Potentielle Stromquelle sind erneuerbaren Energien wie Wind oder PV [2, 11, 15, 43, 61, 84] und Aufwindkraftwerke [83].

Implementierte Modelle

Die Modellierung von SOEC-Systemen wurde bisher hauptsächlich mit statischen 0D Modellen durchgeführt, wobei die Mehrzahl der Modelle auf experimentellen Ergebnissen aus Zellversuchen basiert. Dafür wurden hauptsächlich ASR-Gleichungen aus Laborversuchen verwendet [11, 16, 37, 38, 90]. Diese erlauben eine vereinfachte Modellierung der SOEC-Systeme durch die Linearisierung der U-I-Kennlinie. Dadurch werden keine zusätzlichen Konzentrationspotential- sowie Aktivierungspotentialgleichungen benötigt, die das Modell unnötig vergrößern und den Rechenaufwand erhöhen würden.

Abhängig von den verwendeten Literaturquellen wurde der ASR als Funktion der Temperatur [16, 37] oder als Funktion der Temperatur und des Drucks implementiert [17, 38, 90]. Bei wenigen Literaturquellen, die sich mit der Modellierung von SOEC-Systemen beschäftigen, wurde das nichtlineare Verhalten der Zelle berücksichtigt [2, 31, 74, 75, 82]. In diesen Fällen wurde das nichtlineare Verhalten jedoch meistens auf Zellenebene betrachtet [3, 5, 68]. Das nichtlineare Verhalten ist insbesondere bei hohen Stromdichten [4, 97] nicht vernachlässigbar, da die lineare Approximation des ASR nicht mehr gültig ist.

Stack-Modelle wurden entweder auf Basis von Zelldaten erstellt und wenn vorhanden mit Ergebnissen aus Stackversuchen validiert oder anhand von erwarteten Performancedaten künftiger Stacks approximiert.

Ein 0D SOEC-Stackmodell wird basierend auf den aktuellsten experimentellen Eifer-Versuchsergebnissen auf Zellebene implementiert. Dabei wird das Stackverhalten vom Zellverhalten extrapoliert, wobei ein homogenes Verhalten der Zellen im Stack angenommen wird. Die ohmschen Verluste der anderen Stackkomponenten (Interkonnektoren und Endplatten) werden ebenfalls berücksichtigt. Eine lineare U-I Kennlinie wird angenommen, sodass das nichtlineare Verhalten der Zellen bei hohen Stromdichten (v.a. aufgrund der Konzentrations- und Aktivierungsüberspannungen an der Anode bzw. an der Kathode, siehe Abschnitt 1.1.3.1) nicht berücksichtigt wird.

1.8.4 Statische oder dynamische Modellierung

Beim Res2CNG-Vorhaben wurde mit den Partnern beschlossen, dass die Hauptprozesse im Dauerbetrieb betrieben werden. Zur Modellierung der Power-to-SNG Anlage ist dafür ein statisches 0D Modell ausreichend. Beim ausgewählten Anlagenkonzept sollte der im HT-Elektrolyseur benötigte Strom von erneuerbaren Energiequellen kommen, die intermittierend sind. Somit muss das entwickelte Modell auch den Teillastbetrieb des Elektrolyseurs abbilden können.

Der Teillastbetrieb mit einem statischen 0D Modell zu modellieren ist durchaus möglich und wurde schon dokumentiert [11, 15, 61]. Die Modellierung eines dynamischen Systems mit einem statischen Modell ist aber nur realistisch, wenn ein genügend großes Zeitintervall eingestellt ist¹. Für eine makroskopische Modellierungsaufgabe – wie der Modellierung einer Anlage über ein Jahr – ist dies zulässig, um den Rechenaufwand zu reduzieren.

Der Einfluss von Stromschwankungen auf das thermische Verhalten eines SOEC-Stacks wurde in der Literatur kaum dokumentiert; auf zwei Modelle wird in diesem Bericht eingegangen. Das erste Modell wurde schon beschrieben (s. o. Abschnitt 1.8.3.4) [2]. Das zweite Modell ist ein 2D Modell einer tubulären in co-Elektrolysemodus betriebenen SOEC-Zelle, welches von Luo et al. entwickelt wurde [98].

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften einer Zelle wäre mindestens ein 1D Modell nötig, um den Temperaturgradienten bzw. das Temperaturprofil der Zelle bestimmen zu können [2]. Im Rahmen des Res2CNG-Vorhabens werden aber v.a. Systembetrachtungen durchgeführt, deswegen wird eine 0D Modellierung der SOEC-Anlage bevorzugt.

Ein statisches 0D Modell wird implementiert, welches auch den Teillastbetrieb der SOEC-Anlage ermöglicht, um die Kopplung der SOEC-Anlage mit erneuerbaren Stromquellen zu untersuchen.

