

Masterarbeit

Machbarkeitsstudie eines autarken Power to Gas Systems

Vorgelegt von:
Vera Frühwirth
m0835220

Betreuer/Gutachter:
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner

Leoben, 15.09.2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum, Unterschrift

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken die, die durch Ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt vor allem Herrn Prof. Lehner für das Bereitstellen des interessanten Themas dieser Diplomarbeit und für die freundliche Hilfsbereitschaft die er mir bei Beantwortung sämtlicher Fragen entgegenbrachte.

Mein Dank gilt auch meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben.

Kurzfassung

Machbarkeitsstudie eines autarken Power to Gas Systems

Langfristig führt kein Weg zur Reduktion der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre an neuartigen Technologien, wie dem Power to Gas Konzept, vorbei. In einem Power to Gas System wird Strom, welcher aus erneuerbaren Energiequellen stammt, genutzt um eine Wasserelektrolyse zu betreiben. Bei dieser Elektrolyse entsteht sowohl reiner Wasserstoff als auch Sauerstoff. Der Wasserstoff wird in der nachfolgenden Methanisierung benötigt, um mit der Reaktion von Kohlendioxid, Methan und Wasser zu erzeugen. Das entstandene Methan kann entweder verflüssigt oder, wenn vorhanden, direkt in das Erdgasnetz eingespeist werden. Als Kohlendioxidquelle für die Methanisierung kommen verschiedene Quellen in Betracht, wie der Abgasstrom einer Oxyfuel Anlage oder die Abscheidung aus Meerwasser.

Voraussetzung für das hier untersuchte, autarke Power to Gas System ist, dass die gesamte benötigte Energie in einem off-shore Windpark bereitgestellt wird. Der Aufbau der gesamten Anlage mit allen Prozessschritten, mit Ausnahme der Oxyfuelanlage, erfolgt auf einer off-shore Plattform. Die notwendigen Stoffströme sollen in der Anlage selbst erzeugt bzw. verarbeitet werden. In dieser Arbeit gilt es den Stand der Technik der einzelnen Prozessschritte zu ermitteln sowie unter Erstellung von Massen- und Energiebilanzen, zu prüfen, ob ein Power to Gas System, nach dem jetzigen Stand der Technik, autark betrieben werden kann.

Abstract

Feasibility Study of a self-sufficient Power to Gas System

To achieve a reduction of the concentration of carbon dioxide in the atmosphere in a long term contraction, it is necessary to implement new technologies like Power to Gas. The electricity, produced from renewable energy sources, is used for water electrolysis in the Power to Gas system. In the water electrolysis pure hydrogen and oxygen are produced. In the following methanation the hydrogen is used to react with carbon dioxide and generate methane and water. The produced methane can be liquefied in a liquefaction process or can be fed in a natural gas grid if present. Several technologies to provide the carbon dioxide for the methanation exist, e.g. the Oxyfuel process or the possibility to strip the carbon dioxide from seawater.

Requirement for the in this work investigated, self-sufficient Power to Gas system is an off-shore wind farm in which the whole energy for the total system is created. The whole system, including all process steps except the Oxyfuel plant, should therefore be built on an off-shore platform. The necessary mass flows also should be created or processed on the platform. In this thesis the requirements for a self-sufficient Power to Gas system are analyzed by determination the state of the art of all process steps as well as creating mass- and energy balances in consideration of the state of the art.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
1.1 Problemstellung	5
1.2 Zielsetzung	5
2 NUTZUNG UND SPEICHERUNG VON KOHLENDIOXID.....	6
2.1 CCS und CCU.....	6
2.2 Power to Gas	9
2.3 Bestehende „Power to Gas“ Anlagen.....	11
3 BESTANDTEILE EINES AUTARKEN „POWER TO GAS“ SYSTEMS	14
3.1 Energiequelle	15
3.1.1 Off-shore Windparks in Deutschland.....	15
3.2 Wasserelektrolyse.....	17
3.2.1 Thermodynamische Daten	17
3.2.2 Elektrolysearten	20
3.2.2.1 Alkalischer Elektrolyseur	20
3.2.2.2 Polymer Elektrolyt Membran Elektrolyseur	24
3.2.2.3 Hochtemperaturelektrolyse	27
3.2.3 Produkte: Sauerstoff und Wasserstoff.....	27
3.3 Wasserstoffspeicher	28
3.3.1 Druckgasspeicher	28
3.3.2 Flüssigwasserstoffspeicherung	30
3.3.3 Tieftemperaturadsorption	31
3.3.4 Hydride	31
3.4 Methanisierung	32
3.4.1 Festbettverfahren.....	33
3.4.2 Wirbelschichtverfahren	33
3.4.3 Kohlendioxidquellen.....	34
3.5 Gasaufbereitung	34
3.5.1 Trocknung.....	34
3.5.2 Druckwechselsadsorptionsverfahren	35
3.5.3 Druckwasserwäsche	36
3.5.4 Selexolverfahren.....	37
3.5.5 Aminwäsche	38

3.5.6	Membrantrennverfahren.....	39
3.6	LNG	40
3.6.1	Verflüssigung.....	40
3.6.2	Speicherung, Transport, Rückverdampfung.....	41
3.7	Kohlenstoffquelle	42
3.7.1	Fossile Brennstoffe	42
3.7.1.1	Pre-Combustion Verfahren.....	43
3.7.1.2	Post-Combustion Verfahren	44
3.7.1.3	Oxyfuel Verfahren	45
3.7.2	Meerwasser	46
3.7.2.1	CO ₂ -Strippung.....	47
3.7.3	Dampferzeugung	48
3.7.4	Kohlendioxidtransport	51
3.8	Meerwasserentsalzung.....	51
3.8.1	Mehrstufiger Entspannungsverdampfer	52
3.8.2	Multi-Effekt-Destillation	53
3.8.3	Umkehrosmose.....	53
3.8.4	Elektrodialyse	54
4	BERECHNUNG	55
4.1	Stoffbilanzen	55
4.1.1	Elektrolyse	55
4.1.2	Methanisierung	56
4.1.3	Gasaufbereitung	57
4.1.4	LNG	58
4.1.5	Kohlendioxidabscheidung	58
4.1.5.1	Oxyfuel Verbrennungsrechnung.....	58
4.1.5.2	CO ₂ aus Meerwasser	61
4.1.5.3	Apparatedimensionierung	63
4.1.6	Meerwasserentsalzung	64
4.2	Wärme- und Energiebilanzen	64
4.2.1	Elektrolyse	65
4.2.2	Wasserstoffspeicher	65
4.2.3	Methanisierung	65
4.2.4	Gasaufbereitung	66
4.2.5	LNG	67
4.2.6	CO ₂ Bereitstellung	67
4.2.6.1	CO ₂ Strippung.....	67

4.2.6.2	Oxyfuelverfahren.....	68
4.2.7	Meerwasserentsalzung.....	69
4.2.8	Wirkungsgrade.....	69
4.2.9	Dampfturbine.....	70
4.3	Rückrechnung.....	70
4.4	Berechnungsbeispiele.....	71
4.4.1	Variante 1: Stand der Technik.....	71
4.4.2	Variante 2: Stand der Technik mit Oxyfuel Verfahren.....	74
4.4.3	Variante 3: zukünftige Betrachtung.....	75
4.4.4	Variante 4: Rückrechnung.....	76
5	ERGEBNISSE.....	77
5.1	Ergebnisse Variante 1.....	77
5.2	Ergebnisse Variante 2.....	81
5.3	Ergebnisse Variante 3.....	84
5.4	Ergebnisse Variante 4.....	89
5.4.1	Ergebnisse Variante 4a.....	89
5.4.2	Ergebnisse Variante 4b.....	91
6	DISKUSSION.....	92
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	95
8	VERZEICHNISSE.....	97
8.1	Literatur.....	97
8.2	Abkürzungsverzeichnis.....	99
8.3	Tabellen.....	101
8.4	Abbildungen.....	102
ANHANG.....	I

1 Einleitung

Die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Energiequellen, wie Kohle, Erdgas und Öl, hat in den letzten Jahrhunderten zu beispiellosem Wohlstand und Fortschritt der Gesellschaft geführt. Jedoch ist in der Folge die Kohlendioxidkonzentration von ca. 280 ppm vor der Industrialisierung auf 390 ppm im Jahr 2010 angestiegen, mit weiterem Trend zu höheren Werten.

Für die Reduktion der weltweiten Treibhausgasemissionen, zur Eindämmung des Klimawandels, ist eine Senkung der Kohlendioxidemissionen Voraussetzung. Dies erfordert einerseits die Implementierung nachhaltiger und erneuerbarer Energiequellen und andererseits umweltfreundliche, neue Technologien. In den nächsten Jahren spielen fossile Brennstoffe weiter eine bedeutende Rolle in der Grundlastdeckung. Um die Treibhausgase einzudämmen, wäre es notwendig, Kohlendioxid effektiv aus den Rauchgasen abzutrennen, zu speichern oder einer weiteren Nutzung zuzuführen.

Im Gegensatz zur Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen stehen die erneuerbaren Energien, wie zum Beispiel Wind- oder Solaranlagen. Diese erneuerbaren Technologien sind zwar in der Stromgewinnung kohlendioxidfrei, haben jedoch den entscheidenden Nachteil der fluktuierenden Stromerzeugung. Die Kombination dieser zwei Charakteristiken werfen zahlreiche Probleme bei der Implementierung der erneuerbaren Energien auf. Die Einführung jener ist aber, aufgrund der Notwendigkeit der Senkung der Kohlendioxidemissionen, unbedingt erforderlich. Somit nimmt mit vermehrtem Anteil an erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung der Bedarf an Energiespeichern und Ausgleichsenergie zu. Deshalb muss die Flexibilität des bereits bestehenden Stromnetzes zunehmen. Aufgrund der Tatsache, dass sich elektrischer Strom nur schwer speichern lässt, nimmt die Forschung an anderen Technologien zu, um den vorhandenen Überschussstrom zu verwerten.

Eine dieser Technologien ist „Power to Gas“. Dieses Konzept gewinnt zunehmend an Popularität, weil es die notwendige Flexibilität zur Stützung des Energiesystems stellt und außerdem kohlenstofffreien Wasserstoff oder Methan zur Nutzung im Verkehrssektor oder der Industrie liefert.

Im „Power to Gas“ Konzept wird mit dem Strom aus erneuerbaren Energieträgern eine Wasserelektrolyse betrieben, in welcher als Produkte Wasserstoff und Sauerstoff entstehen. Während der Sauerstoff einer anderen Verwertung zugeführt wird, erfolgt mit Wasserstoff, unter Zugabe von Kohlendioxid, in einer Methanisierung die Erzeugung von synthetischem Methan. Diese Reaktion ist seit 1902 unter den Namen Sabatier Reaktion bekannt. Das erzeugte Methan kann entweder verflüssigt und per Schifffahrt transportiert werden oder wird, wenn vorhanden, direkt in das Erdgasnetz eingespeist.

Die Gewinnung des, für die Sabatier Reaktion notwendigen, Kohlendioxid erfolgt auf verschiedenste Weise. Zum Einen kann das Kohlendioxid aus Rauchgasen der fossilen Verbrennung mit den Pre- oder Post-Combustion Verfahren bzw. einem Oxyfuel Verfahren abgetrennt, zum Anderen jedoch alternativ aus der Luft oder dem Meerwasser gewonnen werden.

Bei dem, in dieser Arbeit betrachteten, autarken „Power to Gas“ Konzept steht auf alle Fälle die Erzeugung von Methan im Vordergrund. Die Vorteile, die sich aus der Methanerzeugung ergeben, sind vor allem die gut ausgebaute Infrastruktur im Sinne von Gasspeichern, Pipelines und Endverbrauchergeräten. Zum anderen erfolgt mit diesem System eine Verringerung der Abhängigkeit von erdgasexportierenden Ländern.

1.1 Problemstellung

Die Idee eines autarken „Power to Gas“ Systems besteht darin, den in einem off-shore Windpark erzeugten Strom zu nutzen, um eine Elektrolyse zur Wasserstoffherzeugung zu betreiben. Durch die fluktuierende Erzeugung findet ein Wasserstoffspeicher Anwendung um die Methanisierung konstant mit Wasserstoff zu versorgen. Das nötige Kohlendioxid zur Methanherzeugung kann entweder aus Meerwasser oder über ein Oxyfuel Verfahren gewonnen werden. Das entstehende Methan wird gereinigt, zu LNG verflüssigt und transportiert. In einem autarken „Power to Gas“ System befinden sich, mit Ausnahme der Oxyfuel Anlage, alle diese Prozessschritte auf einer off-shore Plattform, um Verluste während des Transportes sowie den Aufbau von Infrastruktur an Land zu vermeiden. Zur optimalen Auslegung der Anlagen, der Dimensionierung der off-shore Plattform und zur Prüfung der Machbarkeit eines solchen autarken off-shore Systems ist es notwendig, die Stoff- und Energieströme zu kennen bzw. zu ermitteln.

1.2 Zielsetzung

Im ersten Teil der Masterarbeit findet ein Vergleich der verschiedenen Technologien, die zur Durchführung eines autarken „Power to Gas“ Systems verfügbar sind, sowie eine Auswahl der Bestmöglichen statt. Zur Bewertung der Machbarkeit eines solchen autarken „Power to Gas“ Systems werden Massen-, Energie- und Wärmebilanzen erstellt. Zum Abschätzen der benötigten Massen-, Energie- und Wärmeströme werden Daten aus der Literatur oder von Herstellern herangezogen. Mit den Ergebnissen aus der Massen- und Energiebilanz findet eine Bewertung der einzelnen Technologien statt. Desweiteren können auch Aussagen getroffen werden, welche Technologien, für eine wirtschaftliche Betriebsführung eines autarken „Power to Gas“ Systems, einer Weiterentwicklung bedürfen.

2 Nutzung und Speicherung von Kohlendioxid

In diesem Kapitel sollen die Möglichkeiten der Kohlendioxid Abtrennung als auch die Speicherung oder Nutzung dargestellt werden. Dabei handelt es sich um Carbon Capture and Storage (kurz CCS) bzw. Carbon Capture and Utilization (kurz CCU) sowie die Nutzung von CO₂ im „Power to Gas“ Konzept.

2.1 CCS und CCU

Den größten Anteil der CO₂ Emissionen in der Atmosphäre verursacht die Verbrennung von fossilen Brennstoffen. Trotz der Endlichkeit der fossilen Ressourcen und den Ausbau der erneuerbaren Energieträger spielen fossile Brennstoffe in den nächsten 30-50 Jahren eine bedeutende Rolle in der Energieversorgung.

Bei Carbon Capture and Storage handelt es sich um eine Technologie zur Abscheidung des CO₂ aus Rauchgasen und einer langfristigen Speicherung untertage, dabei steht die emissionsarme Energieerzeugung im Vordergrund. Zur Abscheidung des CO₂ aus dem Abgas stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Dazu zählen das Pre-Combustion Verfahren, mit der Entfernung des CO₂ vor der eigentlichen Energieerzeugung, das Post-Combustion Verfahren, mit der CO₂ Abtrennung nach der Verbrennung und das Oxyfuel Verfahren, bei welchem die Verbrennung mit reinem Sauerstoff stattfindet. Eine genauere Beschreibung der Verfahren findet sich in Kapitel 3.7.1. Die CO₂-Abscheiderate liegt bei ca. 85-95 % je nach Verfahren. Nachteilig ist der Wirkungsgradverlust von 8-18 Prozentpunkten je Kraftwerk und der damit verbundene Mehraufwand von fossilen Energieträgern anzuführen. Weiters fallen auch höhere Kosten an, die sich durch die zusätzlichen Anlagenkomponenten für die Abscheidung und Kompression ergeben.

Zum Transport des abgetrennten Kohlendioxids findet eine Kaltverflüssigung oder eine Überbringung in die superkritische Phase statt. Zum Transport eignen sich Pipelines oder Schiffe. Zur Speicherung wird das CO₂ in geeignete geologische Formationen, in 1000-2500 m Tiefe, verbracht, welche durch undurchlässige Schichten nach oben abgedichtet sind (vgl. Abbildung 1). [1]

Aufgrund der zusätzlich entstehenden Kosten und dem Mehraufwand an Energie kann die Speicherung von CO₂ nur als Übergangslösung gesehen werden. Außerdem ist in Österreich, aufgrund der laufenden Gesetzgebung, nur ein CO₂ Speicher mit einer Kapazität von 100 000 Tonnen für Forschungszwecke zulässig. Carbon Capture and Storage stellt in Österreich somit keine Option zur CO₂ Verminderung dar. [2]

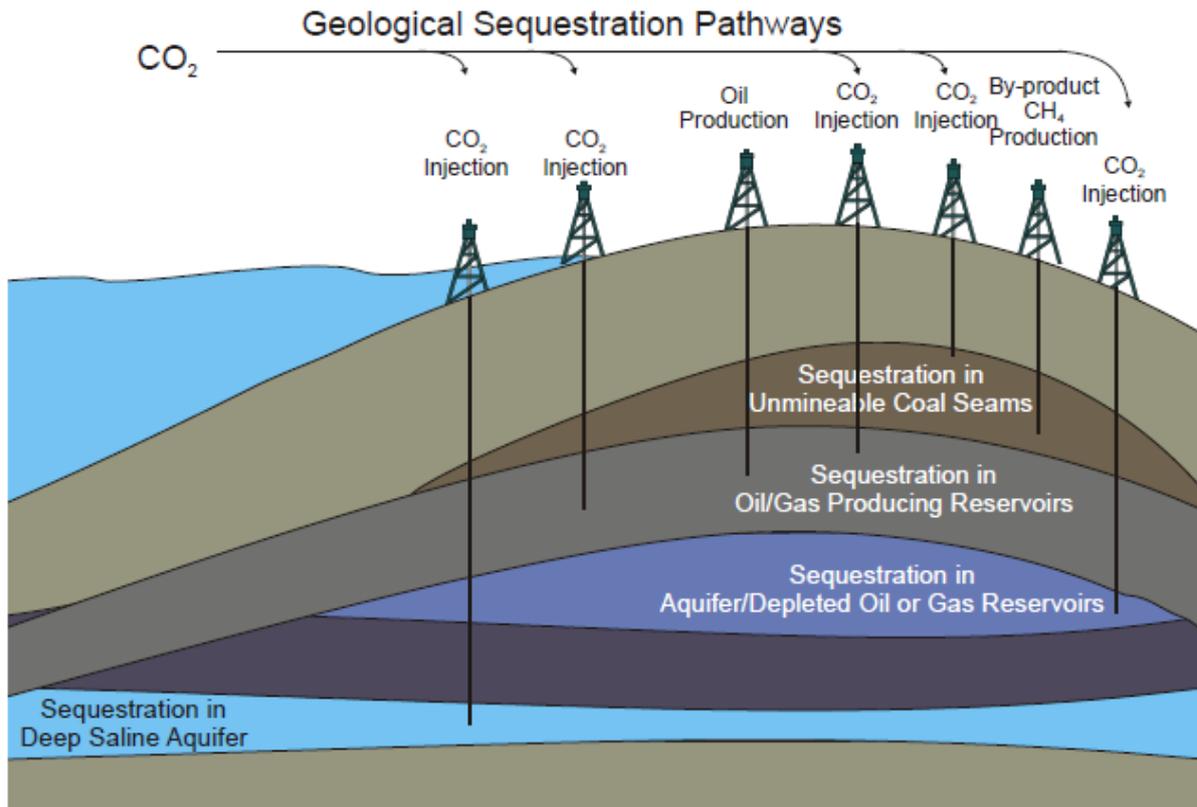
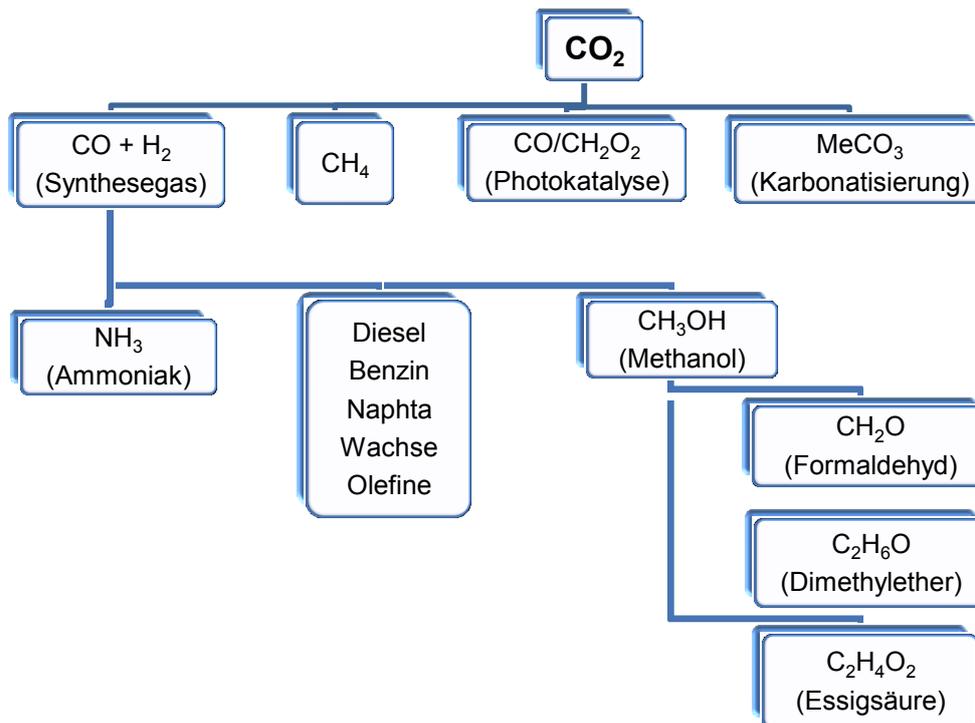


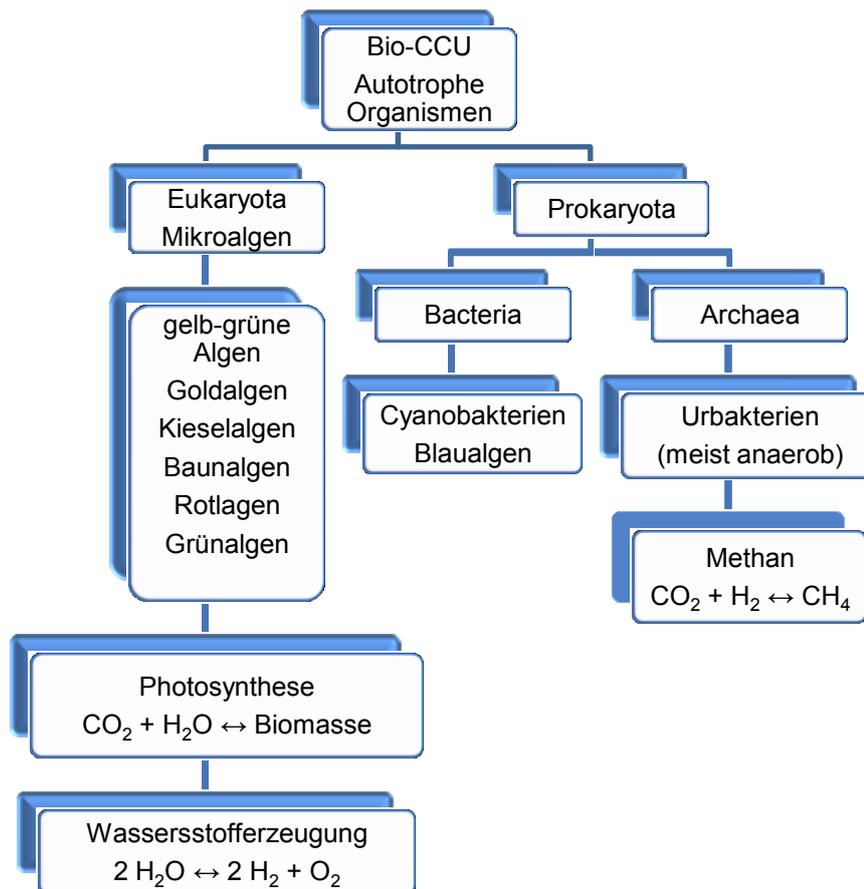
Abbildung 1: Carbon Capture and Storage [1]

Im Gegensatz zur Speicherung des abgetrennten Kohlendioxids steht dessen Nutzung. Die Einteilung der stofflichen Nutzung des Kohlendioxids erfolgt in chemische und biologische Verfahrenswege. Solche CO₂ Minderungswege sind jedoch nur sinnvoll, wenn über den gesamten Lebenszyklus eine Einsparung von CO₂ passiert. Einen Überblick über die chemischen Verwertungswege verschafft Abbildung 2, über die biologischen Abbildung 3.

Zu den chemischen Verwertungsverfahren gehört die Herstellung von Methan aus Wasserstoff und Kohlendioxid über die Sabatier-Reaktion, die Erzeugung von Synthesegas durch Umkehrung der Wassergas-Shift-Reaktion, die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe als auch die direkte Umsetzung des CO₂ mittels Photokatalyse. Bei der Karbonatisierung von Mineralien steht weniger die stoffliche Nutzung als die Speicherung im Vordergrund. Aus dem Zwischenprodukt Synthesegas kann in Folgereaktionen eine Vielzahl an verschiedenen Chemikalien erzeugt werden, wie beispielsweise die Umsetzung zu Methanol über die katalytische Druck-Gas-Reaktion oder die Herstellung höherwertigerer Kohlenwasserstoffe über die Fischer-Tropsch-Synthese. Die Methanisierung wird zurzeit in Kombination mit der kurz- oder mittelfristigen Speicherung von Strom aus erneuerbaren Energieträgern intensiv diskutiert. [2]

Abbildung 2: chemische Verwertungswege von CO₂

In Abbildung 3 sind die autotrophen Mikroorganismen, welche sich in Prokaryoten und Eukaryoten einteilen, sowie deren Produkte bei der CO₂ Verwertung dargestellt. Zu den Eukaryoten, den Organismen mit Zellkern, zählt eine Vielfalt von Mikroalgen, welche über die Photosynthese Biomasse oder andere Stoffwechselprodukte aus CO₂ erzeugen. Prokaryoten sind Organismen ohne Zellkern. Sie verwerten ebenfalls über die Photosynthese CO₂ zu Biomasse. Eine weitere Gruppe der anaeroben Mikroorganismen bilden die Archaeen, welche eine Methanogenese, also die Bildung von Methan aus Wasserstoff und Kohlendioxid, betreiben. [2]

Abbildung 3: biologische Verwertungswege von CO₂

2.2 Power to Gas

Der Ausbau der erneuerbaren Energieträger wird in den nächsten Jahren weiter voranschreiten. Die Erzeugung elektrischer Energie aus erneuerbaren Energiequellen, wie z.B. Windkraft oder Photovoltaik, unterliegt starken zeitlichen Schwankungen. Das Stromnetz besitzt jedoch kaum Möglichkeiten zur Speicherung der überschüssigen elektrischen Energie da, zur Aufrechterhaltung der geforderten Netzfrequenz von 50 Hz, die entnommen Menge elektrischer Energie auch der zugeführten entsprechen muss. Folglich ist mit dem Ausbau der erneuerbaren Energiequellen auch ein Ausbau der Speichermöglichkeiten, zur Zwischenspeicherung des momentan anfallenden Überschussstromes, notwendig. Bereits vorhandene Speichermöglichkeiten wie Spulen, Kondensatoren und Schwungräder sind aufgrund ihrer hohen Selbstentladung für langfristige Speicherung nur bedingt geeignet, kommen aber zur kurz- und mittelfristigen Speicherung in Betracht. Elektrochemische Speicher, wie Lithium-Ionen Batterien mit internem Speicher, sind momentan spezifisch zu teuer um die großen Kapazitäten abzudecken. Pumpspeicherkraftwerke stellen, mit einem Wirkungsgrad von über 80 %, eine mögliche Option zur Speicherung dar allerdings muss die geographische Gegebenheit dazu vorhanden sein. Druckluftspeicher besitzen ebenfalls ein hohes Potential zur Speicherung haben jedoch das Problem, dass die Energiedichte des Speichermediums sehr gering ist und befinden sich erst in der Entwicklungsphase.

In Abbildung 4 sind die verschiedenen Speicherformen bezüglich ihres volumenspezifischen Energieinhaltes dargestellt. [3]

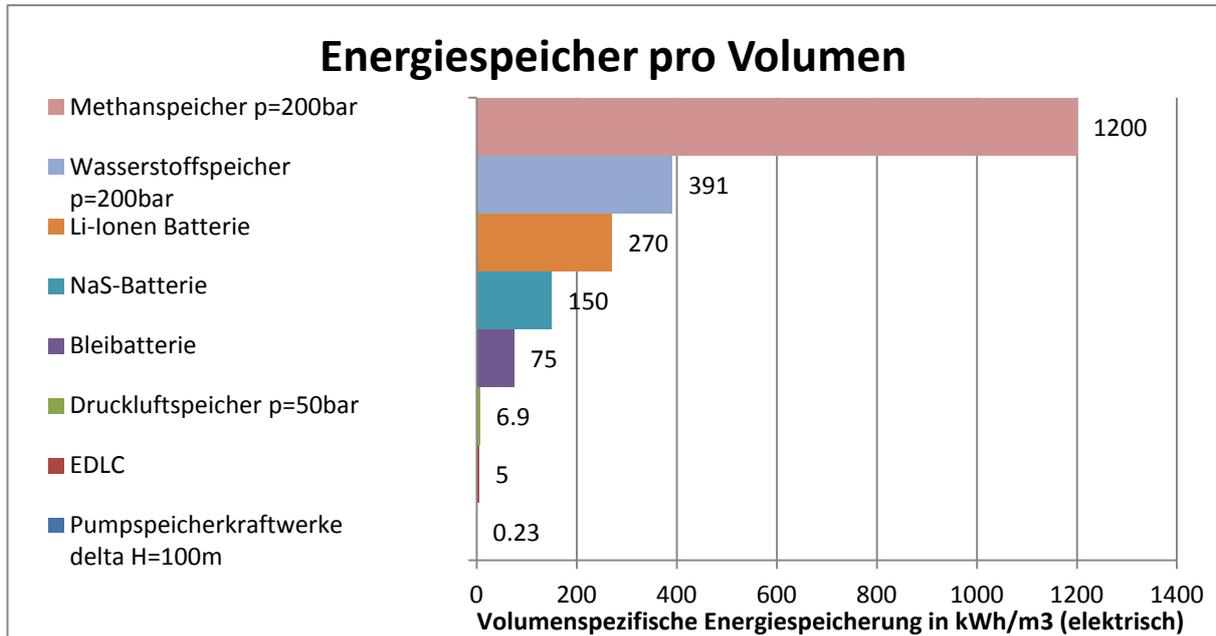


Abbildung 4: Speicherdichte verschiedener Speichermedien [3]

Im Gegenteil zum Stromnetz besitzt das Erdgasnetz ein hohes Potential zur Speicherung. Das „Power to Gas“ Konzept fußt deshalb auf der Kopplung des Erdgasnetzes mit dem Stromnetz, wie in Abbildung 5 dargestellt. Regenerativ erzeugter Strom spaltet Wasser in einer Elektrolyse zu Wasserstoff und Sauerstoff. Der Wasserstoff wird in einer thermochemischen Synthese, der Methanisierung, mit Kohlendioxid zu Methan umgewandelt. Das erzeugte Methan kann, nach der Gasaufbereitung, je nach Bedarf gespeichert, in das Erdgasnetz eingespeist oder verflüssigt und transportiert werden. Der entscheidende Vorteil der Methanherzeugung im Gegensatz zur reinen Wasserstoffnutzung ist die bereits bestehende und gut ausgebaute Infrastruktur wie bestehende Gasspeicher, Gasnetze und Endverbrauchergeräte. Außerdem hat Methan eine dreimal so hohe Energiedichte wie Wasserstoff und verbraucht somit um ein Drittel weniger Platz zur Speicherung. [4]

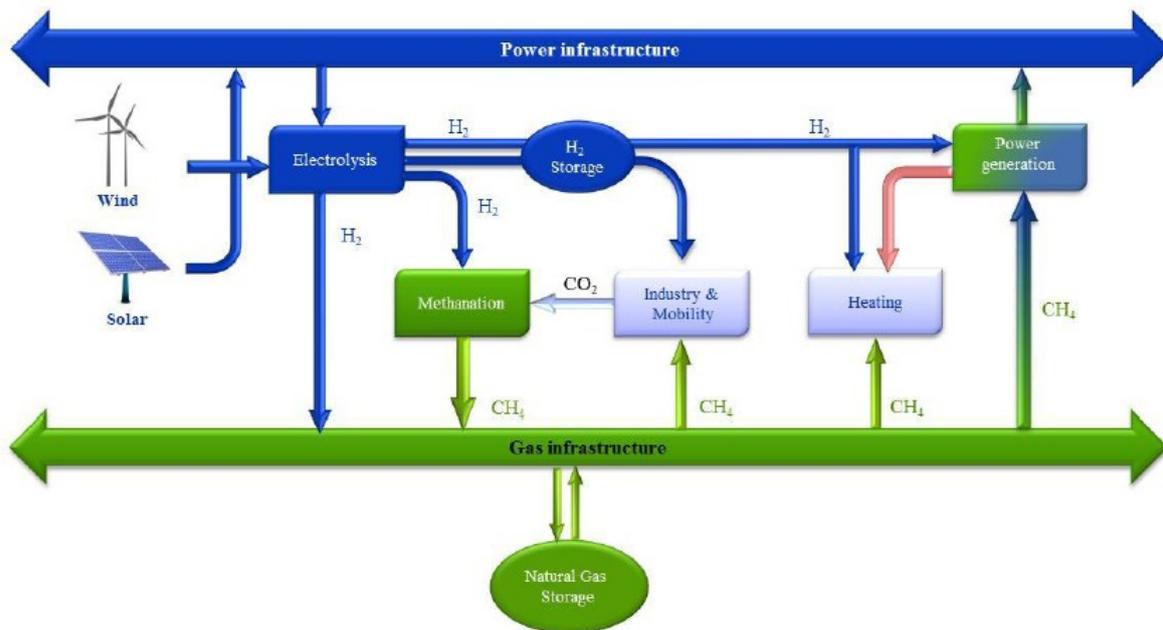


Abbildung 5: Das „Power to Gas“ Konzept [5]

Das Konzept „Power to Gas“ kann als sehr flexibles System im Sinne der Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten bezeichnet werden. Aus diesem Grund ist zwischen zwei verschiedenen Anwendungen zu differieren:

1. Die Verwendung von elektrischer Energie zur Erzeugung von Wasserstoff in einer Elektrolyse und anschließender Weiterverarbeitung in einer Methanisierung zu Methan.
2. Der Begriff „Power to Gas“ umfasst jedoch auch die Erzeugung von Wasserstoff aus elektrischer Energie und die direkte Weiterverwendung von Wasserstoff wie z.B. im Verkehrssektor. [6]

2.3 Bestehende „Power to Gas“ Anlagen

In Europa sind bis jetzt ungefähr 30 „Power to Gas“ Anlagen im Betrieb, die meisten davon sind in Deutschland verwirklicht. Dabei liegt bei den meisten Anlagen der Schwerpunkt auf der Wasserstoffherstellung während sich nur wenige mit der Methanherzeugung beschäftigen. Die Anlagen zur Wasserstoffherstellung arbeiten meist flexibel, im Gegensatz dazu sind die Anlagen zur Methanherzeugung Grundlastanlagen. [5]

In Tabelle 1 sind bestehende und geplante „Power to Gas“ Anlagen in Österreich und Deutschland aufgezählt. Die betrachteten Parameter zur Klassifizierung sind der Baustart, die verwendete Energieform zum Betreiben der Elektrolyse, die Art der Elektrolyse bzw. die erzeugte Wasserstoffmenge und der elektrische Energieverbrauch sowie die Produkte die dabei entstehenden. [7]

Tabelle 1: Power to Gas Konzepte in Österreich und Deutschland [7]

allgemeine Information			Energieform	Elektrolyse			Produkte		
Projekt	Land	Start		Typ	Nm ³ /h	kW	H ₂	CH ₄	EI.
EE-Methan aus CO ₂	AUT	2013							
Fronius Energy Cell, self-sufficient house	AUT			PEM					
HyCentA	AUT	2000	Netz	PEM	1	6			
Hydrogen Village Burgenland	AUT	2006	Wind, Solar	PEM	2				
HyLog	AUT	2006	Solar	PEM		6			
OptFuel	AUT	2013							
CO ₂ RRECT	GER	2010		PEM	22	100			
EnBW H ₂ Station, Stuttgart	GER			AEC	60	300			
EON PtG plant Falkenhagen	GER	2013	Netz	AEC	360	2000			
EON PtG plant Hamburg-Reitbrook	GER	2013	Wind	PEM	265	1000			
Eucolino Schwandorf	GER	2012							
Greenpeace Energy Windgas Suderburg	GER		Wind	AEC	200	1000			
H ₂ research center BTU Cottbus	GER	2012	Wind, Solar	AEC	30	140			
H ₂ Herten	GER	2012	Wind	AEC	30	165			
H ₂ Move, Fraunhofer ISE	GER	2012	Netz, Solar	PEM	6	40			
Hamburg Hafen City, CEP	GER	2012	Netz	AEC	120	600			
Hybrid Power Plant Enertrag	GER	2011	Wind	AEC	120	500			
HyWindBalance, Oldenburg	GER	2006	Netz	AEC	1	6			
P2G plant Erdgas Schwaben	GER			AEC	240	1000			
Regenerativer Energiepark Ostfalia	GER	2009	Wind, Solar	AEC	1	6			
RH ₂ WKA	GER	2012	Wind	AEC	200	1000			
RWE PtG plant Ibbenbüren	GER	2013		PEM		100			
SEE	GER		Wind, Solar	PEM					
Solar Fuel Alpha-plant 250kW, ZSW	GER	2012	Netz	AEC	50	250			
Solar Fuel Alpha-plant mobile device, ZSW	GER	2009	Netz	AEC	4,9	25			
Solar Fuel Beta-plant AUDI, Werlte	GER	2013	Netz	AEC	1245	6300			
SWB Project, Neunburg vorm Wald	GER	1991	Solar	AEC	24,7	111			
Thüga PtG plant Frankfurt/Main	GER	2013	Wind	PEM	60	360			
WESpe	GER		Wind, Solar	AEC	800	6700			

Derzeit befinden sich in Österreich sechs Anlagen in Betrieb, welche sich mit „Power to Gas“ beschäftigen. Bei den Anlagen EE-Methan aus CO₂ und Optfuel handelt es sich um Forschungseinrichtungen der Montanuniversität Leoben und der Johannes-Kepler-Universität Linz.

Im Vergleich zu internationalen Projekten sind die Produktionskapazitäten in Österreich gering. Die weltweit größte Demonstrationsanlage steht zurzeit in Werlte, Deutschland, die Solar Fuel Beta-plant von AUDI. Die Anlage produziert 1245 Nm³/h Methan mit einer Leistung von 6300 kW elektrisch. Das Konzept beruht auf der Nutzung von Überschussstrom aus erneuerbaren Energiequellen, welcher in drei alkalischen Elektrolyseeinheiten zur Wasserstoffherzeugung genutzt wird. Als Methanisierungsreaktor findet ein Festbettreaktor mit einer Höhe von 12 m Anwendung. Das Ziel dieser Anlage ist es, dass erzeugte Methan zu verdichten und für den Antrieb von Fahrzeugen zu nutzen, um im mobilen Sektor einen CO₂ neutralen Kraftstoff zu generieren. [8]

Abbildung 6 zeigt internationale „Power to Gas“ Konzepte. Die unterschiedlich farbigen Markierungen stellen den Stand der Entwicklung des Projektes dar. Dabei ist zu sehen, dass die meisten „Power to Gas“ Anlagen in Europa Verwirklichung finden, gefolgt von Nordamerika und einigen wenigen Anlagen in Australien und Südamerika. [7]

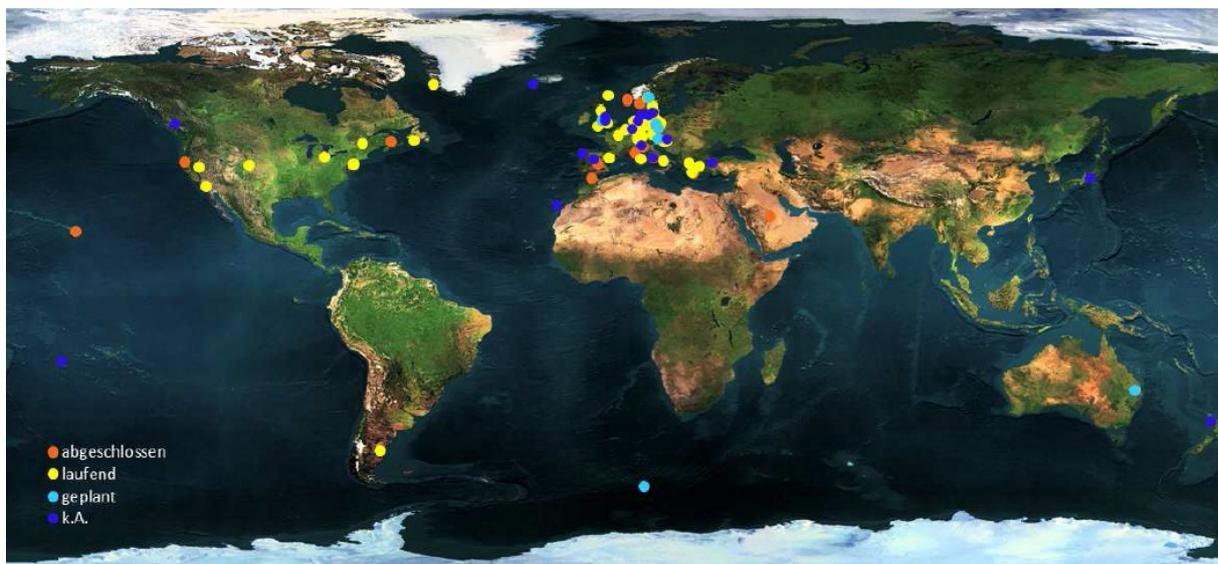


Abbildung 6: internationale „Power to Gas“ Konzepte [7]

3 Bestandteile eines autarken „Power to Gas“ Systems

Anhand eines einfachen Fließdiagrammes, siehe Abbildung 7, sind die einzelnen Prozessschritte eines „Power to Gas“ Systems dargestellt. Die blauen Pfeile zeigen die Massenströme und die braunen die Energie- bzw. Wärmeströme. Ziel in diesem betrachteten autarken „Power to Gas“ System ist es, den Strom über einen off-shore Windpark zu generieren, in der Elektrolyse Wasser in seine Bestandteile zu spalten und nachfolgend Wasserstoff mit Kohlendioxid, welches entweder aus Meerwasser entfernt oder in einer Oxyfuel Anlage abgetrennt wird, in einer Methanisierung Methan oder in weiteren Schritten LNG zu produzieren. All diese Punkte sind in den nachfolgenden Kapiteln 3.1 bis 3.8 näher beschrieben.

