

# Katalysator- und Reaktoruntersuchungen – Forschung zu synthetischen Treibstoffen



Bild: High Efficiency Power-to-Methane Pilot HEPP

Rapperswil, 02.12.2021

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

## Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Luftreinhaltung und Chemikalien, CH-3003 Bern

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer:

OST Otschweizer Fachhochschule | Departement Technik | Abteilung EEU |  
IET Institut für Energietechnik

Autor/Autorin:

L. Schmidlin, Dr. Luiz C.R. de Sousa, Prof. Dr. A. Heel, Dr. B. Welte, Prof. Dr.  
M. Friedl, J. Lydement, R. Leonhard, C. Steiner

Begleitung BAFU:

Peter Bonsack

Hinweis: Diese Studie/dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Die Studie für das BAFU wurde im Rahmen vom Gesamtprojekt High Efficiency Power-to-Methane Pilot HEPP durchgeführt. Das Gesamtprojekt HEPP wurde in Zusammenarbeit mit nachfolgenden Partner (Abbildung 1) aus Forschung und Industrie realisiert.



Abbildung 1: Projektpartner im Projekt HEPP

## Änderungsnachweis

**Autor:** Luca Schmidlin  
**Erstellt am:** Dienstag, 13. Juli 2021

| <b>Version</b> | <b>Änderungsgrund</b>                       | <b>Kurz-Z.</b> | <b>Datum</b> |
|----------------|---|----------------|--------------|
| 0              | Dokument erstellt                           | LSC            | 13.07.2021   |
| 2021.04        | Abschnitt Reaktorperformancetest Sept. 2021 | CST            | 08.10.2021   |
| 1              | Dokument finalisiert                        | LSC            | 02.12.2021   |
| 2              | Überarbeiten nach I Review                  | LSC            | 15.04.2022   |

# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Einleitung</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>1. Phase 1 - Erprobung von mikrothermischer Gasmesstechnik zur Messung der Methan-Treibstoffqualität</b> ..... | <b>2</b>  |
| 1.1 Rückblick Phase 1 .....   | 2         |
| 1.1.1 Physikalisches Modell für die Messungen mit gasQS™ static .....   | 4         |
| 1.1.2 Experimentelle Untersuchung der mikrothermischen Gassensorik .....  | 7         |
| 1.2 Meilenstein 1 und Erkenntnisse Phase 1 .....  | 8         |
| 1.2.1 Aus den Versuchen mit den flonic-Sensoren .....   | 8         |
| 1.2.2 Aus den Versuchen mit dem Static-Sensor.....  | 11        |
| 1.3 Aktuelles und Ausblick Phase 1 .....  | 13        |
| <b>2. Phase 2 – Neuer Methanisierungskatalysator</b> .....  | <b>14</b> |
| 2.1 Rückblick Phase 2 .....   | 14        |
| 2.1.1 Katalytische Methanisierung .....   | 14        |
| 2.1.2 Erprobung Membrantechnik.....   | 15        |
| 2.1.3 Rückführung des Permeats .....  | 20        |
| 2.2 Meilenstein 2 und Erkenntnisse Phase 2 .....  | 21        |
| 2.2.1 Erkenntnisse Katalytische Methanisierung.....   | 21        |
| 2.2.2 Performance katalytische Methanisierung .....   | 25        |
| 2.2.3 Erkenntnisse aus den durchgeführten Membranversuchen .....  | 28        |
| 2.2.4 Erkenntnisse Rückführung des Permeats .....   | 34        |
| 2.2.5 Anfahrstrategie mit möglichst geringem "Off"-Gas Anteil .....   | 35        |
| 2.3 Aktuelles und Ausblick Phase 2.....   | 36        |
| <b>3. Phase 3 – Schwefelresistente und SEM Katalysatoren</b> .....  | <b>37</b> |
| 3.1 Rückblick Phase 3 .....   | 37        |
| 3.1.1 Konzept: Selbstregenerierende Katalysatoren für die CO <sub>2</sub> -Methanisierung ....                    | 37        |
| 3.1.2 Konzept: Sorptionsbasierter CO <sub>2</sub> Methanisierungskatalysator .....                                | 39        |
| 3.2 Meilenstein 3 und Erkenntnisse Phase 3 .....  | 41        |
| 3.2.1 Ergebnisse selbstregenerierende Katalysatoren.....  | 41        |
| 3.2.2 Ergebnisse sorptionsverstärkte Methanisierung.....  | 49        |
| 3.3 Aktuelles und Ausblick Phase 3.....   | 53        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| <b>4.</b> | <b>Phase 4 – Optimierung des Reaktordesigns für den Sorptionskatalysator</b> | <b>54</b> |
| 4.1       | Rückblick Phase 4 .....  | 54        |
| 4.1.1     | SEM Katalysator .....  | 54        |
| 4.2       | Meilenstein 4 und Erkenntnisse Phase 4 .....                                 | 58        |
| 4.3       | Aktuelles und Ausblick Phase 4 .....   | 59        |
| 4.3.1     | Zukünftiges industrielles und skalierbares Reaktordesign .....               | 59        |
| <b>5.</b> | <b>HEPP Plant Performance</b> .....  | <b>60</b> |
| 5.1       | Versuchsparameter .....  | 60        |
| 5.2       | Massenbilanz .....   | 61        |
| 5.3       | Membranbetrieb .....   | 62        |
| 5.4       | Wärmemanagementsystem .....  | 63        |
| 5.5       | Systemeffizienz .....  | 64        |
| 5.5.1     | Auswertung nur unter Berücksichtigung der PEM-Elektrolyse .....              | 64        |
| 5.5.2     | Auswertung nur unter Berücksichtigung der Hochtemperaturelektrolyse .....    | 65        |
| 5.6       | Schlussfolgerungen Versuchsauswertung .....                                  | 66        |
|           | <b>Danksagung</b> .....  | <b>67</b> |
|           | <b>Anhang 68</b>   |           |
|           | Inhaltsverzeichnis Anhang: .....   | 68        |
|           | Anhang A: Verzeichnisse .....  | 69        |
|           | Abbildungen .....  | 69        |
|           | Tabellen   | 70        |
|           | Literaturverzeichnis .....   | 71        |
|           | Anhang B: Phase 1 .....  | 72        |
|           | Anhang C: Phase 2 .....  | 73        |
|           | Durchgeführte Versuche im Jahr 2019 .....                                    | 73        |
|           | Auswertung Membranteststand, Test Serie 1 .....                              | 75        |
|           | Auswertung Membranteststand, Test Serie 2 .....                              | 78        |
|           | Auswertung Membranteststand, Test Serie 3 .....                              | 81        |
|           | Datentabelle Reaktorperformance 7. bis 8. September, 2021 .....              | 84        |
|           | Anhang D: Phase 3 .....  | 88        |
|           | Anhang E: Phase 4 .....  | 89        |

## Einleitung

---

Seit 2014 ist das IET Institut für Energietechnik der OST Ostschweizer Fachhochschule im Bereich der synthetischen Treibstoffe aktiv. Während Power-to-Gas und Power-to-X im Jahr 2014 erst wenig diskutiert wurden, ist das Thema der synthetischen erneuerbaren Treibstoffe heute ein wichtiges Thema in der Diskussion einer nachhaltigen Energieversorgung.

Vom Januar 2015 bis Februar 2017 wurde von der OST eine erste Power-to-Gas Anlage betrieben. Im neuen Projekt High Efficiency Power-to-Methane Pilot (HEPP) baut die OST seit 2017 zusammen mit Partnern aus der Wirtschaft und der Forschung im kleinen Massstab eine Power-to-Gas Anlage mit den folgenden zwei Zielen:

1. Effizienzsteigerung und Erhöhung der Wirtschaftlichkeit von Power-to-Gas-Technologien mit dem Einsatz von neuen Technologien.
2. Öffentlichkeitsarbeit mithilfe der Demonstration von der Produktion und Anwendung von Power-to-Gas mit Tankstelle, Gasfahrzeug, Gaseinspeisung und CO<sub>2</sub>-Kollektor. Letzterer beruht auf der Technologie von Climeworks und wird von Audi in Ingolstadt zur Verfügung gestellt.

Zusätzlich ist die OST über weitere Projekte zum Thema synthetische Treibstoffe national und international vernetzt, insbesondere im Rahmen der Swiss Competence Center for Energy Research (SCCER).<sup>1</sup>

Um das oben genannte Ziel 1 zu erreichen, werden insbesondere Verbesserungen der Wirkungsgrade des Katalysators und der Reaktorprozesse im Projekt HEPP untersucht. Zusätzlich werden neue Methoden zur Prozessüberwachung evaluiert, welche z.B. die Gaszusammensetzung des Produktgases günstiger und verlässlicher prüfen sollen.

Die Weiterentwicklung der eingesetzten Membrane mithilfe einer zusätzlichen Trenneinheit soll die Qualität des produzierten Treibstoffes verbessern und zu einer höheren Umwandlungsrate des Prozesses führen. Auch hier ist der Einsatz geeigneter und möglichst günstiger Gasmesstechnik erforderlich.

Dies wurde im Rahmen des Projekts High Efficiency Power-to-Gas Pilot (HEPP) mit Unterstützung des BAFU untersucht und mit der Durchführung von verschiedenen im folgenden beschriebenen Projektphasen (Phasen 1 bis 4) erforscht.

---

<sup>1</sup> Die ehemalige HSR, neu die OST ist mit dem Thema synthetische Treibstoffe im SCCER Heat and Electricity Storage ([www.sccer-hae.ch](http://www.sccer-hae.ch)) und in den Joint Activities (JA) Coherent Energy Demonstrator Assessment (CEDA) und „White Paper Power-to-X“ aktiv. Sie führt im Rahmen des Nationalen Forschungsprogramms 70 ([www.nfp70.ch](http://www.nfp70.ch)) das Projekt „Renewable Methane for Transport and Mobility“ durch und ist mit dem Thema synthetische Treibstoffe im Forum Energiespeicher Schweiz (FESS) der aee Suisse aktiv (<https://speicher.aeesuisse.ch/de/index>). Auf internationaler Ebene ist die OST mit dem Thema „synthetische Treibstoffe“ tätig in den EU-Projekten „STORE&GO“ ([www.storeandgo.info](http://www.storeandgo.info)) sowie Pentagon ([www.pentagon-project.eu](http://www.pentagon-project.eu)) und ist aktiv in „European Research Institute for Gas and Energy Innovation“ ERIG ([www.erig.eu](http://www.erig.eu)).

# 1. Phase 1 - Erprobung von mikrothermischer Gasmesstechnik zur Messung der Methan-Treibstoffqualität

**Ziel:** Günstigere und schnellere Gasanalytik gegenüber herkömmlichen Verfahren.



Die nach dem kalorimetrischen Prinzip arbeitenden Sensoren erlauben gegenüber herkömmlicher Messtechnik (Prozessgaschromatograph) ein schnelleres Bestimmen von Gasqualitätsparameter mit direkter Relevanz für die Gasnutzung und so z.B. auch für das Einhalten von Emissionsgrenzwerten.

Diese Sensoren sollen in für Power-to-Gas typischen Gasmischen eingesetzt und getestet werden und die Messergebnisse mit den gleichzeitig bestimmten Daten aus einem präzisen Massenspektrometer verglichen werden.

## 1.1 Rückblick Phase 1

In Phase 1 ging es hauptsächlich um die Erprobung von mikrothermischer Gasmesstechnik zur Messung der Methan-Treibstoffqualität. Konkret wurden zwei Sensormodelle von Mems AG aus Tabelle 1 getestet. In der HEPP-Anlage soll an den in Abbildung 2 bezeichneten Stellen die Gaskonzentration bestimmt werden. Die erwarteten Gaszusammensetzungen an den Entsprechenden Messstellen (SP1 – SP12) sowie die vorgesehenen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 2 angegeben. Abbildung 2 und Tabelle 2 zeigen wie die Mems Sensoren (Stand: 2017) in der HEPP-Anlage eingeplant waren, die aktuelle Verwendung der Mems Sensoren wird im Kapitel 1.2 erläutert.

*Tabelle 1: Sensormodelle und Eigenschaften, Angaben Stand 2017*

| Gasqualitätssensoren      | gasQS flonic  | gasQS static  |
|---------------------------|---|---|
|                           |  |  |
| <b>Physik. Messgrößen</b> | Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Dichte  | Wärmeleitfähigkeit  |
| <b>Gasart</b>             | Mehr-Komponenten-Gemische   | Zwei-Komponenten-Gemische   |
| <b>Prozessbedingung</b>   | Vordruck $p > 4\text{ barg}$<br>$p_{\text{max}}=9\text{ barg}$                      | $p= 0..9\text{ barg}$   |
| <b>Messart</b>            | by-pass   | in-line   |
| <b>Anschluss</b>          | 6mm Swagelok  | G3/8" Einschraubgewinde   |
| <b>Interface</b>          | CAN-Bus   | analog 4-20 mA  |
| <b>ATEX Zertifikate</b>   | Nein <sup>2</sup>   | Ex II 1G Ex ia IIC T4 Ga  |

<sup>2</sup> gasQSTM flonic V2 ist ATEX conform, Ex II 2G Ex ib IIC T4 Gb (SEV 18 ATEX 0111 X)

Das Schema in Abbildung 2 zeigt auf, wo die Gaskonzentrationen auf der HEPP-Anlage bestimmt werden sollten.

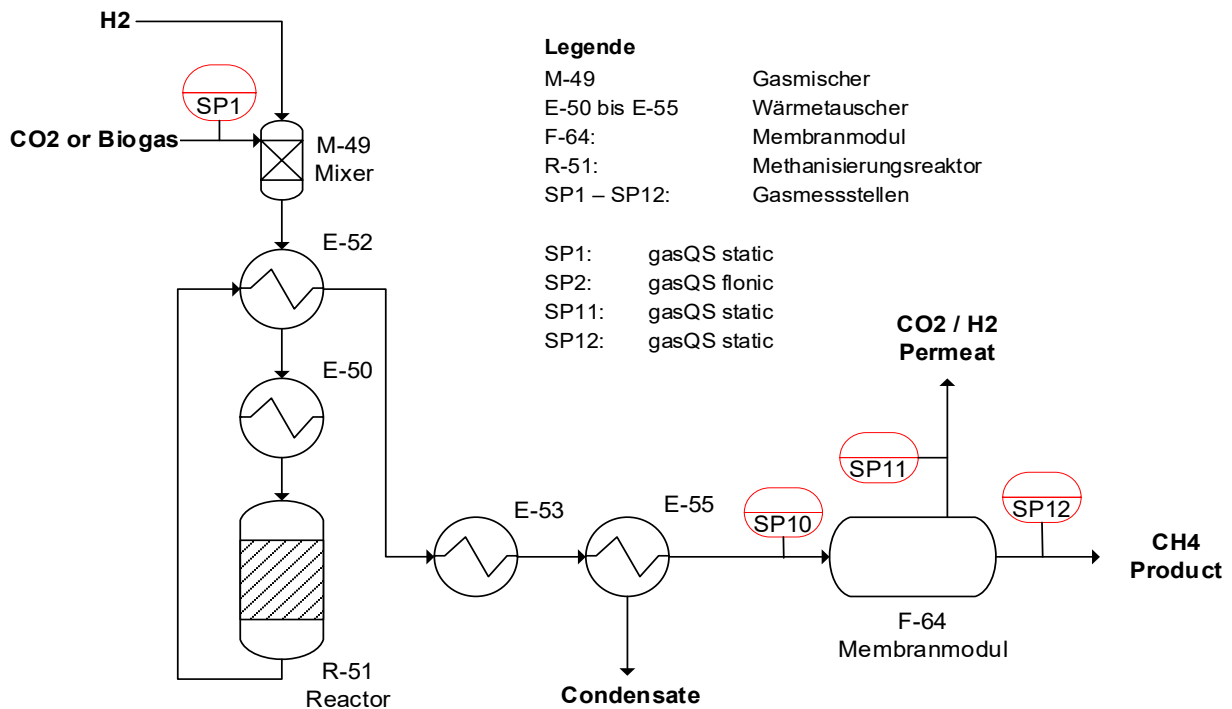


Abbildung 2: Schema des Reaktions- und Aufbereitungsabschnittes der PtG-Anlage

Die erwarteten Gaszusammensetzungen an den entsprechenden Messstellen (SP1 – SP12) sowie die vorgesehenen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Gaszusammensetzung und Betriebsbedingungen an den Messstellen

| Sampling Point | Designation                   | Concentration Ranges (Vol.%) |                |                 | Process Conditions |         | Flowrates (nominal) (NI/min) |
|----------------|-------------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|--------------------|---------|------------------------------|
|                |                               | CO <sub>2</sub>              | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | P (barg)           | T (°C)  |                              |
| SP 1           | CO <sub>2</sub> / Biogas Feed | 40 – 100                     |                | 0 – 60          | 5 – 9.5            | 15 – 25 | 11.2                         |
| SP 10          | Mebrane Feed                  | 0 – 15                       | 0 – 60         | 0 – 80          | 5 – 9.5            | 8 – 45  | 14.7                         |
| SP 11          | Permeate                      | 0 – 20                       | 0 – 80         | 0 – 60          | 0.3 – 5            | 8 – 45  | 6.6                          |
| SP 12          | Retentate (Product)           | 0 - 5                        | 0 - 5          | 90 - 99         | 5 – 9.5            | 8 – 45  | 8.3                          |

Note: Expect H<sub>2</sub>O to be present in all streams at levels below 1 Vol.%

Abbildung 2 zeigt eine sehr frühe Planungsphase, diese wurde aber so in der HEPP-Anlage nicht umgesetzt. Eine vereinfachte Darstellung der realisierten HEPP-Anlage ist in Abbildung 30 ersichtlich. Die Messstelle SP 1 wurde soweit vorbereitet, dass ein gasQS Static Sensor nur noch montiert werden müsste. SP 1 war zur Bestimmung des CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Gehaltes von Biogas gedacht. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurde die HEPP-Anlage zu Referenzzwecken nur mit reinem CO<sub>2</sub> betrieben. SP11 wurde ebenfalls nicht mit gasQS Static realisiert. Versuchsmessungen (Anhang C: Phase 2) mit dem Membranmodul F-64 habe gezeigt, dass im Permeatstrom kein binäres CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gasgemisch vorliegt, sondern ein tertiäres Gemisch aus CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. SP10 und SP 12 wurden so wie geplant mit einem gasQS Flonic (SP10) und einem Sensor gasQS Static (SP12) in der HEPP-Anlage umgesetzt.

### 1.1.1 Physikalisches Modell für die Messungen mit gasQS™ static

Die Sensoren der Mems AG arbeiten mittels einer Korrelation der gesuchten Zusammensetzung mit physikalischen Eigenschaften der Gasmischung.

Basierend auf einem mikro-thermischen CMOS-Chip der Firma Sensirion<sup>3</sup> lassen sich bei einem gasQS Flonic die physikalischen Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , Wärmekapazität  $c_p$  sowie die Dichte  $\rho$  einer Gasmischung bestimmen.

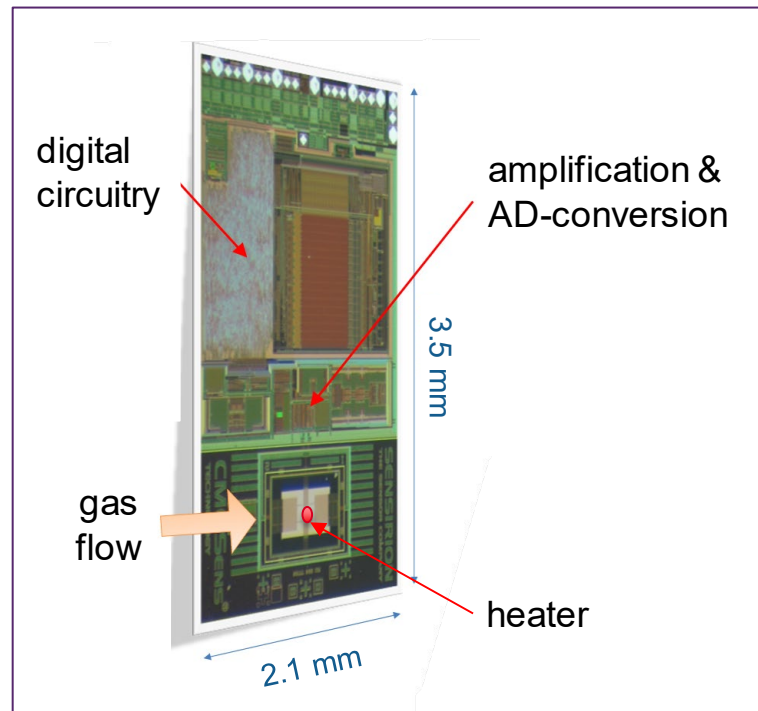


Abbildung 3: Mikrothermischer CMOS Chip von Sensirion

Die Mems AG hat für diesen Chip ein physikalisches Modell erarbeitet, mit Hilfe dessen die zu erwartenden Signale für unterschiedlichste Gaszusammensetzungen gut vorhergesagt werden können. Der Zusammenhang zwischen den gemessenen physikalischen Eigenschaften und der gewünschten Angabe der Konzentrationen  $c_i$  der einzelnen Gaskomponenten wird über Korrelationsfunktionen  $f_{corr,i}$  hergestellt:

$$c_i = f_{corr,i}(\lambda, c_p, \rho).$$

In der PtG-Anlage treten grundsätzlich Gasgemische mit Methan ( $\text{CH}_4$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) auf. Abbildung 4 zeigt die Korrelation der Methankonzentration für Mischungen mit bis zu 35 mol-%  $\text{CO}_2$  und 20 mol-%  $\text{H}_2$ . Gleichfarbige Punkte gehören zu einem gegebenen  $\text{CO}_2$ -Gehalt (siehe Legende) mit  $\text{H}_2$ -Beimischung zwischen 0 und 20 mol-%.

<sup>3</sup> [www.sensirion.com](http://www.sensirion.com)

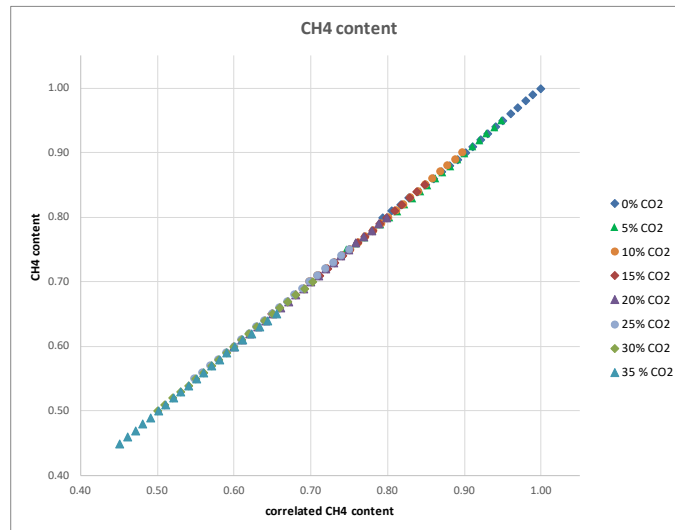


Abbildung 4: Korrelation des Methangehalts in Gasmischungen mit bis zu 35 mol-% CO<sub>2</sub> und 20 mol-% H<sub>2</sub>

Abbildung 4 zeigt, dass eine hohe Linearität in dem vorausgesagten Methangehalt zu erwarten ist. Die Linearität scheint auch über den in diesen Abklärungen verwendeten sehr breiten Konzentrationsbereichen (45-100% CH<sub>4</sub>, 0-35%CO<sub>2</sub> und 0-20%H<sub>2</sub>) erhalten zu bleiben. Der zugehörige Korrelationsfehler ist in Abbildung 5 dargestellt und in Prozenten des Methangehalts angegeben.

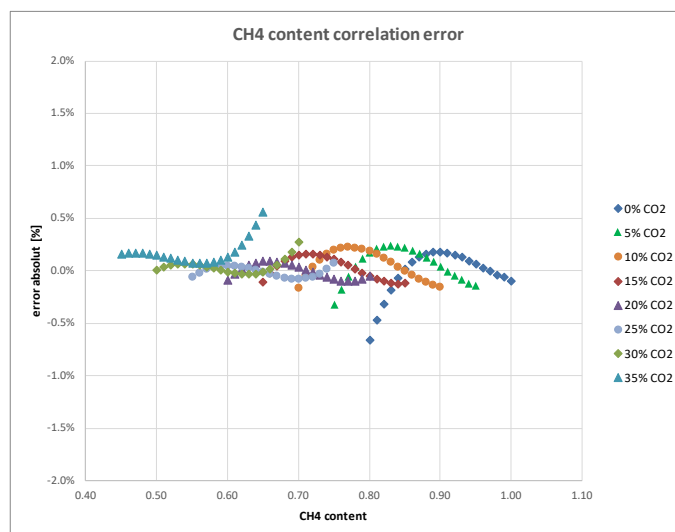


Abbildung 5: Korrelationsfehler für die Methangehaltbestimmung

Da auch die gemessenen physikalischen Eigenschaften  $\lambda$ ,  $c_p$  und  $\rho$  fehlerbehaftet sind, wird die tatsächliche Messunsicherheit grösser sein als der alleinige Korrelationsfehler. Im Falle der Methangehaltbestimmung gehen die Messfehler linear, d.h. i.d.R. mit 1-2% in das Endresultat ein.

Obige Abschätzungen des Korrelationsfehlers wurden mit Hilfe bestimmter Stoffdaten errechnet. In diesen Stoffdaten selber sind ebenfalls Korrelationen enthalten, welche wiederum das Verhalten der realen Gassysteme gut, aber nicht fehlerfrei wiedergeben. Erst die geplanten Vergleichsversuche werden das reale Verhalten der Sensoren zeigen.

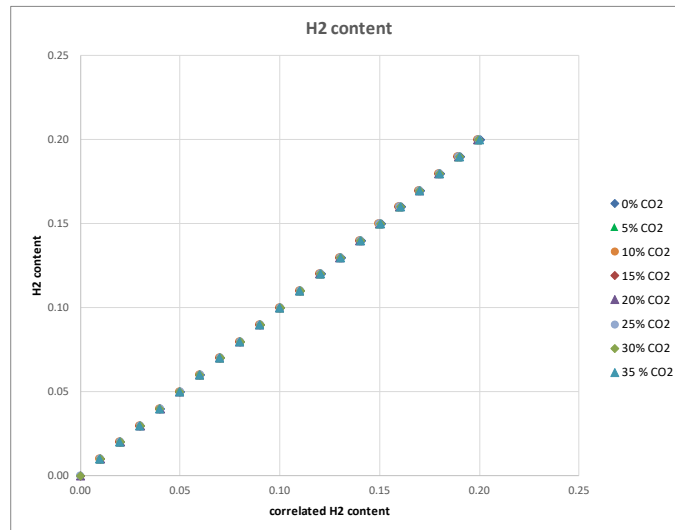


Abbildung 6: Korrelation des Wasserstoffgehalts in Gasmischungen mit bis zu 35 mol-% CO<sub>2</sub> und Methan

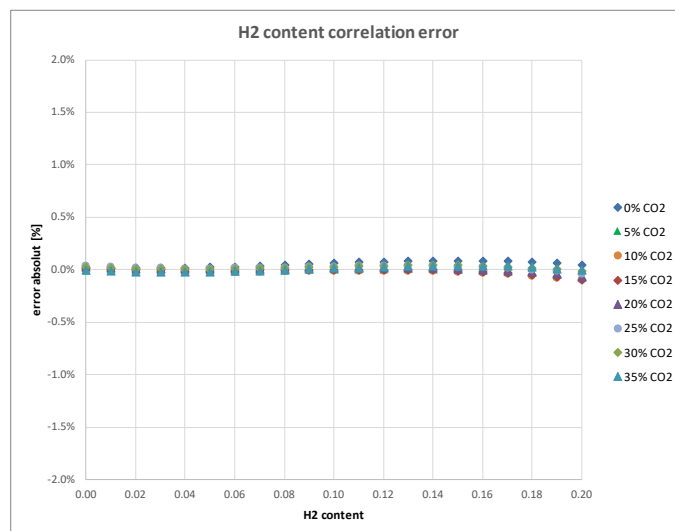


Abbildung 7: Korrelationsfehler für die Wasserstoffgehaltbestimmung

Abbildung 6 und Abbildung 7 zeigen die analogen Bilder für den Wasserstoffgehalt. Auch hier gilt wieder, dass die tatsächliche Messunsicherheit grösser als der Korrelationsfehler ist. Bei der Wasserstoffgehaltsbestimmung gehen die Messfehler überproportional in das Endresultat ein, sodass in diesem Falle – welcher von Mems AG noch implementiert werden muss – die direkte Berechnung der Konzentrationen anhand des folgenden Gleichungssystems möglicherweise weniger fehlersensible Resultate liefert:

$$\begin{aligned}
 I_{11} \cdot c_1 + I_{12} \cdot c_2 + I_{13} \cdot c_3 &= I_1 \\
 I_{21} \cdot c_1 + I_{22} \cdot c_2 + I_{23} \cdot c_3 &= I_2 \\
 I_{31} \cdot c_1 + I_{32} \cdot c_2 + I_{33} \cdot c_3 &= I_3 \\
 c_1 + c_2 + c_3 &= 1
 \end{aligned}$$

$c_i$  sind die Konzentrationen der drei Gase CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> (die sich zu 100% addieren, letzte Gleichung). Die  $I_i$  entsprechen den Messgrössen  $\lambda$ ,  $c_p$  und  $\rho$ , und  $I_{ij}$  sind die entsprechenden Werte der Einzelgase.

### 1.1.2 Experimentelle Untersuchung der mikrothermischen Gassensorik

Um den Einsatz der Mems-Sensoren in der HEPP Anlage zu validieren, war es vorgesehen, diese Sensoren parallel zum Prozessmassenspektrometer am Membranteststand aufzubauen und zu betreiben.

Um den Versuchsaufbau und -ablauf zu vereinfachen, wurde jedoch entschieden, die Membranversuche nur mit dem Prozessmassenspektrometer durchzuführen. Die Validierung durch experimentelle Untersuchung wurde auf dem einfacheren Teststand in Abbildung 8 durchgeführt.

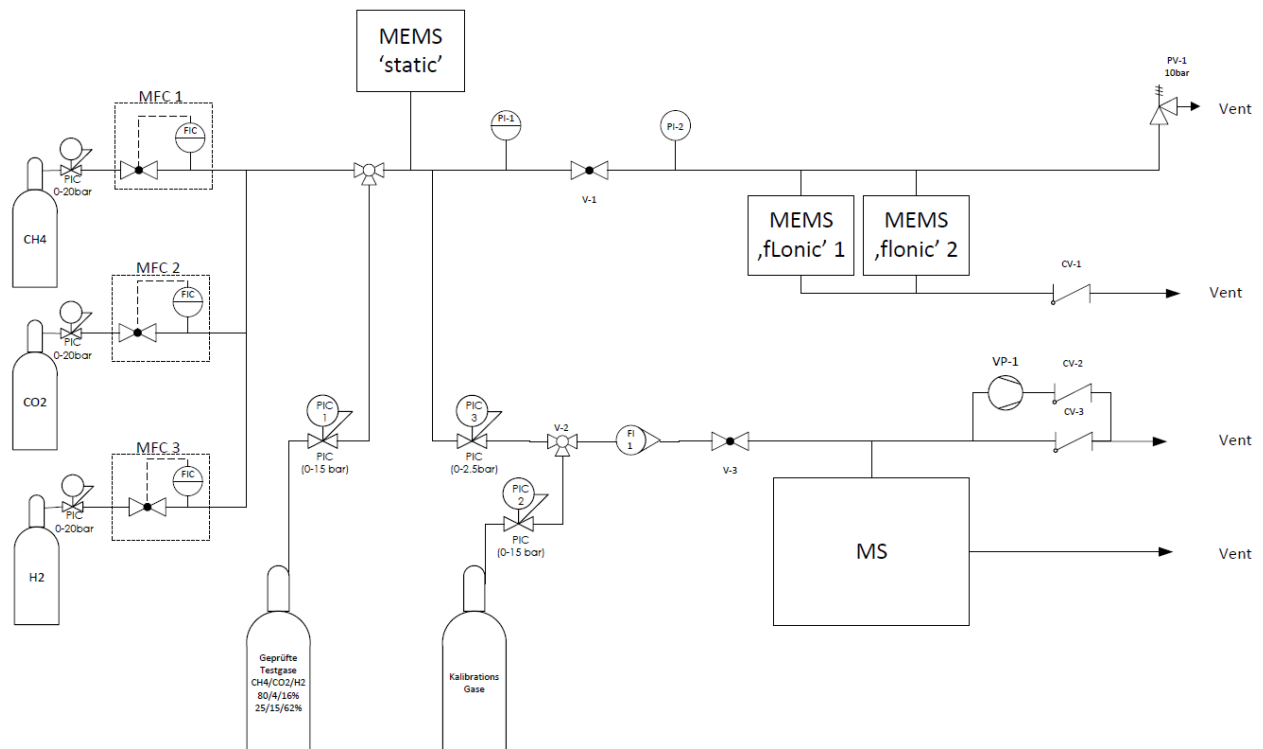


Abbildung 8 Teststand für die experimentelle Untersuchung der Mems-Sensoren.

Der Teststand besteht aus einer Gasmischstrecke und zwei Messstrecken. In der Gasmischstrecke stellen 3 Massenflussregler individuell einen genauen, vorbestimmten Durchfluss an CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> ein, so dass ein Gemisch der gewünschten Konzentration entsteht. Auch ist es möglich, hier kommerziell erhältliche, geprüfte Gasgemische einzusetzen.

Das Gasgemisch fliesst dann über eine erste Messstelle, wo zuerst ein Mems-Sensor des Typen ‚static‘ aufgebaut ist. Dieser ist für binäre Gemische aus CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> vorgesehen. Danach fließen die Gase parallel in zwei Messstrecken:

- Messstrecke 1, wo sich zwei Mems-Sensoren vom Typ ‚flonic‘ befinden. In dieser Messstrecke wird der Druck durch ein Überströmventil am Ende der Messstrecke gehalten.
- Messstrecke 2, wo das Gas zunächst entspannt wird und dann zum Prozessmassenspektrometer geführt wird.

Dieser Teststand erlaubt es, alle für die HEPP-Anlage vorgesehenen Sensoren parallel auszumessen und im Gegensatz zum Versuchsaufbau für die hollow-fiber Membran beliebige Gemische aus CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> für die Experimente herzustellen und so Schwankungen, wie sie in den Versuchen mit dem hollow-fiber-Membranmodul aufgetreten sind, zu vermeiden.

## 1.2 Meilenstein 1 und Erkenntnisse Phase 1

Im Folgenden wird der Term ‚Konzentration‘ oder ‚Gaszusammensetzung‘ verwendet. Dabei ist immer der Volumenanteil (Vol-%) der Komponente gemeint.

### 1.2.1 Aus den Versuchen mit den flonic-Sensoren

Zwei Mems-Sensoren vom Typ ‚flonic‘ (flonic-Sensoren) wurden an der OST getestet. Entsprechend der Seriennummern werden diese im Folgenden als flonic #36 und flonic #37 unterschieden. Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung der verwendeten Gase.

*Tabelle 3: Gaszusammensetzungen der Versuche mit flonic-Sensoren*

| Nr.  | Gas Art <sup>1)</sup> | Zusammensetzung <sup>2)</sup> |                |                 |
|------|-----------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|
|      |                       | CH <sub>4</sub>               | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
| FG1  | G                     | 0.00                          | 99.9           | 0.00            |
| FG2  | G                     | 0.01                          | 0.0            | 99.50           |
| FG3  | G                     | 19.88                         | 59.8           | 20.29           |
| FG4  | G                     | 50.48                         | 24.2           | 25.29           |
| FG5  | G                     | 58.99                         | 0.0            | 40.90           |
| FG6  | G                     | 77.14                         | 16.1           | 6.77            |
| FG7  | G                     | 90.80                         | 7.2            | 1.99            |
| FG8  | G                     | 96.18                         | 1.9            | 1.87            |
| FG9  | G                     | 20.30                         | 79.7           | 0.00            |
| FG10 | G                     | 40.30                         | 59.7           | 0.00            |
| FG11 | G                     | 60.22                         | 39.8           | 0.00            |
| FG12 | G                     | 24.52                         | 51.1           | 24.38           |
| FP1  | P                     | 21.80                         | 63.3           | 14.90           |
| FP2  | P                     | 79.77                         | 16.2           | 4.03            |
| FU1  | P                     | 100.00                        | 0.0            | 0.00            |
| FU2  | P                     | 74.83                         | 0.1            | 25.10           |
| FU3  | P                     | 89.80                         | 10.2           | 0.00            |

1) G: Gasgemisch, P: Prüfgas

2) Als Zusammensetzung wird hier das Messresultat des Massenspektrometers angegeben ausser bei Prüfgasen, wo die vom Hersteller angegebene Konzentration verwendet wird.

Die Versuche FG1 bis FG12, sowie FP1 und FP2 wurden an der OST durchgeführt. Die Gasgemische wurden über den vorher beschriebenen Prüfstand mit drei Massenflussregler eingestellt, der Arbeitsdruck lag dabei bei 9 barg. Die Versuche FP1 und FP2 dienen der Überprüfung des Massenspektrometers, dabei wurden vorgemischte Gase aus zertifizierten Flaschen verwendet.

Die Versuche FU1 bis FU3 stellen Überprüfungsmessungen der Mems AG mit vorgemischten Prüfgasen zum Zeitpunkt der Auslieferung der Sensoren dar.

Die Funktionsweise der Flonic-Sensoren beruht darauf, drei unabhängige, physikalische Eigenschaften des Gases zu bestimmen und daraus auf die Zusammensetzung des Messgases zu schliessen. Eine Eigenschaft ist dabei die Schallgeschwindigkeit des Gases, welche über die Abfallzeit des Druckes eines Messvolumens über eine kritisch betriebene Düse (Differenzdruck grösser Faktor 2) ermittelt wird. In Tabelle 4 sind die Schallgeschwindigkeiten der reinen Komponenten angegeben, die sich zwischen 267 m/s (CO<sub>2</sub>) und 1270 m/s (H<sub>2</sub>) mit einem Faktor von nahezu fünf voneinander deutlich unterscheiden.

Tabelle 4: Schallgeschwindigkeit der reinen Gase (bei 20°C, 1 bar)

| Komponente      | Schallgeschwindigkeit* (m/s) |
|-----------------|------------------------------|
| CH <sub>4</sub> | 446                          |
| CO <sub>2</sub> | 267                          |
| H <sub>2</sub>  | 1270                         |

Das Ausflussverhalten über die verwendete Düse weicht real vom theoretischen (ideal) gerechneten Wert ab, was mit einem Verlustfaktor berücksichtigt wird. Bei der Verwendung des flonics in einem begrenzten Gasbereich kann dieser Faktor als konstant angenommen werden. Im diesem Fall unterscheiden sich die 3 Gase jedoch deutlich und vor allem bei Wasserstoff wird eine systematische Abweichung festgestellt. Abbildung 9 zeigt absolute Abweichung (IST-SOLL) der beiden flonic gegenüber dem IST-Wert. Die Messgrösse ist auf Methan normiert, reines Kohlendioxid liegt dann bei 0.6 und reiner Wasserstoff bei 2.8.

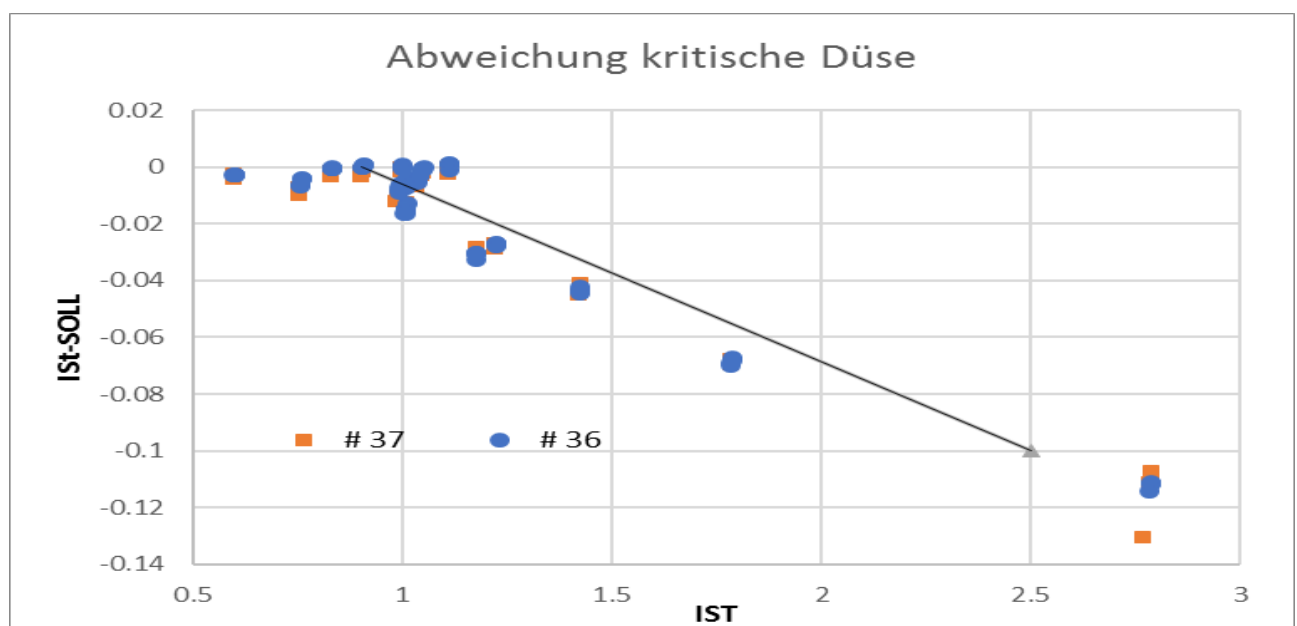


Abbildung 9: Korrekturfaktor für flonic-Sensoren.

Bei den untersuchten Gasen tritt also mit zunehmenden Wasserstoffgehalt eine Abweichung von bis zu 0.1 auf, was nicht vernachlässigbar ist. In einem ersten Schritt wurde daher eine lineare Korrektur angewendet. Die Ergebnisse im Folgenden sind nachträglich aus den Rohdaten der flonic ermittelt worden und beinhalten diese Korrektur. Für die direkte Anwendung musste die Firmware der flonic dementsprechend ebenfalls angepasst werden.