1.9 Zusammenfassung der ausgewählten Parameter der SOEC-Anlage

Mit Hilfe der durchgeführten Analyse zum Stand der Technik können aktuelle Parameterwerte ausgewählt werden, die zur Modellierung der SOEC-Anlage beim Res2CNG-Forschungsvorhaben benötigt werden. Diese werden in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Parameter/Eigenschaft der SOEC-Anlage	Einheit	Wert/Annahme
---------------------------------------	---------	--------------

¹ Falls die Zeitschritte zu kurz werden, ist diese Annäherung nicht mehr gültig und eine dynamische Modellierung ist unerlässlich.

Elektrische Leistung¹	(MW)	14 Abhängig von der Synthesegaszusammensetzung
Betriebstemperatur	(°C)	800-850
Betriebsdruck	(bar)	22 Die Machbarkeit der SOEC- Elektrolyse bei hohen Drücken muss mit einer Demoanlage bestätigt werden
Dampfkonzentrationsgrad	(%)	80
Zelloberfläche	(cm ²)	130
Maximal erlaubter Temperaturgradient	(K)	110
Betriebsmodus	(-)	Thermoneutral oder exotherm ²
Degradation	(%V/1000 Stunden)	0,4
Lebensdauer	(Stunden)	40000 (ca. 4,5 Jahren) ³
Zellarchitektur	(-)	Elektrolytgestützte Zelle
Zellgeometrie	(-)	Flache Zellen
Elektrolyt	(µm) 6/1 mol- % Skandia/Ceria dotiertes Zirkonoxid, 6Sc1CeSZ	130
Anode-Einbindung	(µm) Lanthan Strontium Kobalt Ferrit, LSCF	25
Kathode	(µm) Nickeloxid Gadolinium dotiertes Ceria, NiO/GDC	25
Anode-Einbindung	(-)	Reiner O ₂ -Erzeugung, kein Kreislauf
Druckverluste im Stack	(-)	Vernachlässigt
Thermische Verluste im Stack	(-)	Berücksichtigt
Überdruck zwischen Anoden- und Kathodenraum	(-)	Vernachlässigt
Standby-Modus	(-)	Nicht implementiert

¹ Mit den Partnern wurden drei SNG-Anlagengrößen ausgewählt: 20 MW, 50 MW und 100 MW (bezogen auf den Brennwert des SNGs). Eine 20 MW SNG-Anlage entspricht ungefähr einer elektrischen Leistung der SOEC-Anlage von 14 MW.

² Dies wurde bei den ersten Projektmeetings mit den Partnern festgelegt. Es gibt keine weitere Hochtemperaturwärmequelle, die den Hochtemperaturwärmebedarf des Hochtemperatur elektrolyseprozesses decken könnte. Deshalb sollte der Elektrolyseur vorzugsweise exotherm oder thermoneutral gefahren werden.

³ Bei einer Betriebsspannung von 1,3 V entspricht eine Degradation von 0,4%/1000 Stunden einer Spannungserhöhung von 0,208 V nach 40000 Betriebsstunden (lineare Degradation) und einer Betriebsspannung von 1,51 V. Bei Betriebsspannungen von 1,5 V wird in der wissenschaftlichen Gemeinschaft davon ausgegangen, dass die HT-Elektrolyse nicht mehr vorteilhaft ist verglichen mit der NT-Elektrolyse.

Zusätzliche Dampfquelle	(-)	Nicht benötigt
--------------------------------	-----	----------------

Tabelle 0-6: ausgewählte Parameter zur Modellierung der SOEC-Anlage

1.10 Schlussfolgerungen

Die HT-Elektrolyse bietet zahlreichen Vorteile im Vergleich zur NT-Elektrolyse. Da die Zellspannung bei hoher Temperatur niedriger ist, ist eine höhere Stromdichte bei vergleichbarer elektrischer Eingangsleistung erreichbar. Deswegen ist bei gleicher Eingangsleistung die Wasserstoffproduktion größer und eine bessere Zelleffizienz wird erreicht. Die Rückgewinnung von Dampf aus angegliederten Prozessen kann den Strombedarf der HT-Elektrolyse zusätzlich verringern und damit auch die Betriebskosten. Im Vergleich zur NT-Elektrolyse ist der reversible Betrieb von SOC-Zellen möglich, was ein kompakteres Systemdesign erlaubt. Dazu ist die Erzeugung von Synthesegas durch co-Elektrolyse machbar. Diese Anwendungen könnten künftig breitere Vermarktungsperspektiven für die SOEC-Technologie eröffnen und interessante Wechselwirkungen mit Industrieprozessen anbieten.