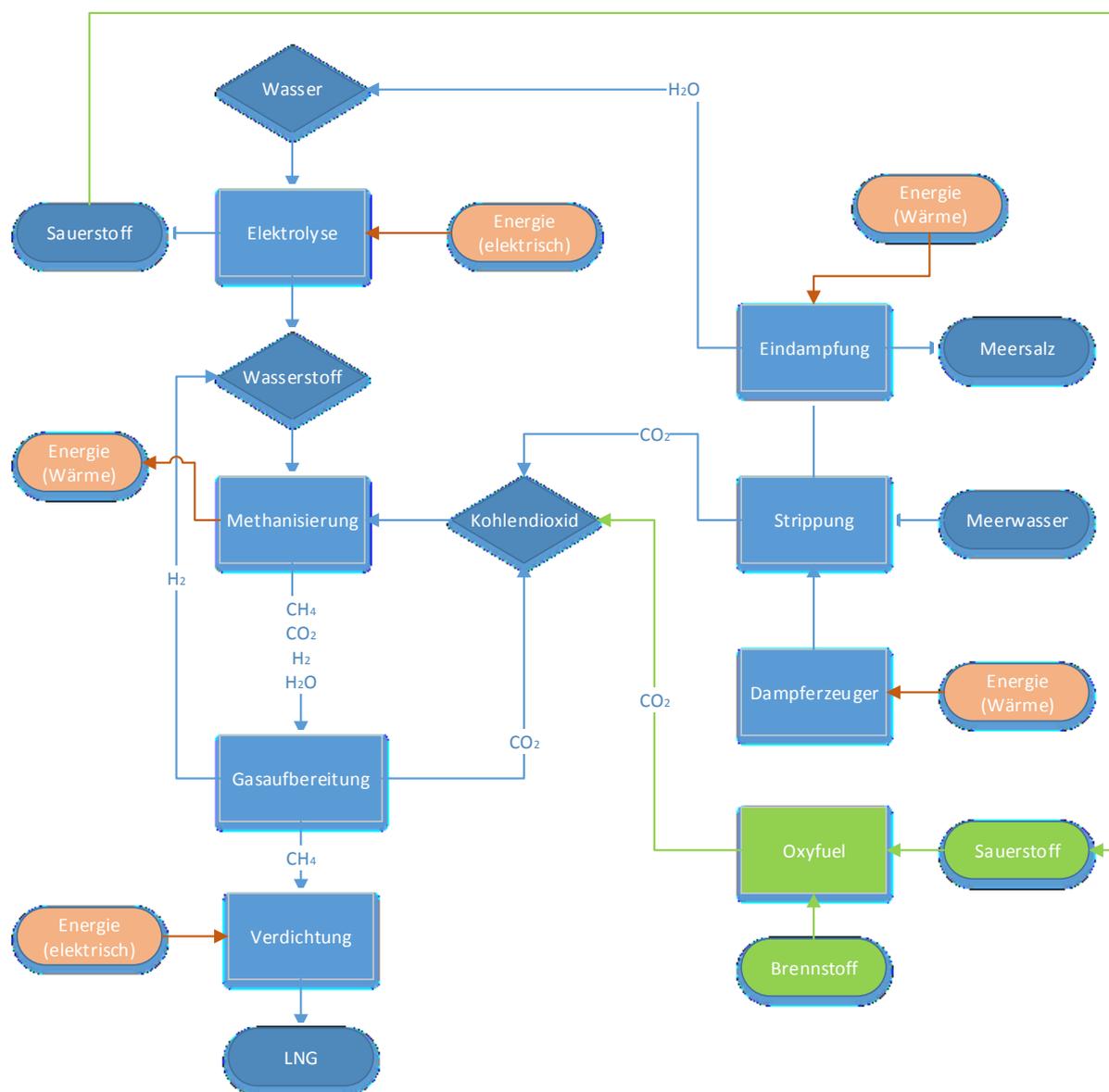


Abbildung 7: Bestandteile eines autarken „Power to Gas“ Systems

3.1 Energiequelle

Als Energiequelle in einem „Power to Gas“ System dienen vorwiegend erneuerbare Energiequellen wie Photovoltaik Anlagen sowie on-shore als auch off-shore Windparks oder Biomassekraftwerke. Wie bereits erwähnt wird bei dem betrachteten autarken „Power to Gas“ System Strom aus einem off-shore Windpark generiert.

3.1.1 Off-shore Windparks in Deutschland

In Deutschland befinden sich zurzeit 154 Windkraftanlagen mit einer installierten Gesamtleistung von **628,3 MW** im Betrieb. Davon sind 124 Anlagen in der Nordsee mit einer Leistung von 577,5 MW und 22 in der Ostsee mit 55,3 MW untergebracht. Desweiteren sind 570 Windkraftanlagen mit einer Gesamtleistung von 2300 MW in Bau und weitere Anlagen befinden sich in Planung. Insgesamt soll eine Steigerung der Gesamtleistung auf 40000 MW erfolgen.

In Tabelle 2 sind alle Windparks der Nordsee, welche sich gerade im Betrieb befinden, aufgelistet. Tabellen mit allen genehmigten und geplanten Windparks der Nordsee sind dem Anhang zu entnehmen. In Abbildung 8 sind die Windparks der Nordsee und der Ostsee dargestellt. Die grünen Flächen stellen die derzeit in Betrieb befindlichen Anlagen dar, die roten Flächen sind gerade in Bau und die orangen Flächen sind in Planung. Wie zu sehen befinden sich in der Ostsee weniger Windkraftanlagen als in der Nordsee. In Tabelle 3 sind die sich in Betrieb befindlichen Anlagen der Ostsee aufgezählt. Genehmigte und geplante Anlagen sind ebenfalls dem Anhang zu entnehmen. [9]

Tabelle 2: Windparks der Nordsee im Betrieb [9]

Projektname	Windkraftanlagen	Parkleistung [MW]
Alpha Ventus	12	60
BARD Offshore 1	80	400
ENOVA Offshore Ems-Emden	1	4.5
Hooksiel	1	5
Riffgat	30	108

Tabelle 3: Windparks der Ostsee im Betrieb [9]

Projektname	Windkraftanlagen	Parkleistung [MW]
Baltic 1	21	48.3
Rostock	1	2.5

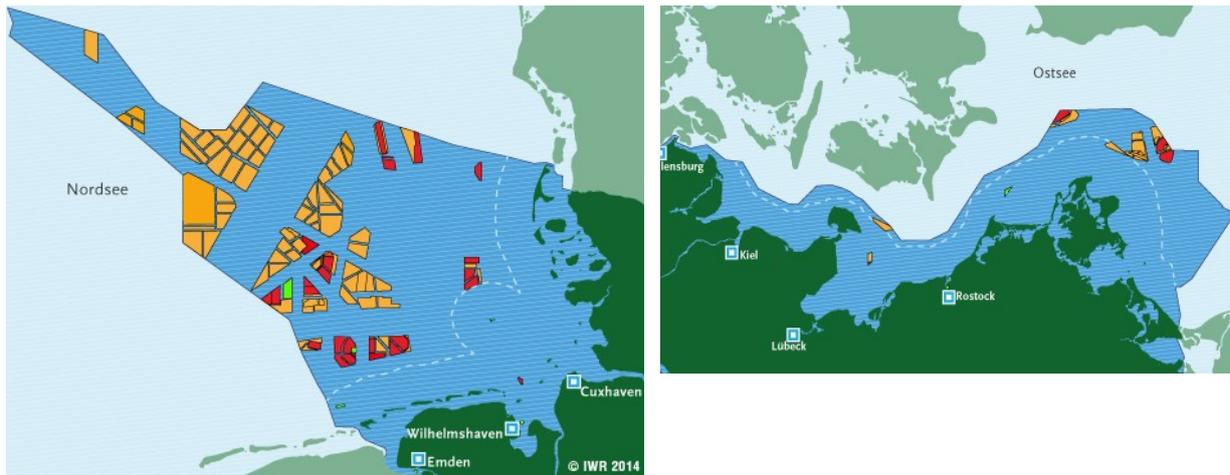


Abbildung 8: Windparks in der Nordsee (linkes Bild) und der Ostsee (rechtes Bild) [9]

Die Netzanbindung der Windkraftanlagen der Nordseegewässer übernimmt der Übertragungsnetzbetreiber TenneT TSO. Für die Netzanbindung der Ostseegewässer ist der Übertragungsnetzbetreiber 50Hertz zuständig. [9] Aus den Daten der TenneT TSO vom Jahr 2013 konnte ein Windprofil erstellt werden, siehe Abbildung 9, um die starke Fluktuation der Energieerzeugung aufzuzeigen. [10]

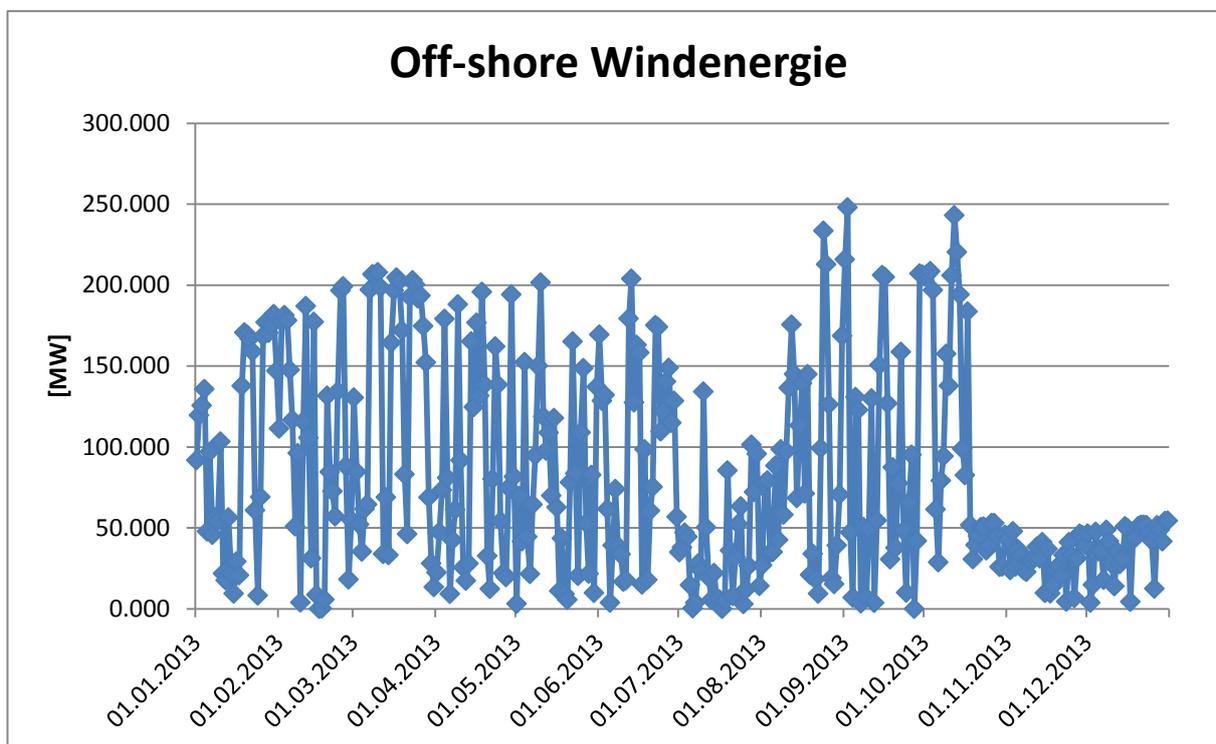


Abbildung 9: Windprofil 2013

3.2 Wasserelektrolyse

In Zeiten der Energiewende und dem Ausbau der erneuerbaren Energiequellen gewinnt die Wasserelektrolyse vermehrt an Bedeutung. In ihr wird der überschüssige Strom aus den erneuerbaren Energien genutzt, um Wasser in seine Bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, zu zerlegen.

Zum Betreiben der Elektrolyse ist eine hohe Reinheit des Wassers Voraussetzung. Aus diesem Grund ist es erforderlich Mineralien und Ionen in einem vorgeschalteten Prozessschritt abzutrennen. Mithilfe einer Umkehrosmose oder einem Ionentauscher findet eine Abtrennung der störenden Komponenten statt.

Durch das Anlegen von elektrischem Strom an der Elektrolysezelle vermehren sich die Elektronen an der Kathode und die Anode verarmt an Elektronen. Die positiv geladenen Teilchen wandern zu der negativ geladenen Kathode und nehmen ein Elektron auf. Das Ergebnis dieses Prozesses ist ein Wasserstoffatom und ein Wassermolekül. Bei Vorhandensein zweier Wasserstoffatome verbinden sich jene zu einem Wasserstoffmolekül. [5]

3.2.1 Thermodynamische Daten

Die Zerlegung des Wassers ist stark endotherm und entropiegetrieben, wie in Formel (1) angeführt. Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ beträgt 289 kJ/mol und die Entropie $\Delta_r S^\ominus$ 174 J/mol K.



Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ stellt den Gesamtenergiebedarf, welcher notwendig ist um Wasser in seine Bestandteile aufzuspalten, dar. Die Gibb'sche freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^\ominus$ gibt die elektrische Energiemenge und Wärmemenge an, welche zum Ablaufen der Reaktion nötig ist (vgl. Formel (2)). [11]

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus + T\Delta S \quad (2)$$

Die Zersetzungsspannung, auch als thermoneutrale Spannung (V_{th}) bekannt, entspricht der Reaktionswärme, die bei der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser freigesetzt wird. Eine thermoneutrale Spannung von 1,48 V kommt dem Brennwert (auch oberer Heizwert) des Wasserstoffs also $H_o = 3.54 \text{ kWh/m}^3$ gleich. Während die minimale Zellspannung zur Zerlegung von Wasser, auch als reversible Zellspannung (V_r) bezeichnet, mit einem Wert von 1,27 V dem unteren Heizwert $H_u = 3 \text{ kWh/m}^3$ entspricht. Berechnet werden die thermoneutrale und die reversible Zellspannung nach Formel (3) und (4). Die freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_r G^\ominus = 237 \text{ kJ/mol}$ bei Standardbedingungen von 1 bar und 298 K) ist

dank der Volumenzunahme geringer als die Reaktionsenthalpie und gleicht einer Gleichgewichtszellspannung E_0 von 1,2 V. [12]

$$V_{th} = \frac{\Delta_r G}{nF} \quad (3)$$

$$V_r = \frac{\Delta_r H}{nF} \quad (4)$$

Liegt die angelegte Zellspannung zwischen 1,27 und 1,48 V entnimmt die Reaktion der Umgebung Wärme. Sind die beiden Spannungen genau gleich groß, ist die Energiemenge die produziert wird gleich der Energiemenge die für die Reaktion notwendig ist, folglich findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Ist die Zellspannung größer als 1,48 V, übersteigt die Wärmeproduktion den für die Reaktion notwendigen Wärmebedarf. Eine Kühlung des Systems ist erforderlich um die überschüssige Wärme abzuführen.

Die vorherrschenden Temperaturen und Drücke sind für die Elektrolyse wichtige Parameter. Abbildung 10 stellt die Temperaturabhängigkeit einer Elektrolyseeinheit bezüglich Energieverbrauch und Zellspannung dar. Aufgrund der Verdampfung von Wasser bei 373 K (100 °C) ergibt sich bei dieser Temperatur ein Sprung und somit ein diskontinuierlicher Verlauf. Im dampfförmigen Bereich ist mit zunehmender Temperatur der gesamte Energieverbrauch (ΔH) annähernd konstant, während der elektrische Energiebedarf (ΔG) sinkt und der Wärmebedarf ($T\Delta S$) zunimmt. Desweiteren ist zu sehen, dass der Energieverbrauch unter Verwendung von Dampf, im Vergleich zu flüssigem Wasser, geringer ist. [11]

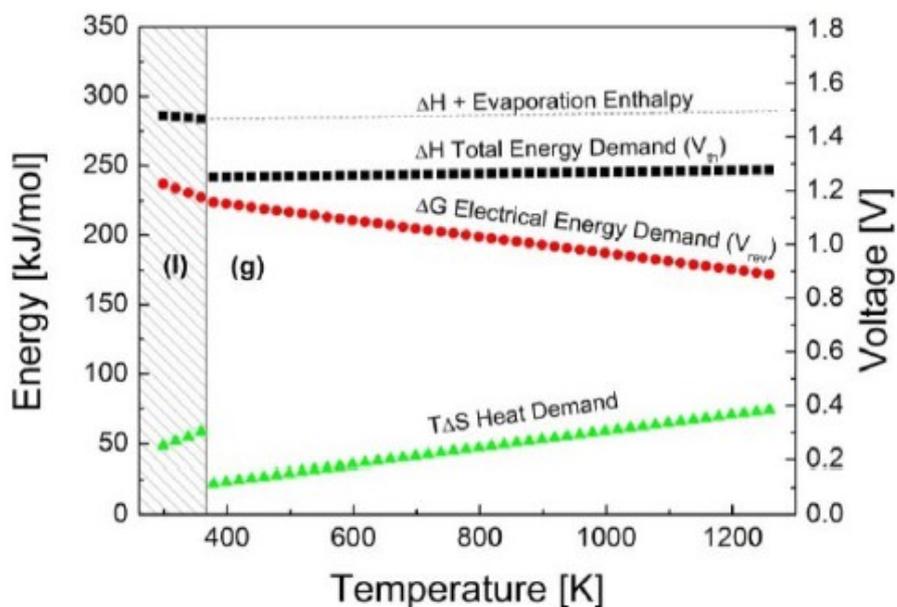


Abbildung 10: Energieverbrauch und Zellspannung abhängig von der Temperatur [11]

Der Einfluss des Druckes ist geringer als jener der Temperatur und kann durch eine abgeänderte Form der Nernst Gleichung, siehe Formel (5), beschrieben werden. Eine Erhöhung des Druckes wirkt sich positiv auf die Zellspannung, die Stromdichte und auf die Produktionskosten von verdichtetem Wasserstoff (compressed hydrogen) aus. [11]

$$\Delta V = -\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{\sqrt{p}}\right) \quad (5)$$

Zur Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung ist in Tabelle 4 für drei verschiedene Temperaturen, bei einem Druck von 1.013 bar, die thermoneutrale und reversible Zellspannung sowie die Reaktionsenthalpie und die Gibb'sche freie Reaktionsenthalpie angegeben. [13]

Tabelle 4: Temperaturabhängigkeit der Elektrolyseparameter [13]

Ausgangsstoff	Temperatur [K]	$\Delta_r H$ [kJ/mol]	V_{th} [V]	$\Delta_r G$ [kJ/mol]	V_r [V]
H ₂ O (g)	298,15	285,9	1,48	237,2	1,23
H ₂ O (l)	373,15	242,6	1,26	225,1	1,17
H ₂ O (l)	1273,15	249,4	1,29	177,1	0,92

Die Wirkungsgrade der Elektrolyse werden in verschiedenen Formen angegeben, dabei zu unterscheiden ist der Energie-, Spannungs- und Stromdichtewirkungsgrad. Der Energiewirkungsgrad ergibt sich, nach Formel (6), aus dem Energieinhalt des Wasserstoffs pro Zeiteinheit dividiert durch den zur Produktion notwendigen elektrischen Strom.

$$\eta_E = \frac{\Delta_{r,H_2} H}{P_{el}} \quad (6)$$

Der Spannungswirkungsgrad einer Zelle wird oftmals bestimmt weil er sich leicht ermitteln lässt. Er ist definiert als die thermoneutrale Zellspannung gebrochen durch die tatsächlich angelegte Zellspannung während der Elektrolyse (vgl. Formel (7)).

$$\eta_V = \frac{V_{th}}{V_{Zelle}} \quad (7)$$

Der Stromdichtewirkungsgrad (siehe Formel (8)) ergibt sich aus der produzierten Wasserstoffmenge durch den angelegten Strom, welcher durch die Faradaykonstante F mal der Molanzahl n dividiert wird. [13]

$$\eta_I = \frac{n_{H_2}}{I(nF)^{-1}} \quad (8)$$

Der Zellwirkungsgrad ergibt sich als Produkt von Spannung- und Stromdichtewirkungsgrad, siehe Formel (9). Der Unterschied zum Systemwirkungsgrad besteht darin, dass jener Verluste durch weitere Komponenten außerhalb der Zelle ebenfalls berücksichtigt. Dazu gehört z.B. die Wasservorreinigung, die Wasserstofftrocknung und Reinigung usw.

$$\eta_{\text{Zelle}} = \eta_V * \eta_I \quad (9)$$

Die Zellspannung bestimmt den Kostenfaktor der Elektrolyse. Da die Zellspannung linear mit der Stromdichte zunimmt, kann darauf geschlossen werden, dass die Kosten linear mit der Stromdichte expandieren. Für die Investitionskosten ist die Elektrodenoberfläche ebenfalls ein entscheidender Faktor, welcher aber mit steigender Stromdichte abnimmt. [12]

3.2.2 Elektrolysearten

Die relevanten Arten der Wasserelektrolyse sind die alkalische Elektrolyse (AEC), die Polymer Elektrolyt Membran Elektrolyse (PEM) und die Hochtemperaturelektrolyse (HTEL). Die Reaktionen, die dabei an der Kathode und der Anode ablaufen, variieren entsprechend der verwendeten Elektrolyseeinheit. Die Unterschiede bezüglich der Temperaturbereiche und der Halbzellenreaktionen sind in Tabelle 5 aufgezählt. [14]

Tabelle 5: Unterschiede der AEC, PEM und HTEL [14]

Elektrolyse	Temperatur [°C]	Kathodenreaktion	Anodenreaktion
AEC	40-90	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
PEMEL	20-100	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
HTEL	700-1000	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2^-$	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

3.2.2.1 Alkalischer Elektrolyseur

Der alkalische Elektrolyseur ist die zurzeit am weitesten verbreitete Elektrolyseeinheit. Er besteht aus zwei Elektroden (4), der Anode und Kathode, welche beide vollständig in den Elektrolyten getaucht sind. Die Fertigung der Elektroden erfolgt aus Nickel oder mit Nickel beschichteten Stählen. Außerdem sind die beiden Elektroden durch eine Membran (3) getrennt. [11] Die Anforderungen an die Membran bestehen darin, dass sie weder Sauerstoff noch Wasserstoff durchlässig sind, jedoch Ionen leitet und bei den vorherrschenden Betriebsbedingungen die nötige Stabilität gewährleistet. Früher wurde als Membran Asbest verwendet, weil es all jene Anforderungen erfüllt, heutzutage ist Asbest aus gesundheitlichen Gründen verboten. Stattdessen finden Verbundmaterialien basierend auf mikroporösen Polymeren oder Keramiken Anwendung. Wie der Name schon impliziert wird bei den alkalischen Elektrolyseuren als Elektrolyt (1,2) eine wässrige alkalische Lösung verwendet. Meistens findet dabei wässrige Kalilauge (KOH) mit einer Konzentration von 20-40 wt% als Elektrolyt, welcher durch die Zelle zirkuliert, Verwendung. Tanks (8), welche die Lauge

bevorratet dienen gleichzeitig auch als Gas-Flüssig-Separatoren. Gelegentlich erfolgt eine Zudosierung von Lauge oder Wasser, abhängig von der vorhandenen Konzentration. Eine Zuführung von externem Strom ist notwendig damit die Reaktion ablaufen kann. Die Stromquelle (6) wird dabei über die Endplatten (7) kontaktiert. Typische Temperaturen, bei welchen die Reaktionen ablaufen liegen zwischen 343 und 363 K. Der Betriebsdruck ist in den meisten Fällen Atmosphärendruck, es sind aber auch Systeme mit Betriebsdrücken bis zu 3 MPa möglich. Der prinzipielle Aufbau einer alkalischen Elektrolysezelle ist in Abbildung 11 dargestellt. [13]

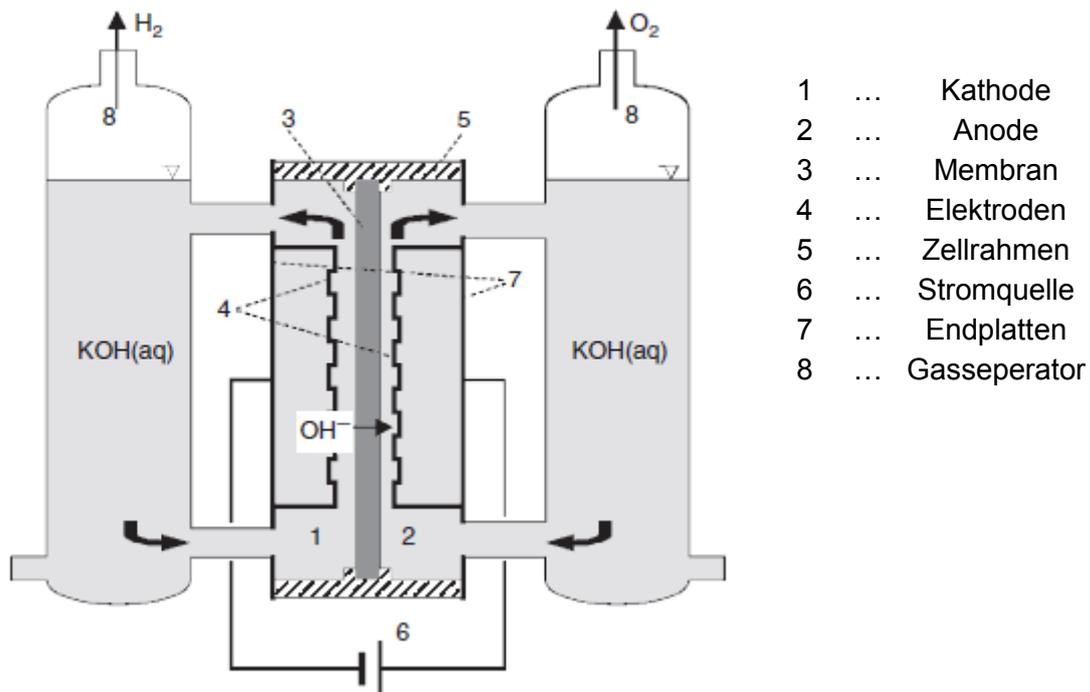


Abbildung 11: Aufbau AEC [13]

Eine Verbauung der einzelnen Zellen zu Stacks erfolgt um höhere Produktionsraten zu erzielen. Dabei können die einzelnen Zellen parallel (unipolarer Elektrolyseur) oder in Serie (bipolarer Elektrolyseur) verschaltet werden. Obwohl bipolare Elektrolyseure komplexer sind und eine genauere Herstellung erfordern, werden sie aufgrund der geringeren ohmschen Verluste bevorzugt. Konventionelle Elektrolyseure bestehen aus 30-200 einzelne Zellen mit einer effektiven Membranfläche von 1-3 m² pro Zelle. [11]

Ein Elektrolysesystem besteht nicht nur aus einem Zellstapel, sondern auch aus einer Reihe von peripheren Komponenten. Dazu zählen ein Transformator bzw. Gleichrichter zur Energieversorgung, ein Gasseparator, der Elektrolytkreislauf, der Speisewasserkreislauf und die Gasreinigung und -verdichtung. [13] Die einzelnen Systemkomponenten sind in Abbildung 12 dargestellt.

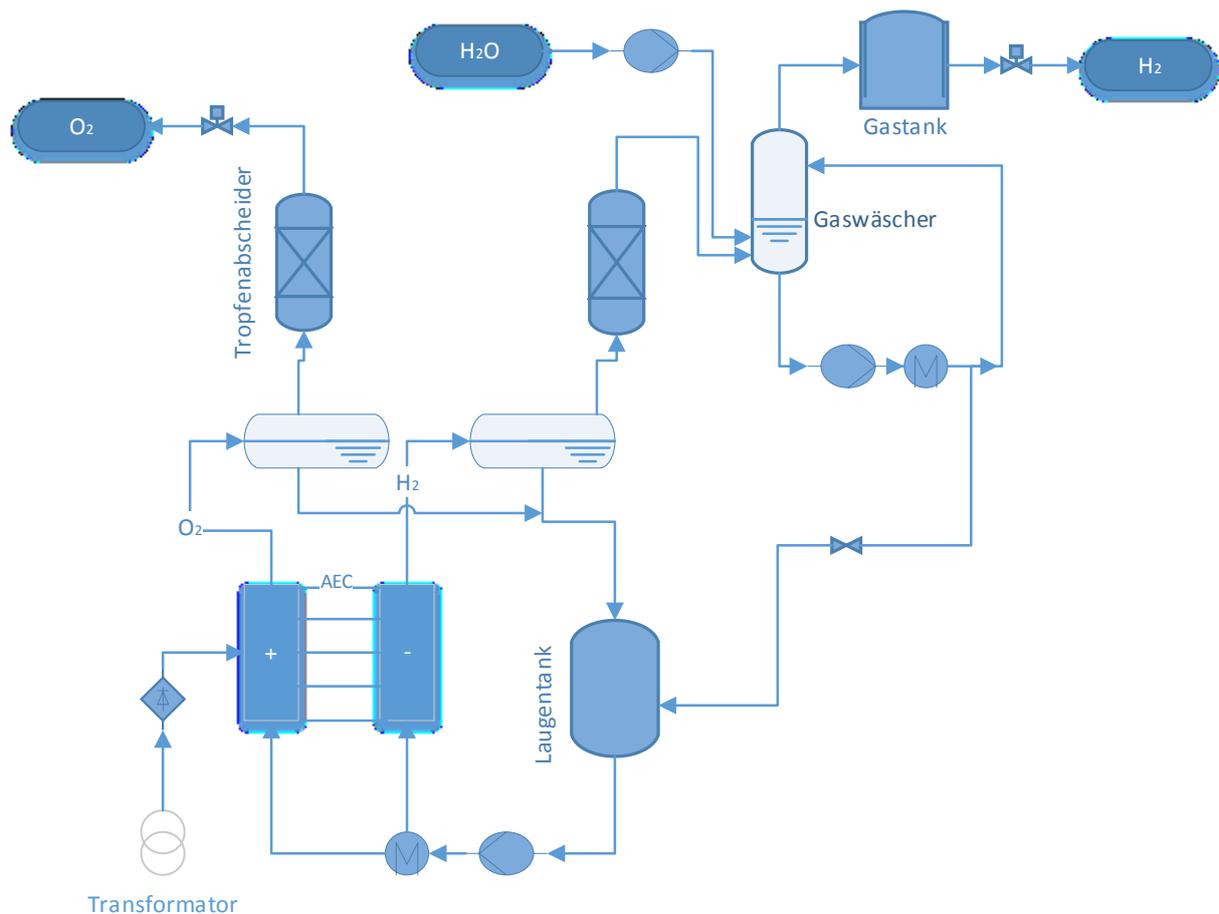


Abbildung 12: Fließbild AEC

Kommerzielle Elektrolyseure sind in einem Leistungsbereich von **1-760 Nm³ H₂/h** erhältlich. Dies entspricht einer Leistungsaufnahme von **5 kW** bis zu **3,4 MW** pro Modul. In Abbildung 13 ist der Energieverbrauch zur Herstellung von einem Normkubikmeter Wasserstoff dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass mit zunehmender Modulgröße der Energieverbrauch abnimmt. Dies ist darauf rückzuführen, dass die Darstellung bereits den Energieaufwand zur Wasserstoffreinigung berücksichtigt. Bei größeren Modulen arbeiten die peripheren Komponenten effektiver und verbrauchen somit weniger Energie zur Herstellung von Wasserstoff. Atmosphärische Elektrolyseure haben einen Energieverbrauch von **4,1-4,5 kWh/m³**. Dies entspricht einem Systemwirkungsgrad von **85 %**. Eine Verdichtung auf 30 bar erfordert nochmals **0,2 kWh/m³**. Druckelektrolyseure weisen einen Energieverbrauch von **4,5-5 kWh/m³** und einen Systemwirkungsgrad von **78 %** auf. Jedoch arbeiten jene bei einem Druck von 30 bar weshalb keine weitere Verdichtung notwendig ist. [14] In zukünftigen Systemen soll die Kapazität zur Wasserstoffherzeugung, bei gleichbleibenden Energieverbrauch, auf **1500 Nm³ H₂/h** gesteigert werden. Eine Erweiterung des Teillastbereichs auf **5 %** soll ebenfalls erfolgen. [15]

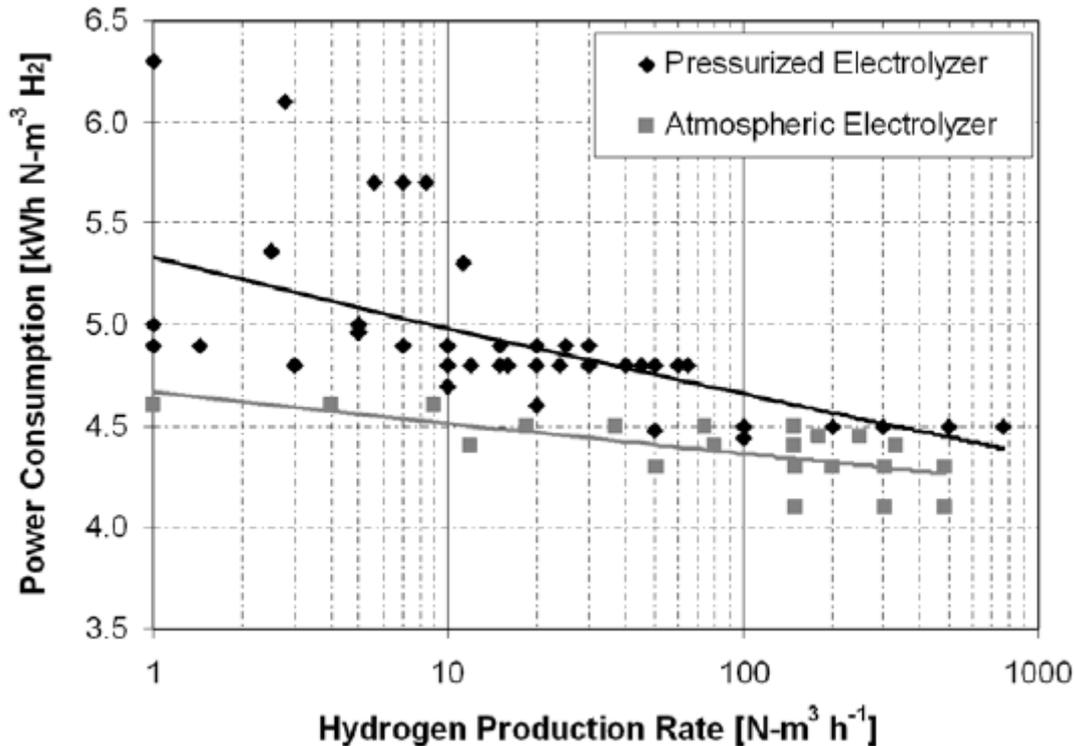


Abbildung 13: Energieverbrauch alkalischer Elektrolyseure [14]

Die Lebensdauer eines alkalischen Elektrolyseurs ist abhängig von den gewählten Betriebsbedingungen. Beispielsweise führt eine hohe Laugenkonzentration zu einer besseren Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten minimiert aber durch Korrosion das Langzeitverhalten anderer Bauteile. Langzeitbeständige und kostengünstige Elektrolyseure erlauben zurzeit eine Betriebstemperatur von 80 °C. Die Lebensdauer von AEC-Druckelektrolyseure beträgt ungefähr 50 000 h. Eine Generalüberholung soll alle 7-12 Jahre stattfinden, um Elektroden zu ersetzen bzw. reaktivieren oder um die Membrane auszutauschen.

Die meisten Hersteller von alkalischen Elektrolyseuren geben einen Teillastbereich von 20-40 % an. Dieser Betriebsmodus wirkt sich jedoch negativ auf die Gasqualität aus. Im Vollastbetrieb wird eine Gasreinheit von 99,99% Wasserstoff angegeben. Die Hauptursache für die Verunreinigung des Produktgases stellen gelöste Gase im Laugenstrom dar, welcher mit gleicher Geschwindigkeit wie im Normalbetrieb in der Zelle zirkuliert. Dadurch erhöht sich der Fremdgasanteil im Produktgas, im Vergleich zu der produzierten Gasmenge. Vor allem bei dem fluktuierenden Betrieb, welcher sich durch die Verwendung von erneuerbaren Energieträger ergibt, kann die Wasserstoffmenge größer als 2 % im Sauerstoffproduktstrom werden und somit eine automatische Abschaltung des Systems zur Folge haben. Um diesen Effekt zu vermindern ist eine Anpassung des Elektrolytstromes notwendig. Effizienter wäre es aber beide Laugenströme voneinander zu trennen, dadurch soll zukünftig ein Teillastbereich von 5 % möglich sein.

Für die Dynamik des Systems sind die Gesamtkomponenten problematisch. Während die elektrochemischen Vorgänge in der Zelle praktisch verzögerungsfrei auf Laständerungen reagieren, sind die Zeitkonstanten nachfolgender Komponente, wie Laugenpumpe, Druckregler, Produktgas-Separator usw. wesentlich größer. Aus diesem Grund ist es notwendig das dynamische Verhalten dieser Komponenten zu optimieren, um den Lastsprüngen störungsfrei zu folgen.

Ein Abschalten des Systems in den Ruhemodus führt aufgrund von Querdiffusion der Produktgase zu deren Anreicherung im jeweiligen Fremdgas. Ein Wiederanfahren der Anlage erfordert aufwändiges Spülen mit Inertgas. Häufiges An- und Abfahren senkt somit den energetischen Wirkungsgrad des Systems. [14]

3.2.2.2 Polymer Elektrolyt Membran Elektrolyseur

Bei der Polymer Elektrolyt Membran Elektrolyse (kurz PEM) findet als Elektrolyt ein saures, festes Polymer Anwendung. Dabei hat die Membran zwei Funktionen, zum einen als fester Elektrolyt und zum anderen als Gasseparator. [13] Am häufigsten wird zurzeit Nafion als Membran verwendet weil es elektrochemisch und thermisch stabil ist, wenig Querdiffusion zulässt und eine hohe Protonenleitfähigkeit besitzt. Nachteilig sind jedoch die hohen Kosten. Das Anbringen der Elektroden direkt auf die Membran, wie in den meisten Anwendungen bevorzugt, hat die Bezeichnung MEA (Englisch für Membran Elektrode Assembly). Als Kathodenmaterial finden vorwiegend Platin oder Platin-Palladium Verbunde Anwendung, während als Anodenmaterial eine Mischung aus Iridium und Rutheniumoxid bevorzugt wird. [11] Auf beiden Seiten der MEA befinden sich poröse Stromableiter, welche den Stromfluss zu den Elektroden ermöglichen und die Produktgase, H_2 und O_2 , sowie Wasser passieren lassen. Die bipolaren Platten umschließen die Halbzellen und gewährleisten außerdem den Transport von Wasser und den Produktgasen. [14] Die Fertigung der bipolaren Platten erfolgt aus Titan, um die nötige Resistenz gegen Korrosion durch eine passivierende Oxidschicht zu erreichen. [11] Der Aufbau einer PEM ist in Abbildung 14 gezeigt.