Tabelle 5: Messwerte zur Gaszusammensetzung gemessen mit dem Prozessmassenspektrometer und flonic-Sensoren

| Nr.  | Messwerte       |                |                 |                 |                |                 |                 |                |                 |
|------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|      | MS              |                |                 | flonic #36      |                |                 | flonic #37      |                |                 |
|      | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
| FG1  | 0.00            | 99.95          | 0.00            | 0.32            | 99.68          | 0.00            | 0.28            | 99.72          | 0.00            |
| FG2  | 0.01            | 0.04           | 99.50           | 0.07            | -0.07          | 100.00          | -0.01           | 0.01           | 100.00          |
| FG3  | 19.88           | 59.82          | 20.29           | 14.43           | 64.27          | 21.30           | 14.03           | 64.47          | 21.50           |
| FG4  | 50.48           | 24.22          | 25.29           | 49.98           | 25.12          | 24.90           | 49.31           | 25.29          | 25.40           |
| FG5  | 58.99           | 0.00           | 40.90           | 56.15           | 0.65           | 43.20           | 55.18           | 0.74           | 44.08           |
| FG6  | 77.14           | 16.08          | 6.77            | 79.30           | 15.00          | 5.70            | 78.73           | 15.32          | 5.95            |
| FG7  | 90.80           | 7.20           | 1.99            | 92.35           | 6.42           | 1.23            | 92.46           | 6.39           | 1.15            |
| FG8  | 96.18           | 1.94           | 1.87            | 97.43           | 1.82           | 0.75            | 96.70           | 2.00           | 1.30            |
| FG9  | 20.30           | 79.7           | 0.00            | 20.53           | 79.32          | 0.15            | 20.41           | 79.39          | 0.20            |
| FG10 | 40.30           | 59.7           | 0.00            | 41.90           | 58.10          | 0.00            | 41.71           | 58.29          | 0.00            |
| FG11 | 60.22           | 39.8           | 0.00            | 62.70           | 37.30          | 0.00            | 62.36           | 37.64          | 0.00            |
| FG12 | 24.52           | 51.1           | 24.38           | 21.49           | 52.71          | 25.80           | 21.16           | 52.94          | 25.90           |
| FP1  | 23.71           | 60.86          | 15.41           | 19.56           | 64.22          | 16.23           | 19.38           | 64.44          | 16.18           |
| FP2  | 80.41           | 15.54          | 4.03            | 82.45           | 14.95          | 2.60            | 82.02           | 15.10          | 2.88            |
| FU1  | -               | -              | -               | 99.88           | 0.12           | 0.00            | 99.85           | 0.15           | 0.00            |
| FU2  | -               | -              | -               | 74.96           | 0.11           | 24.93           | 74.36           | 0.22           | 25.43           |
| FU3  | -               | -              | -               | 90.33           | 9.67           | 0.00            | 90.22           | 9.78           | 0.00            |

In Tabelle 5 sind alle flonic Messergebnisse zusammengefasst. Die Abweichungen zwischen den Messwerten vom Prozessmassenspektrometer („Zusammensetzung“) und den Messwerten der zwei flonic-Sensoren sind in Tabelle 6 ersichtlich, wobei die absolute Grösse der Abweichungen angegeben und farblich untermalt ist (zunehmend von Grün nach Rot).

Tabelle 6: Abweichungen (als Absolutwerte) zwischen den Konzentrationsmesswerten von Prozess MS und flonic-Sensoren

| Nr.  | Abweichungen    |                |                 |                 |                |                 |                 |                |                 |
|------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|      | MS              |                |                 | flonic #36      |                |                 | flonic #37      |                |                 |
|      | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
| FG1  |                 |                |                 | 0.3             | 0.2            | 0.0             | 0.3             | 0.2            | 0.0             |
| FG2  |                 |                |                 | 0.1             | 0.1            | 0.5             | 0.0             | 0.0            | 0.5             |
| FG3  |                 |                |                 | 5.5             | 4.5            | 1.0             | 5.9             | 4.7            | 1.2             |
| FG4  |                 |                |                 | 0.5             | 0.9            | 0.4             | 1.2             | 1.1            | 0.1             |
| FG5  |                 |                |                 | 2.8             | 0.7            | 2.3             | 3.8             | 0.7            | 3.2             |
| FG6  |                 |                |                 | 2.2             | 1.1            | 1.1             | 1.6             | 0.8            | 0.8             |
| FG7  |                 |                |                 | 1.6             | 0.8            | 0.8             | 1.7             | 0.8            | 0.8             |
| FG8  |                 |                |                 | 1.3             | 0.1            | 1.1             | 0.5             | 0.1            | 0.6             |
| FG9  |                 |                |                 | 0.2             | 0.4            | 0.2             | 0.1             | 0.3            | 0.2             |
| FG10 |                 |                |                 | 1.6             | 1.6            | 0.0             | 1.4             | 1.4            | 0.0             |
| FG11 |                 |                |                 | 2.5             | 2.5            | 0.0             | 2.1             | 2.2            | 0.0             |
| FG12 |                 |                |                 | 3.0             | 1.6            | 1.4             | 3.4             | 1.8            | 1.5             |
| FP1  | 1.9             | 2.4            | 0.5             | 2.2             | 0.9            | 1.3             | 2.4             | 1.1            | 1.3             |
| FP2  | 0.6             | 0.7            | 0.0             | 2.7             | 1.3            | 1.4             | 2.3             | 1.1            | 1.2             |
| FU1  | -               | -              | -               | 0.1             | 0.1            | 0.0             | 0.2             | 0.2            | 0.0             |
| FU2  | -               | -              | -               | 0.1             | 0.0            | 0.2             | 0.5             | 0.1            | 0.3             |
| FU3  | -               | -              | -               | 0.5             | 0.5            | 0.0             | 0.4             | 0.4            | 0.0             |

## Erkenntnisse flonic-Sensoren

Was zunächst auffällt, ist, dass beide flonic Sensoren ein ähnliches Messverhalten aufweisen. Die grossen Abweichungen von bis zu 5.9 % bzw. 3.4 % bei Gas FG3 und FG12 sind bei beiden Geräten vorhanden. Jedoch liegen diese bedeutend höher als die erwarteten Abweichungen um +/- 0.5%, wie die Überprüfungsmessungen FU1 bis FU3 zeigen.

Auch bei den Prüfgasen FP1 und FP2 weisen die flonics Abweichungen von bis zu 2.7 % auf. Hier gilt jedoch zu bemerken, dass auch das Prozess-Massenspektrometer eine Abweichung von 2.4 % im Versuch zu FP1 aufweist. Es liegt die Vermutung nahe, dass die angegebene Zusammensetzung besonders von Prüfgas FP1 möglicherweise nicht korrekt ist.

Weiterhin treten bei den Gemischen FG5 (hoher CO<sub>2</sub> Anteil) und FG3/FG12 (hohe CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Anteile) grössere Abweichungen auf. Jedoch gerade beim Gas FG5 stellt sich die Frage, ob die Abweichung im flonic oder im Massenspektrometer zu suchen ist.

Die flonic Sensoren wurden gemäss Spezifikation mit Gemischen bis 20% Wasserstoff und 40% Kohlendioxid kalibriert. Einzig das Gas FP1 wurde zur Abdeckung höherer Wasserstoffgehalte für die Kalibrierung herangezogen. Konzentrationen ausserhalb der angegebenen Bereiche beruhen auf Extrapolation. Ein Teil der festgestellten Abweichungen der flonic ist daher in der Kalibrierung begründet.

Da an der OST mit den Gases FG1 und FG2 auch die reinen Grenzgas CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> gemessen wurden, können diese nachträglich zu einer Rekalibrierung der flonic Sensoren genutzt und so die möglichen Fehler durch die Extrapolation reduziert werden.

### 1.2.2 Aus den Versuchen mit dem Static-Sensor

Ein Mems-Sensor vom Typ static wurde mit CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Gasgemischen getestet, siehe Tabelle 7. Die Messungen SG1-3 wurden mit Gasgemischen am Prüfstand der OST durchgeführt. Die Messungen SP1-SP3 sind Kontrollmessungen, welche mit zertifizierten Prüfgasen bei Mems AG durchgeführt worden sind. Der verwendete Sensor wurde für CH<sub>4</sub> Konzentrationen zwischen 68 und 100% CH<sub>4</sub> Kalibriert (Entsprechen 32 bis 0% CO<sub>2</sub>)

Tabelle 7: Messungen mit ‚static‘ Mems-Sensor

| Nr. | Gas Art <sup>1)</sup> | Druck (barg) | Zusammensetzung <sup>2)</sup> |                |                 | Messwert <sup>3)</sup> | Δ (%) |
|-----|-----------------------|--------------|-------------------------------|----------------|-----------------|------------------------|-------|
|     |                       |              | CH <sub>4</sub>               | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub>        |       |
| SG1 | G                     | 6.5          | 72.19                         | 0.00           | 27.79           | 73.24                  | 1.05  |
| SG2 | G                     | 2.5          | 86.68                         | 0.00           | 13.31           | 86.35                  | -0.33 |
| SG3 | G                     | 6.5          | 86.69                         | 0.00           | 13.30           | 88.17                  | 1.47  |
| SP1 | P                     | 6.5          | 99.995                        | 0.00           | 0.00            | 99.80                  | -0.20 |
| SP2 | P                     | 6.5          | 95.20                         | 0.00           | 4.80            | 94.72                  | -0.48 |
| SP3 | P                     | 6.5          | 74.95                         | 0.07           | 25.05           | 74.40                  | -0.55 |

1) G: Gasgemisch, P: Prüfgas

2) Als Zusammensetzung wird bei Gasgemischen das Messresultat des Massenspektrometers angegeben. Bei Prüfgasen sind es jene vom Hersteller angegebene Konzentrationen.

3) Messwert vom static-Sensor

Beim static Sensor wird identisch zum flonic die Wärmeleitfähigkeit des Gases bestimmt. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass im Gasgemisch ausschliesslich Methan und Kohlendioxid vorhanden sind (binäre Gasgemische). Dadurch ist es hier im Gegensatz zum flonic möglich, mit nur einem Gasparameter die Zusammensetzung zu ermitteln. Der Messalgorithmus wird dadurch wesentlich vereinfacht, was sich auch in der besseren Übereinstimmung zu den Messwerten des Prozessmassenspektrometers widerspiegelt.

## Erkenntnisse Static-Sensor

Auffällig ist die Abweichung zwischen den Messungen SG1-3 bei OST und SP1-3 bei MEMS AG bei fast identischer Gaszusammensetzung. Bei den Prüfgasen wurde eine leicht negative Abweichung festgestellt, bei den Testgemischen ist jedoch eine positive Abweichung vorhanden.

Bei zwei Tests wurde während des Versuches eine Drift in den Messwerten beobachtet. Diese Drift liegt sehr wahrscheinlich darin begründet, dass noch Reste von Wasserstoff vorhanden waren. Wasserstoff weist mit  $191 \text{ mW}/(\text{m}^*\text{K})$  im Gegensatz zu Methan (ca.  $37 \text{ mW}/(\text{m}^*\text{K})$ ) und Kohlendioxid ( $18 \text{ mW}/(\text{m}^*\text{K})$ ) eine höhere thermische Leitfähigkeit auf. Die Gaszuführung zum static Sensor beruht ausschliesslich auf Diffusion.

Die Versuche SG2 und SG3 erlauben ferner, die Druckabhängigkeit des Messwertes zu bestimmen. Mit den vorliegenden Daten wird ein Faktor von  $0.423 \text{ \% CH}_4/\text{bar}$  berechnet. Bei MEMS AG wurden entsprechende Testreihen mit den Prüfgasen SP1-SP3 durchgeführt, s. Abbildung 10. Die somit ermittelte Druckabhängigkeit liegt bei  $0.284$  bis  $0.301 \text{ \%CH}_4/\text{bar}$ . Diese ist tiefer als die bei der OST gemessene.

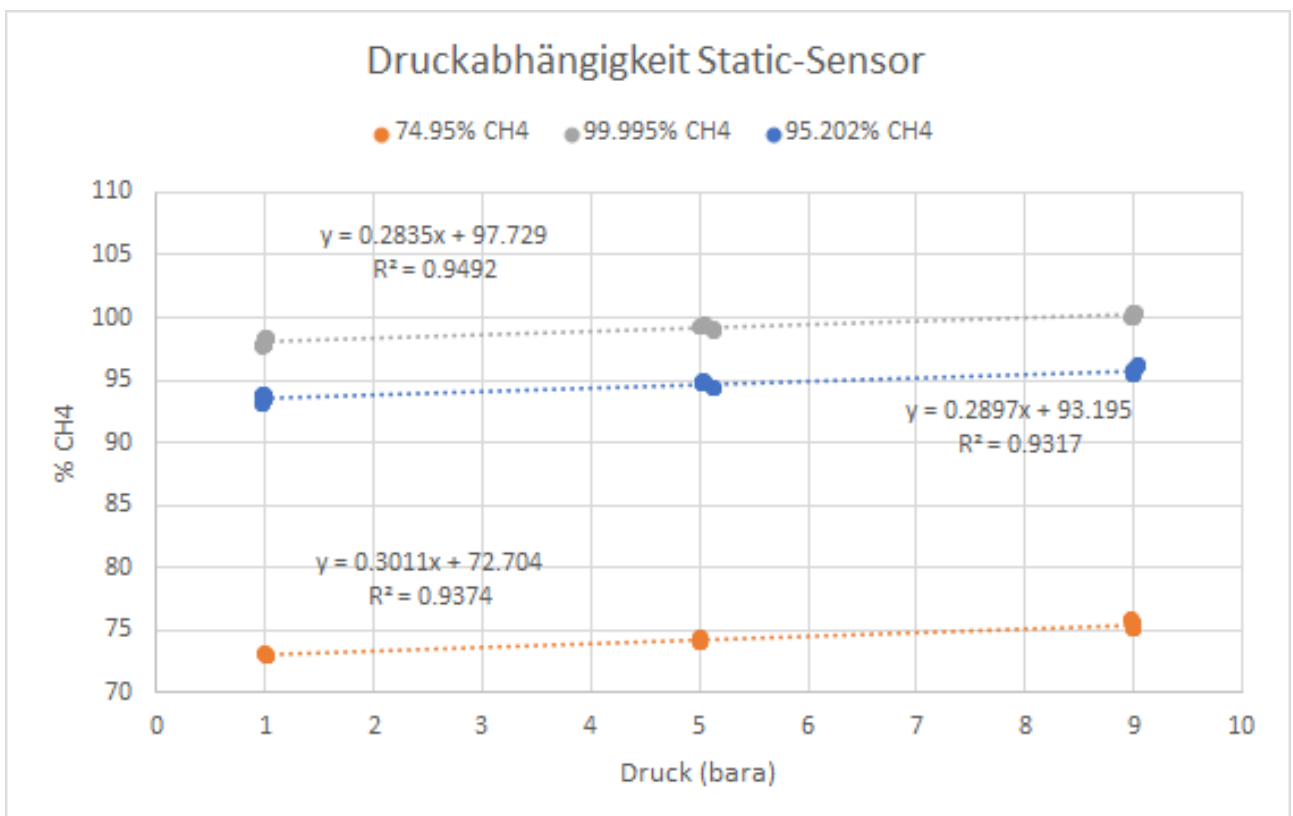


Abbildung 10: Druckabhängigkeit static-Sensor

### 1.3 Aktuelles und Ausblick Phase 1

Stand Juli 21 werden zwei Personen vor Ort benötigt, um die HEPP-Anlage zu fahren. Um Personalaufwand zu reduzieren und um die Versuchsanlage auch nach Projektende weiter betreiben zu können, wird die Automatisierung der HEPP-Anlage angestrebt. Zu diesem Zweck wurden weitere MEMS Sensoren beschafft, die an den entsprechenden Stellen dem Prozessleitsystem die erforderlichen Gas-Zusammensetzungen liefern sollen. Das Massenspektrometer soll zukünftig nur für Analysen und nicht wie bis dahin zur Analysen und Prozesssteuerung genutzt werden.

Für die Automatisierung der HEPP-Anlage wurde ein Gasmessstellen-Konzept erarbeitet, siehe Abbildung 11. Die zusätzlichen MEMS-Sensoren wurden bis Ende Sommer 2021 eingebunden. Bei den Gasmessstellen SAP 12,13,14 und 16 wurde ein gasQS flonic installiert und bei den beiden Messstellen AI-511 und AI-653A wurden gasQS static verwendet.

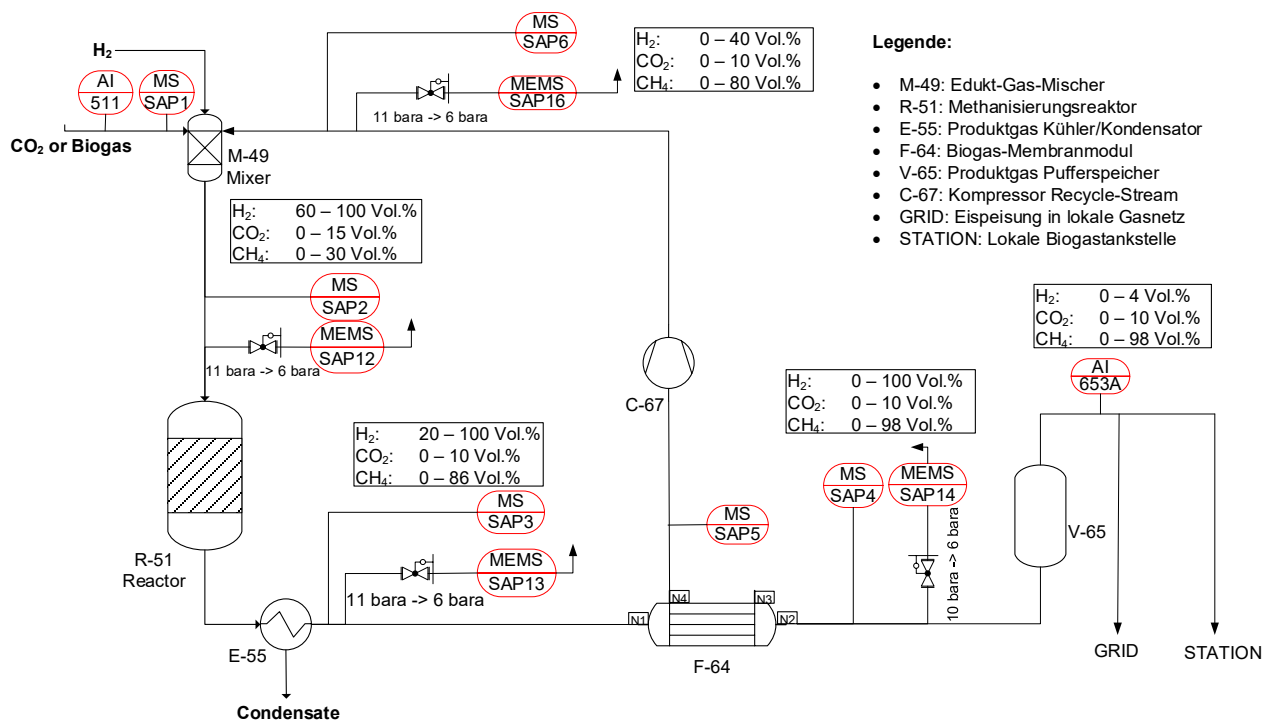


Abbildung 11: Gasmessstellen-Konzept für eine Automatisierung der HEPP-Anlage

Um die Anforderungen der SVGW-Richtlinie G 13<sup>4</sup> betreffend der Gaseinspeisung zu erfüllen, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma MEMS AG ein Static Sensor neu konfiguriert und kalibriert. Der Static Sensor wurde für binäre Gasgemischen ausgelegt, an der Messstelle AI-653A sind aber Gasgemische aus CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> möglich. Die neue Konfiguration ermöglicht anhand der Leitfähigkeit des Gasgemisches einen GO or NO GO Entscheidung für die Gaseinspeisung zu treffen, ohne die exakte Gaszusammensetzung zu kennen.

<sup>4</sup> Gaszusammensetzung für eine Uneingeschränkte Einspeisung: min 96 Vol.% CH<sub>4</sub>, max. 4 Vol.% CO<sub>2</sub> und max. 2 Vol.% H<sub>2</sub>

## 2. Phase 2 – Neuer Methanisierungskatalysator

---

In Phase 2 soll ein Katalysator der Schweizer Herstellerfirma Hitachi Zosen Inova für die Methanisierung getestet werden. Die HEPP-Anlage wird mit diesem neu entwickelten Katalysator betrieben. Dabei wird das Verhalten des Methanisierungsprozesses auf unterschiedliche Einflussgrößen (Druck, Temperatur, Massenströme, ...) untersucht. Im Weiteren wird das Langzeitverhalten des Katalysators untersucht.

**Ziel:** Betrieb der Anlage mit einem neu entwickelten Katalysator und Optimierung der Systemparameter für einen maximalen Treibstofftrag.

In einem weiteren Schritt soll eine Membrantechnik aus Biogasanlagen für den Einsatz in Power-to-Gas-Anlagen getestet werden. In der HEPP-Anlage werden in einem „open loop“-Verfahren mit Hilfe der Membran die Reste der Eduktgase  $H_2$  und  $CO_2$  aus dem Produktgas ( $CH_4$ ) entfernt. Im „open loop“-Verfahren wird das Permeatgas verworfen.

**Ziel:** Aufkonzentrierung des Methan-Produktes zu Treibstoffqualität.

Als letzter Schritt in Phase 2 soll die Rückführung des Permeats ( $H_2$ ,  $CO_2$ ) in die Methanisierung umgesetzt werden. Für eine effiziente Anlage ist es wichtig, das Permeat wiederzuverwenden. Dabei wird in einem „closed loop“-Verfahren das Permeat in den Methanisierungsreaktor zurückgeführt.

**Ziel:** Höhere Reaktorausbeute / Effizienz in der Treibstoffherzeugung (geringerer Energie-Input pro kg Treibstoff)

### 2.1 Rückblick Phase 2

---

#### 2.1.1 Katalytische Methanisierung

Eine Besonderheit der HEPP Anlage besteht darin, dass der Methanisierungsreaktor selbst in zwei Reaktionszonen unterteilt ist, also zwei räumlich getrennte Katalysatorschüttungen aufweist. Diese Unterteilung erlaubt das Steuern der Hotspot-Temperaturen ohne, dass ein Ballastgas verwendet wird. Als Ballastgas wird häufig Wasserdampf verwendet, was zu einer Verschlechterung der Energiebilanz der Gesamtanlage führt. Das Testen dieses Reaktorkonzepts ist Teil der Aufgabe an der HEPP Anlage.

Der Doppelmantelreaktor wurde im April 2019 mit den konventionellen, Nickel-basierten Katalysator des Projektpartners Hitachi-Zosen Inova (HZI) beladen (Zylinder mit 3mm  $\varnothing$  und 3 mm Länge). Abbildung 12 zeigt das Füllschema des Reaktors mit einem ersten Bett von 457 mm Länge im oberen und einen solchen von 913 mm Länge im unteren Teil des Reaktors. (Fließrichtung der Gase: von oben nach unten). Diese aktiven Zonen sind durch eine 134 mm lange, inerte Schüttung ( $SiO_2/Al_2O_3$ -Kugeln) getrennt, in welcher auch ein zusätzlicher Gaseinlass für  $CO_2$  vorhanden ist.

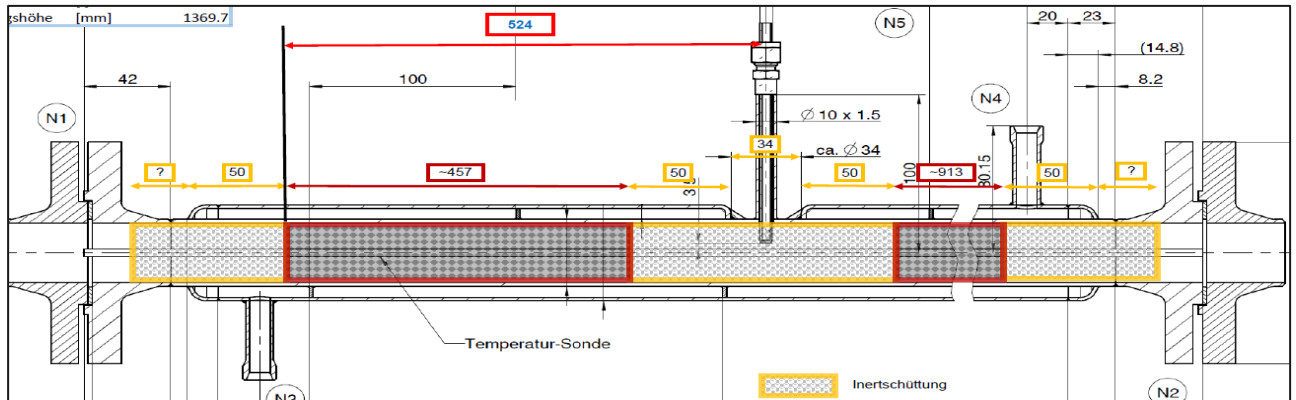


Abbildung 12: Schema der Katalysatorfüllung mit HZI Katalysator, oben (bzw. der Gaseinlass) ist im Schema links, unten (bzw. der Produktauslass) ist im Schema rechts.

Diese Konstruktion erlaubt es, dem ersten Katalysatorbett ein Gasgemisch zuzuführen mit einem grossen Wasserstoffüberschuss gegenüber dem vorhandenen  $\text{CO}_2$ . Damit ist die maximal erreichbare Temperatur beschränkt aufgrund des beschränkten Reaktionsumsatzes in dieser Zone, aber auch weil Wasserstoff als sehr effizientes Ballastgas fungiert (Wasserstoff hat eine sehr hohe Wärmekapazität). In der 2. Katalysatorzone wird dann so viel  $\text{CO}_2$  wie nötig zugefügt um den überschüssigen Wasserstoff aus der ersten Zone vollständig umzusetzen. Tatsächlich aber wird ein leichter Wasserstoffüberschuss gefahren, um Kohlenstoffablagerungen am Katalysator vorzubeugen.

### 2.1.2 Erprobung Membrantechnik

Bevor das Membranmodul in der HEPP-Anlage verbaut wurde, wurde die Trennleistung des Membranmoduls mit dem in Abbildung 13 dargestellten Teststand geprüft. Die zu untersuchenden Gasgemische werden im Voraus vorbereitet. Dabei werden die Komponenten  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  bis zu einem vorbestimmten Druck in den Gasspeicher V-1 einströmen, so dass Gemische mit einer vorbestimmten Zusammensetzung entstehen. Diese Gemische können dann über einen Druckminderer in den Gasspeicher V-2 überströmen.

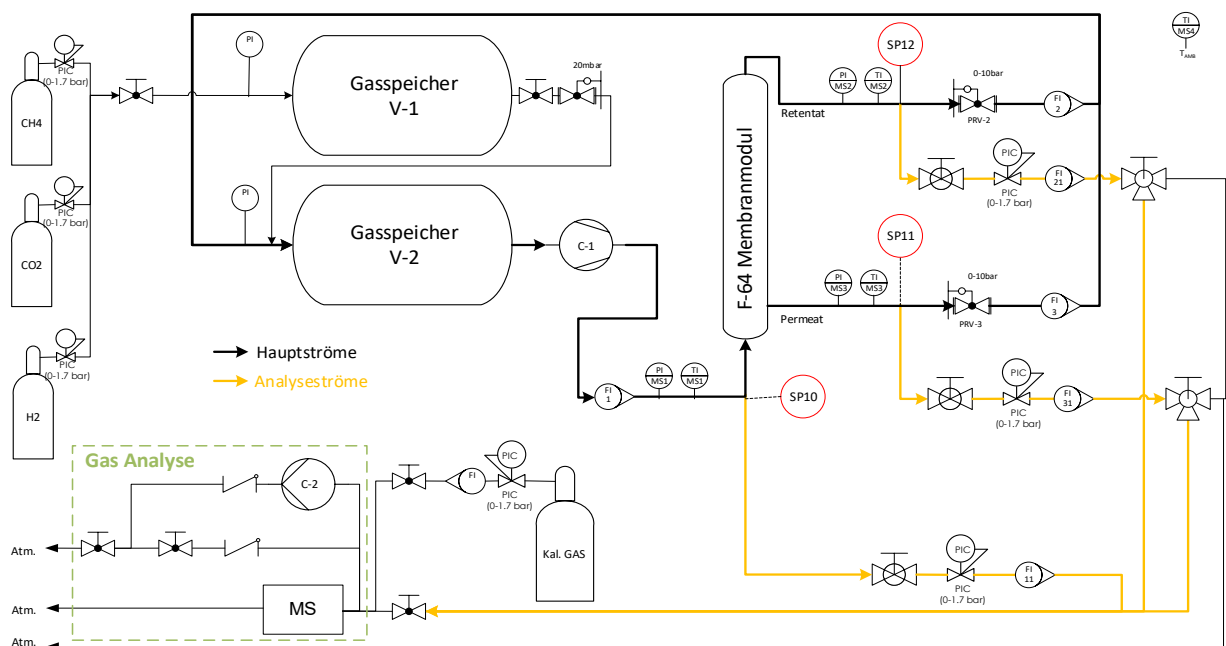


Abbildung 13: Versuchsaufbau für Membranmodul-Tests

Die Gasgemische werden aus dem Gasspeicher V-2 über den Kompressor C-1 zum Membranmodul F-64 geführt. Dabei wird der Gasdurchsatz mit einem Rotameter (FI-1) sowie Druck und Temperatur am Membraneingang gemessen (PI-MS1 resp. TI-MS1). Der Feedgasdurchsatz kann über die Drehzahl des Kompressors C-1 geändert werden.



*Abbildung 14: Versuchsaufbau Membranversuchsreihe 2018*

Das Gas durchströmt die Membran und wird in einen Permeatstrom und einen Retentatstrom aufgetrennt. Das Permeat muss die Wand der Membranfasern durchströmen. Dabei werden bevorzugt  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  durchgelassen.  $\text{CH}_4$  im Retentatstrom wird bevorzugt zurückgehalten, s. Abbildung 15.

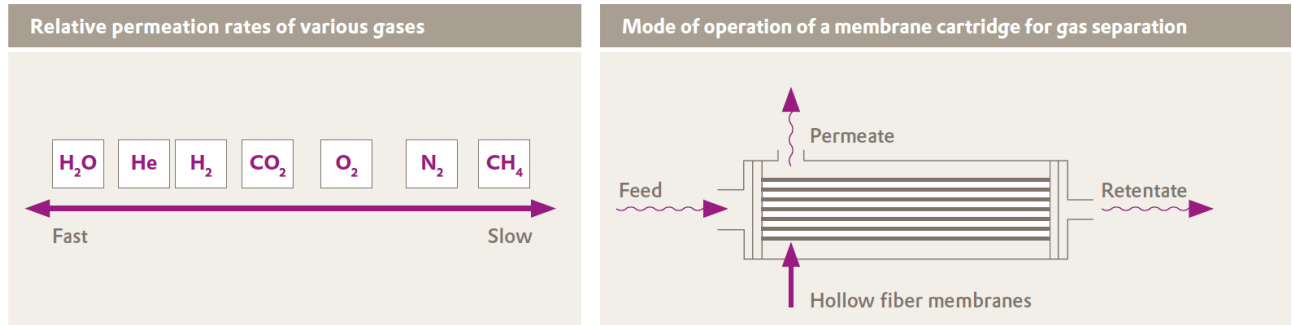


Abbildung 15 Funktionsmodus und relative Permeationsrate über Polyimid Membranen (Quelle: Evonik)

Der Druck der Retentat- und Permeatströme kann unabhängig voneinander über entsprechende Druckreduzierventile eingestellt werden (PRV-2 bzw. PRV-3). Druck, Temperatur und Durchsatz der getrennten Ströme werden gemessen. Die abgetrennten Gasströme werden zurück in den Gasspeicher V-2 geführt, um den Gasverbrauch tief zu halten.

Die Gaszusammensetzung wird an den Messpunkten SP10 (Membran-Feed), SP11 (Permeat) und SP12 (Retentat) gemessen. Die in orange eingezeichneten Leitungen führen die Gase über je eine Druckreduzierstufe und Durchflussmessung zum Gasanalysegerät (grün in Abbildung 13). Die eigentliche Gasanalyse wird mit einem Massenspektrometer (GAM200 der Firma InProcess Instruments) bewerkstelligt, welches vorher mit geeigneten Gasgemischen kalibriert wird.

Versuchsparameter, welche in diesem Aufbau eingestellt werden können, sind:

1. Der Gasdurchfluss am Membraneingang;
2. Die Drücke auf der Permeat- und auf der Retentat-Seite;
3. Die Gaszusammensetzung am Membraneingang.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Trennleistung hat, deshalb wird sie gemessen aber nicht eingestellt im oben beschriebenen Versuchsaufbau.

Der Druck am Membraneingang ist etwa gleich hoch wie derjenige am Permeat-Ausgang. Die Durchflüsse an Permeat- und Retentatstrom ergeben sich in Abhängigkeit der vorher genannten vier Hauptparameter.

Zur Erinnerung: der Retentatstrom ist das eigentliche Produkt der HEPP Anlage und sollte Einspeisequalität gemäss Richtlinie G 13 erreichen (96%  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  unter 2% und  $\text{CO}_2$  unter 4%). Der Permeatstrom wird zum Methanisierungsreaktor rezirkuliert und sollte möglichst alle nicht umgesetzten Produkte enthalten.

### 2.1.2.1 Grundlagen für die Auswahl der Versuchsbedingungen

Die Versuchsparameter wurden entsprechend den erwarteten Bedingungen während des Anlagenbetriebs gewählt. Untenstehende Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die erwarteten Betriebsbedingungen.

*Tabelle 8: Erwartete Betriebsbedingungen des Membranmoduls bei der HEPP Anlage*

| Parameter                              | Einheit | Min | Nominal | Max  |
|--|---------|-----|---------|------|
| <b>Gasdurchfluss am Membraneingang</b> | NI/min  | 2.7 | 19.2    | 71.2 |
| <b>Druck Permeat-Seite</b>             | barg    | 0   | 0.5     | 4    |
| <b>Druck Retentat-Seite</b>            | barg    | 5   | 9       | 9.5  |
| <b>Temperatur</b>                      | °C      | 10  | 20      | 45   |

*Tabelle 9: Gaszusammensetzung aus vergangene Experimente*

| Komponente                           | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| <b>Konzentrations Bereich (Vol%)</b> | 64 - 88         | 0.5 - 10        | 6 - 32         |

Die erwartete Gaszusammensetzung am Membraneingang entspricht der trockenen Gaszusammensetzung am Reaktorausgang. Aus dem vorhergehenden Projekt sind folgende Zusammensetzungsbereiche bekannt. Wie in Tabelle 9 ersichtlich, variiert die Zusammensetzung in einem relativ grossen Bereich je nach gewählten Versuchsbedingungen (wie z.B. Druck, Durchsatz, Reaktortemperatur, Katalysator etc.). Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde ein einziges Gasgemisch vorbereitet und verwendet. Für die Einstellung wurde die Zusammensetzung aus Tabelle 10 angestrebt:

*Tabelle 10: Angestrebte Zusammensetzung am Membraneinlass*

| Komponente                       | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| <b>Ziel Konzentration (vol%)</b> | 60              | 10              | 30             |

Obenstehende Werte wurden gewählt, da sie ein Extremum in der Zusammensetzung darstellen, nämlich eine nicht optimale Umsetzung der Edukte im Reaktor. Damit wird die Membran unter anspruchsvolleren Bedingungen getestet als jene, die später in der Anlage anzutreffen sein werden.

### 2.1.2.2 Versuchsplan

Um erste Erfahrungen mit dem Membranmodul zu gewinnen, wurden Versuche für den Vergleich der folgenden Parameter gefahren:(siehe auch Tabelle 11):

- Test Serie Nr. 1: Einfluss des Durchflusses bei konstanter Druckdifferenz über die Membran und bei zwei Eingangsdruck-Niveaus
- Test Serie Nr. 2: Einfluss der Druckdifferenz über die Membran bei konstantem Eingangsdruck und bei drei unterschiedlichen Durchfluss-Niveaus
- Test Serie Nr. 3: Einfluss des Eingangsdruckes bei konstanter Druckdifferenz bei zwei unterschiedlichen Durchfluss-Niveaus

*Tabelle 11: Sollwerte für den Versuchsplan*

| Test Serie-Nr. | Druck am Einlass (barg) | Druckdifferenz (Einlass / Permeat) (bar) | Durchfluss am Einlass (NI/min) |
|----------------|-------------------------|--|--------------------------------|
| 1.1            | 9                       | 5  | 10 / 20 / 30                   |
| 1.2            | 5                       | 5  | 10 / 20 / 30                   |
| 2.1            | 9                       | 5 / 6 / 8 / 9                            | 10                             |
| 2.2            | 9                       | 5 / 6 / 8 / 9                            | 20                             |
| 2.3            | 9                       | 5 / 6 / 8 / 9                            | 30                             |
| 3.1            | 9 / 5                   | 5  | 30                             |
| 3.2            | 9 / 5                   | 5  | 20                             |

### 2.1.3 Rückführung des Permeats

Nach den isolierten Membranversuchen (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14) wurde die Biogasmembran von Evonik in die HEPP-Anlage eingebaut (Tag: F-64). In der ersten Betriebsweise der HEPP-Anlage wurde der Permeatstrom verworfen und an die Umgebung abgegeben. Dies entspricht dem roten Pfad in Abbildung 16, Ventil XV-664 blieb geschlossen und das Permeat wurde über das Ventil XV-647 an die Umgebung abgegeben. Diese Betriebsweise wurde beibehalten bis eine stabile Fahrweise erreicht wurde.

Die im Permeatstrom enthaltenen Gase ( $H_2$ ,  $CO_2$  &  $CH_4$ ) sind wertvoll und zum Teil klimarelevant, deshalb ist auf Dauer eine Abgabe an die Umgebung zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde die Rückführung des Permeats forciert. Die Rückführung des Permeats ist in Abbildung 16 mit dem grünen Pfad dargestellt. Bei der Rückführung wird das Ventil XV-664 geöffnet und Ventil XV-647 bleibt geschlossen.

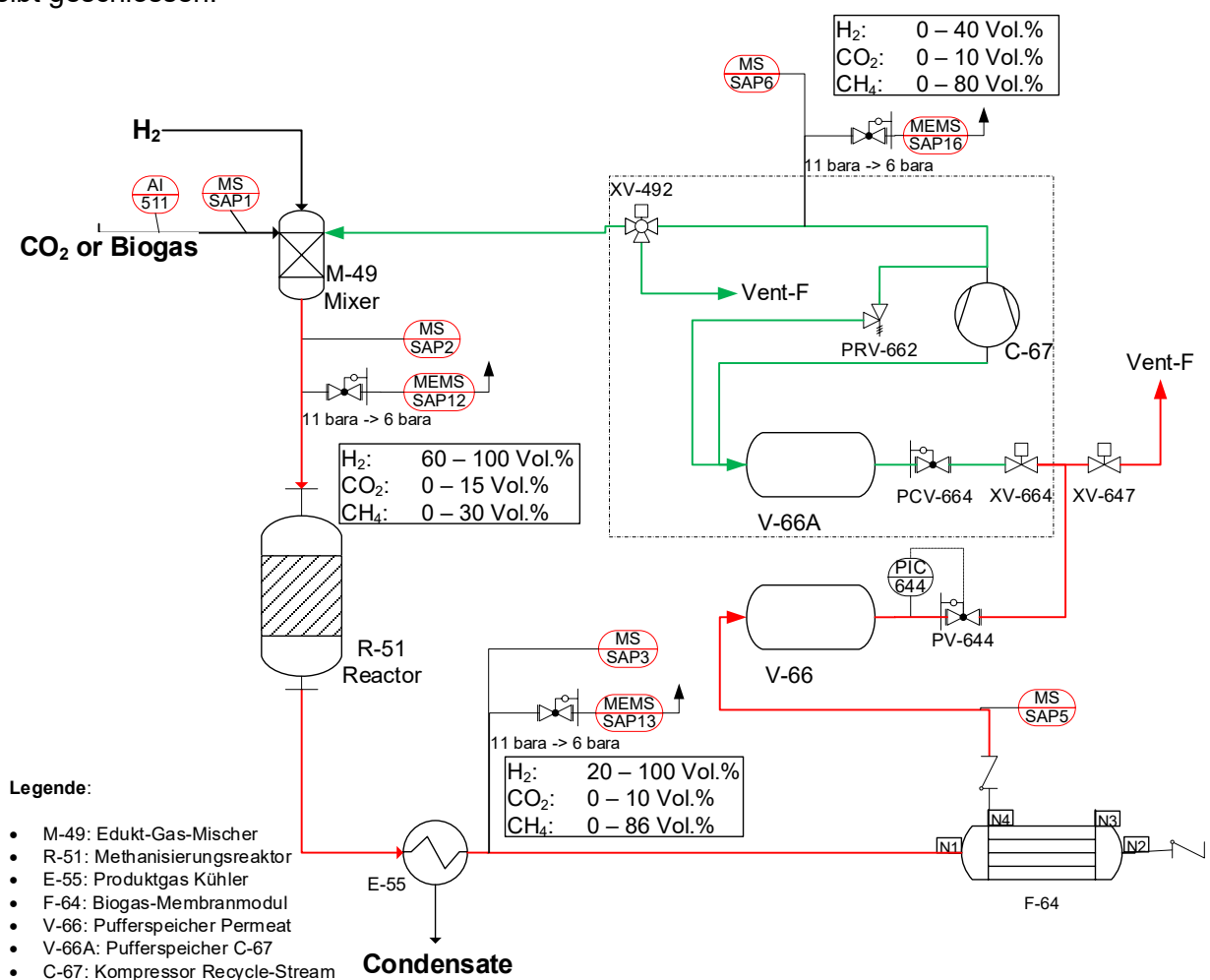


Abbildung 16: Schema HEPP-Anlage, Permeat-Rückführung

Der Permeatstrom wird zum Gasmischer (M-49) zurückgeführt. Bevor das Gas wieder in den Prozess gegeben werden kann, muss eine Druckerhöhung stattfinden. Der Druck vom Permeat ist niedriger als der Systemdruck, die Druckerhöhung wird mittels Kompressor erreicht. Anhand der Gaszusammensetzung und der zurückgeführten Gasmenge vom Permeatstrom, erfolgt eine Anpassung des Feedgas-Gemischs aus  $H_2$  &  $CO_2$ . Im Beispiel der HEPP-Anlage bleibt die  $H_2$ -Zugabe unverändert und die  $CO_2$ -Zugabe erfolgt stöchiometrisch.

## 2.2 Meilenstein 2 und Erkenntnisse Phase 2

### 2.2.1 Erkenntnisse Katalytische Methanisierung

Der Reaktor wird grundsätzlich mit einer vorgegebenen Wasserstoffzufuhr gefahren. Es wird mit reinem Wasserstoff im System gestartet und setzt im Verlauf des Anfahrens den Wasserstoff-(Gesamt-) Überschuss sukzessive zurück. Diesen Überschuss nennen wir 'Alpha', 'Alpha' beschreibt den relativen Wasserstoffüberschuss bezogen auf das stöchiometrische Verhältnis  $H_2/CO_2$  von 4:1. Das Prozessleitsystem berechnet stets die stöchiometrische Menge an  $CO_2$  zur aktuell einfließenden Menge  $H_2$ . Der Operator regelt dann im Verlauf des Anfahrens weiter den 'Split' an  $CO_2$ , also wie viel in der ersten und der zweiten Reaktionszone zugefügt wird, wobei stets die Temperatur im Reaktor unter  $650^\circ C$  gehalten wird. Diesen  $CO_2$ -Split nennen wir 'Beta'. Die Versuche im August haben als Betriebspunkte ein Alpha von 2% sowie ein Beta um 30-35% gezeigt um eine maximale Temperatur unter  $650^\circ C$  zu gewährleisten.

Abbildung 17 zeigt die Edukt-Massenströme für Versuch Nr. 7 (siehe Anhang C: Phase 2, Tabelle 15) vom 14.11.2019 (FT443:  $H_2$ ; FT491 und FT511:  $CO_2$ ). Ein stabiler Betrieb wurde dabei innerhalb von einer Stunde erreicht. (um 12:30). Der Wasserstoffstrom wurde dann über 45 Minuten weiter erhöht, was in weiteren Versuchen auch schneller getan werden kann.

Eine Sonde mit 10 Messpunkten erlaubt das Erfassen der Temperatur in der Zylinderachse im Zentrum des Reaktors. Dabei sind die Abstände der Messpunkte so gewählt, dass die Hotspots erfasst werden. Abbildung 18 zeigt die Temperaturen in der Reaktorachse für Versuch Nr. 7 (TT510 A-J) sowie den Systemdruck vor und nach dem Reaktor (PT503 und PT513).