Jedoch wurden zahlreiche technische Hindernisse identifiziert, die die Entwicklung der SOEC-Technologie in Frage stellen könnten und beim Res2CNG-Vorhaben Schwierigkeiten verursachen könnten; diese sind:

Degradation: Die Lebensdauer der Zellen muss für den Einsatz in der Industrie erhöht werden. Anvisiert ist, dass in 2023 eine Lebensdauer erreicht wird, die mit LT-Elektrolysetechnologien vergleichbar ist (80000 Stunden-10 Jahren¹). Langzeitversuche werden benötigt, um den Einfluss von fluktuierenden Stromlasten auf die Zellendegradation bewerten zu können.

Erzeugung von reinem O₂: Die Implementierung eines SOEC-Systems, das reines O₂ erzeugt, sollte technisch machbar sein und würde laut Angaben aus der Industrie im Vergleich zu einem klassischen SOEC-System keine Zusatzkosten mit sich bringen. Die metallischen Interkonnektoren müssten voraussichtlich zum Betrieb bei hohen O₂-Partialdrücken angepasst werden.

Beim Res2CNG-Vorhaben wäre die Lieferung vom Hochtemperatur- und Hochdrucksauerstoff an den Vergaser vorteilhaft (bei 800°C und von bis zu ca. 30 bar). Reiner Sauerstoff wird bei mehreren Hochtemperatur-Industrieprozessen (von bis zu 1200 °C) verwendet; dabei wird der Sauerstoff meistens bei Temperaturen zwischen 500-600 °C zugeführt. Über Nebenaggregate aus speziellen Metalllegierungen, die mit reinem O₂ bei 10 bar und 800 °C betrieben werden, wird bereits in der Literatur berichtet. Die Realisierung der Nebenaggregate für einen Betrieb bei O₂-Drücken von bis zu 30 bar muss mit industriellen Herstellern noch abgeklärt werden. Wenn dies aber nicht möglich oder zu teuer wäre, wäre die O₂-Lieferung bei niedrigen Temperaturen (500-600 °C) wünschenswert.

Dampfkonversionsgrad: Beim Res2CNG-Vorhaben ist ein Dampfkonversionsgrad von ca. 56% angestrebt, um keine zusätzliche Dampfquelle zu benötigen. Es werden bereits höhere Dampfkonversionsgrade in SOEC-Systemen bei den Herstellern erreicht. Daher sollte keine zusätzliche Dampfquelle nötig sein. Somit ist der Dampfkonversionsgrad des HT-Elektrolyseurs beim Res2CNG-Vorhaben kein kritischer Parameter für die thermische Einbindung.

¹ Quelle : http://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/other/legal/jtis/fch-multi-workplan_en.pdf, abgerufen am 26.04.2016.

Druckbetrieb: Die Druckregelung des Systems und die Abdichtung des Stacks stellen momentan größere Schwierigkeiten dar. Keine signifikante Verbesserung der SOEC-Zelleistungen konnte bei Betrieb unter Druck festgestellt werden. Dennoch ist die elektrolytische Erzeugung von H₂ mit höheren Ausgangsdrücken vorteilhafter für die Kopplung mit anderen Systemen, die bei erhöhtem Druck betrieben werden. Von daher sollte der Druckbetrieb des SOEC-Systems im Res2CNG-Vorhaben bevorzugt behandelt werden. Laut industrieller Angaben ist ein Druckbetrieb bis zu 30 bar möglich. Dabei könnten neue Dichtungskonzepte wie z. B. Hybriddichtungen höhere Betriebsdrücke und Überdrücken zwischen Anoden- und Kathodenraum erlauben.

Dynamischer Betrieb: Für den dynamischen Betrieb stellen die Druckregelung und das thermische Management des Stacks die größten Schwierigkeiten dar. Laut Angaben von Herstellern sollen diese jedoch mittlerweile im Griff sein. Mit dem Testen von SOEC-Stacks im dynamischen Betrieb wurde vor kurzem angefangen. Ergebnisse von SOEC-Systeme bei dynamischen Betrieb wurden bisher nicht veröffentlicht.

Standby-Modus: Die hohen Betriebstemperaturen der SOC machen die Umsetzung eines Standby-Modus technisch schwieriger als bei NT-Elektrolyseuren. Nichtsdestotrotz lassen erste Versuche in der Forschung und der Industrie vermuten, dass auch bei SOEC-Elektrolyseuren ein Standby-Modus technisch umsetzbar ist.

Zelloberfläche: Mit den aktuellen SOEC-Zelloberflächen werden höhere elektrische Leistungen erreicht als bei den SOFC-Zellen. Daher haben größere SOEC-Zelloberflächen nicht oberste Priorität. Zudem ist das Potential wegen einer inhomogenen Gasverteilung begrenzt. Laut Aussagen aus der Industrie könnte die Zelloberfläche zukünftig etwa 200 cm² erreichen. Das Hochskalieren der SOEC-Technologie für mehr Leistung wird daher wahrscheinlich nicht durch die Herstellung größerer Zellen erfolgen. Eine gute Reproduzierbarkeit der Zellen zu erreichen ist aktuell noch schwierig; sollte aber durch die Standardisierung des Herstellungsprozesses ermöglicht werden.