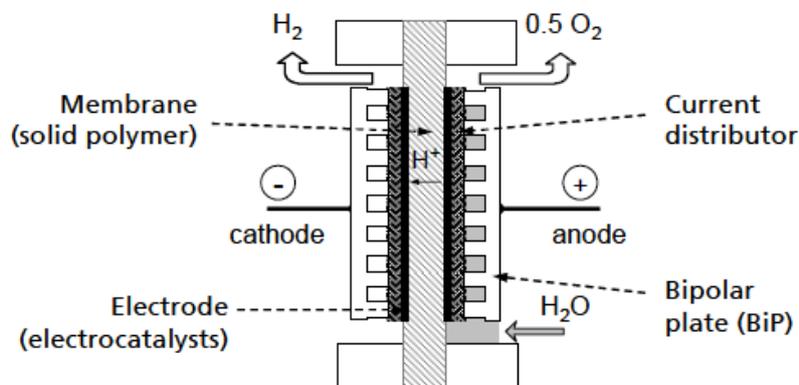


Abbildung 14: Aufbau PEM [11]

Wie auch bei den alkalischen Elektrolyseuren besteht die PEM nicht nur aus einem Zellstapel, sondern aus mehreren Komponenten. Dieses System setzt sich zusammen aus der Elektrolysezelle, den Gas/Flüssig Separatoren für Wasserstoff und Sauerstoff, dem Speisewasserkreislauf an der Anode mit einem Wärmetauscher zum Wärmemanagement, Ventile zur Druckregelung, einem Transformator und Gleichrichter zur Stromversorgung und einem Kontrollsystem (vgl. Abbildung 15). Um die hohe Reinheit des Wassers beizubehalten kann ein Ionentauscher optional in den Speisewasserkreislauf eingebracht werden. In den meisten Anwendungen steht die Wasserstoffseite unter Druck, während der Betrieb der Sauerstoffseite bei Atmosphärendruck stattfindet. Die Membran muss in diesem Fall die Druckdifferenz aushalten. In seltenen Fällen befindet sich die Sauerstoffseite unter Druck, wobei eine Auslegung der peripheren Komponenten auf den vorherrschenden Druck notwendig ist. [13]

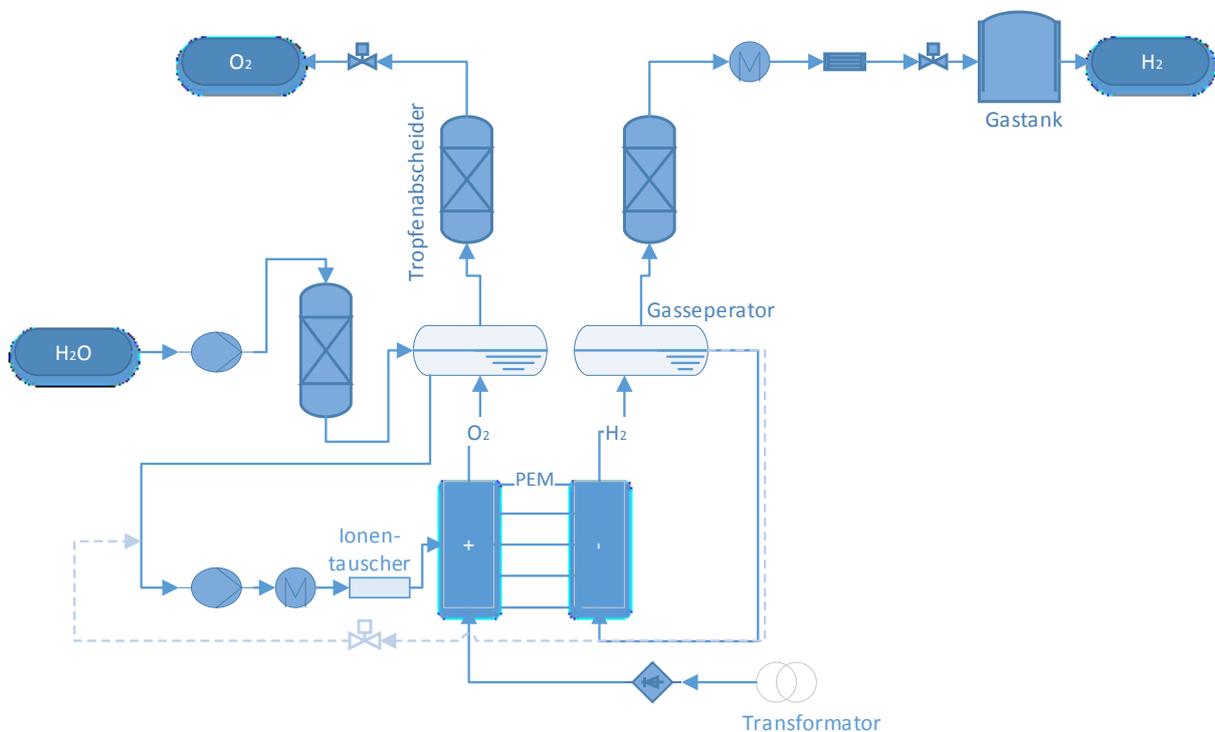


Abbildung 15: Fließbild PEM

PEM-Elektrolyseure haben sich vor allem in kleineren Nischenanwendungen gegenüber den alkalischen durchgesetzt. Zurzeit werden PEM Module mit einem Leistungsbereich von **0,6-30 Nm³ H₂/h** und einer maximalen Leistungsaufnahme von **150 kW** angeboten. Der spezifische Energieverbrauch, zur Wasserstoffherzeugung, liegt zwischen **3,9-5,1 kWh/Nm³**. Kleinere Einheiten weisen dabei einen wesentlichen höheren Energiebedarf als große auf (vgl. Abbildung 16). [14] Der energetische Wirkungsgrad eines PEM Moduls liegt bei **60-70 %**. Die PEM Elektrolyseure arbeiten bei einer Betriebstemperatur zwischen **60-80 °C** und Drücken von **30-60 bar**, ohne dass zusätzliche Kompressoren notwendig sind. Einzelne Anwendungen arbeiten sogar mit Drücken bis zu 120 bar. [11] Zukünftig sollen auch

PEM-Elektrolyseure mit einer Kapazität von $>100 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ verfügbar sein, wobei der Energieverbrauch auf $<4,2 \text{ kWh/Nm}^3$ absinken soll. [15]

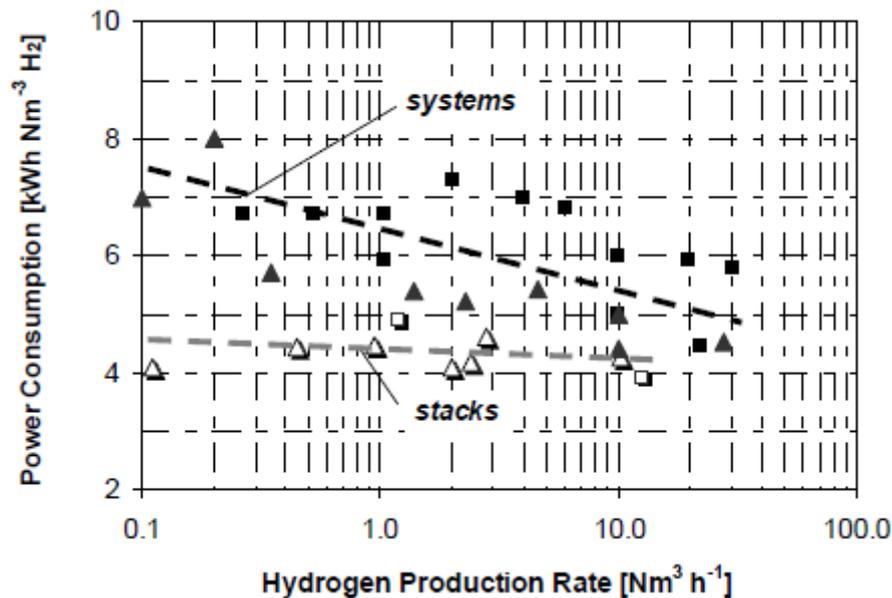


Abbildung 16: spezifischer Energieverbrauch PEM

Die Lebensdauer von PEM Elektrolyseuren konnte in den letzten Jahren deutlich verbessert werden. Kritische Komponente bezüglich der Lebensdauer ist die Membran. Aufgrund der endothermen Reaktion und der Zirkulation des Speisewassers lässt sich die thermische Betriebsführung gut beherrschen und lokale Überhitzungen vermeiden. Einzige Voraussetzung dafür ist die gleichmäßige Verteilung des Stromes über die Elektroden.

Die PEM Elektrolyse ermöglicht einen größeren Teillastbereich als alkalische Module. Es wird angegeben, dass bis zu **5 %** der nominalen Leistung möglich sind. Geringe Verunreinigungen des Wasserstoffs mit Fremdgas sind in Kauf zu nehmen. Außerdem tolerieren die PEM Elektrolyseure kurze Überlastungen.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der PEM Elektrolyseure ist das schnelle dynamische Verhalten. Die Zelle folgt einer Laständerung sofort, während die peripheren Komponenten zeitverzögert reagieren. Diese Zeitverzögerung ist aber geringer als bei alkalischen Elektrolysesystemen.

Im Standby Modus oder beim Abschalten des Systems treten, wie bei der AEC, Querdiffusionsvorgänge und somit eine Anreicherung von Fremdgas im Wasserstoff auf. Desweiteren kommt es zu einer Abkühlung im System, welches beim Anfahren wieder auf Temperatur gebracht werden muss. Dieses thermische Zyklieren kann zur Verkürzung der Lebensdauer von Komponenten, wie z.B. Dichtungen, führen. [14]

3.2.2.3 Hochtemperaturelektrolyse

Im Vergleich zu den AEC und PEM Systemen befindet sich die Hochtemperaturelektrolyse (HTEL) noch in der Grundlagenforschung. Die Verwendung von hohen Temperaturen führt, zum Einen zu einer schnelleren Kinetik der Wasserelektrolyse und hat, zum Anderen auch Vorteile aus thermodynamischer Sicht. Der Gesamtenergiebedarf steigt mit höheren Temperaturen nur langsam, während der Elektrizitätsbedarf abnimmt. Die hohen Temperaturen von 800-1000 °C fördern die endotherme Zersetzung von Wasser und senken folglich den Elektrizitätsbedarf um 25 %. Eine interessante Option zu den anderen Elektrolysesystemen stellt die HTEL dann dar, wenn viel Abwärme aus externen Prozessen zur Verfügung steht. Nachteilig bei den hohen Temperaturen ist die lange Anfahrzeit der Anlage um die Elektrolyseeinheit auf Betriebstemperatur zu bringen. [14]

Die meisten Komponenten der HTEL werden aus Keramik gefertigt und zumeist mit Yttrium stabilisierten Zirkon (YSZ) legiert, weil jenes bei hohen Temperaturen die nötige Stabilität aufweist. Zusätzlich sollen die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Komponenten in ähnlichen Bereichen liegen um Risse, aufgrund der Wärmeausdehnung, zu vermeiden. Als Kathodenmaterial findet vorwiegend Nickel Anwendung, während Anoden aus YSZ mit unterschiedlichen Legierungen gefertigt werden. [11]

Zurzeit existieren noch keine kommerziellen Hochtemperaturelektrolysesysteme. Das größte Laborsystem hat momentan eine Produktionsrate von **5,7 Nm³ H₂/h**. Der Wirkungsgrad der HTEL hängt von den gewählten Betriebsbedingungen ab, d.h. primär von der eingestellten Stromdichte, welche wiederum die Zellspannung bestimmt. Bezüglich der Lebensdauer solcher Elektrolyseure sind nur beschränkt Informationen verfügbar und falls doch nur von Anlagen im Labormaßstab. Die Hauptursache der Lebensdauerverringering sind bei den Elektroden die Delamination und die Deaktivierung durch Verunreinigungen, während der Elektrolyt an Leitfähigkeit und Struktur verliert. [14]

3.2.3 Produkte: Sauerstoff und Wasserstoff

Der Grundstoff Sauerstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas. Reiner Sauerstoff ist nicht brennbar, jedoch zur Verbrennung und Atmung absolut notwendig. Die Anwendungsmöglichkeiten von Sauerstoff sind vielfältig. Neben der Verwendung als Atemgas in der Medizin oder der Luft- und Raumfahrt findet vorwiegend in industriellen Anwendungen als Oxidationsmittel zum Erreichen von hohen Temperaturen Gebrauch. Dazu zählen:

- die Metallurgie, zur Roheisen- und Stahlerzeugung sowie in der Kupferraffination
- chemische Prozesse, wie die Olefin-Oxidation, die partielle Oxidation von Kohle und Schweröl zu Wasserstoff und Synthesegas, die Schwefelsäure oder Salpetersäureherstellung, die Acetyleneherzeugung, usw.
- die Autogentechnik, wie Schweißen, Schneiden, Flammstrahlen oder das thermische Trennen von Beton

- die Raketentechnik
- die Aufbereitung von Trinkwasser und Abwasser
- die Ozonerzeugung
- die Messtechnik
- die Brennstoffzellen
- die Halbleitertechnik
- biologische Prozesse
- zur Rauchgasreinigung im Oxyfuel Verfahren [16]

Eine vielfältige Anwendung ergibt sich auch für Wasserstoff. Grundsätzlich kann zwischen der thermischen Nutzung und der Rückverstromung unterschieden werden. Zur thermischen Nutzung zählt die Beimengung des Wasserstoffs in das vorhandene Erdgasnetz, die Nutzung in Verbrennungskraftmotoren in Kraftfahrzeugen, die Verwendung in Jettriebwerken oder die katalytische Verbrennung zu Heizzwecken. Die Beimengung des Wasserstoffs zum Erdgas gilt bis zu 10% als unbedenklich und bedürfen keine Änderungen der Pipelines oder bei den meisten Endverbrauchern. Der tatsächliche erlaubte Wert zur Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz ist aber von der jeweiligen Gesetzgebung des Landes abhängig. Bei der Rückverstromung finden vorwiegend Brennstoffzellen oder modifizierte Gasturbinen ihren Einsatz. [17]

3.3 Wasserstoffspeicher

Die Einteilung der Wasserstoffspeicher erfolgt in physikalische und chemische Speicher. Der Begriff physikalische Speicher umfasst im Wesentlichen drei Verfahren:

- Komprimierten, gasförmigen Wasserstoff CGH_2
- Flüssigen Wasserstoff LH_2
- Tieftemperaturadsorption an Materialien mit großer Oberfläche

Die ausgereiftesten Technologien stellen dabei der Druckgasspeicher und die Flüssiggasspeicher dar. In diesen Fällen treten, im Vergleich zu chemischen Speichern, keine starken Bindungen, also kovalente oder ionische Wechselwirkungen auf.

Chemische Speicher beruhen auf dem Konzept der Wasserstoffabsorption oder –adsorption, dazu zählen Metallhydridspeicher oder Kryoadsorberspeicher. [18]

3.3.1 Druckgasspeicher

Wasserstoff hat unter Normalbedingungen eine sehr geringe Dichte, daher ist es notwendig den Wasserstoff zu verdichten um ein brauchbares Tanksystem zu erhalten. In Abbildung 17 ist die Dichte des Wasserstoffs abhängig von den verschiedenen Drücken dargestellt. Desweiteren sind die Massendichten von flüssigem Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen und Drücken angegeben. [18]

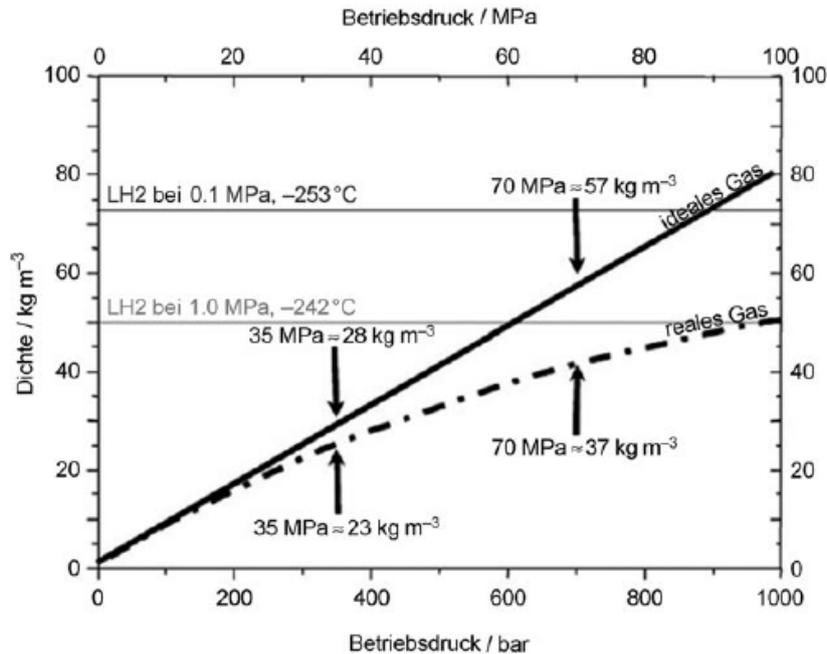


Abbildung 17: Wasserstoffdichte abhängig von den Verdichtungsdrücken [18]

Zur Verwendung in Fahrzeugen wird heutzutage der Wasserstoff auf 35 MPa bzw. 70 MPa verdichtet, während in industriellen Anwendungen nur auf einen Druck von maximal 20 MPa verdichtet wird. [18] Die Herstellung und Verwendung von Druckgasspeicher zur stationären Anwendung erfolgt in den verschiedensten Größen. Dazu zählen die üblichen Druckgasbehälter mit 50 l und 200 bar, die stationären Hochdruckbehälter mit einem Druck von über 200 bar oder die Niederdruck-Kugelbehälter mit $>15000 \text{ m}^3$ Inhalt und 12 bis 16 bar. [19]

Zur Verdichtung von Wasserstoff bieten sich Kolbenverdichter, Hydraulikverdichter oder Membranverdichter an. Aufgrund der Flüchtigkeit von Wasserstoff ist für den regulären Betrieb vor allem eine gute Abdichtung Voraussetzung, da sich Verluste negativ auf die Energiebilanz auswirken und ein Sicherheitsrisiko darstellen. Der energetische Aufwand der Verdichtung hängt maßgeblich vom Verdichtungsverhältnis, also dem Ausgangsdruck dividiert durch den Eingangsdruck, ab. Vorteilhaft sind daher besonders hohe Eingangsdrücke, wie jene von Druckelektrolyseuren (3 MPa) bereitgestellt. Die vom Verdichter aufzubringenden Beladungsdrücke liegen über den maximalen Speicherdrücken. [20]

In Abbildung 18 ist der mechanische Energiegehalt unter Annahme eines idealen Gases und isothermer Kompression bei 27°C und konstanter Masse dargestellt. Zum Vergleich sind technische Kompressions- und Verflüssigungsenergien angegeben, wobei LHV sich auf den unteren Heizwert bezieht. [18]

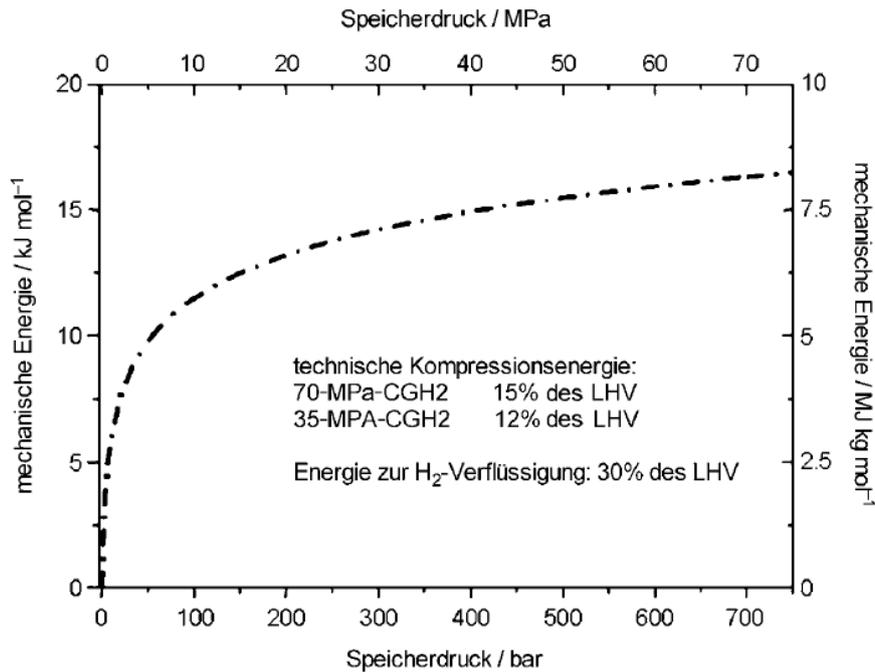


Abbildung 18: mechanischer Energiegehalt der Wasserstoffverdichtung [18]

3.3.2 Flüssigwasserstoffspeicherung

Der größte Vorteil dieser Technologie ist die hohe Massendichte des Wasserstoffs bei -253 °C und $0,1\text{ MPa}$, siehe Abbildung 17. Flüssigwasserstoffbehälter sind ebenfalls in allen Größen, von 100 l bis zu 5000 m^3 Tanks, verfügbar. Sie sind als doppelwandige Gefäße mit einer Wärmeisolation zwischen der Innen- und Außenhülle ausgeführt. [19] Die Wärmeisolation ist besonders wichtig, weil Wärme über Wärmeleitung in den Kabeln und Rohren, über Konvektion und über Strahlung in das System eindringt und somit zu einer Verdampfung des gespeicherten Wasserstoffs führt. Als Wärmeisolation eignet sich eine vielschichtige Vakuumisolation mit ungefähr 40 Folienlagen als Wärmestrahlungsschild. Das Vakuum verhindert weitgehend die Wärmeleitung, während die Folie der Strahlung entgegenwirkt. Eine Abkühlung der Zuleitungen zu den Tanks aus -253 °C ist ebenfalls notwendig um die Verluste beim Befüllen zu minimieren. Die Wicklung dieser wärmeisolierenden Folien erfolgt um die Tanks und Leitungen, was sich in manchen Bereichen, vor allem bei Zu- und Abläufen als schwierig darstellt.

Ein weiterer erwähnenswerter Nachteil dieser Technologie ist, dass die Abkühlung auf -253 °C ungefähr 30 % der gespeicherten Energiemenge des Wasserstoffs verbraucht. [18]

3.3.3 Tieftemperaturadsorption

Diese Art der Adsorption ist ein Grenzfall zwischen physikalischer und chemischer Speicherung. Da die meisten Adsorbentien nur geringe Wechselwirkungen mit dem Wasserstoff eingehen und jener nur molekular gebunden und nicht dissoziiert wird, erfolgt in den meisten Fällen eine Zuordnung zu der physikalischen Speicherung. Typische Adsorbentien stellen dabei Aktivkohle oder metallorganische Gerüste dar. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck besitzt keines der Adsorbentien eine ausreichende Speichermöglichkeit, wodurch eine Tieftemperatur- oder Druckanwendung notwendig ist.

Im Allgemeinen ist die Wasserstoffaufnahme von der spezifischen Oberfläche und der Anzahl der Mikroporen abhängig, je größer die spezifische Oberfläche eines Adsorbents ist und je mehr Mikroporen es aufweist, desto besser. [18]

3.3.4 Hydride

Die Bezeichnung Hydrierung umfasst die Bindung des Wasserstoffs an metallischen Hydriden. Sie erfolgt aufgrund der Spaltung von Wasserstoffmolekülen in Wasserstoffatome und deren Einbringung in die chemische Gitterstruktur des aktiven Elements. Das Beladen des Metallhydrides ist ein exothermer Vorgang, folglich verläuft das Entladen endotherm.

Der gewünschte Entladedruck sowie das Temperaturniveau kann durch Auswahl eines geeigneten Materials erreicht werden. In Tabelle 6 sind die gängigsten Speichermöglichkeiten aufgelistet. [20]

Tabelle 6: Metallhydride

Desorptionstemperatur	Material	max. Wasserstoffspeicherdichte
Niedertemperatur 20-100 °C	Eisen, Titan, Lanthan	2,1 Gew%
Mitteltemperatur 100-200 °C	Alanate	5,5 Gew%
Hochtemperatur >200 °C	Magnesium	7,6 Gew%

Zur Bewertung der Eignung von Metallen als Speicher werden die massen- und volumenbezogene Speicherkapazität herangezogen. Die massenbezogene Speicherkapazität ist das Verhältnis der absorbierten Wasserstoffmasse zur Masse des absorbierenden Materials in kg H₂/kg Material. Demgemäß ist die volumenbezogene Speicherdichte als kg H₂ pro l Metalllegierung definiert. In Tabelle 7 sind die häufigsten Metallhydride bezüglich ihrer Speicherdichte dargestellt.

Tabelle 7: massenbezogene Speicherkapazität verschiedener Metallhydride

Metallhydrid	massenbezogene Speicherkapazität [kg H ₂ /kg Metall]
MgH ₂	0,072
MgNiH ₄	0,033
FeTiH _x	0,015-0,018
TiZrCrMnH _x	0,019

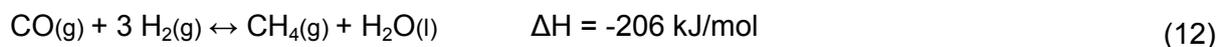
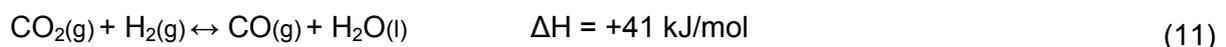
3.4 Methanisierung

Nach den Veröffentlichungen der ersten Ergebnisse zur Methanisierung um 1897 publizierten Sabatier und Senders 1902 die Ergebnisse der katalytischen Methanisierung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die kommerzielle Nutzung von synthetischem Methan gewann aber erst in den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts an Bedeutung weil die Nutzung von Methan als Brennstoff zunahm. [21]

Die Verwendung von CO₂ zur Erzeugung von Methan findet auf Grund der einfachen Transportierbarkeit und Speicherung des Kohlendioxids hohen Anklang. Dabei beschreibt die Sabatier Reaktion (siehe Formel (10)) die Bildung von einem Mol Methan aus einem Mol Kohlendioxid und vier Mol Wasserstoff.



Wobei diese Reaktion in zwei Teilschritten verläuft. Der erste ist in Formel (11) und der zweite in Formel (12) dargestellt. Der erste Schritt ist endotherm, während der zweite exotherm ist.



Die Temperatur stellt dabei den entscheidenden Parameter dar, welche das Gleichgewicht beeinflusst. Bei Raumtemperatur ist die Methanisierungsreaktion exotherm und spontan mit $\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta G = -113 \text{ kJ/mol}$. Die freie Gibbs Energie nimmt stetig mit steigender Temperatur zu und ab 500 °C ist sie positiv.

Wegen der kinetischen Barrieren der Reaktion ist es erforderlich einen Katalysator zu verwenden um die Reaktion entsprechend zu beschleunigen. Prinzipiell können alle Elemente der achten Nebengruppe des Periodensystems die Methanisierung katalysieren. Dabei finden vorwiegend die Metalle Nickel, Ruthenium oder Rhodium Anwendung.

Aufgrund der Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit stehen Nickelkatalysatoren im Mittelpunkt der kommerziellen Verwendung. [22] Die Katalysatoren arbeiten im Allgemeinen in einem weiten Druck- und Temperaturbereich (250-650 °C und 1-80 bar). Wobei niedrige Temperaturen und hohe Drücke empfehlenswert sind.

Weiters ist bei der Verwendung von Katalysatoren darauf zu achten, dass sie nicht vorzeitig deaktiviert werden. Katalysatoren sind z.B. empfindlich gegenüber Schwefelverbindungen, Carbonylbildung und der Verkokung. Aus diesem Grund sind solche Verunreinigungen zu vermeiden. [21]

Die Einteilung der verschiedenen Reaktortypen erfolgt entsprechend ihrer Katalysatorschüttung in Festbett- und Wirbelschichtreaktoren, welche in den nachfolgenden Kapiteln 3.4.1 und 3.4.2 näher beschrieben sind.

3.4.1 Festbettverfahren

Aufgrund der Tatsache, dass die Methanisierungsreaktion exotherm verläuft kann ein Festbettreaktor, wegen seinen begrenzten Möglichkeiten der radialen und axialen Wärmeabfuhr, nur mit großem Aufwand bzw. mit geringen Konversionsraten isotherm betrieben werden. Eine Verschaltung mehrerer adiabater Reaktoren mit moderaten Konversionsraten, in paralleler oder serieller Anordnung, ist notwendig um die Methanisierung beherrschen zu können. Zur Kontrolle der Reaktionswärme finden zwei weitere Maßnahmen Anwendung: eine Zwischenkühlung und eine Gasrückführung. Bei der Zwischenkühlung wird Gas, welches aus dem Reaktor austritt, in einem Wärmetauscher abgekühlt. Somit ist die Eintrittstemperatur in den nächsten Reaktor und folglich auch die weitere Austrittstemperatur verringert. Die dabei anfallende Wärme findet extern in anderen Prozessen Verwendung. Im Zuge der Gasrückführung kann dem Reaktor inertes Kreislaufgas zugeführt werden. Das gekühlte Inertgas ermöglicht eine Wärmeabfuhr und vermindert außerdem die Aufheizung innerhalb des Reaktors. [21]

3.4.2 Wirbelschichtverfahren

Im Gegensatz zu den Festbettreaktoren findet die Methanisierung bei diesem Verfahren in einem katalytischen Wirbelbett statt. Die intensive Bewegung und die gleichmäßige Verteilung des Katalysators ermöglichen homogene Reaktionsbedingungen und gute Wärmeübertragungsraten. Die Anwendung eines Wärmeübertragers im Wirbelbett hat eine Wärmeabfuhr zufolge, wodurch isotherme Bedingungen angenähert werden. Im Bezug der Gasdurchsätze ist in den meisten Fällen ein Reaktor ausreichend um einen vollständigen Umsatz zu realisieren. Als Nachteil dieses Verfahren ist der hohe Verbrauch an Katalysatormaterial, aufgrund von Abrasionserscheinungen, zu erwähnen. [21]

3.4.3 Kohlendioxidquellen

Zur Methanisierung ist neben Wasserstoff auch eine Kohlenstoffquelle notwendig. Dieser Kohlenstoff wird entweder als Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid in möglichst reiner Form, um Deaktivierungserscheinungen zu vermeiden, bereitgestellt. Die unterschiedlichsten Verfahren zur Kohlendioxidbereitstellung werden im Kapitel 3.7 erläutert.

3.5 Gasaufbereitung

Da die Einspeisung von Methan in das Erdgasnetz eine hohe Reinheit erfordert, muss der Abgasstrom aus der Methanisierung dementsprechend aufbereitet werden. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über mögliche Aufbereitungsverfahren und zeigt deren Vorteile als auch Nachteile auf. Die Aufbereitung wird in mehreren Schritten vollzogen. Als erstes erfolgt eine Entschwefelung und Trocknung. Zur Abtrennung von Kohlendioxid eignen sich verschiedene physikalische, chemische oder physikalisch-chemische Verfahren, welche in den Kapiteln 3.5.2 bis 3.5.6 erläutert werden.

3.5.1 Trocknung

Die Trocknung ist ein wichtiger Bestandteil der Gasaufbereitung, der die Einhaltung des Wasserdampftaupunktes und Kondensationspunktes gewährleistet. Desweiteren wirkt sich die Trocknung des Gasstromes auf die Effektivität der nachfolgenden Reinigungsstufen aus und eine Verminderung von Korrosion erfolgt.

Ein Verfahren zur Trocknung des Gases stellt die Adsorptionstrocknung dar. Die adsorptive Bindung des Wassers erfolgt an Kieselgel oder Aktivkohle. [23] Vorrangig findet dieses Verfahren bei kleinen bis mittleren Gasströmen von 100-100000 m³/h Anwendung. Die Betriebstemperatur liegt bei Umgebungstemperatur und Betriebsdrücke werden mit 6-10 bar angegeben.

Für den diskontinuierlichen Betrieb ist ein Festbettreaktor ausreichend, während bei kontinuierlicher Fahrweise mindestens zwei Reaktoren zur Verfügung stehen sollten, welche abwechselnd Beladen und Entladen werden. Die Regeneration der beladenen Adsorber kann auf zwei verschiedenen Arten erfolgen. Bei dem warm regenerierenden Verfahren findet die Durchströmung der Adsorber mit Heißgas, welches eine Temperatur von 120-150 °C besitzt, statt. Aufgrund der erhöhten Temperaturen wird das absorbierte Wasser wieder desorbiert und mit dem Heißgas wieder ausgetragen. Die zweite Möglichkeit zur Regeneration stellt eine Druckabsenkung/Evakuierung und Spülung mit einem Teilstrom des zuvor getrockneten Gases dar. [24]

Die Vorteile dieses Verfahrens ergeben sich aus dem Erreichen von tiefen Taupunkttemperaturen, einer verminderten Korrosionsgefahr und einer Wiederverwendung der Adsorptionsmittel.

Die Kondensationstrocknung stellt ein weiteres Verfahren zur Trocknung dar. Durch Abkühlen des Gasstromes unter den Taupunkt erfolgt die Abscheidung des Kondensates. Folglich ergeben sich wieder sehr tiefe Taupunkttemperaturen. [23]

3.5.2 Druckwechselsadsorptionsverfahren

Das Druckwechseladsorptionsverfahren, englisch auch Pressure-Swing Adsorption, ist eines der bewährtesten und ausgereiftesten Verfahren der Methananreicherung. Dabei reichern sich Kohlendioxid und Stickstoff adsorptiv an Molekularzeolithen oder Kohlenstoffmolekularsieben an.

Das Rohgas wird unter Druck in den, mit Molekularsieben gefüllten Adsorber geleitet und beim Durchströmen lagert sich CO_2 an den mikroporösen Adsorbens an. Um eine kontinuierliche Aufbereitung des Gasstromes zu gewährleisten, findet eine wechselseitige Verschaltung von 4-9 Adsorber Anwendung. Dabei laufen folgende vier Teilschritte, welche in Abbildung 19 dargestellt sind, ab:

- Adsorption bei hohem Druck
- Desorption durch Druckabsenkung
- Desorption durch Spülen mit Rohgas
- Druckaufbau

Im ersten Schritt wird das Rohgas auf einen Druck von 4-15 bar gebracht und unter 40 °C abgekühlt. Dies ist zur Abtrennung Schwefelverbindungen und zeitgleicher Trocknung des Rohgases notwendig. Das Rohgas durchströmt den Adsorber von unten nach oben. In der ersten Schüttung findet eine Entfernung von Wasser und in der zweiten von Kohlendioxid statt. Sobald das Molekularsieb des Adsorbers gesättigt ist, erfolgt eine Umschaltung zu dem zweiten Adsorber. Zur Regeneration des gesättigten Adsorbers findet ein Druckausgleich im Gegenstrom mit dem übernächsten Adsorber statt.

Anschließend wird der Adsorberdruck auf Atmosphärendruck entspannt und das aus Kohlendioxid und Wasserdampf bestehende Abgas an die Umgebung abgegeben. Im letzten Schritt ist eine Verdichtung notwendig um den Adsorber wieder auf Betriebsdruck zu bringen, damit jener wieder für eine Reingasproduktion bereit steht. [23]

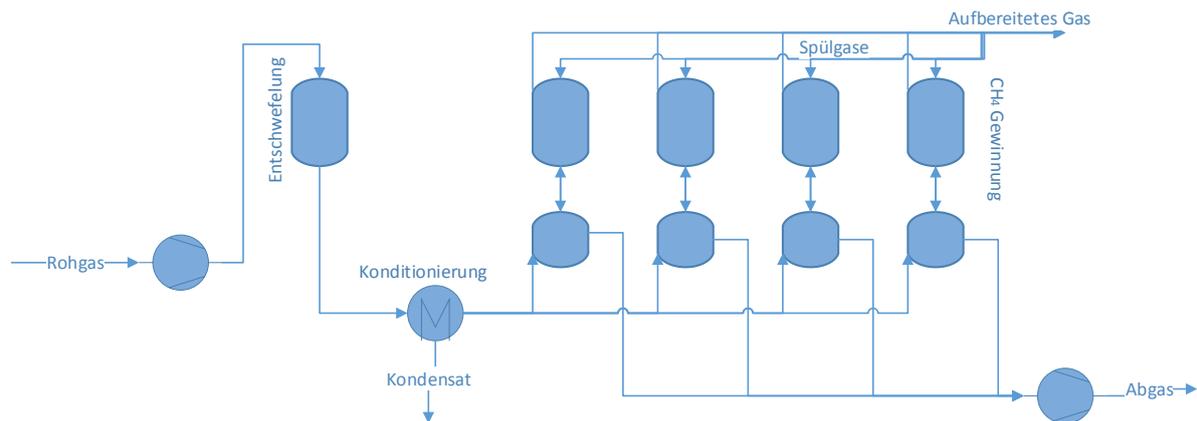


Abbildung 19: Druckwechseladsorptionsverfahren [23]

Typische Anlagengrößen bei der Druckwechseladsorption sind **400-2800 m³_{Rohgas}/h** und einem Platzbedarf von **200-300 m²**. Der elektrische Energieverbrauch beläuft sich auf **<0,19 kWh/m³_{Rohgas}** während keine thermische Energie von Nöten ist. Auch die extern nutzbare Wärme ist mit **<0,1 kWh_{th}/m³_{Rohgas}** gering. Der die Anlage verlassende Gasstrom weist einen Druck von ungefähr **2 bar** auf. Das Verfahren der Druckwechseladsorption ist Stand der Technik und wird bereits an mehreren Standorten zur Gasaufbereitung von Biogas genutzt. Bei bestimmungsgemäßen Gebrauch ist mit einer Standzeit des Adsorbens von bis zu 20 Jahren möglich. Eine Steigerung der Gasreinheit auf 99% Methan ist mit diesem Verfahren erreichbar. [24]

3.5.3 Druckwasserwäsche

Die Druckwasserwäsche gehört zu den absorptiven Verfahren, in welchem Kohlendioxid bei Drücken von ungefähr 15 bar in Wasser absorbiert. Die Aufbereitung erfolgt in vier Verfahrensstufen: der Filterung, der Verdichtung, der Absorption und der Trocknung. Im ersten Schritt werden durch den vorgeschalteten Filter Wassertropfen oder andere Störstoffe abgeschieden. Die Verdichtung erfolgt entweder ein- oder zweistufig auf 7-15 bar, wobei eine Kühlung des sich erheizenden Rohgas stattfindet. Die Absorption selbst ist stark von der Gaslöslichkeit abhängig und jene wiederum von Druck, Temperatur und dem jeweiligen Gas- oder Wasservolumenstrom. Die ideale Wassertemperatur liegt zwischen 5 und 25 °C, wobei eine Verdoppelung der Kapazität möglich ist, wenn eine Abkühlung des Wassers auf 5 °C erfolgt. [23] Ein Nachteil dieses absorptiven Verfahrens ist, dass sich unter den gegebenen Betriebsbedingungen auch geringe Mengen an Methan im Wasser lösen, weshalb die Selektivität dieses Verfahrens herabgesetzt wird. [24]

Zur Regeneration des Waschwassers erfolgt in der ersten Regenerationssäule eine Entspannung auf 2 bar, wodurch sich Methan und im geringe Maße Kohlendioxid abscheidet. In der zweiten Regenerationssäule findet eine weitere Entspannung auf Umgebungsdruck statt. Gleichzeitiges Einblasen von Luft befreit das Waschwasser vom

restlichen CO₂ und kann wieder dem Wasserzyklus zugeführt werden. [23] Die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 20 dargestellt.