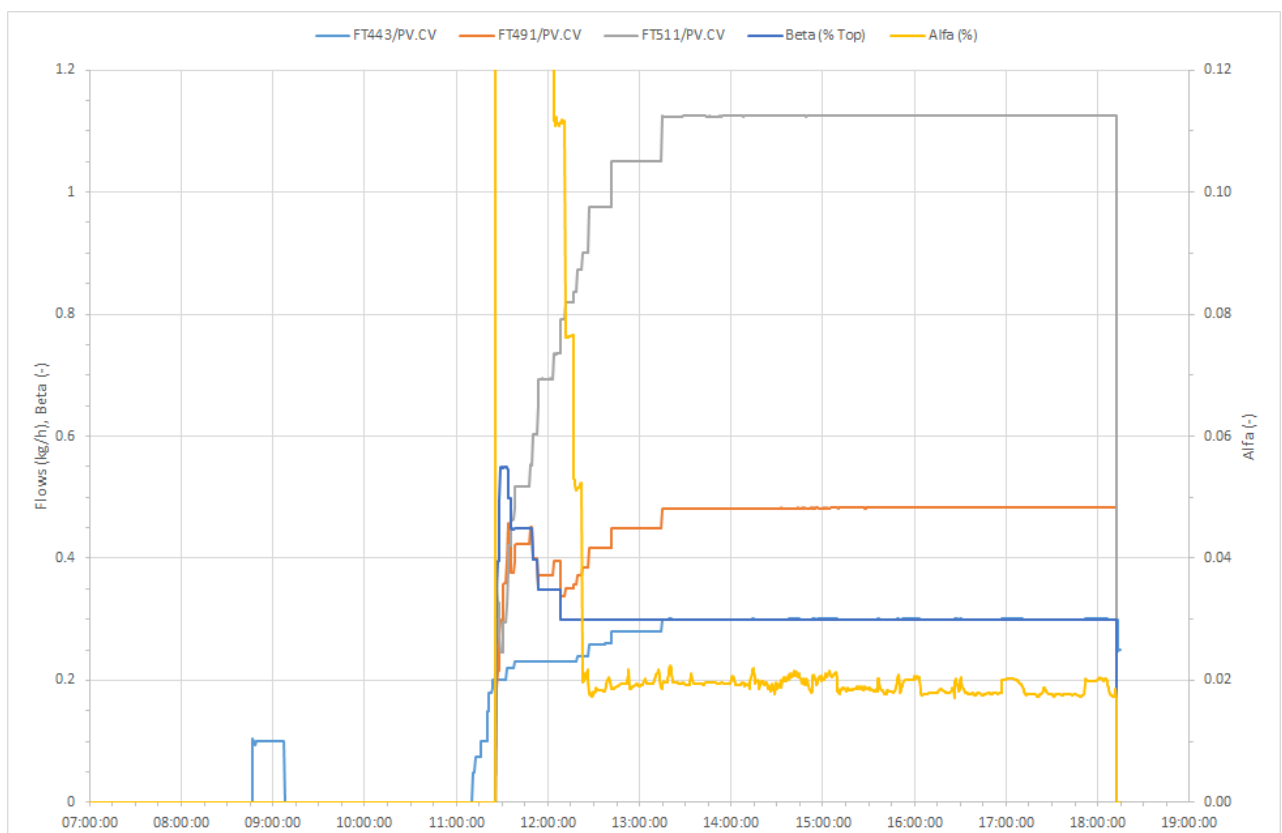


Abbildung 17: Massenströme der Edukte sowie die Werte der Parameter Alpha und Beta im Versuch 7

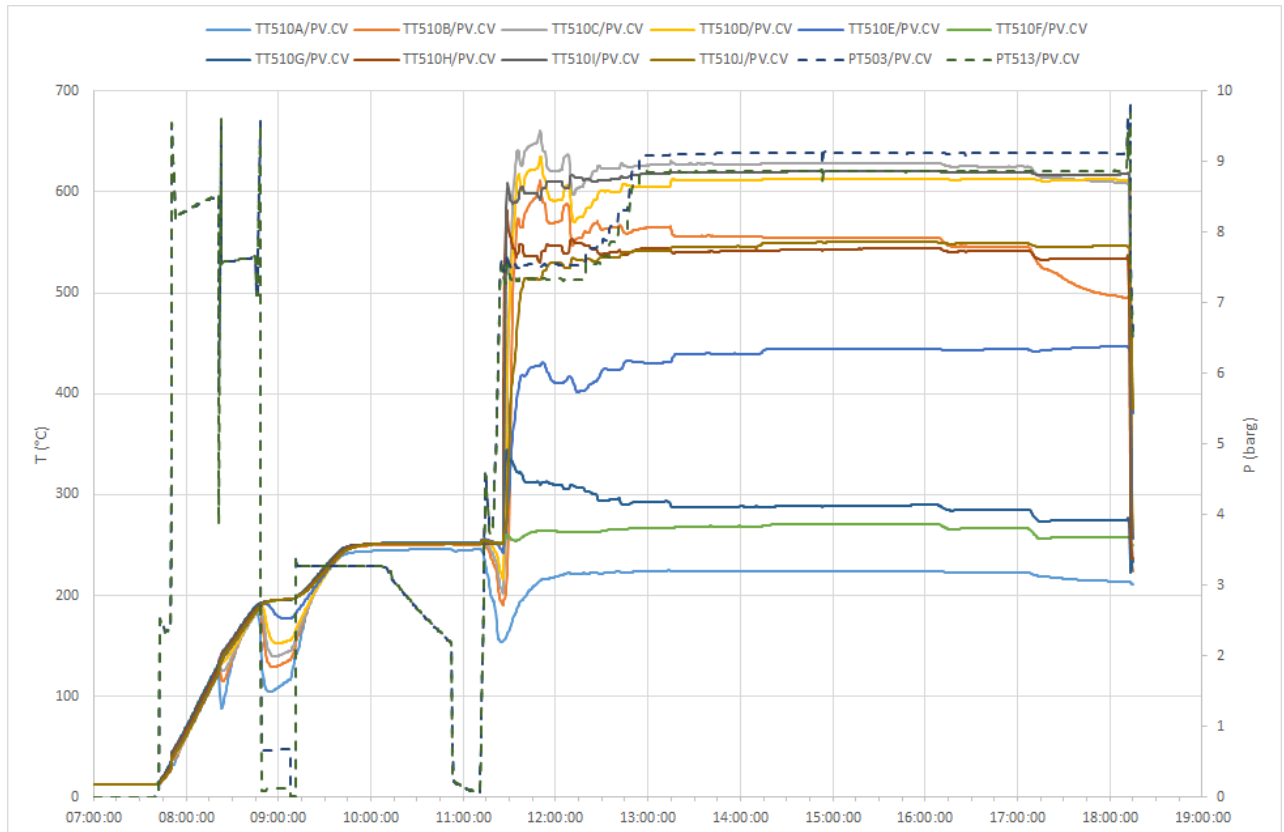


Abbildung 18: Temperaturverlauf im Reaktor im Versuch 7

Aus den vorhergehenden Abbildungen kann folgendes abgelesen werden:

- Eine Aufwärmzeit von unter 2 Stunden wurde erreicht (ca. 07:45 bis 09:45.) Um 08:45 wurde dem Reaktor  $H_2$  zugefügt, was zu einer raschen Abkühlung führte. Die Thermoöltemperatur (TO) wurde dann auf  $250^\circ C$  erhöht. In weiteren Versuchen kann der  $H_2$ -Strom früher zugefügt und die TO Temperatur früher auf  $250^\circ$  gebracht werden, um das Anfahren zu beschleunigen.
- Die vorher kurz beschriebene Anfahrstrategie (11:15 - 11:45): Alpha ( $H_2$  Überschuss) sukzessive von 80 auf 2% reduziert, Beta sukzessive von 50% auf 30% reduziert.
- Sobald die Temperatur ab ca. 13:15 stabil blieb wurde die Wasserstoffzufuhr auf das Maximum gebracht und der Systemdruck auf ca. 9 barg gebracht.
- Nach 13:30 wurden keine weiteren Veränderungen am System gemacht

Interessant ist auch die räumliche Verteilung der Temperaturen in der Reaktorlängsachse (=Temperaturprofile), die in Abbildung 19 unten dargestellt ist.

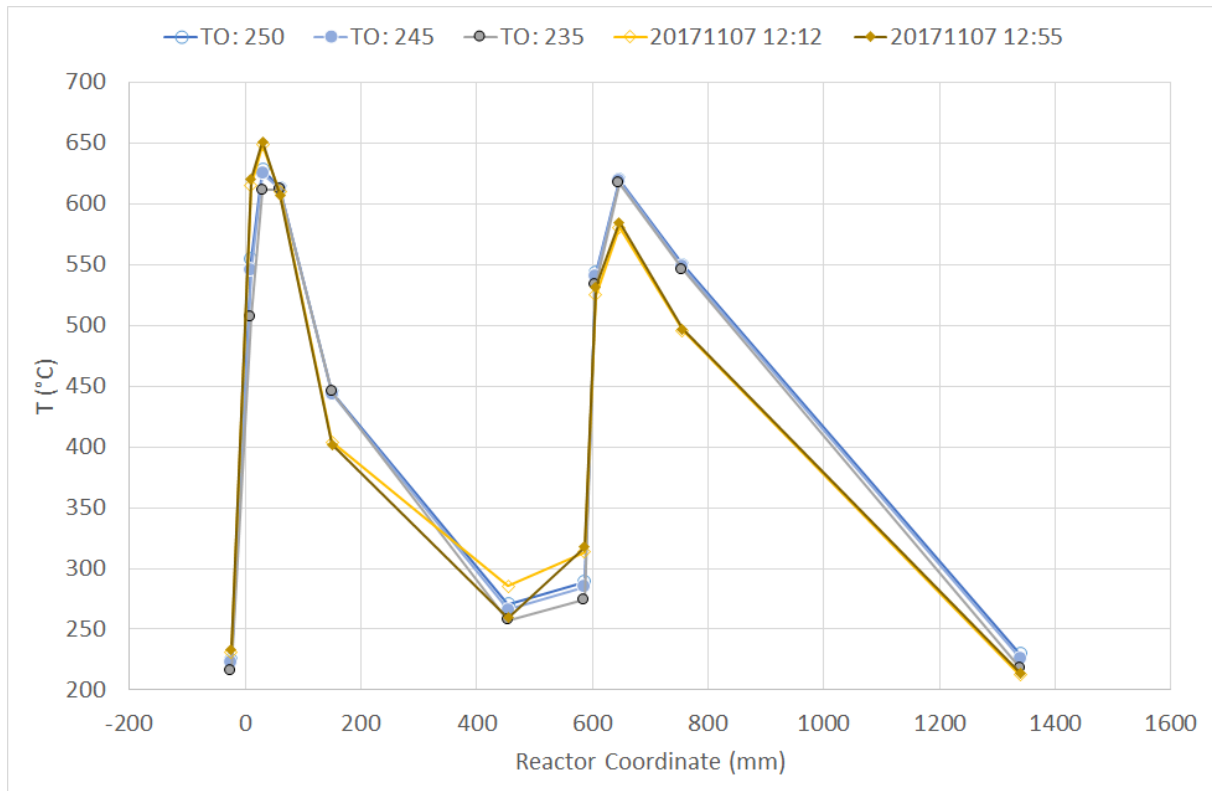


Abbildung 19: Temperaturprofile im Reaktor

Erläuterungen zu Abbildung 19, Versuch Nr. 7 (blau/grau Kreise; Durchschnittswerte bei unterschiedliche Thermoöltemperatur (TO) und Versuch Nr. 6 (gelb/braune Rauten; Momentaufnahmen um 12:12 und 12:55).

Es zeigt sich, dass sich die Reaktortemperatur bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen gut kontrollieren lässt. In Versuch Nr. 7 wurde etwa zweimal so viel Wasserstoff pro Zeiteinheit wie im Versuch Nr. 6 verwendet und die Temperaturen waren immer unter den max. zulässigen 700°C für den HZI Katalysator. Die beobachtete kleine Differenz der Maxima zwischen den Versuchen rührt daher, dass in Versuch Nr. 6 ein Beta von 35% und in Versuch Nr. 7 nur 30% verwendet wurde. Die Reaktortemperatur (in der Reaktorachse) scheint wenig von der Thermoöltemperatur beeinflusst zu werden. Diese Aussage muss aber mit Vorsicht genossen werden, ab ca. 17:00 Uhr zeigt Abbildung 17 den Einbruch der Temperatur am Reaktoreintritt (TT510B), welche nicht unter 230°C abfallen darf, um die Bildung von Ni-Carbonyl zu verhindern.

Untenstehende Abbildung 20 zeigt die Gaszusammensetzung am Reaktoraustritt für Versuch Nr. 7. Die Gaszusammensetzung änderte sich praktisch nicht im Verlauf des Versuches. Die entsprechende Umsatzrate im Reaktor ist 98%. Diese recht hohe Zahl deutet wahrscheinlich darauf hin, dass der Katalysator seine maximale Belastung im Testaufbau nicht erreicht, d.h., dass der Reaktor mit höheren Edukt-Strömen betrieben werden kann.

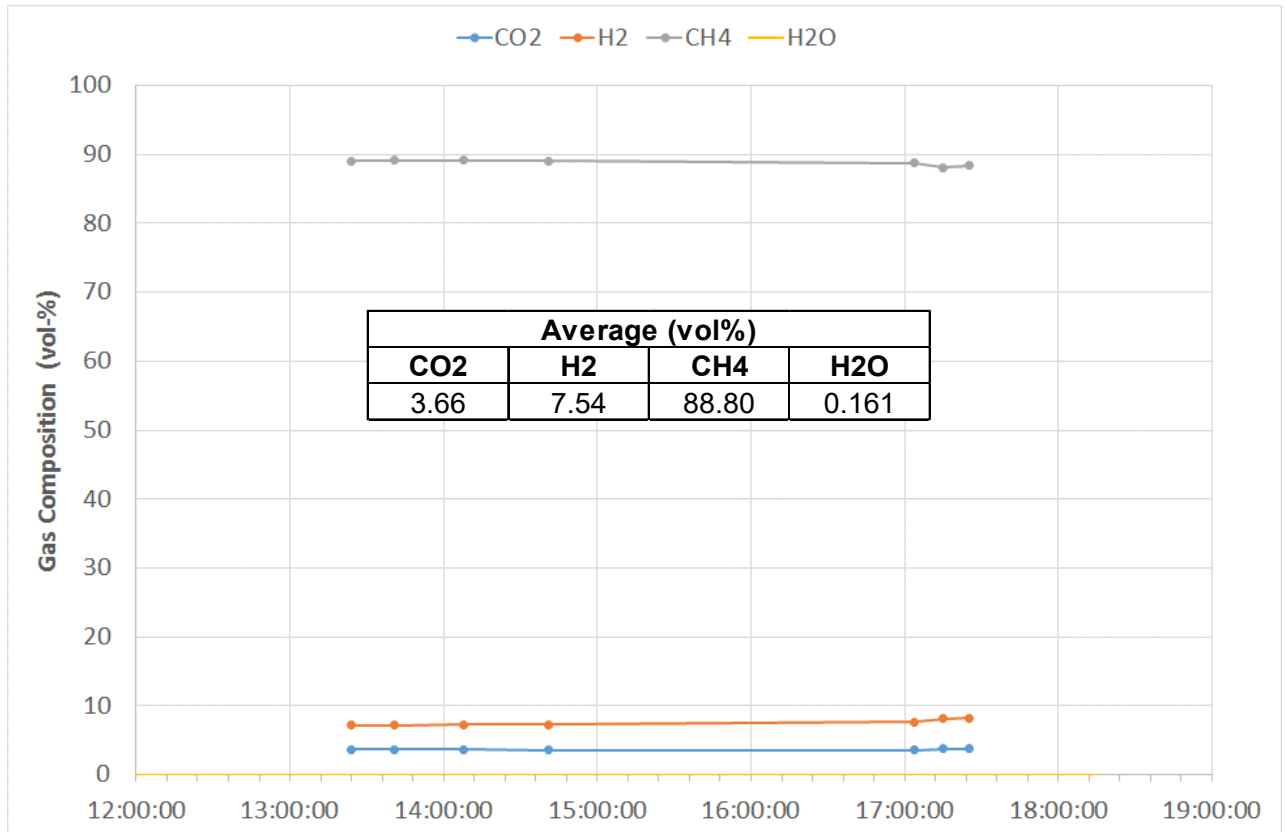


Abbildung 20: Gaszusammensetzung am Reaktorausritt nach der Kondensation im Versuch Nr. 7

## 2.2.2 Performance katalytische Methanisierung

Vom 7. auf den 8. September 2021 wurden Reaktorperformance-Tests durchgeführt. Dabei ging es darum, den Betriebsdruck und die Öl-Eintrittstemperatur zu bestimmen, bei welchen der katalytische Methanisierungsreaktor die höchsten Erträge erzielt.

Folgende Setpoints wurden dabei gesetzt:

- Wasserstoff FIC-443: 0.18 kg/h (entspricht 2 Nm<sup>3</sup>/h oder 50% Load oder GHSV ~1725h<sup>-1</sup>)
- Alpha (Wasserstoffüberschuss) = 6%, Beta (CO<sub>2</sub>-Split) = 30%

Tabelle 12 zeigt die Auflistung der angefahrenen Betriebsparameter. Phase 5 diente zur Reproduktion der Messdaten bei bester gemessener Output-Performance aus den vorhergehenden Phasen 1-4. In Phase 6 wurde der Reaktor mit erhöhter Belastung bei bester zuvor gemessener Reaktorperformance beaufschlagt.

Die Tests sollen mit einem leicht stöchiometrischen Überschuss von 4.25:1 von H<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> gefahren werden. Der eingestellte Wert für Alpha von 6% resultierte daher, dass zu Beginn der Messkampagne die Reaktoreingangskonzentration entsprechend diesem gewünschten Wasserstoffüberschuss über den Alpha-Wert justiert wurde.

*Tabelle 12: Betriebsparameter zur Ermittlung der Reaktorperformance, 7. - 8. September 2021*

| Phase | SP FIC-443             | Load | GHSV               | Alpha | Beta | TIC-703 | PIC-643 |
|-------|------------------------|------|--------------------|-------|------|---------|---------|
|       | [kg/h H <sub>2</sub> ] | [%]  | [h <sup>-1</sup> ] | [%]   | [%]  | [°C]    | [barg]  |
| 1     | 0.18                   | 50   | 1725               | 6     | 30   | 280     | 10      |
|       |                        |      |                    |       |      |         | 8       |
|       |                        |      |                    |       |      |         | 6       |
| 2     | 0.18                   | 50   | 1725               | 6     | 30   | 270     | 6       |
|       |                        |      |                    |       |      |         | 8       |
|       |                        |      |                    |       |      |         | 10      |
| 3     | 0.18                   | 50   | 1725               | 6     | 30   | 260     | 10      |
|       |                        |      |                    |       |      |         | 8       |
|       |                        |      |                    |       |      |         | 6       |
| 4     | 0.18                   | 50   | 1725               | 6     | 30   | 250     | 10      |
|       |                        |      |                    |       |      |         | 8       |
|       |                        |      |                    |       |      |         | 6       |
| 5     | 0.18                   | 50   | 1725               | 6     | 30   | 280     | 10      |
|       |                        |      |                    |       |      | 270     |         |
|       |                        |      |                    |       |      | 260     |         |
|       |                        |      |                    |       |      | 250     |         |
| 6     | 0.27                   | 75   | 2588               | 6     | 30   | 270     | 10      |
|       | 0.36                   | 100  | 3450               |       |      |         |         |

Das Vorgehen zur Erhebung der Messdaten war, die oben dargestellten Betriebsparameter anzufahren und die Anlage in einen stationären Zustand gelangen zu lassen. Dies dauerte je nach Einregelung der Parameter zwischen 10 – 45 Minuten pro Parameter. Für die Auswertung wurde ein Mittelwert von zurückliegenden Messdaten über einen Zeitraum von t = 1 min vor der nächsten Parameterumstellung gewählt.

Die so erhaltenen Messdaten sind in Abbildung 21 und Abbildung 22 abgebildet und die gemessenen Werte im Anhang C: Phase 2 aufgelistet. Abbildung 21 zeigt den Verlauf der Messkampagne mit den unterschiedlichen Phasen 1 – 6. Zu erwähnen ist, dass bei Phase 2 festgestellt wurde, dass der Wechsel von tief auf höheren Druck mehr Zeit in Anspruch nimmt als bei einer Druckabsenkung. Daher wurde nach der Phase 3 der Druck von 6 barg auf 10 barg erhöht und von da an die nächsten Phasen wieder bei veränderter Öltemperatur am Reaktorausgang wiederholt.

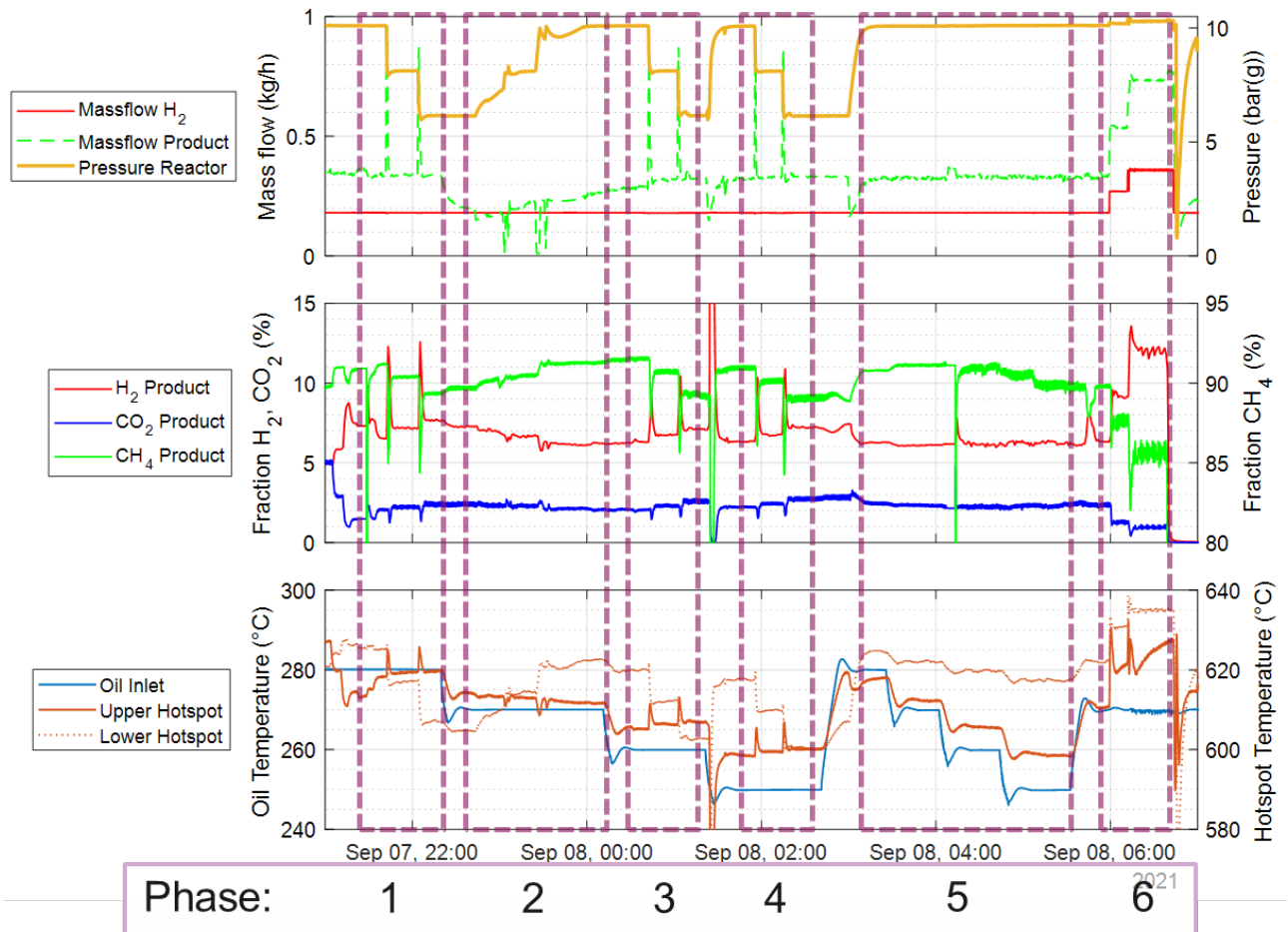


Abbildung 21: Verlauf der Messkurven über die Reaktorperformance-Kampagne vom 7. - 8. September 2021.

Die dadurch gewonnene Zeit konnte für eine fünfte Phase genutzt werden. Dabei war das Ziel, die Messung bei bestem gemessenem Druck zu wiederholen und die Messdaten zu verifizieren. Die besten Resultate aus Phase 1 – 4 zeigten sich bei 10 barg Betriebsdruck (Serie «10barg\_s1, CH4» in Abbildung 22). Bei der Wiederholungsmessung ist erkennbar, dass die Resultate aus Phase 5 leicht reduzierte Werte liefert (Serie «10barg\_s2, CH4» in Abbildung 22).

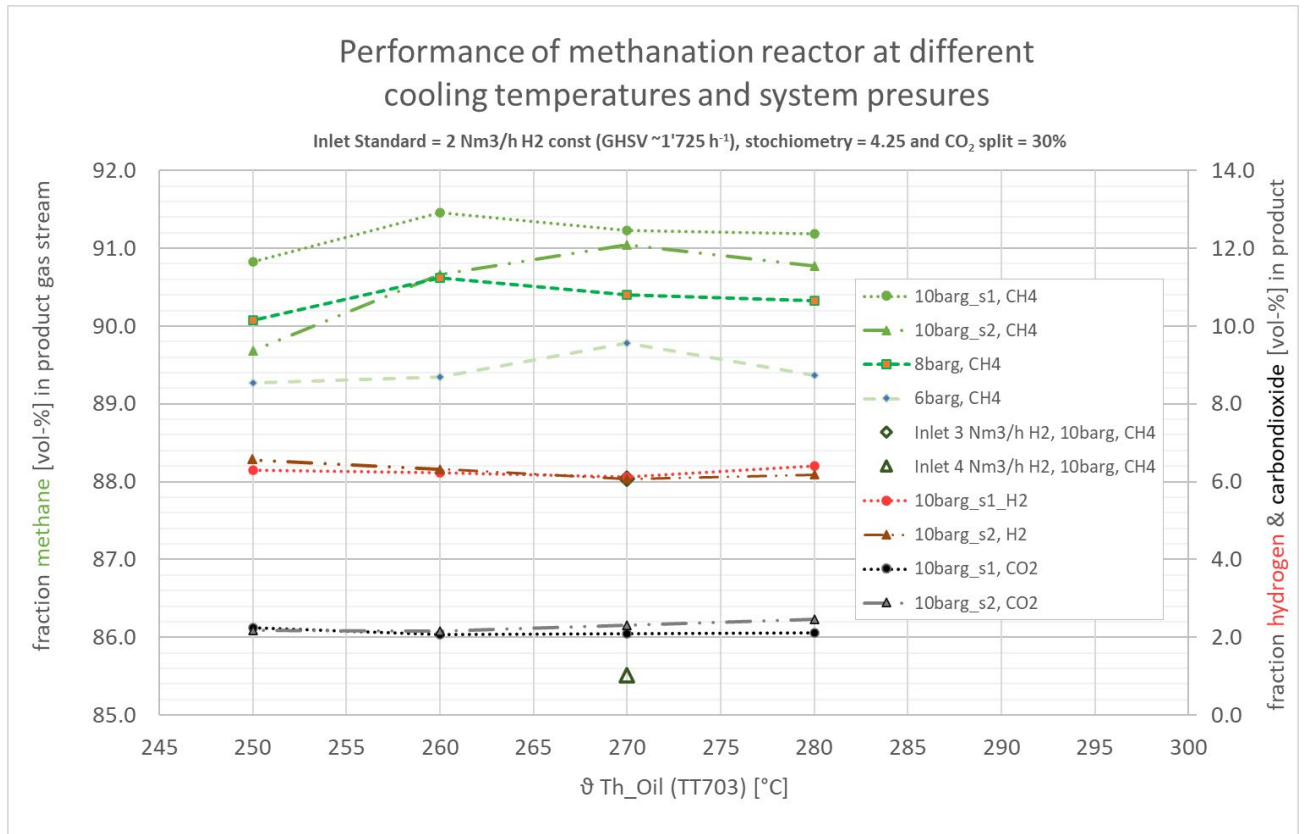


Abbildung 22: Performancetest Methanisierungsreaktor

Erläuterungen zu Abbildung 22 Methanausbeute bei 2 Nm<sup>3</sup>/h (Phase 1-5) sowie erhöhtem Eingangsvolumenstrom von 3 und 4 Nm<sup>3</sup>/h (Phase 6). Inklusive den Restfeedgase Wasserstoff H<sub>2</sub> und Kohlendioxid CO<sub>2</sub> auf rechter vertikaler Achse.

Bei erhöhten Volumenströmen (3 Nm<sup>3</sup>/H<sub>2</sub>, 4 Nm<sup>3</sup>/H<sub>2</sub>) respektive Last (75, 100%) reduziert sich die Methanausbeute merkbar. Dies rührt daher, dass sich die Gas-Raumgeschwindigkeit (GHSV) im Reaktorbett erhöht hat. Bei höherer GHSV wird die Verweilzeit im Reaktor reduziert, dabei haben die Feed-Moleküle weniger Zeit, sich mithilfe des Katalysators in eine Synthese zu begeben.

Tabelle 13: Reaktorperformance, Phase 5 & 6, Konzentrationen am Reaktorausgang

| Phase | SP FIC-443             | Load | GHSV               | Konzentrationen am Reaktorausgang |                      |                       |
|-------|------------------------|------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
|       | [kg/h H <sub>2</sub> ] | [%]  | [h <sup>-1</sup> ] | [v% CH <sub>4</sub> ]             | [v% H <sub>2</sub> ] | [v% CO <sub>2</sub> ] |
| 5     | 0.18                   | 50   | 1725               | <b>91.05</b>                      | 6.07                 | 2.31                  |
| 6     | 0.27                   | 75   | 2588               | <b>88.04</b>                      | 9.03                 | 1.31                  |
|       | 0.36                   | 100  | 3450               | <b>85.52</b>                      | 11.60                | 1.03                  |

### 2.2.3 Erkenntnisse aus den durchgeführten Membranversuchen

Im 2018 wurde eine ausgiebige Membranversuchsreihe durchgeführt, mit insgesamt 14 Versuchen, wobei Versuch 3 verworfen werden musste, weil das Analysegerät nicht ordnungsgemäss kalibriert war. Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die eingestellten Versuchsparameter. Die Temperatur konnte in diesen Versuchen nicht eingestellt werden, da die Membrane im ausgebauten Zustand als eigenständige Komponente getestet wurde. Die Temperatur ergibt sich anhand der Raumtemperatur im Versuchscontainer.

*Tabelle 14: Versuchsparameter (Ein=Einlass; Per.= Permeat; Ret.= Retentat;)*

| Test<br># | Druck (barü) |      |      |                          | V* Ein<br>(NI/min) | Temp<br>Ein. (°C) |
|-----------|--------------|------|------|--------------------------|--------------------|-------------------|
|           | Ein          | Per. | Ret. | $\Delta P$ Ein-<br>Perm. |                    |                   |
| 1         | 9.1          | 3.6  | 9.0  | 5.5                      | 25.7               | 28.8              |
| 2         | 5.4          | 0.3  | 5.4  | 5.1                      | 26.1               | 29.3              |
| 4         | 9.6          | 0.5  | 9.6  | 9.1                      | 25.4               | 29.0              |
| 5         | 9.6          | 2.0  | 9.6  | 7.6                      | 24.5               | 31.0              |
| 6         | 9.6          | 3.5  | 9.5  | 6.0                      | 22.7               | 30.3              |
| 7         | 9.6          | 4.6  | 9.6  | 5.0                      | 22.1               | 28.9              |
| 8         | 9.6          | 0.6  | 9.6  | 9.0                      | 11.7               | 24.9              |
| 9         | 9.6          | 2.0  | 9.6  | 7.5                      | 12.9               | 25.2              |
| 10        | 9.6          | 3.5  | 9.6  | 6.1                      | 10.4               | 25.7              |
| 11        | 9.6          | 4.6  | 9.6  | 5.0                      | 9.1                | 26.0              |
| 12        | 9.6          | 0.5  | 9.6  | 9.1                      | 34.9               | 27.8              |
| 13        | 9.5          | 4.6  | 9.5  | 5.0                      | 33.5               | 28.6              |
| 14        | 5.6          | 0.4  | 5.5  | 5.2                      | 36.0               | 29.1              |

Die angestrebte Gaszusammensetzung am Eingang konnte nicht genau eingehalten werden. Grund dafür waren Fehler bei der Zubereitung des Gemischs (vorgelagerter Stickstoff wurde nicht entfernt; Speicherinhalt wurde nicht, bzw. zu schlecht durchmischt) sowie Schwierigkeiten bei der Zirkulation der abgetrennten Gase. Untenstehende Abbildung 23 gibt eine Übersicht der Gaszusammensetzungen am Eingang bei den 14 Versuchen, sowie die angestrebten Sollwerte.

Bei einem Versuch werden in Abhängigkeit der eingestellten, oben beschriebenen Versuchsparameter die Gaszusammensetzung auf der Permeat und Retentat Seite sowie die entsprechenden Durchflüsse untersucht.

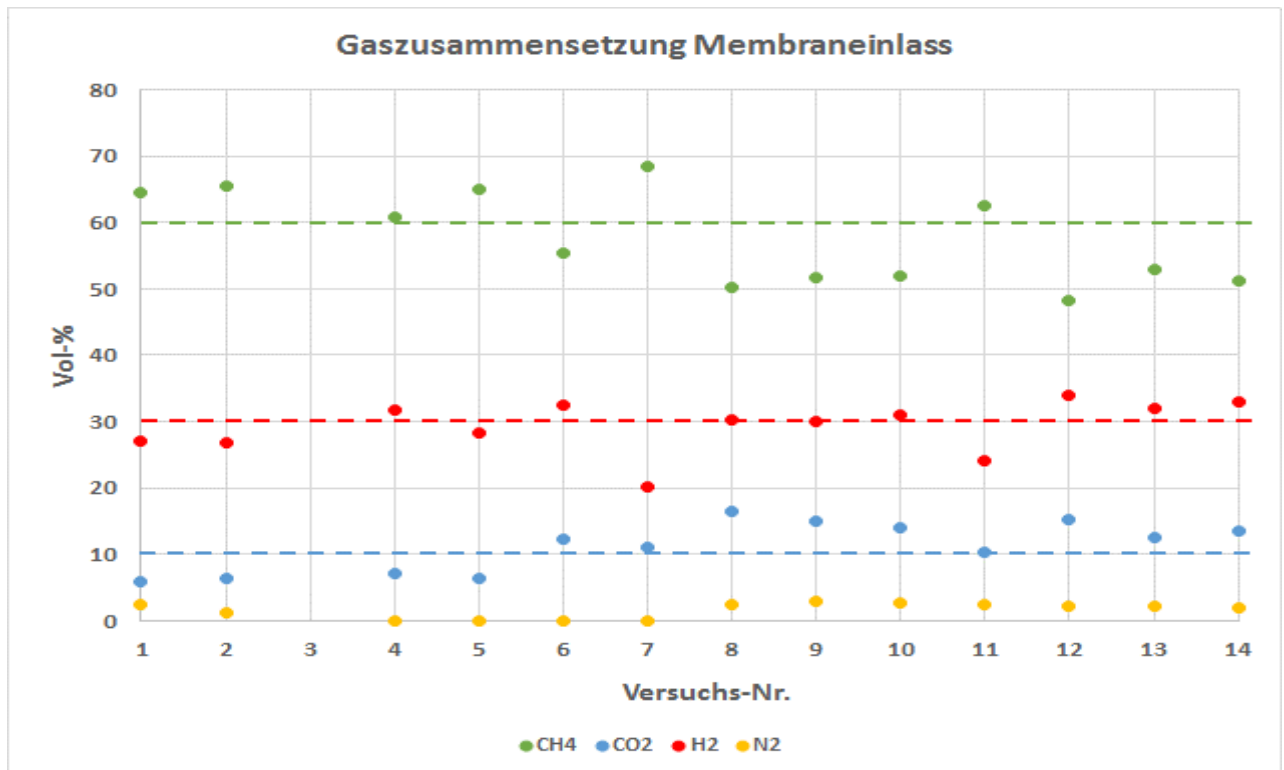


Abbildung 23: Gaszusammensetzung am Membraneinlass (Istwerte: Punkte. Sollwerte: Linien)

Eine detaillierte Auswertung der Membranversuche aus dem Jahr 2018 sind im Anhang C: Phase 2 aufgeführt.

### 2.2.3.1 Fazit aus den Membranversuchen

In den Versuchen wurde festgestellt, dass eine möglichst grosse Druckdifferenz über die Membran notwendig ist um eine einspeisefähige Gasqualität gemäss G 13 zu erreichen. Auch begünstigt eine grosse Druckdifferenz den Methan-Ertrag.

Der Durchfluss und somit die Verweilzeit der Gase in der Membran beeinflusst die Trennleistung. Im hier untersuchten Bereich von ca. 10 - 30 NI/min scheint die Trennleistung zuerst zuzunehmen und dann wieder abzunehmen. Ob aber ein Optimum zu finden ist, kann mit den vorliegenden Ergebnissen leider nicht eindeutig festgehalten werden, da grosse Schwankungen in der Gaszusammensetzung zwischen den Versuchen auftraten.

Bei einer vorgegebenen Druckdifferenz von 5 bar scheint das Trennergebnis besser zu sein bei tieferem Eingangsdruck von etwas mehr als 5 barg. In der HEPP Anlage sind Reaktor und Membranbetriebsdruck aber grundsätzlich gleich. Bei höherem Reaktorbetriebsdruck wird eine bessere Gasqualität durch die Reaktion erreicht (siehe Abbildung 22). Somit ist unklar inwieweit dieses Ergebnis für die HEPP-Anlage von Relevanz ist.

Eine genügende Trennleistung erlaubt circa die Hälfte des im Reaktor produzierten Methans als Produkt am Anlagenausgang wiederzufinden. Tendenziell sollte eine bessere Gaszusammensetzung am Membraneingang (erreicht durch geeignete Reaktionsführung) eine grössere Rückgewinnungsrate erlauben.

Mit den hier untersuchten eher schlechten Gaszusammensetzungen am Eingang der Membran ist im Produktgas nicht immer Einspeisequalität zu erreichen, bei den vorgegebenen möglichen Betriebsbedingungen der Anlage (Durchsätze, Druckverhältnisse). Es ist also nötig, schon eine gute Gasqualität am Ausgang des Reaktors zu erreichen.

Die recht hohe Variabilität der Gaszusammensetzung am Eingang bei den hier durchgeführten Versuchen verhindert ein sauberes Trennen dieser Einflussgrösse von den weiteren untersuchten Variablen. Zukünftige Versuche benötigen reproduzierbare Gaszusammensetzung am Membraneinlass, wenn diese Variable auch untersucht werden sollte. Der Grund für die genannten Schwankungen wurde nicht untersucht.

Auch bei guter Trennleistung der Membran ist mit beträchtlichen Methan-Konzentrationen im Permeat zu rechnen. Diese werden zum Reaktor rezirkuliert. Für die Reaktionsführung heisst dies, dass tiefere Temperaturen im Reaktor erreicht werden (Verdünnung) was tendenziell positiv für den Umsatz im Reaktor ist (exotherme Reaktion). Dies bedeutet aber auch, dass eine Verschlechterung des Umsatzes zu erwarten ist nach dem Le Chatelier-Prinzip.

Eine detaillierte Auswertung aller mit dem Membranmodul-Teststand durchgeführten Versuche befindet sich im Anhang C: Phase 2

### 2.2.3.2 Erkenntnisse: Schutz der Membran vor flüssigem Wasser

Eine Bemerkung zum Versuchstag vom 15.08.2019, bei dem die Membran durch flüssiges Wasser beschädigt wurde: In diesem Versuch wurde das Hauptabsperrrventil XV-555 der Kondensatsammelleitung zu spät wiedergeöffnet, nachdem es sich bei der Entleerung des Kondensatsammelbehälters V-56 (siehe Abbildung 24) automatisch geschlossen hatte.

Diese Fehlmanipulation hatte zur Folge, dass Wassertröpfchen bis zur Membran gelangten und diese funktionsunfähig machten. Die Membran musste ausgebaut und gänzlich ausgetauscht werden. Gleichzeitig wurde entschieden, verschiedene Modifikationen an der Anlage durchzuführen, welche sich aufgrund der bis dahin gemachten Erfahrungen als nötig aufdrängten. Zum Beispiel wurden neue Feuchtigkeitssensoren um die Membran herum platziert und die Gasführung nach der Membran für das Permeat wurde optimiert.