Hochskalieren der SOEC-Technologie: Das Hochskalieren wird durch die Stapelung mehrerer Zellen in einem Stack realisiert. Die Zellanzahl in einem Stack ist jedoch begrenzt und das Optimum steht noch nicht fest. Die Machbarkeit von großen SOEC-Anlagen wurde schon in der Vergangenheit dokumentiert. Aktuelle SOFC Anlagen lassen laut Aussagen von Herstellern zukünftige elektrische SOEC-Leistungen im Bereich von 10 MW realistisch erscheinen.

Auf Basis der Literaturrecherche über SOEC-Systemmodelle wird beschlossen, ein 0D SOEC-Stackmodell zu implementieren, basierend auf den aktuellsten experimentellen EIFER-Versuchsergebnissen auf Zellebene. Dabei wird das Stackverhalten vom Zellverhalten extrapoliert, wobei ein homogenes Verhalten der Zellen im Stack angenommen wird. Die ohmschen Verluste der anderen Stackkomponenten (Interkonnektoren und Endplatten) werden ebenfalls berücksichtigt. Eine lineare U-I Kennlinie wird angenommen, sodass das nichtlineare Verhalten der Zellen bei hohen Stromdichten (v.a. aufgrund der Konzentrations- und Aktivierungsüberspannungen an der Anode bzw. an der Kathode, siehe Abschnitt 1.3.1) nicht berücksichtigt wird.

Das statische 0D Modell wird auch den Teillastbetrieb der SOEC-Anlage ermöglichen, um die Kopplung der SOEC-Anlage mit erneuerbaren Stromquellen zu untersuchen. Die Parameterwerte für die Modellierung des SOEC-Anlage sind in Tabelle 0-6 zusammengefasst.

Modellierung - Wortschatz

Das Ziel dieses Abschnitts ist, den in diesem Bericht angewandten Wortschatz zum Thema Modellierung zu erläutern.

Modell

Ein Modell entspricht einer vereinfachten Darstellung der Realität und wird implementiert, um das Verhalten eines realen Systems nachzuahmen. Bei der Modellierung werden zahlreiche Annahmen zum Systemverhalten getroffen, die die Modellierungsarbeit erleichtern; gleichzeitig aber eine getreue Darstellung des Systemverhaltens erlauben. Daher ist ein Modell immer ein Kompromiss.

Es gibt viele Modellkategorien bzw. -sorten. Modelle werden in der Literatur entsprechend unterschiedlicher Kriterien zugeordnet, z. B. statistische Modelle (stochastisch oder probabilistisch) oder deterministische Modelle wie in [99].

Anzahl der Dimensionen

Ein Modell kann verschiedene räumliche Dimensionen besitzen. Abhängig davon wird es ein 0D, 1D, 2D oder 3D Modelle genannt [100]. 0D Modelle haben keine räumliche Dimension, aber können zeitabhängig sein.

„Black box“, „grey box“, oder „white box“ Modell

„White box“ Modelle beruhen auf theoretischen Gleichungen, wobei die Gleichungen die inneren physikochemischen Phänomene des Systems anhand mathematischer Gleichungen beschreiben (z. B. der erste Hauptsatz der Thermodynamik). Im Gegensatz dazu beziehen sich „black box“ Modelle auf empirische Gleichungen, die bei experimentellen Versuchen ermittelt worden sind und einen mathematischen Zusammenhang zwischen den Variablen erlauben (z. B. die Ermittlung des ASR als Funktion der Temperatur aus U-I-Kennlinien von Labversuchen). Sogenannte „grey box“ Modelle basieren gleichzeitig auf empirischen und theoretischen Gleichungen [101-103].

Statisches oder dynamisches Modell

Ein statisches Modell ist zeitlich unabhängig [99, 100]. Ein System kann als statisch betrachtet werden, solange die internen Systemprozesse genügend Zeit haben, um sich an neuen Eingangsbedingungen anzupassen [100]. Wenn diese Annäherung nicht möglich ist, ist das Systemverhalten zeitabhängig und das System muss dynamisch betrachtet werden.

Abhängig von der Zeitschrittdauer kann ein System entweder dynamisch oder statisch betrachtet werden (siehe Abschnitt 1.8.4). „Dauerbetrieb“, „stationäre Betrieb“, „konstant“ beziehen sich oft auf eine statische Modellierung, während „fluktuierend“, „schwankend“, „unstationär“, „wechselnd“, „transient“ meistens im Rahmen dynamischer Systemen angewandt werden.

Kontinuierliches oder diskretes Modell

In einem kontinuierlichen Modell ändert sich die Zeit ständig, wobei die Zeit in einem diskreten Modell schrittweise vergeht [99].

Technologie-Reifegrad

Technologie-Reifegrad, von [104] übersetzt.