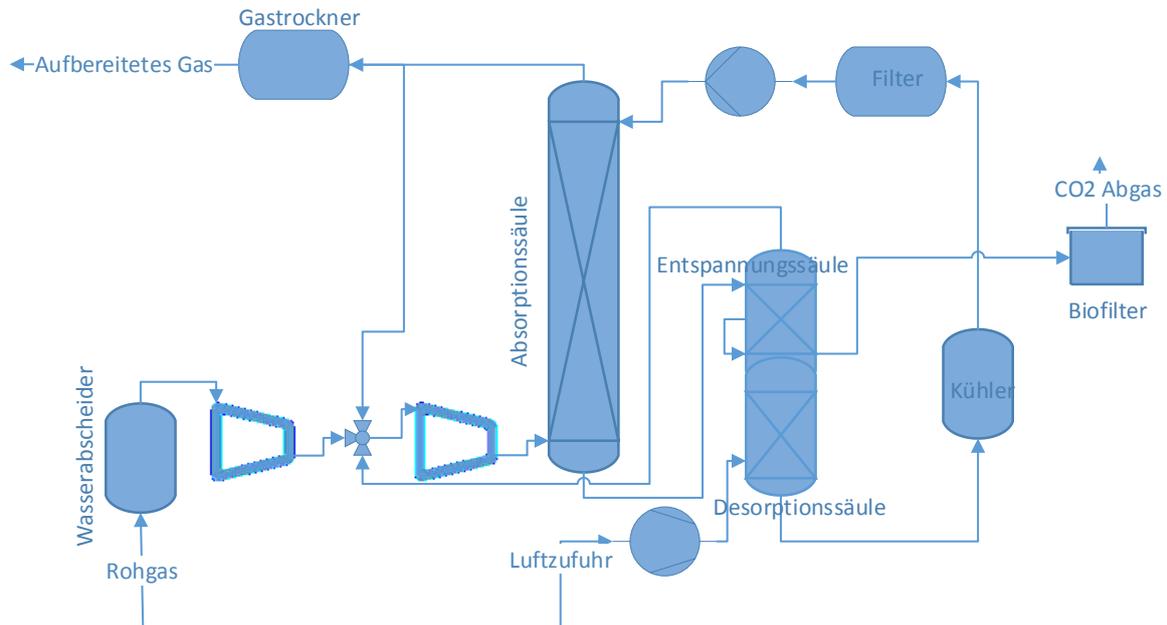


Abbildung 20: Druckwasserwäsche [23]

Die Anlagengrößen von Druckwasserwäschanlagen belaufen sich auf **350-2800 m³_{Rohgas}/h** mit einem Platzbedarf von **80-250 m²** pro Anlage. Der elektrische Energiebedarf beträgt **0,2-0,23 kWh/m³_{Rohgas}** während keine thermische Energie von außen notwendig ist. Die maximale extern nutzbare Wärme hingegen beträgt **0,1-0,12 kWh/m³_{Rohgas}**. Das gereinigte Gas verlässt die Druckwasserwäsche mit einem Druck von **4,5-5,5 bar**. Je nach Verfahrensauslegung lässt sich eine Gasreinheit von 90-99% Methan erzeugen. [24]

3.5.4 Selexolverfahren

Wie bei der Druckwasserwäsche wird auch bei diesem Verfahren das CO₂ physisorptiv, durch Van der Waals-Kräfte, an die Waschlösung gebunden. Bei der Lösung handelt es sich um ein organisches Lösungsmittel wie Polyethylenglykol-Dimethylether, auch unter den Handelsnamen Genosorb[®] oder Selexol[®] bekannt. Die Vorteile im Vergleich zur Druckwasserwäsche sind, dass die Lösungsmittel nicht korrosiv sind bzw. dass sich CO₂ besser löst, weshalb sich die Waschmittelmenge und folglich die Anlagengröße reduziert. [24] Für die Absorptionsstufe ist ein Druck von 20 bis 30 bar notwendig. Während die Betriebstemperaturen zwischen 0-40 °C liegen sollten. [23]

Allerdings ist der Regenerationsaufwand höher da das Waschmittel nicht nur entspannt und gestrippt sondern auch erhitzt werden muss. [24] Um eine möglichst hohe Effektivität des Verfahrens zu gewährleisten, muss das Rohgas bestimmte Anforderungen erfüllen. Der CO₂ Gehalt darf nur 30-40% betragen und der Wasserdampf muss gesättigt vorliegen. Der

Methananteil nach der Anreicherung beträgt ungefähr 96%. [23] Das vereinfachte Fließbild des Selexolverfahrens ist in Abbildung 21 dargestellt.

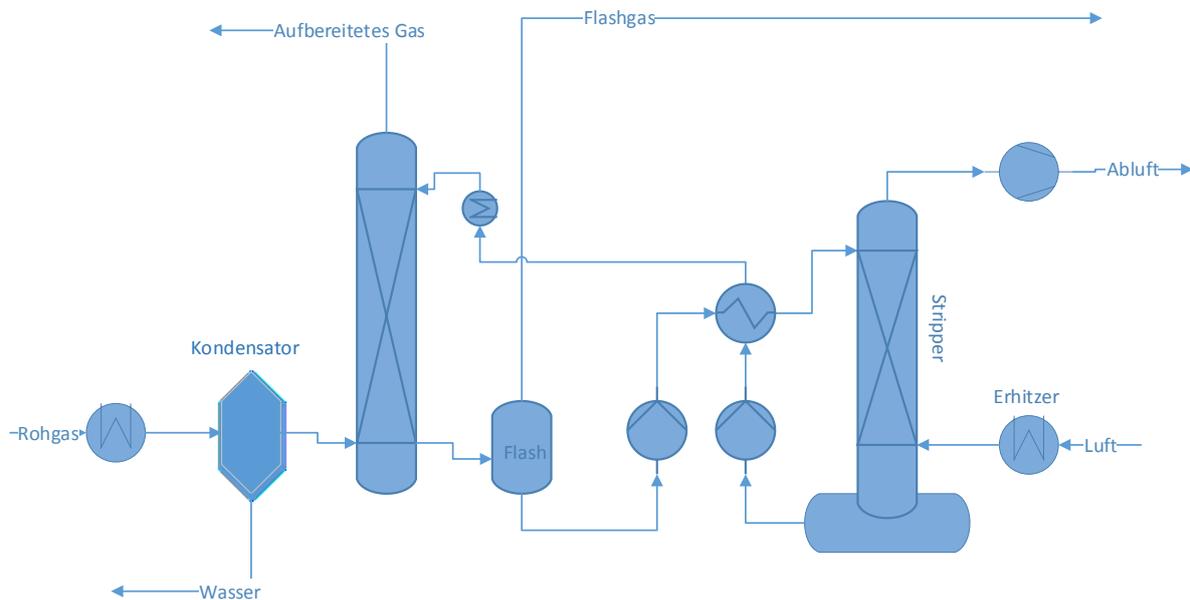


Abbildung 21: Selexolverfahren

Beim Selexolverfahren sind Anlagegrößen mit **400-2800 m³_{Rohgas}/h** mit einem Platzbedarf von **100-555 m²** möglich. Der elektrische Energieaufwand beträgt **0,23-0,27 kWh/m³_{Rohgas}**, während die Bereitstellung der nötigen thermischen Energie intern erfolgt. Die maximale extern nutzbare Wärme beläuft sich auf **0,12-0,13 kWh/m³_{Rohgas}**. Der Druck des Gases, welche die Anlage verlässt, beträgt **5-7 bar**. [24]

3.5.5 Aminwäsche

Die Aminwäsche zählt zur chemischen Absorption, auch Chemisorption genannt. Dabei findet eine chemische Bindung zwischen den Absorptiven und der Waschlösung, wie z.B. wässriges Monoethanolamin oder Diethanolamin-Gemischen statt. Die CO₂-Abtrenneinheit, in Abbildung 22 dargestellt, besteht aus einer drucklosen CO₂-Absorptionskolonne, der Regenerationseinheit sowie Wärmetauschern und Pumpen. In der Absorptionskolonne durchströmt das Rohgas eine Füllkörperpackung von unten nach oben. Die Waschlösung wird am Kopf der Kolonne zugeführt und über die Füllkörper verteilt. Das methanreiche Gas verlässt die Kolonne am Kopf, während die CO₂-reiche Waschlösung im Sumpf der Kolonne gesammelt, einer Regeneration zugeführt und rezirkuliert wird. Zur Regeneration erfolgt ein Aufheizen der Lösung auf 110-130 °C und das CO₂ trennt sich ab.

Das heiße CO₂ wird einem Wärmetauscher zugeführt und somit abgekühlt. Die gewonnen Wärme findet intern Nutzung. [23]

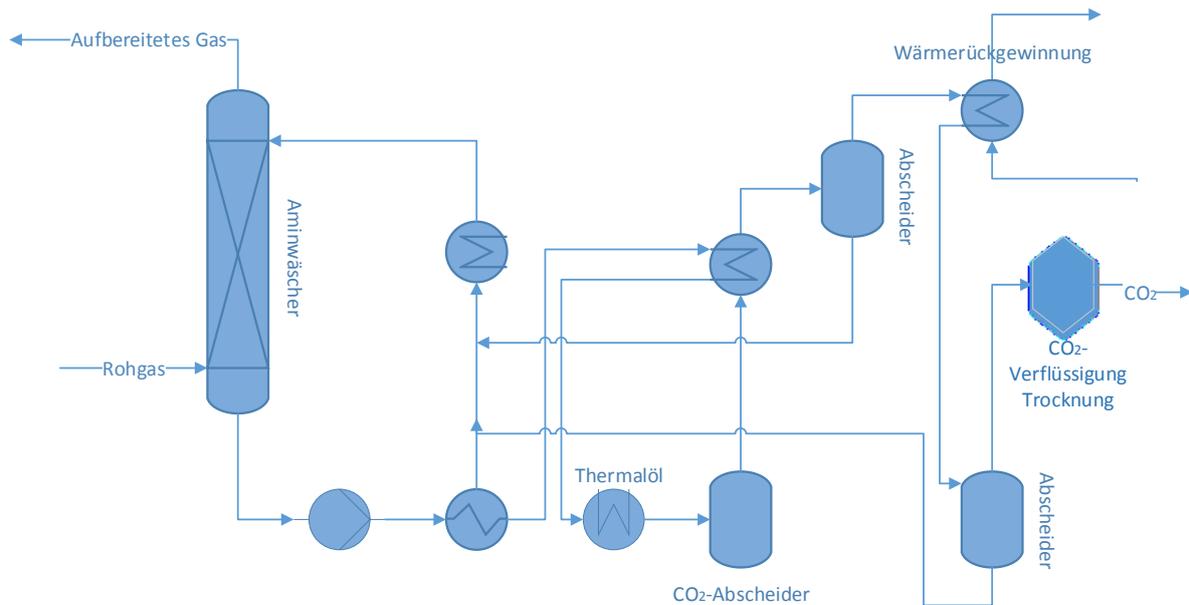


Abbildung 22: Aminwäsche

Die Anlagengröße für Biogasanlage bei der Aminwäsche beträgt **400-2000 m³_{Rohgas}/h** mit einem Platzbedarf von **107-230 m²** pro Anlage. Der elektrische Energiebedarf beträgt **0,09 kWh/m³_{Rohgas}** und der thermische Energiebedarf **0,6 kWh/m³_{Rohgas}**. Davon sind **0,3 kWh/m³_{Rohgas}** maximal extern nutzbare Wärme. Das austretende Gas weist einen Druck von **1,2 bar** auf. [24]

3.5.6 Membrantrennverfahren

Voraussetzung für eine Membrantrennung ist das Vorhandensein einer Triebkraft. Bei der Porenmembran ergibt sich diese durch ein Druckgefälle, bei der Lösungs-Diffusionsmembran durch unterschiedliche Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase. Die Güte des Verfahrens wird durch die Permeabilität und die Trenncharakteristika bestimmt. Wegen den unterschiedlichen Permeabilitäten können CO₂ Moleküle die Membran 20mal schneller als Methan Moleküle passieren. Um den Trennvorgang zu beschleunigen findet eine Druckerhöhung auf 25-40 bar Anwendung. Auf der Hochdruckseite sammelt sich Methan an, während CO₂ Moleküle durch die Membran diffundieren.

Zur Anwendung kommen Schlauch oder Flachmembrane in unterschiedlicher Ausführung. Um die Trennleistung zu erhöhen finden Modulschaltungen, entweder in serieller oder paralleler Verschaltung, mit Rückführung Verwendung. Desweiteren stehen auch nasse Verfahren zur Verfügung, welche mit mikroporösen hydrophoben Membranen arbeiten. Durch den Betrieb bei Atmosphärendruck verringert sich der Energieaufwand. Nachteilig ist die vergrößerte Oberfläche um dieselbe Trennleistung, wie bei den trockenen Verfahren zu gewährleisten. [23]

Das Membrantrennverfahren ist zurzeit nur in Pilotanlagen umgesetzt. Die Anlagengrößen belaufen sich auf **400-700 m³_{Rohgas}/h** und einem Platzbedarf von **105-166 m²**. Der elektrische Energiebedarf beträgt **0,23 kWh/m³_{Rohgas}** und thermisch ist keine Energie notwendig. Extern nutzbar sind **0,36 kWh/m³_{Rohgas}** an Wärme. Das gereinigte Abgas verlässt die Anlage mit einem Druck von **6 bar**. Bei trockenen Verfahren beträgt der Methananteil im Reingas ungefähr 88%, während bei den nassen Verfahren 96% möglich sind. [24]

3.6 LNG

LNG ist Erdgas in flüssiger Form und besitzt deshalb eine hohe Energiedichte. Durch die Verflüssigung verringert sich das Volumen um den Faktor 600, was wiederum die Speicherung und den Transport über lange Strecken wirtschaftlich macht. LNG ist eine geruchfreie, nicht korrosive und ungiftige Flüssigkeit deren Hauptbestandteil Methan darstellt. [25] Die Prozesskette zur LNG Herstellung, Speicherung und Wiederverdampfung ist in Abbildung 23 dargestellt.

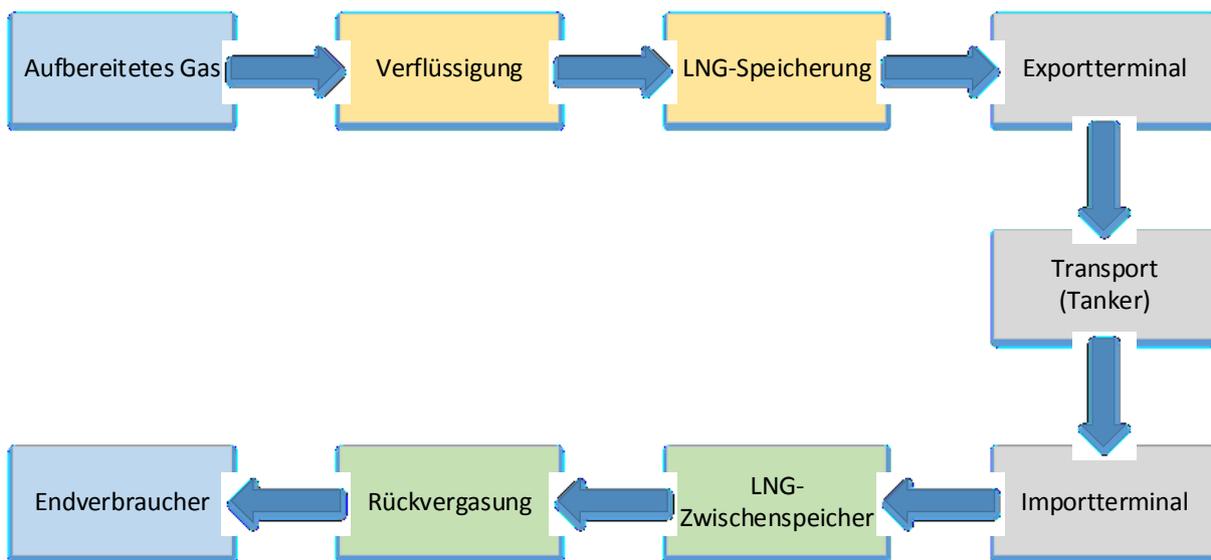


Abbildung 23: LNG Prozesskette

3.6.1 Verflüssigung

Nach der Aufbereitung des Gases und Anreicherung mit Methan strömt es weiter zur Verflüssigung in die sogenannte „cold box“. Im Wesentlichen besteht die Verflüssigungsanlage aus mehreren Wärmetauschern, die dem Gas Wärme entziehen bis hin zur Verflüssigung. Das Gas fließt dabei in Rohren, welche von einem Kühlmittel umgeben sind. Das Kühlmittel kann entweder ein Reingas sein oder eine Mischung aus Stickstoff, Methan und Ethan. In der ersten Stufe findet die Vorkühlung auf etwa -50 °C statt. Im Anschluss beginnt die Verflüssigung bei -80 °C und im letzten Schritt wird das Gas stark

unterkühlt auf -160 °C . Das dadurch erzeugte LNG, mit einer Temperatur von ungefähr -163 °C , wird abgezogen und in Speichertanks gefüllt.

Zur Verflüssigung stehen mehrere Verfahren von unterschiedlichen Herstellern zur Verfügung. Eine Auswahl an Verfahren zur Verflüssigung sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Technologien zur Erdgasverflüssigung

Prozess	Hersteller
Mixed Refrigerant Process (MRP)	Air Products and Chemical Inc.
Optimized Cascade Liquefaction Process (OCLP)	Philips optimized cascade process
Mixed Fluid Cascade Process (MFCP)	Statoil/Linde
Dual Mixed Refrigerant Process (DMRP)	Shell

Um die Verfahren möglichst energieeffizient zu gestalten finden speziell gemischte Kühlmittel Anwendung, welche sich der Abkühlkurve des Prozessgases bestmöglich annähern. So verwendet der „Mixed Refrigerant Process“ zur Vorkühlung reines Propan, während die Verflüssigung und Unterkühlung auf Basis einer Mischung aus Stickstoff, Methan, Ethan und Propan erfolgt.

Der „Optimized Cascade Liquefaction Process“ verwendet drei ungemischte Kühlmittel, nämlich Propan, Ethylen und Methan. In diesem Kaskaden Prozess wird das Propan des ersten Zyklus zur Vorkühlung und gleichermaßen zur Kühlung des Ethylens des zweiten Zyklus eingesetzt. Folglich kühlt das Ethylen wiederum das Methan im dritten Zyklus. Durch diese Anwendung ist dieses Verfahren vergleichsweise energieeffizient.

Im „Mixed Fluid Cascade Process“ kommt ein Kühlmittelgemisch aus Methan, Ethan, Propan und Stickstoff zur Anwendung. Dieser Prozess ist eine Abwandlung des klassischen Kaskadenzyklus, wobei abgesehen von der Vorkühlstufe, nur ein Kreislauf mit einem Kompressor und einem Kühlmittelgemisch zur Verfügung steht. Nach der Vorkühlung mit reinem Propan erfolgt die vollständige Abkühlung in nur einem Kreislauf. Der Energieeinsatz bei jenem Verfahren ist höher, der Installationsaufwand jedoch geringer.

Der „Dual Mixed Refrigerant Process“ verwendet zwei getrennte Kühlmittel-Kreisläufe. Einen zur Vorkühlung auf -50 °C und den zweiten zur weiteren Abkühlung und Verflüssigung. [25]

3.6.2 Speicherung, Transport, Rückverdampfung

Durch die Verflüssigung lässt sich das Volumen des Erdgases um den Faktor 600 verringern, wodurch der Seetransport wirtschaftlich möglich ist. Zum Transport selbst dienen speziell konstruierte und isolierte Speicher, in denen das LNG im flüssigen Zustand am Siedepunkt gespeichert wird. Am Zielhafen angelangt findet eine Umfüllung des LNG in spezielle Tanks statt. Anschließend erfolgt eine Erwärmung, wodurch das LNG wieder in den

gasförmigen Zustand versetzt wird. Durch Einspeisung in Pipelines gelangt das Gas schließlich zum Endverbraucher. [25]

3.7 Kohlenstoffquelle

Zur Methanisierung ist neben Wasserstoff auch eine Kohlenstoffquelle, in diesem Fall Kohlendioxid, notwendig. Zur Gewinnung von Kohlendioxid sind mehrere Möglichkeiten vorhanden. Der größte Teil der CO₂ Emissionen entsteht bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, dabei fällt es mit 5-15 Vol. % im Abgas an. Dieses CO₂ lässt sich durch unterschiedlichste Verfahren, welche in den Kapiteln 3.7.1.1 und 3.7.1.2 beschrieben sind, aus dem Rauchgas entfernen.

Im Gegensatz dazu steht die Kohlendioxidgenerierung aus Meerwasser oder der Luft. Der Vorteil dieser Verfahren besteht darin, dass sie vollständig autark, unabhängig von einer fossilen Verbrennung, betrieben werden können und somit regelmäßig CO₂ liefern. Desweiteren ist das gebildete Kohlendioxid und das daraus gebildete Methan vollständig klimaneutral.

3.7.1 Fossile Brennstoffe

Als Brennstoffe in Feuerung und dem Fahrzeugantrieb kommen heutzutage vorwiegend fossile Brennstoffe, welche in geologischen Zeiträumen aus pflanzlichen und tierischen Ablagerungen entstanden sind, zur Anwendung. Tabelle 9 gibt einen Überblick über die verschiedenste festen, flüssigen und gasförmigen fossilen Brennstoffen.

Tabelle 9: fossile Brennstoffe

fest	flüssig	gasförmig
Steinkohle	Erdöl	Erdgas
Braunkohle	Heizöl	Reformgas
	Benzin	Gichtgas
	Diesel	
	Kerosin	

Die brennbaren Substanzen fossiler Brennstoffe sind Kohlenstoff und Wasserstoff bzw. deren Verbindungen. Daneben sind noch unerwünschte Begleitstoffe wie z.B. Schwefel im Brennstoff enthalten. Bei der Verbrennung fallen unerwünschte Abgasprodukte an. Dazu zählen Kohlendioxid, Stickstoffverbindungen, Schwefelverbindungen sowie Asche bei Verwendung von festen Brennstoffen. [26]

Um die unerwünschten, umweltschädlichen Produkte aus dem Abgas zu entfernen, sind mehrere Verfahren möglich. In den nachfolgenden Kapiteln wird nur auf die Möglichkeiten der CO₂ Abtrennung eingegangen. Dazu zählen das Pre- und Post-Combustion Verfahren sowie die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, das Oxyfuel Verfahren. [27]

3.7.1.1 Pre-Combustion Verfahren

Bei dem Pre-Combustion Verfahren, also der Brenngasdekarbonisierung, erfolgt die Entfernung des Kohlendioxids aus dem Brenngas vor der eigentlichen Verbrennung und Energieumwandlung. [27] Dabei findet eine Vergasung des Brennstoffs mit einer unterstöchiometrischen Menge an Sauerstoff, bei erhöhten Drücken von 30-70atm, statt wodurch ein Synthesegas entsteht, dessen Hauptbestandteile CO und H₂ sind. Anschließend erfolgt eine Zuführung von Wasser in Form von Dampf. Dadurch läuft über eine Reihe von Katalysatoren die Wassergas-Shift-Reaktion, nach folgender Gleichung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, ab. Das entstandene CO₂ wird abgetrennt und übrig bleibt ein wasserstoffreiches Gas. Die CO₂ Abscheidung findet dabei durch eine physikalische Absorption statt. Die physikalische Bindung des CO₂ erfolgt bei erhöhtem Druck in einer Waschlösung. Durch Entspannen der Waschlösung kann das CO₂ wieder freigesetzt werden und eine Rezirkulierung der Waschlösung ist möglich. Mit dem gereinigten, wasserstoffreichen Gas wird zur Leistungserzeugung eine Gasturbine angetrieben. Der aus der Gasturbine austretende Gasstrom wird dem Abhitzekeessel zu geführt, in welchem eine Dampferzeugung stattfindet. Mit diesem Dampf erfolgt eine weitere Leistungserzeugung mittels Dampfturbine. Das Verfahren mit den einzelnen Prozessschritten ist in Abbildung 24 abgebildet.

Aufgrund der Tatsache, dass zur Regeneration des Waschmittels keine Temperaturerhöhung erforderlich ist, ist der Energiebedarf beim Pre-Combustion Verfahren um ungefähr die Hälfte geringer als beim Post-Combustion Verfahren. Auf Grund der Shift-Reaktion entsteht eine geringere Abgasmenge, welche in die Gasturbine eintritt, was zu einer Verringerung des energetischen Wirkungsgrades führt. Außerdem ist der Wirkungsgrad von Wasserstoffturbinen geringer als jener von gewöhnlichen Gasturbinen. Dies ist auf die Turbinenschaufelkühlung, welche aufgrund der hohen Temperaturen bei der Wasserstoffverbrennung notwendig ist, zurückzuführen. Für flüssige und feste Brennstoffe sind desweiteren noch Wirkungsgradverluste während der Vergasung zu beachten. [28]

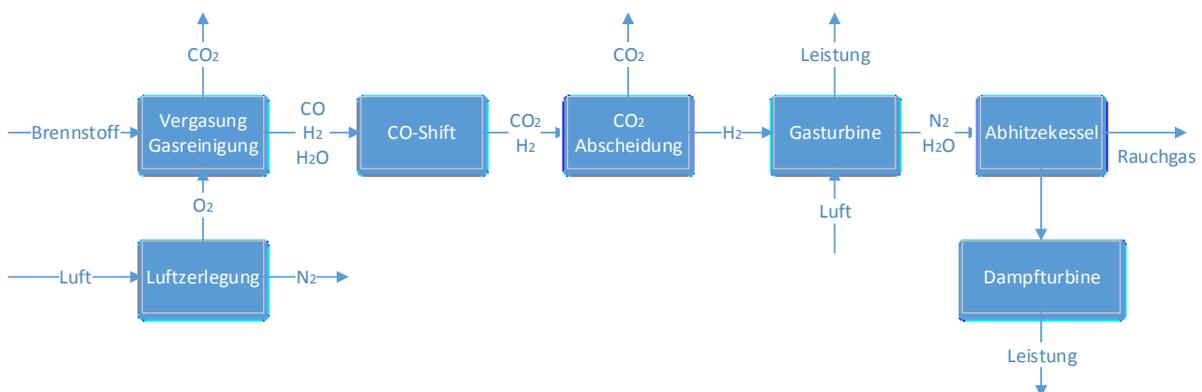


Abbildung 24: Pre-Combustion Verfahren

3.7.1.2 Post-Combustion Verfahren

Das Post-Combustion Verfahren ähnelt der, heutzutage in jedem Kraftwerk verbaute, Entschwefelungsanlage. In dieser Variante wird nach dem Schwefel in einer weiteren Anlage CO_2 abgeschieden. Dabei handelt es sich um einen nachgeschalteten und quasi nicht integrierten Prozess. [27] Zur Abscheidung von CO_2 stehen mehrere chemische und physikalische Absorptionsverfahren zur Verfügung, wobei chemische Absorptionsverfahren dem Stand der Technik entsprechen. Das von Schwefel- und Stickstoffverbindungen gereinigte Rauchgas strömt, mit einer Temperatur von ungefähr 50°C , von unten in einen Wäscher. Dieser Wäscher besteht meist aus einer Boden- oder Füllkörperkolonne. Im Gegenstrom zum Rauchgas befindet sich eine Waschlösung, in welcher zumeist Amine, wie Monoethanolamin, Anwendung finden. Diese Waschlösung wirkt chemisch selektiv. Das CO_2 geht mit dem Waschmittel eine chemische Bindung ein, wobei die Waschmittelmenge proportional zur CO_2 Menge ist. Das Waschmittel wird am Sumpf der Kolonne ausgetragen. Zur Regeneration erfolgt eine Erhitzung der Waschlösung auf ungefähr 120°C , wodurch das gebundene CO_2 wieder freigesetzt wird. Im Anschluss erfolgt wieder eine Zuführung der gereinigten Lösung in den Waschmittelkreislauf. Das abgeschiedene CO_2 wird im Anschluss getrocknet, verdichtet und entweder wiederverwendet oder gespeichert. Die Prozessführung ist in Abbildung 25 dargestellt.

Im Vergleich zu den anderen Verfahren wird das Post-Combustion Verfahren zurzeit am häufigsten eingesetzt weil es höhere thermische Wirkungsgrade bzw. geringere elektrische Energiekosten aufweist. [28] Einer der Vorteile dieses Verfahren ist, dass keine Eingriffe in den herkömmlichen Kraftwerksprozess notwendig sind. Es ist lediglich erforderlich, am Ende der Rauchgaskette eine weitere Waschanlage zur CO_2 Abscheidung zu installieren. [29] Die Degradation der Amine spielt auch eine wesentliche Rolle in der Betrachtung der Wirkungsgrade. Durch Sauerstoffeintrag kann es zu einem Zerfall der Amine kommen, folglich nimmt die Abscheideleistung ab und der Wirkungsgrad der Abscheidung sinkt. Nach einer gewissen Zeit ist die Ersetzung des Lösungsmittels notwendig. [27]

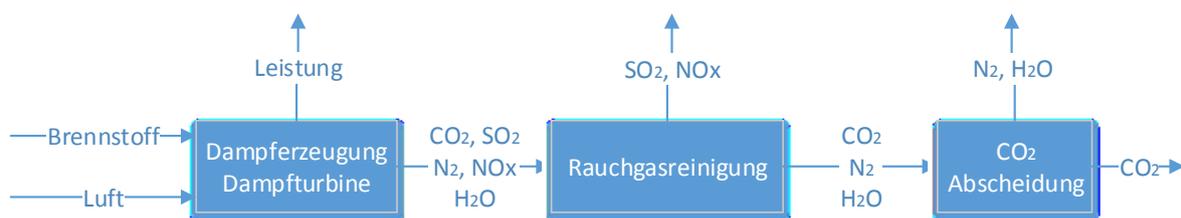


Abbildung 25: Post-Combustion Verfahren

3.7.1.3 Oxyfuel Verfahren

Bei diesem Verfahren ist der wichtigste Schritt die Luftzerlegung, die Aufspaltung von Luft in Stickstoff und Sauerstoff. Die Verbrennung des Brennstoffs findet mit reinem Sauerstoff und einem Teil an rezirkuliertem Rauchgas statt. Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff kommt es zu hohen Flammgeschwindigkeiten und Temperaturen in der Brennkammer. Um diese Bedingungen zu beherrschen und vorzeitigen Materialverschleiß entgegenzuwirken ist die Rauchgasrezirkulierung notwendig. Durch diese Art der Verbrennung besteht das Rauchgas hauptsächlich aus Kohlendioxid, mit geringen Mengen an SO_2 oder NO_x , was auf den Brennstoffeintrag rückzuführen ist. Bei der Kohleverbrennung sind die Mengen an SO_2 oder NO_x höher, wodurch eine Abtrennung dieser notwendig ist, bevor eine Verdichtung des reinen CO_2 erfolgt. Die Abtrennung des CO_2 selbst kann vor oder nach der Entspannung in der Dampfturbine stattfinden, wobei die Entfernung nach der Entspannung aus energetischen Gründen vorzuziehen ist. Zu beachten ist, dass bei hohen SO_2 Gehalten, keine Rezirkulierung jener stattfindet um Hochtemperatur Korrosion zu vermeiden. Die Prozessschritte des Oxyfuel Verfahrens sind in Abbildung 26 dargestellt. [28]

Aufgrund der Tatsache, dass CO_2 andere stoffliche Eigenschaften als herkömmliche Verbrennungsabgase aufweist und somit ein geändertes Verhalten im Gasturbinenprozess hat, ist es notwendig neue Gasturbinen zu entwickeln. Bei Betrieb einer herkömmlichen Gasturbine mit Kohlendioxid ergeben sich deutliche Leistungs- und Wirkungsgradverluste. [27]

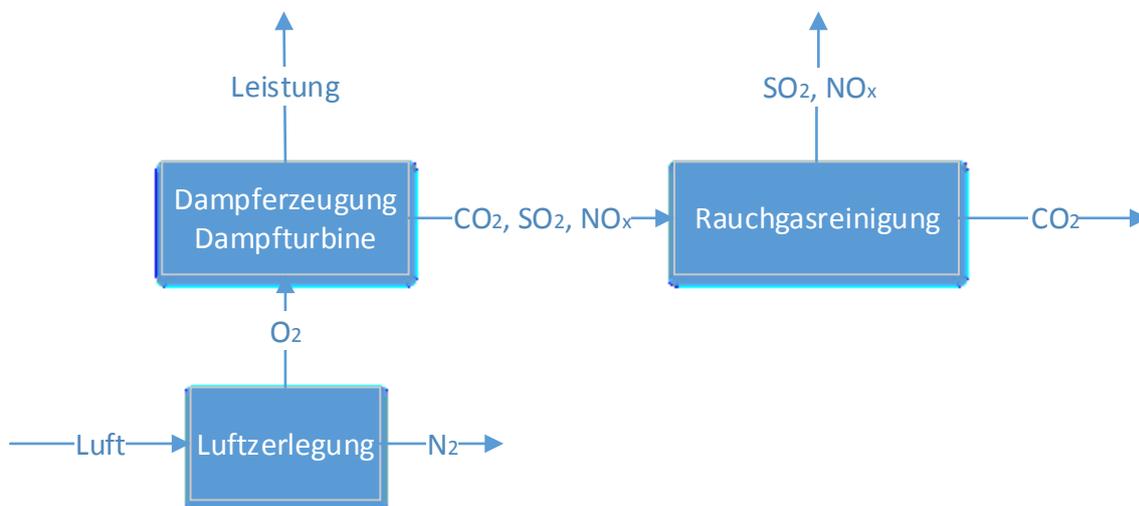


Abbildung 26: Oxyfuel Verfahren

3.7.2 Meerwasser

Durch die anthropogen verursachte Kohlendioxidsteigerung nimmt nicht nur der Anteil von CO_2 in der Luft, sondern auch im Meerwasser zu. Dabei löst sich Kohlendioxid, wie andere Gase, im Wasser. Die genaue Zusammensetzung des Meerwassers ist im Anhang der Tabelle 28 und der Tabelle 29 zu entnehmen. Bei der Reaktion von CO_2 bildet sich Kohlensäure, eine zweibasige Säure, die in zwei weiteren Stufen dissoziiert (vgl. Formel (13) und (14)).



Neben den physikalisch gelösten CO_2 und Spuren von H_2CO_3 (Kohlensäure) existieren im Wasser noch die Formen Hydrogencarbonat, HCO_3^- , und Carbonat, CO_3^{2-} . Der pH-Wert bestimmt in welchen Mengen die drei Spezies vorliegen (vgl. Abbildung 27). Dieser liegt im Meerwasser im Bereich von 7,8-8,4. Deshalb stellt Hydrogencarbonat mit 90% den größten Anteil dar, gefolgt von Carbonat mit ca. 10% Anteil. Gelöstes CO_2 liegt als flüchtige Komponente vor, welche sich mit der Atmosphäre im Austausch befindet. Diese Verhältnisse sorgen dafür, dass das Meer gut gepuffert und somit der pH-Wert unempfindlich gegen weitere Säure- oder Basenzufuhr ist.

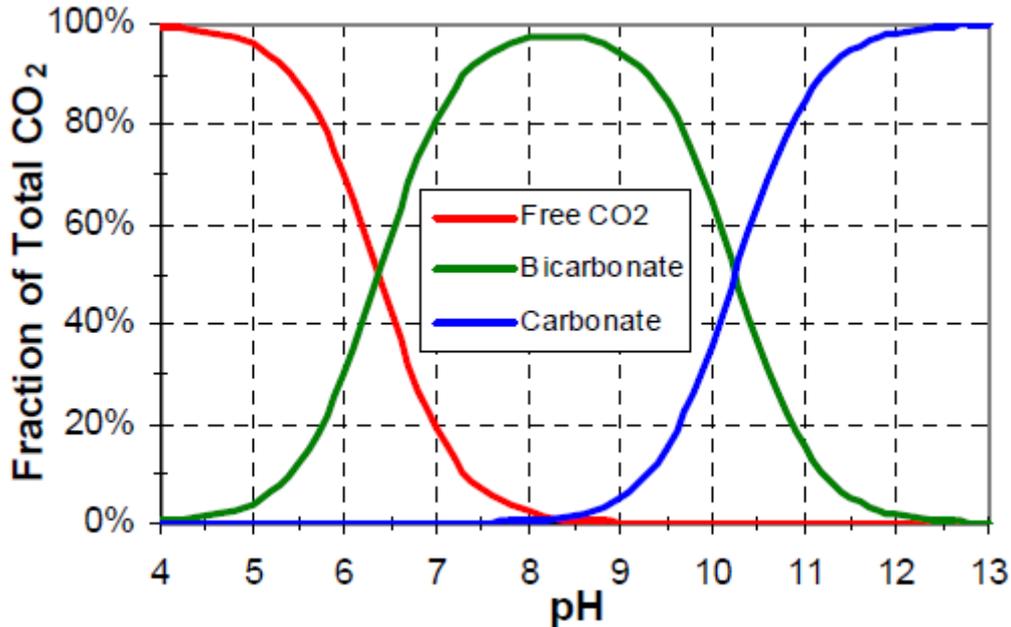


Abbildung 27: CO_2 , H_2CO_3^* und CO_3^{2-} Verteilung abhängig vom pH-Wert [30]

Zur vollständigen Charakterisierung des Kohlendioxids im Meerwassers stehen vier verschiedenen Messgrößen zur Verfügung: der pH-Wert, der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC), die Gesamtalkalinität (TA) und der CO₂-Partialdruck. Außerdem sind die Löslichkeit von CO₂ und die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure sehr präzise in der Literatur angegeben.

Der DIC beschreibt die Gesamtmenge des gelösten anorganischen Kohlenstoffs und ist eine Größe für die Zu- und Abfuhr von Kohlenstoff im gelösten anorganischen Kohlenstoffreservoir. Die Zusammensetzung des DIC ist in Formel 15 angegeben. Die gelöste Kohlensäure, welche nur in Spuren vorliegt, wird der, um den Faktor 600, größeren Mengen an gelösten CO_{2(aq)} zugerechnet.

$$\text{DIC} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (15)$$

Die Gesamtalkalinität ist ein Maß für das Säurebindungsvermögen des Meerwassers und beruht zu 95% auf den Anionen der Kohlensäure. Die beiden anderen Messgrößen, der pH-Wert und der CO₂-Partialdruck, sind temperaturabhängige Größen. Der CO₂-Partialdruck beschreibt gemäß dem Henryschen Gesetz, den im Gleichgewicht mit der gelösten CO_{2(aq)} Menge vorliegenden CO₂-Partialdruck in der Gasphase. Sind die Partialdrücke in der wässrigen und Gasphase gleich befinden sich diese zwei Systeme im Gleichgewicht. Ist der Partialdruck in der Lösung größer als in der Gasphase, wird CO₂ von der Lösung in die Gasphase übergehen. [31]

3.7.2.1 CO₂-Strippung

Eine Möglichkeit zur Entfernung des CO₂ aus dem Meerwasser ist die Strippung mit Dampf oder Luft. Die Triebkraft bei der Entfernung von CO₂ stellt das Konzentrationsgefälle dar. Dieses Konzentrationsgefälle ergibt sich als Differenz der gelösten Konzentration an CO₂ am Beginn und der Sättigungskonzentration. Um eine maximale CO₂ Ausbeute zu erlangen gilt es, das Konzentrationsgefälle zu erweitern, indem der CO₂ Partialdruck der Gasphase verringert wird.

Eine der häufigsten Optionen CO₂ aus dem Wasser zu entfernen ist die Strippkolonne. Im ersten Schritt gilt es das Meerwasser anzusäuern um einen pH-Wert von ungefähr 4 zu erreichen, damit die gesamte Menge an Kohlenstoff als gelöstes CO_{2(aq)} vorliegt. Dieses angesäuerte Wasser strömt von oben in die Strippkolonne. [32] Die Kolonne selbst kann als Boden- oder Füllkörperkolonne ausgeführt sein. Als Füllkörper finden zumeist Pall- oder Raschigringe, mit einer Größe von 25-50mm, Verwendung, um eine große Oberfläche für den Gasaustausch zu erzeugen. Das Wasser fließt über die Füllkörper und eine große Oberfläche für den Gasaustausch wird dadurch erzeugt. Die Luft oder der Dampf, zum Austreiben des CO₂, strömt von unten nach oben in die Kolonne und wird am Kopf der Kolonne abgezogen. [33]

Um eine Strippkolonne auszulegen ist es notwendig die theoretischen Stufen zu ermitteln, welche abhängig von der eingehenden bzw. ausgehenden CO_2 Konzentration im Wasser, dem Luftstrom und der Henry Konstante für CO_2 bei der Betriebstemperatur sind. Weniger Stufen sind notwendig, wenn die Henry Konstante sowie der Luftstrom hoch ist. Aus dieser Stufenanzahl lässt sich die Höhe der einzelnen Stufen ermitteln. Die Anzahl der Stufen sowie deren Höhe ergibt die Höhe des Stripping Towers. [34]

Typische Größen für den Stripping Tower ist eine Oberflächenbeladung von **40-100 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$** . Die angewandte Packungshöhe variiert zwischen **3-5 m**. Solche Anlagen ermöglichen eine CO_2 Abscheidung bis zu 95%. [33]

Eine andere Variante zum Austreiben von CO_2 stellt ein Diffusor dar. Dabei erfolgt eine Verdichtung der Luft, welche dem Diffusor zugeführt wird. Vom Diffusor tritt die Luft in Form feiner Bläschen aus und durchströmt das Wasser. [32]

Zu beachten ist bei beiden Varianten, dass mit der CO_2 Austreibung der pH-Wert wieder ansteigt und somit mehr gebundenes CO_2 vorliegt. Aus diesem Grund nimmt die Geschwindigkeit des CO_2 Transportes in die Luft, zum Boden der Kolonne, hin ab. Folglich ist eine längere Verweilzeit und somit eine höhere Kolonne notwendig. [30]

3.7.3 Dampferzeugung

Dampf kann für den industriellen Gebrauch auf verschiedenste Art und Weise erzeugt werden. Zu den gängigsten Verfahren zählen der Großraumwasserkessel, der Schnelldampferzeuger, der Reindampferzeuger, der elektrisch beheizte Dampferzeuger und der Wärmeträger-Überhitzer.