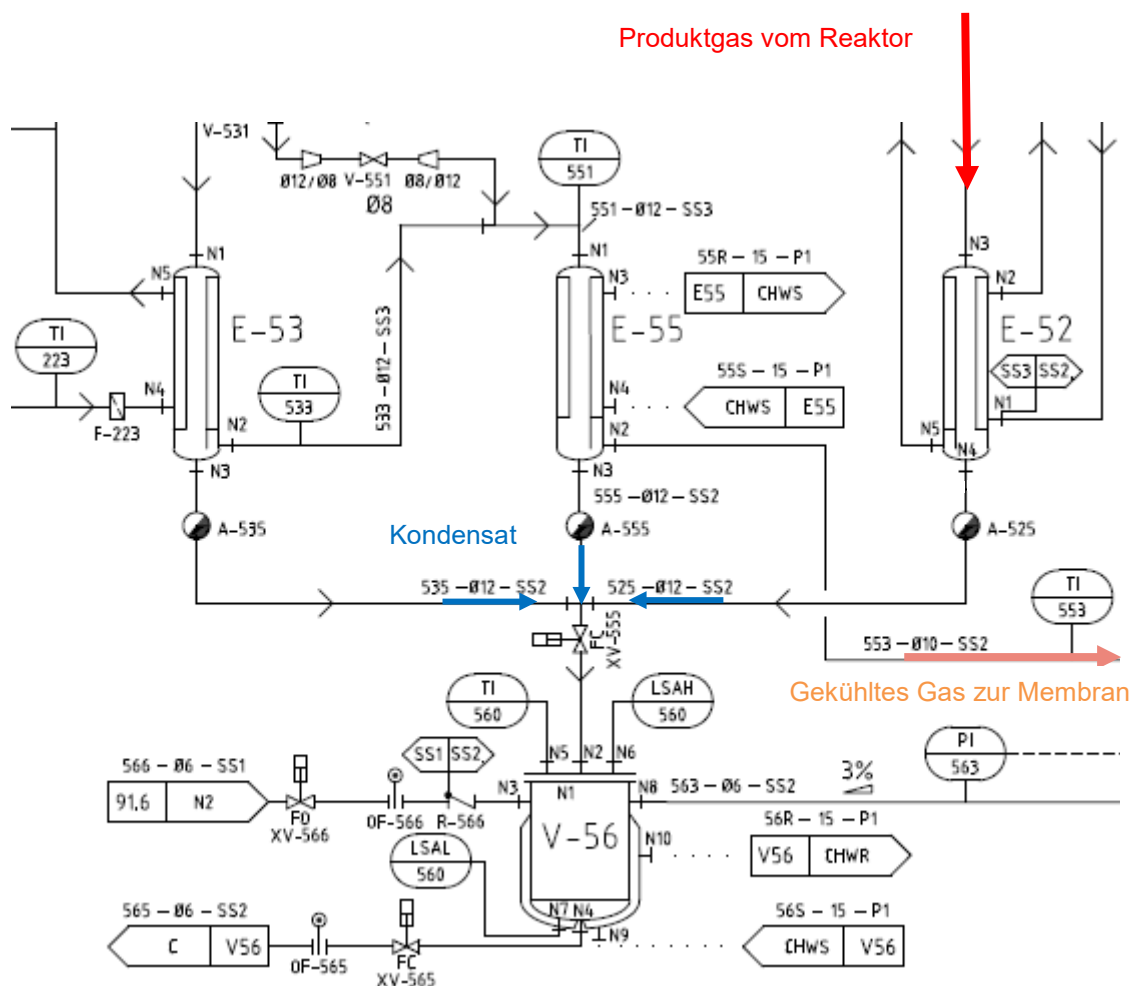


Abbildung 24: Schema der Gaskühlung und Kondensatsammlung der HEPP Anlage. (E-52, 53 und 55: kondensierende Wärmetauscher)

### 2.2.3.3 Betrieb der Membrane unter Einsatzbedingungen

Während des mehrtägigen Dauerbetriebs im September 2021 konnten verschiedene Betriebsparameter für das Membransystem unter Einsatzbedingungen untersucht werden. Ziel der Tests war, bei retentatseitig geregelter Systemdruck, den optimalen Druck auf der Permeatseite einzustellen, bei welchem das Gas unlimited ins Netz eingespeist werden kann ( $v_{CH_4} > 96 \text{ Vol.-%}$  &  $v_{H_2} < 2 \text{ Vol.-%}$ ). In Abbildung 25 ist schematisch dargestellt und beschrieben, wie die Anlage betrieben wurde. Folgende Setpoints wurden dabei gesetzt:

- Wasserstoff FIC-443: 0.27 kg/h (entspricht 3 Nm<sup>3</sup>/h oder 75% der Nominalleistung)
- Alpha (H<sub>2</sub>-Überschuss im Feedgas) = 4-6%, Beta (CO<sub>2</sub>-Split) = 30%

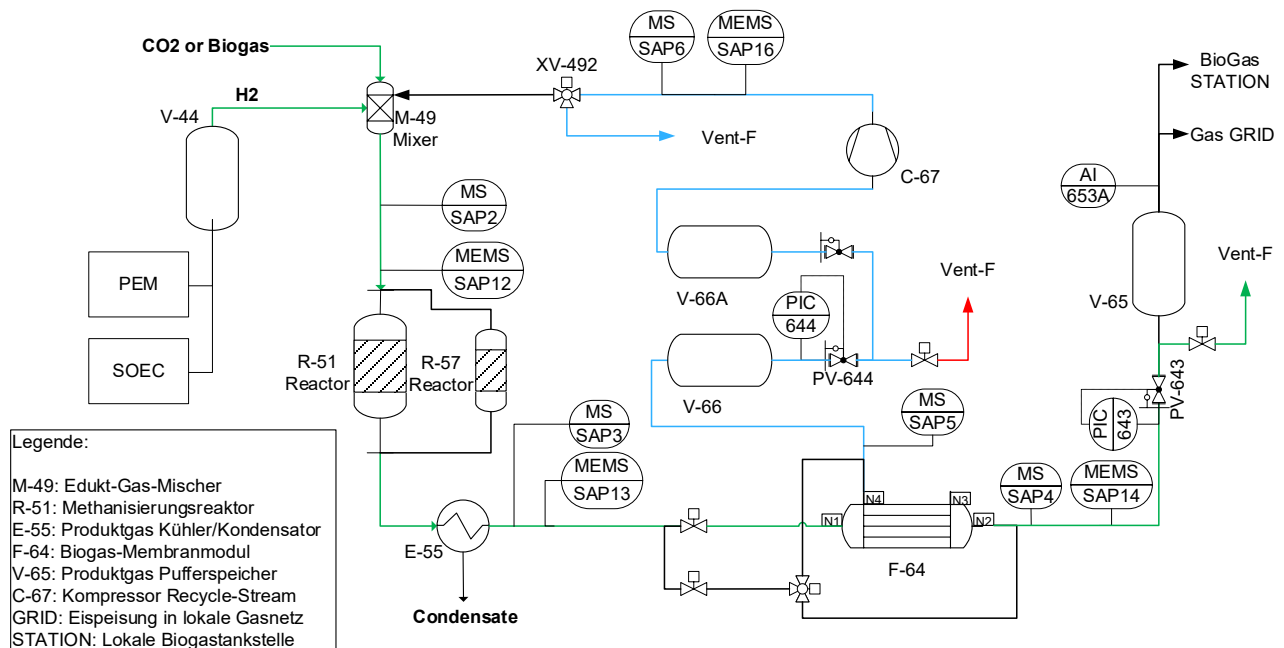


Abbildung 25: HEPP Anlagenschema - Betrieb Membran-Versuch

Erläuterungen zu Abbildung 25, das Produktgas (grün) wurde nach der Membrane über die Vent-Line abgelassen, um nicht einen zusätzlichen Anlagenteil unter Kontrolle haben zu müssen. Hierdurch konnte ein höherer Fokus auf das Membran-System erfolgen. Der Permeatstrom (blau) wurde über das Dreiweg-Regelventil XV-492 entweder über die Vent-Line abgelassen oder als Recycle wieder dem Prozess zugeführt.

Die Messdatenaufzeichnung in Abbildung 26 startet bei einem geregelten Systemdruck von 9.5 bar(ü) hinter der Membrane (Retentat) und 6.0 bar(ü) im Permeat. Diese Druckdifferenz ist deutlich zu klein, was sich bei der Betrachtung der Massenströme und der Gaszusammensetzung in der ersten Bilanzierungsphase gemäss Tabelle 15 erkennen lässt. Die beiden Parameter sind kaum verändert, was indiziert, dass fast kein Gas abgetrennt wird. Danach wird der Druck im Permeat kontinuierlich gesenkt. Gleichzeitig ist in Abbildung 26 erkennbar, wie sich die Methankonzentration im Retentat erhöht und der Wasserstoffgehalt abnimmt. Bei ca. 2 bar(ü) wurden 96 Vol.-% CH<sub>4</sub> gemessen und bei ~1.5 bar(ü) wurde auch die Limite von 2 Vol.-% H<sub>2</sub> unterschritten. Bei diesen Betriebsbedingungen (Bilanzierungsphase 2) gehen ca. 30 % des Massenstroms ins Permeat und die Membrane weist in etwa eine Effizienz von 75 % auf den eingehenden Energiestrom (nur SNG → CH<sub>4</sub>) auf.

In einem weiteren Schritt wurde der Recycle-Modus aktiviert und das abgetrennte Gas fortan wieder dem Prozess zugeführt, was zu einer Erhöhung des Massenstroms und der CH<sub>4</sub>-Konzentration des Produktgas aus der Methanisierung führte. Auch die Effizienz in Bezug auf die Energieströme wurde deutlich verbessert (84 %) und die Trennschärfe für die Einspeise-Qualität lag neu bei ~1.7 bar(ü).

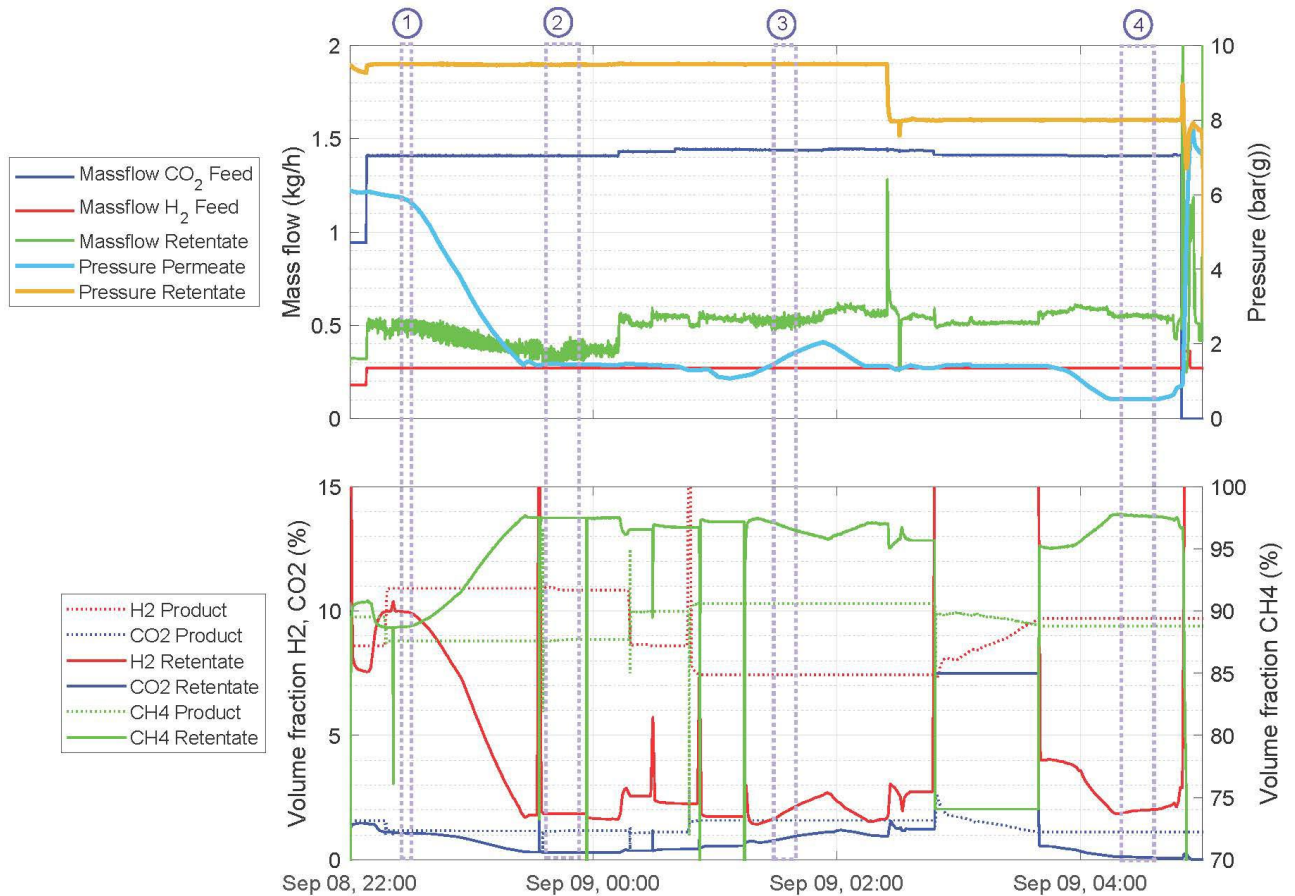


Abbildung 26: Messdatenaufzeichnung des Membran-Versuchs unter Einsatzbedingungen.

Erläuterungen zu Abbildung 27, Oben: Massenströme der Feedgase und des Retentats (linke Achse), Systemdrücke Permeat und Retentat (rechte Achse). Unten: Volumenanteile im Produktgas der Methanisierung und dem Retentat, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (linke Achse), CH<sub>4</sub> (rechte Achse).

Als Letztes wurde der Systemdruck auf 8.0 barg gesenkt. Da die Methanisierung durch den tieferen Druck weniger Ausbeute erreicht, sank die Methan-Konzentration am Membran-Eintritt. Die Effizienz der Membrane in dieser Phase blieb in etwa gleich, wobei ein leicht erhöhter Massenstrom beobachtet wurde, was auch daran liegen kann, dass die Drücke im System konstant gehalten wurden und in Phase 3 ein steigender Permeat-Druck die Bilanz ein wenig "verfälscht".

Tabelle 15: Auswertung des Membran-Versuchs unter Einsatzbedingungen. Die Bilanzierungsphasen beziehen sich auf die in Abbildung 26 eingezeichneten Zeitspannen, von welchen die Mittelwerte gebildet wurden.

| Bilanzphase (#) | Recycle-Betrieb "Ein" | Druck Permeat (bar(g)) | Druck Retentat (bar(g)) | Produktgas (Input) |                           |                          |                           |                                   | Retentat (Output)  |                           |                          |                           |                                   |
|-----------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
|                 |                       |                        |                         | Massenstrom (kg/h) | Volumen-% CH <sub>4</sub> | Volumen-% H <sub>2</sub> | Volumen-% CO <sub>2</sub> | Energiestrom (kW <sub>SNG</sub> ) | Massenstrom (kg/h) | Volumen-% CH <sub>4</sub> | Volumen-% H <sub>2</sub> | Volumen-% CO <sub>2</sub> | Energiestrom (kW <sub>SNG</sub> ) |
| 1               |                       | 6.0                    | 9.5                     | 0.53               | <b>89.3</b>               | 8.8                      | 1.5                       | <b>7.4</b>                        | 0.49               | <b>88.8</b>               | 9.9                      | 1.1                       | <b>6.7</b>                        |
| 2               |                       | 1.5                    | 9.5                     | 0.53               | <b>87.6</b>               | 10.9                     | 1.2                       | <b>7.2</b>                        | 0.37               | <b>97.5</b>               | 1.8                      | 0.3                       | <b>5.5</b>                        |
| 3               | X                     | 1.7                    | 9.5                     | 0.66               | <b>90.6</b>               | 7.4                      | 1.6                       | <b>9.2</b>                        | 0.52               | <b>96.7</b>               | 2.0                      | 0.9                       | <b>7.8</b>                        |
| 4               | X                     | 0.5                    | 8.0                     | 0.72               | <b>88.8</b>               | 9.7                      | 1.1                       | <b>9.8</b>                        | 0.55               | <b>97.6</b>               | 2.0                      | 0.1                       | <b>8.3</b>                        |

## 2.2.4 Erkenntnisse Rückführung des Permeats

Bei der Rückführung des Permeats muss darauf geachtet werden, dass diese keine negative Rückkopplung auf die Prozessparameter der Anlage hat, insbesondere auf den Reaktordruck und die Druckdifferenz über die Membran. Um eine stabile Prozessführung der HEPP-Anlage zu gewährleisten, musste die Rückführung durch die beiden 30l Speichertanks V-66 und V-66A (siehe Abbildung 16) entkoppelt werden. Die beiden Vordruckregler (PV-644, PV-643) regeln den Permeat- und Retentatdruck der Membran (F-64). Der Recyclestrom verfügt über einen internen Loop (C-67 → PRV-662 → V-66A → C-67), mit welchem das Permeat für eine bestimmte Zeit im Kreis geführt werden kann, bevor es via Mischer M-49 wieder in den Prozess gegeben wird.

Nach den ersten Versuchen mit Permeat-Rückführung wurde deutlich, dass das angedachte Spülkonzept für den Anlagenteil zur Permeat-Rückführung nicht praktikabel war, da das Spülgas via M-49 wieder in den Prozess geführt wurde. Diesen Missstand konnte durch eine leichte Anpassung der Ventile und Rohrleitungen behoben werden. Konkret wurde die Konfiguration vom Ventil XV-492 von einem 2-Wege-Ventil auf eine 3-Wege-Ventil angepasst. Damit war es möglich das Spülgas (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gemisch) während dem Spülvorgang an die Umgebung abzugeben und nicht mehr dem Prozess beizufügen.

Um das gewünschte stöchiometrische Verhältnis nach dem Mischer M-49 zu gewährleisten, ist die Bestimmung von der Gaszusammensetzung und vom Permeatmassenstrom von zentraler Bedeutung. Die Bestimmung der Gaszusammensetzung ist dank dem Massenspektrometer sehr genau. Die exakte Bestimmung vom Permeatmassenstrom stellt mit dem gewählten Messgerät eine grössere Herausforderung dar. Das Messprinzip vom eingesetzten Massendurchflussmesser basiert auf einem thermischen Prinzip, ähnlich wie die Messzelle vom gasQS™ static der MEMS AG. Das thermische Messprinzip stellt sich für Gasgemische mit variabler Gaszusammensetzung als ungeeignet dar. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts wird "händisch" als Übergangslösung ein Korrekturfaktor berechnet und im Prozessleitsystem eingegeben. Der Korrekturfaktor ist vom Druck und der Gaszusammensetzung abhängig.

## 2.2.5 Anfahrstrategie mit möglichst geringem "Off"-Gas Anteil

Die Rückführung des Permeats kann dazu genutzt werden, das Gas während des Hochfahrens im Kreis zu führen und nicht an die Umgebung abzulassen, bis die Anlage den gewünschten Betriebsmodus erreicht hat. Dies wurde, wie in Abbildung 27 dargestellt und beschrieben, während des Anlagensbetriebs im September 2021 getestet. Dabei wurde das Produktgas ins Recycle-System geleitet, bevor es die Membrane erreicht hat, und der Behälter V-66 bygepasst, damit dieser auf einem tieferen Druckniveau verweilt. Die Messdaten-Verläufe sind in Abbildung 28 dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Um 05:12 Uhr wurde mit der Zudosierung vom Recycle-Gas begonnen. Da dieses bereits CO<sub>2</sub> beinhaltete, wurde bereits Wasserstoff methanisiert, wodurch der Druck im Produktgas (und Recycle) zunächst wieder reduziert wurde. Dasselbe Phänomen trat kurz darauf auch auf, nachdem mit der Zudosierung von CO<sub>2</sub> begonnen wurde. Der Korrekturfaktor des Recycle-Massenstroms wurde zwischenzeitlich angepasst, da sich die Gaszusammensetzung ständig verändert. Um 05:22 Uhr war ein Systemdruck von 9 bar(ü) erreicht, womit das Produktgas auf die Membrane geleitet und das Ventil des Permeats zum Behälter V-66 geöffnet werden konnte, wodurch sich das Volumen stark vergrößerte und der Druck im Recycle-System dementsprechend auf unter 1 bar(ü) sank. Dadurch herrschten optimale Betriebsbedingungen für die Membrane und es dauerte nur ca. anderthalb Minuten, bis die Gasqualität für die Netz-Einspeisung gemäss G 13 erreicht wurde. In diesem Zeitraum mussten weniger als 5 Gramm Methan in die Umgebung abgelassen werden.

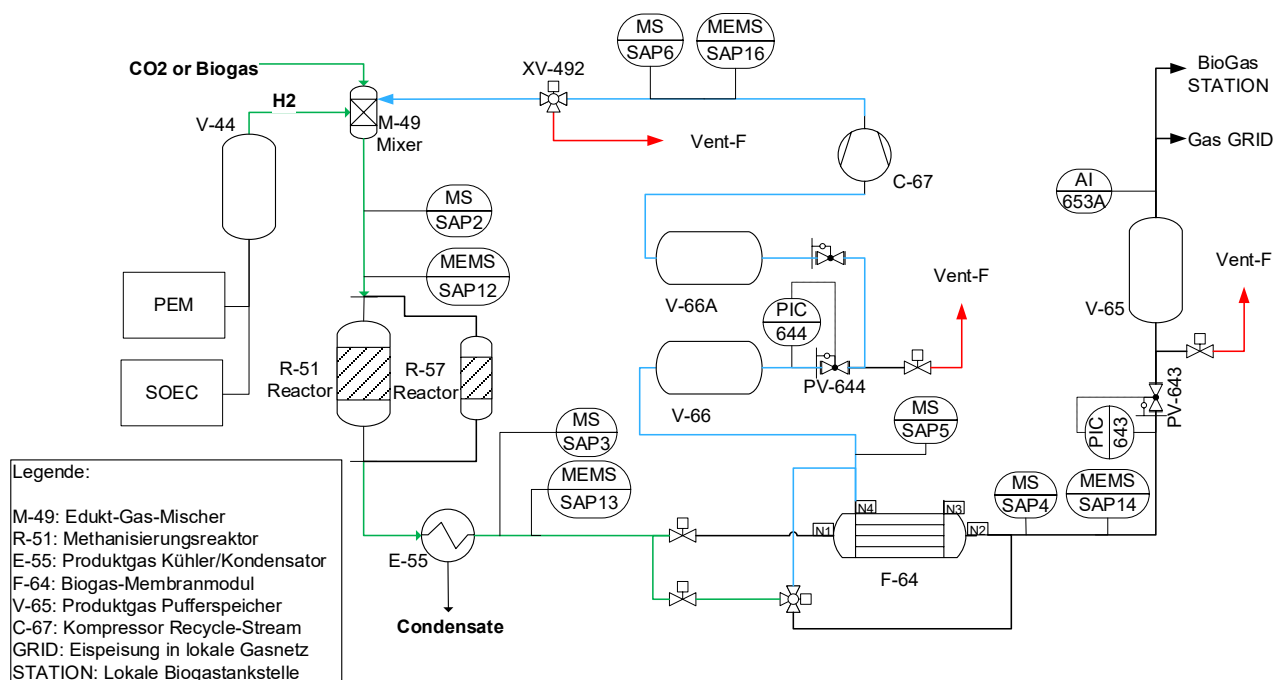


Abbildung 27: HEPP Anlagenschema – Anfahrstrategie

Erläuterungen zu Abbildung 27, das Produktgas (grün) wird vor der Membrane ins Recycle-System umgeleitet und der Behälter V-66 wird bygepasst. Der "Permeatstrom" (blau) wird über das Dreiweg-Regelventil XV-492 Recycle wieder dem Prozess zugeführt.

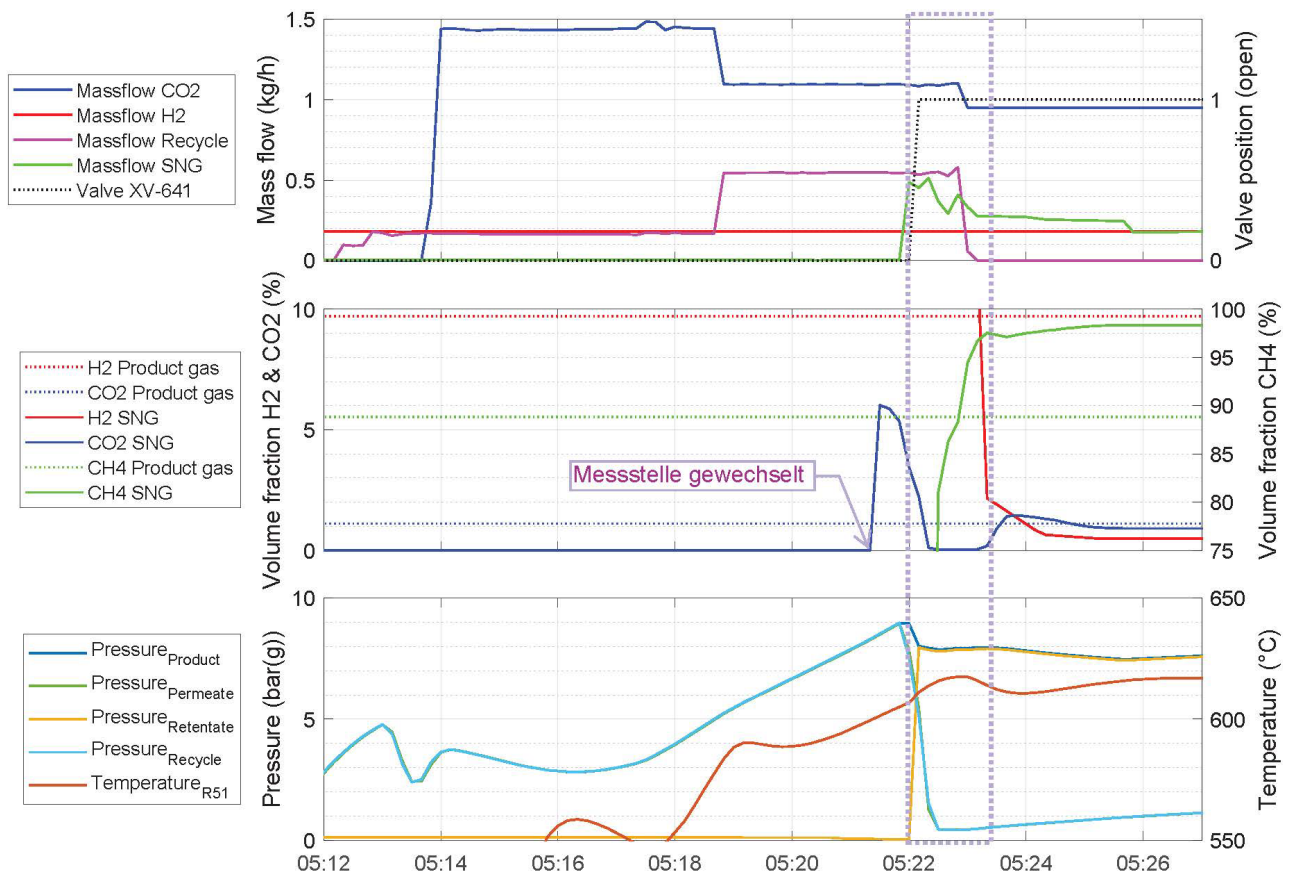


Abbildung 28: Messdatenaufzeichnung des Anfahrversuchs.

Erläuterungen zu Abbildung 28, oben: Massenströme der Feed- und Produktgase Mitte: Volumenanteile im Produktgas der Methanisierung und dem Retentat. Unten: Systemdrücke und Reaktortemperatur.

## 2.3 Aktuelles und Ausblick Phase 2

Wie schon im Ausblick zu Phase 1 erwähnt, wird eine Automatisierung der HEPP-Anlage angestrebt.

Im Kontext der in Phase 2 untersuchten Themen, sind nachfolgende Schritte angedacht:

- I. Umsetzen eines Regelkreises zwischen dem Permeat-Vordruckregler sowie dem Massenflussregler für die Permeat-Rückführung.
- II. Optimierung Mess- und Regeltechnik im Anlagenbereich des Permeatstroms
- III. Verbesserung der Bestimmung vom Permeatmassenstrom durch automatische Berechnung des Korrekturfaktors auf der Basis der gemessenen Gasdichte und Gaszusammensetzung (gasQS™ flonic, MEMS AG)
- IV. Berechnung des effektiv benötigten Energiebedarfs für die Komprimierung des Permeats

## 3. Phase 3 – Schwefelresistente und SEM Katalysatoren

---

In Phase 3 soll ein schwefelresistenter Katalysator erprobt werden, der in den Laboren der ZHAW entwickelt worden ist. Dieser Katalysator soll unter Praxisbedingungen durch den Einsatz von Rohbiogas getestet werden. Bei herkömmlichen Katalysatoren wirken insbesondere Schwefelverbindungen als Gift für den Katalysator, indem sie diesen deaktivieren.

Ziel: Betrieb des schwefelresistenten Katalysators mit Rohbiogas-Wasserstoff-Gemisch.

Ebenfalls soll in Phase 3 ein sorptionsbasierter Katalysator für die Methanisierung erprobt werden. Ein in den Laboren der EMPA und ZHAW entwickelter Sorptionskatalysator wird auf der HEPP-Anlage in der Praxis getestet. Der Sorptionskatalysator adsorbiert das bei der Methanisierungsreaktion entstehende Wasser und verschiebt dadurch das chemische Gleichgewicht in Richtung Methan. Da das Wasser später wieder resorbiert werden muss, ist ein komplexeres Anlagendesign nötig als bei einem herkömmlichen Katalysator.

Ziel: Erprobung und Charakterisierung des Sorptionskatalysators unter realen Einsatzbedingungen.

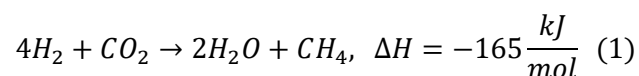
### 3.1 Rückblick Phase 3

---

Zwei neuartige Katalysatorkonzepte wurden für die anspruchsvolle, katalytische CO<sub>2</sub>-Methanisierung aus Biogasen entwickelt und für den Einsatz in einem bestehenden Festbettreaktor in der HEPP Anlage entwickelt und vorbereitet. Die beiden innovativen Materialkonzepte sind einerseits ein (I) «selbstregenerierender» und andererseits ein (II) «sorptionsbasierter» CO<sub>2</sub>-Methanisierungskatalysator. Ersterer widersteht katalytischen und mikrostrukturellen Degradationserscheinungen durch hohe Temperaturen und Katalysatorgiften aus Biogasen und verlängert damit die Lebensdauer, während das zweite Konzept mit einem 100%igen Wirkungsgrad hinsichtlich des CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Umsatzes zu CH<sub>4</sub> aufwartet und damit direkt einspeisbares CH<sub>4</sub> produziert.

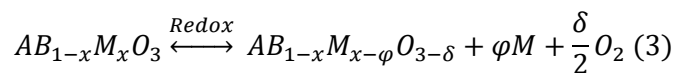
#### 3.1.1 Konzept: Selbstregenerierende Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Die Sabatier-Reaktion (1) zur Synthese von Methan gilt als wichtiger Bestandteil für Power-to-Gas Technologien. Aufgrund der frühen Entdeckung sind die damit verbundenen Prozesse Gegenstand langjähriger und kontinuierlicher Entwicklungsbemühungen.

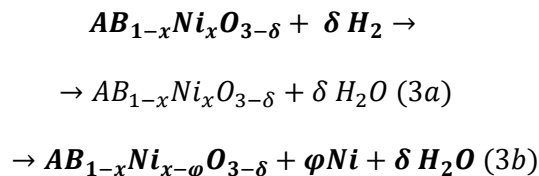


Etablierte, heterogene Methanisierungsprozesse [1, 2] beinhalten Festbett-, Wirbelschicht- und Dreiphasenreaktoren mit klassischen Metall-Träger-Katalysatorsystemen (z. B. Ni auf Aluminiumoxid). Ruthenium konkurriert dabei mit Nickel als aktive Metallkomponente, aber durch den hohen Preis (>20 MioUSD/Tonne) kommt es für grossindustrielle, kommerzielle Anwendungen nicht zum Einsatz. Obwohl auch andere Elemente in Betracht gezogen werden (z. B. Fe, Co und Mo), ist Nickel der Katalysator mit dem besten Preis/Leistungsverhältnis und stellt das bei weitem am häufigsten verwendete Element dar. [2, 3]. Nickel ist jedoch aufgrund einiger Probleme bezüglich der Lebensdauer in Biogasen aber auch aufgrund der Umweltbelastung aufwändiger zu betreiben. Zusätzlich können verschiedene Deaktivierungsmechanismen auftreten: katalytischer Abbau (Vergiftung) [4], Fouling (Verkokung) [5], thermischer Abbau [6], mechanischer Abbau (Abrieb, Zerkleinerung) [7], Korrosion (Auslaugung) [8] und mikrostruktureller Abbau (Partikelwachstum) [9]. Alle diese Mechanismen wirken sich auf die Konzentration der aktiven Katalysatorzentren aus, was sich wiederum auf die Umsatzleistung und Lebensdauer auswirkt. Die Entwicklung effektiver Lösungen für diese Deaktivierungsprobleme ist ein wichtiges Forschungsthema für zukünftige

Anwendungen [10]. Dies gilt insbesondere für die Schwefelvergiftung, da bekannt ist, dass Schwefel stark an Ni-Oberflächen adsorbiert und katalytisch inaktive Sulfide bildet. Von den oben beschriebenen Deaktivierungsmechanismen kann allen durch das entwickelte Selbstregenerationskonzept entgegengewirkt werden. Hierbei werden Perowskite als oxidische Träger für das katalytisch aktive Element verwendet. Perowskite sind Metalloxide vom Typ  $ABO_3$  [3]. Auf der B-Seite lässt sich nun das Element B partiell durch ein katalytisch aktives Element wie Ni ersetzen, was die Formel  $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  ergibt. Das Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (UMTEC) hat in der Vergangenheit diese Materialklasse soweit entwickelt, dass unter bestimmten Bedingungen, die denen der Methanisierung entsprechen, eine reversible «Auslösung» des Nickels aus der Oxidmatrix erfolgt und metallisches, katalytisch aktives Nickel auf der Oberfläche entsteht [11]:



x ist der Anteil des Elements M auf dem B-Platz,  $\varphi$  ist das Ausmaß der Reduktion von M und  $\delta(\text{lim})$  ist die maximale Anionen-Nichtstöchiometrie. Wird Nickel als aktives Element und  $H_2$  als reduzierendes Gas betrachtet, kann die Reaktion (3) wie folgt entwickelt werden:



In Reaktion (3a) entwickelt sich zunächst die Nichtstöchiometrie des Sauerstoffs im Perowskit-Gitter, was wiederum die Struktur zwingt, Nickelatome auszulösen, um dies in Reaktion (3b) zu kompensieren. Dieser Vorgang ist mit den am UMTEC entwickelten Materialien reversibel und kann daher für eine sogenannte Selbstregeneration eingesetzt werden, dessen Konzept in Abbildung 29 dargestellt ist.

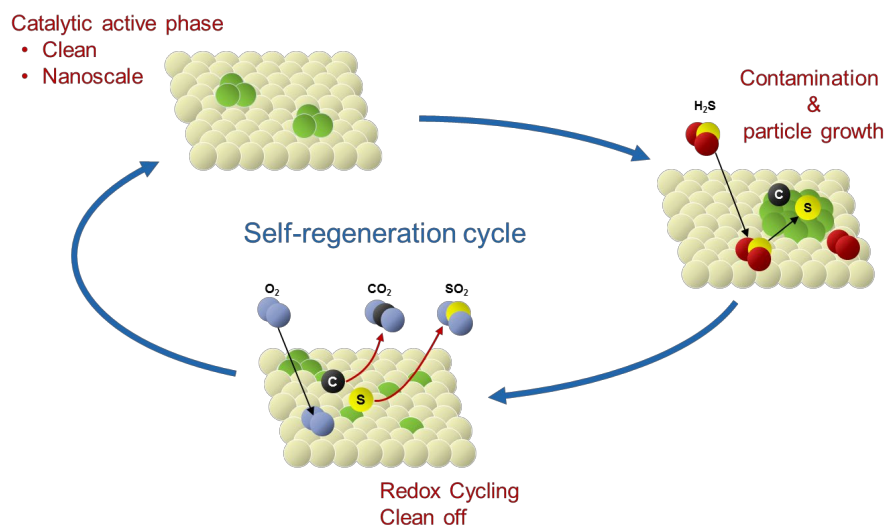


Abbildung 29: Konzept der Selbstregeneration eines Perowskit-Katalysators durch Redox-Zyklen. Die grünen Atome stellen das aktive Metall im Perowskit-Gitter dar.

Nach Langzeitbetrieb bei mittleren bis hohen Temperaturen in schwefelhaltigen Atmosphären - hier ist H<sub>2</sub>S als häufiges Katalysatorgift in Biogasquellen dargestellt - kann es zur Deaktivierung kommen, z. B. in Form von Verschmutzung und Partikelwachstum. Periodisches Redoxzyklieren des Katalysators ermöglicht es, deaktivierende Schadstoffe wie C (Kohlenstoff) und S (Schwefel) zu entfernen (clean off) und sogar – das ist die eigentliche Innovation - die oft anwachsende Ni-Partikelgröße (Ostwald Ripening) wieder dahingehend zu optimieren, dass ein fein verteilter Katalysator mit geringer Partikelgröße erhalten werden kann.

### 3.1.2 Konzept: Sorptionsbasierter CO<sub>2</sub> Methanisierungskatalysator

Neben der Selbstregeneration wurde die sorptionsverstärkten Methanisierung (SEM) als weiteres und neues Katalysatorkonzept untersucht und für die Implementierung in der HEPP Anlage entwickelt. Die katalytische Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> läuft je nach Katalysator und Prozess bei Temperaturen von 300 – 550°C und bei Drücken von 10 – 100 bar ab. Typischerweise muss der metallische Katalysator auf einem Trägermaterial wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub> aufgebracht werden. Der Träger selbst nimmt dabei während der Methanisierung eine eher passive Rolle ein.

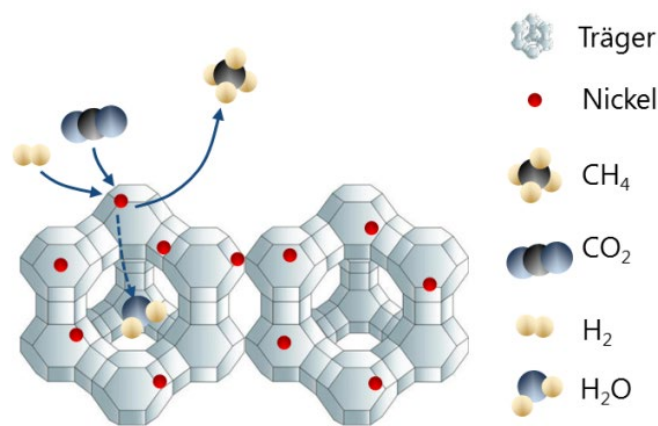
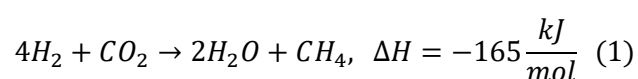


Abbildung 30: Prinzip des Sorptionskatalysators

*Erläuterungen zu Abbildung 30 Sorptionskatalysator zur Synthese von 100% reinem CH<sub>4</sub> aus CO<sub>2</sub>-Quellen, bei dem H<sub>2</sub>O im Zeolith eingelagert und so ein hochreines CH<sub>4</sub> Gas produziert wird. Im Sorptionsmodus liefert der Katalysator dann solange hochreines CH<sub>4</sub>, bis der Zeolith seine Wasserkapazität erreicht hat. Dann steigen die Konzentrationen an H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> an. Zukünftig soll dieses Konzept mit der Selbstregeneration kombiniert werden, um einen wettbewerbsfähigeren CO<sub>2</sub>-Methanisierungskatalysator zu erreichen.*

Die Innovation des neuen Konzeptes ist es dem Trägermaterial eine aktive Rolle zuzuordnen. Dies geschieht durch den Einsatz von Zeolithen welche herausragende Wasseradsorber sind. Dadurch ergeben sich Eigenschaften, welche die einzelnen Komponenten für sich gesehen nicht zeigen. Gewöhnliche Ni Katalysatoren erreichen keine vollständige Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub>. In der hier verwendeten Kombination erreichen Sie aber einen unangefochtenen und maximalen CO<sub>2</sub>-Umsatz von 100% bereits bei atmosphärischen Bedingungen von 1 bar und 300 °C. Durch eine Zeolith-basierte Entfernung des Reaktionswassers und der Ausnutzung des Le Châtelier-Prinzips, verbessert sich die Ausbeute auf den maximalen Wert von 100% [13].



Das entsprechende Konzept ist in Abbildung 25 dargestellt. Diese Wasseradsorption ein Bulk-Prozess, d.h. die Reaktorgröße skaliert mit der Gesamtproduktmenge, während bei rein katalytischen Prozessen die Größe mit dem Fluss skaliert (Konzept der "Raumgeschwindigkeit"). Der

Sorptionseffekt hört nach der Sättigung des Sorptionsmittels, also der Wasseraufnahme, auf und der Sorptionskatalysator verhält sich dann wie jeder andere herkömmliche Methanisierungskatalysator auf Nickelbasis. Die Regeneration, genauer gesagt die Trocknung vom Wasser, ist also ein zusätzlicher wichtiger Schritt im Gesamtprozess und muss berücksichtigt werden.

### 3.1.2.1 Anpassungen an der HEPP-Anlage für den Betrieb eines SEM-Reaktor

Im 2017 beauftragte das IET Institut für Energietechnik den damaligen Masterstudenten Luca Schmidlin<sup>5</sup> in seiner Masterarbeit<sup>6</sup> ein Anlagendesign für Power-to-Gas Anlagen mit SEM-Reaktoren zu entwickeln. Die Ergebnisse aus dieser Masterarbeit bilden die Grundlage für die Implementierung eines SEM-Reaktors in der HEPP-Anlage.

In Abbildung 31 und Abbildung 32 ist die Implementierung, der Prozessführung, der beiden Betriebsmodi (Methanisierung & Trocknung) auf der HEPP-Anlage schematisch dargestellt.

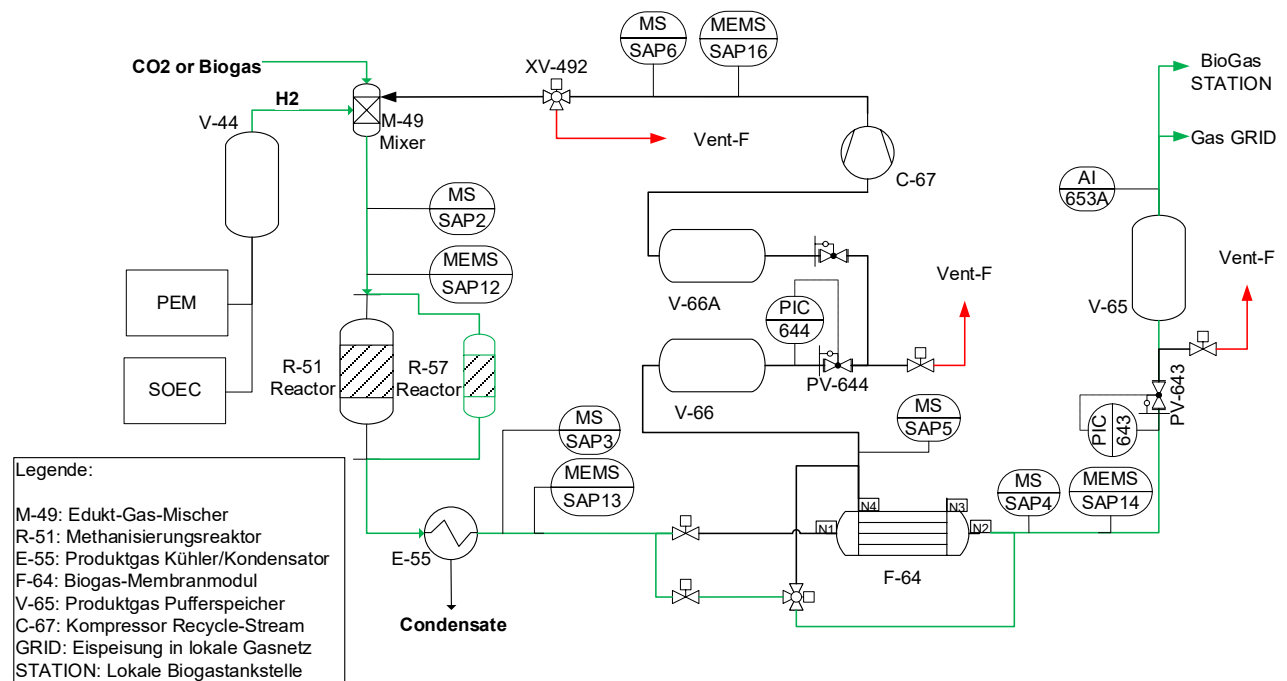


Abbildung 31: Schemata HEPP, Betrieb SEM-Reaktor im Methanisierungsmodus, grüner Pfad

Der grüne Pfad aus Abbildung 31 zeigt die Verschaltung der HEPP-Anlage während dem Betrieb des SEM-Reaktors (R-57, drucklos) im Methanisierungsmodus. In diesem Betriebsmodus wird die Membran nicht benötigt, da der SEM-Reaktor 100 Vol.% CH<sub>4</sub> liefern sollte.