- TRL 1: Beobachtung und Beschreibung des Funktionsprinzips
- TRL 2: Beschreibung der Anwendung einer Technologie
- TRL 3: Nachweis der Funktionstüchtigkeit einer Technologie
- TRL 4: Versuchsaufbau im Labor
- TRL 5: Versuchsaufbau in Einsatzumgebung
- TRL 6: Prototyp in Einsatzumgebung
- TRL 7: Prototyp im Einsatz
- TRL 8: Qualifiziertes System mit Nachweis der Funktionstüchtigkeit im Einsatzbereich
- TRL 9: Qualifiziertes System mit Nachweis des erfolgreichen Einsatzes

1.11 Literaturverzeichnis

1. Sun, X.F., et al., *Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(22): p. 17101-17110.
2. Cai, Q., C.S. Adjiman, and N.P. Brandon, *Optimal control strategies for hydrogen production when coupling solid oxide electrolyzers with intermittent renewable energies*. Journal of Power Sources, 2014. **268**: p. 212-224.
3. Udagawa, J., P. Aguiar, and N.P. Brandon, *Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based dynamic behaviour of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(1): p. 46-55.
4. García-Camprubí, M., S. Izquierdo, and N. Fueyo, *Challenges in the electrochemical modelling of solid oxide fuel and electrolyser cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **33**: p. 701-718.
5. Grondin, D., et al., *Computing approach of cathodic process within solid oxide electrolysis cell: Experiments and continuum model validation*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(22): p. 9561-9567.
6. Bertei, A., J. Mertens, and C. Nicoletta, *Electrochemical Simulation of Planar Solid Oxide Fuel Cells with Detailed Microstructural Modeling*. Electrochimica Acta, 2014. **146**: p. 151-163.
7. Udagawa, J., P. Aguiar, and N.P. Brandon, *Hydrogen production through steam electrolysis: Control strategies for a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(1): p. 354-364.
8. Incropera, F.P., *Fundamentals of heat and mass transfer*. 2007: John Wiley.
9. Jensen, S.H., P.H. Larsen, and M. Mogensen, *Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(15): p. 3253-3257.
10. Henke, M., et al., *Theoretical study on pressurized operation of solid oxide electrolysis cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(24): p. 12434-12439.
11. Bermejo, J.S., et al., *Part load operation of a solid oxide electrolysis system for integration with renewable energy sources*. Int J Hydrogen Energy, 2015. **40**: p. 8291-8303.
12. Petipas, F., *Conception et conduite de systèmes d'électrolyse à haute température alimentés par des énergies renouvelables*, in MINES ParisTech. 2013, Ecole nationale supérieure des mines de Paris: France.
13. Schefold, J., A. Brisse, and H. Poepke, *Long-term Steam Electrolysis with Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells*. Electrochimica Acta, 2015. **179**: p. 161-168.
14. Becker, W.L., et al., *Production of Fischer-Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units*. Energy, 2012. **47**(1): p. 99-115.
15. F. Petipas, A.B., Chakib Bouallou, *Model-based behaviour of a high temperature electrolyser system operated at various loads*. Journal of Power Sources, 2013. **239**: p. 584-595.
16. Fu, Q.X., et al., *Syngas production via high-temperature steam/CO₂ co-electrolysis: an economic assessment*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(10): p. 1382-1397.
17. Giglio, E., et al., *Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance*. Journal of Energy Storage, 2015. **1**: p. 22-37.
18. Fang, Q., L. Blum, and N.H. Menzler, *Performance and Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells in Stack*. ECS Transactions, 2015. **68**(1): p. 3491-3503.
19. Nakajo, A., et al., *Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part I: Probability of failure of the cells*. Journal of Power Sources, 2009. **193**(1): p. 203-215.
20. Doenitz, W., et al., *Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour*. International Journal of Hydrogen Energy, 1980. **5**(1): p. 55-63.