Der Großraumwasserkessel ist die zurzeit am meisten verwendete Form der Dampferzeuger. Die Leistungen solcher Anlagen reichen bis zu 30 t/h und einen Druck von 32 bar. In einem liegenden Kessel befindet sich ein Flammrohr mit vorgeschaltetem Brenner. Die heißen Rauchgase erfahren eine Umlenkung in der hinteren Wendekammer und durchströmen den ersten Rauchgaszug, eine weitere Umlenkung erfolgt in der vorderen Wendekammer, von der das Rauchgas über den zweiten Rauchgaszug abgeleitet wird. In Abbildung 28 ist die Prozessführung eines Großraumwasserkessels dargestellt.

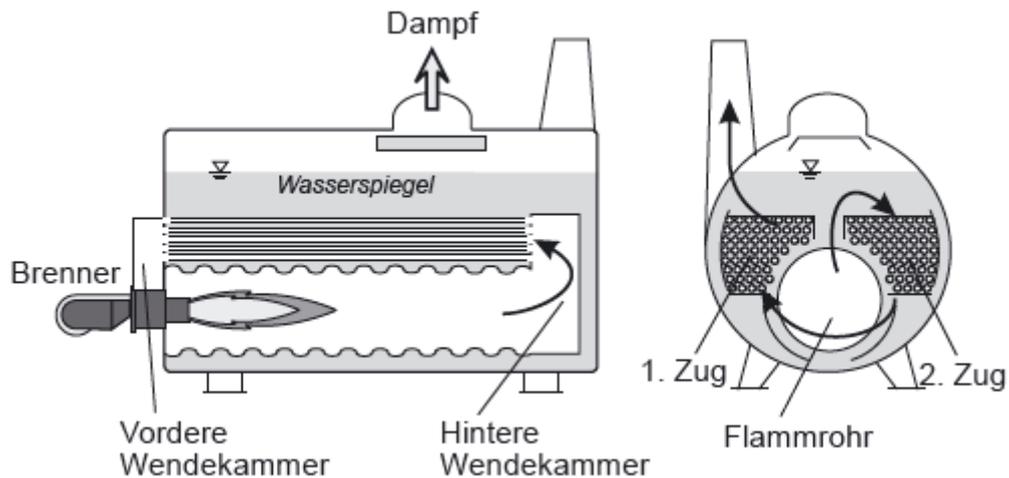


Abbildung 28: Großraumwasserkessel [35]

Mit dem Großraumwasserkessel sind Wirkungsgrade von bis zu 98% möglich. Überhitzter Dampf wird erzeugt, indem der gesättigte Dampf durch ein weiteres Rohrbündel in der hinteren Wendekammer strömt. Die Vorteile eines Großraumwasserkessels sind die gute Speicherkapazität hinsichtlich Lastschwankungen, die Erzeugung von trockenem Dampf und die Parallelschaltung mehrerer Kessel ist leicht möglich. Nachteilig sind die hohen Anschaffungspreise, die Baugröße und die langen Anfahrzeiten zu erwähnen.

Schnelldampferzeuger kommen zum Einsatz, wenn keine kontinuierliche Dampferzeugung notwendig ist. Eine mit wassergefüllte Rohrschlange wird dem Brenner und den entstehenden Rauchgasen im Gegenstrom zugeführt, siehe Abbildung 29. Aufgrund der großen Fläche der Rohrschlange und der kleinen Wassermenge ergeben sich geringe Anfahrzeiten. Weitere Vorteile des Schnelldampferzeugers sind geringe Anschaffungskosten und kleine Baugrößen. Nachteilig sind die hohe Dampfeuchte, der schwankende Druck sowie der hohe Wartungsaufwand aufgrund des großen Schaltaufwandes.

Schnelldampferzeuger werden mit Leistungen von bis zu 7 t/h und einem Druckniveau von 30 bar angeboten.

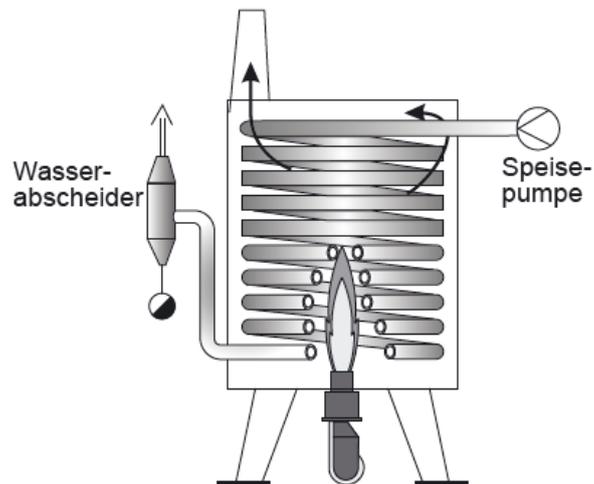


Abbildung 29: Schnelldampferzeuger [35]

Reindampferzeuger werden nach dem Prinzip der Rohrbündelwärmetauscher realisiert. Als Heizquelle dient Satttdampf. Das Prinzip eines Reindampferzeugers ist in Abbildung 30 dargestellt. Der Vorteil von Reindampferzeuger ist, dass die Beheizung nicht mit Öl- oder Gasbrenner erfolgt, sondern zur Dampferzeugung Satttdampf nutzen, welcher in anderen Prozessen bereitgestellt werden kann.

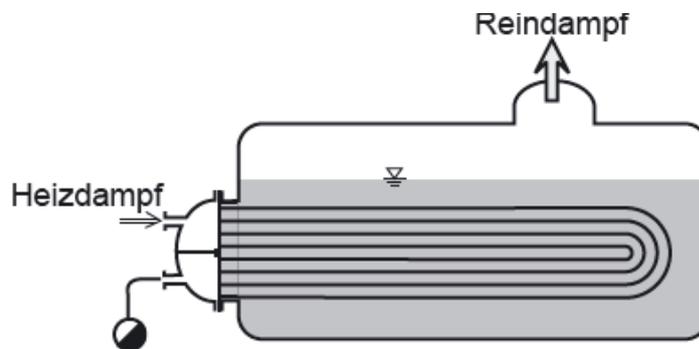


Abbildung 30: Reindampferzeuger [35]

Elektrisch beheizte Dampferzeuger besitzen als Heizquelle ein Bündel von Tauchstäben und funktionieren nach dem Tauchsieder-Prinzip. Anwendung finden solche Dampferzeuger in kleinen Bereichen von bis zu 50 l/h. Dieses Prinzip ist für den großtechnischen Maßstab aufgrund der Unwirtschaftlichkeit der elektrischen Heizschlange nicht geeignet.

Bei Wärmeträger-Erhitzer findet als Wärmeträger Thermalöl, mit einer Temperatur von bis zu 380°C, Anwendung. Im nachgeschalteten Rohrbündelwärmetauscher gibt das Thermalöl Wärme ab und Dampf wird erzeugt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass das Thermalöl nahezu drucklos zirkuliert, wodurch die Anforderungen an Armaturen hinsichtlich der Druckstufe gering sind. Großer Nachteil ist die Giftigkeit von Thermalöl, wodurch sich größere Sicherheitsauflagen ergeben. [35]

3.7.4 Kohlendioxidtransport

Aufgrund der Tatsache, dass Erzeugung und Verwendung von Kohlendioxid an unterschiedlicher Stelle stattfinden ist der Transport von CO₂ eine Notwendigkeit. Für den Transport stehen vier verschiedene Technologien zur Verfügung: per Schiff, Pipeline, Bahn und LKW. Für den kontinuierlichen Transport von großen Mengen ist die Pipeline am Sinnvollsten.

Der zuverlässige Transport von Erdgas, Öl, usw. über lange Distanzen ist weltweit bekannt und Stand der Technik. Aus diesen Anwendungen lassen sich Rückschlüsse für den CO₂ Transport per Pipeline ziehen. Folgende Elemente sind für den Pipelinebau zu beachten:

- Rohre aus hochqualitativem Karbonstahl mit Ummantelung zum Schutz gegen äußere Korrosion und mechanischen Beschädigungen
- Kompressorstation am Einspeisepunkt
- Nachverdichterstationen im Trassenverlauf
- Sicherheitsventile
- Kathodischer Korrosionsschutz

Um bei gegebenem Pipelinedurchmesser eine möglichst große Menge CO₂ zu befördern ist eine entsprechend hohe Dichte erforderlich. Der gasförmige Transport wird für lange Strecken nicht in Betracht gezogen wegen der geringen Effektivität. Bei flüssigem CO₂ und moderaten Drücken könnte es aufgrund des Geländeverlaufs und anderer Faktoren zur teilweisen Verdampfung des CO₂ kommen. Das entstehende Zwei-Phasen Gemisch ist schwer handhabbar und es gilt ein solches zu vermeiden. Deshalb wird CO₂ bevorzugt in superkritischer bzw. dichter Phase transportiert. Bei Drücken von 7,38 MPa und Temperaturen von größer als 31,4 °C liegt CO₂ als superkritische und bei Temperaturen zwischen -60 und 31,4 °C als dichte Phase vor. Im dichten bzw. superkritischen Zustand ist das CO₂ nicht flüssig, weist aber ähnlich gute Fließeigenschaften bzw. die nötige hohe Dichte auf. Für den effektiven Transport ist die Aufrechterhaltung des Druckes von 7,38 MPa über den gesamten Pipelineverlauf notwendig. [27]

3.8 Meerwasserentsalzung

Die Gewinnung von Salz bzw. Trinkwasser aus Meerwasser wird seit Jahrhunderten von Jahren betrieben. Die Entsalzung ist ein chemisch, energetisch und operativ aufwändiger Prozess. In den nachfolgenden Kapiteln 3.8.1 bis 3.8.4 erfolgt eine genauere Beschreibung der einzelnen Meerwasserentsalzungstechnologien. Grundsätzlich wird zwischen thermischen und membranbasierten Verfahren unterschieden werden. Zu den thermischen Verfahren zählen alle Techniken, welche auf der Verdampfung des Meerwassers und anschließender Kondensation des Dampfes basieren. Zu dieser Kategorie gehören der mehrstufige Entspannungsverdampfer und die Multi-Effekt-Destillation.

Die thermischen Verfahren nutzen unterschiedliche Druckstufen um eine Verdampfung des Wassers auch unterhalb der Siedetemperatur zu ermöglichen. Nach der Verdampfung kondensiert der Dampf an Wärmetauscherflächen, welche gleichzeitig das auf der anderen Seite einströmende kühle Meerwasser vorwärmen. Durch diese Vorwärmung minimiert sich der Energieaufwand. Zudem benötigen thermische Verfahren auch Kühlwasser, welches gemeinsam mit dem Konzentrat am Ende der Anlage ins Meer zurück geleitet wird.

Zu den membranbasierten Technologien zählen die Umkehrosmose und die Elektrodialyse.

3.8.1 Mehrstufiger Entspannungsverdampfer

In den mehrstufigen Entspannungsverdampfer (kurz MSF) wird vorgewärmtes Wasser mit Dampf auf 120°C erhitzt. Im Anschluss fließt es in die erste Verdampfungskammer, in der ein geringer Teil des Wassers sehr schnell verdampft (sogenannter „Flash“). Der entstehende Wasserdampf kondensiert an den kühleren Wärmetauscherflächen zu Trinkwasser und wärmt zugleich einströmendes Meerwasser vor. Das Restwasser, welches in der ersten Kammer nicht verdampft, tritt in eine zweite Verdampfungskammer über, welche einen niedrigeren Druck aufweist. In dieser Kammer verdampft wieder ein Teil des Meerwassers. Dieser Vorgang wiederholt sich, wobei Anlagen mit bis zu 40 Kammern möglich sind. [36]

Die Gesamtanlage der MSF besteht im Wesentlichen aus drei Hauptteilen, welche in Abbildung 31 dargestellt sind, dem Enderhitzer, der Wärmerückgewinnungszone und der Rückkühlzone.

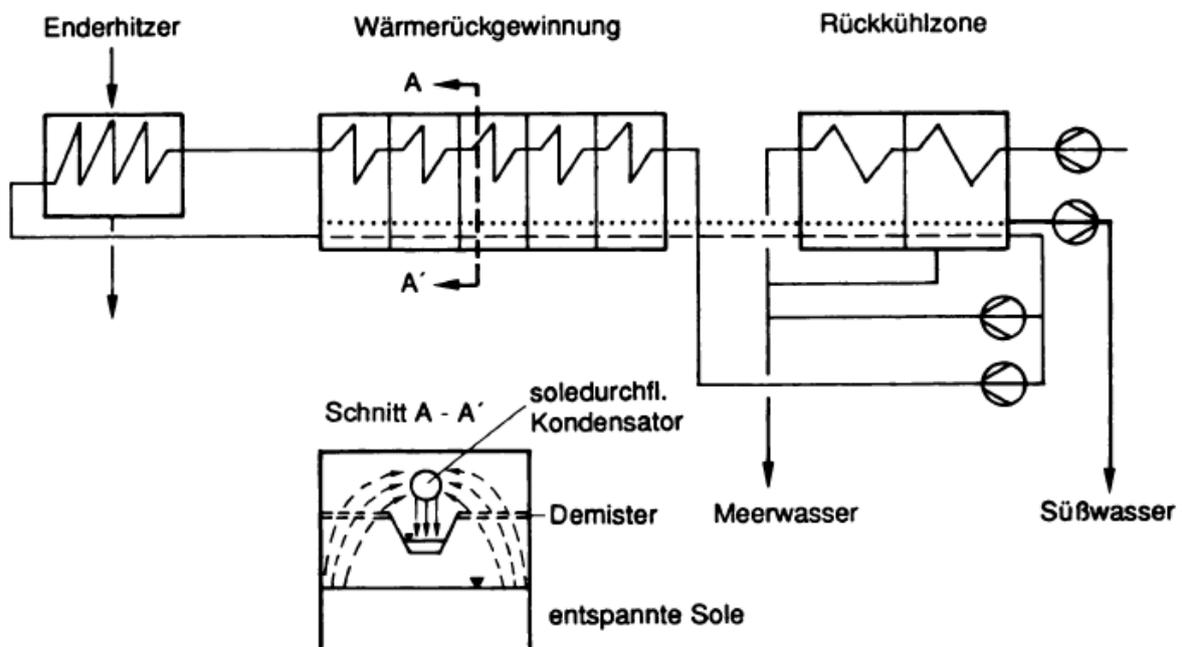


Abbildung 31: Mehrstufiger Entspannungsverdichter [37]

Der Enderhitzer ist als Heizdampfkondensator ausgebildet. Die Wärmerückgewinnungszone besteht aus einem Entspannungsteil, einer Dampf-Flüssigkeitstrennung und einem Kondensationsteil. Das Meerwasser, welches einer Vorwärmung in der Wärmerückgewinnungszone unterzogen wurde, wird im Enderhitzer auf die Temperatur von 120°C gebracht und der ersten Entspannungsstufe zugeleitet. In der Rückkühlzone erfolgt die Kühlung der umlaufenden Sole mithilfe von frischem Meerwasser. [37]

MSF Anlagen bestehen zumeist aus mehreren Einheiten, welche sich wiederum aus den unterschiedlichen Kammern zusammensetzt. Der durchfließende Wasserstrom kann eine Breite von 20 m und eine Länge von 100 m erreichen. Der thermische Energieaufwand für MSF Anlagen beträgt **250-330 MJ/m³**. Zusätzlich sind noch etwa **3-5 kWh/m³** an elektrischer Energie zum Pumpen des Wassers bzw. zum Betrieb notwendig. [36]

3.8.2 Multi-Effekt-Destillation

Bei der Multi-Effekt-Destillation, kurz MED, erfolgt eine Aufbringung einer dünnen Schicht von Meerwasser auf warme Wärmetauscherflächen, an welchen es verdampft. Auch bei diesem Verfahren folgen, wie bei der MSF, mehrere Kammern mit abnehmendem Druck aufeinander. Eine Erwärmung der Verdampfungsflächen der nachfolgenden Kammern findet durch den Dampf der vorherigen Kammer statt, wodurch der Dampf kondensiert. Die maximale Temperatur bei dieser Anwendung beträgt 70°C, weshalb auch der Energieaufwand gegenüber dem MSF Verfahren geringer ist. Der thermische Energieaufwand beläuft sich dabei auf **145 MJ/m³** und elektrisch müssen **1,5-2,5 kWh/m³** zugeführt werden. [36]

3.8.3 Umkehrosmose

Die Grundlage für die Umkehrosmose bilden synthetische, semipermeable Membranen, welche unter Druck Wasser aber nicht Salze passieren lassen. Am häufigsten kommen zur Meerwasserentsalzung spiralförmig gewickelte Membranen zum Einsatz, welche nach außen eine zylindrische Form aufweisen. Das Meerwasser wird unter einem Druck von 80 bar gegen die erste Membran gepresst wodurch ein Teil des Wassers durch die Membran strömt. Das restliche Wasser, in welchem sich das Salz aufkonzentriert, wird der nächsten Membran zugeführt. In jedem Druckzylinder befinden sich bis zu acht der Membranelemente, welche wiederum parallel zu Einheiten verschalten sind. Die Ausbeute des Trinkwassers liegt bei ungefähr 50% des einströmenden Meerwassers. Der Rest wird als Konzentrat wieder zurück ins Meer geleitet, nachdem über Druckaustauscher eine Rückgewinnung eines Teils der hydraulischen Energie erfolgt.

Der spezifische elektrische Energieaufwand beträgt zwischen **2,5-3,5 kWh/m³**. Im Vergleich zu den thermischen Verfahren ist der Energieaufwand geringer, weil keine thermische Energie nötig ist. Nachteilig ist der hohe Verschleiß an Membranelemente zu erwähnen, welche eine Lebensdauer von 3-7 Jahre aufweisen. [36]

3.8.4 Elektrodialyse

Bei der Elektrodialyse handelt es sich um ein spezielles Ionenaustauschverfahren. Die verwendeten Membranen bestehen aus Kunststoffen, wie z.B. Polyethylen, in denen feinkörnige Ionenaustauschharze verteilt sind.

Die Elektrodialyseeinheit besteht aus mehreren Kammern, welche vom Meerwasser durchflossen werden (vgl. Abbildung 32). Die Kammern bilden sich durch Abwechslung von Kationen- und Anionendurchlässigen Membranen. In den beiden Endkammern sind Elektroden angeordnet, welche zum Anlegen der Gleichspannung dienen.

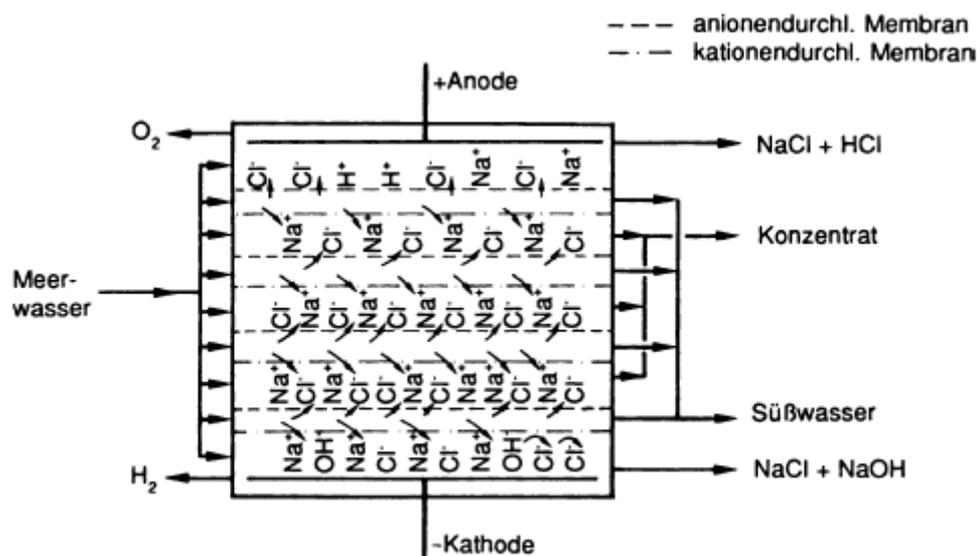


Abbildung 32: Elektrodialyse [37]

Bei der angebrachten Gleichspannung wandern die Kationen zur Kathode und die Anionen zu Anode. Nach Durchtritt einer für sie durchlässigen Membran, werden sie von einer Gegenmembran gestoppt, welche für sie nicht passierbar ist. Daraus ergibt sich, dass abwechselnd Kammern mit einem Überschuss bzw. einer Verarmung von NaCl vorliegen. In jeder zweiten Kammer ergibt sich fast gänzlich entsalztes Wasser, während in den anderen, dazwischenliegenden Kammern eine aufkonzentrierte Lösung vorliegt. [37]

Für das Anbringen der Gleichspannung ist ein elektrischer Aufwand von **25 kWh/m³** nötig. Thermische Energie ist bei diesem Verfahren nicht notwendig. [36]

Bis jetzt hat sich dieses Verfahren in der großtechnischen Meerwasserentsalzung nicht durchsetzen können, aufgrund der hohen Anforderungen, die an die Membran gestellt werden. Außerdem muss eine Aufbereitung des Meerwassers erfolgen, denn geringe Menge an organischen oder kolloidal gelösten Bestandteilen verstopfen die Membranen. [37]

4 Berechnung

In diesem Kapitel erfolgt eine genaue Beschreibung der durchgeführten Stoff-, Wärme- und Energiebilanzen. Im Anschluss an die theoretische Beschreibung folgt ein Fallbeispiel mit Ergebnissen.

4.1 Stoffbilanzen

In diesem Kapitel findet eine Erläuterung der Massenströme in den unterschiedlichen Verfahrensstufen statt.

4.1.1 Elektrolyse

Zur Berechnung der Wasserstoffmenge, die sich durch die Elektrolyse ergibt, erfolgt eine Annahme der entsprechenden elektrischen Leistung. Außerdem muss die Zahl der Volllaststunden, die die Windenergieanlage in Betrieb ist, festgelegt werden. Ist die Anzahl der Volllaststunden geringer als 8760 h/Jahr, muss die elektrische Leistung mit den Stunden multipliziert werden um die entsprechende elektrische Energie zu errechnen, vgl. Formel (16). Erfolgt das Betreiben der Anlage kontinuierlich über das gesamte Jahr entfällt dieser Schritt.

$$\text{elektrische Energie [kWh]} = \text{elektrische Leistung [kW]} * \text{Volllaststunden [h]} \quad (16)$$

Für die einzelnen Elektrolysesysteme sind in den Kapiteln 3.2.2.1 und 3.2.2.2 der Energiebedarf, der Leistungsbereich als auch die energetischen Wirkungsgrade (kurz WG_{EL}) angegeben. Durch dividieren der elektrischen Leistung durch den Energiebedarf ergibt sich die gewonnene Menge an Wasserstoff, H_2 , siehe Formel (17). Findet die Leistung Verwendung, muss diese durch die Jahresstunden und dem Energiebedarf dividiert werden, wie in Formel (18) dargestellt. Berechnet wird eine über das gesamte Jahr gemittelte Wasserstoffmenge (Gesamtmenge pro Jahr).

$$H_2 \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{\text{elektrische Leistung [kW]}}{\text{Energiebedarf} \left[\frac{kWh}{m^3 H_2} \right]} \right) \quad (17)$$

$$H_2 \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{\text{elektrische Energie [kWh]}}{\text{Jahresstunden [h]} * \text{Energiebedarf} \left[\frac{kWh}{m^3 H_2} \right]} \right) \quad (18)$$

Zur Berechnung der benötigten Wassermenge, vgl. Formel (19), bzw. sich ergebende Sauerstoffmenge, siehe Formel (20), wird die Gleichung zur Wasserzerlegung

herangezogen. Somit reagiert ein Mol Wasser zu einem Mol Wasserstoff, während nur $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff entsteht. Unter Zuhilfenahme der entsprechenden Molmassen, Dichten bzw. der errechneten Menge an Wasserstoff findet ein Rückschluss auf die Stoffströme statt.

$$H_2O \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{(m_{H_2} \left[\frac{g}{h} \right] * MM_{H_2O} \left[\frac{g}{mol} \right] * n_{H_2O} [mol])}{(MM_{H_2} \left[\frac{g}{mol} \right] * n_{H_2} [mol])} \right) / \rho_{H_2O} \left[\frac{g}{m^3} \right] \quad (19)$$

$$O_2 \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{(m_{H_2} \left[\frac{g}{h} \right] * MM_{O_2} \left[\frac{g}{mol} \right] * n_{O_2} [mol])}{(MM_{H_2} \left[\frac{g}{mol} \right] * n_{H_2} [mol])} \right) / \rho_{O_2} \left[\frac{g}{m^3} \right] \quad (20)$$

Ein Elektrolyseur arbeitet immer in einen bestimmten Leistungsbereich. Durch dividieren der Wasserstoffmenge durch den Leistungsbereich ergibt sich die Anzahl von Elektrolyseeinheiten, welche notwendig sind um die entstehende Menge an Wasserstoff zu verarbeiten.

$$\text{Elektrolyseeinheiten} [-] = \frac{H_2 \left[\frac{m^3}{h} \right]}{\text{Leistungsbereich} \left[\frac{m^3}{h} \right]} \quad (21)$$

4.1.2 Methanisierung

Unter Verwendung der Sabatier Reaktion können die Stoffströme, welche sich in der Methanisierung ergeben, errechnet werden. In der Methanisierungsreaktion reagieren vier Mole Wasserstoff und ein Mol Kohlendioxid zu einem Mole Methan und zwei Mole Wasser.

Formel (22) beschreibt den Umsatz der Methanisierungsreaktion, welcher die, auf die Molzahl bezogene Änderung des Wasserstoffs darstellt. $n_{i,0}$ stellt jeweils den Eingangsmolenstrom und n_i die Ausgangsmolenstrom dar.

$$U_{H_2} = \frac{n_{H_2,0} - n_{H_2}}{n_{H_2,0}} \quad (22)$$

Die stöchiometrische Bilanz der Gleichung ergibt sich nach Formel (23), bezogen auf den Umsatz der Reaktion. γ_i und γ_{H_2} stellen die Stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente i und H_2 der Reaktion dar.

$$\Delta n_i = n_{i,0} - n_i = \frac{\gamma_i}{|\gamma_{H_2}|} n_{H_2,0} * U_{H_2} \quad (23)$$

Unter Berücksichtigung der entstehenden Mole, der Molmasse und der Dichte lässt sich die Methanmenge, die Wassermenge und die Kohlendioxidmenge errechnen (vgl. Formel (24)-(26)).

$$CH_4 \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{\Delta n_{CH_4} \left[\frac{mol}{h} \right] * MM_{CH_4} \left[\frac{g}{mol} \right]}{\rho_{CH_4} \left[\frac{g}{m^3} \right]} \right) \quad (24)$$

$$H_2O_{MR} \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{(\Delta n_{H_2O} \left[\frac{mol}{h} \right] * MM_{H_2O} \left[\frac{g}{mol} \right])}{\rho_{H_2O} \left[\frac{g}{m^3} \right]} \right) * \quad (25)$$

$$CO_2 \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{(\Delta n_{CO_2} \left[\frac{mol}{h} \right] * MM_{CO_2} \left[\frac{g}{mol} \right])}{\rho_{CO_2} \left[\frac{g}{m^3} \right]} \right) \quad (26)$$

Der Umsatz der Methanisierungsreaktion beträgt nicht 100%, folglich enthält das Abgas der Methanisierung auch Wasserstoff und Kohlendioxid. Diese Wasserstoff- und Kohlendioxidmenge errechnet sich nach Formel (27) bzw. (28). Die gesamte Abgasmenge setzt sich somit aus Methan, Kohlendioxid Wasserstoff und Wasserdampf zusammen, siehe Formel (29).

$$H_2 \text{ im Abgas} \left[\frac{m^3}{h} \right] = H_2 \left[\frac{m^3}{h} \right] * (1 - U_{MR}) \quad (27)$$

$$CO_2 \text{ im Abgas} \left[\frac{m^3}{h} \right] = CO_2 \left[\frac{m^3}{h} \right] * (1 - U_{MR}) \quad (28)$$

$$\text{Abgasstrom} \left[\frac{m^3}{h} \right] = CH_4 \left[\frac{m^3}{h} \right] + CO_2 \text{ im Abgas} \left[\frac{m^3}{h} \right] + H_2 \text{ im Abgas} \left[\frac{m^3}{h} \right] + H_2O \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad (29)$$

4.1.3 Gasaufbereitung

Eine Reinigung des, aus der Methanisierung austretenden Gasstromes, erfolgt in der Gasaufbereitung. Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, besitzt jedes Verfahren der Gasaufbereitung unterschiedliche Durchsätze und Flächenbedarfe. Die benötigten Anlagen zur Reinigung des Gases ergeben sich aus der Division des Abgasstromes durch den möglichen Durchsatz. Die benötigte Anlagenfläche errechnet sich aus der Multiplikation des Flächenbedarfs pro Anlage mal der ermittelten Anzahl an Anlagen, siehe Formel (31).

$$\text{benötigte Anlagen} [-] = \frac{\text{Abgasstrom} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]}{\text{Durchsatz} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]} \quad (30)$$

$$\text{Anlagenfläche} [\text{m}^2] = \text{benötigte Anlagen} [-] * \text{Flächenbedarf} [\text{m}^2] \quad (31)$$

4.1.4 LNG

Das gereinigte Abgas, welches fast ausschließlich aus Methan besteht, wird in einem weiteren Schritt abgekühlt und verflüssigt, wobei LNG entsteht. Durch diese Verflüssigung erhöht sich die Dichte des Stoffes und folglich verringert sich das Volumen. Unter Berücksichtigung der Dichtunterschiede ist in Formel (32) das LNG Volumen dargestellt.

$$\text{LNG} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] = \frac{\text{CH}_4 \text{ im Abgas} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] * \rho_{\text{CH}_4} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]}{\rho_{\text{LNG}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]} \quad (32)$$

4.1.5 Kohlendioxidabscheidung

Das für die Methanisierung notwendige Kohlendioxid ergibt sich nach Formel (26). Um die Kohlendioxidmenge, welche extern zu Verfügung gestellt werden muss, abzuschätzen, erfolgt eine Subtraktion der benötigten Kohlendioxidmenge, minus der Kohlendioxidmenge aus der Gasaufbereitung, falls dieses Kohlendioxid aus dem Abgas abgetrennt wird, siehe Formel (33). Ansonsten findet die Bereitstellung des gesamten Kohlendioxids zur Methanisierung extern statt.

$$\text{CO}_2 \text{extern} = \text{CO}_2 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] - \text{CO}_2 \text{ im Abgas} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \quad (33)$$

4.1.5.1 Oxyfuel Verbrennungsrechnung

Im ersten Schritt wird die minimale Sauerstoffmenge für die jeweiligen Bestandteile des Brennstoffes, unter Zuhilfenahme der molaren Volumina, der Molmassen und den jeweiligen Anteilen im Brennstoff (abgekürzt durch Br.), berechnet. Bei der Kohlenstoffgleichung wird von einer vollkommenen, vollständigen Verbrennung ausgegangen. Das heißt der gesamte Kohlenstoff nimmt an der Verbrennung teil. Daneben sind noch die Wasserstoffreaktion und die Schwefelreaktion zur Berechnung des Mindestsauerstoffbedarfs von Bedeutung. Die Umwandlung des im Brennstoff gebundenen Sauerstoffs muss von dem Mindestsauerstoffbedarf abgezogen werden, weil jener schon im Brennstoff vorhanden ist.

$$C + O_2 \leftrightarrow CO_2 \quad O_{2,min,C} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] = \frac{V_{m,CO_2} \left[\frac{m^3 O_2}{kmol} \right]}{MM_C \left[\frac{kg_C}{kmol} \right]} * x_C \left[\frac{kg_C}{kg_{Br.}} \right] \quad (34)$$

$$H + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O \quad O_{2,min,H} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] = \frac{\left(0,5 * V_{m,H_2O} \left[\frac{m^3 O_2}{kmol} \right] \right)}{MM_{H_2} \left[\frac{kg_H}{kmol} \right]} * x_H \left[\frac{kg_H}{kg_{Br.}} \right] \quad (35)$$

$$S + O_2 \leftrightarrow SO_2 \quad O_{2,min,S} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] = \frac{V_{m,SO_2} \left[\frac{m^3 O_2}{kmol} \right]}{MM_S \left[\frac{kg_S}{kmol} \right]} * x_S \left[\frac{kg_S}{kg_{Br.}} \right] \quad (36)$$

$$O_2(s) \leftrightarrow O_2(g) \quad O_{2,min,O_2} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] = \frac{V_{m,O_2} \left[\frac{m^3 O_2}{kmol} \right]}{MM_{O_2} \left[\frac{kg_{O_2}}{kmol} \right]} * x_{O_2} \left[\frac{kg_{O_2}}{kg_{Br.}} \right] \quad (37)$$

$$O_{2,min} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] = O_{2,min,C} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] + O_{2,min,H} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] + O_{2,min,S} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] - O_{2,min,O_2} \left[\frac{m^3 O_2}{kg_{Br.}} \right] \quad (38)$$

Im zweiten Schritt wird die Mindestabgasmenge, siehe Formel (43), welche sich aus den verschiedenen Bestandteilen des Brennstoffs zusammensetzt, berechnet. Dabei wird angenommen, dass der gesamte Sauerstoff an der Verbrennung teilnimmt und sich kein Sauerstoff im Abgas befindet.

$$V_{CO_2} \left[\frac{m^3 CO_2}{kg_{Br.}} \right] = \frac{V_{m,CO_2} \left[\frac{m^3 CO_2}{kmol} \right]}{MM_C \left[\frac{kg_C}{kmol} \right]} * x_C \left[\frac{kg_C}{kg_{Br.}} \right] \quad (39)$$

$$V_{SO_2} \left[\frac{m^3 SO_2}{kg_{Br.}} \right] = \frac{V_{m,SO_2} \left[\frac{m^3 SO_2}{kmol} \right]}{MM_S \left[\frac{kg_S}{kmol} \right]} * x_S \left[\frac{kg_S}{kg_{Br.}} \right] \quad (40)$$

$$V_{N_2} \left[\frac{m^3 N_2}{kg_{Br.}} \right] = \frac{V_{m,N_2} \left[\frac{m^3 N_2}{kmol} \right]}{MM_{N_2} \left[\frac{kg_{N_2}}{kmol} \right]} * x_{N_2} \left[\frac{kg_{N_2}}{kg_{Br.}} \right] \quad (41)$$

$$V_{H_2O} \left[\frac{m^3 H_2O}{kg_{Br.}} \right] = \frac{V_{m,H_2O} \left[\frac{m^3 H_2O}{kmol} \right]}{MM_{H_2} \left[\frac{kg_H}{kmol} \right]} * x_H \left[\frac{kg_H}{kg_{Br.}} \right] + \frac{V_{m,H_2O} \left[\frac{m^3 H_2O}{kmol} \right]}{MM_{H_2O} \left[\frac{kg_{H_2O}}{kmol} \right]} * x_{H_2O} \left[\frac{kg_{H_2O}}{kg_{Br.}} \right] \quad (42)$$

$$V_{min.} \left[\frac{m^3}{kg_{Br.}} \right] = V_{CO_2} \left[\frac{m^3_{CO_2}}{kg_{Br.}} \right] + V_{SO_2} \left[\frac{m^3_{SO_2}}{kg_{Br.}} \right] + V_{N_2} \left[\frac{m^3_{N_2}}{kg_{Br.}} \right] + V_{H_2O} \left[\frac{m^3_{H_2O}}{kg_{Br.}} \right] \quad (43)$$

Befindet sich Sauerstoff im Abgas muss eine neue Luftüberschusszahl λ berechnet werden, siehe Formel (44). Im Anschluss erfolgt eine Multiplikation der Luftüberschusszahl mit dem Mindestsauerstoffbedarf um den tatsächlichen Sauerstoffbedarf abzuschätzen. Um die tatsächliche Abgasmenge zu bestimmen, findet eine Multiplikation der Luftüberschusszahl mit der Mindestabgasmenge statt.

$$\lambda = 1 + \frac{O_{2,Abgas}[\%]}{21 - O_{2,Abgas}[\%]} * \frac{V_{min} \left[\frac{m^3}{kg_{Br.}} \right]}{O_{2,min} \left[\frac{m^3}{kg_{Br.}} \right]} \quad (44)$$

$$O_{2,tat} \left[\frac{m^3_{O_2}}{kg_{Br.}} \right] = O_{2,min} \left[\frac{m^3_{O_2}}{kg_{Br.}} \right] * \lambda \quad (45)$$

$$V_{tat} \left[\frac{m^3}{kg_{Br.}} \right] = V_{min.} \left[\frac{m^3}{kg_{Br.}} \right] * \lambda \quad (46)$$

Um die tatsächliche Zusammensetzung des Abgases zu berechnen, werden die Abgasvolumina eines jeden Bestandteils durch die tatsächliche Abgasmenge dividiert und mit 100 multipliziert zur Angabe in Prozent. In Formel (47) ist dieser Rechenschritt anhand des Beispiels für CO_2 durchgeführt.

$$y_{CO_2} = \frac{V_{CO_2} \left[\frac{m^3_{CO_2}}{kg_{Br.}} \right]}{V_{tat} \left[\frac{m^3}{kg_{Br.}} \right]} * 100\% \quad (47)$$

Abhängig von dem gewählten Brennstoff ergibt sich der Brennstoffbedarf nach Formel (48), durch Division der Kohlendioxidmenge durch die im Abgas enthaltene CO_2 Menge. Der für die Verbrennung notwendige Sauerstoffbedarf ergibt sich durch Multiplikation der Brennstoffmenge mit dem tatsächlichen Sauerstoffbedarf, siehe Formel (49).

$$\text{Brenstoffmenge} \left[\frac{kg}{h} \right] = \frac{CO_2 \left[\frac{m^3}{h} \right]}{V_{CO_2} \left[\frac{m^3_{CO_2}}{kg_{Br.}} \right]} \quad (48)$$

$$\text{benötigte Sauerstoffmenge} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] = \text{Brenstoffmenge} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] * O_{2,tat} \left[\frac{\text{m}^3 O_2}{\text{kg}_{Br.}} \right] \quad (49)$$

4.1.5.2 CO₂ aus Meerwasser

Zur einfacheren und deutlicheren Darstellung der Formeln wurde in diesem Kapitel auf die Beifügung der Einheiten direkt in den Formeln verzichtet. Eine Beschreibung der Formelzeichen mit den entsprechenden Einheiten befindet sich in den jeweiligen Zwischentexten.

Wasser beinhaltet verschiedene Gase. Kommt Wasser in Kontakt mit einem Gas, z.B. Luft, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen ein. Dieses Gleichgewicht wird über des Henry'sche Gesetz beschrieben. In Formel (50) stellt K_H die Henry Konstante dar, welche stark von der Temperatur abhängt. Ist die Henry Konstante klein, bedeutet das, dass sich diese Gase nur schwer in Wasser lösen. c_w stellt die Konzentration des Bestandteiles in Wasser dar und c_g die Konzentration im Gas, jeweils mit der Einheit $[\text{g}/\text{m}^3]$.

$$c_w = K_H * c_g \quad (50)$$

Um die Gleichgewichtskonzentration zu errechnen, muss die Gaskonzentration bekannt sein. Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes (siehe Formel (51)) und einer entsprechenden Umformung (Formel (52)), lässt sich die Gaskonzentration abschätzen. Dabei wird der Partialdruck, p [Pa], das Volumen $[\text{m}^3]$, die Molzahl n [mol], die ideale Gaskonstante R [J/K*mol], die Temperatur [K] und die Molmasse MM [g/mol] des entsprechenden Gases verwendet.

$$p * V = n * R * T \quad (51)$$

$$c_g = \frac{n}{V} * MM = \frac{p}{R * T} * MM \quad (52)$$

Der Partialdruck eines Gases ist proportional zu der Volumsfraktion, V_f [-], des Bestandteils im Gas bei Standarddruck auf Meereshöhe, p_0 [Pa].

$$p = p_0 * V_f \quad (53)$$

Kommen die beiden Phasen in Kontakt, findet ein Gasaustausch statt. Ist die Gaskonzentration im Wasser größer als jene im Gas, wird sich der Bestandteil aus dem

Wasser abreichern und in das Gas übergehen, bis zur Erreichen der Gleichgewichtskonzentration.