<sup>5</sup> Luca Schmidlin ist zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts Mitautor und Teamleiter Power-to-Gas am IET

<sup>6</sup> [Masterarbeit](#)

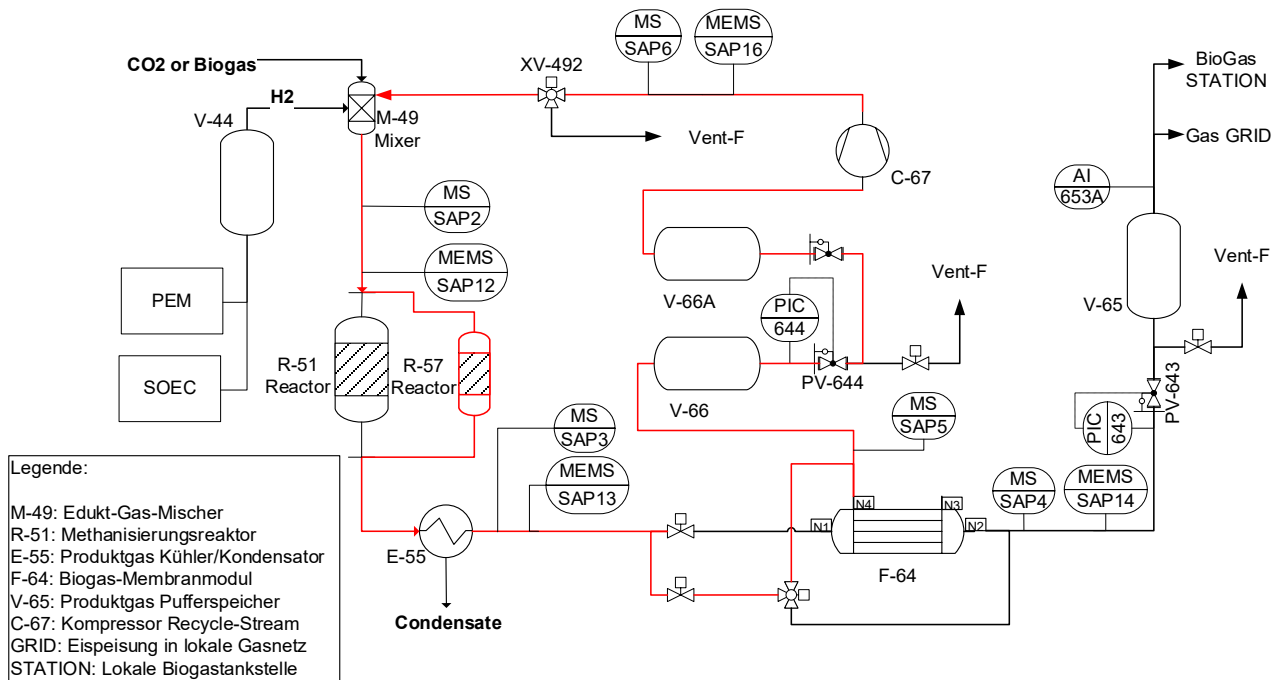


Abbildung 32: Schemata HEPP, Betrieb SEM-Reaktor im Trocknungsmodus, roter Pfad

Der rote Pfad aus Abbildung 32 zeigt die Verschaltung der HEPP-Anlage während dem Betrieb des SEM-Reaktors (R-57, drucklos) im Trocknungsmodus. In diesem Betriebsmodus ist darauf zu achten, dass die Membran nicht in Kontakt mit feuchtem oder gesättigtem Gas kommt (siehe 2.2.3.2).

## 3.2 Meilenstein 3 und Erkenntnisse Phase 3

### 3.2.1 Ergebnisse selbstregenerierende Katalysatoren

#### 3.2.1.1 Materialauswahl

Basierend auf unseren Erfahrungen mit Perowskiten als Katalysatormaterialien haben wir einen geeigneten Zusammensetzungsbereich für die Anwendung als CO<sub>2</sub>-Methanisierungskatalysator abgeleitet. LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>-Perowskite (LNF) weisen eine orthorhombische Struktur für  $x < 0.5$  (LaFeO<sub>3-δ</sub>-Struktur) und eine rhomboedrische Struktur für  $x > 0.5$  (LaNiO<sub>3-δ</sub>-Struktur) auf. Über den hier betrachteten Bereich findet also keine Phasenumwandlung statt. Metallisches Ni wird reversibel aus dem orthorhombischen Perowskit-Gitter herausgelöst, während sich gleichzeitig die Sauerstoff-Vakanzen entwickeln. Die Ni-Partikelgröße lag bei REM- und TEM-Aufnahmen im Bereich von 5 - 50 nm (siehe Abbildung 28b,c), mit einer durchschnittlichen Größe im Bereich von 20 - 30 nm [12]. Diese Zahlen können jedoch nicht mit kristallographischen Daten, z. B. aus der XRD-Analyse, verglichen werden. Die Charakterisierung dieser Nanopartikel erwies sich als wesentlich problematischer als bei anderen Nanopartikeln ähnlicher Größe (z. B. verteilt auf Trägern durch klassische Methoden wie Ionenaustausch oder beginnende Nassimprägnierung). Tatsächlich fehlen in Abbildung 28a die Hauptreflexe von Ni 111 und NiO 200 (siehe vergrößerter Bereich). Der Grund für das Fehlen der Ni-Reflexe in den Diffraktogrammen von Abbildung 28a hängt mit der Einzigartigkeit unserer Materialien in Bezug auf die Katalysator-Träger-Wechselwirkungen zusammen. Im Gegensatz zu den oben erwähnten klassischen Synthesemethoden - bei denen zunächst der Träger synthetisiert und in einem zweiten Schritt das aktive Metall darauf verteilt wird - enthält der Träger bereits nach seiner Synthese das aktive Element. Nach der Reduktion erzeugt er selbst die aktiven Metall-Nanopartikel durch Exsolution, wie oben erläutert. Die Partikel "wachsen"

buchstäblich Atom für Atom auf dem Substrat, im Vergleich zu fortgeschrittenen Dünnschichtabscheidungstechniken (Sputtern, Atomlagenabscheidung, etc.), bei denen die Schicht-Substrat-Kohärenz im Sinne der Kristallinität sehr stark ist. Wie im Folgenden gezeigt wird, glauben die Autoren, dass sich dies positiv auf die Aktivität der Katalysatoren auswirkt.

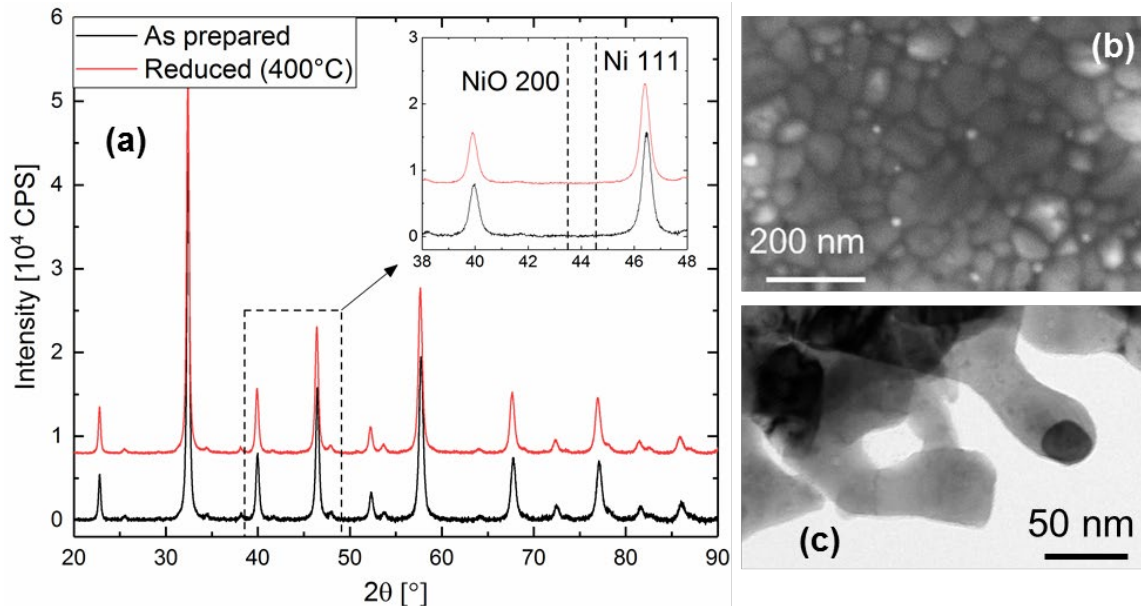


Abbildung 33: Untersuchung einer selbstregenerierenden Katalysatorprobe.

Erläuterung zu Abbildung 33 (a) XRD-Diffraktogramme von LNF-Proben ( $x = 0.2$ ), wie sie hergestellt wurden (unter Verwendung der Citrat-Methode, d.h. Auflösung von Nitratvorstufen in  $H_2O$  zusammen mit Zitronensäure, gefolgt von Trocknung und Kalzinierung) und nach der Reduktion (1 h bei  $400^\circ C$ ). (b) SEM- und (c) TEM-Aufnahmen der reduzierten Proben.

### 3.2.1.2 Demonstration Selbstreinigung

Die Reduktion der Katalysatoren nach der Kalzinierung wurde zunächst mit Hilfe von TPR-Experimenten (Temperatur-Programmierte-Reduktion) untersucht. Unter kontrollierter Erwärmung wird die Probe Wasserstoff ausgesetzt wodurch dieser verbraucht wird (siehe Reaktion 3a). Die Menge des verbrauchten Wasserstoffs spiegelt die Reduktion des Materials wieder. Abbildung 29a zeigt TPR Messungen an LNF-Proben. Die im Bereich  $150 - 300^\circ C$  auftretenden Peaks sind eindeutig auf die Reduktion und Auslösung von Ni zurückzuführen, da das TCD-Signal proportional zum Ni-Gehalt in den Proben ist. Bei höheren Temperaturen zeigt die Struktur eine zunehmende Instabilität mit dem Ni-Gehalt, wie der schräge Hintergrund im Bereich  $400 - 700^\circ C$  zeigt. Die Zersetzung des Perowskits und die Reduktion zu reinen Elementen findet oberhalb von  $700^\circ C$  statt. Aus diesen Daten geht hervor, dass die Reduktionstemperatur des Katalysators über  $300^\circ C$  liegen sollte um aktiv zu werden.

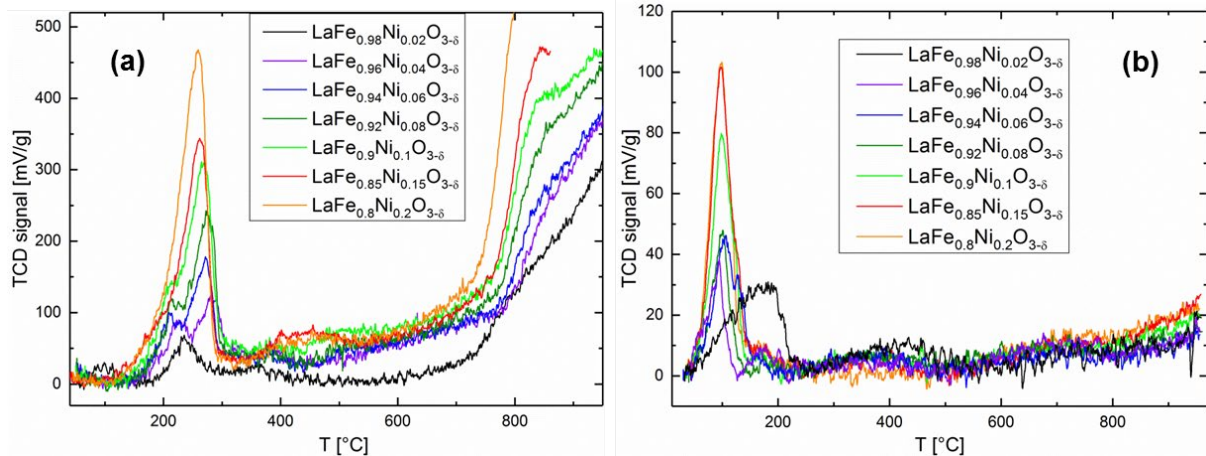


Abbildung 34: (a) TPR- und (b) TPO-Experimente, durchgeführt an LNF-Proben.

Erläuterungen zu Abbildung 34 Experimente, durchgeführt an LNF-Proben mit  $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15$  und  $0.2$ ; mit einer Heizrampe von  $5 \text{ K/min}$  und jeweiligen Gaszusammensetzungen von  $5\% \text{ H}_2$  in Ar und  $10\% \text{ O}_2$  in He. Änderungen im TCD-Signal spiegeln den Wasserstoff- bzw. Sauerstoffverbrauch wider

Mit demselben Gerät können auch sogenannte TPO-Experimente an den reduzierten Proben durchgeführt werden, d.h. mit  $\text{O}_2$  als reaktivem Gas, um den entgegengesetzten Vorgang, die Selbstregeneration auszulösen. Die Ergebnisse sind dabei nicht so ausgeprägt wie bei den TPR-Experimenten, da die Oxidation der Proben - genauer gesagt der Ni-Nanopartikel - bereits bei Raumtemperatur beginnt. Abbildung 34b zeigt die TPO-Daten der gleichen Proben wie in Abbildung 34a, nach einem in-situ Vorreduktionsschritt. Die Oxidation beginnt bei niedrigeren Temperaturen als die Reduktion. Auch hier zeigt die Proportionalität mit dem Ni-Gehalt in den Proben, dass der  $\text{O}_2$ -Verbrauch aus der Re-oxidation des Nickels stammt, auch wenn diese Proportionalität aus den oben erläuterten Gründen weniger deutlich ist. In einer parallelen Studie wurde mittels XAS-Spektroskopie gezeigt, dass jedoch Temperaturen von mindestens  $600^\circ\text{C}$  notwendig sind, um einen vollständigen Wiedereinbau des Nickels zu erreichen [12]. Dies lässt sich indirekt mit einer in der Katalyse sehr verbreiteten Methode nachweisen: der Durchführung mehrerer TPR/TPO-Zyklen mit dem Ziel, das TPR-Profil der präparierten Probe zu reproduzieren (siehe Abbildung 35).

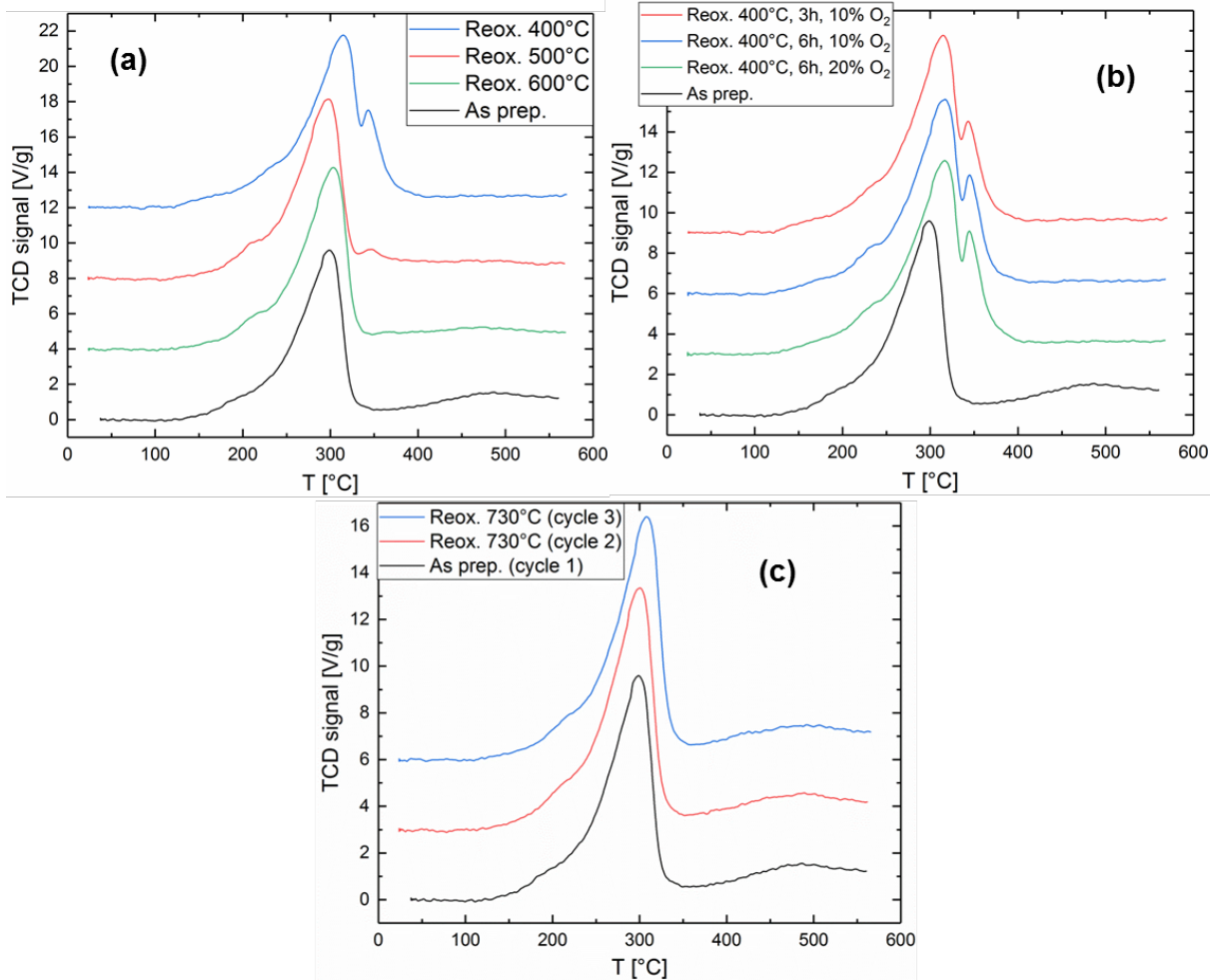


Abbildung 35: TPR-Kurven an LNF-Proben mit  $x = 0.2$ .

Erläuterungen zu Abbildung 35: TPR-Kurven an LNF-Proben mit  $x = 0.2$ , die mehreren Redox-Zyklen unterzogen wurden. Die Oxidationsbedingungen vor jeder TPR-Kurve sind die folgenden, wobei die Kurven in jedem Diagramm von unten nach oben betrachtet werden: (a) Kalziniert (2 h in Luft bei 700°C) - oxidiert 3 h in 10% O<sub>2</sub> bei 600°C, 500°C und 400°C, (b) Kalziniert - oxidiert bei 400°C 6 h in 20% O<sub>2</sub>, 6 h in 10% O<sub>2</sub> und 3 h in 10% O<sub>2</sub>, (c) Kalziniert - oxidiert zweimal hintereinander 3 h bei 730°C in 10% O<sub>2</sub>.

Form und Oberfläche der TPR-Profile geben Aufschluss über das Ausmaß der vorangegangenen Oxidationsschritte. Der Einfluss verschiedener Oxidationsparameter wird in Abbildung 35 untersucht. Zunächst zeigt Abbildung 35 den Einfluss der Oxidationstemperatur (Gaszusammensetzung und Zeit werden konstant gehalten). Die Reoxidation bei 400°C und 500°C führt zu TPR-Profilen, die sich signifikant von denen des präparierten Materials unterscheiden, insbesondere durch das Auftreten unerwünschter Schultern bei Temperaturen oberhalb und unterhalb der Hauptpeaks. Hier wurde 600°C als untere Grenze für die Aktivierung der vollständigen Ni-Reinkorporation identifiziert.

Desweiteren sind die Auswirkungen der Oxidationszeit und der Gaszusammensetzung in Abbildung 35b dargestellt. Unabhängig von den letztgenannten Parametern wird das Ni nicht vollständig in die Perowskitstruktur reinkorporiert, wenn die Temperatur zu niedrig ist. Bei 400°C werden die Ni-Nanopartikel zwar oxidiert, aber die Re-Inkorporation wird nicht ausgelöst. Dies deckt sich mit der oben gezogenen Schlussfolgerung aus Abbildung 35a. Abbildung 35c zeigt zwei aufeinanderfolgende Redox-Zyklen, die unter Bedingungen durchgeführt wurden, die eine vollständige Re-Inkorporation gewährleisten. Das gleiche TPR-Profil wird dreimal hintereinander

erfolgreich reproduziert, wodurch das Konzept der Selbstregeneration durch seine Dauerhaftigkeit bewiesen werden kann.

### 3.2.1.3 Katalytische Aktivität der Katalysatorpulver

Die katalytische Aktivität der Perowskitproben wurde mittels in-situ Raman-Spektroskopie an pulverförmigen Proben untersucht. Die Gasströme wurden vor und nach der Reaktion mit einem Multisonden-Setup überwacht, was eine Kalibrierung der Gaszusammensetzung ermöglichte. Letztere wurde auf die Sabatier-Stöchiometrie mit 4:1 H<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub>-Verhältnis und einem H<sub>2</sub>-Überschuss von 5% eingestellt. Die Proben wurden schrittweise aufgeheizt. Beim Screening wurde eine GHSV von 2691 h<sup>-1</sup> verwendet. Diese Größenordnung liegt innerhalb der industriellen Standards ähnlicher Prozesse. Abbildung 36 zeigt ein typisches Screening-Experiment, hier durchgeführt an LaFe<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub>. Vor dem Screening wurde die Probe 1 h lang 100% H<sub>2</sub> bei 400°C ausgesetzt. Dann wurde die Temperatur auf 450°C eingestellt und CO<sub>2</sub> in das System eingeführt ("CO<sub>2</sub> in" in Abbildung 36). Abbildung 36a bestätigt die gute Kontrolle und Stabilität der Eingangsgasströme und der Zusammensetzung. Abbildung 36b zeigt, dass die Selektivität des Katalysators trotz der Beobachtung von einigen Mol-% Kohlenmonoxid sehr gut ist, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, was typisch für solche Ni-Trägerkatalysatoren ist. Der Katalysator spricht relativ schnell auf Temperaturänderungen an. Die Gaszusammensetzungen während der Temperaturschritte sind stabil und leicht reproduzierbar, entweder durch Screening mit steigenden oder sinkenden Temperaturen.

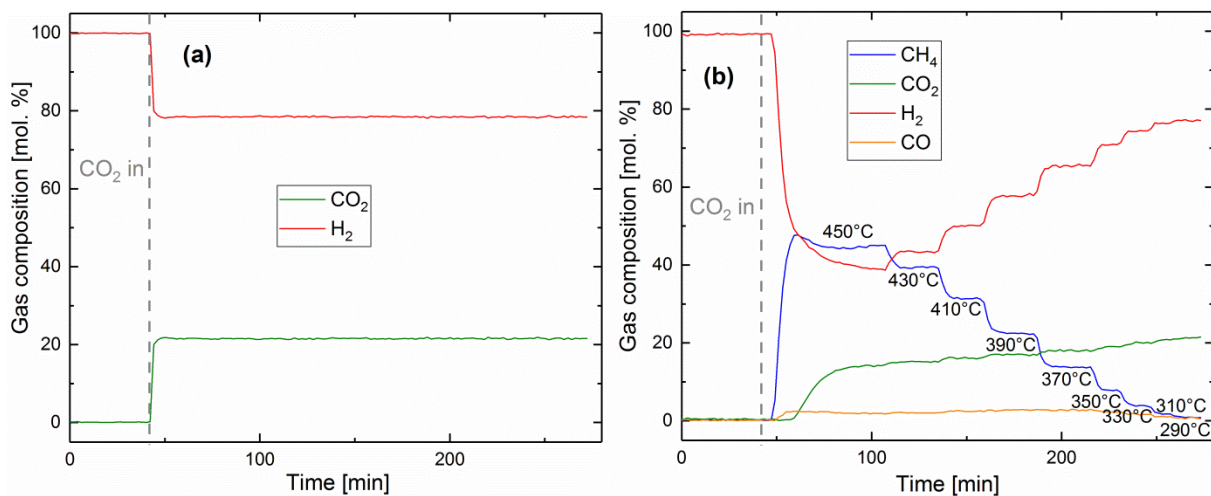


Abbildung 36: Gaskonzentrationen am Reaktoreinlass (a) und -auslass (b)

Erläuterungen zu Abbildung 36, während des Screenings einer LNF-Probe mit  $x = 0.1$ , wie durch In-situ-Raman-Spektroskopie bestimmt. GHSV = 2691 h<sup>-1</sup>. Die Reduktion vor dem Screening wurde für 1 h bei 400°C mit reinem H<sub>2</sub> durchgeführt.

Hier wird bei 450°C eine Methanausbeute von 70 % mit 2.4 Gew.-% Ni im Katalysatormaterial erreicht. Kommerzielle Katalysatoren haben typischerweise höhere Ni-Beladungen im Bereich von 5-20 Gew.-% [3]. Dies ist ein vielversprechendes Ergebnis im Hinblick auf die Einsparung von Ni, welches als umweltschädlich und kanzerogen eingestuft ist. Die besonderen Eigenschaften sind durch die besondere kristallografische Beziehung zwischen Substrat und Katalysator in LNF-Perowskiten erklärbar. Letzteres könnte die Energetik der aktiven Stellen für die Methanisierung verändern und die Methan-Umsatzfrequenz verbessern. Diese Interpretation bedarf der Unterstützung durch weitere Untersuchungen.

Gerade die geringe Menge an Katalysator bietet eine neue Option: Ni ist ein guter Katalysator, aber nicht der beste. Es ist eher ein Trade-off zwischen Leistung und Kosten. Die extrem hohe Dispersion, die das hier entwickelte Material auf Perowskit-Basis bietet, ermöglicht eine kostengünstige Anwendung von Elementen auf Edelmetallbasis, die wiederum eine wesentlich bessere Leistung bei niedrigeren Betriebstemperaturen bietet.

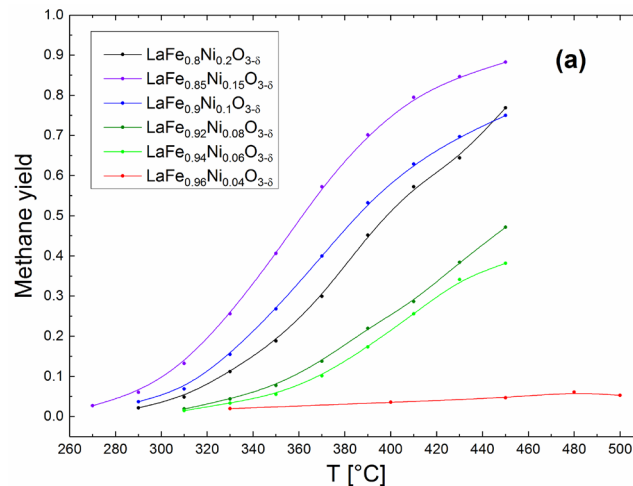


Abbildung 37: Entwicklung der Methanausbeute in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung.

Abbildung 37 zeigt die Methanausbeute als Funktion der Katalysatorzusammensetzung ( $0.02 < x < 0.2$ ). Sehr kleine Ni-Beladungen sind noch in der Lage, die Reaktion zu initiieren, bis hin zu  $x = 0.06$ . Unterhalb dieser Grenze ändert sich der Reaktionsmechanismus selbst, wie die drastische Änderung der Methanausbeute zeigt.

### 3.2.1.4 Pelletierung von LNF

Perowskite sind in vielen Zusammensetzungen käuflich erwerblich, werden aber nur als Pulver und selten als Pellets geliefert, wie sie in Reaktoren verwendet werden. Für den Einsatz in der HEPP Anlage musste daher neben der Entwicklung der optimalen Zusammensetzung des LNF (Aktivität, Umsetzung und Strukturreversibilität) auch der Pelletierungsprozess angegangen werden, um in dem bestehenden HEPP Festbett-Reaktor verwendet werden zu können. Im Fokus stehen hier neben dem sicheren Handling von potentiell karzinogenen Nickelpulvern, insbesondere die mechanische Stabilität der Pellets, sowie die Erzeugung von ausreichenden Porositäten bei der thermischen Behandlung, um die bestmögliche katalytische Wirkung zu entfalten. Für das LNF wurden mehrere Pelletierungsrouten evaluiert (Alginatrouten (I), Extrusionroute (II) und «three-phase foamed suspension» (III, 3PFS), die neben der optimalen Leistung der Katalysatoren auch den Umweltaspekt berücksichtigen mussten. Daher wurde mit Rezepturen gearbeitet, die auf organische Lösungsmittel verzichten und auf Wasserbasis einsetzbar sind. Durch die unterschiedliche Verfahrenstechnik, die die LNF-Pulver durchlaufen, werden bei der Alginatrouten (I) und der 3PFS-Route (III), die eine Oberflächenspannung ausnutzen, Kugeln hergestellt und bei der Extrusionsmethode (II) werden Zylinderpellets erzeugt (Abbildung 38).

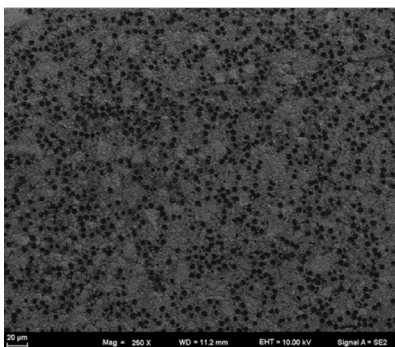


Abbildung 38: SEM Katalysator Herstellungsschritte

Erläuterungen zu Abbildung 38, die LNF Partikeln (links) werden zunächst in eine Dispersion überführt. Bei der Alginatroute werden in wässrigen Lösungen Kugeln erzeugt und stabilisiert (Mitte, links), die durch Kalzinieren in eine Kugelform fixiert werden (Mitte, rechts). Die Extrusionsmethode nutzt dagegen die Extrusion einer dickflüssigen Dispersion aus, die zu einer Zylinderform führt (rechts).

Als Resultat lässt sich festhalten: Die Alginatroute führte nur teilweise zu zufriedenstellenden Resultaten und oft zu inhomogenen Pellet-Strukturen. Die 3PFS-Route resultierte in inhomogenen Kugelgrößen bei den Pellets, was in einer verdichteten Kugelschüttung mit erhöhtem Druckverlust enden kann. Die Extrusionsmethode ist aktuell und mit den zur Verfügung stehenden Mitteln geeigneter und als kontinuierliches Verfahren durchführbar. Die Porositäten sind gezielter einstellbar und es werden homogene Makrostrukturen erzeugt, so dass diese Methode für das Upscaling gewählt wurde. Die Zylinderpellets können für Druckverlustberechnungen einfach über einen Sphärizitätskoeffizienten  $\psi \approx 0.87$  beschrieben und in der bekannten Ergun-Gleichung zur Druckverlustrechnung eingebunden werden.

Um eine ausreichend hohe Ni-Oberfläche für die Methanisierung anzubieten, wurde ein geeignetes Porensystem in die Pellets eingebracht. Gleichzeitig muss aber die mechanische Stabilität erhalten werden, um das Einbringen sowie Umfüllen der Pellets und deren Betrieb im Reaktor zu gewährleisten. Hierzu wurden kosteneffiziente Polymer-basierte Porenbildner mit in die Dispersion eingebracht, die im Folgenden ausgebrannt werden müssen und die Poren hinterlassen (Abbildung 39).



|        | Pore former           | Abrasion shaking | Abrasion falling | Weight resistance |
|--------|-----------------------|------------------|------------------|-------------------|
| LNF-01 | PMMA 6 $\mu\text{m}$  | 8 %              | 70.9 %           | 93 g/pellet       |
| LNF-02 | PMMA 10 $\mu\text{m}$ | 1.8 %            | 70.1%            | 130 g/pellet      |
| LNF-03 | organic carbohydrate  | 0.2 %            | 0.3 %            | 920 g/pellet      |

Abbildung 39: REM-Aufnahme von PMMA Porenformer gebildetes Porensystem (links).

Erläuterungen zu Abbildung 39, Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften verschiedener Porenformertypen und -anteile. Die polymerisierten Kohlenhydrate lieferten die besten Eigenschaften hinsichtlich Abrasion beim Schütteln (Transport), beim Fallen (Umfüllen) und gegen Druckbelastung (Betrieb im Reaktor mit thermischer Ausdehnung).

Zum Betrieb in der HEPP-Anlage wurden Zylinderpellets hergestellt und anschliessend konditioniert, d.h. unter Formiergas ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 10^{-16} - 10^{-18}$  bar reduziert,

um das in die Struktur eingebundenen Nickel zu aktivieren. Der so präparierte Katalysator kommt in dieser Form in der HEPP Anlage bzw. im Festbettreaktor zur Anwendung und ist zur Verwendung bereit.

Unter Laborbedingungen hat ein selbstregenerierender Katalysator bereits seine Schwefelbeständigkeit gezeigt (Abbildung 40). Aktuelle Herausforderungen sind die Reduktion der benötigten Temperaturen von ca. 800°C, die von der HEPP Anlage auf Grund der Verwendung einer Thermoöl-Beheizung ( $T_{max} = 350\text{ °C}$ ) nicht erzeugt werden können. Zukünftige Entwicklungen sollten das weitere Temperaturreduktionspotential dieser Katalysatoren ausloten.

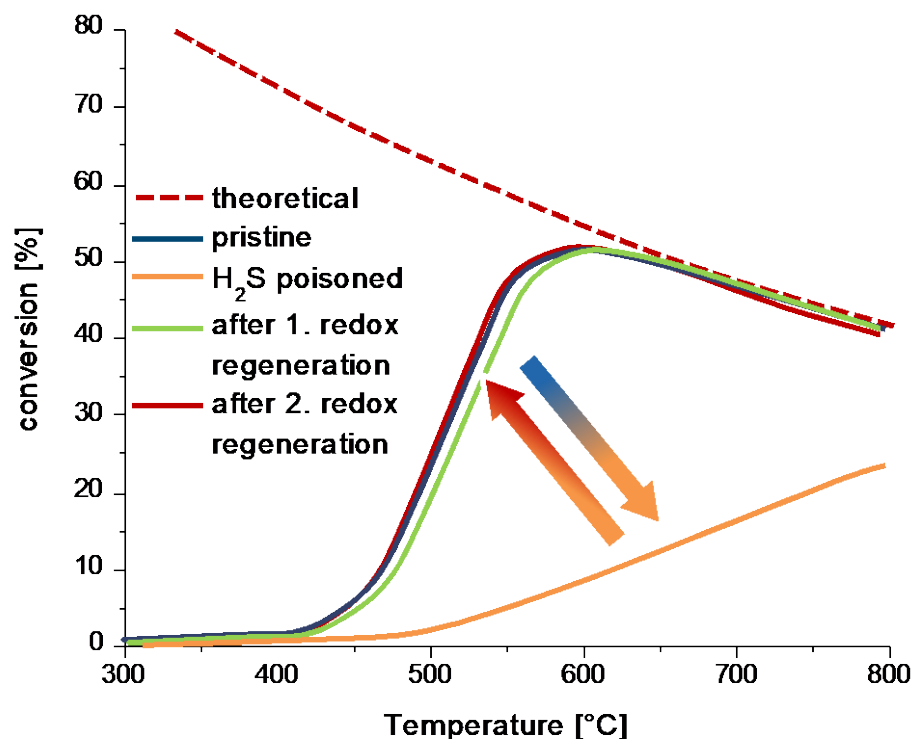


Abbildung 40: H<sub>2</sub>S-vergifteter Katalysator (orange) der durch Redox-Zyklieren seine ursprüngliche Performance (blau) wieder erreicht (grün, rot).

### 3.2.2 Ergebnisse sorptionsverstärkte Methanisierung

#### 3.2.2.1 Materialauswahl

Die adsorptiven Eigenschaften der Sorptionskatalysatoren sind durch den Vergleich der Leistungsparameter (katalytischer Umsatz) verschiedener nickelimprägnierter Zeolithe (3A, 4A, 5A, 13X) und durch eine sorgfältige Charakterisierung des Materials optimiert worden. Aufgrund der hohen Wechselwirkungen mit CO<sub>2</sub> und guten Wasseraufnahmefähigkeit hat sich Zeolith 13X als sehr aussichtsreich herausgestellt. Das Material gehört zur Gruppe der Faujasite (FAU) und ist im multitonnen Bereich kommerziell erhältlich. Typischerweise wird es direkt als Pellet verwendet. Zeolith 13X hat ein dreidimensionales Porensystem mit typischen Porendurchmesser von ca. 10 Å. Somit gehört es zur Gruppe der mikroporösen Feststoffe. Die hohe Wasseradsorptionskapazität des 13X (Z10-01, Abbildung 41) beeinflusst die Methanisierungszeit (pro kg Katalysator) massgeblich und hat somit ein grosses Potential die Methanausbeute zu verbessern [14]. Die Wasserkapazität bei 25°C und 25 mbar Dampfdruck beträgt beispielsweise rund 30 wt%. Zu berücksichtigen ist dabei, dass für die Ni katalysierte CO<sub>2</sub> Methanisierung Temperaturen von >270°C notwendig sind, und die Wasseradsorption dadurch abnimmt. Bei einer Temperatur von 330°C liegt die Wasseradsorptionskapazität gerade noch bei 1 wt%.

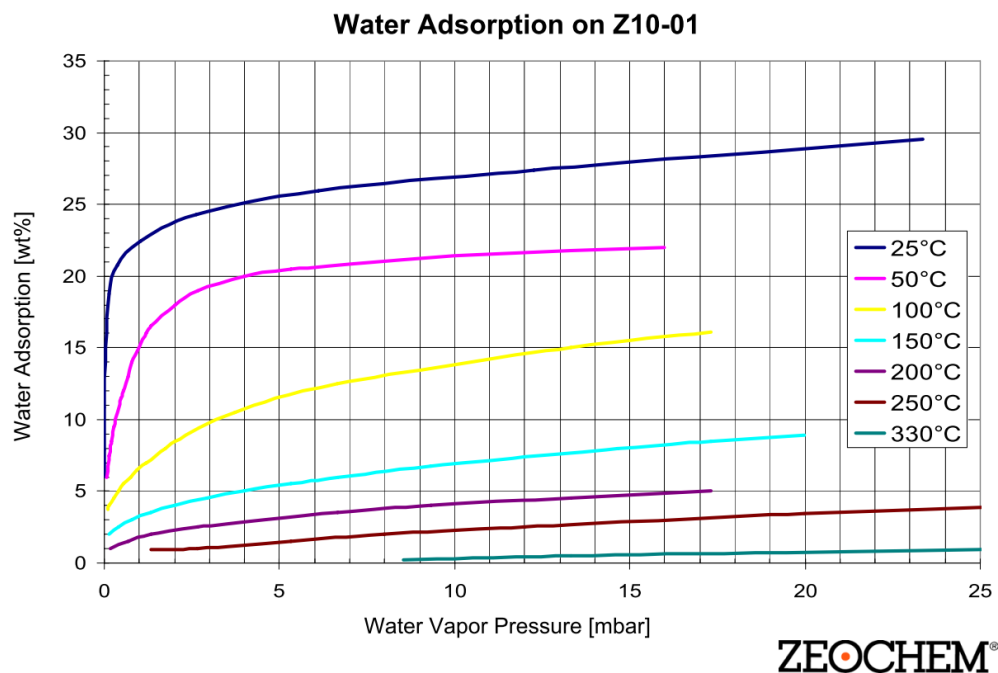


Abbildung 41: Wasseradsorptionskapazität des 13X. Quelle: Zeochem.

#### 3.2.2.2 Demonstration sorptionsbasierte Methanisierung

Für die Realisierung einer Sorptionsreaktion sollten prinzipiell keine speziellen «Sorptionskatalysatoren» erforderlich sein. Für eine Absenkung des Wasserpartialdrucks reicht eine einfache physikalische Mischung von Katalysatoren und Sorptionsmittel aus, um das Gleichgewicht der Sabatier-Reaktion zur Produktseite hin zu verschieben [15]. Um jedoch einen signifikanten Einfluss selbst auf die Kinetik des katalytischen Prozesses zu haben, muss die Wasserentfernung durch den adsorbierenden Träger schneller sein als die Wasserbildung durch die aktiven

Katalysatoren. Dies erfordert einen hohen Diffusionskoeffizienten der gebildeten Wassermoleküle in den Absorber und kurze Diffusionslängen. Eine detaillierte Untersuchung der Kinetik ist auf makroskopischer Skala mit Hilfe von bildgebender Neutronenstrahlung durchgeführt worden.

Für die Messungen wurde ein 200-W-Modellreaktor (Gesamtvolumen 750 ml) in einen kollimierten Neutronenstrahl an der Durchstrahlungsstation NEUTRA 7 [16] gestellt. Neutronen werden stark an Wasserstoff und in vorliegendem System an Wasser gestreut, insbesondere Aluminium hat aber einen relativ geringen Abschwächungsquerschnitt für Neutronen. Daher sind Änderungen der Intensität des Neutronenstrahls, die von einer CCD-Kamera durch eine Szintillatorplatte detektiert werden, auf Unterschiede im lokalen Wassergehalt im Reaktor zurückzuführen (Abbildung 42). Da nur die Wasserverteilung im Reaktor von Interesse ist, werden die Bilder durch ein Referenzbild des trockenen Reaktors normiert. Parallel dazu werden die Produktgase durch eine FTIR-Gaszelle geleitet. Die Absorption der Infrarotstrahlung wird zur Messung der Konzentration von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  genutzt. Abbildung 42 zeigt ein typisches Versuchsergebnis der relativen Neutronenabsorption des Reaktorbettes während der Reaktion und Regeneration. Dunkle Bereiche, d. h. eine erhöhte Neutronenabsorption, sind Bereiche mit höherem Wassergehalt. Das Wasser stammt aus der Sabatier-Reaktion (1), das vom Zeolith adsorbiert wird, während das Methan den Reaktor verlässt. Die Neutronenbilder zeigen die Bildung einer Reaktionsfront, die durch den Reaktor verläuft. Da das Produktgas kontinuierlich überwacht wird, ist der Wassergehalt des Sorptionsmittels und die katalytische Aktivität korrelierbar: Solange der Gesamtwassergehalt linear ansteigt, verlässt nahezu kein  $\text{CO}_2$  den Reaktor. Mit Erreichen der Wassersättigung (die Reaktionsfront erreicht das Ende des Katalysatorbetts) wird nicht umgesetztes  $\text{CO}_2$  freigesetzt. Der  $\text{CO}_2$ -Fluss wird dann unterbrochen und die Regenerationsphase des Reaktors beginnt. Im Gegensatz zur Reaktionsphase bildet sich keine Reaktionsfront aus; der Reaktor wird gleichmässig getrocknet.

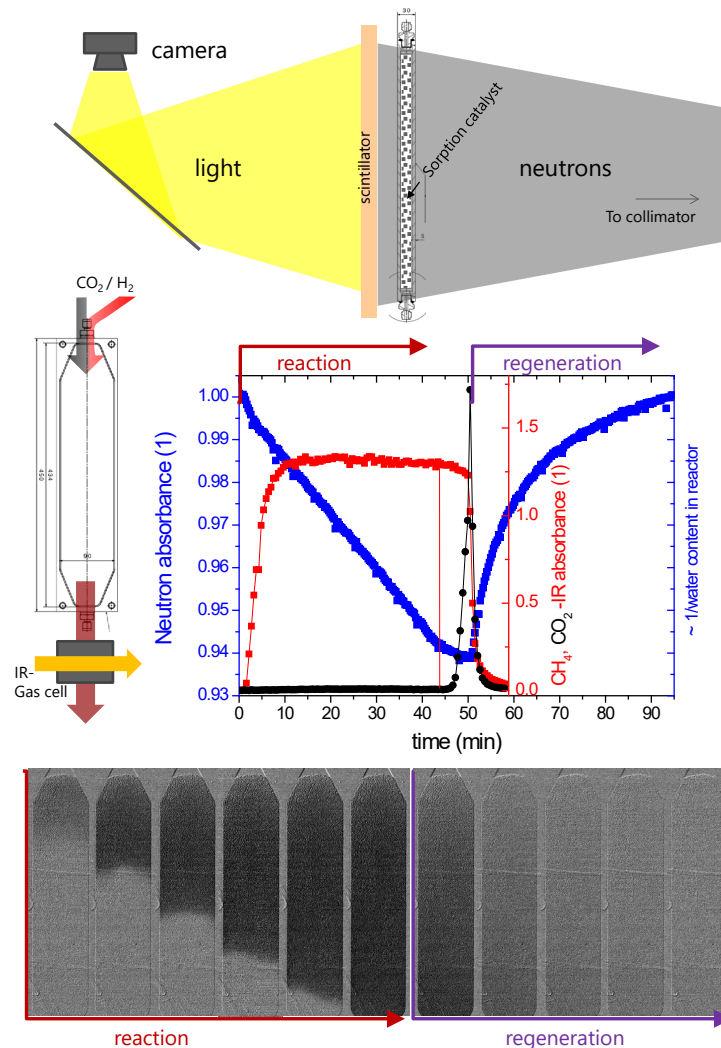


Abbildung 42: Versuchsaufbau zur Messung des Wassergehalts in Sorptionsreaktoren

Erläuterungen zu Abbildung 42 Oben: Versuchsaufbau zur Messung des Wassergehalts in Sorptionsreaktoren an der NEUTRA-Strahllinie. Mitte links: Zeichnung des Reaktors mit Abmessungen, sowie die daran angebrachten Gasflüsse und Gasanalyse. Mitte rechts: experimentelle Daten, wie sie aus der Auswertung der Neutronenradiographie (Änderungen der Neutronenabsorption relativ zum trockenen Reaktor in blau) aus einer Zeitreihe von Bildern (Auswahl unten) und dem entsprechenden FTIR-Signal des den Reaktor verlassenden CO<sub>2</sub> (schwarze Punkte) und CH<sub>4</sub> (rote Punkte) erhalten wurden. Der Wasserstoff-Fluss wird konstant gehalten, während der Reaktions- und Regenerationsphase wird der CO<sub>2</sub>-Fluss ein- bzw. ausgeschaltet.