21. Doenitz, W. and R. Schmidberger, *Concepts and design for scaling up high temperature water vapour electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 1982. **7**(4): p. 321-330.
22. Sebdani, M.M., et al., *Designing an optimal 3D microstructure for three-phase solid oxide fuel cell anodes with maximal active triple phase boundary length (TPBL)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(45): p. 15585-15596.
23. Ni, M., *Computational fluid dynamic modeling of a solid oxide electrolyzer cell for hydrogen production*. International journal of hydrogen energy, 2009. **34**: p. 7795-7806.
24. Subbarao, E.C. and H.S. Maiti, *Solid Electrolytes with Oxygen Ion Conduction*. Solid State Ionics, 1984. **11**(4): p. 317-338.
25. Ormerod, R.M., *Solid oxide fuel cells*. Chemical Society Reviews, 2003. **32**(1): p. 17-28.
26. Sasaki, K. and J. Maier, *Re-analysis of defect equilibria and transport parameters in Y2O3-stabilized ZrO2 using EPR and optical relaxation*. Solid State Ionics, 2000. **134**(3-4): p. 303-321.
27. Corre, G.P.G. and J.T.S. Irvine, *High Temperature Fuel Cell Technology*, in *Hydrogen and Fuel Cells*, D. Stolten, Editor. 2010, WILEY-VCH.
28. Chen, Q., et al., *Optimal design of bi-layer interconnector for SOFC based on CFD-Taguchi method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(9): p. 4292-4300.
29. 曾敏, *Flat-plate solid-oxide fuel battery stack for double-layer connector*. 2009, Google Patents.
30. Grolig, J.G., J. Froitzheim, and J.E. Svensson, *Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Oxidation performance and chromium evaporation*. Journal of Power Sources, 2014. **248**: p. 1007-1013.
31. *planSOEC - R&D and commercialization roadmap for SOEC electrolysis - R&D of SOEC stacks with improved durability*. 2011, Topsoe Fuel Cell A/S, H2 Logic A/S, RISØ DTU.
32. Grolig, J.G., J. Froitzheim, and J.-E. Svensson, *Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Evolution of electrical properties*. Journal of Power Sources, 2015. **284**: p. 321-327.
33. Fu, Q., et al., *Magnetron-sputtered cobalt-based protective coatings on ferritic steels for solid oxide fuel cell interconnect applications*. Corrosion Science, 2012. **54**: p. 68-76.
34. Thomann, O., et al., *Post-experimental analysis of a solid oxide fuel cell stack using hybrid seals*. Journal of Power Sources, 2015. **274**: p. 1009-1015.
35. Rautanen, M., et al., *Glass coated compressible solid oxide fuel cell seals*. Journal of Power Sources, 2014. **247**: p. 243-248.
36. Fu, Q., et al., *Durability Testing of a High-Temperature Steam Electrolyzer Stack at 700 °C*. Fuel Cells, 2014. **14**(3): p. 395-402.
37. O'Brien, J.E., et al., *High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy - summary of system simulation and economic analyses*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(10): p. 4808-4819.
38. O'Brien, J.E., et al., *High Temperature Electrolysis Pressurized Experiment Design, Operation, and Results*. 2012, US Department of Energy.
39. Reytier, M., et al., *Stack performances in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(35): p. 11370-11377.
40. Zhang, X., J.E. O'Brien, and R.C. O'Brien. *Recent advances in high temperature electrolysis at Idaho National Laboratory: single cell tests*. in *ASME 2012 10th International Conference on fuel cell science*. 2012. San Diego, CA; United States.
41. Chen, M., et al., *High Temperature Co-electrolysis of Steam and CO₂ in an SOFC stack: Performance and Durability*, in *Proceedings of 10th European SOFC Forum*. 2012. p. A1101.
42. Cai, Q., et al., *The Effects of Operating Conditions on the Performance of a Solid Oxide Steam Electrolyser: A Model-Based Study*. Fuel Cells, 2010. **10**(6): p. 1114-1128.
43. Peters, R., et al., *Influence of operating parameters on overall system efficiencies using solid oxide electrolysis technology*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(22): p. 7103-7113.
44. Dönitz, W. and E. Erdle, *High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application*. International Journal of Hydrogen Energy, 1985. **10**(5): p. 291-295.
45. Horn, F.L., J.A. Fillo, and J.R. Powell, *Performance of ceramic materials in high temperature steam and hydrogen*. Journal of Nuclear Materials, 1979. **85**: p. 439-443.
46. Isenberg, A.O., *Energy conversion via solid oxide electrolyte electrochemical cells at high temperatures*. Solid State Ionics, 1981. **3**: p. 431-437.
47. Martinez-Frias, J., A.-Q. Pham, and S. M. Aceves, *A natural gas-assisted steam electrolyzer for high-efficiency production of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 2003. **28**(5): p. 483-490.
48. The, D., et al., *Microstructural comparison of solid oxide electrolyser cells operated for 6100 h and 9000 h*. Journal of Power Sources, 2015. **275**: p. 901-911.
49. Brisse, A. and J. Schefold, *High Temperature Electrolysis at EIFER, Main Achievements at Cell and Stack Level*. Energy Procedia, 2012. **29**: p. 53-63.