In Formel (54) ist die Massenbilanz mit allen eintretenden bzw. austretenden Strömen und deren Konzentrationen dargestellt. Der eintretenden Wasserstrom $Q_{W,ein}$ [m^3/s] hat eine Konzentration von $c_{W,ein}$ [g/m^3] und der Gasstrom $Q_{G,ein}$ [m^3/s] eine Konzentration $c_{G,ein}$ [g/m^3]. Desweiteren wird angenommen, dass der eintretende Wasserstrom Q_W gleich dem austretenden $Q_{W,aus}$ [m^3/s] ist, jedoch mit einer Konzentration $c_{W,aus}$ [g/m^3] bzw. der eintretenden Gasstrom Q_G ebenfalls gleich dem austretenden $Q_{G,aus}$ [m^3/s] ist, mit einer Konzentration von $c_{G,aus}$ [g/m^3]. Für den Gastransfer ist das Kontinuitätsgesetz gültig, das heißt die gesamte Menge an Gas, welche in das System eintritt muss auch wieder austreten. Aus diesem Grundsatz lässt sich eine Massenbilanz aufstellen.

$$Q_{W,ein} * c_{W,ein} + Q_{G,ein} * c_{G,ein} = Q_{W,aus} * c_{W,aus} + Q_{G,aus} * c_{G,aus} \quad (54)$$

Unter Verwendung der Massenbilanz lässt sich das Verhältnis RQ von Gasstrom zu Wasserstrom darstellen.

$$RQ = \frac{Q_G}{Q_W} = \frac{c_{W,aus} - c_{W,ein}}{c_{G,ein} - c_{G,aus}} \quad (55)$$

Um die Wassermenge abzuschätzen, welche notwendig ist um das gesamte Kohlendioxid bereitzustellen, kommt die Differenz der austretenden und eintretenden Gaskonzentration zum Einsatz. Als erstes erfolgt die Umrechnung der benötigten CO_2 Menge über die Dichte in die CO_2 Masse in [g]. Anschließend findet eine Division der CO_2 Masse durch die Konzentrationsdifferenz statt, siehe Formel (57). Aus dieser Division ergibt sich die benötigte Wassermenge, die dem Stripping Tower zugeführt werden muss.

$$\Delta c = c_{G,aus} - c_{G,ein} \quad (56)$$

$$H_2O_{Tower} \left[\frac{m^3}{h} \right] = \frac{CO_2 \left[\frac{g}{h} \right]}{\Delta c \left[\frac{g}{m^3} \right]} \quad (57)$$

Durch Multiplikation der Wassermenge mal dem Luft/Wasserverhältnis RQ lässt sich die Gasmenge abschätzen, welche mindestens notwendig ist um das geforderte CO_2 abzuscheiden.

$$Gas_{Tower} \left[\frac{m^3}{h} \right] = H_2O_{Tower} \left[\frac{m^3}{h} \right] * RQ \quad (58)$$

4.1.5.3 Apparatedimensionierung

Um die Dimensionen der Absorptionskolonne abschätzen zu können, findet das NTU-HTU Konzept Anwendung. NTU steht für „Number of theoretical Units“, also die theoretische Bodenanzahl und HTU für „Height of theoretical Units“, die Höhe der theoretischen Böden. Durch Multiplikation der NTU mit HTU ergibt sich die theoretische Höhe der Absorptionskolonne.

Bei der Berechnung wird angenommen, dass die beiden Trägersubstanzen nicht ausgetauscht werden. Von der flüssigen Phase geht nur das CO₂ in die Gasphase über, Flüssigkeit wird keine ausgetauscht. Durch diese Annahme bietet sich an, die Berechnung in Stoffbeladungsanteilen zu erstellen, für die Gasphase in Formel (59) und für die Flüssigphase in Formel (60) dargestellt. Die Umrechnung der Stoffmengenanteile in Stoffbeladungsanteile erfolgt nach Formel (61), dasselbe gilt für die wässrige Phase.

$$Y_{CO_2} = \frac{n_A}{n_B} \quad (59)$$

$$X_{CO_2} = \frac{n_A}{\Sigma n_I - n_A} \quad (60)$$

$$Y_{CO_2} = \frac{y_{CO_2}}{1 - y_{CO_2}} \quad (61)$$

Für den betrachteten Bilanzraum ergibt sich nach Formel (62) folgender Zusammenhang, wobei die Gas- und Wasserströme in [kmol/s] angegeben sind:

$$G_{AS_{Tower}} * Y_{ein} + H_2O_{Tower} * X_{aus} = G_{AS_{Tower}} * Y_{aus} + H_2O_{Tower} * X_{ein} \quad (62)$$

Sind alle Stoffströme sowie Stoffbeladungsanteile errechnet, können über Formel (63) die NTU bzw. über Formel (67) die HTU abgeschätzt werden.

$$NTU = \frac{y_{aus} - y_{ein}}{\Delta y_{LM}} \quad (63)$$

$$\Delta y_{LM} = \frac{\Delta y_{Kopf} - \Delta y_{Boden}}{\ln \frac{\Delta y_{Kopf}}{\Delta y_{Boden}}} \quad (64)$$

$$\Delta y_{Kopf} = y_{aus} - x_{ein} * \left(\frac{K_H}{p_{ges}} \right) \quad (65)$$

$$\Delta y_{Boden} = y_{ein} - x_{aus} * \left(\frac{K_H}{p_{ges}} \right) \quad (66)$$

$$HTU = \frac{Gas_{Tower} \left[\frac{kg}{m^2 s} \right]}{\rho_{Gas} \left[\frac{kg}{m^3} \right] * a \left[\frac{m^2}{m^3} \right] * \beta_{Gas} \left[\frac{m}{s} \right]} \quad (67)$$

Die Höhe der Absorptionskolonne ergibt sich nach Formel (68), als Multiplikation von NTU mal HTU.

$$Höhe [m] = NTU * HTU [m] \quad (68)$$

4.1.6 Meerwasserentsalzung

Um die Menge an Meersalz zu errechnen, welche sich bei der Entsalzung ergibt, muss die Salinität angegeben sein. Die Salinität beschreibt die Menge an Salz, welche pro Kilogramm Meerwasser anfällt. Durch Multiplikation der Salinität mit der Masse an zu entsalzendem Wasser ergibt sich die abgeschiedene Salzmenge, siehe Formel (69).

$$Salzmenge [g] = S \left[\frac{g_{Salz}}{kg_{Wasser}} \right] * \left(H_2O \left[\frac{m^3}{h} \right] * \rho_{H_2O} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \right) \quad (69)$$

4.2 Wärme- und Energiebilanzen

In den folgenden Kapiteln erfolgt die Erläuterung der Berechnung der nötigen Strommengen bzw. freiwerdenden Wärmeströme während der Verdichtung, Methanisierung, Gasaufbereitung, LNG Verflüssigung, Kohlendioxidabscheidung und der Meerwasserentsalzung.

Zur besseren Übersicht werden alle Einheiten des thermischen und elektrischen Energiebedarfs in kWh angegeben oder umgerechnet. Die Umrechnung erfolgt immer nach Formel (70) als Division der Ergebnisse in MJ durch den Faktor 3,6.

$$Energiebedarf [kWh] = \frac{Energiebedarf [MJ]}{3,6} \quad (70)$$

Die negativen Vorzeichen stellen eine freiwerdende Energiemenge dar, während alle positiven Vorzeichen den aufzubringenden Energiebedarf zeigen.

4.2.1 Elektrolyse

Für die Elektrolyse wird der gesamte elektrische Strom, welcher im Windpark erzeugt wird, herangezogen und zur Wasserstoffherstellung verwendet. Eine externe Wärmezufuhr ist nicht notwendig. Durch den energetischen Wirkungsgrad der Elektrolyse fällt jedoch Niedertemperaturwärme mit einer Temperatur von 60-80 °C an, welche einer externen Nutzung zur Verfügung steht.

$$\text{Niedertemperaturwärme [kW]} = \text{elektrische Leistung [kW]} * WG_{EL} \quad (71)$$

4.2.2 Wasserstoffspeicher

Die mechanische Energie, ΔW , welche zur Verdichtung notwendig ist, kann unter Annahme der idealen Gasgleichung und der isothermen Kompression berechnet werden (vgl. Formel (72)). Unter realen Bedingungen ist eine isotherme Verdichtung jedoch nicht möglich, weshalb ein polytroper Ansatz (vgl. Formel (73)) Anwendung findet um die Kompressionsenergie W_{pol} abzuschätzen. Der Polytropenexponent für die Kompression kann mit $n = 1,36$ angenommen werden.

$$\Delta W = \int p dV = RT \ln \left(\frac{p_t}{p_i} \right) \quad (72)$$

$$W_{pol} = \frac{n_{pol}}{n_{pol} - 1} RT \left[\left(\frac{p_t}{p_i} \right)^{\frac{n_{pol}-1}{n_{pol}}} - 1 \right] \quad (73)$$

4.2.3 Methanisierung

Aufgrund des exothermen Charakters und der negativen Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ der Methanisierungsreaktion wird, beim Ablaufen jener, Wärme frei. Die Wärmemenge lässt sich über die Bilanzierung der Methanisierung abschätzen und ist abhängig von der gewählten Eingangstemperatur sowie der Ausgangstemperatur.

$$\text{Enthalpie}_{zu}[\text{kW}] = m_{H_2} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] * c_{p_{H_2, T1}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] * T1[\text{K}] + m_{CO_2} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] + c_{p_{CO_2, T1}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] * T1[\text{K}] \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \text{Enthalpie}_{ab}[\text{kW}] &= m_{H_2} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] * c_{p_{H_2, T2}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] * T2[\text{K}] + m_{CO_2} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] + c_{p_{CO_2, T2}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] * T2[\text{K}] \\ &+ m_{H_2O} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] * c_{p_{H_2O, T2}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] * T2[\text{K}] + m_{CH_4} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] * c_{p_{CH_4, T2}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] * T2[\text{K}] \end{aligned} \quad (75)$$

$$Q_R [kW] = \Delta rH \left[\frac{kJ}{mol} \right] * n \left[\frac{mol}{s} \right] \quad (76)$$

$$Wärme_{MR} [kW] = Enthalpie_{zu} [kW] - Enthalpie_{ab} [kW] + Q_R [kW] \quad (77)$$

Um das überschüssige Wasser aus der Methanisierung abzutrennen, wird der Gasstrom einen Wärmetauscher zugeführt. Die dabei freiwerdende Wärmemenge errechnet sich nach Formel (80).

$$\begin{aligned} Enthalpie_{zu,WT} [kW] &= m_{H_2} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{H_2,T2} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T2 [K] + m_{CO_2} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{CO_2,T2} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T2 [K] \\ &+ m_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{H_2O,T2} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T2 [K] + m_{CH_4} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{CH_4,T2} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T2 [K] \\ &+ m_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right] * r \left[\frac{kJ}{kg} \right] \end{aligned} \quad (78)$$

$$\begin{aligned} Enthalpie_{ab,WT} [kW] &= m_{H_2} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{H_2,T3} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T3 [K] + m_{CO_2} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{CO_2,T3} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T3 [K] \\ &+ m_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{H_2O,T3} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T3 [K] + m_{CH_4} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{CH_4,T3} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T3 [K] \end{aligned} \quad (79)$$

$$Wärme_{WT} [kW] = Enthalpie_{ab,WT} [kW] - Enthalpie_{zu,WT} [kW] \quad (80)$$

4.2.4 Gasaufbereitung

Abhängig von den jeweiligen Verfahren der Gasaufbereitung, abgekürzt als GA, wird unterschiedlich viel elektrische Energie benötigt bzw. extern nutzbare Wärme frei. Unabhängig vom Verfahren erfolgt die Berechnung des elektrischen Energiebedarfs immer nach Formel (81), durch Multiplikation des elektrisch notwendigen Energieaufwandes mal dem Abgasstrom. Die freiwerdende Wärmemenge errechnet sich nach Formel (82), wobei eine Multiplikation der extern nutzbaren Wärme mit dem Abgasstrom stattfindet.

$$Leistungsbedarf_{GA,elektr.} [kW] = Energieaufwand_{GA} \left[\frac{kWh}{m^3} \right] * Abgasstrom \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad (81)$$

$$Leistungsbedarf_{GA,therm.} [kW] = externe\ Wärme_{GA} \left[\frac{kWh}{m^3} \right] * Abgasstrom \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad (82)$$

4.2.5 LNG

Der elektrische Energieverbrauch bei der Verflüssigung von Methan zu LNG ergibt sich nach Formel (83) durch Multiplikation des elektrischen Energieaufwandes zur Verflüssigung mit der LNG Menge, welche erzeugt wird.

$$\text{Leistungsbedarf}_{f_{LNG,elektr.}} [kW] = \text{Energieaufwand}_{LNG} \left[\frac{kWh}{m^3} \right] * LNG \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad (83)$$

4.2.6 CO₂ Bereitstellung

In diesem Kapitel sind die Berechnungen der Wärme- und Energiebilanzen für die CO₂ Strippung und das Oxyfuelverfahren aufgezeigt.

4.2.6.1 CO₂ Strippung

Bei der CO₂ Abscheidung aus Meerwasser ist elektrische Energie, aufgrund der Förderung der zwei Medien, Wasser und Gas, notwendig. Zur Förderung von Wasser werden Pumpen eingesetzt um den entstehenden Höhenunterschied zu bewältigen. Der Höhendruckunterschied ergibt sich nach Formel (84) als Multiplikation des Höhenunterschiedes mit der Erdbeschleunigung und der Dichte. Der gesamte Druckunterschied (Formel (85)) setzt sich somit aus dem Höhendruckunterschied, der Differenz der End- und Anfangsdrücke sowie den Leitungsverlusten zusammen. Der gesamte Energiebedarf, um Wasser auf die geforderte Höhe zu pumpen, ergibt sich aus der Multiplikation der Wassermenge mal dem Druckunterschied und nachfolgender Division durch den Wirkungsgrad, siehe Formel (86).

$$\Delta p_g [Pa] = H[m] * 9,81 \left[\frac{m}{s^2} \right] * \rho \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (84)$$

$$\Delta p [Pa] = \Delta p_g [Pa] + (p_2 [Pa] - p_1 [Pa]) + \Delta p_v [Pa] \quad (85)$$

$$\text{Leistungsbedarf}_{f_{H_2O,elektr.}} [W] = \frac{\left(H_2O_{Tower} \left[\frac{m^3}{h} \right] * \left(\frac{1}{3600} \right) \left[\frac{h}{s} \right] * \Delta p [Pa] \right)}{WG_{H_2O}} \quad (86)$$

Zur Förderung von Gasen kommen Verdichter zum Einsatz, welche das einströmende Gas von einem Anfangsdruck auf einen Enddruck verdichten. Dabei wird zur Abschätzung der notwendigen mechanischen Energie ein polytroper Ansatz, wie in Formel (73) dargestellt, verwendet. I stellt die Arbeitshübe pro Umdrehung dar. Die notwendige Leistung ergibt sich durch eine Multiplikation von den Arbeitshüben pro Umdrehung mal der mechanischen Arbeit mal den Umdrehungen und anschließender Division durch den Wirkungsgrad.

$$\text{Leistungsbedarf}_{\text{Dampf,elektr.}} = \frac{i * n \left[\frac{1}{s} \right] * W_{\text{pol}} [W]}{WG} \quad (87)$$

Als Gas können verschiedene Medien verwendet werden. Kommt z.B. Luft zum Einsatz errechnet sich der Energiebedarf wie oben beschrieben. Findet anstelle von Luft Dampf Anwendung muss dieser extern in einem Dampferzeuger bereitgestellt werden, wodurch wieder thermische Energie benötigt wird. Im ersten Schritt erfolgt die Ermittlung der Wassermenge, welche zur Verfügung zu stellen ist, um die nötige Dampfmenge zu liefern. Im Anschluss erfolgt die Berechnung der zur Dampferzeugung notwendigen Wärmemenge durch Ermittlung der Wärmemenge zum Aufheizen von Wasser auf 100°C und anschließender Verdampfung.

$$H_2O_{\text{Dampferzeuger}} \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{\text{Dampf}_{\text{Tower}} \left[\frac{m^3}{h} \right] * \rho_{H_2O,100^\circ C} \left[\frac{g}{m^3} \right]}{\rho_{H_2O,25^\circ C} \left[\frac{g}{m^3} \right]} \right) / WG_{DE} \quad (88)$$

$$\text{Wärme}_{DE} [kW] = m_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right] * c_{pH_2O} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * (T_2 - T_1) [K] + m_{\text{Dampf}_{\text{Tower}}} \left[\frac{kg}{s} \right] * r \left[\frac{kJ}{kg} \right] \quad (89)$$

4.2.6.2 Oxyfuelverfahren

Bei dem Oxyfuelverfahren entsteht durch Verbrennung des Brennstoffes mit reinem Sauerstoff thermische Energie, welche nach Formel (90) berechnet wird. Um auf die elektrische Leistung schließen zu können ist eine Annahme eines Wirkungsgrades erforderlich.

$$\text{thermische Leistung} [MW] = \text{Brennstoff} \left[\frac{kg}{h} \right] * H_U \left[\frac{kWh}{kg} \right] * 10^{-3} \quad (90)$$

$$\text{elektrische Leistung} [MW] = \text{thermische Leistung} [MW] * WG \quad (91)$$

Das austretende Abgas aus der Oxyfuelanlage muss noch weiter abgekühlt werden um das überschüssige Wasser abzutrennen. Dabei wird wiederum Wärme frei, welche sich nach Formel (92)-(94) berechnet.

$$Q_{zu} [kW] = m_{CO_2} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{CO_2, T1} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T1[K] + m_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{H_2O, T1} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T1[K] + m_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right] * r \left[\frac{kJ}{kg} \right] \quad (92)$$

$$Q_{ab} [kW] = m_{CO_2} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{CO_2, T2} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T2[K] + m_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right] * cp_{H_2O, T2} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] * T2[K] \quad (93)$$

$$\Delta Q [kW] = Q_{ab} [kW] - Q_{zu} [kW] \quad (94)$$

4.2.7 Meerwasserentsalzung

Für die Entsalzung des Meerwassers ist für thermische Verfahren sowohl elektrische als auch thermische Energie notwendig, während für die Umkehrosmose und die Elektrodialyse nur elektrische Energie benötigt wird. Der elektrische Energiebedarf errechnet sich nach Formel (95), wobei eine Multiplikation des elektrischen Energiebedarfs mit der zu reinigenden Meerwassermenge erfolgt. In Formel (96) ist der thermische Energiebedarf dargestellt, welcher sich durch Multiplikation des thermischen Energiebedarfs mit der Meerwassermenge errechnet.

$$\text{Leistungsbedarf}_{f_{ME, elektr.}} [kW] = \text{Energieaufwand}_{ME} \left[\frac{kWh}{m^3} \right] * H_2O \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad (95)$$

$$\text{Leistungsbedarf}_{f_{ME, therm.}} [MW] = \text{Energieaufwand}_{ME} \left[\frac{MJ}{m^3} \right] * H_2O \left[\frac{m^3}{s} \right] \quad (96)$$

4.2.8 Wirkungsgrade

Zur Berechnung der energetischen Wirkungsgrade werden die Input und die Output Energie herangezogen. Für den gesamten energetischen Wirkungsgrad setzt sich die Input Energie aus der Windparkleistung bzw. der Energie des Brennstoffs zusammen. Die Output Energie setzt sich aus der Niedertemperaturwärme, der Energie aus der Dampfturbine, der Energie des austretenden LNG und wenn vorhanden aus der Energie aus der Oxyfuel Anlage zusammen. Die Energie, welche zur Verflüssigung und Meerwasserentsalzung bzw. für Pumpen und Verdichter benötigt wird, wird von der erzeugten Leistung abgezogen.

$$\Delta \text{Leistung}_{elektrisch} [kW] = (\text{Leistung}_{DT} - \text{Leistungsbedarf}_{LNG, ME, Pumpen, Verdichter}) \quad (97)$$

$$WG_1 = \frac{\text{Niedertemperaturwärme} + \text{Heizwert}_{LNG} + \Delta \text{Leistung}_{elektrisch}}{\text{Windparkleistung}} \quad (98)$$

$$WG_2 = \frac{\text{Niedertemperaturwärme} + \text{Heizwert}_{LNG} + (\text{Leistung}_{DT, oxyfuel} - \text{Leistungsbedarf}_{LNG, ME})}{\text{Windparkleistung} + \text{Heizwert}_{Brennstoff}} \quad (99)$$

4.2.9 Dampfturbine

Überschüssige Wärme kann in einer Dampfturbine verwertet werden. Dazu wird ein Wirkungsgrad zur Umwandlung von thermischer in elektrische Energie angenommen.

$$\text{elektrische Leistung [kW]} = \text{thermische Leistung [kW]} * WG \quad (100)$$

4.3 Rückrechnung

In diesem Kapitel erfolgt als erstes die Ermittlung der Förderrate einer Methan- bzw. LNG Erzeugungsanlage.

Mit der LNG Menge kann unter Berücksichtigung der Dichteunterschiede auf die Methanmenge rückgeschlossen werden. Die Berücksichtigung des Umsatzes der Methanisierungsreaktion ist deshalb von Nöten um die tatsächliche Methanmenge zu errechnen.

$$CH_{4RR} \left[\frac{m^3}{h} \right] = \frac{LNG_{RR} \left[\frac{m^3}{h} \right] * \rho_{LNG} \left[\frac{kg}{m^3} \right]}{\rho_{CH_4} \left[\frac{kg}{m^3} \right]} * (1 - WG_{MR} + 1) \quad (101)$$

Mit dieser möglichen Methanmenge kann über die Sabatierreaktion die Wasserstoffmenge ermittelt werden. In dieser Reaktion reagiert ein Mol Methan zu vier Mole Wasserstoff. Die Berechnung erfolgt schließlich unter Berücksichtigung der Dichten und der Molmassen von Wasserstoff und Methan, siehe Formel (102).

$$H_{2RR} \left[\frac{m^3}{h} \right] = \left(\frac{\left(CH_{4RR} \left[\frac{m^3}{h} \right] * \rho_{CH_4} \left[\frac{g}{m^3} \right] \right) * MM_{CH_4} \left[\frac{g}{mol} \right]}{4 * MM_{H_2} \left[\frac{g}{mol} \right]} \right) / \rho_{H_2} \left[\frac{g}{m^3} \right] \quad (102)$$

Unter Verwendung des Energiebedarfs der Elektrolyse sowie den zuvor ermittelten möglichen Wasserstoffbedarf lässt sich die notwendige Leistung berechnen. Dazu erfolgt eine Multiplikation der Wasserstoffmenge mit dem Energiebedarf der Elektrolyse und den Volllaststunden. Um die elektrische Leistung zu ermitteln wird die Leistung durch die Volllaststunden dividiert.

$$\text{Energie [kWh]} = H_{2RR} \left[\frac{m^3}{h} \right] * \text{Energiebedarf} \left[\frac{kWh}{m^3 H_2} \right] * \text{Volllaststunden [h]} \quad (103)$$

$$\text{elektrische Leistung [kW]} = \frac{\text{Leistung[kWh]}}{\text{Volllaststunden [h]}} \quad (104)$$

Diese Energie/elektrische Leistung wird herangezogen um alle weiteren Massenströme sowie den Wärme- und Energiebedarf zu ermitteln. Dazu kommen die, in den Kapiteln 4.1 und 4.2, erwähnten Formeln (17)-(96) zur Anwendung.

4.4 Berechnungsbeispiele

In diesem Kapitel werden für die jeweilige Berechnungsvariante die zur Berechnung notwendigen Werte festgelegt und der Berechnungsvorgang beschrieben. Die Ergebnisse der Berechnung befinden sich in Kapitel 5.

Im ersten Schritt erfolgt dabei die Bestimmung der zur Verfügung stehenden Windparkleistung. Diese Windparkleistung ist für alle Berechnungsvarianten gleich, mit Ausnahme der Variante 4. In Abbildung 9 ist die elektrische Leistung der Windparks in der Nordsee im Jahr 2013 dargestellt. Der Durchschnitt über das gesamte Jahr, also 8760 Stunden, beträgt 81 MW. Mit der Annahme der tatsächlichen Volllaststunden eines off-shore Windparks von 3500 Stunden ergibt sich somit eine Leistung von 202,73 MW. Mit der gemittelten Leistung findet die Durchführung der anschließenden Berechnung statt.

4.4.1 Variante 1: Stand der Technik

Die Variante 1 stellt den Stand der Technik dar, dabei findet als Elektrolyseur die alkalische Druckelektrolyse Verwendung, weil diese bereits kommerziell erhältlich ist. Als Betriebsparameter wird ein Druck von 30 bar angegeben. Der Energieverbrauch des gesamten Systems ist mit 4,5-7 kWh/m³ und der energetische Wirkungsgrad mit 62-82% angegeben. Als Durchsatz in bisherigen Elektrolyseeinheiten sind 760 m³/h genannt. [14] Im Berechnungsbeispiel erfolgt die Verwendung der Mittelwerte, also ein Energieverbrauch von 5,75 kWh/m³ und ein energetischer Wirkungsgrad von 75%. Mit diesen Werten wird nach Formeln (17)-(20) die Wasserstoff- und Sauerstoffmenge berechnet, sowie der Wasserbedarf ermittelt.

Die alkalische Druckelektrolyse liefert ein Produktgas mit einem Druck von 30 bar. Dies hat den Vorteil, dass das Gas ohne weitere Verdichtung den Großspeichern zugeführt werden kann. Desweiteren ist auch keine Verdichtung oder Entspannung auf Synthesedruck, zum Betreiben der Methanisierung, notwendig. Durch den entfallenen Verdichtungsschritt ist für dieses Fallbeispiel keine externe Energie zur Verdichtung notwendig.

Für die Ermittlung des Flächenbedarfs der Elektrolyse werden Daten der Herstellers Hydrogenics verwendet, welcher angibt, dass ein Elektrolysesystem Abmessungen mit einer Länge von 12 m und einem Durchmesser von 1,6 m aufweist. Der dazugehörige Wasserstoffspeicher hat einen Durchmesser von 40 m. [38]

Für die Methanisierung gelten die Betriebsparameter mit einem Druck von 30 bar und einer Temperatur von 300°C. Das Druckniveau von 30 bar ergibt sich aus der vorangegangenen Druckelektrolyse und dem Wasserstoffspeicher. Zur Berechnung der Methanmenge bzw. der Abgasmenge und deren Zusammensetzung wird ein Umsatz von 98% angenommen. Dieser Umsatz wird durch eine mehrstufige Reaktion und Gasrückführung erreicht. Die Berechnung erfolgt nach Formel (24)-(29). Die jeweiligen Eingangsströme in die Methanisierung werden am Eingang dieser auf eine Temperatur von 300°C vorgewärmt.

Die Reaktionsenthalpie der Sabatierreaktion beträgt -165 kJ/mol bei einer Temperatur von 25°C. [22] Durch den exothermen Charakter wird bei dieser Reaktion Wärme frei, erkennbar am negativen Vorzeichen. Die freiwerdende Wärmemenge berechnet sich nach den Formeln (74) bis (77).

Aufgrund der mehrstufigen Methanisierungsreaktion sowie der Gasrückführung ergibt sich eine Gasreinheit von 98% Methan. Nach Abtrennen des überschüssigen Wasserdampfes durch Kondensation ist keine weitere Gasaufbereitung notwendig.

Der Platzbedarf der Methanisierung wird über die Raumgeschwindigkeit ermittelt. Dazu wurde für einen Festbettreaktor mit einer Höhe von 4 m eine Raumgeschwindigkeit von 4000 1/h angenommen. Durch Multiplikation des gesamten Eingangsstromes mit der Raumgeschwindigkeit und anschließender Division durch die Höhe kann die Grundfläche ermittelt werden.

Um die LNG Menge bzw. die Masse zu errechnen wird Formel (32) verwendet. Die Dichte von LNG beträgt dabei 420 kg/m³. Die Speicherung von LNG findet in Doppelwandbehälter statt, welche eine Innendurchmesser 42,5 m von und eine Höhe von 22,4 m haben. Solche Doppelwandbehälter weisen ein Volumen von 31777,2 m³ auf. Zur Verflüssigung ist eine externe elektrische Energie von 600 kWh/m³_{LNG} notwendig. [25] Zur Berechnung der Wirkungsgrade ist der Heizwert von LNG mit 22500 MJ/m³ bzw. 6250 kWh/m³ in [39] angegeben.

Zur Abschätzung der Fläche für die Erdgasverflüssigung wurde ein Bruchteil des Platzbedarfs der Methanerzeugungsanlage Great Plains Synfuels Plant in North Dakota herangezogen. [40]

Zur Strippung des Kohlendioxids aus dem Meerwasser wird als Strippmedium Dampf verwendet. Um die Gleichgewichtskonzentration von CO₂ im Wasser und in der Luft zu errechnen wird die Volumsfraktion mit 0,007% herangezogen. Als Druck gilt der Standardatmosphärendruck von 101325 Pa und als Wassertemperatur werden 15°C angenommen. Die Berechnung des Partialdruckes sowie die Gas- und Wasserkonzentrationen erfolgt nach den Formeln (50)-(53). Die Konzentrationsdifferenz des CO₂ beträgt 86,26 g/m³, was bedeutet, dass der Dampf diese Differenz aufnehmen kann, bis sich das Gleichgewicht einstellt. Um die, zur Methanisierung nötigen Kohlendioxidmenge von

3494 m³/h zu erreichen, wäre eine Wassermenge Q_w von 80215 m³/h notwendig. Die minimale Dampfmenge lässt sich über Formel (55) berechnen und beträgt 11721,24 m³/h.

Der Energiebedarf der CO₂ Abscheidung ergibt sich durch die Pumpen und Verdichter und errechnet sich über die Formeln (84)-(87). Der Energiebedarf ist dabei von den zu fördernden Mengen abhängig.

Zur Abschätzung der Kolonnenhöhe und der Anzahl der Übertragungseinheiten wird, wie in Kapitel 4.1.5.3 beschrieben, das NTU-HTU Konzept verwendet. Der Dampfstrom besitzt einen CO₂-Gehalt am Eingang von $y_{\text{ein}}=0$ und der Wasserstrom einen Gehalt von $x_{\text{ein}}=0,000005$. Unter Betrachtung der Eingangs- und Ausgangskonzentrationen von CO₂ im Wasser lässt sich ungefähr 90% des CO₂ abscheiden, wodurch sich der Stoffbeladungsanteil berechnen lässt. Die notwendigen Luft und Wasserströme wurden unter Verwendung der entsprechenden Dichten und Molmassen in [kmol/h] umgerechnet. Durch entsprechende Umformung der Stoffbilanz, siehe Formel (62), kann auf den Ausgangsgehalt von CO₂ im Dampf geschlossen werden.

Zur Bestimmung der NTU finden die Formeln (63)-(66) Anwendung, wobei K_H mit 0.942 und der Gesamtdruck mit 1 bar festgelegt ist. Zur Berechnung der HTU wird der Gasstrom in kg/m²s herangezogen. Als Berieselungsdichte der Kolonne ist in [33] ein Wert von 100 m³/m²h angegeben. Durch Verwendung dieses Wertes kann die Fläche der Kolonne und daraus der Durchmesser berechnet werden. Für Raflux Ringe beträgt nach [41] die spezifische Austauschfläche a ungefähr 360 m²/m³. Unter Verwendung von Formel (67) lässt sich die HTU ermitteln. Eine weitere Multiplikation von NTU mit HTU ergibt schließlich die gesamte, theoretische Kolonnenhöhe.

Die Berechnung der Grundfläche der Strippkolonne erfolgt über die Verwendung des Durchmessers der Kolonne.

In diesem Fallbeispiel wird zur Meerwasserentsalzung die Umkehrosiose herangezogen. Der dazu notwendige Energiebedarf beträgt 3,5 kWh/m³_{H₂O} elektrisch. Die Berechnung erfolgt nach Formel (96). Die Salzmenge, welche sich dabei abscheidet, wird über Formel (69) durch die Salinität, welche mit 35 g/kg_{H₂O} festgelegt wurde, berechnet. [36]

Die Abschätzung des Platzbedarfs der Umkehrosiose erfolgt durch Verwendung von Daten der Firma Lenntech. Die Anlage weist für einen Umsatz von 5 m³/h Abmessungen von 2,8*0,9*1,8 m auf, während Anlagen mit 10 m³/h 3,8*0,9*1,8 m aufweisen. [42]

Die überschüssige Wärme aus den Prozessen wird einer Dampfturbine zugeführt. Für diese Dampfturbine ist ein energetischer Wirkungsgrad von 42% angenommen. Als Dampfturbine findet die SST200 der Firma Siemens AG Verwendung, welche folgende Angaben zu den Abmessungen der Dampfturbine macht: Länge 4 m, Breite 2 m und Höhe 2,5 m. [43]

4.4.2 Variante 2: Stand der Technik mit Oxyfuel Verfahren

Bei der zweiten Berechnungsvariante finden die gleichen Annahmen bezüglich der Elektrolyse, der Wasserstoffspeicherung, der Methanisierung, der LNG Verflüssigung, der Meerwasserentsalzung und den Wärmetauschern wie in Kapitel 4.4.1 Anwendung. Der Unterschied liegt in der Kohlendioxidgewinnung. In dieser Variante wird ein Oxyfuel Verfahren betrachtet, welches on-shore betrieben wird und die benötigte Kohlendioxidmenge über Pipelines zur Methanisierung liefert.

Als Brennstoff bei dem Oxyfuel Verfahren kommt Braunkohlestaub zum Einsatz, welcher die Zusammensetzung nach Tabelle 10 aufweist.

Tabelle 10: Zusammensetzung Braunkohle

Bezeichnung	Menge	Einheit
C	56,43	[%]
H	4,15	[%]
S	0,37	[%]
O ₂	21,27	[%]
N ₂	0,54	[%]
H ₂ O	13,16	[%]
Asche	4,08	[%]

Die Mindestsauerstoffmenge und die Mindestabgasmenge berechnen sich aus den Formeln (34)-(43). Zur Berechnung der tatsächlichen Abgasmenge wird ein Sauerstoffgehalt von 3% im Abgas angenommen. Die tatsächliche Sauerstoffmenge sowie die Abgasmenge ergeben sich nach Formel (44)-(46). Unter Verwendung der für die Methanisierung notwendigen Kohlendioxidmenge lässt sich der Brennstoffbedarf und folglich der Sauerstoffbedarf nach Formel (48) und (49) bestimmen. Die verbleibende Sauerstoffmenge stellt die Differenz zwischen der in der Elektrolyse erzeugten Sauerstoffmenge und der im Oxyfuelverfahren verbrauchten Sauerstoffmenge dar.

Die Zusammensetzung der tatsächlichen Abgasmenge ist in Tabelle 11 dargestellt. Die Hauptbestandteile im Abgas sind CO₂ und H₂O. Bevor das Abgas der Methanisierung zugeführt wird, ist allerdings eine Trocknung notwendig um das überschüssige Wasser abzutrennen. Durch die Abkühlung des Rauchgases von 120° auf 10°C wird Wärme frei, welche sich nach Formel (94) berechnet.

Mit der ermittelten Brennstoffmenge kann nach Formel (90) die erzeugte thermische Leistung berechnet werden. Der Heizwert von Braunkohlestaub beläuft sich auf 6 kWh/m³. [44] Unter Annahme eines elektrischen Wirkungsgrades von 42,7% wird die elektrische Leistung ermittelt. [45]

Tabelle 11: Zusammensetzung Abgasmenge

Bezeichnung	Menge	Einheit
y_{CO_2}	59,61	[%]
y_{SO_2}	0,144	[%]
y_{O_2}	3,0	[%]
y_{N_2}	0,246	[%]
y_{H_2O}	35,608	[%]

4.4.3 Variante 3: zukünftige Betrachtung

In diesem Kapitel erfolgt eine Betrachtung von zukünftigen Verfahren und den sich daraus ergebenden Änderungen. Auf die Darstellung der Kohlendioxidgewinnung mittels Strippkolonne wird verzichtet, weil, wie in Variante 1 dargestellt, die zu bewältigenden Ströme zu groß sind um eine solche Anlage technisch sinnvoll zu betreiben.

In der Variante 3 findet als Elektrolysesystem eine PEM Elektrolyse Verwendung. Diese Elektrolyse weist im Jahr 2020 einen prognostizierten Energieverbrauch für das gesamte Elektrolysesystem von 4,1-4,8 kWh/m³ und einem energetischen Wirkungsgrad von 87-93% auf. Die Elektrolyse arbeitet in einem Druckbereich von 30-60 bar und einem Temperaturniveau von 70°C. [14] Die Durchführung der Berechnung erfolgt mit einem mittleren Energieverbrauch von 4,45 kWh/m³ Wasserstoff und einem energetischen Wirkungsgrad von 90%.

Für die Verfahren der Wasserstoffspeicherung, der Methansierung und der Verflüssigung werden dieselben Werte bzw. Berechnungsschritte wie in Kapitel 4.4.1 angegeben verwendet. Als Brennstoff in der Oxyfueanlage findet Braunkohlestaub Verwendung, welcher die Zusammensetzung nach Tabelle 10 aufweist. Die Berechnung erfolgt analog zu der in Kapitel 4.4.2 beschriebenen.

4.4.4 Variante 4: Rückrechnung

In dieser Variante wird die tägliche Methanmenge von 4,81 Millionen m^3 der Great Plains Synfuels Plant in North Dakota herangezogen. [40] In der Rückrechnung gilt es, dieselbe Methanmenge über ein autarkes „Power to Gas“ System zu erzeugen. Dazu ist es notwendig von der Methanmenge auf die Wasserstoffmenge rückzurechnen, dies erfolgt nach Formel (101). Für diese Methanmenge der Great Plains Synfuels Plant ist eine Wasserstoffmenge von 738.755 m^3/h erforderlich (berechnet nach Formel (102)). Mit der Wasserstoffmenge lässt sich über Formel (103) die Windparkleistung ermitteln.

Mit der ermittelten Windparkleistung werden wiederum alle Stoff-, Wärme- und Energieströme berechnet, wobei die Werte für die Wasserstoffspeicher, der Methanisierung, der Verflüssigung, der Meerwassersentsalzung und den Wärmetauscher den in Variante 1 entsprechen. Als Elektrolysesysteme finden zum besseren Vergleich sowohl die alkalische Druckelektrolyse als auch die PEM Elektrolyse Anwendung. Die Daten zur alkalischen Elektrolyse sind dem Kapitel 4.4.1 zu entnehmen und die Daten zur PEM Elektrolyse befinden sich in Kapitel 4.4.3.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Berechnungsbeispiele von Kapitel 4.4 dargestellt.

5.1 Ergebnisse Variante 1

Die Berechnung aller Stoffströme der 1. Variante ergibt die Ergebnisse, welche in Tabelle 12 zusammengefasst sind, wobei die Eingangsströme mit einem negativen Vorzeichen und die Ausgangsströme mit einem positiven versehen sind.

Tabelle 12: Ergebnisse Stoffströme Variante 1

Verfahren	Stoffstrom	Menge	Einheit
Elektrolyse Eingang	Wasser	-11,20	[m ³ /h]
Elektrolyse Ausgang	Wasserstoff	14086,96	[m ³ /h]
Elektrolyse Ausgang	Sauerstoff	6962,69	[m ³ /h]
Methanisierung Eingang	Wasserstoff	-14086,96	[m ³ /h]
Methanisierung Eingang	Kohlendioxid	-3494,50	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Methan	3745,22	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Wasserdampf	9425,06	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Wasserstoff	281,74	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Kohlendioxid	69,89	[m ³ /h]
Verflüssigung	LNG	5,89	[m ³ /h]
Dampferzeuger	Wasser	-6,90	[m ³ /h]
CO ₂ Strippung Eingang	Meerwasser	-80215,02	[m ³ /h]
CO ₂ Strippung Eingang	Dampf	-11721,94	[m ³ /h]
CO ₂ Strippung Ausgang	Meerwasser	80215,02	[m ³ /h]
CO ₂ Strippung Ausgang	Dampf	11721,94	[m ³ /h]
CO ₂ Strippung Ausgang	Kohlendioxid	3494,50	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Eingang	Wasser	-31,79	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Ausgang	Wasser	15,77	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Ausgang	Salz	551,86	[kg/h]

Wird rein die Wasserbilanz betrachtet ergibt sich für die Elektrolyse ein Wasserbedarf von 11,20 m³/h. Ein Teil des Wassers, 2,33 m³/h, wird aus dem Abgasstrom der Methanisierung durch Kondensation rückgewonnen. Das restliche Wasser, 15,77 m³/h, für die Elektrolyse als auch für die Dampferzeugung muss in der Umkehrosiose bereitgestellt werden. Dazu wird die doppelte Menge an Wasser, welche die Umkehrosiose verlässt, benötigt also 31,53 m³/h. Um die Verschaltung innerhalb des Systems darzustellen findet ein Fließbild Anwendung (siehe Abbildung 33), in welchem alle Ströme mit den jeweiligen Einheiten angegeben sind.