Die Zusammenhänge zwischen lokaler Wasseraufnahme und katalytischer Leistung wurden bei drei verschiedenen Temperaturen 270°C, 300°C und 320°C weiter aufgeklärt. Bei 270°C und 250 ml/min CO<sub>2</sub> mit 1000 ml/min H<sub>2</sub> wird die volle Leistung des Katalysators nicht erreicht und eine Reaktionsfront kann sich nicht etablieren. Zwischen 300°C und 320°C variiert die katalytische Leistung nicht merklich, so dass hier der volle Umsatz erreicht wird. Der Hauptunterschied liegt in der Wasseraufnahmekapazität des Sorptionsmittels. Die maximale Wasserkapazität des Zeoliths im Reaktor bei 320°C beträgt nur 75% derjenigen im Reaktor bei 300°C, entsprechend endet die sorptionsverstärkte Betriebsweise früher.

Das Auftreten einer Reaktionsfront ist für die Funktion eines Sorptionsreaktors von Signifikanz. Am Reaktoreintritt findet eine hohe Umwandlung von CO<sub>2</sub> in Methan und Wasser statt. Tatsächlich ist der sorptionsverstärkte Betrieb nur dann von Bedeutung, wenn die Ausbeute durch die Thermodynamik bestimmt wird, in diesem Fall durch das Verhältnis von Produkt zu Reaktant. Im

stationären Zustand ist die Wasserkonzentration am Einlass hoch und begrenzt damit die weitere Umsetzung. Die vollständige Umsetzung wird erst an der Reaktionsfront erreicht, wo die Wasserkonzentration niedrig ist, während noch nicht umgesetztes  $\text{CO}_2$  vorhanden ist. Die Existenz einer solchen Reaktion wird durch Temperaturverteilungsmessungen bestätigt. Hohe Umsatzraten entsprechen einer hohen Wärmeentwicklung, was zu einer lokal höheren Temperatur führt. Diese Temperatur-"Spitze" der Hot-Spot bewegt sich durch den Reaktor.

Unter Laborbedingungen wurde das Katalysator-Reaktorsystem bereits erprobt. Abbildung 43 zeigt, dass nach Einstellung des stöchiometrischen  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  Verhältnisses am Reaktor ( $t = 7$  min) der  $\text{CH}_4$  Anteil im Gas auf ca. 100% steigt, also Einspeisequalität erreicht und dort verbleibt, bis der Zeolith mit dem Reaktionsprodukt Wasser gesättigt ist ( $t = 65 - 70$  min). Die Länge der Sorptionsdauer hängt hier von der Reaktorgröße ab und ist kein Qualitätsmerkmal. Ab einem bestimmten Zeitpunkt, der vom Reaktorvolumen abhängt, «entfällt» der Sorptionseffekt und der  $\text{CH}_4$  Anteil geht stetig auf 70-75% zurück, was einem konventionellen Umsatz entspricht. Das System liefert dann übliche Gasqualitäten und müsste zusätzlich energetisch und anlagentechnisch aufwändig aufbereitet werden, d.h. von überschüssigem  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  befreit werden.

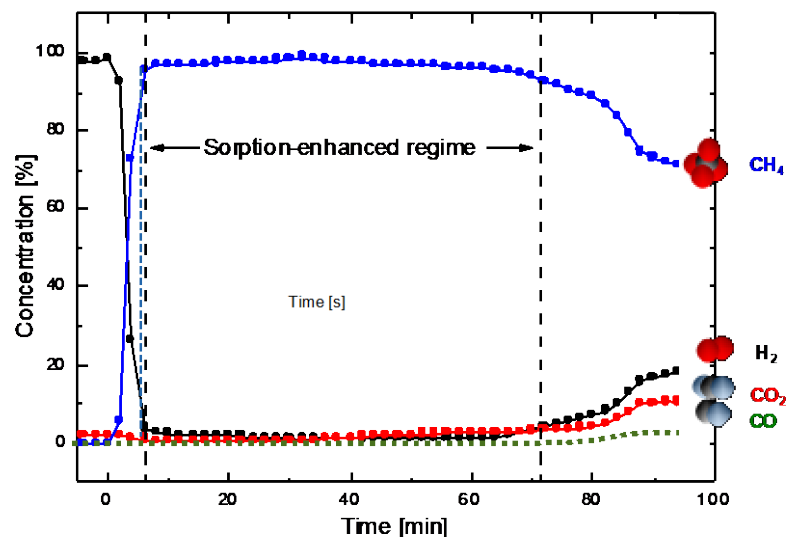


Abbildung 43: Proof-of-concept, sorptionsverstärkte Methanisierungskatalysator.

Erläuterungen zu Abbildung 43, der sorptionsverstärkte Methanisierungskatalysator (Ni auf 13X) im Einsatz. Es wird ein praktisch 100%-iger  $\text{CO}_2$  Umsatz zu  $\text{CH}_4$  erreicht und damit direkt einspeisefähiges Methan.

### 3.3 Aktuelles und Ausblick Phase 3

---

Die SEM-Technologie wurde ausgiebig in den UMTEC-Laboren erprobt, dennoch war die Integration dieser Technologie in die HEPP-Anlage nicht ganz trivial. Die Herausforderung war die Skalierung der Gasflüsse von "Mini zu Mikro", was mit einem Bypass gelöst wurde. An verschiedenen Stellen in der HEPP-Anlage wurden Bypassleitungen installiert. So war es möglich den UMTEC-SEM-Reaktor mit Mikro-Gasflüssen (200 Nml/min) in die HEPP-Anlage mit Mini-Gasflüssen zu integrieren. Mit diesem Schritt konnte ein Betriebskonzept für eine Power-to-Gas Anlage mit SEM-Katalysator geprüft werden, was im Labormassstab nicht möglich war. Die geplanten Versuchsreihen sollen die Design-Grundlagen für das SEM-Reaktor-System liefern/validieren, welche eine Methanproduktionskapazität von 0.5 – 1 Nm<sup>3</sup>/h ermöglichen. Dies entspricht einem 200 bis 400-fachen Scale-Up der Methanproduktionskapazität gegenüber dem Labormassstab.

Die Versuchsreihen mit dem SEM-Reaktor (Labormassstab) sind zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts noch nicht abgeschlossen.

Im Gegensatz zur ursprünglichen Absicht, den selbstregenerierenden Katalysator im Hauptreaktor zu testen, wurde diese Idee im Laufe des Projektes verworfen. Grund hierfür war nicht der Katalysator an sich, sondern die Schwefelkontamination der gesamten Forschungsplattform HEPP bei den Versuchsreihen mit Rohbiogas. Die Versuche mit Rohbiogas sollen in einem isolierten Versuchsstand durchgeführt werden.

## **4. Phase 4 – Optimierung des Reaktordesigns für den Sorptionskatalysator**

---

In Phase 4 soll das Reaktordesign für den Sorptionskatalysator optimiert werden. Im Gegensatz zum Reaktor mit dem herkömmlichen Katalysator sind beim Sorptionskatalysator mehrere Reaktoren notwendig. Diese werden nicht kontinuierlich, sondern im Batch-Betrieb gefahren. Dadurch entstehen zahlreiche neue Optimierungsgrößen, die in der Regel zeitabhängig sind (z.B. Betriebszeit bis zum Wechsel des Reaktors).

Ziel: Möglichst trockenes Produktgas. Minimaler Energieeinsatz pro kg Produktgas.

Zusätzlich soll ein umfassender Vergleich der zwei Anlagentypen mit a) herkömmlichem Katalysator und b) Sorptionskatalysator betreffend Effizienz, Ausbeute, Investitions- und Betriebskosten durchgeführt werden.

### **4.1 Rückblick Phase 4**

---

Im folgenden Abschnitt wurde die Integration des SEM-Reaktors und der SEM-Katalysator in die HEPP-Anlage auf Machbarkeit und Funktion geprüft. Der von Prof. Dr. Anderes Heel entwickelte und in Phase 3 vorgestellte SEM-Katalysator wurde aus den Labortests herausgenommen und in einer funktionierenden Power-to-Gas-Anlage getestet. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse und die Ergebnisse der durchgeführten Tests werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

#### **4.1.1 SEM Katalysator**

Im Gegensatz zur ursprünglichen Absicht den SEM-Katalysator im Hauptreaktor zu testen, wurden die Versuche mit dem SEM-Katalysator in einen eigens dafür gebauten Reaktor durchgeführt. Zum einen wurde der bestehende SEM-Katalysator für den Einsatz unter atmosphärischen Bedingungen entwickelt und damit ist sein Verhalten bei höheren Drücken noch nicht klar. Zum anderen befürwortet Prof. Dr. Heel eine elektrische Beheizung des Reaktors. Der bestehende Reaktor, ausgelegt für max. 10 bar und mit einer Thermoöl-Beheizung würde diesen Bedingungen nicht genügen.

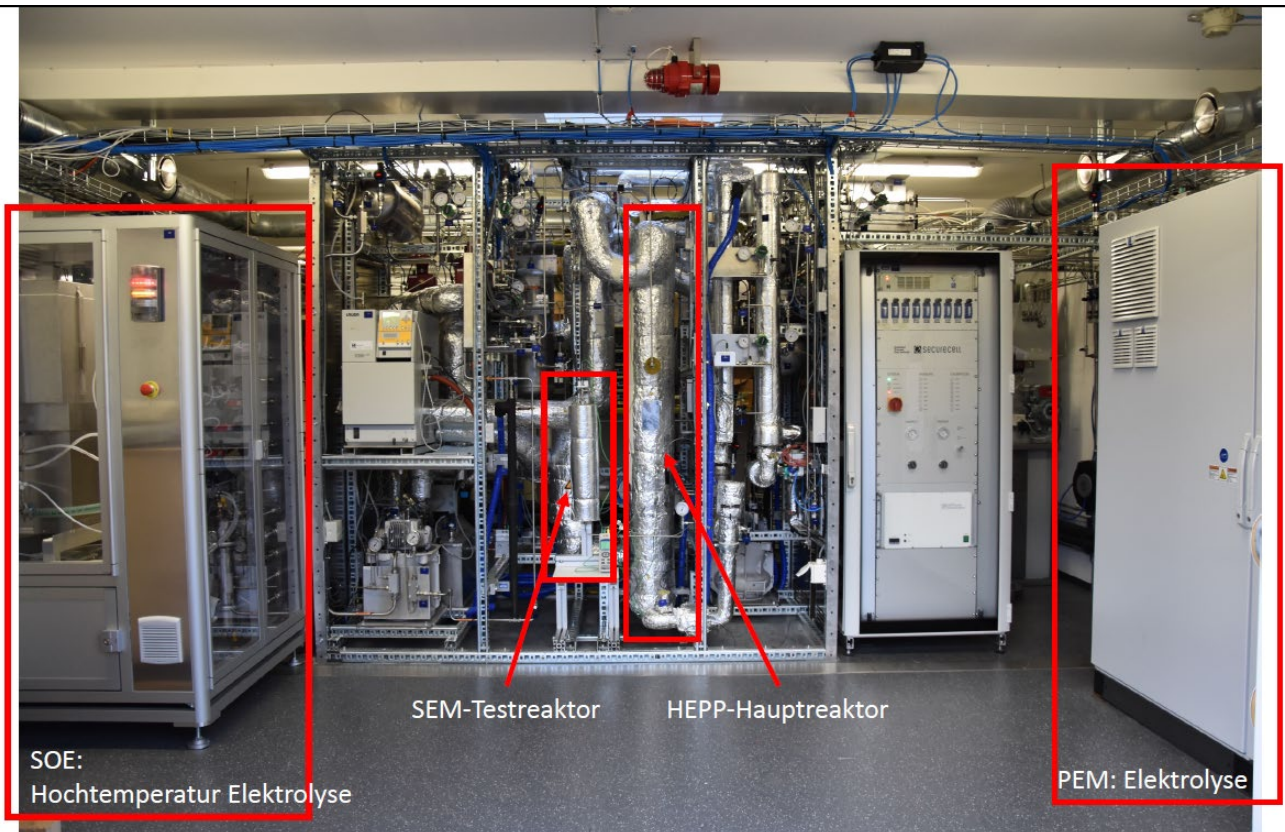


Abbildung 44: SEM-Reaktor in der HEPP Anlage integriert neben Hauptreaktor (mit konventionellem Katalysator)

Die HEPP Anlage wurde geringfügig modifiziert (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32), um den SEM-Reaktor parallel zum Hauptreaktor zu schalten und diesen bei atmosphärischem Druck betreiben zu können, ohne dass Gase durch den Hauptreaktor fließen. Der SEM-Reaktor wurde Ende Oktober 2020 provisorisch in der Anlage eingebaut um die Funktionsfähigkeit des Gasspeisesystems ( $H_2$  und  $CO_2$ ) zu überprüfen. Dieser ist für den Betrieb bei höheren Drücken ausgelegt. Diese Tests verliefen erfolgreich. Der SEM-Reaktor kann bei moderatem Überdruck (unter 0.8 bar) mit bis zu 0.1 kg/h Wasserstoff und mit der entsprechenden stöchiometrischen Menge an  $CO_2$  von 0.546 kg/h betrieben werden. Das aufgebaute Druckreduktionssystem lieferte einen konstanten Gasdurchfluss.

Wie eingangs erwähnt, wird der SEM-Reaktor alternierend in einem Synthese- und einem Regenerationsmodus betrieben. Im ersten Modus soll der Reaktor ein Gasstrom aus reinem Methan liefern, welches nicht mit der Membran aufbereitet werden muss. Im Regenerationsmodus wird der Reaktor mit Wasserstoff oder Methan durchflossen, um das Wasser herauszuholen. Ein sehr feuchter Gasstrom tritt also aus, welches potenziell die Membran beschädigen kann. Diese Situation bedingte, dass um diese Einheit herum weitere Modifikationen in der Gasführung nötig wurden, welche zurzeit der Berichterstattung implementiert werden. Es ist zu beachten, dass in einer grosstechnischen Anlage die Spülung des SEM-Reaktors mit Methan gegenüber Wasserstoff bevorzugt werden sollte. Da Methan das Produktgas ist, ändert sich die Gaszusammensetzung beim Wechsel zwischen Produktion und Trocknung nicht. Dieses Methan kann ferner selbst getrocknet und im Kreis gefahren werden, um den Betrieb zu optimieren.

Nach den vorher beschriebenen Vorversuchen wurde der SEM-Reaktor aus der Anlage entfernt und im Labor von Prof. Heel mit Katalysator befüllt. Dieser Katalysator wurde dann dort auch vorbehandelt (aktiviert), der nun befüllte SEM-Reaktor wurde wieder in die Anlage integriert.

Die ersten Versuche mit dem Katalysator erwiesen sich als problematisch, weil nach der Sättigung des Zeoliths Wasser in den Leitungen des Massenspektrometers kondensierte. Aus diesem Grund musste ein Kondensationswärmetauscher vor dem Massenspektrometer installiert werden. Diese Änderung führte dazu, dass die Veränderung der H<sub>2</sub>O-Konzentration als Indikator während der Methanisierungs- und Trocknungsphase vom Massenspektrometer nicht mehr erfasst werden konnte.

Ursprünglich sollte dieses Problem durch ein bereits in der HEPP-Anlage installiertes Taupunktmessgerät umgangen werden. Dies erwies sich jedoch aufgrund des Volumens des Systems zwischen dem Reaktor und der Messstelle wegen einer unklaren Zeitverzögerung des Gases nach dem Austritt aus dem Reaktor als nicht praktikabel.

Da keine Messungen der Feuchtigkeit im Gas vorgenommen werden konnten, wurde eine Trocknungszeit von mindestens 1 Stunde als Richtwert festgelegt.

Bislang wurden zwei Arten von Versuchen durchgeführt, die Trocknung mit Wasserstoff und die Trocknung mit Methan. Bei diesen Versuchen waren die Bedingungen für alle Versuche gleich, die Vorwärmung des Eintrittsgases und die Beheizung des Reaktormantels wurde auf 380°C eingestellt.

Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse eines Versuchs, bei dem H<sub>2</sub> zur Trocknung des SEM-Reaktors verwendet wurde. Für diesen Test wurde der Druck im Reaktor auf 350 mbarg eingestellt. Der kombinierte Fluss von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> betrug 247 mln/min bei einem Verhältnis von 4,2:1. Die Eintrittstemperatur des Gases in den Reaktor beträgt 161°C, wobei die im Reaktor gemessene Temperatur während des Tests einen Höchstwert von 265°C und einen Mindestwert von 244°C erreichte. Die Tests zeigen, dass eine fast 100%ige Umwandlung des CO<sub>2</sub> für etwa 1 Stunde und 21 Minuten stattfand und eine CH<sub>4</sub>-Konzentration von etwa 70% während des Tests erzeugt wurde. Das H<sub>2</sub> im Produktgas stammt also überwiegend aus dem Trocknungsgas, das im Zeolith gespeichert war und während des Methanisierungsprozesses freigesetzt wurde.

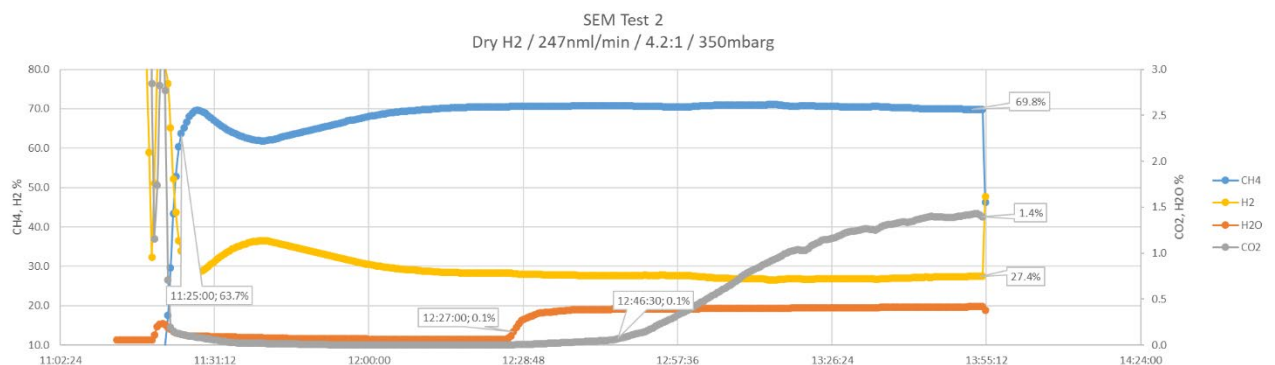


Abbildung 45: SEM-Versuch mit H<sub>2</sub> Trocknung und einem Gasfluss 247 mln/min mit einem Verhältnis 4,2:1 (H<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub>) und einem Systemdruck von 350mbar.

Die in Abbildung 46 dargestellten Testergebnisse wurden mit CH<sub>4</sub> als Trocknungsmittel durchgeführt. Für diesen Test wurde der Druck im System auf 750 mbarg eingestellt. Der kombinierte Durchfluss von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> betrug 244 nml/min mit einem Verhältnis von 4,2:1. Die Eintrittstemperatur des Gases in den Reaktor beträgt 159°C. Die im Reaktor gemessene Temperatur erreichte während des Tests einen Höchstwert von 264°C und einen Mindestwert von 243°C. Die Tests zeigen eine fast 100%ige Umwandlung des CO<sub>2</sub> in einem viel kürzeren Zeitraum von 22 Minuten als bei der Trocknung mit H<sub>2</sub>. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration bleibt während dieser Zeit hoch und

erreicht 98,4 %. Nach dieser Zeit sinkt die CH<sub>4</sub>-Konzentration auf 72,6 %, was ungefähr dem entspricht, dass bei einem herkömmlichen Katalysator zu erwarten wäre.

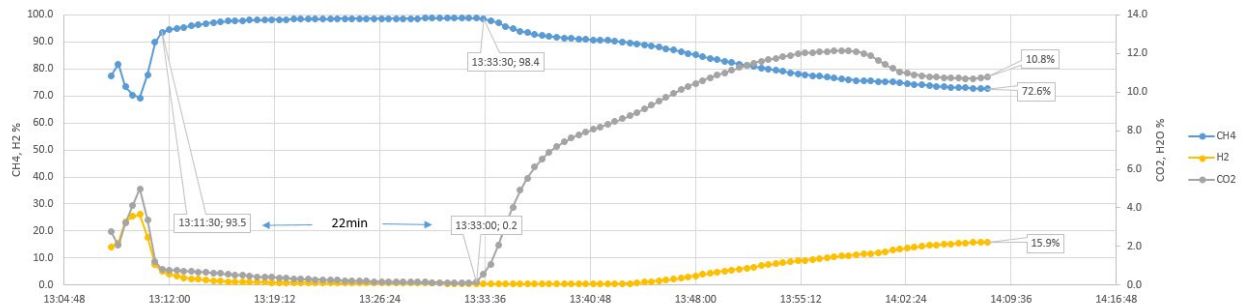


Abbildung 46 SEM-Versuch mit CH<sub>4</sub> Trocknung und einem Gasfluss 244 ml/min bei eine Verhältnis 4,2:1 (H<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub>) und einem Systemdruck von 750mbar.

Die SEM-Tests sind zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts noch nicht abgeschlossen und werden weitergeführt. Es ist geplant, ein Taupunkt-Messgerät näher zum Ausgang des Reaktors zu installieren, damit der Trocknungszyklus bestimmt werden kann. Die Trocknung des SEM-Reaktors mit rezykliertem Methan und die Abführung der Feuchtigkeit über Kondensationswärmetauscher müssen ebenfalls umgesetzt werden.

Geplant sind Untersuchungen bei unterschiedlichen Drücken um die Wasserabsorption zu verbessern. Erwartet wird, dass bei der Methanisierung unter höherem Druck mehr H<sub>2</sub>O absorbiert wird und dass bei der Trocknung ein niedriger Druck die Desorption des H<sub>2</sub>O begünstigt.

Der Unterschied im Zeitverhalten zwischen den beiden verschiedenen Trocknungsmethoden könnte auf die unterschiedliche Diffusion von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> im Zeolith zurückzuführen sein. Weitere Untersuchungen zwischen den beiden Trocknungsmethoden müssen noch durchgeführt werden.

## 4.2 Meilenstein 4 und Erkenntnisse Phase 4

---

Obwohl zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieses Berichts die kompletten Versuchsreihen des SEM-Katalysator/Reaktors noch nicht abgeschlossen sind, konnte die Integration in die HEPP-Anlage mit einigen Messreihen abgeschlossen werden. Dabei wurden viele Erkenntnisse gewonnen und der Bedarf für weitere Untersuchungen festgestellt.

Die Installation und der Betrieb des SEM-Katalysators in der HEPP-Anlage ist mit einigen nicht offensichtlichen technischen Herausforderungen verbunden. Während der ersten Inbetriebnahme traten einige Probleme auf, wie z.B. Kondensation von H<sub>2</sub>O in den Messleitungen. Dies löste ein Wasser-Alarm am Massenspektrometer aus, welcher zu einer sofortigen Abschaltung der Gasmessstelle und einer N<sub>2</sub>-Spülung des Massenspektrometers führte. Dieses Problem konnte durch die Einbindung eines Kondensationswärmetauschers in der Messgasleitung gelöst werden. Der H<sub>2</sub>O-Anteil im Gas wird vor der Messung entfernt. Durch die Entfernung des Anteils an H<sub>2</sub>O im Gas konnte die Zykluszeit des SEM-Reaktors (Adsorption und Desorption) nicht mehr anhand des H<sub>2</sub>O-Gehaltes im Produktgas bestimmt werden. Um die Zykluszeit zu bestimmen, wird anschliessend auf einen bereits in der HEPP-Anlage installierten Taupunktsensor gesetzt. Dies erwies sich aber auch nicht als praktikabel, da der Volumenstrom beim Einsatz des SEM-Katalysators mit 12 l/h im Vergleich zum Nenndurchsatz der HEPP-Anlage von 2 - 4 Nm<sup>3</sup>/h viel geringer war, was aufgrund der langsamen Gasgeschwindigkeit in der Anlage zu grossen Zeitverzögerungen bei den Taupunktmessungen führte. Da der H<sub>2</sub>O-Gehalt nicht gemessen werden konnte, wurde die Zeit der Adsorptionsphase (Methanisierung) durch die Änderung des CO<sub>2</sub>-Gehalts im Produktgas bestimmt. Die Zeit für die Desorptionsphase konnte nicht bestimmt werden, daher wurde die Trocknung auf mindestens 1 Stunde festgelegt.

Trotz der Schwierigkeiten bei der Inbetriebnahme konnte zusätzlich zum Methanisierungsmodus auch die Trocknung (Desorption) von Reaktor und SEM-Katalysator mit zwei verschiedenen Trocknungsgasen H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> getestet werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die beiden zur Trocknung verwendeten Gase H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> keinen nennenswerten Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Umwandlung in der Methanisierungsphase haben. Während der Methanisierung wird im Reaktor eine nahezu 100%ige Umwandlung von CO<sub>2</sub> erzielt.

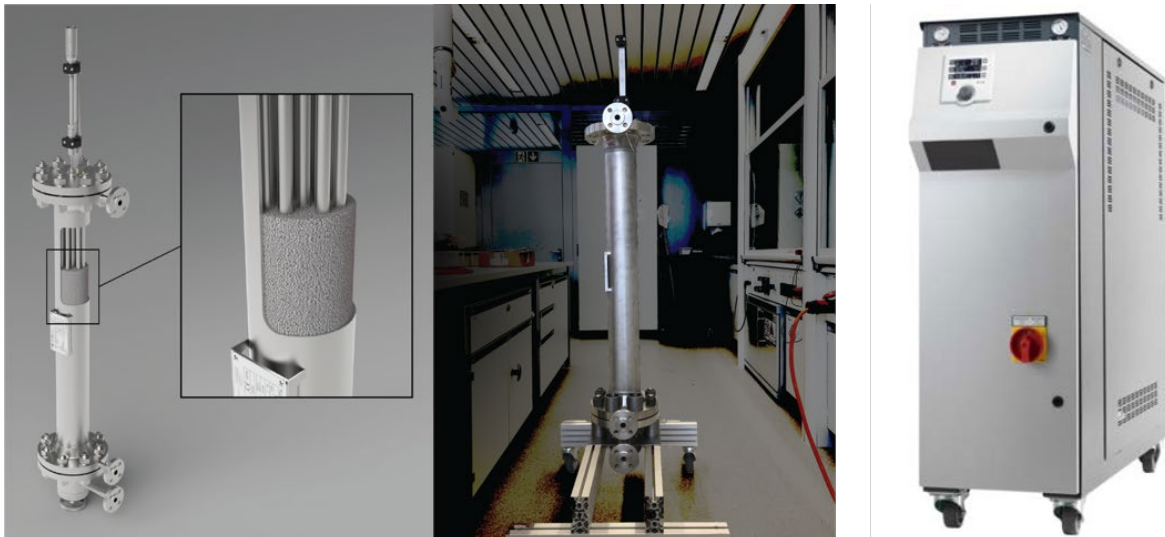
Wird hingegen die Produktgaszusammensetzung betrachtet, so wird bei der Verwendung von H<sub>2</sub> als Trocknungsmittel eine CH<sub>4</sub>-Konzentration von ca. 70% erreicht. Bei der Trocknung mit CH<sub>4</sub> hingegen erreicht die CH<sub>4</sub>-Konzentration im Produkt nahezu 100%. Die beiden unterschiedlichen Trocknungsgase weisen auch deutlich unterschiedliche Methanisierungszeiten auf. Die Zeitdauer bis zum CO<sub>2</sub>-Durchbruch mit H<sub>2</sub> als Trocknungsgas beträgt 1h 21min, bei CH<sub>4</sub> als Trocknungsgas beträgt die Zeit bis CO<sub>2</sub>-Durchbruch lediglich 22 min.

Die Tests mit dem SEM-Katalysator/Reaktor sind noch nicht ganz abgeschlossen, dennoch konnte gezeigt werden, dass ein SEM-Reaktor in der HEPP-Anlage betrieben werden kann. Die Ergebnisse der Versuche sind vielversprechend und das erzeugte Gas erfüllt die Anforderungen gemäss G 13 für die Einspeisung ins Gasnetz. Die Produktgaszusammensetzung nach dem SEM-Reaktor eignet sich ohne zusätzliche Abtrennung von unerwünschten Gaskomponenten zur unlimitierten Gaseinspeisung.

## 4.3 Aktuelles und Ausblick Phase 4

### 4.3.1 Zukünftiges industrielles und skalierbares Reaktordesign

Für den Druckbetrieb und die zukünftige industrielle Implementierung der SEM-Technologie wurde in enger Zusammenarbeit des UMTEC mit der Firma Fluitec AG ein neues und skalierbares Reaktordesign entwickelt und in Form eines Prototyps produziert (Abbildung 41). Der Festbettreaktor besitzt ein Leervolumen von 8.9 Liter mit einem zulässigen Gesamtdruck bis 20 bar. Das Know-How von Fluitec im Bereich Wärmeaustausch in Reaktor- und Reaktionssystemen wird genutzt um eine homogene und effiziente Temperaturverteilung (Methanisierung = exotherm, Trocknung = endotherm) im SEM Betrieb zu gewährleisten, insbesondere aber um Hot Spots zu vermeiden, da diese zu einer Katalysatordegradation und Umsatzreduktion führen. Durch diese Technologie ist das Reaktorkonzept bis zu einem Durchmesser von 2 m skalierbar, während konventionelle Reaktoren max. 5 cm Durchmesser besitzen, dabei aber auf über 650°C erhitzen und zu einer stetigen Degradation der Katalysatoren und einer reduzierten Umsetzung führen.



*Abbildung 47: Skalierbarer Festbettreaktor der Firma Fluitec und zusätzlicher Thermoölwärmetauscher der Firma Regloplas zum Betrieb von Reaktoren ohne Hotspots.*

Die beiden Institute der OST (UMTEC und IET) beabsichtigen nach erfolgreichem Abschluss der Versuchsreihen mit dem SEM-Reaktor im Labormassstab, die Arbeiten voranzutreiben um den Prototypen aus Abbildung 47 auf der HEPP-Anlage zu testen.

## 5. HEPP Plant Performance

---

Die folgende Auswertung basiert auf Daten, die im Experiment 009 vom 03.12.2019 gewonnen wurden. Es handelt sich um einen vorläufigen Bericht und bedarf der Verifizierung durch wiederholte Versuche.

Die Daten wurden mit Hilfe eines vom Power-to-Gas-Team am OST entwickelten Excel-Auswertungstools verarbeitet.

### 5.1 Versuchsparameter

---

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Betriebsparameter des ausgewerteten Experiments aufgeführt.

*Tabelle 16: Experimentelle Parameter für Experiment 009.*

| Parameter              | Value      | Comment  |
|------------------------|------------|--|
| <b>Hydrogen Flow</b>   |            |  |
| Total                  | 0.300 kg/h | Approx. maximum throughput of test rig (2 x 2 Nm <sup>3</sup> /h = 0.360 kg/h) |
| From PEM               | 0.186 kg/h |  |
| From SOE               | 0.0 kg/h   | Difference (0.114kg/h) supplied from H2 bottles                                |
| <b>CO2 Flow</b>        |            |  |
| Total                  | 1.584 kg/h |  |
| @ Inlet                | 0.555 kg/h |  |
| <b>Recycle Flow</b>    |            |  |
| Total                  | 0.171 kg/h |  |
| <b>Thermal Oil</b>     |            |  |
| Temperature            | 250°C      |  |
| Flow                   | 922 kg/h   |  |
| <b>System Pressure</b> |            |  |
|                        | 9.4 barg   |  |
| <b>Steam</b>           |            |  |
| Production Rate        | 3.500 kg/h |  |
| Temperature            | 237.2°C    |  |

## 5.2 Massenbilanz

Die Massenbilanz, einschließlich der Massen- und Molströme sowie der Gaszusammensetzung der einzelnen Ströme, ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Gaszusammensetzungen wurden mit dem Massenspektrometer an den Punkten 2,3,4,5 und 6 gemessen.

Die Übereinstimmung der Massenbilanzen ist ausgezeichnet; der Gesamtoutput ist um 0,88 % größer als der Input. Die Eingangsmassenströme werden mit kalibrierten thermischen Massenflussmessern gemessen und kontrolliert. Die Massenbilanzen für Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen ebenfalls eine ausgezeichnete Übereinstimmung, wobei erstere um 1,9% und letztere um -2,0% (In-Out)/In abweicht. Mit dieser guten Massenbilanz als solider Basis erscheint eine weitere Auswertung der experimentellen Ergebnisse zulässig.

Der Reaktor wurde mit einem Split von ca. 35% (d.h. nur 35% CO<sub>2</sub> werden dem ersten Katalysatorbett zugeführt) und einem Gesamtüberschuss von ca. 3,5% Wasserstoff (d.h. 3,5% H<sub>2</sub> über der Stöchiometrie) zum Schutz des Katalysators betrieben. Diese Zahl schließt den Wasserstoff ein, der über den Recycling-Kreislauf in den Reaktor zurückgeführt wird.

Die Gaszusammensetzung am Ausgang des Reaktors zeigt an, dass der Reaktionsgrad  $\alpha$  (degree of reaction) bis zum Wert von 0,3287 fortgeschritten ist, was einer Umsatzvariable von 98,66 % des maximalen thermodynamischen Gleichgewichts (0,3382) entspricht. Unsere Berechnung der Reaktionsenthalpie für diese Bedingungen (Annahme: die Reaktion hat bei dem Betriebsdruck und der gegebenen Gaszusammensetzung das chemische Gleichgewicht erreicht) ergibt -174,52 kJ/mol oder insgesamt 1,751 kW, der freigesetzten Reaktionsenthalpie.

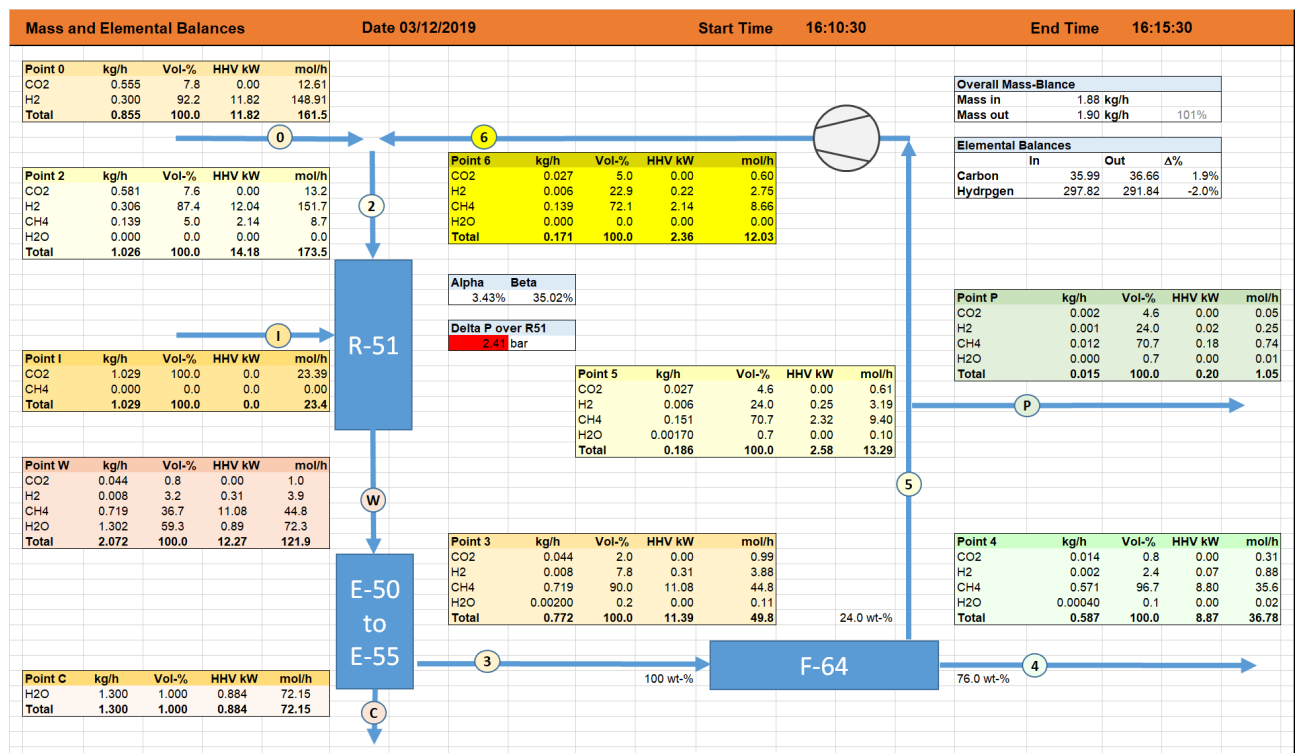


Abbildung 48: Massen- und Molbilanzen zum Methanisierungsteil des Experiments 20191203. R51 = Reaktor, E-50 bis E-55 = Wärmetauscher, F-64 = Membran

### 5.3 Membranbetrieb

Es wurde ein großer Druckabfall von 2,41 bar über dem Reaktor beobachtet. Diese Messung beinhaltet den Druckabfall, der durch einen Filter (FI-513) erzeugt wurde. Eine anschließende Analyse dieses Filters ergab, dass er durch Partikel verstopft war. Der Reaktor wurde also mit einem Druck leicht über dem Nenndruck (9,4 bar) betrieben, während die Membran nur mit ca. 6,97 barg am Einlass betrieben werden konnte. Höhere Eingangsdrücke ermöglichen größere Druckdifferenzen über der Membran und damit eine bessere Trennung der Komponenten. Abbildung 49 zeigt die Betriebsparameter der Membran im Detail.

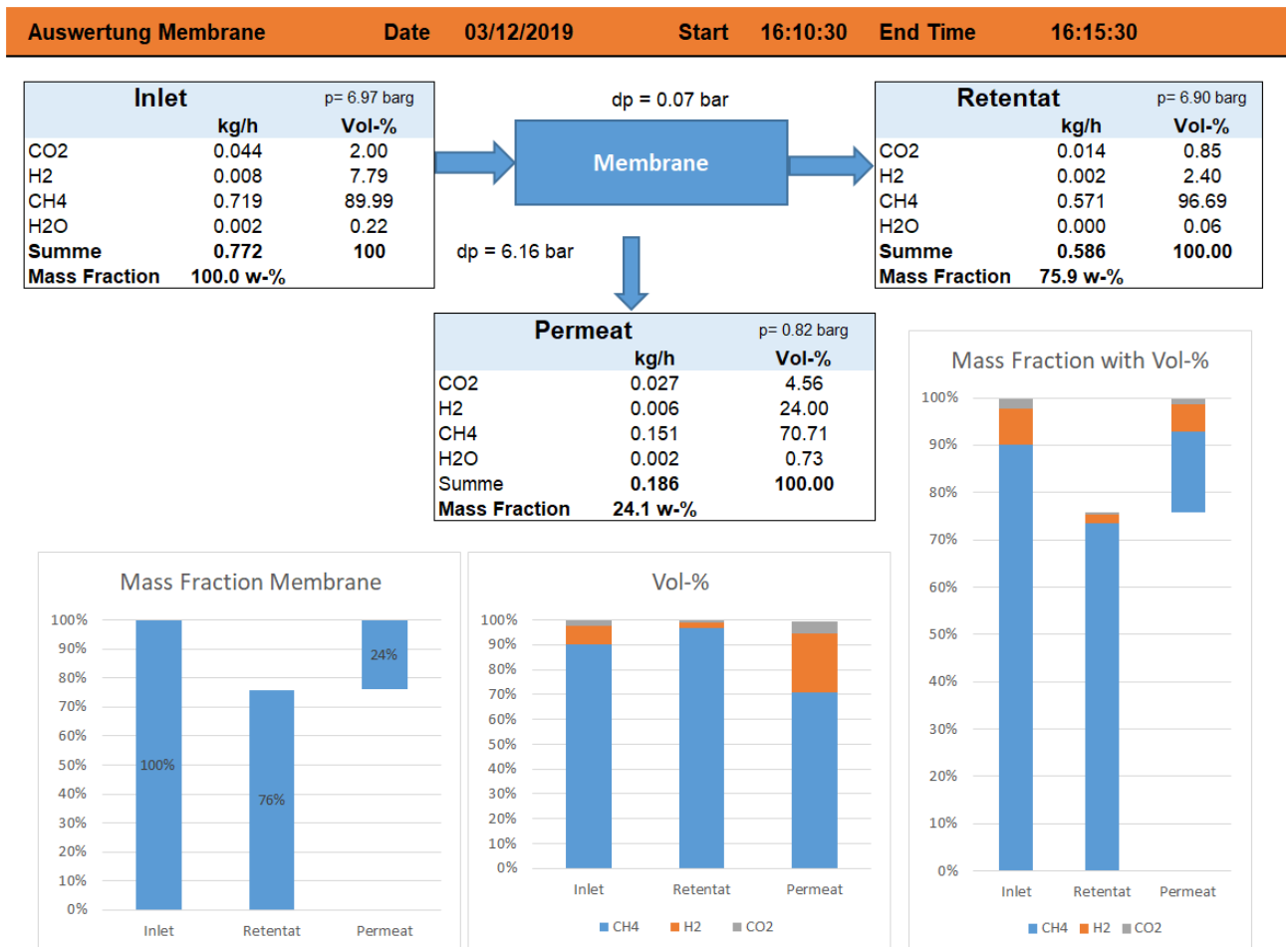


Abbildung 49: Membranbetriebsparameter von Experiment 009.

Einige Kommentare zu den Ergebnissen:

- Etwa  $\frac{1}{4}$  des Inputs wird als Permeat in den Reaktor zurückgeführt, das Permeat besteht hauptsächlich aus CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>.
- Das Produktgas erreicht fast vollständig die Anforderungen für die Injektion, mit Ausnahme des Taupunkts von -2,9°C (Anforderung: -8°C).
- Wie bereits erwähnt, begrenzte der große Druckabfall über den Filter nach dem Reaktor den Eingangsdruck der Membran und damit ihre Trennfähigkeit.