50. Schefold, J., A. Brisse, and F. Tietz, *Nine Thousand Hours of Operation of a Solid Oxide Cell in Steam Electrolysis Mode*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **159**(2): p. A137-A144.
51. Tietz, F., et al., *Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation*. Journal of Power Sources, 2013. **223**: p. 129-135.
52. Andersson, M. and B. Sundén, *Technology review – Solid Oxide Fuel Cell*, Energieforsk, Editor. 2015, Energieforsk AB.
53. Schmidt, H.W. and D.E. Forney, *Oxygen Systems Engineering Review*, in *ASRDI Oxygen Technology Survey*. 1975, NASA: Cryogenics Division, Institute for Basic Standards.
54. Bond, A.C., et al., *Design Guide for High Pressure Oxygen Systems*. 1983, NASA: Lyndon B. Johnson Space Center.
55. Douchamps, O., et al., *Oxygen heat exchanger*. 2013, Google Patents.
56. Schirber, J.E., D.L. Overmyer, and M.J. Cieslak, *High Pressure-High Temperature Gaseous Oxygen System for Processing Oxide Superconductor Materials*. Japanese Journal of Applied Physics, 1988. **27**(6R): p. 1111.
57. Hirose, S., et al., *Effect of High-Pressure Oxygen Annealing on Electrical and Magnetoelectric Properties of BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2015. **98**(7): p. 2104-2111.
58. Shi, F., et al., *Effect of high-pressure oxygen annealing in promoting superconductivity in $Y_{2-x}Sr_xCu_{1.5}Fe_{0.5}O_{7-y}$: Evidence for Fe coordination number change in the chains*. Physical Review B, 1996. **54**(9): p. 6776-6784.
59. *Biogas-SOEC Electrochemical upgrading of biogas to pipeline quality by means of SOEC electrolysis*. 2011, Haldor Topsoe A/S.
60. Fujiwara, S., et al., *Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor*. Progress in Nuclear Energy, 2008. **50**(2-6): p. 422-426.
61. Anghilante, R. and J. Lefebvre, *Coupling a High Temperature Electrolyzer and a Three-Phase Methanation Reactor using Matlab Simulink*, in *Proceeding of the 11th European SOFC& SOE Forum; 2014 [Lucerne, SW]*, N. Christiansen and J.B. Hansen, Editors.
62. Søren Højgaard Jensen, X.S., Sune Dalgaard Ebbesen, Ruth Knibbe, Mogens Mogensen, *Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells*. international journal of hydrogen energy 2010. **35**(9544-9549).
63. Apfel, H., et al., *Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 370-378.
64. Navasa, M., J.L. Yuan, and B. Sundén, *Computational fluid dynamics approach for performance evaluation of a solid oxide electrolysis cell for hydrogen production*. Applied Energy, 2015. **137**: p. 867-876.
65. Mench, M.M., *Advanced Modeling in Fuel Cell Systems: a Review of Modeling Approaches*, in *Hydrogen and Fuel Cells*, D. Stolten, Editor. 2010, Wiley-VCH.
66. Sasaki, K. and J. Maier, *Chemical surface exchange of oxygen on Y₂O₃-stabilized ZrO₂*. Solid State Ionics, 2003. **161**(1-2): p. 145-154.
67. Wang, S., et al., *An electrical conductivity relaxation study of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}*. Solid State Ionics, 2003. **156**(1-2): p. 201-208.
68. Menon, V., V.M. Janardhanan, and O. Deutschmann, *A mathematical model to analyze solid oxide electrolyzer cells (SOECs) for hydrogen production*. Chemical Engineering Science, 2014. **110**: p. 83-93.
69. Tanaka, Y., M.P. Hoerlein, and G. Schiller, *Numerical simulation of steam electrolysis*. Int J Hydrogen Energy, 2015. **In Press**: p. 1-12.
70. Ni, M., *2D thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (SOEC) for syngas production by H₂O/CO₂ co-electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(8): p. 6389-6399.
71. Kazempoor, P.B., R. J., *Hydrogen and synthetic fuel production using high temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(9): p. 3599-3612.
72. Hawkes, G., et al., *3D CFD model of a multi-cell high temperature electrolysis stack*. Int J Hydrogen Energy 2009. **34**(9): p. 4189-4197
73. J. Udagawa, P.A., N.P. Brandon, *Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell*. Journal of Power Sources 2007. **166**: p. 127-136.
74. De Saint Jean, M., P. Baurens, and C. Bouallou, *Parametric study of an efficient renewable power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis*. Int J Hydrogen Energy, 2014. **39**: p. 17024-17039.
75. Stempien, J.P., et al., *Production of sustainable methane from renewable energy and captured carbon dioxide with the use of Solid Oxide Electrolyzer: A thermodynamic assessment*. Energy, 2015. **82**: p. 714-721.
76. Petrakopoulou, F., et al., *Exergetic analysis of hybrid*. Energy, 2016. **94**: p. 304-315.