In Tabelle 13 sind die Wärmeströme und in Tabelle 14 die Energieströme, jeweils mit der gleichen Vorzeichenkonvention wie bei den Stoffströmen, dargestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse Wärmeströme Variante 1

Verfahren		Wärmemenge	Energieverbrauch
WT6	H ₂ Vorwärmung	1131,81 [kW]	0,080 [kWh/m ³]
WT7	CO ₂ Vorwärmung	717,02 [kW]	0,205 [kWh/m ³]
-	Methanisierung	-5731,01 [kW]	- -
WT5	Wasserkondensation Methanisierung	-4102,25 [kW]	-0,303 [kWh/m ³]
WT3	Dampferzeuger Strippdampf	5178,30 [kW]	0,442 [kWh/m ³]
WT4	Dampfrückkühlung Strippdampf	-5208,87 [kW]	-0,342 [kWh/m ³]
WT1	Wasservorwärmung Kolonne	11519121,96 [kW]	143,6031 [kWh/m ³]
WT2	Wasserkondensation Kolonne	-11518128,35 [kW]	-143,6032 [kWh/m ³]
-	Niedertemperaturwärme	-20250,00 [kW]	- -
nutzbare Restwärme		-7021,39 [kW]	

Das Meerwasser bzw. der Dampf, welche der Strippkolonne zugeführt werden, weisen jeweils eine Temperatur von 133,5°C bei 3 bar auf um Wärmeverluste möglichst gering zu halten. Wärmeverluste über die Kolonnenwand werden ebenfalls vernachlässigt. Folglich wird die Wärmemenge zur Dampferzeugung wieder in einem weiteren Wärmetauscher zur Dampfkondensation bereitgestellt. Auch die Wärmemenge zur Erzeugung von 133,5°C warmen Wasser wird in einem flüssig-flüssig Wärmetauscher wieder intern rückgewonnen.

Sämtliche überschüssige Wärme wird der Dampfturbine zugeführt. Die Energiemenge, welche in der Dampfturbine gewonnen wird, dient gänzlich zur internen Verwendung, wobei aber noch zusätzliche Energie von außen notwendig ist um alle Anlagen zu betreiben.

Die überschüssige Niedertemperaturwärme kann extern genutzt, durch z.B. einer Einspeisung in ein Fernwärmenetz oder zur Beheizung der Rohrleitungen und Aggregate in kälteren Jahreszeiten.

Tabelle 14: Ergebnisse Energieströme Variante 1

Verfahren	elektrische Leistung	Energieverbrauch
Windpark	81000,00 [kW]	- -
Verflüssigung	3531,20 [kW]	600,00 [kWh/m ³]
Pumpen	15790,99 [kW]	0,20 [kWh/m ³]
Verdichter	118,48 [kW]	0,01 [kWh/m ³]
Meerwasserentsalzung	55,19 [kW]	3,50 [kWh/m ³]
Dampfturbine	-2937,88 [kW]	- -
Strombedarf	97557,98 [kW]	

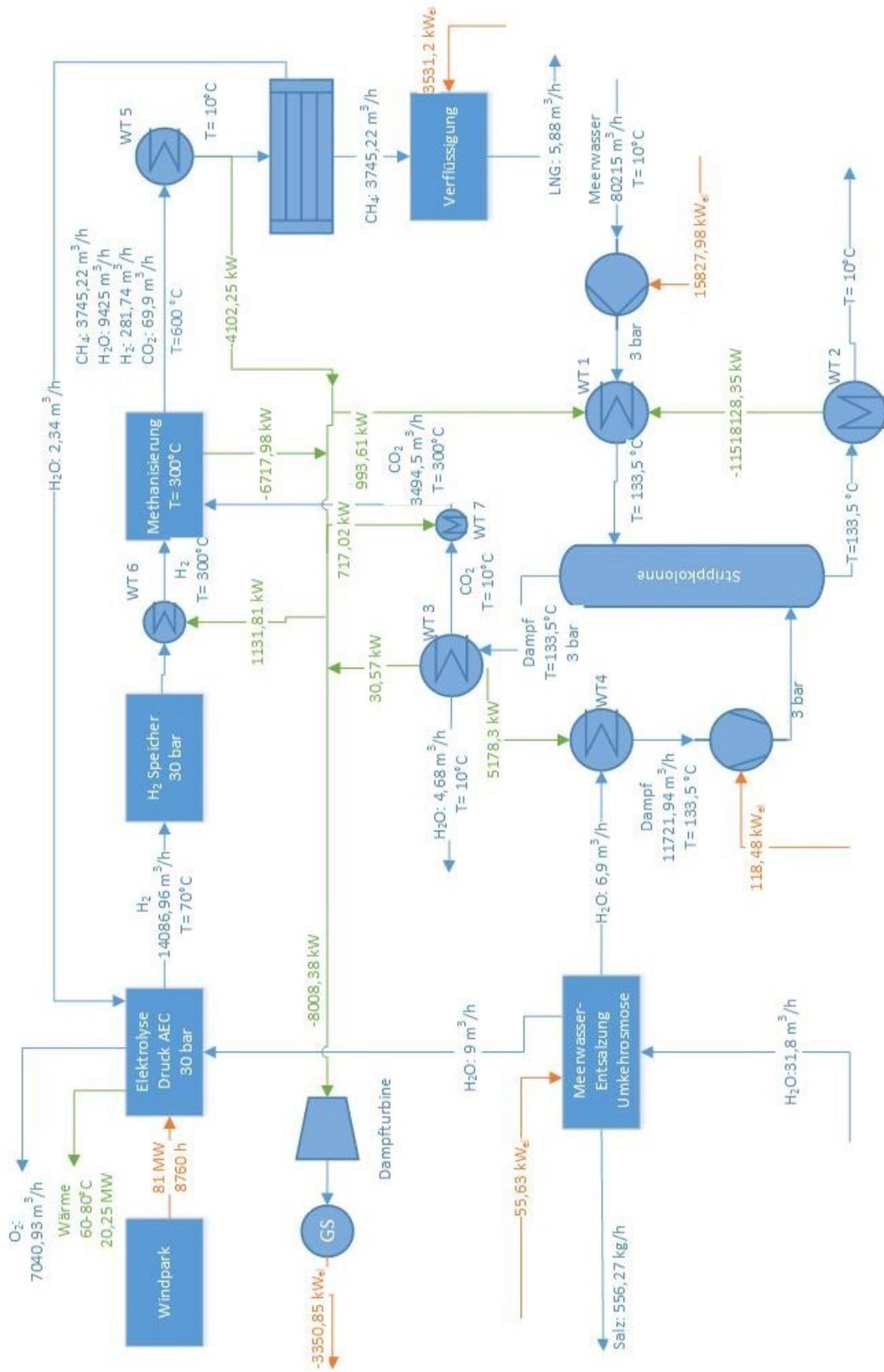


Abbildung 33: Fließbild Variante 1

Aufgrund der großen Menge an Wasser und Dampf, welche es zu fördern gilt, sind die Strombedarfe hoch. Der Energiebedarf von 97,15 MW übersteigt die Produktionsrate des Windparks, obwohl zusätzlich Strom in einer Dampfturbine erzeugt wurde.

Zur deutlicheren Darstellung der Energieströme und deren Relationen erfolgt eine Erstellung eines Sankeydiagrammes (Abbildung 34). Bei der Betrachtung des Stands der Technik mit den beschriebenen Verfahren ergibt sich eine Methanausbeute von 51% der Ausgangsleistung. Unter Berücksichtigung sämtlicher Input Energien, zu denen die Windparkleistung, der Strombedarf für Pumpen, Verdichter, Verflüssigung und Meerwasserentsalzung zählt, als auch der Output Energien, wie der Strom aus der Dampfturbine als auch die Niedertemperaturwärme und die Energie des austretenden LNG lässt sich ein energetischer Wirkungsgrad von 50% erzielen. Könnte die Niedertemperaturwärme nicht weiter verwendet werden, ergibt sich ein Wirkungsgrad von nur 25%. Die Wärmeverluste aus der Dampfturbine besitzen so ein geringes Temperaturniveau, dass sie sich nicht weiter nutzbar sind.

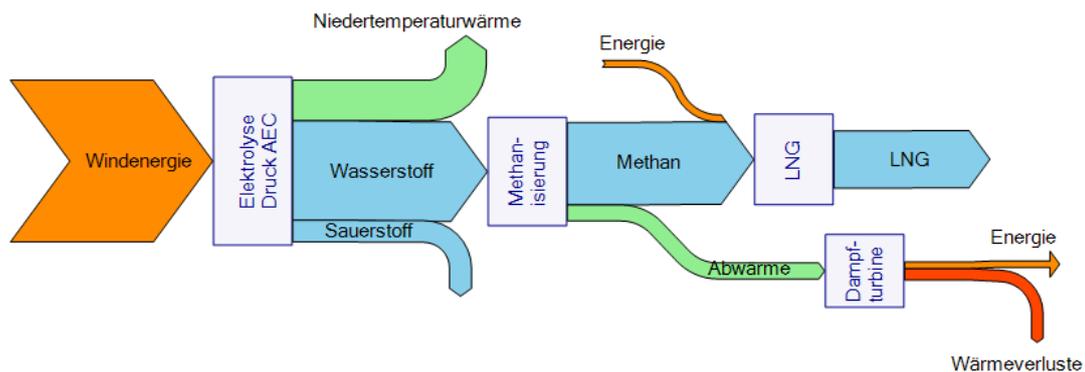


Abbildung 34: Sankey Diagramm Variante 1

Die Apparatedimensionierung der Strippkolonne hat ergeben, dass zur Bewältigung der großen Wasserströme ein Kolonnendurchmesser von 32 m notwendig wäre. Kolonnen mit solchen Dimensionen sind technisch praktisch nicht zu realisieren. Aus diesem Grund ist für diese Berechnungsvariante kein Flächenbedarf ermittelt.

5.2 Ergebnisse Variante 2

Die Ergebnisdarstellung der Berechnung aller Massen-, Wärme- und Energieströme der Variante 2 erfolgt in Tabelle 15 bis Tabelle 17.

Tabelle 15: Ergebnisse Stoffströme Variante 2

Verfahren	Stoffstrom	Menge	Einheit
Elektrolyse Eingang	Wasser	-11,20	[m ³ /h]
Elektrolyse Ausgang	Wasserstoff	14086,96	[m ³ /h]
Elektrolyse Ausgang	Sauerstoff	6962,60	[m ³ /h]
Methanisierung Eingang	Wasserstoff	-14086,96	[m ³ /h]
Methanisierung Eingang	Kohlendioxid	-3494,50	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Methan	3745,22	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Wasserdampf	9425,06	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Wasserstoff	281,74	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Kohlendioxid	69,89	[m ³ /h]
Verflüssigung	LNG	5,89	[m ³ /h]
Oxyfuel Eingang	Sauerstoff	-3949,39	[m ³ /h]
Oxyfuel Eingang	Brennstoff	-3341,41	[kg/h]
Oxyfuel Ausgang	Kohlendioxid	3494,50	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Wasserdampf	2087,37	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Schwefel	8,44	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Stickstoff	14,43	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Sauerstoff	175,86	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Eingang	Wasser	-17,73	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Ausgang	Wasser	8,86	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Ausgang	Salz	301,21	[kg/h]

Die Wassermenge, welche in der Elektrolyse Verwendung findet, beträgt wieder 11,20 m³/h und die Wassermenge, welche durch Abgaskondensation rückgewonnen wird, beträgt 2,34 m³/h. Dadurch der Dampferzeuger in dieser Verfahrensvariante wegfällt, muss in der Umkehrosrose lediglich ein Wasserstrom von 8.86 m³/h erzeugt werden. Zur Darstellung der Verschaltungen in dieser Variante dient wiederum ein Fließbild, in welchem alle Ströme mit den jeweiligen Einheiten aufgezeigt sind (siehe Abbildung 35).

Die Oxyfuelanlage soll insgesamt 3494,5 m³/h Kohlendioxid liefern. Wird von dieser Kohlendioxidmenge ausgegangen ergibt sich ein notwendiger Sauerstoffbedarf von 3949,39 m³/h. Aus der Elektrolyse entsteht ein Sauerstoffstrom von 6962,69 m³/h, das heißt die Oxyfuelanlage kann mit dem Elektrolysesauerstoff betrieben werden und ein Restsauerstoff bleibt zur anderweitigen Nutzung übrig. Zum Betreiben einer solchen Oxyfuelanlage wäre ein Brennstoffstrom von 3341,41 kg/h Braunkohle notwendig, wobei diese eine elektrische Leistung von 8,56 MW liefert.

Würde der gesamte Elektrolysesauerstoff im Oxyfuel Verfahren genutzt werden, ergibt sich ein Kohlendioxidstrom von 6160,74 m³/h, wobei das übrige CO₂ entweder gespeichert wird um bei einem Stillstand der Oxyfuel Anlage trotzdem den Betrieb der Methanisierung aufrechtzuerhalten oder einer anderen Verwertung wie z.B. CCS zugeführt wird. Zum Betreiben der Oxyfuelanlage wäre eine Brennstoffmenge von 5890,84 kg/h notwendig und es ergibt sich eine elektrische Leistung von 15,09 MW.

Tabelle 16: Ergebnisse Wärmeströme Variante 2

Verfahren	Wärmemenge	Energieverbrauch
WT6 H ₂ Vorwärmung	1131,81 [kW]	0,08 [kWh/m ³]
WT7 CO ₂ Vorwärmung	717,02 [kW]	0,21 [kWh/m ³]
- Methanisierung	-5731,04 [kW]	- -
WT5 Wasserkondensation Methanisierung	-4102,25 [kW]	0,30 [kWh/m ³]
WT8 Wasserkondensation Oxyfuel	-891,49 [kW]	- -
- Niedertemperaturwärme	-20250,00 [kW]	- -
nutzbare Restwärme	-8875,92 [kW]	

Die Niedertemperaturwärme kann auch in diesem Beispiel zur Fernwärmeinspeisung oder Heizung von Aggregaten genutzt werden.

Wie schon in Variante 1 erläutert, wird auch in diesem Beispiel mehr Wärme produziert als benötigt. Durch Wegfallen des Dampferzeugers und der Wasservorwärmung ist die freiwerdende Wärmemenge größer als in Variante 1. Die überschüssige Wärme wird auch hier in einer Dampfturbine genutzt um Strom, in diesem Fall 3,71 MW, zu erzeugen. Neben der Dampfturbine erzeugt auch die Oxyfuelanlage elektrische Energie, welche genutzt werden kann. Die Produktion der elektrischen Energie übersteigt die in der Anlage benötigten, weshalb es möglich ist Strom in das öffentliche Netz einzuspeisen oder in der Elektrolyse wieder zu nutzen.

Tabelle 17: Ergebnisse Energieströme Variante 2

Verfahren	elektrische Leistung	Energieverbrauch
Windpark	81000,00 [kW]	- -
Verflüssigung	3531,20 [kW]	600,00 [kWh/m ³]
Oxyfuel Anlage	-8560,69 [kW]	- -
Meerwasserentsalzung	31,46 [kW]	3,50 [kWh/m ³]
Dampfturbine	-3731,85 [kW]	- -
Strombedarf	76001,54 [kW]	

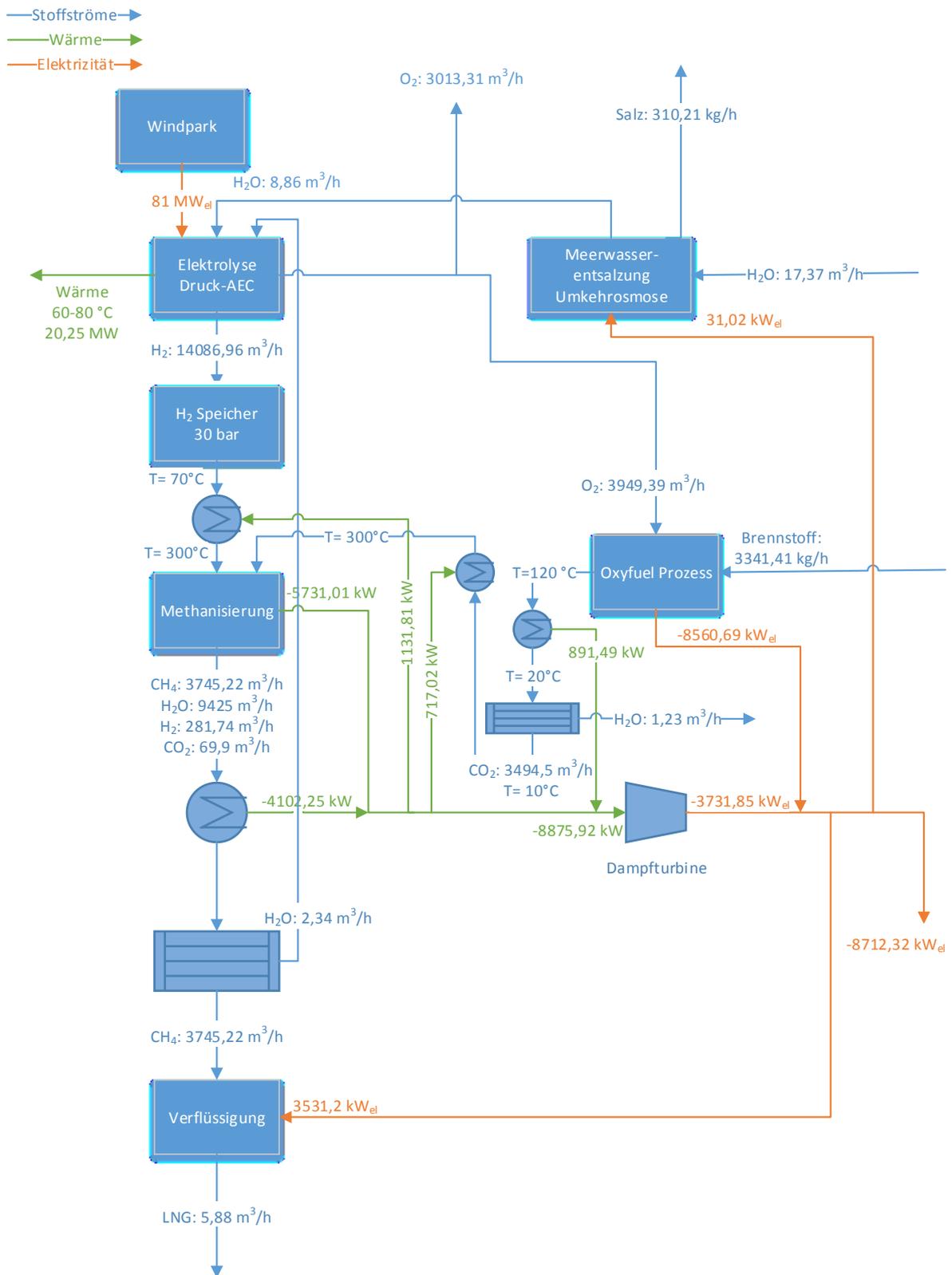


Abbildung 35: Fließbild Variante 2

Bei Betrachtung der Energieströme ist ersichtlich, dass aufgrund der Oxyfuel Anlage mehr elektrische Energie generiert als eigentlich verbraucht wird. Ebenfalls fallen die Energieströme zum Betreiben der Pumpen und Verdichter weg. Deshalb kann der überschüssige Strom zusätzlich z.B. in der Elektrolyse genutzt werden. In Abbildung 36 ist ein Sankey Diagramm dargestellt, welches die Energieströme aufzeigt. Die Elektrolyse weist in diesem Fall einen energetischen Wirkungsgrad von 75% auf, deshalb wird Niedertemperaturwärme frei, welche wiederum zum Einspeisen in ein Fernwärmenetz oder zum Beheizen von Anlageteilen Verwendung findet. Der energetische Input dieser Anlage setzt sich aus der Windenergie der Energie für die Verflüssigung und der Meerwasserentsalzung als auch dem Energieinhalt des Brennstoffes zusammen. Die Output Energie besteht aus der Energie aus dem Oxyfuelverfahren und der Dampfturbine als auch dem Energieinhalt des LNG und der Niedertemperaturwärme. Die Wärmeverluste aus der Oxyfuelanlage und der Dampfturbine sind in diesem Fall nicht weiter nutzbar. Der energetische Gesamtwirkungsgrad beläuft sich auf 65%. Ohne die Niedertemperaturwärme ergibt sich ein Wirkungsgrad von 45%.

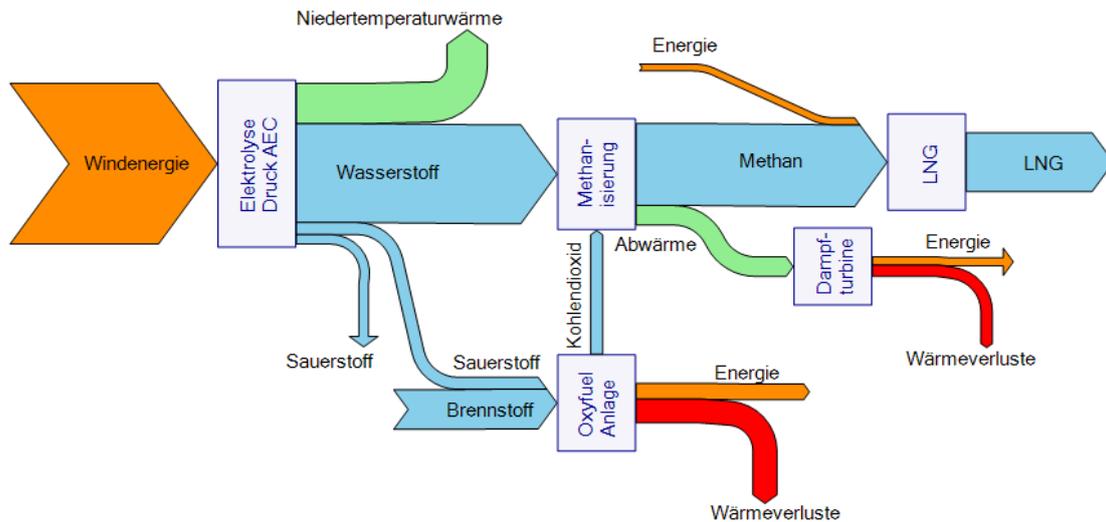


Abbildung 36: Sankey Diagramm Variante 2

Für die Ermittlung des Flächenbedarfs sind die Daten in Kapitel herangezogen. Da die Oxyfuelanlage on-shore betrieben wird, ist sie in der Berechnung nicht berücksichtigt. Als Flächenbedarf für die Elektrolyse, dem Wasserstoffspeicher, der Methanisierung, der Verflüssigung, der Meerwasserentsalzung und der Dampfturbine ergeben sich 1738,27 m².

5.3 Ergebnisse Variante 3

Bei den Ergebnissen der Stoffströme der Variante 3 ist zu sehen, dass durch Verwendung einer PEM Elektrolyse mit geringerem Energiebedarf die Stoffströme und folglich die Methanausbeute höher ist. Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Berechnung zur Kohlendioxidabscheidung nur mit einem Oxyfuel Verfahren durchgeführt, da die Kohlendioxidgewinnung mittels Dampfstrippung technisch nicht realisierbar ist.

Die Ergebnisse der Berechnung zur Variante 3 sind in Tabelle 18 bis Tabelle 20 aufgelistet. Bei Betrachtung der Stoffströme ist ersichtlich, dass bei der gleichen Windparkleistung sich ein höherer Wasserstoffstrom ergibt und somit die LNG Ausbeute steigt.

Tabelle 18: Ergebnisse Stoffströme Variante 3

Verfahren	Stoffstrom	Menge	Einheit
Elektrolyse Eingang	Wasser	-14,48	[m ³ /h]
Elektrolyse Ausgang	Wasserstoff	18202,25	[m ³ /h]
Elektrolyse Ausgang	Sauerstoff	8996,74	[m ³ /h]
Methanisierung Eingang	Wasserstoff	-18202,25	[m ³ /h]
Methanisierung Eingang	Kohlendioxid	-4515,37	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Methan	4839,32	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Wasserdampf	12178,45	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Wasserstoff	364,04	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Kohlendioxid	90,31	[m ³ /h]
Verflüssigung	LNG	7,60	[m ³ /h]
Oxyfuel Eingang	Sauerstoff	-5103,14	[m ³ /h]
Oxyfuel Eingang	Brennstoff	-4317,55	[kg/h]
Oxyfuel Ausgang	Kohlendioxid	4515,37	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Wasserdampf	2697,17	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Schwefel	10,91	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Stickstoff	18,65	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Sauerstoff	227,24	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Eingang	Wasser	-22,90	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Ausgang	Wasser	11,45	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Ausgang	Salz	400,84	[kg/h]

Das notwendige Kohlendioxid wird, wie im vorangegangenen Kapitel, über ein Oxyfuel Verfahren gewonnen. Zur Methanisierung ist in dieser Variante ein Kohlendioxidstrom von 4515,37 m³/h erforderlich, welcher einen Sauerstoffstrom von 5103,14 m³/h voraussetzt. Dieser Sauerstoffstrom kann aus der Elektrolyse gewonnen werden. Die Oxyfuel Anlage liefert eine elektrische Leistung von 11,06 MW. Würde der gesamte Elektrolysesauerstoff im Oxyfuel Verfahren verwendet werden, ergeben sich ein Kohlendioxidstrom von 7960,51 m³/h und eine elektrische Leistung von 19,5 MW.

Zur Meerwasserentsalzung kommt eine Umkehrosmose zum Einsatz. Für die Elektrolyse wird ein Wasserstrom von 14,48 m³/h benötigt. Aus der Methanisierung kann ein Wasserstrom von 3,02 m³/h rückgewonnen werden, wodurch 11,45 m³/h in der Meerwasserentsalzung gewonnen werden müssen.

Alle Verfahrensschritte sowie die Kombination aller Ströme sind in einem Fließbild in Abbildung 37 dargestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse Wärmeströme Variante 3

Verfahren	Wärmemenge	Energieverbrauch
WT6 H ₂ Vorwärmung	1462,46 [kW]	0,08 [kWh/m ³]
WT7 CO ₂ Vorwärmung	926,48 [kW]	0,21 [kWh/m ³]
- Methanisierung	-7405,24 [kW]	- -
WT5 Wasserkondensation Methanisierung	-5300,66 [kW]	0,30 [kWh/m ³]
WT8 Wasserkondensation Oxyfuel	-1151,93 [kW]	- -
- Niedertemperaturwärme	-8100,00 [kW]	- -
nutzbare Restwärme	-11468,89 [kW]	

Aufgrund des höheren energetischen Wirkungsgrades der Elektrolyse ist die Menge an Niedertemperaturwärme geringer. Die Niedertemperaturwärme findet in dieser Variante ebenfalls zur Einspeisung in ein Fernwärmenetz bzw. zur Heizung von Aggregaten Verwendung.

Wie auch in den beiden anderen Varianten erfolgt eine Verstromung der überschüssigen Wärme in einer Dampfturbine, wobei 4,8 MW elektrische Leistung generiert wird. In Kombination mit der Oxyfuelanlage, welche 11,06 MW liefert, kann diese Energie wiederum zum Betreiben der Elektrolyse im Teillastbereich bei Windflaute dienen oder eine Einspeisung in das öffentliche Netz erfolgen.

Tabelle 20: Ergebnisse Energieströme Variante 3

Verfahren	elektrische Leistung	Energieverbrauch
Windpark	81000,00 [kW]	- -
Verflüssigung	4562,79 [kW]	600,00 [kWh/m ³]
Oxyfuel Anlage	-11061,56 [kW]	- -
Meerwasserentsalzung	40,08 [kW]	3,50 [kWh/m ³]
Dampfturbine	-4798,8 [kW]	- -
Strombedarf	74541,32 [kW]	

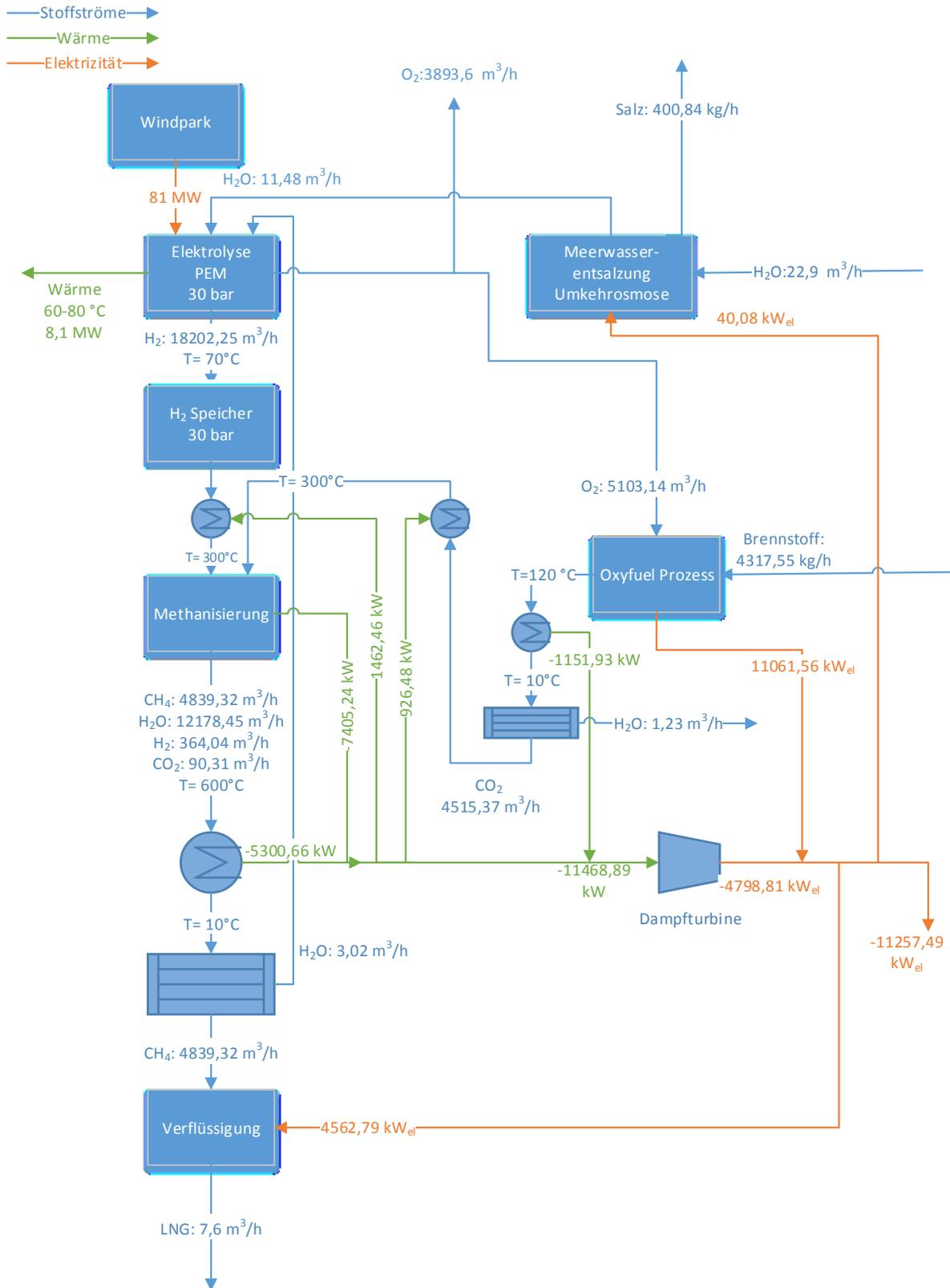


Abbildung 37: Fließbild Variante 3

Die Darstellung der Energieströme in einem Sankey Diagramm zeigt, dass mit dieser Variante ungefähr 60% der Windparkleistung zu Methanherzeugung genutzt wird. Wie auch in der Variante 2 setzt sich die Input Energie aus der Windenergie, der elektrischen Energie für Verflüssigung und der Meerwasserentsalzung und dem Energieinhalt des Brennstoffes zusammen. Die Output Energie besteht aus der Energie aus der Oxyfuelanlage und der Dampfturbine als auch der Niedertemperaturwärme und dem Energieinhalt des LNG. Die Wärmeverluste aus der Dampfturbine und der Oxyfuelanlage sind nicht weiter nutzbar. Somit ergibt sich ein energetischer Gesamtwirkungsgrad von 63%. Ohne weitere Verwendung der Niedertemperaturwärme beläuft sich der Wirkungsgrad auf 55%.

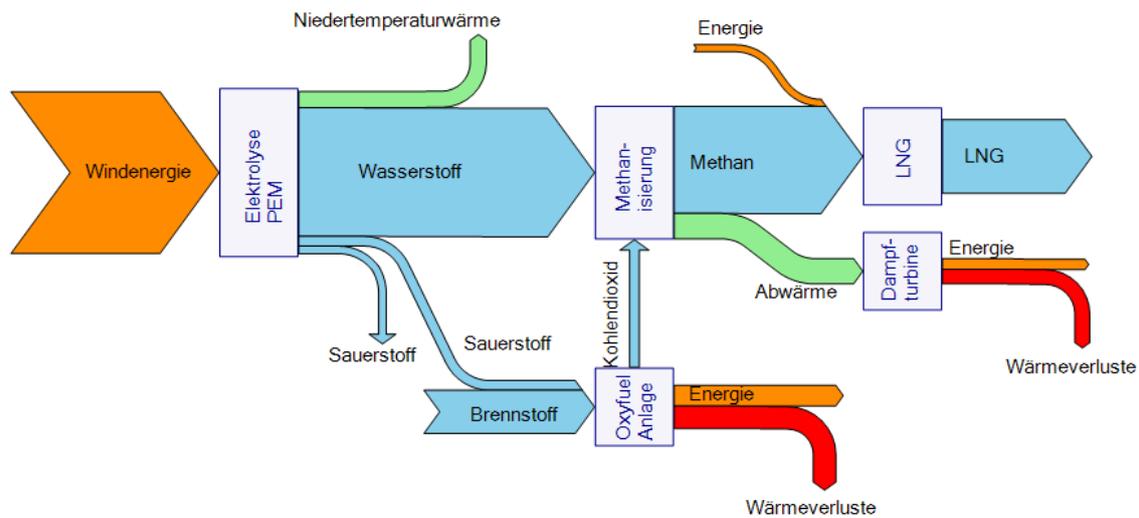


Abbildung 38: Sankey Diagramm Variante 3

Wie auch in der Variante 2 wird die Oxyfuelanlage on-shore betrieben und zur Ermittlung des Flächenbedarfs nur die Elektrolyse, der Wasserstoffspeicher, die Methanisierung, die Verflüssigung, die Meerwasserentsalzung und die Dampfturbine herangezogen. Somit ergibt sich ein Flächenbedarf von 2081,68 m² für die dritte Variante.

5.4 Ergebnisse Variante 4

Ziel dieser Rückrechnung war es 200336,5 m³/h an Methan bzw. 314,81 m³/h LNG zu erzeugen. Mit diesen Ausgangswerten erfolgt eine Rückrechnung der dazu notwendigen Windenergie. Diese Windenergie wird in den Varianten 4a und 4b zur weiteren Berechnung der Stoff-, Wärme- und Energieströme genutzt.

5.4.1 Ergebnisse Variante 4a

In dieser Variante wird erfolgt die Erzeugung von Wasserstoff in einer alkalischen Druckelektrolyse. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 21 bis Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 21: Ergebnisse Stoffströme Variante 4a

Verfahren	Stoffstrom	Menge	Einheit
Elektrolyse Eingang	Wasser	-599,29	[m ³ /h]
Elektrolyse Ausgang	Wasserstoff	753529,69	[m ³ /h]
Elektrolyse Ausgang	Sauerstoff	372443,49	[m ³ /h]
Methanisierung Eingang	Wasserstoff	-753529,69	[m ³ /h]
Methanisierung Eingang	Kohlendioxid	-186925,55	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Methan	200336,50	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Wasserdampf	504158,86	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Wasserstoff	15070,59	[m ³ /h]
Methanisierung Ausgang	Kohlendioxid	3738,51	[m ³ /h]
Verflüssigung	LNG	314,81	[m ³ /h]
Oxyfuel Eingang	Sauerstoff	-211257,81	[m ³ /h]
Oxyfuel Eingang	Brennstoff	-178736,24	[kg/h]
Oxyfuel Ausgang	Kohlendioxid	186925,55	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Wasserdampf	111656,22	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Schwefel	451,46	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Stickstoff	772,14	[m ³ /h]
Oxyfuel Ausgang	Sauerstoff	9407,05	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Eingang	Wasser	-948,21	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Ausgang	Wasser	474,10	[m ³ /h]
Meerwasserentsalzung Ausgang	Salz	16593,61	[kg/h]

Um eine LNG Ausbeute von 314,81 m³/h zu erreichen sind hohe Eingangsströme an Wasser in die Methanisierung notwendig. Die Wassermenge in der Elektrolyse beläuft sich auf 599,29 m³/h. In der Methanisierung kann eine Wassermenge von 125,18 m³/h rückgewonnen werden, wodurch 474,10 m³/h in der Umkehrosiose aufbereitet werden.

Zur Bereitstellung der Kohlendioxidmenge dient eine Oxyfuelanlage, welche 211257,81 m³/h an Sauerstoff, welcher aus der Elektrolyse stammt, verbraucht. Mit dieser Sauerstoffmenge liefert die Oxyfuelanlage das notwendige Kohlendioxid und erzeugt zusätzlich 457,92 MW.

Tabelle 22: Ergebnisse Wärmeströme Variante 4a

Verfahren	Wärmemenge	Energieverbrauch
WT6 H ₂ Vorwärmung	60542,15 [kW]	0,08 [kWh/m ³]
WT7 CO ₂ Vorwärmung	38354,20 [kW]	0,21 [kWh/m ³]
- Methanisierung	-306559,15 [kW]	- -
WT5 Wasserkondensation Methanisierung	-219434,58 [kW]	0,30 [kWh/m ³]
WT8 Wasserkondensation Oxyfuel	-47687,20 [kW]	- -
- Niedertemperaturwärme	-1083198,93 [kW]	- -
nutzbare Restwärme	-474784,56 [kW]	

Unter Betrachtung der Wärmeströme ist ersichtlich, dass in der Anlage wieder mehr Wärme erzeugt als verbraucht wird. Die überschüssige Wärme erzeugt in der Dampfturbine eine elektrische Leistung von 198,66 MW. In Kombination mit der Oxyfuelanlage übersteigt diese Energiemenge den Verbrauch und die überschüssige Energie kann anderweitig genutzt werden.

Tabelle 23: Ergebnisse Energieströme Variante 4a

Verfahren	elektrische Leistung	Energieverbrauch
Windpark	4332795,71 [kW]	- -
Verflüssigung	188888,70 [kW]	600,00 [kWh/m ³]
Oxyfuel Anlage	-457922,18 [kW]	- -
Meerwasserentsalzung	1682,93 [kW]	3,50 [kWh/m ³]
Dampfturbine	-198658,86 [kW]	- -
Strombedarf	4065420,85 [kW]	

Die Input Energie setzt sich hierbei aus der Windenergie, der Energie zur Verflüssigung und Meerwasserentsalzung und dem Energieinhaltes des Brennstoffes zusammen. Die Output Energie besteht aus der Energie aus der Dampfturbine und der Oxyfuelanlage sowie aus der Niedertemperaturwärme und dem Energieinhalt des LNG. Es ergibt sich ein energetischer Wirkungsgrad von 65% und ohne Berücksichtigung der Niedertemperaturwärme von 45%.

Die benötigte Fläche setzt sich wieder aus der Elektrolyse, der Wasserstoffspeicher, der Methanisierung, der Verflüssigung, der Meerwasserentsalzung und der Dampfturbine zusammen und beträgt 20476,61 m².

5.4.2 Ergebnisse Variante 4b

Im Gegensatz zur Variante 4a findet als Elektrolyse eine PEM Elektrolyse mit zukünftigen Werten Anwendung. Die PEM Elektrolyse weist im Gegensatz zur alkalischen Druckelektrolyse einen geringeren Energiebedarf und einen höheren energetischen Wirkungsgrad auf. Aufgrund dieser zwei Tatsachen sinkt die notwendige Windparkleistung auf 3,35 GW um dieselbe Menge LNG wie in Variante 4a zu produzieren. Unter Verwendung der Windparkleistung von 3,35 GW ergeben sich dieselben Stoff-, Wärme- und Energieströme wie in Variante 4a dargestellt und sind Tabelle 21 bis Tabelle 23 zu entnehmen.

Der energetische Wirkungsgrad dieser Variante beläuft sich auf 63%, ohne weitere Verwendung der Niedertemperaturwärme jedoch auf 55%.

Zur Ermittlung des Flächenbedarfs werden die Elektrolyse, der Wasserstoffspeicher, die Methanisierung, die Verflüssigung, die Meerwasserentsalzung und die Dampfturbine herangezogen. Die ermittelte Fläche beträgt 30347,88 m².

6 Diskussion

Dieses Kapitel dient zur kritischen Betrachtung der Berechnungsbeispiele und den dabei verwendeten Verfahren. Daneben werden auch noch Potentiale der unterschiedlichen Varianten aufgezeigt.