## 5.4 Wärmemanagementsystem

### Energy Balance of the thermoil circuit HEPP

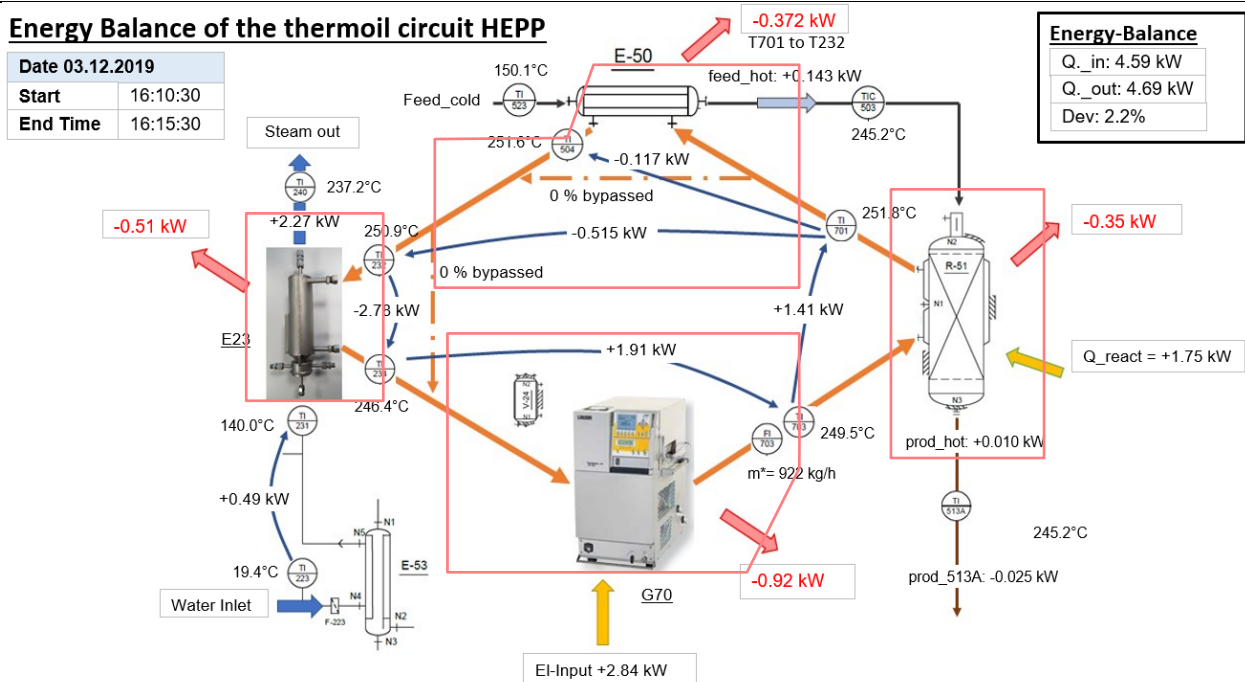


Abbildung 50: Energiebilanz des Wärmemanagementsystems.

Basierend auf den gemessenen Massenströmen und Temperaturen wurde die Energiebilanz des Wärmemanagementsystems erstellt, siehe Abbildung 50. Einige Bemerkungen dazu:

- Für jeden der 4 Hauptbereiche des Systems (Reaktor, Austausch E-50 und seine Verrohrung, Dampferzeuger und Überhitzer, Thermostat - siehe rote Rahmen oben) sind einzelne Wärmebilanzen dargestellt. In allen diesen Bereichen sind vergleichbar große Wärmeverluste zu beobachten, besonders groß waren sie jedoch dort, wo große relative Oberflächen (Oberfläche/Volumen) auftreten, d.h. in den Rohrleitungen zwischen den Hauptkomponenten.
- Das Thermoöl nimmt ca. 80,6 % der Reaktionsenthalpie am Reaktor auf
- Der Durchsatz bzw. das Thermoöl ist in der vorliegenden Form dieses Systems groß. Somit bedeuten kleine Temperaturänderungen große Wärmemengen im Vergleich zu den absoluten Werten, die im System freigesetzt und übertragen werden. Dies wiederum bedeutet, dass die beobachteten relativ kleinen Unterschiede (z.B. nur 2,3°C über dem Reaktor) große Fehler in den Berechnungen hervorrufen können. Dies wird durch eine Modifikation des Aufbaus korrigiert.
- Die oben genannten experimentellen Fehler zeigen sich ziemlich drastisch, wenn der Wärmeübergang über E-50 betrachtet wird: Das Gas scheint mehr Wärme zu absorbieren, als durch den Temperaturunterschied im wärmeliefernden Öl berechnet wird. Eine genaue Untersuchung der verwendeten Thermoelemente brachte keine eindeutigen Ergebnisse hinsichtlich der möglichen Fehlerquelle.
- Es werden ca. 81,65 % der vom Thermoöl gelieferten Wärme an den Dampf abgegeben.
- Offensichtlich deckt der Thermostat die Wärmeverluste der Anlage ab. Zu beachten, dass die 0,92 kW, die oben als Verluste genannt wurden, die Leistung enthalten, die für den Betrieb des Thermostats erforderlich ist, nicht aber für das Heizsystem und insbesondere für die Pumpe.

## 5.5 Systemeffizienz

Die nachfolgende Analyse der Systemeffizienz berücksichtigt nur den Kern der Anlage, d. h. die Teilsysteme Elektrolyse und Methanisierung. Nebenanlagen wie z. B. die Chiller oder das Wasseraufbereitungssystem mit seiner Pumpe werden nicht berücksichtigt. Für alle nachfolgenden Berechnungen wird der höhere Heizwert der Gase zur Berechnung ihres Energiegehalts verwendet.

### 5.5.1 Auswertung nur unter Berücksichtigung der PEM-Elektrolyse

Der Wirkungsgrad des Systems wird anhand der erfassten Daten berechnet. Die folgende Abbildung zeigt diese Berechnung für den aktuellen Fall, in dem der gesamte Wasserstoff von der PEM-Elektrolyse geliefert wird und der erzeugte Dampf nicht genutzt wird (0 % Umwandlung des SOE). Es sollte gesagt werden, dass unser Elektrolyseur in der Tat nicht die vollen 0,3 kg/h liefern kann, wie es im Experiment der Fall war. Die Wirkungsgradangaben für den Elektrolyseur sind jedoch aus den experimentellen Daten abgeleitet, die nur die Leistungsaufnahme des Elektrolyseurs selbst berücksichtigen.

| Efficiency-Report   |                             | Date 03.12.19     | Start 16:10:30 | End Time 16:15:30 |
|---|-----------------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Plant State:  |                             |                   |                |                   |
| pressure/temp methanisation = 9.41barg / 249°C                                |                             |                   |                |                   |
| <b>Reactor Efficiency HHV</b>   |                             |                   |                |                   |
| HHV_feed (without recycle)  | 11.8 kW                     |                   |                |                   |
| HHV_out (without recycle)   | 9.03 kW                     |                   |                |                   |
| reactor efficiency  | 76.4%                       |                   |                |                   |
| theoretical maximum sabatier efficiency                                       | 77.9%                       |                   |                |                   |
| Reactor Efficiency in comparasion with thoretical maximum                     | 98.0%                       |                   |                |                   |
| <b>Reactor efficiency mol (Formel 4.5, Skript Power-to-Gas_V3, M. Friedl)</b> |                             |                   |                |                   |
| Beta_Meth_n_CO2   | 97.28%                      |                   |                |                   |
| Beta_Meth_n_H2  | 97.44%                      |                   |                |                   |
| Beta_Meth_n_total   | 97.41%                      |                   |                |                   |
| <b>Methanation Circuit HHV</b>  |                             |                   |                |                   |
| HHV_entering the methanation section (including recycle)                      | 11.8 kW                     |                   |                |                   |
| HHV exit the methanation-section  | 8.87 kW                     |                   |                |                   |
| theoretical maximum methanation efficiency (without expenses)                 | 75.0%                       |                   |                |                   |
| th. methanation efficiency in comparasion with th. Max                        | 96.3%                       |                   |                |                   |
| Expensens (C67, Heating wires, ...)   | 1.36 kW                     |                   |                |                   |
| real methanation efficiency   | 67.3%                       |                   |                |                   |
| <b>Theoretical Efficiency System without thermal losses (SOE uncertain)</b>   |                             |                   |                |                   |
| Conversion SOE  | 0.0%                        |                   |                |                   |
| P-22 Flow   | 3.502 kg/h                  |                   |                |                   |
| mpkt H2   | 0.300 kg/h                  |                   |                |                   |
| mpkt H2 SOE   | 0.000 kg/h                  |                   |                |                   |
| mpkt H2 PEM   | 0.300 kg/h                  |                   |                |                   |
| Q* HHV SOE  | 0.0 kW                      |                   |                |                   |
| Q* HHV PEM  | 11.82 kW                    |                   |                |                   |
| Efficiency SOE  | 84.0%                       | assumption        |                |                   |
| Efficiency PEM  | 53.8%                       | experimental data |                |                   |
| Q* el SOE   | 0.0 kW                      |                   |                |                   |
| Q* el PEM   | 21.97 kW                    |                   |                |                   |
| Extra el needed for evaporation   | 0.52 kW                     |                   |                |                   |
| Compression H2 SOE  | 0.00 kW                     |                   |                |                   |
| Q* el Sum   | 22.5 kW                     |                   |                |                   |
| System efficiency output / input  | 39.4%                       |                   |                |                   |
| <b>EVAPORATION</b>  |                             |                   |                |                   |
| efficiency  |                             |                   |                |                   |
| Efficiency heating circuit 1  | Evap. / (Evap. + Losses)    |                   | 51.4%          |                   |
| Efficiency heating circuit 2  | Evap. / (Q* el G-70 + Q*_R) |                   | 49.5%          |                   |
| Energy for evaporation  |                             |                   |                |                   |
| Q*_R  | 1.75 kW                     |                   |                |                   |
| Q* Evaporation  | -2.27 kW                    |                   |                |                   |
| Q* extra from electrical  | 0.52 kW                     |                   |                |                   |
| possible percent from reaction  | 77.1%                       |                   |                |                   |
| <b>Efficiency Electrolyser Proton PEM</b>                                     |                             |                   |                |                   |
| Power from PEM  | 13.6 kW                     |                   |                |                   |
| H2 Flow max.  | 0.186 kg/h                  |                   |                |                   |
| HHV H2 Flow   | 7.32 kW                     |                   |                |                   |
| Efficiency Proton PEM HHV   | 53.8%                       |                   |                |                   |
| <b>Molstream</b>  |                             |                   |                |                   |
|   | mol/h                       |                   |                |                   |
| C-Atome Feed (Point 2+1)  | 45.26                       |                   |                |                   |
| C-Atome Prod (Point 3)  | 45.78                       |                   |                |                   |
| delta C-atoms vs. Feed  | +0.528                      |                   | 1.17%          |                   |
| CO2 Feed (Point 2+1)  | 36.60                       |                   |                |                   |
| CO2 Prod (Point 3)  | 0.99                        |                   |                |                   |
| CO2 converted   | -35.60                      |                   | 97.28%         |                   |
| CH4 Feed (Point 2+1)  | 8.66                        |                   |                |                   |
| CH4 Product   | 44.79                       |                   |                |                   |
| CH4 generated   | 36.13                       |                   |                |                   |
| Diff 'CO2 used' to 'CH4 generated'  | 0.53                        |                   | err= 1.46%     |                   |
| H2 Feed (Point 2 + 1)   | 151.67                      |                   |                |                   |
| H2 Product (Point 3)  | 3.88                        |                   |                |                   |
| H2 converted (calculated by MFC & MS)   | 147.79                      |                   | 97.44%         |                   |
| H2 converted by CH4 prod  | 144.52                      |                   | 95.28%         |                   |
| H2 converted by CO2 useage  | 142.41                      |                   | 93.89%         |                   |
| H2O generated (calculated by CH4 production)                                  | 72.26                       |                   |                |                   |

Abbildung 51: Wirkungsgradberechnungen für 100% Wasserstoff aus der PEM-Elektrolyse.

Die Wirkungsgradberechnung berücksichtigt weiterhin den zusätzlichen Wärmebedarf für die Verdampfung der 3,5 kg/h Dampf. Dies wurde gewählt, um eine zu 100 % vergleichbare Situation mit der nächsten Auswertung zu haben. Bei ausschließlicher Verwendung von H2 aus unserer PEM (und unter der Annahme, dass diese PEM die vollen 0,3 kg/h H2 liefern könnte) beträgt der **Systemwirkungsgrad 39,4 %**.

## 5.5.2 Auswertung nur unter Berücksichtigung der Hochtemperaturelektrolyse

Die gleichen Berechnungen wurden für den Fall durchgeführt, dass der gesamte Wasserstoff durch die Hochtemperatur (HT)-Elektrolyse geliefert würde. Die Dampfumwandlung wurde mit 76,6 % angenommen, um den zugeführten Dampf und den erforderlichen Wasserstoffdurchsatz aufeinander abzustimmen. Weiterhin wird für die HT-Elektrolyse ein Wirkungsgrad von 84 % angenommen. Diese Werte stimmen mit Literaturdaten überein und die Konversionszahl liegt nahe am theoretischen Optimum für die Dampfelektrolyse [17].

| Efficiency-Report   | Date 03.12.19  | Start 16:10:30 | End Time 16:15:30  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
|---|--|----------------|--|---------|----------------------------------|---------|---|-------|--|------------|---|---------|--|------------|---|------------------------------------|----------------|----------------|-------------------|--------------|---|-------------|---------|---------------------------|------------|---------|--|------------------------------|--------------------------|---------|------------------------------|---|----------------|------------------------|-------|--|-----------------|-------------------|---------|----------------|-----------|----------|--------------------------|--|-----------|--------------------------------|---------|-------|---------------------------------|--|---------|--|--------------------|--|---------|--|-----------|--|---------|--|----------------------------------|--|--------------|--|--|-----------|-------|--|--------------------------|-------|--|------------------------|-------|--|------------------------|--------|-------|----------------------|-------|--|--------------------|------|--|---------------|--------|--------|----------------------|------|--|-------------|-------|--|---------------|-------|--|------------------------------------|------|------------|-----------------------|--------|--|----------------------|------|--|---------------------------------------|--------|--------|--------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|--|-------|--|--|--|
| Plant State:<br>pressure/temp methanisation = 9.41 barg / 249°C   |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Reactor Efficiency HHV</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>HHV_feed (without recycle)</td><td>11.8 kW</td></tr> <tr><td>HHV_out (without recycle)</td><td>9.03 kW</td></tr> <tr><td>reactor efficiency</td><td>76.4%</td></tr> <tr><td>theoretical maximum sabatier efficiency</td><td>77.9%</td></tr> <tr><td>Reactor Efficiency in comparasion with thoretical maximum</td><td>98.0%</td></tr> <tr> <th colspan="2">Reactor efficiency mol (Formel 4.5, Skript Power-to-Gas_V3, M. Friedl)</th> </tr> <tr><td>Beta_Meth_n_CO2</td><td>97.28%</td></tr> <tr><td>Beta_Meth_n_H2</td><td>97.44%</td></tr> <tr><td>Beta_Meth_n_total</td><td>97.41%</td></tr> </tbody> </table>   | Reactor Efficiency HHV   |                | HHV_feed (without recycle)                               | 11.8 kW | HHV_out (without recycle)        | 9.03 kW | reactor efficiency  | 76.4% | theoretical maximum sabatier efficiency                | 77.9%      | Reactor Efficiency in comparasion with thoretical maximum | 98.0%   | Reactor efficiency mol (Formel 4.5, Skript Power-to-Gas_V3, M. Friedl) |            | Beta_Meth_n_CO2   | 97.28%                             | Beta_Meth_n_H2 | 97.44%         | Beta_Meth_n_total | 97.41%       | <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="3">EVAPORATION</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>efficiency</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Efficiency heating circuit 1</td><td>Evap. / (Evap. + Losses)</td><td>51.4%</td></tr> <tr><td>Efficiency heating circuit 2</td><td>Evap. / (Q* el G-70 + Q*<sub>r</sub>)</td><td>49.5%</td></tr> <tr> <th colspan="3">Energy for evaporation</th> </tr> <tr><td>Q*<sub>r</sub></td><td></td><td>1.75 kW</td></tr> <tr><td>Q* Evaporation</td><td></td><td>-2.27 kW</td></tr> <tr><td>Q* extra from electrical</td><td></td><td>0.52 kW</td></tr> <tr><td>possible percent from reaction</td><td></td><td>77.1%</td></tr> </tbody> </table> | EVAPORATION |         |                           | efficiency |         |  | Efficiency heating circuit 1 | Evap. / (Evap. + Losses) | 51.4%   | Efficiency heating circuit 2 | Evap. / (Q* el G-70 + Q* <sub>r</sub> ) | 49.5%          | Energy for evaporation |       |  | Q* <sub>r</sub> |                   | 1.75 kW | Q* Evaporation |           | -2.27 kW | Q* extra from electrical |  | 0.52 kW   | possible percent from reaction |         | 77.1% |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Reactor Efficiency HHV  |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| HHV_feed (without recycle)  | 11.8 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| HHV_out (without recycle)   | 9.03 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| reactor efficiency  | 76.4%  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| theoretical maximum sabatier efficiency   | 77.9%  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Reactor Efficiency in comparasion with thoretical maximum   | 98.0%  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Reactor efficiency mol (Formel 4.5, Skript Power-to-Gas_V3, M. Friedl)  |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Beta_Meth_n_CO2   | 97.28%   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Beta_Meth_n_H2  | 97.44%   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Beta_Meth_n_total   | 97.41%   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| EVAPORATION   |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| efficiency  |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Efficiency heating circuit 1  | Evap. / (Evap. + Losses)   | 51.4%          |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Efficiency heating circuit 2  | Evap. / (Q* el G-70 + Q* <sub>r</sub> )                              | 49.5%          |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Energy for evaporation  |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Q* <sub>r</sub>   |  | 1.75 kW        |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Q* Evaporation  |  | -2.27 kW       |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Q* extra from electrical  |  | 0.52 kW        |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| possible percent from reaction  |  | 77.1%          |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Methanation Circuit HHV</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>HHV_entering the methanation section (including recycle)</td><td>11.8 kW</td></tr> <tr><td>HHV_exit the methanation-section</td><td>8.87 kW</td></tr> <tr><td>theoretical maximum methanation efficiency (without expenses)</td><td>75.0%</td></tr> <tr><td>th. methanation efficiency in comparasion with th. Max</td><td>96.3%</td></tr> <tr><td>Expensens (C67, Heating wires, ...)</td><td>1.36 kW</td></tr> <tr><td>real methanation efficiency</td><td>67.3%</td></tr> </tbody> </table>  | Methanation Circuit HHV  |                | HHV_entering the methanation section (including recycle) | 11.8 kW | HHV_exit the methanation-section | 8.87 kW | theoretical maximum methanation efficiency (without expenses) | 75.0% | th. methanation efficiency in comparasion with th. Max | 96.3%      | Expensens (C67, Heating wires, ...)                       | 1.36 kW | real methanation efficiency  | 67.3%      | <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Efficiency Electrolyser Proton PEM</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Power from PEM</td><td>13.6 kW</td></tr> <tr><td>H2 Flow max.</td><td>0.186 kg/h</td></tr> <tr><td>HHV H2 Flow</td><td>7.32 kW</td></tr> <tr><td>Efficiency Proton PEM HHV</td><td>53.8%</td></tr> </tbody> </table> | Efficiency Electrolyser Proton PEM |                | Power from PEM | 13.6 kW           | H2 Flow max. | 0.186 kg/h  | HHV H2 Flow | 7.32 kW | Efficiency Proton PEM HHV | 53.8%      |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Methanation Circuit HHV   |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| HHV_entering the methanation section (including recycle)  | 11.8 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| HHV_exit the methanation-section  | 8.87 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| theoretical maximum methanation efficiency (without expenses)   | 75.0%  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| th. methanation efficiency in comparasion with th. Max  | 96.3%  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Expensens (C67, Heating wires, ...)   | 1.36 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| real methanation efficiency   | 67.3%  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Efficiency Electrolyser Proton PEM  |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Power from PEM  | 13.6 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| H2 Flow max.  | 0.186 kg/h   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| HHV H2 Flow   | 7.32 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Efficiency Proton PEM HHV   | 53.8%  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Theoretical Efficiency System without thermal losses (SOE uncertain)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Conversion SOE</td><td></td><td>76.6%</td><td></td></tr> <tr><td>P-22 Flow</td><td>3.502 kg/h</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>mpkt H2</td><td>0.300 kg/h</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>mpkt H2 SOE</td><td>0.300 kg/h</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>mpkt H2 PEM</td><td>0.000 kg/h</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Q* HHV SOE</td><td>11.8 kW</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Q* HHV PEM</td><td>0.00 kW</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Efficiency SOE</td><td>assumption</td><td>84.0%</td><td></td></tr> <tr><td>Efficiency PEM</td><td>experimental data</td><td>53.8%</td><td></td></tr> <tr><td>Q* el SOE</td><td></td><td>14.1 kW</td><td></td></tr> <tr><td>Q* el PEM</td><td></td><td>0.01 kW</td><td></td></tr> <tr><td>Extra el needed for evaporation</td><td></td><td>0.52 kW</td><td></td></tr> <tr><td>Compression H2 SOE</td><td></td><td>0.46 kW</td><td></td></tr> <tr><td>Q* el Sum</td><td></td><td>15.1 kW</td><td></td></tr> <tr><td>System efficiency output / input</td><td></td><td><b>58.9%</b></td><td></td></tr> </tbody> </table> | Theoretical Efficiency System without thermal losses (SOE uncertain) |                |  |         | Conversion SOE                   |         | 76.6%   |       | P-22 Flow  | 3.502 kg/h |   |         | mpkt H2  | 0.300 kg/h |   |                                    | mpkt H2 SOE    | 0.300 kg/h     |                   |              | mpkt H2 PEM   | 0.000 kg/h  |         |                           | Q* HHV SOE | 11.8 kW |  |                              | Q* HHV PEM               | 0.00 kW |                              |   | Efficiency SOE | assumption             | 84.0% |  | Efficiency PEM  | experimental data | 53.8%   |                | Q* el SOE |          | 14.1 kW                  |  | Q* el PEM |                                | 0.01 kW |       | Extra el needed for evaporation |  | 0.52 kW |  | Compression H2 SOE |  | 0.46 kW |  | Q* el Sum |  | 15.1 kW |  | System efficiency output / input |  | <b>58.9%</b> |  | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Molstream</th> <th colspan="2">mol/h</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C-Atome Feed (Point 2+1)</td><td>45.26</td><td></td></tr> <tr><td>C-Atome Prod (Point 3)</td><td>45.78</td><td></td></tr> <tr><td>delta C-atoms vs. Feed</td><td>+0.528</td><td>1.17%</td></tr> <tr><td>CO2 Feed (Point 2+1)</td><td>36.60</td><td></td></tr> <tr><td>CO2 Prod (Point 3)</td><td>0.99</td><td></td></tr> <tr><td>CO2 converted</td><td>-35.60</td><td>97.28%</td></tr> <tr><td>CH4 Feed (Point 2+1)</td><td>8.66</td><td></td></tr> <tr><td>CH4 Product</td><td>44.79</td><td></td></tr> <tr><td>CH4 generated</td><td>36.13</td><td></td></tr> <tr><td>Diff 'CO2 used' to 'CH4 generated'</td><td>0.53</td><td>err= 1.46%</td></tr> <tr><td>H2 Feed (Point 2 + 1)</td><td>151.67</td><td></td></tr> <tr><td>H2 Product (Point 3)</td><td>3.88</td><td></td></tr> <tr><td>H2 converted (calculated by MFC &amp; MS)</td><td>147.79</td><td>97.44%</td></tr> <tr><td>H2 converted by CH4 prod</td><td>144.52</td><td>95.28%</td></tr> <tr><td>H2 converted by CO2 useage</td><td>142.41</td><td>93.89%</td></tr> <tr><td>H2O generated (calculated by CH4 production)</td><td>72.26</td><td></td></tr> </tbody> </table> | Molstream | mol/h |  | C-Atome Feed (Point 2+1) | 45.26 |  | C-Atome Prod (Point 3) | 45.78 |  | delta C-atoms vs. Feed | +0.528 | 1.17% | CO2 Feed (Point 2+1) | 36.60 |  | CO2 Prod (Point 3) | 0.99 |  | CO2 converted | -35.60 | 97.28% | CH4 Feed (Point 2+1) | 8.66 |  | CH4 Product | 44.79 |  | CH4 generated | 36.13 |  | Diff 'CO2 used' to 'CH4 generated' | 0.53 | err= 1.46% | H2 Feed (Point 2 + 1) | 151.67 |  | H2 Product (Point 3) | 3.88 |  | H2 converted (calculated by MFC & MS) | 147.79 | 97.44% | H2 converted by CH4 prod | 144.52 | 95.28% | H2 converted by CO2 useage | 142.41 | 93.89% | H2O generated (calculated by CH4 production) | 72.26 |  |  |  |
| Theoretical Efficiency System without thermal losses (SOE uncertain)  |  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Conversion SOE  |  | 76.6%          |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| P-22 Flow   | 3.502 kg/h   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| mpkt H2   | 0.300 kg/h   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| mpkt H2 SOE   | 0.300 kg/h   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| mpkt H2 PEM   | 0.000 kg/h   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Q* HHV SOE  | 11.8 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Q* HHV PEM  | 0.00 kW  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Efficiency SOE  | assumption   | 84.0%          |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Efficiency PEM  | experimental data  | 53.8%          |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Q* el SOE   |  | 14.1 kW        |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Q* el PEM   |  | 0.01 kW        |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Extra el needed for evaporation   |  | 0.52 kW        |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Compression H2 SOE  |  | 0.46 kW        |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Q* el Sum   |  | 15.1 kW        |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| System efficiency output / input  |  | <b>58.9%</b>   |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Molstream   | mol/h  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| C-Atome Feed (Point 2+1)  | 45.26  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| C-Atome Prod (Point 3)  | 45.78  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| delta C-atoms vs. Feed  | +0.528   | 1.17%          |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| CO2 Feed (Point 2+1)  | 36.60  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| CO2 Prod (Point 3)  | 0.99   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| CO2 converted   | -35.60   | 97.28%         |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| CH4 Feed (Point 2+1)  | 8.66   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| CH4 Product   | 44.79  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| CH4 generated   | 36.13  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| Diff 'CO2 used' to 'CH4 generated'  | 0.53   | err= 1.46%     |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| H2 Feed (Point 2 + 1)   | 151.67   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| H2 Product (Point 3)  | 3.88   |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| H2 converted (calculated by MFC & MS)   | 147.79   | 97.44%         |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| H2 converted by CH4 prod  | 144.52   | 95.28%         |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| H2 converted by CO2 useage  | 142.41   | 93.89%         |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |
| H2O generated (calculated by CH4 production)  | 72.26  |                |  |         |                                  |         |   |       |  |            |   |         |  |            |   |                                    |                |                |                   |              |   |             |         |                           |            |         |  |                              |                          |         |                              |   |                |                        |       |  |                 |                   |         |                |           |          |                          |  |           |                                |         |       |                                 |  |         |  |                    |  |         |  |           |  |         |  |                                  |  |              |  |  |           |       |  |                          |       |  |                        |       |  |                        |        |       |                      |       |  |                    |      |  |               |        |        |                      |      |  |             |       |  |               |       |  |                                    |      |            |                       |        |  |                      |      |  |                                       |        |        |                          |        |        |                            |        |        |  |       |  |  |  |

Abbildung 52: Wirkungsgradberechnungen für 100 % Wasserstoff aus der Hochtemperaturelektrolyse

Unter diesen Bedingungen wird der Energiebedarf für die Komprimierung des durch die HT-Elektrolyse erzeugten Wasserstoffs berechnet und in die Wirkungsgradberechnungen einbezogen - ebenso wie die bereits erwähnte zusätzliche Wärme zur Verdampfung des Wassers.

Unter diesen Bedingungen ergibt sich ein Systemwirkungsgrad von **58,9 %**, was einem Wirkungsgradgewinn von **19,5 Prozentpunkten** entspricht.

## 5.6 Schlussfolgerungen Versuchsauswertung

---

Die obige Auswertung ist vorläufig und basiert auf Daten aus einem Experiment. Die Daten müssen durch zusätzliche Experimente bei gleichen Betriebsbedingungen bestätigt werden.

Von besonderem Interesse ist der Fehlerbereich für die oben berechneten Systemwirkungsgrade. Leider ist es mit einem einzigen, bisher vollständig ausgewerteten Experiment nicht möglich, einen Bereich für diese Fehlerspanne anzugeben. Eine sehr grobe Schätzung für diese Fehlerspanne würde bei +/- 5,5 % liegen, aber wie erwähnt sind Wiederholungsexperimente die einzige verlässliche Methode, um diesen Bereich zu ermitteln.

Es wird an dieser Stelle kein Versuch unternommen, die Daten in Richtung einer industriellen Anwendung zu extrapolieren, da die Basis für die Bewertung zu schmal ist und keine vollständige Einschätzung der Skalenauswirkungen im vorliegenden System zulässt.

Im Nachfolgenden eine Liste von Empfehlungen, die bei der weiteren experimentellen Tätigkeit und Auswertung berücksichtigt werden sollten:

- Längere Betriebszeit bei konstanten Bedingungen, damit sich das System vollständig im stationären Zustand befindet.
- Optimierung der Gastrocknung und Aufrüstung, um Einspritzbedingungen zu erreichen.
- Reinigung des Filters F-513, um höhere Eingangsdrücke an der Membran F-64 zu ermöglichen.
- Geringere Durchsatzraten des Thermoöls, um experimentelle Fehler zu reduzieren, die durch sehr kleine Temperaturunterschiede entstehen
- Einbeziehung aller Stromverbrauchsdaten (muss überprüft werden), um ein vollständiges Bild der Effizienz zu erhalten
- Das Excel-Auswertungstool wurde nicht gründlich auf Fehler oder Inkonsistenzen überprüft, dies muss nachgeholt werden.
- Fokussierung auf die Einschränkungen der Kleinanlage und Ermittlung der Unterschiede/Verbesserungen bei der Vergrößerung auf eine industrielle Anlage

Leider steht der Betrieb des Prüfstands mit dem solid oxide-Elektrolyseur zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts noch aus.

## Danksagung

---

Die oben beschriebenen Forschungstätigkeiten und Erkenntnisse sind das Ergebnis einer gemeinschaftlichen Bemühung des gesamten Power-to-Gas-Teams am IET. Der Autor leitete dieses Team und möchte den folgenden Personen seinen aufrichtigen Dank aussprechen: Justin Lydement, Christoph Steiner, Robin Leonhard und Christoph Morger.

Dieser Bericht wäre ohne die Hilfe verschiedener Personen nicht zustande gekommen, denen wir an dieser Stelle herzlich danken möchten: Zoe Stadler, Dr. Luiz C.R. de Sousa, Prof. Dr. Markus Friedl, Prof. Dr. A. Heel, Dr. B. Welte.

Die Forschungsplattform konnte nur dank der finanziellen Unterstützung der HEPP-Partner realisiert werden, denen der Autor ebenfalls seinen Dank aussprechen möchte. Die Logos dieser Partner sind in Abbildung 1 dargestellt.

# Anhang

---

## Inhaltsverzeichnis Anhang:

---

### Anhang A: Verzeichnisse

- Abbildungen
- Tabellen
- Literaturverzeichnis

### Anhang B: Phase 1

-

### Anhang C: Phase 2

- Durchgeführte Versuche im Jahr 2019
- Auswertung Membranteststand, Test Serie 1
- Auswertung Membranteststand, Test Serie 2
- Auswertung Membranteststand, Test Serie 3
- Datentabelle Reaktorperformance 7. bis 8. September, 2021

### Anhang D: Phase 3

-

### Anhang E: Phase 4

-

## Anhang A: Verzeichnisse

### Abbildungen

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 1: Projektpartner im Projekt HEPP.....   | 3  |
| Abbildung 2: Schema des Reaktions- und Aufbereitungsabschnittes der PtG-Anlage.....  | 3  |
| Abbildung 3: Mikrothermischer CMOS Chip von Sensirion .....  | 4  |
| Abbildung 4: Korrelation des Methangehalts in Gasmischungen mit bis zu 35 mol-% CO <sub>2</sub> und 20 mol-% H <sub>2</sub> .....  | 5  |
| Abbildung 5: Korrelationsfehler für die Methangehaltbestimmung.....  | 5  |
| Abbildung 6: Korrelation des Wasserstoffgehalts in Gasmischungen mit bis zu 35 mol-% CO <sub>2</sub> und Methan.....   | 6  |
| Abbildung 7: Korrelationsfehler für die Wasserstoffgehaltbestimmung.....   | 6  |
| Abbildung 8 Teststand für die experimentelle Untersuchung der Mems-Sensoren.....   | 7  |
| Abbildung 9: Korrekturfaktor für flonic-Sensoren.....  | 9  |
| Abbildung 10: Druckabhängigkeit static-Sensor.....   | 12 |
| Abbildung 11: Gasmessstellen-Konzept für eine Automatisierung der HEPP-Anlage.....   | 13 |
| Abbildung 12: Schema der Katalysatorfüllung mit HZI Katalysator, oben (bzw. der Gaseinlass) ist im Schema links, unten (bzw. der Produktauslass) ist im Schema rechts.....                   | 15 |
| Abbildung 13: Versuchsaufbau für Membranmodul-Tests.....   | 15 |
| Abbildung 14: Versuchsaufbau Membranversuchsreihe 2018 .....   | 16 |
| Abbildung 15 Funktionsmodus und relative Permeationsrate über Polyimid Membranen (Quelle: Evonik).....   | 17 |
| Abbildung 16: Schema HEPP-Anlage, Permeat-Rückführung .....  | 20 |
| Abbildung 17: Massenströme der Edukte sowie die Werte der Parameter Alpha und Beta im Versuch 7 .....  | 21 |
| Abbildung 18: Temperaturverlauf im Reaktor im Versuch 7 .....  | 22 |
| Abbildung 19: Temperaturprofile im Reaktor .....   | 23 |
| Abbildung 20: Gaszusammensetzung am Reaktoraustritt nach der Kondensation im Versuch Nr. 7.....  | 24 |
| Abbildung 21: Verlauf der Messkurven über die Reaktorperformance-Kampagne vom 7. - 8. September 2021.....  | 26 |
| Abbildung 22: Performancetest Methanisierungsreaktor.....  | 27 |
| Abbildung 23: Gaszusammensetzung am Membraneinlass (Istwerte: Punkte. Sollwerte: Linien).....  | 29 |
| Abbildung 24: Schema der Gaskühlung und Kondensatsammlung der HEPP Anlage. (E-52, 53 und 55: kondensierende Wärmetauscher) 31  |    |
| Abbildung 25: HEPP Anlagenschema - Betrieb Membran-Versuch .....   | 32 |
| Abbildung 26: Messdatenaufzeichnung des Membran-Versuchs unter Einsatzbedingungen.....   | 33 |
| Abbildung 27: HEPP Anlagenschema – Anfahrstrategie .....   | 35 |
| Abbildung 28: Messdatenaufzeichnung des Anfahrversuchs.....  | 36 |
| Abbildung 29: Konzept der Selbstregeneration eines Perowskit-Katalysators durch Redox-Zyklen. Die grünen Atome stellen das aktive Metall im Perowskit-Gitter dar.....                        | 38 |
| Abbildung 30: Prinzip des Sorptionskatalysators.....   | 39 |
| Abbildung 31: Schemata HEPP, Betrieb SEM-Reaktor im Methanisierungsmodus, grüner Pfad.....   | 40 |
| Abbildung 32: Schemata HEPP, Betrieb SEM-Reaktor im Trocknungsmodus, roter Pfad .....  | 41 |
| Abbildung 33: Untersuchung einer selbstregenerierenden Katalysatorprobe.....   | 42 |
| Abbildung 34: (a) TPR- und (b) TPO-Experimente, durchgeführt an LNF-Proben.....  | 43 |
| Abbildung 35: TPR-Kurven an LNF-Proben mit x = 0.2 .....   | 44 |
| Abbildung 36: Gaskonzentrationen am Reaktoreinlass (a) und -auslass (b).....   | 45 |
| Abbildung 37: Entwicklung der Methanausbeute in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung.....   | 46 |
| Abbildung 38: SEM Katalysator Herstellungsschritte.....  | 47 |
| Abbildung 39: REM-Aufnahme von PMMA Porenformer gebildetes Porensystem (links).....  | 47 |
| Abbildung 40: H <sub>2</sub> S-vergifteter Katalysator (orange) der durch Redox-Zyklieren seine ursprüngliche Performance (blau) wieder erreicht (grün, rot).....                            | 48 |
| Abbildung 41: Wasseradsorptionskapazität des 13X. Quelle: Zeochem.....   | 49 |
| Abbildung 42: Versuchsaufbau zur Messung des Wassergehalts in Sorptionsreaktoren.....  | 51 |
| Abbildung 43: Proof-of-concept, sorptionsverstärkte Methanisierungskatalysator.....  | 52 |
| Abbildung 44: SEM-Reaktor in der HEPP Anlage integriert neben Hauptreaktor (mit konventionellem Katalysator).....  | 55 |
| Abbildung 45: SEM-Versuch mit H <sub>2</sub> Trocknung und einem Gasfluss 247 mln/min mit einem Verhältnis 4,2:1 (H <sub>2</sub> zu CO <sub>2</sub> ) und einem Systemdruck von 350mbar..... | 56 |
| Abbildung 46 SEM-Versuch mit CH <sub>4</sub> Trocknung und einem Gasfluss 244 mln/min bei eine Verhältnis 4,2:1 (H <sub>2</sub> zu CO <sub>2</sub> ) und einem Systemdruck von 750mbar.....  | 57 |
| Abbildung 47: Skalierbarer Festbettreaktor der Firma Fluitec und zusätzlicher Thermoölwärmetauscher der Firma Regloplas zum Betrieb von Reaktoren ohne Hotspots.....                         | 59 |
| Abbildung 48: Massen- und Molbilanzen zum Methanisierungsteil des Experiments 20191203. R51 = Reaktor, E-50 bis E-55 = Wärmetauscher, F-64 = Membran.....                                    | 61 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 49: Membranbetriebsparameter von Experiment 009.....  | 62 |
| Abbildung 50: Energiebilanz des Wärmemanagementsystems.....   | 63 |
| Abbildung 51: Wirkungsgradberechnungen für 100% Wasserstoff aus der PEM-Elektrolyse.....                  | 64 |
| Abbildung 52: Wirkungsgradberechnungen für 100 % Wasserstoff aus der Hochtemperaturelektrolyse.....       | 65 |
| Abbildung 53: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Retentat Test Serie 1.....                      | 75 |
| Abbildung 54: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Permeat Test Serie 1.....                       | 76 |
| Abbildung 55: Massenbilanz Retentat Test Serie 1.....   | 76 |
| Abbildung 56: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Retentat Test Serie 2.....                      | 78 |
| Abbildung 57: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Permeat Test Serie 2.....                       | 79 |
| Abbildung 58: Massenbilanz Retentat Test Serie 2.....   | 79 |
| Abbildung 59: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Retentat Test Serie 3.....                      | 81 |
| Abbildung 60: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Permeat Test Serie 3.....                       | 82 |
| Abbildung 61: Massenbilanz Retentat Test Serie 3.....   | 82 |
| Abbildung 62: Verlauf der Messkurven über die Reaktorperformance-Kampagne vom 7. - 8. September 2021..... | 85 |
| Abbildung 63: Messdatenaufzeichnung des Membran-Versuchs unter Einsatzbedingungen.....                    | 86 |
| Abbildung 64: Messdatenaufzeichnung des Anfahrversuchs.....   | 87 |

## Tabellen

|   |    |
|---|----|
| Tabelle 1: Sensormodelle und Eigenschaften, Angaben Stand 2017.....   | 2  |
| Tabelle 2: Gaszusammensetzung und Betriebsbedingungen an den Messstellen.....   | 3  |
| Tabelle 3: Gaszusammensetzungen der Versuche mit flonic-Sensoren.....   | 8  |
| Tabelle 4: Schallgeschwindigkeit der reinen Gase (bei 20°C, 1 bar).....   | 9  |
| Tabelle 5: Messwerte zur Gaszusammensetzung gemessen mit dem Prozessmassenspektrometer und flonic-Sensoren.....   | 10 |
| Tabelle 6: Abweichungen (als Absolutwerte) zwischen den Konzentrationsmesswerten von Prozess MS und flonic-Sensoren.....  | 10 |
| Tabelle 7: Messungen mit ‚static‘ Mems-Sensor.....  | 11 |
| Tabelle 8: Erwartete Betriebsbedingungen des Membranmoduls bei der HEPP Anlage.....   | 18 |
| Tabelle 9: Gaszusammensetzung aus vergangene Experimente.....   | 18 |
| Tabelle 10: Angestrebte Zusammensetzung am Membraneinlass.....  | 18 |
| Tabelle 11: Sollwerte für den Versuchsplan.....   | 19 |
| Tabelle 12: Betriebsparameter zur Ermittlung der Reaktorperformance, 7. - 8. September 2021.....  | 25 |
| Tabelle 13: Reaktorperformance, Phase 5 & 6, Konzentrationen am Reaktorausgang.....   | 27 |
| Tabelle 14: Versuchsparameter (Ein=Einlass; Per.= Permeat; Ret.= Retentat;).....  | 28 |
| Tabelle 15: Auswertung des Membran-Versuchs unter Einsatzbedingungen. Die Bilanzierungsphasen beziehen sich auf die in Abbildung 26 eingezeichneten Zeitspannen, von welchen die Mittelwerte gebildet wurden..... | 34 |
| Tabelle 16: Experimentelle Parameter für Experiment 009.....  | 60 |
| Tabelle 17: Übersicht durchgeführte Versuche im Jahr 2019.....  | 73 |
| Tabelle 18: Versuchsparameter Test Serie 1.....   | 75 |
| Tabelle 19: Mittelwerte und Standardabweichung der Eingangskonzentrationen für Test Serie 1.....  | 77 |
| Tabelle 20: Versuchsparameter Test Serie 2.....   | 78 |
| Tabelle 21: Mittelwerte und Standardabweichung der Eingangskonzentrationen für Test Serie 2.....  | 80 |
| Tabelle 22: Versuchsparameter Test Serie 3.....   | 81 |
| Tabelle 23: Datentabelle Reaktorperformance 7. bis 8. September, 2021.....  | 84 |

## Literaturverzeichnis

- [1] Götz, M., J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, and T. Kolb, *Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*. *Renewable Energy*, 2016. **85**(C): p. 1371-1390.
- [2] Rönsch, S., J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, and S. Bajohr, *Review on methanation – From fundamentals to current projects*. *Fuel*, 2016. **166**: p. 276-296.
- [3] Aziz, M.A.A., A.A. Jalil, S. Triwahyono, and A. Ahmad, *CO<sub>2</sub> methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects*. *Green Chemistry*, 2015. **17**(5): p. 2647-2663.
- [4] Argyle, M.D. and C.H. Bartholomew, *Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review*. *Catalysts*, 2015. **5**(1): p. 145-269.
- [5] Bibby, D.M., R.F. Howe, and G.D. McLellan, *Coke formation in high-silica zeolites*. *Applied Catalysis A: General*, 1992. **93**(1): p. 1-34.
- [6] Zhang, G., T. Sun, J. Peng, S. Wang, and S. Wang, *A comparison of Ni/SiC and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed total methanation for production of synthetic natural gas*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **462-463**: p. 75-81.
- [7] Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. **212**(1): p. 17-60.
- [8] S. Szabo and I. Bakos, *CORROSION ACCELERATING SURFACE CATALYSTS*. *Corrosion Reviews*, 2002. **20**(1-2): p. 95-104.
- [9] Iwanschitz, B., L. Holzer, A. Mai, and M. Schütze, *Nickel agglomeration in solid oxide fuel cells: The influence of temperature*. *Solid State Ionics*, 2012. **211**: p. 69-73.
- [10] Mouljin, J.A., A.E. van Diepen, and F. Kapteijn, *Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?* *Applied Catalysis A: General*, 2001. **212**(1): p. 3-16.
- [11] Burnat, D., R. Kontic, L. Holzer, P. Steiger, D. Ferri, and A. Heel, *Smart material concept: reversible microstructural self-regeneration for catalytic applications*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. **4**(30): p. 11939-11948.
- [12] Steiger, P., R. Delmelle, D. Foppiano, L. Holzer, A. Heel, M. Nachttegaal, O. Kröcher, and D. Ferri, *Structural Reversibility and Nickel Particle stability in Lanthanum Iron Nickel Perovskite-Type Catalysts*. *ChemSusChem*, 2017. **10**(11): p. 2505-2517.
- [13] Borgschulte, A., N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, and A. Züttel, *Sorption enhanced CO<sub>2</sub> methanation*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(24): p. 9620-9625.
- [14] Delmelle, R., R.B. Duarte, T. Franken, D. Burnat, L. Holzer, A. Borgschulte, and A. Heel, *Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO<sub>2</sub> methanation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. **41**(44): p. 20185-20191.
- [15] Walspurger, S., G.D. Elzinga, J.W. Dijkstra, M. Sarić, and W.G. Haije, *Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations*. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **242**: p. 379-386.
- [16] Borgschulte, A., R. Delmelle, R.B. Duarte, A. Heel, P. Boillat, and E. Lehmann, *Water distribution in a sorption enhanced methanation reactor by time resolved neutron imaging*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. **18**(26): p. 17217-17223.
- [17] Wang, L. et al., 2018. Optimal design of solid-oxide electrolyzer based power-to-methane systems: A comprehensive comparison between steam electrolysis and co-electrolysis. *Applied Energy*, Volume 211, p. 1060–1079.