77. Houaijia, A., et al., *Solar Hydrogen by High-temperature Electrolysis: Flowsheeting and Experimental Analysis of a Tube-type Receiver Concept for Superheated Steam Production*. Energy Procedia, 2014. **49**: p. 1960-1969.
78. Sanz-Bermejo, J., et al., *Optimal integration of a solid-oxide electrolyser cell into a direct steam generation solar tower plant for zero-emission hydrogen production*. Applied Energy, 2014. **131**: p. 238-247.
79. Wendel, C.H., P. Kazempoor, and R.J. Braun, *Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cells: System design and operating conditions*. Journal of Power Sources, 2015. **276**: p. 133-144.
80. Pozzo, M., A. Lanzini, and M. Santarelli, *Enhanced biomass-to-liquid (BTL) conversion process through high temperature co-electrolysis in a solid oxide electrolysis cell (SOEC)*. Fuel, 2015. **145**: p. 39-49.
81. Stempien, J.P., et al., *Production of sustainable methane from renewable energy and captured carbon dioxide with the use of Solid Oxide Electrolyzer: A thermodynamic assessment*. Energy, 2015. **82**: p. 714-721.
82. Stempien, J.P., et al., *Thermodynamic analysis of combined Solid Oxide Electrolyzer and Fischer-Tropsch processes*. Energy, 2015. **81**: p. 682-690.
83. Joneydi Shariatzadeh, O., et al., *Modeling and optimization of a novel solar chimney cogeneration power plant combined with solid oxide electrolysis/fuel cell*. Energy Conversion and Management, 2015. **105**: p. 423-432.
84. Petrakopoulou, F., et al., *Exergetic analysis of hybrid power plants with biomass and photovoltaics coupled with a solid-oxide electrolysis system*. Energy, 2016. **94**: p. 304-315.
85. Cinti, G., et al., *Integration of Solid Oxide Electrolyzer and Fischer-Tropsch: A sustainable pathway for synthetic fuel*. Applied Energy, 2016. **162**: p. 308-320.
86. Stempien, J.P., et al., *Physical principles for the calculation of equilibrium potential for co-electrolysis of steam and carbon dioxide in a Solid Oxide Electrolyzer Cell (SOEC)*. Electrochimica Acta, 2014. **147**: p. 490-497.
87. G.P., V.d.L., *Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer Tropsch synthesis*. . 1999, University of Groningen.
88. Penchini, D., et al., *Theoretical study and performance evaluation of hydrogen production by 200 W solid oxide electrolyzer stack*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(17): p. 9457-9466.
89. Hansen, J.B., *Process for converting biogas to a gas rich in methane* USTPO, Editor. 2013, Haldor Topsoe A/S: Denmark.
90. Myriam De Saint Jean, L.L.C.M.P., Vincent Lacroix, LITEN CEA, Pierre Baurens, LITEN CEA, Chakib Bouallou, MINES Paris Tech, *PROCÉDÉ POWER-TO-GAS PAR COUPLAGE EVHT / MÉTHANATION*. XIV Congrès SFGP, 2013.
91. Jensen, J.H., J.M. Poulsen, and N.U. Andersen, *From coal to clean energy*. Nitrogen+Syngas, 2011. **310**.
92. Kazempoor, P. and R.J. Braun, *Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells for energy storage applications: Reversible operation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(11): p. 5955-5971.
93. Kazempoor, P. and R.J. Braun, *Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells: Electrolytic operation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(6): p. 2669-2684.
94. Ebbesen, S.D., C. Graves, and M. Mogensen, *Production of Synthetic Fuels by Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide*. International Journal of Green Energy, 2009. **6**(6): p. 646-660.
95. Ebbesen, S.D., R. Knibbe, and M. Mogensen, *Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(8): p. F482-F489.
96. O'Brien J.E., Stoots C.M., and H. G.L., *Comparison of a onedimensional model of a high-temperature solid- oxide electrolysis stack with CFD and experimental results*. Proceedings of the 2005 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 2005.
97. Noren, D.A. and M.A. Hoffman, *Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models*. Journal of Power Sources, 2005. **152**: p. 175-181.
98. Luo, Y., et al., *Dynamic electro-thermal modeling of co-electrolysis of steam and carbon dioxide in a tubular solid oxide electrolysis cell*. Energy, 2015. **xxx in press corrected proof**(1-11).
99. Shiflet, A.B. and G.W. Shiflet, *Overview of Computational Science*, in *Introduction to Computational Science: Modeling and Simulation for the Sciences*, P.U. Press, Editor. 2014. p. 856.
100. Holzbecher, E., *Fundamentals of Modeling, Principles and MATLAB®*, in *Environmental Modelling* Springer-Verlag, Editor. 2012.
101. Hauth, J., *Grey-Box Modelling for Nonlinear Systems*, in *Fachbereich Mathematik der Technischen*. 2008, Universität Kaiserslautern.



102. Ljung, L. *Black-box models from input-output measurements*. in *Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2001. IMTC 2001. Proceedings of the 18th IEEE*. 2001.
103. Velten, K., *Mathematical Modeling and Simulation: Introduction for Scientists and Engineers*, ed. W.-V.V.G.C. KGaA. 2009 Weinheim.
104. Mankins, J.C., *Technology Readiness Levels*, A.C. Office, Editor. 1995, Office of Space Access and Technology, NASA.