Die Varianten 1 und 2 stellen Berechnungsbeispiele zum Stand der Technik dar. Als Elektrolyseur findet eine alkalische Druckelektrolyse Verwendung, weil jene bereits kommerziell vorhanden sind. Alkalische Druckelektrolyseure zum jetzigen Zeitpunkt weisen einen energetischen Wirkungsgrad von ungefähr 75% auf. Das heißt, dass 25% der eingesetzten Energie als Niedertemperaturwärme verloren geht. Diese Niedertemperaturwärme mit einem ungefähren Temperaturniveau von 70°C kann zum Heizen der Anlage in kalten Jahreszeiten oder zum Einspeisen in einen Fernwärmeknoten dienen. Durch diesen Wirkungsgrad ergibt sich folglich weniger Wasserstoff bzw. Sauerstoff aus der Elektrolyse, wodurch die LNG Ausbeute verringert wird.

In der dritten Variante findet eine PEM Elektrolyse Verwendung. Die PEM Elektrolyse bringt den Vorteil mit sich, dass sie einen geringeren Energiebedarf sowie einen höheren energetischen Wirkungsgrad aufweist. Aufgrund dessen ergibt sich eine höhere Ausbeute an Wasserstoff was folglich zu einer höheren Methan und LNG Ausbeute von 7,6 m³/h führt. Ebenso wird die Menge an Niedertemperaturwärme reduziert. Die PEM Elektrolyse bringt einen weiteren Vorteil mit sich, den höheren Teillastbereich von 0-5%. Im Vergleich liegt der Teillastbereich einer alkalischen Elektrolyse bei 20-40%. Nachteilig ist bei der PEM Elektrolyse der geringe Leistungsbereich von 500 m³/h zu erwähnen, woraus sich zur Bewältigung der Wasserstoffmengen eine höhere Anzahl an Elektrolyseuren ergibt und folglich der Platzbedarf höher ist.

Sowohl die alkalische Druckelektrolyse als auch die PEM Elektrolyse weisen den Vorteil auf, dass sie bei einem Druckniveau von 30 bar arbeiten. Aus diesem Grund wird der nachfolgenden Wasserstoffspeicher ebenfalls bei 30 bar betrieben um weitere Energie durch Verdichten auf ein höheres Druckniveau einzusparen. Der Wasserstoffspeicher ist zum jetzigen Zeitpunkt noch erforderlich um die Methanisierung konstant mit Wasserstoff zu versorgen. Eine Weiterentwicklung der Methanisierung zu höheren Teillast- bzw. Überlastfähigkeit könnte den Wasserstoffspeicher verkleinern oder gänzlich verzichtbar machen.

Die Methanisierung arbeitet bei einem Druckniveau von 30 bar wodurch eine Entspannung des Wasserstoffs aus den Speichern nicht weiter notwendig ist. Die Betriebstemperatur beträgt 300°C, wodurch eine Erwärmung des Wasserstoffs, welcher bei Austritt aus der Elektrolyse nur 70°C aufweist, notwendig ist. Die zur Erwärmung notwendige Wärme kann aus der Abwärme der Methanisierung gewonnen werden, da in der Methanisierung aufgrund des exothermen Charakters der Reaktion Wärme frei wird.

Zur Verflüssigung des Methans zu LNG ist elektrische Energie von 600 kWh/m³ LNG notwendig.

Als Meerwasserentsalzung findet in allen Varianten eine Umkehrosmose Verwendung, welche elektrische Energie benötigt. Die zu entsalzende Wassermenge variiert in den unterschiedlichen Varianten. Grundsätzlich ist aber die benötigte elektrische Energie von der zu entsalzenden Wassermenge abhängig. Der Wirkungsgrad der Umkehrosmose liegt ungefähr bei 50%, das heißt die doppelte Menge an Meerwasser muss zugeführt werden.

Zur Kohlendioxidgewinnung stehen zwei Verfahren zur Verfügung: eine Dampfstrippung und ein Oxyfuelverfahren.

Bei der Dampfstrippung wird das CO₂ aus Meerwasser mithilfe von Dampf entfernt, wie in Variante 1 beschrieben. Aufgrund der geringen CO₂ Menge im Meerwasser und der benötigten hohen Kohlendioxidmenge für die Methanisierung ergeben sich Wasserströme von 80215,02 m³/h und Dampfströme von 11721,94 m³/h. Alleine zum Fördern der Wassermenge mittels Pumpe auf die Kolonnenhöhe ergibt sich ein Energiebedarf von 15827,98 kW. Dieser Energiebedarf ist im Vergleich zu den anderen Varianten hoch, wodurch der energetische Wirkungsgrad auch geringer ist.

Um die Wärmeverluste möglichst gering zu halten erfolgt ein Vorwärmen des Wassers, wodurch Wärme notwendig ist. Ein Teil dieser Wärme lässt sich in einem flüssig-flüssig Wärmetauscher durch Rückkühlung des Ablaufes aus der Kolonne gewinnen, die restliche Wärme muss extern zugeführt werden. Zur Dampferzeugung ist ebenfalls Wärme von Nöten, welche teilweise durch Rückkühlung des Dampfes generiert wird.

Die Apparatedimensionierung einer solchen Kolonne mit diesen Wasser- und Dampfströmen hat einen Durchmesser von 32 m ergeben. Eine Kolonne in solchen Ausmaßen ist technisch schwer zu realisieren. Das Fazit der Kohlendioxidgewinnung mittels Dampfstrippung ist, dass sie den Vorteil einer klimaneutralen CO₂ – Bilanz hat, jedoch in diesen Dimensionen nicht zu realisieren ist.

Neben der Dampfstrippung steht das Oxyfuelverfahren zur Verfügung um CO₂ für die Methanisierung bereitzustellen. Das Oxyfuelverfahren bietet sich an, weil in der Elektrolyse neben Wasserstoff auch Sauerstoff erzeugt wird und verfahrensbedingt ein sehr reiner CO₂-Strom erzeugt wird. In den Varianten 2 bis 4 hat sich ergeben, dass Sauerstoff in der Elektrolyse im Überschuss erzeugt wird, um in der Oxyfuelanlage genauso viel zu Kohlendioxid zu erzeugen wie für die Methanisierung gebraucht wird. Der übrige Sauerstoff kann anderen Verfahren zugeführt werden. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit den gesamten Sauerstoff in einem Oxyfuelverfahren zu verwerten und dafür mehr Energie zu erzeugen. Durch diese Anwendung entsteht jedoch mehr Kohlendioxid als benötigt wird, welches entweder geologisch zu speichern ist oder anderweitig verwertet werden muss. Die sinnvollere Variante besteht darin, nur das Kohlendioxid zu erzeugen, welches für die

Methanisierung benötigt wird und den verbleibenden Sauerstoff anderweitig wie z.B. in metallurgischen Verfahren zu verwenden.

In der vierten Variante, der Rückrechnung, findet sowohl die alkalische Elektrolyse als auch die PEM Elektrolyse Anwendung. Um eine LNG Menge 314 m³/h zu erzeugen, ist unter Verwendung der alkalischen Elektrolyse eine Windenergie von 4,33 GW erforderlich. Unter Verwendung der PEM Elektrolyse reduziert sich die benötigte Windenergie auf 3,35 GW. Durch die erhöhte Windenergieleistung ergeben sich höhere Stoffströme die es zu bewältigen gilt. Zur Kohlendioxidgewinnung wird eine Oxyfuelanlage herangezogen, welche eine elektrische Leistung von 457,92 MW aufweist. Eine solch große Anlage ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht realisiert worden, aber durch Verschaltung mehrerer Blöcke durchaus machbar. Der Flächenbedarf, welcher sich für die Rückrechnung ergibt, beträgt für die alkalische Druckelektrolyse 20476,61 m² und für die PEM Elektrolyse 30347,88 m². Der Unterschied ergibt sich durch den geringen Leistungsbereich der PEM Elektrolyseure. Ein Betreiben einer solchen Anlage mit diesen Stoffströmen ist durchaus machbar, jedoch ist zum jetzigen Zeitpunkt kein Windpark im Gigawatt Bereich realisiert.

In allen betrachteten Varianten wird mehr Wärme frei als benötigt. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit mit dieser Wärme in einer Dampfturbine Strom zu erzeugen. In Variante 1 ist die erzeugte Strommenge zu gering, um den Energiebedarf der Pumpen und Verdichter zu decken. In den Variante 2 bis 4 reicht aber die Strommenge aus um die Verflüssigungsanlage und die Meerwasserentsalzung damit zu betreiben.

In den Varianten mit einem Oxyfuel Anlage wird mehr elektrische Energie erzeugt als benötigt. Deshalb kann die überschüssige Energie z.B. in das vorhandene Stromnetz eingespeist werden oder bei Windflaute damit die Elektrolyse im Teillastbereich betrieben werden. Für die Variante 3 ergibt sich ein Überschussstrom von 11257,49 kW. Durch Verwendung der PEM Elektrolyse sind 37 Anlagen zur Bewältigung der Wasserstoffmenge notwendig. Würde jeder dieser Elektrolyseure im Teillastbereich von 13-14% betrieben werden, ist der Überschussstrom aus der Oxyfuelanlage und der Dampfturbine ausreichend um dies zu gewährleisten.

7 Zusammenfassung

Aufgrund der Tatsache, dass die Reduktion der Treibhausgase, insbesondere Kohlendioxid, ein sehr dringliches Thema ist, verdichten sich die Forschungen hin zu neuartigen Technologien, wie „Power to Gas“. „Power to Gas“ bringt neben der Reduktion der CO₂ Emissionen den Vorteil, dass Überschussenergie, welche durch die Verwendung von erneuerbaren Energieträgern häufig entsteht, chemisch in Form von Methan oder Wasserstoff gespeichert wird. Insbesondere Methan kann in bestehender Infrastruktur transportiert, gespeichert und auf unterschiedliche Arten (Strom, Wärme, Mobilität) genutzt werden.

In dieser Masterarbeit wird die Machbarkeit eines autarken „Power to Gas“ Systems untersucht. Es wird untersucht, dass ein off-shore Windpark rein zur Methanerzeugung bzw. LNG Erzeugung genutzt wird. Dazu erfolgt der Betrieb aller notwendigen Verfahren wie die Elektrolyse, die Methanisierung, die Verflüssigung und die Meerwasserentsalzung off-shore.

Zur Bewertung der Machbarkeit eines autarken „Power to Gas“ Systems werden alle notwendigen Daten aus der Literatur erhoben und damit Massen- und Energiebilanzen erstellt. Aus diesen Bilanzierungen erfolgt die Erstellung von Berechnungsbeispielen, welche den Stand der Technik bzw. eine zukünftige Betrachtung darstellen.

Das untersuchte autarke „Power to Gas“ System setzt voraus, dass die gesamte elektrische Leistung in einem off-shore Windpark erzeugt wird. Als Berechnungsgrundlage dient die durchschnittliche Leistung der Nordseewindparks zum jetzigen Zeitpunkt.

In der ersten Berechnungsvariante, welche den Stand der Technik darstellt, findet als Elektrolyseur eine alkalische Druckelektrolyse Anwendung, welche zurzeit kommerziell erhältlich ist. Um das konstante Betreiben der Methanisierung zu gewährleisten, findet ein Wasserstoffspeicher Verwendung, welcher Wasserstoff bei 30 bar speichert. Der Methanisierung nachgeschaltet ist eine Verflüssigungsanlage, welche Methan zu LNG verflüssigt. Aus dieser Berechnungsvariante ergibt sich eine LNG Menge von 5,89 m³/h. Als Kohlendioxidquelle dient in dieser Variante eine Dampfstrippung. Dabei wird das in Meerwasser gebundene CO₂ mit Hilfe von Dampf gestrippt. Durch nachfolgende Kondensation des Dampfes liegt das CO₂ in nahezu reiner Form vor und kann der Methanisierung zugeführt werden. Der Gesamtwirkungsgrad dieser Variante, ohne weitere Verwendung der Niedertemperaturwärme, liegt bei 25%.

Die Durchführung der Berechnung der zweiten Variante erfolgt ebenfalls mit einer alkalischen Druckelektrolyse nach dem Stand der Technik. Der Unterschied stellt in dieser Variante die Kohlendioxidgewinnung dar. Durch das Freiwerden von Sauerstoff in der Elektrolyse bietet sich eine Oxyfuelanlage zur Kohlendioxidherzeugung an, welche on-shore betrieben und das CO₂ zur Methanisierung über Pipelines transportiert wird. Durch Verwendung der Oxyfuelanlage steigt der Gesamtwirkungsgrad auf 45%.

In der dritten Berechnungsvariante ist eine zukünftige Betrachtung dargestellt. Dabei findet ein PEM Elektrolyse mit geringerem Energiebedarf sowie höheren energetischen Wirkungsgrad Verwendung. Die Kohlendioxidbereitstellung erfolgt wiederum in einer Oxyfuelanlage. Daraus resultieren bei gleichbleibender Windparkleistung eine LNG Ausbeute von 7,6 m³/h. Durch den geringeren Energiebedarf bzw. besseren energetischen Wirkungsgrad der Elektrolyse ist eine Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades auf 55% möglich.

Zur besseren Vergleichbarkeit wird in der vierten Variante die Methanausbeute der Kohlevergasungsanlage Great Plains Synfuels Plant in North Dakota, USA, herangezogen. Mit dieser Methanmenge wird auf die Windparkleistung rückgeschlossen, welche notwendig ist, solche Stoffströme zu erzeugen. Daraus ergibt sich, unter Verwendung der alkalischen Elektrolyse eine Windparkleistung von 4,33 GW und bei Verwendung der PEM Elektrolyse eine notwendige Leistung von 3,35 GW. Der Gesamtwirkungsgrad in der Variante mit der alkalischen Elektrolyse beläuft sich auf 45%, während mit der PEM Elektrolyse 55% erreichbar sind.

Aus den Berechnungsvariante geht hervor, dass bei den Elektrolysesystemen die PEM Elektrolyse die sich zurzeit am stärksten entwickelnde ist. Sie bringt auch die Vorteile von höherer Dynamik und Flexibilität mit sich, welche notwendig ist um der fluktuierende Leistungserzeugung in einem Windpark zu folgen. Die Verwendung eines Wasserstoffspeichers ist zum jetzigen Zeitpunkt noch erforderlich, um die Methanisierung konstant mit Wasserstoff zu versorgen. Wäre die Methanisierung Teillast bzw. Überlast fähig könnten dieser Schritt eingespart werden.

Die Bereitstellung von Kohlendioxid ist in einem „Power to Gas“ System von entscheidender Bedeutung. Die Gewinnung von Kohlendioxid aus Meerwasser mithilfe von Dampfstrippung stellt eine Möglichkeit zur klimaneutralen CO₂ Erzeugung dar ohne von fossilen Brennstoffen oder anderen Verfahren abhängig zu sein. Schwierig erweist sich jedoch das Handling der großen Wasser- und Dampfströme sowie die Förderung jener mittels Pumpen und Verdichter. Neben der Dampfstrippung stellt auch die Abscheidung von Kohlendioxid aus Rauchgasen der fossilen Verbrennung eine Möglichkeit zur Kohlendioxidgewinnung dar. Durch die Wasserelektrolyse wird neben Wasserstoff auch Sauerstoff frei. Aus diesem Grund bietet sich ein Oxyfuelverfahren zur CO₂ Gewinnung an, da der in der Elektrolyse erzeugte Sauerstoff direkt verwendet werden kann. Desweiteren dient eine Oxyfuelanlage, neben der Kohlendioxidbereitstellung, zur elektrischen Leistungserzeugung im Grundlastbereich.

Im Vergleich mit Anlagen wie der Great Plains Synfuels Plant in North Dakota ist die Methan- bzw. LNG Ausbeute auf Basis der derzeit vorhandenen off-shore Windparkleistungen sehr gering. Um solche Dimensionen zu erreichen ist es notwendig sowohl die einzelnen Verfahren weiterzuentwickeln als auch die Windparkleistung zu erhöhen.

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

- [1] P. Radgen et al., *Verfahren zur CO₂-Abscheidung und -Deponierung. - Kurzfassung*, Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe und Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, März/2005.
- [2] M. Lehner et al., *Carbon Capture and Utilization (CCU) - Verfahrenswege und deren Bedeutung*, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Vol. 2 2012: 63–69.
- [3] M. Götz, S. Bajohr, D. Buchholz, *Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz*, *energie/wasser praxis* 2011: 72–76.
- [4] M. Sterner, M. Specht, *Erneuerbares Methan*, *Solarzeitalter* 2010: 51–59.
- [5] L. Grond, J. Holstein, P. Schulze, *System Analysis Power to Gas: Final Report*, DNV KEMA Energy and Sustainability, Groningen, Juni/2013.
- [6] R. Tichler, *Volkswirtschaftliche Relevanz von Power to Gas für die zukünftige Energieversorgung*, internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien, Linz, 2013.
- [7] H. Steinmüller et al., *Power to Gas - eine Systemanalyse: Markt- und Technologiescouting und -analyse*, Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend, Februar/2014.
- [8] ETOGAS: smart energy conversion, *Power to Gas: Intelligente Konvertierung und Speicherung von Energie in der industriellen Umsetzung*, Stuttgart, <http://www.etogas.com/nc/informationen/presse/> 2013 .
- [9] N. Allnoch, *off-shore Windenergie*, Münster, <http://www.offshore-windenergie.net/> 2014 .
- [10] TenneT TSO, *Windprofil*, <http://www.tennetso.de/site/de/Transparenz/veroeffentlichungen/netzkennzahlen/tatsaechliche-und-prognostizierte-windenergieeinspeisung> .
- [11] M. Koppe in: M. Lehner: *Power-to-Gas: Technology and business models*, Springer. Wien 2014 .
- [12] H. Wendt, G. H. Vogel, *Die Bedeutung der Wasserelektrolyse in Zeiten der Energiewende*, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 86 2014: 144–148.
- [13] T. Smolinka: *Encyclopedia of electrochemical Power Sources* (394–413).
- [14] T. Smolinka, M. Günther, J. Garche, *Stand und Entwicklungspotential der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien: Kurzfassung des Abschlussberichtes*, F. Fraunhofer ISE, Juli/2011.
- [15] Wenske Michael, *Wasserstoff-Herstellung per Elektrolyse*, Gut Dauerthal, http://www.fh-stralsund.de/dokumentenverwaltung/dokumanagement/psfile/file/4/tb_regwa_2491d57f6cdcb6.pdf .
- [16] SERTO AG, *technische Dokumentation-Sauerstoff: Weshalb ist Öl- und Fettfrei in Sauerstoffsysteme so wichtig?*, http://www.serto.com/fileadmin/serto/PDF_Dateien/5_Tech_Infos/TEC_DOK_Sauerstoff_de.pdf .

- [17] U. Sauer: *Optionen zur Speicherung elektrischer Energie in Energieversorgungssystemen mit regenerativen Stromerzeugung*, RWTH Aachen .
- [18] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Chemische und physikalische Lösungen für die Speicherung von Wasserstoff*, Angew. Chem., Vol. 121 2009: 6732–6757.
- [19] K.-J. Winter, J. Nitsch, *Wasserstoff als Energieträger: Technik-Systeme-Wirtschaft*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1989 .
- [20] J. Schindler, S. Patrick, *Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologie als wirtschaftliche Chance für Hamburg*, Ottobrunn, 2004.
- [21] S. Rönsch, A. Ortwein, *Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen*, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 83 2011: 1200–1208.
- [22] V. Barbarossa, G. Vanga, *Methanation of Carbon Dioxide* ,XXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Rom.
- [23] M. Reppich et al., *Vergleich verschiedener Aufbereitungsverfahren von Biogas zur Einspeisung in das Erdgasnetz*, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 81 2009: 211–223.
- [24] P. Adler et al., *Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung*, 5th ed. ,Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Rostock, 2014.
- [25] Siemens AG, *Einsatz von Prozessanalytik in Anlagen zur Verflüssigung von Erdgas zu LNG*, Karlsruhe, www.siemens.de/Prozessanalytik 2007 .
- [26] F. Joos, *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung und Emissionen*, Springer, Berlin, Heidelberg 2006 .
- [27] P. Radgen et al., *Verfahren zur CO₂ Abscheidung und -speicherung: Abschlussbericht* ,Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Dessau, August/2006.
- [28] J. Gibbins, H. Chalmers, *Carbon capture and storage*, Energy Policy, Vol. 36 2008: 4317–4322.
- [29] J. Löser et al., *Oxyfuel-Technologie: Von der Grundlagenforschung zum Großkraftwerk mit CO₂-Abscheidung*, Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden 2007: 23–32.
- [30] Lantec, *CO₂ Degasifiers/Drinking Water Corrosion Control: Air Stripping Tower Design for EPA Lead and Copper Rule Compliance*, Agoura Hills, www.lantecp.com .
- [31] A. Körtzinger, *Der globale Kohlenstoffkreislauf im Anthropozän. Betrachtung aus meereschemischer Perspektive*, Chemie in unserer Zeit, Vol. 44 2010: 118–129.
- [32] B. Vinci et al., *Carbon Dioxid Stripping: Fundamentals, Computer Design Model*, <https://ag.arizona.edu/azaqual/ista/ISTA7/RecircWorkshop/Workshop%20PP%20%20&%20Misc%20Papers%20Adobe%202006/8%20Gas%20Transfer/Degassing/CO2%20Control.pdf> .
- [33] Water Treatment, *Aeration and Gas stripping*, Water Treatment: 136–152.
- [34] C. Binnie, M. Kimber, G. Smethurst, *Basic Water Treatment*, 3rd ed., RSC, Cambridge 2003 .
- [35] Spirax Sarco GmbH, *Grundlagen der Dampf- und Kondensattechnologie: Die Dampferzeugung*, <http://www.spiraxsarco.com/de/resources/grundlagen-der-dampf-und-kondensattechnologie.asp> .

- [36] S. Lattemann, *Meerwasserentsalzung*, Warnsignal Klima: Genug Wasser für alle? 2011: 452–458.
- [37] S. Wilhelm, *Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik*, 7th ed., Springer, Berlin, Heidelberg 2008 .
- [38] Hydrogenics, *Hydrogenics Advanced Hydrogen Solutions: Hystat Hydrogen Generators*, <http://www.hydrogenics.com/docs/default-source/pdf/211-industrial-brochure-english.pdf?sfvrsn=0> .
- [39] G. Friederich, *Flüssiggas (LNG) als Schiffsbrennstoff: Die MS Ostfriesland gibt Gasa*, Hamburg 2013 .
- [40] Basin Electric Power Cooperative, *Gasification: Great Plains Synfuels Plant*, <http://www.basinelectric.com/Gasification/> 2012 .
- [41] Rauschert Verfahrenstechnik, *Technische Angaben: Raflux Ring 15-3 Metall*, <http://www.rvtpe.de/wp-content/uploads/2013/01/RR-15-3-Edelst.pdf> 2013 .
- [42] Lenntech, *Water Treatment Solutions: Umkehrosmose*, Delft, <http://www.lenntech.com/> 2014 .
- [43] Siemens AG, *Industriedampfturbinen: Das Produktprogramm für den Leistungsbereich von 2 bis 250 MW*, Erlangen, http://www.energy.siemens.com/hq/pool/hq/power-generation/steam-turbines/Industrial_Steam_Turbines_de.pdf 2013 .
- [44] H. J. Kretzschmar: *Stoffwertsammlung: Technische Thermodynamik, Wärme- und Stoffübergang*, University of Applied Sciences Zittau/Görlitz .
- [45] R. Dunker, *Wege zum emissionsfreien Kohlekraftwerk*, BWK 2005: 144–147.

8.2 Abkürzungsverzeichnis

MJ	Megajoule
%	Prozent
<	kleiner
>	größer
°C	Grad Celsius
abh.	abhängig
AEC	alkalische Elektrolyse
Br.	Brennstoff
bzw.	beziehungsweise
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
c_g	Konzentration des Bestandteils im Gas
$c_{g,e}$	Konzentration des Bestandteils im Gas am Ende
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO ₃ ²⁻	Carbonat
c_w	Konzentration des Bestandteils in Wasser
$c_{w,e}$	Konzentration des Bestandteils in Wasser am Ende
$c_{w,o}$	Konzentration des Bestandteils in Wasser am Anfang
d.h.	das heißt
El.	Elektrizität

F	Faradaykonstante
g	Gramm
GA	Gasaufbereitung
h	Stunden
H	Höhe
H ₂	Wasserstoff
H ₂ CO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
H ₂ O	Wasser
H _o	Oberer Heizwert
HTEL	Hochtemperaturelektrolyse
H _u	Unterer Heizwert
I	Strom
J	Joule
kg	Kilogramm
K _H	Henry Konstante
kJ	Kilojoule
KOH	Kalilauge
kW	Kilowatt
kWh	Kilowatt Stunden
LHV	Lower Heating Value (unterer Heizwert)
m	Meter
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
ME	Meerwasserentsalzung
MED	Multi-Effekt-Destillation
m _{H2}	Masse Wasserstoff
MM	Molmasse
mol	Mol
MPa	Megapascal
MR	Methanisierungsreaktion
MSF	Mehrstufiger Entspannungsverdampfer
MW	Megawatt
n	Polytrophenexponent
NaCl	Natriumchlorid
n _{H2}	Anzahl der Wasserstoffmole
Nm ³	Normkubikmeter
O ₂	Sauerstoff
O _{2,min}	Mindestsauerstoffbedarf
p	Partialdruck
p ₀	Standartatmosphärendruck
Pa	Pascal
P _{el}	Elektrische Energie
PEM	Polymer Elektrolyt Membran
p _i	Anfangsdruck
p _t	Enddruck
Q _G	Gasstrom
Q _W	Wasserstrom
R	Ideale Gaskonstante
S	Salinität
SNG	Substitute Natural Gas
usw.	und so weiter
V	Volt
V	Volumen
vgl.	vergleiche

V_m	molares Volumen
$V_{min.}$	Mindestabgasmenge
Vol. %	Volumprozent
V_r	reversible Zellspannung
$V_{tat.}$	tatsächliche Abgasmenge
V_{th}	thermoneutrale Zellspannung
W_{pol}	polytrope Arbeit
x	Anteil im Brennstoff
y	Anteil im Gas
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkon
Δp	Druckunterschied
Δp_g	Höhendruckunterschied
Δp_v	Leitungsverluste
$\Delta_r G^\ominus$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_r H^\ominus$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_r S^\ominus$	Reaktionsentropie
ΔW	mechanische Energie
η_E	Energiewirkungsgrad
η_i	Stromdichtewirkungsgrad
η_V	Spannungswirkungsgrad
EL	Elektrolyse
DE	Dampferzeuger
HTU	Height of theoretical Units (Höhe der theoretischen Stufenanzahl)
NTU	Number of theoretical Units (theoretische Stufenanzahl)
$c_{q,0}$	Konzentration des Bestandteils im Gas am Anfang

8.3 Tabellen

Tabelle 1: Power to Gas Konzepte in Österreich und Deutschland [7].....	12
Tabelle 2: Windparks der Nordsee im Betrieb [9].....	15
Tabelle 3: Windparks der Ostsee im Betrieb [9].....	15
Tabelle 4: Temperaturabhängigkeit der Elektrolyseparameter [13].....	19
Tabelle 5: Unterschiede der AEC, PEM und HTEL [14].....	20
Tabelle 6: Metallhydride	31
Tabelle 7: massenbezogene Speicherkapazität verschiedener Metallhydride	32
Tabelle 8: Technologien zur Erdgasverflüssigung	41
Tabelle 9: fossile Brennstoffe	42
Tabelle 10: Zusammensetzung Braunkohle.....	74
Tabelle 11: Zusammensetzung Abgasmenge.....	75
Tabelle 12: Ergebnisse Stoffströme Variante 1	77
Tabelle 13: Ergebnisse Wärmeströme Variante 1.....	78
Tabelle 14: Ergebnisse Energieströme Variante 1.....	78

Tabelle 15: Ergebnisse Stoffströme Variante 2.....	81
Tabelle 16: Ergebnisse Wärmeströme Variante 2.....	82
Tabelle 17: Ergebnisse Energieströme Variante 2.....	82
Tabelle 18: Ergebnisse Stoffströme Variante 3.....	85
Tabelle 19: Ergebnisse Wärmeströme Variante 3.....	86
Tabelle 20: Ergebnisse Energieströme Variante 3.....	86
Tabelle 21: Ergebnisse Stoffströme Variante 4a.....	89
Tabelle 22: Ergebnisse Wärmeströme Variante 4a.....	90
Tabelle 23: Ergebnisse Energieströme Variante 4a.....	90
Tabelle 24: in Bau und geplante Windkraftanlagen der Nordsee	I
Tabelle 25: in Bau und geplante Windkraftanlagen der Ostsee	I
Tabelle 26: alkalische Elektrolyseure.....	II
Tabelle 27: PEM.....	II
Tabelle 28: Inhaltsstoffe Meerwasser mit einer Konzentration in [mg/l].....	III
Tabelle 29: Inhaltsstoffe Meerwasser mit einer Konzentration in [µg/l].....	III
Tabelle 30: Molmassen und molare Volumina	IV
Tabelle 31: Dichte bei unterschiedlicher Temperatur.....	IV
Tabelle 32: c_p – Werte bei verschiedenen Temperaturen	V
Tabelle 33: Henry Konstante für Gase bei unterschiedlichen Temperaturen	V
Tabelle 34: Volumsfraktion und Sättigungskonzentration verschiedener Gase.....	V
Tabelle 35: Brenn- und Heizwerte	V

8.4 Abbildungen

Abbildung 1: Carbon Capture and Storage [1].....	7
Abbildung 2: chemische Verwertungswege von CO ₂	8
Abbildung 3: biologische Verwertungswege von CO ₂	9
Abbildung 4: Speicherdichte verschiedener Speichermedien [3]	10
Abbildung 5: Das „Power to Gas“ Konzept [5]	11
Abbildung 6: internationale „Power to Gas“ Konzepte [7].....	13
Abbildung 7: Bestandteile eines autarken „Power to Gas“ Systems	14

Abbildung 8: Windparks in der Nordsee (linkes Bild) und der Ostsee (rechtes Bild) [9]	16
Abbildung 9: Windprofil 2013.....	16
Abbildung 10: Energieverbrauch und Zellspannung abhängig von der Temperatur [11]	18
Abbildung 11: Aufbau AEC [13]	21
Abbildung 12: Fließbild AEC.....	22
Abbildung 13: Energieverbrauch alkalischer Elektrolyseure [14].....	23
Abbildung 14: Aufbau PEM [11].....	24
Abbildung 15: Fließbild PEM	25
Abbildung 16: spezifischer Energieverbrauch PEM	26
Abbildung 17: Wasserstoffdichte abhängig von den Verdichtungsdrücken [18]	29
Abbildung 18: mechanischer Energiegehalt der Wasserstoffverdichtung [18].....	30
Abbildung 19: Druckwechseladsorptionsverfahren [23]	36
Abbildung 20: Druckwasserwäsche [23]	37
Abbildung 21: Selexolverfahren.....	38
Abbildung 22: Aminwäsche	39
Abbildung 23: LNG Prozesskette.....	40
Abbildung 24: Pre-Combustion Verfahren	43
Abbildung 25: Post-Combustion Verfahren.....	44
Abbildung 26: Oxyfuel Verfahren.....	45
Abbildung 27: CO_2 , H_2CO_3^- und CO_3^{2-} Verteilung abhängig vom pH-Wert [30]	46
Abbildung 28: Großraumwasserkessel [34]	49
Abbildung 29: Schnelldampferzeuger [34].....	50
Abbildung 30: Reindampferzeuger [34]	50
Abbildung 31: Mehrstufiger Entspannungsverdichter [37].....	52
Abbildung 32: Elektrodialyse [37]	54
Abbildung 33: Fließbild Variante 1	79
Abbildung 34: Sankey Diagramm Variante 1	80
Abbildung 35: Fließbild Variante 2.....	83
Abbildung 36: Sankey Diagramm Variante 2	84
Abbildung 37: Fließbild Variante 3.....	87
Abbildung 38: Sankey Diagramm Variante 3	88

Anhang

Windkraftanlagen

Tabelle 24: in Bau und geplante Windkraftanlagen der Nordsee

Projektname	Windkraftanlagen	Parkleistung [MW]	Baubeginn
Amrumbank West	80	288	in Bau
Borkum Riffgrund 1	77	277	in Bau
DanTysk	80	288	in Bau
Global Tech 1	80	400	in Bau
Meerwind Süd/Ost	80	288	in Bau
Nordsee Ost	48	295.2	in Bau
Trianel Windpark Borkum	40	200	in Bau
Butendiek	80	288	ab 2014
Gode Wind 1	55	330	ab 2015
Gode Wind 2	42	252	ab 2015
Kaikas	-	581	ab2016
Veja Mate	80	400	ab2016
Albatros	80	400	ab2016
Borkum Riffgrund 2	-	-	ab2016
Borkum Riffgrund West 1	-	-	ab2016
Delta Nordsee 1&2	67	402	ab2016
Deutsche Bucht	42	210	ab2016
EnBW HeDreih	119	595	ab2016
EnBw hohe See	80	492	ab2016
Innogy Nordsee 2	48	295.2	ab2016
Innogy Nordsee 3	60	369	ab2016
MEG offshore 1	80	400	ab2016
Nordergründe	18	110	ab2016
Nordsee One	54	332.1	ab2016
nördlicher Grund	-	-	ab2016
Sandbank	72	288	ab2016

Tabelle 25: in Bau und geplante Windkraftanlagen der Ostsee

Projektname	Windkraftanlagen	Parkleistung [MW]	Baubeginn
EnBW Windpark Baltic 2	80	288	in Bau
Akonabecken Südost	80	400	ab 2016
GEOFReE	5	25	ab 2016
Wikinger	80	400	ab 2016

Elektrolysesysteme

Tabelle 26: alkalische Elektrolyseure

alkalische Elektrolyseure	2011		2015		2020	
	min	max	min	max	min	max
Druck [bar]	30		60		60	
Stromdichte [kA/m^2]	2.00	4.00	6		8	
Zellspannung [V]	1.8	2.4	1.8	2.2	1.7	2.2
Leistungsdichte [W/cm^2]	1		1		2	
Zelloberfläche [m^2]	4		4		4	
Wirkungsgrad [%]	62	82	67	82	67	82
Verfügbarkeit	kommerziell erhältlich					
Energieverbrauch Stack [kWh/Nm^3]	4.2	5.9	4.2	5.5	4.1	5.2
Energieverbrauch System [kWh/Nm^3]	4.5	7	4.4	6	4.3	5.7
Teillast	20	40	10	20	10	20
Wasserstoffproduktionsrate [Nm^3/h]	760		1000		1500	
Kapazität pro System [$\text{kW}_{\text{elektrisch}}$]	3800		5000		7000	
Lebensdauer [h]	90000		90000		90000	
Anfahrzeit	<10 min					
jährliche Verfügbarkeit [%]	90%					

Tabelle 27: PEM

PEM	2011		2015		2020	
	min	max	min	max	min	max
Druck [bar]	30		60		60	
Stromdichte [kA/m^2]	6	20	10	25	15	30
Zellspannung [V]	1.8	2.2	1.7	2	1.6	1.8
Leistungsdichte [W/cm^2]	4.4		5		5.4	
Zelloberfläche [cm^2]	300		1300		5000	
Wirkungsgrad [%]	67	82	74	87	87	93
Verfügbarkeit	R&D - pre commercial					
Energieverbrauch System [kWh/Nm^3]	4.5	7.5	4.3	5.5	4.1	4.8
Teillast	0	10	0	5	0	5
Wasserstoffproduktionsrate [Nm^3/h]	30		120		500	
Kapazität pro System [$\text{kW}_{\text{elektrisch}}$]	150		500		2000	
Lebensdauer [h]	20000		50000		60000	
Anfahrzeit	10 min					
jährliche Verfügbarkeit [%]	91					

Inhaltsstoffe Meerwasser

Tabelle 28: Inhaltsstoffe Meerwasser mit einer Konzentration in [mg/l]

Element	Konzentration in [mg/l]
Sauerstoff	857.000-880.000
Wasserstoff	108.000-110.000
Chlor	18.918-19.439
Natrium	10.500-10.809
Magnesium	1.261-1.350
Schwefel	884-905
Calcium	400-412
Kalium	380-389

Tabelle 29: Inhaltsstoffe Meerwasser mit einer Konzentration in [µg/l]

Element	Konzentration in [µg/l]	Element	Konzentration in [µg/l]
Aluminium	0-500	Neodym	0,003
Antimon	0,24-0,33	Neon	0,12-0,14
Argon	4,3-600	Nickel	0,8-5,4
Arsen	44621	Niob	0,01
Barium	34001	Osmium	0,004
Beryllium	0,0007-104	Palladium	keine Angabe
Bismut	0,017-0,2	Phosphor	0-100
Blei	0,02-4	Praeseodym	0,0006
Bor	786-4.600	Protactinium	$5 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-6}$
Brom	58.651-67.000	Radon	$6 \cdot 10^{-8}$
Cadmium	0,02-0,25	Rhenium	0,1
Cäsium	0,4-3	Rhodium	keine Angabe
Cer	0,001-0,4	Rubidium	112-200
Chrom	0,05-0,3	Ruthenium	keine Angabe
Dysprosium	0,000.9	Samarium	0,00005
Eisen	0,1-62	Scandium	0,0006-0,04
Erbium	0,000.8	Selen	0,09-4
Europium	0,000.1	Silber	0,05-1,5
Fluor	1.271-1.300	Silicium	0-39.000
Gadolinium	0,0007	Stickstoff DIN	0-700
Gallium	0,03	Strontium	8.100-80.000
Germanium	0,05-0,07	Tantal	0,002-0,0025
Gold	0,004-0,027	Tellur	keine Angaben
Hafnium	0,007-0,008	Terbium	0,000.1
Helium	0,0068-0,0069	Thallium	<0,01-0,01
Holmium	0,0002	Thorium	0,01-0,05

Indium	0,0001	Thulium	0,0002
Iridium	keine Angaben	Titan	1
Jod	48-80	Uran	2-4,7
Kobalt	0,035-4,1	Vanadium	0,3-3,0
Kohlenstoff DIC	26.939-28.543	Wolfram	0,1
Krypton	0,02-2,5	Xenon	0,05-0,052
Kupfer	0,2-13	Ytterbium	0,0008
Lanthan	0,003-0,3	Yttrium	0,0013-0,3
Lithium	97-195	Zink	3,9-48,4
Lutetium	0,0002	Zinn	0,01-3
Mangan	0,2-11	Zirkonium	0,022-0,3
Molybdän	0,24-12,2		

Berechnung

Thermodynamische Daten

Tabelle 30: Molmassen und molare Volumina

Molmassen			molare Volumina	
H ₂ O	18,015	[g/mol]	0,00005866	[m ³ /mol]
H ₂	2,016	[g/mol]	0,02241	[m ³ /mol]
O ₂	31,998	[g/mol]	0,02239	[m ³ /mol]
CO ₂	44,009	[g/mol]	0,02226	[m ³ /mol]
CH ₄	16,043	[g/mol]	0,02236	[m ³ /mol]

Tabelle 31: Dichte bei unterschiedlicher Temperatur

		25°C	100°C	300°C	600°C	-160°C
H ₂ O	[kg/m ³]	1000	0,589	0,379	0,2483	-
H ₂	[kg/m ³]	0,089	-	-	-	-
O ₂	[kg/m ³]	1,429	-	-	-	-
CO ₂	[kg/m ³]	1,98	-	-	-	-
CH ₄	[kg/m ³]	0,66	-	-	-	-
Luft	[kg/m ³]	1,2401	-	-	-	-
LNG	[kg/m ³]	-	-	-	-	420

Tabelle 32: c_p – Werte bei verschiedenen Temperaturen

Gas	T=10 °C	T=130 °C	T=300 °C	T=600 °C
	[kJ/kgK]	[kJ/kgK]	[kJ/kgK]	[kJ/kgK]
H ₂ O	4	1,98	1,9993	2,2013
H ₂	14,13	14,52	14,566	14,718
O ₂	0,916	0,94	0,95	0,992
CO ₂	0,8281	0,94	1,06	1,1954
CH ₄	2,21	2,55	3,155	4,159

Tabelle 33: Henry Konstante für Gase bei unterschiedlichen Temperaturen

Gas	Henry Konstante K_H		
	T=0°C	T=10°C	T=20°C
Stickstoff	0,023	0,019	0,016
Sauerstoff	0,049	0,041	0,033
Methan	0,055	0,043	0,034
Kohlendioxid	1,71	1,23	0,942
Ammoniak	5000	2900	1800

Tabelle 34: Volumsfraktion und Sättigungskonzentration verschiedener Gase

Gas	Volumsfraktion V_f	Sättigungskonzentration c_w
	[%]	[g/m ³]
Stickstoff	78,084	17,9
Sauerstoff	20,948	11,3
Argon	0,934	-
Kohlendioxid	0,032	0,79

Tabelle 35: Brenn- und Heizwerte

	Einheit	Brennwert	Heizwert
H ₂	[kWh/Nm ³]	3,54	3
CH ₄	[kWh/Nm ³]	11,1	9,968
LNG	[kWh/Nm ³]	-	6250
Braunkohlestaub	[kWh/kg]	-	6