## Anhang B: Phase 1

---

## Anhang C: Phase 2

### Durchgeführte Versuche im Jahr 2019

Tabelle 15 zeigt eine Übersicht der bis Ende 2019 durchgeführten Experimente an der HEPP Anlage.

*Tabelle 17: Übersicht durchgeführte Versuche im Jahr 2019.*

| Nr. | Datum      | Ziele  | Ergebnisse  |
|-----|------------|--|---|
| 1   | 24.07.2019 | Erstinbetriebnahme des gesamten Systems, heiss mit Reaktion.<br><br>Erste Methanproduktion.          | Anlage während ca. 4 Stunden gefahren. Methan Produktion ca. 0.96: kg/h während etwa 2 Stunden.<br><br>Anfahr- und Abstellprotokoll getestet.   |
| 2   | 30.07.2019 | Wiederholung Versuch 1   | Anfahrzeit (20°C bis ca. 250°C im Reaktor) ca. 2h45. Kann verkürzt werden durch zusätzliche Heizung an der Reaktoreinlaufstrecke.<br><br>Systemdruck ist bei geringen Durchsatz schwierig einzustellen und wird bei Probenahme mit den MS gestört.<br><br>Betreib der Membran muss optimiert werden.<br><br>Optimierung der Gasbehälter im System ist nötig.<br><br>Stabiler Betrieb des 2-Zonen Reaktors möglich unter einhalten einer max. Temperatur in den HotSpots von unter 650 °C. |
| 3   | 12.08.2019 | Testen des Wärmemanagement-Systems<br><br>Testen Begleitheizung Reaktoreinlauf.                      | Anfahrzeit reduziert auf unter 2 Stunden.<br><br>Wasserstoffvordruck muss erhöht werden, um Reaktorbetrieb bei ca. 9 barg zu ermöglichen.<br><br>Probleme mit Gasmessung und Systemdruck noch zu lösen.   |
| 4   | 15.08.2019 | Stabiler Betrieb des Methanisierungsreaktors und der Membran.<br><br>Erster Test mit Dampferzeugung. | Gasqualität bleibt knapp unter Einspeiseanforderungen – weitere Optimierung nötig.<br><br>Überprüfung der Steuerung um die Membran ist nötig (Interlocks und Regelparameter).<br><br>Gute Übereinstimmung der Gaszusammensetzung zwischen MS und MEMS-Sensoren.<br><br>Stabile Dampferzeugung bei ca. 2kg/h mit Druckschwankungen bis 40 mbar (Ziel: unter 20 mbar)<br><br>Durch eine Fehlmanipulation gelangte flüssiges Wasser zur Membran!   |
| 5   | 05.11.2019 | Wiederinbetriebnahme nach Umbau.   | Neue Komponenten erfolgreich getestet. Datenerfassungsrate muss erhöht werden.<br><br>Der tiefe Durchsatz macht einen stabilen Betrieb des Systems bei max. Systemdruck immer noch schwierig.<br><br>Erste Versuche mit dem Recycling-Kompressor.   |

| Nr. | Datum      | Ziele   | Ergebnisse  |
|-----|------------|---|---|
| 6   | 07.11.2019 | Stabile Methanisierung und stabile Dampferzeugung bei max. Leistung des PEM Elektrolyseurs.               | <p>Problem des Einflusses von MS-Probenahme auf Systemdruck gelöst.</p> <p>Stabile Methanisierung über 3 Stunden. Stabile Dampferzeugung bei bis zu 3.2 kg/h mit Druckschwankungen unter +/- 10 mbar.</p> <p>Thermoöl Durchsatz kann massiv reduziert werden was zu bessere Messdaten führt.</p> <p>Stabiler Betrieb der Membran bei <math>\Delta p</math> um 5.5 bar. Einspeisequalität des Produktgases erreicht.</p> |
| 7   | 14.11.2019 | Wie versuch 6 aber mit zusätzlichen Wasserstoff aus Flaschenbündel um Anlage auf max. Leistung zu testen. | <p>Start-up unter 2h. Stabiler Betrieb über fast 5 Stunden.</p> <p>Systemdruck kann bei erhöhtem Durchsatz besser eingestellt und gehalten werden.</p> <p>Stabile Dampferzeugung bei 3.5 kg/h und geringe Druckschwankungen (unter +/- 5 mbar).</p> <p>Wärmemanagement-System bei unterschiedlichen Öltemperaturen getestet.</p>  |
| 8   | 21.11.2019 | Testen des umgebauten Recycling-Strangs   | <p>Anfahrprozedur für Recycling-Kompressor entwickelt.</p> <p>Recycling-Strom noch nicht in den Reaktor eingelassen.</p>  |
| 9   | 01.12.2019 | Testen der Anlage mit Recycling-Strom   | <p>Erfolgreiches Betreiben des Recycling-Loops!</p> <p>Einspeisefähiges Gas schon nach 1h Betrieb erzeugt und zur Tankstelle geleitet.</p>  |
| 10  | 05.12.2019 | Untersuchen des Wärmehaushalts der Anlage   |   |
| 11  | 12.12.2019 | Untersuchen des Wärmehaushalts der Anlage   |   |

Alle bisherigen Versuche wurden mit der konventionellen (PEM) Elektrolyse als Wasserstoffquelle durchgeführt. Bei den letzten Methanisierungs-Versuchen (Nr. 8 und 9) wurde auch Wasserstoff aus Flaschen benutzt um den maximalen Durchsatz der Anlage zu erreichen.

## Auswertung Membranteststand, Test Serie 1

Der Einfluss des Durchflusses bei konstantem Eingangsdruck wurde in dieser Serie bei zwei unterschiedlichen Niveaus der Druckdifferenz zwischen Einlass und Permeat (9 und 5 bar) untersucht. Die Versuchsparameter dieser Serie sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53, Abbildung 54 und Abbildung 55 zusammengefasst.

| Serie | Test # | Druck (barü) |      | $\Delta P$ (bar)<br>Ein/Perm. | V*<br>Ein. (NI/min) | Temperatur<br>Ein. (°C) |
|-------|--------|--------------|------|-------------------------------|---------------------|-------------------------|
|       |        | Ein.         | Perm |                               |                     |                         |
| 1.1   | 8      | 9.6          | 0.6  | 9.0                           | 11.7                | 24.9                    |
| 1.1   | 4      | 9.6          | 0.5  | 9.1                           | 25.4                | 29.0                    |
| 1.1   | 12     | 9.6          | 0.5  | 9.1                           | 34.9                | 27.8                    |
| 1.2   | 11     | 9.6          | 4.6  | 5.0                           | 9.1                 | 26.0                    |
| 1.2   | 7      | 9.6          | 4.6  | 5.0                           | 22.1                | 28.9                    |
| 1.2   | 13     | 9.5          | 4.6  | 5.0                           | 33.5                | 28.6                    |

Tabelle 18: Versuchsparameter Test Serie 1

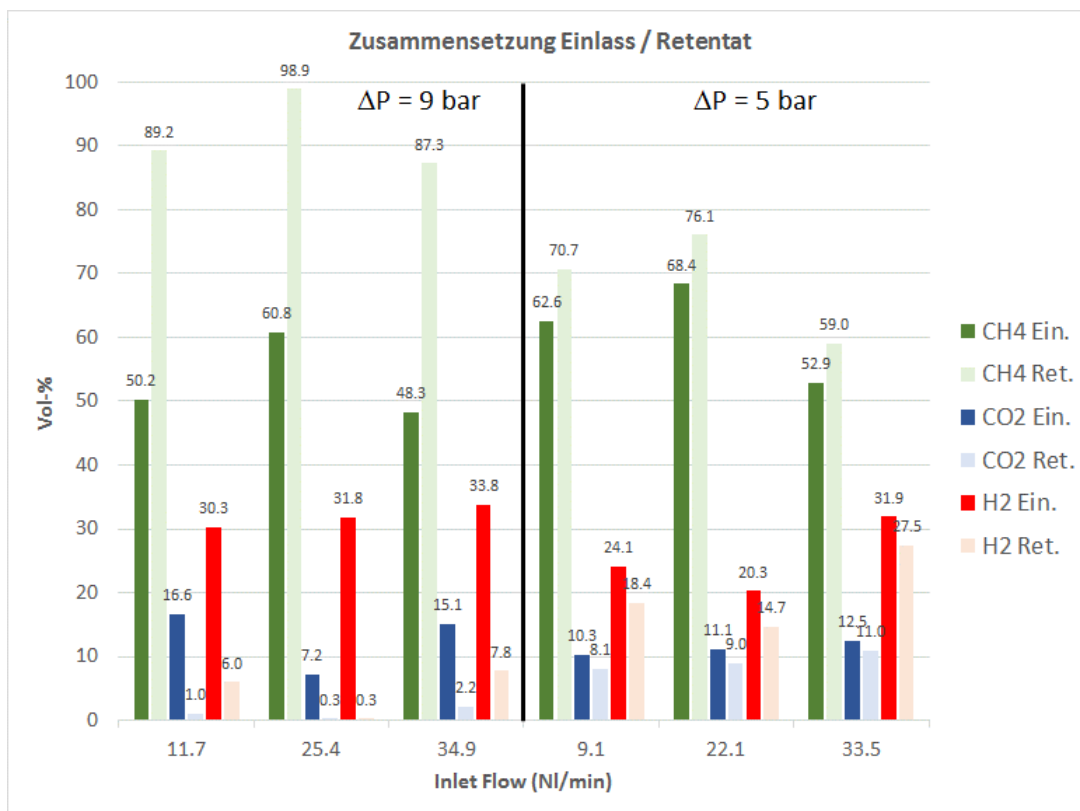


Abbildung 53: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Retentat Test Serie 1.

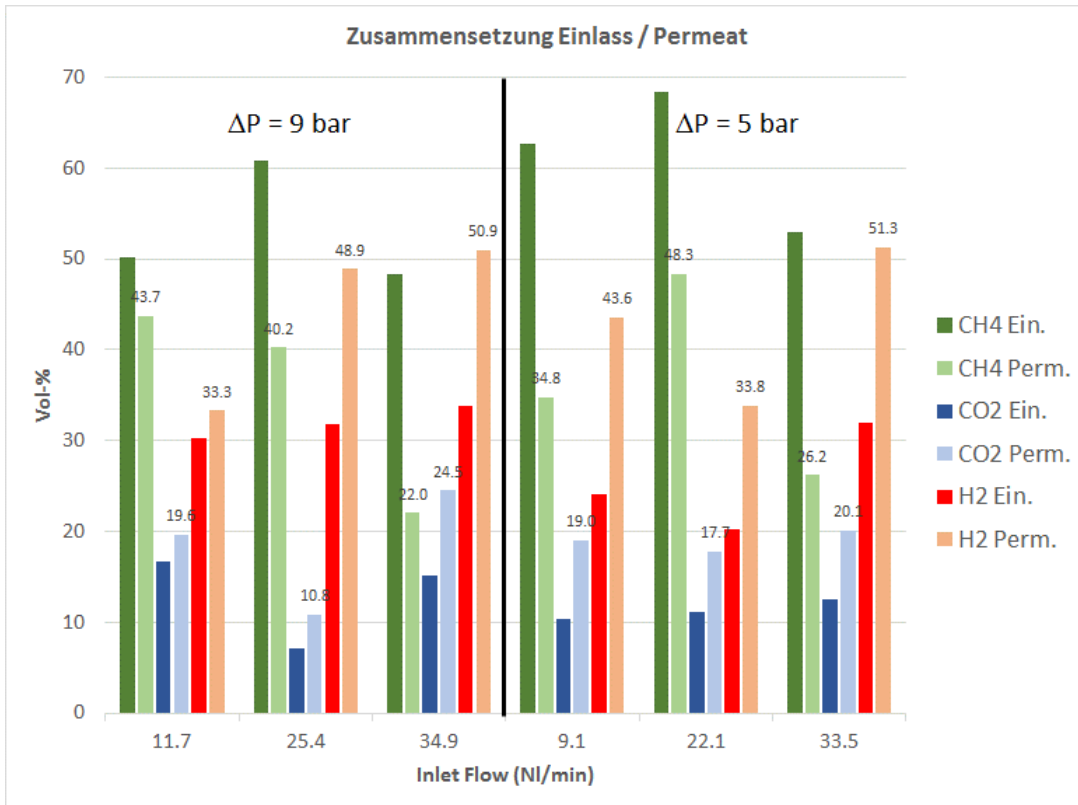


Abbildung 54: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Permeat Test Serie 1.

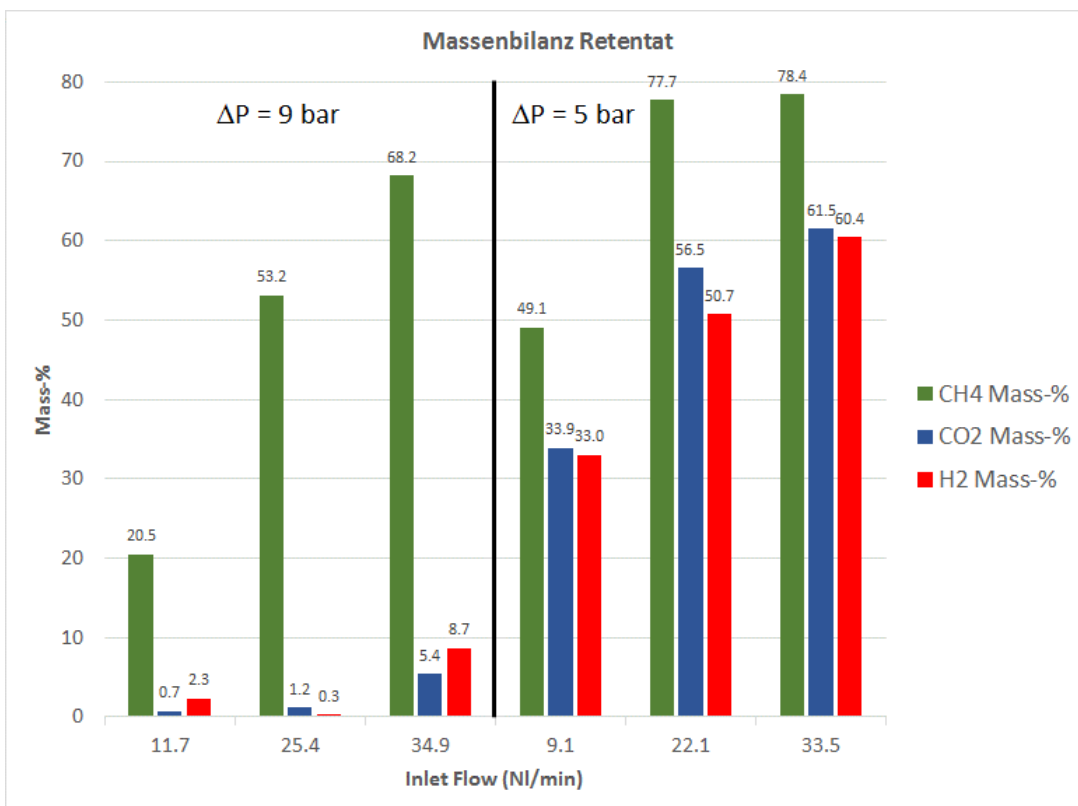


Abbildung 55: Massenbilanz Retentat Test Serie 1.

Abbildung 53 zeigt, dass ein Druckunterschied von 9 bar über die Membran nötig ist um in der Nähe der gewünschten Konzentrationen des Retentats zu kommen (96% CH<sub>4</sub>, unter 2% für H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>).

Nur im Versuch bei 25.4 NI/min Durchfluss konnte Einspeisequalität erreicht werden. Die Gasqualität als Funktion vom Gesamtdurchfluss durch die Membran scheint eine Art Maximum zu durchlaufen unter den gewählten Versuchsbedingungen.

Abbildung 54 zeigt, dass im Permeat beträchtliche Konzentrationen an Methan auftreten können, was wiederum auf den Betrieb des Reaktors und die Produktzusammensetzung einen Einfluss haben wird.

Es muss aber auf die beachtliche Schwankung der Eingangskonzentrationen hingewiesen werden, welche sehr wahrscheinlich die Trennleistung der Membran und so die beobachteten Unterschiede in der Konzentration bei allen Versuchen beeinflussen. Untenstehende Tabelle fasst diese Unterschiede zusammen.

*Tabelle 19: Mittelwerte und Standardabweichung der Eingangskonzentrationen für Test Serie 1*

| Komponente | Mittelwert<br>(Vol-%) | 2 x Stdev<br>(Vol-%) |
|------------|-----------------------|----------------------|
| <b>CH4</b> | 57.2                  | 15.8                 |
| <b>CO2</b> | 12.1                  | 6.8                  |
| <b>H2</b>  | 28.7                  | 10.6                 |

Die Massenbilanz des Retentatstromes in Abbildung 55 zeigt wiederum eine ähnliche Abhängigkeit von der Druckdifferenz wie die Konzentrationen. Hingegen deutet das Ergebnis ebenfalls darauf hin, dass die beobachtete hohe Trennleistung bei hoher Druckdifferenz und mittleren Durchflüssen nur eine tiefere Ausbeute an Methan zulässt. Es kann unter diese Bedingungen nur etwas mehr als die Hälfte des produzierten Methans im Produktstrom (Retentat) wiedergefunden werden gegenüber 2/3 bei höheren Durchflüssen (mit allerdings ungenügender Qualität).

## Auswertung Membranteststand, Test Serie 2

Der Einfluss der Druckdifferenz bei konstantem Eingangsdruck wurde in dieser Serie bei zwei unterschiedlichen Durchfluss-Niveaus (ca 24 und ca. 11 NI/min) untersucht. Die Versuchsparameter dieser Serie sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 56, Abbildung 57 und Abbildung 58 zusammengefasst.

Tabelle 20: Versuchsparameter Test Serie 2

| Serie | Test # | Druck (barü) |      | $\Delta P$ (bar)<br>Ein/Perm. | V*<br>Ein. (NI/min) | Temperatur<br>Ein. (°C) |
|-------|--------|--------------|------|-------------------------------|---------------------|-------------------------|
|       |        | Ein.         | Perm |                               |                     |                         |
| 2.1   | 7      | 9.6          | 4.6  | 5.0                           | 22.1                | 28.9                    |
| 2.1   | 6      | 9.6          | 3.5  | 6.0                           | 22.7                | 30.3                    |
| 2.1   | 5      | 9.6          | 2.0  | 7.6                           | 24.5                | 31.0                    |
| 2.1   | 4      | 9.6          | 0.5  | 9.1                           | 25.4                | 29.0                    |
| 2.2   | 11     | 9.6          | 4.6  | 5.0                           | 9.1                 | 26.0                    |
| 2.2   | 10     | 9.6          | 3.5  | 6.1                           | 10.4                | 25.7                    |
| 2.2   | 9      | 9.6          | 2.0  | 7.5                           | 12.9                | 25.2                    |
| 2.2   | 8      | 9.6          | 0.6  | 9.0                           | 11.7                | 24.9                    |

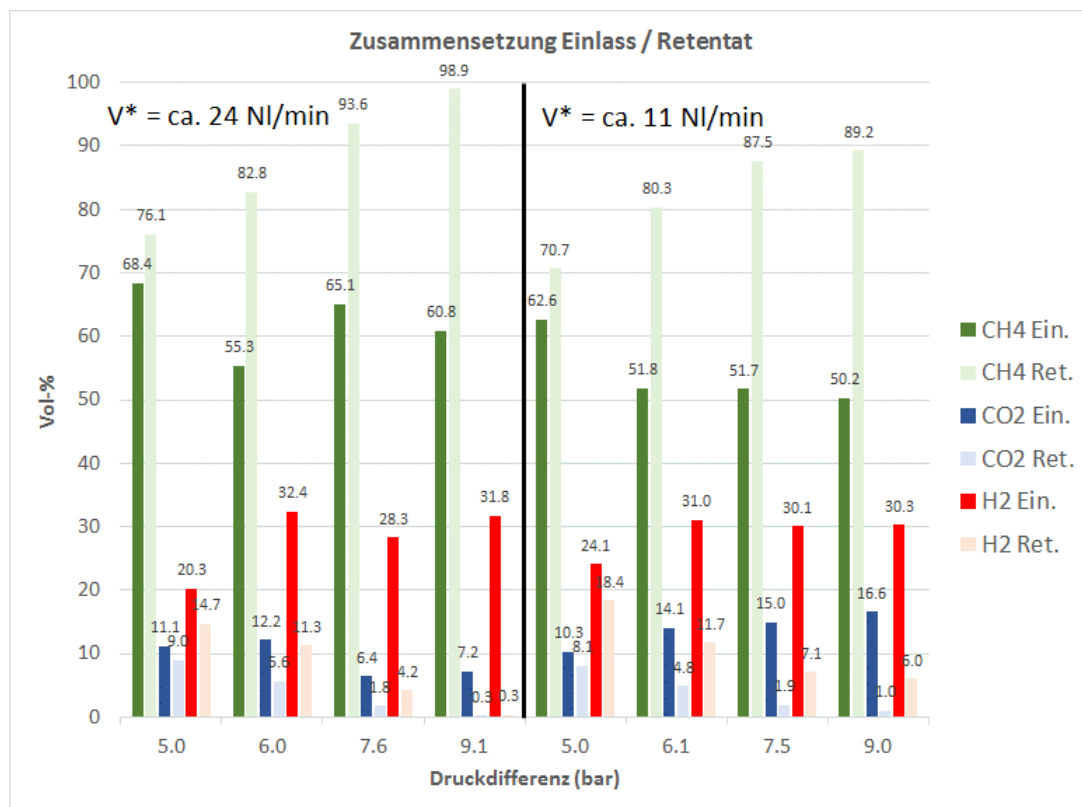


Abbildung 56: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Retentat Test Serie 2

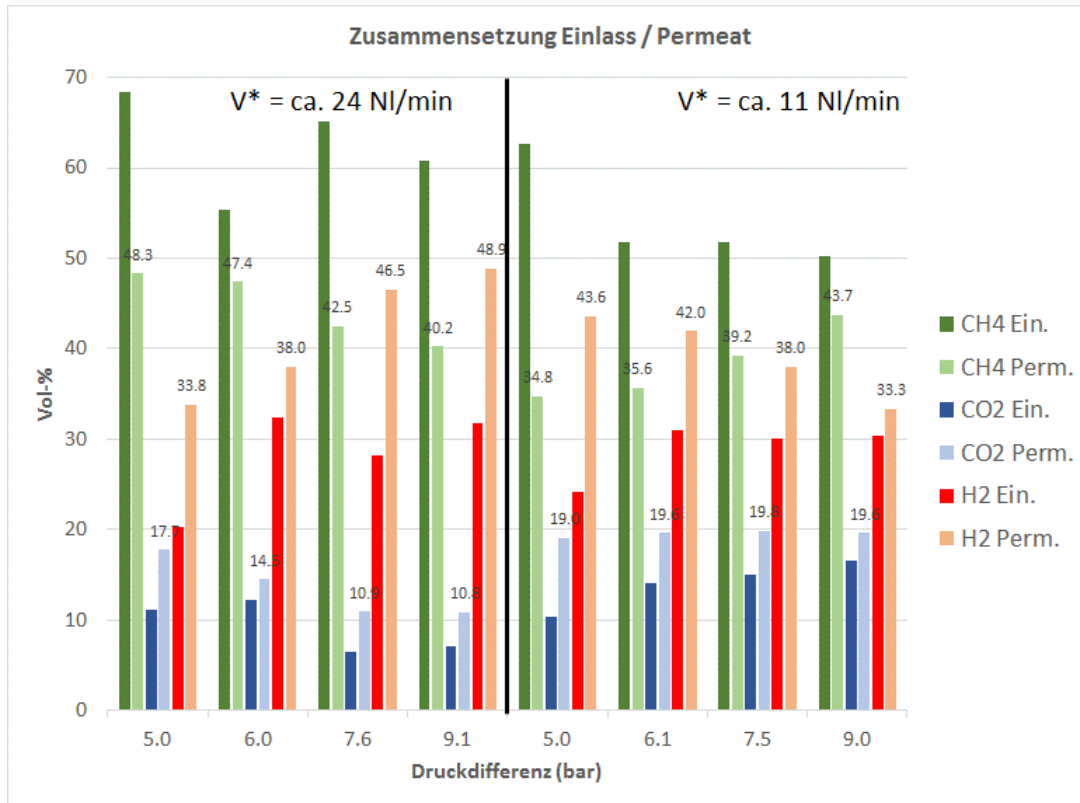


Abbildung 57: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Permeat Test Serie 2

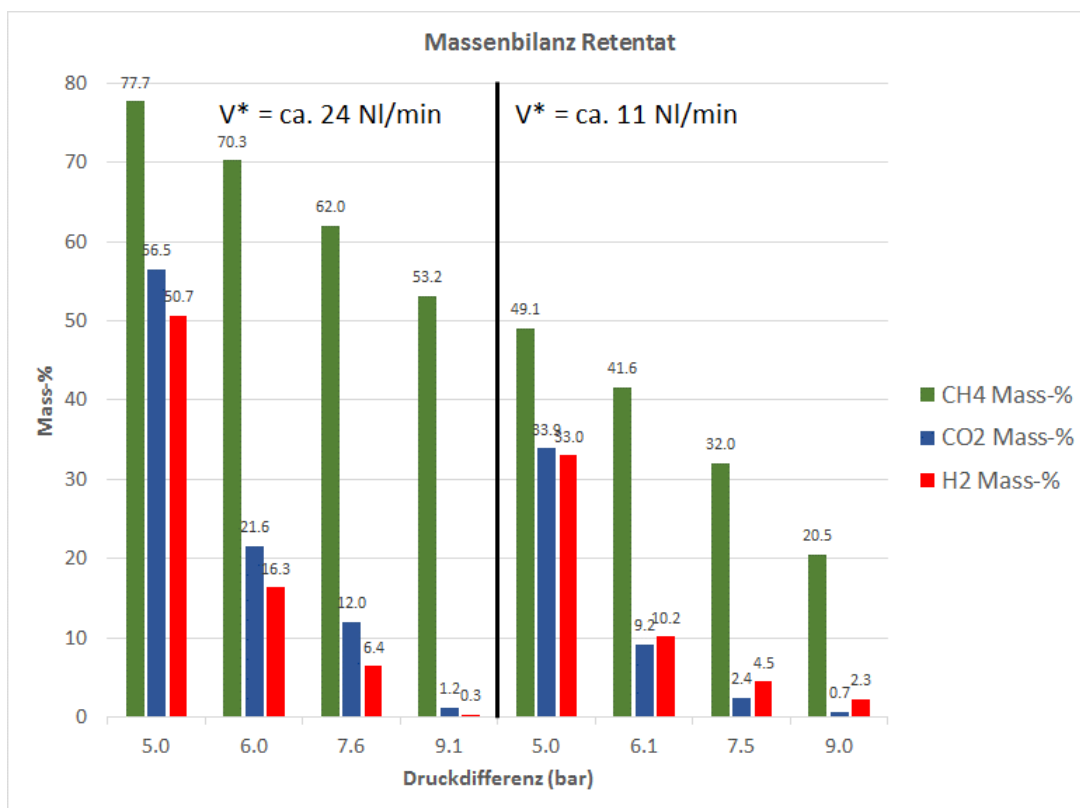


Abbildung 58: Massenbilanz Retentat Test Serie 2.

*Tabelle 21: Mittelwerte und Standardabweichung der Eingangskonzentrationen für Test Serie 2.*

| Komponente            | Mittelwert<br>(Vol-%) | 2 x Stdev<br>(Vol-%) |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| <b>CH<sub>4</sub></b> | 58.2                  | 13.8                 |
| <b>CO<sub>2</sub></b> | 11.6                  | 7.2                  |
| <b>H<sub>2</sub></b>  | 28.5                  | 8.4                  |

Wie Tabelle 21 zeigt, sind auch in Serie 2 beachtliche Schwankungen in den Gaskonzentrationen am Einlass zu verzeichnen, und zwar in ähnlicher Grösse wie in Serie 1.

Trotzdem zeigt Abbildung 56 klar eine Verbesserung des Trennergebnisses mit zunehmendem Druckunterschied über die Membran. Diese Verbesserung ist deutlicher bei dem höheren untersuchten Durchfluss-Niveau. Auch eine Druckdifferenz von ca. 8 bar ist beim höheren Durchfluss-Niveau immer noch nicht ausreichend, um das geforderte Trennergebnis (96% CH<sub>4</sub> unter 2% H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>) zu erreichen.

Die Konzentrationen im Permeat hingegen zeigen ein komplexes Verhalten. Bei hohem Durchfluss-Niveau nimmt die H<sub>2</sub>-Konzentration in diesem Strom mit zunehmender Druckdifferenz stets zu, und jene von CO<sub>2</sub> ab. Bei tiefen Durchfluss-Niveaus hingegen nimmt die H<sub>2</sub>-Konzentration im Permeat ab mit zunehmender Druckdifferenz. Die CO<sub>2</sub> Konzentration hingegen schien stabil zu bleiben.

Das vorher beschriebene Verhalten der Massenbilanz bestätigt sich, wie Abbildung 58 zeigt. Eine höhere Druckdifferenz führt tendenziell zu höheren ‚Verlusten‘ an Methan zum Permeatstrom hin und somit zu einer Verkleinerung der im Retentat wiedergefundene Methanmenge. Das Verhalten scheint stetig zu sein bei den zwei untersuchten Durchfluss-Niveaus.

### Auswertung Membranteststand, Test Serie 3

Der Einfluss vom Eingangsdruck bei konstanter Druckdifferenz von ca. 5 bar über die Membran wurde in dieser Serie bei zwei unterschiedlichen Durchfluss-Niveaus (ca 35 und ca. 26 NI/min) untersucht. Die Versuchsparameter dieser Serie sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59, Abbildung 60 und Abbildung 61 zusammengefasst.

Tabelle 22: Versuchsparameter Test Serie 3

| Serie | Test # | Druck (barü) |      | $\Delta P$ (bar)<br>Ein/Perm. | V*<br>Ein. (NI/min) | Temperatur<br>Ein. (°C) |
|-------|--------|--------------|------|-------------------------------|---------------------|-------------------------|
|       |        | Ein.         | Perm |                               |                     |                         |
| 3.1   | 14     | 5.6          | 0.4  | 5.2                           | 36.0                | 29.1                    |
| 3.1   | 13     | 9.5          | 4.6  | 5.0                           | 33.5                | 28.6                    |
| 3.2   | 2      | 5.4          | 0.3  | 5.1                           | 26.1                | 29.3                    |
| 3.2   | 1      | 9.1          | 3.6  | 5.5                           | 25.7                | 28.8                    |

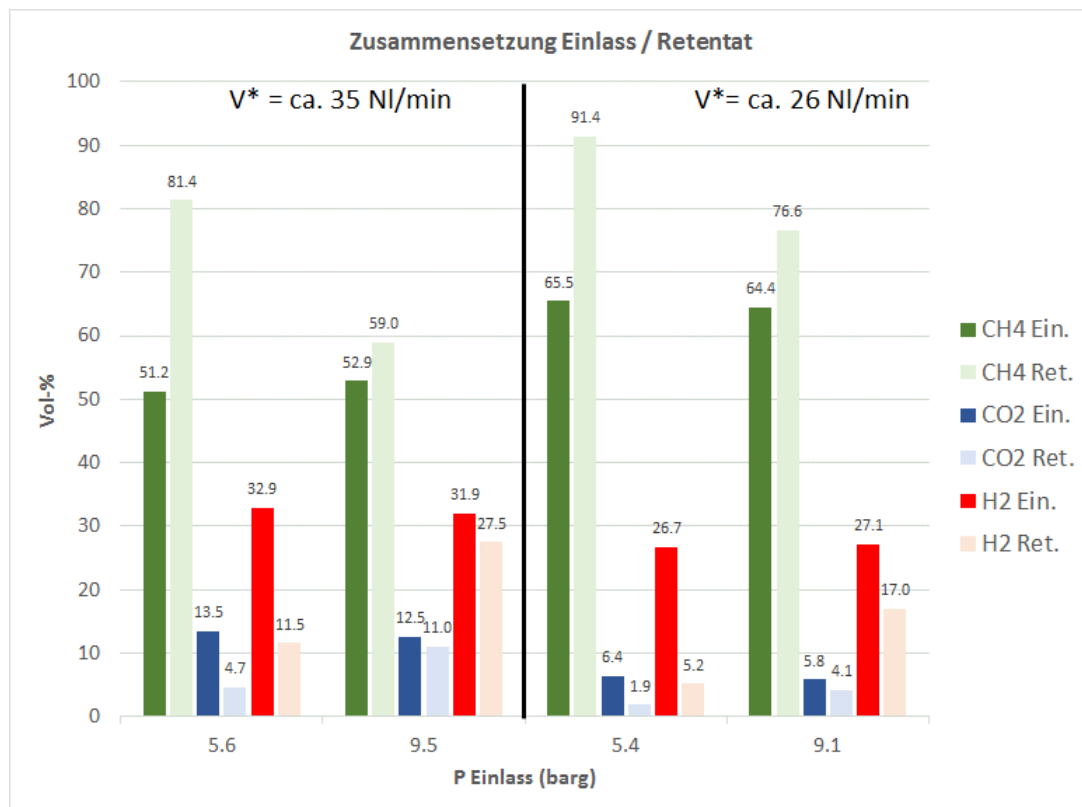


Abbildung 59: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Retentat Test Serie 3

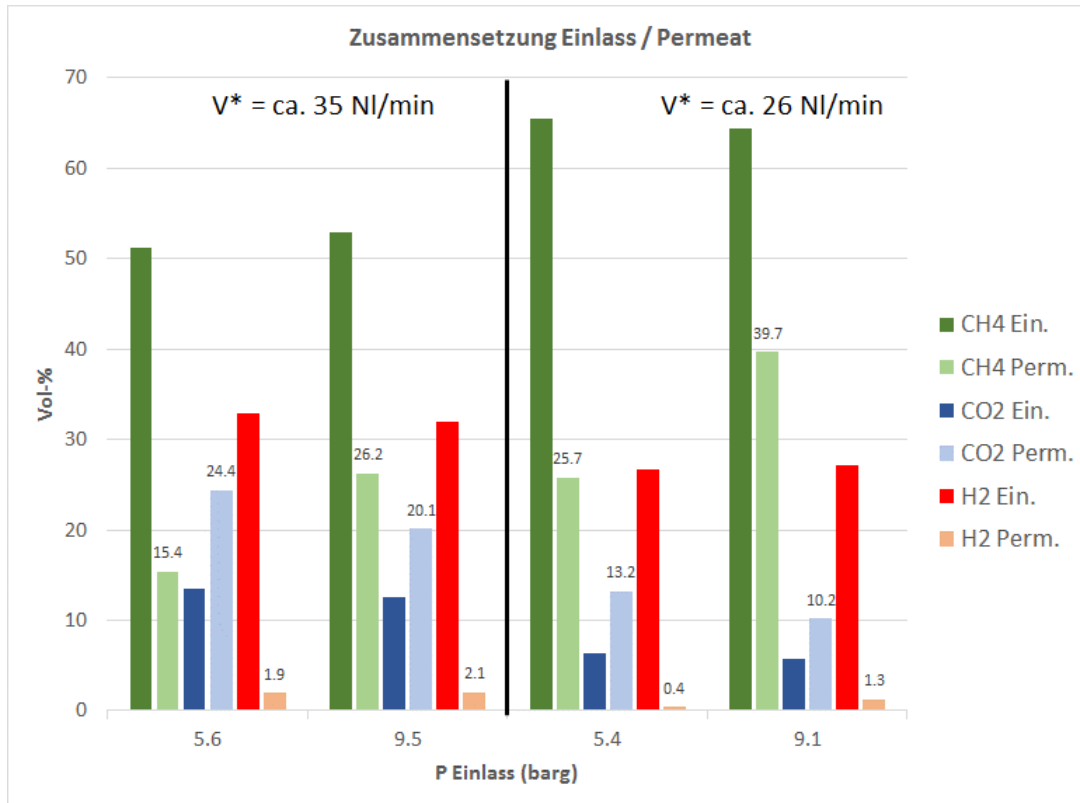


Abbildung 60: Gaszusammensetzung am Membraneinlass und im Permeat Test Serie 3

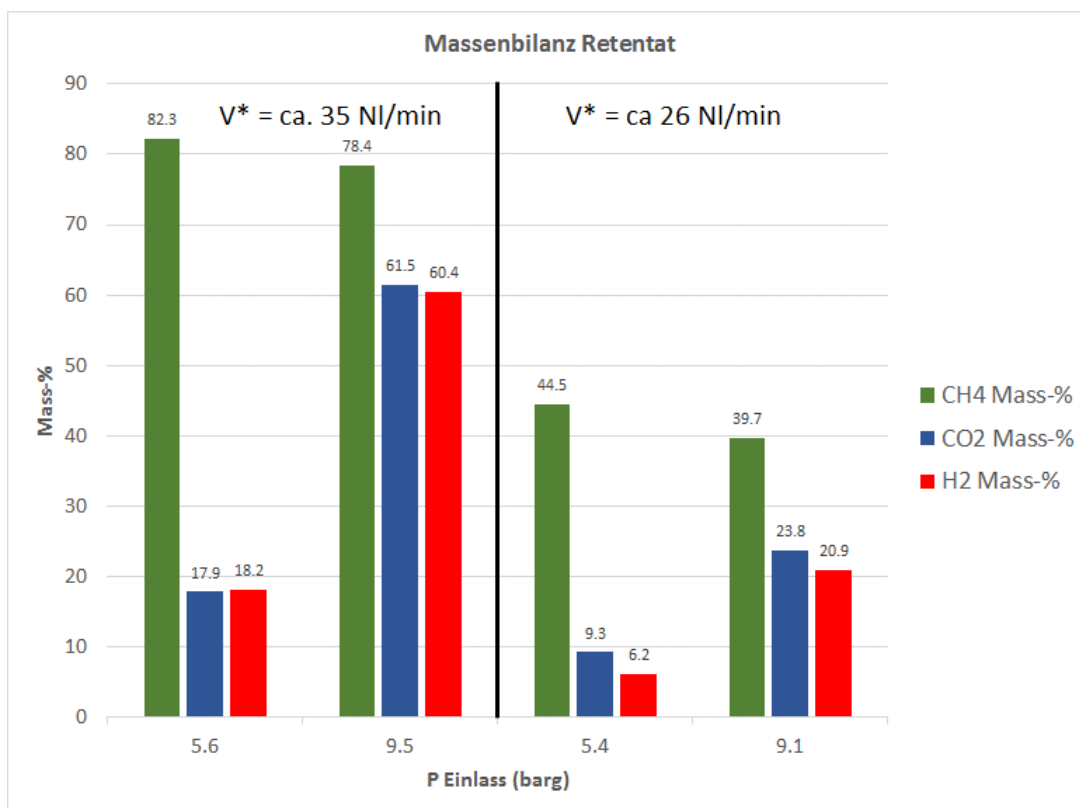


Abbildung 61: Massenbilanz Retentat Test Serie 3.

Ein zunehmender Druck am Einlass verschlechtert das Trennergebnis, wie Abbildung 59 zeigt. Die Methankonzentration nimmt ab und jene an H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> nimmt zu. Beim tieferen hier untersuchten Durchsatz scheint dieser Effekt deutlicher zu sein. Ein Einfluss der Eingangskonzentrationen kann

aber auch hier nicht sauber ausgeschlossen werden zumal beim tieferen Durchsatz eine deutlich höhere  $\text{CH}_4$  Konzentration und niedrigere  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  Konzentrationen am Einlass der Membran vorliegen.

Auf der Permeat Seite (Abbildung 60) ist das Verhalten umgekehrt für  $\text{CH}_4$ . Hingegen für  $\text{H}_2$  scheint bei der gewählten Druckdifferenz die Zusammensetzung des Permeats wenig vom Vordruck abzuhängen. Ähnliches gilt für das  $\text{CO}_2$ .

Wird die Massenbilanzen hinzugezogen, so kann der Schluss gezogen werden, dass bei tieferem Druck am Einlass der Membran eine tiefere Druckdifferenz eher von Vorteil ist. Da mehr Methan im Retentat enthalten ist und die Gaszusammensetzung besser ist – auch wenn immer noch nicht genügend.

**Datentabelle Reaktorperformance 7. bis 8. September, 2021**

Tabelle 23: Datentabelle Reaktorperformance 7. bis 8. September, 2021

|                         |    | p_system T_703 [barg] | T_703 [°C] | V_H2 [kg/h] | FT43/PV.CV | r_H2_CO2_by_FT's | r_by_MS2 | r_by_MS3 | ALFA_by_FT's | ALFA_by_MS | BETA_by_FT's | AISO5MP/PV_CH4.CV | AISO5MP/PV_h2.CV | AISO5MP/PV_CO2.CV | FT491/PV.CV | FT511/PV.CV |
|-------------------------|----|-----------------------|------------|-------------|------------|------------------|----------|----------|--------------|------------|--------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------|-------------|
| <b>07.09.2021 21:18</b> |    |                       |            |             |            |                  |          |          |              |            |              |                   |                  |                   |             |             |
| 07.09.2021 21:27        | 10 | 280                   | 0.18       | 280         | 0.181      | 4.290            | 4.168    | 3.022    | 7.2%         | 4.2%       | 30%          | 0.376             | 92.728           | 6.693             | 0.277       | 0.643       |
| 07.09.2021 21:42        | 10 | 280                   | 0.18       | 280         | 0.181      | 4.240            |          | 3.022    | 6.0%         | -24.4%     | 30%          | 91.189            | 6.400            | 2.118             | 0.280       | 0.651       |
| 08.09.2021 00:11        | 10 | 270                   | 0.18       | 270         | 0.180      | 4.238            |          | 2.935    | 6.0%         | -26.6%     | 30%          | 91.232            | 6.115            | 2.083             | 0.278       | 0.649       |
| 08.09.2021 00:42        | 10 | 260                   | 0.18       | 260         | 0.180      | 4.227            |          | 3.010    | 5.7%         | -24.8%     | 30%          | 91.463            | 6.230            | 2.070             | 0.278       | 0.649       |
| 08.09.2021 01:55        | 10 | 250                   | 0.18       | 250         | 0.180      | 4.230            |          | 2.813    | 5.8%         | -29.7%     | 30%          | 90.831            | 6.290            | 2.236             | 0.279       | 0.649       |
| 08.09.2021 03:25        | 10 | 280                   | 0.18       | 280         | 0.180      | 4.248            |          | 2.503    | 6.2%         | -37.4%     | 30%          | 90.773            | 6.186            | 2.471             | 0.278       | 0.649       |
| 08.09.2021 04:02        | 10 | 270                   | 0.18       | 270         | 0.180      | 4.252            |          | 2.629    | 6.3%         | -34.3%     | 30%          | 91.045            | 6.070            | 2.309             | 0.278       | 0.649       |
| 08.09.2021 04:43        | 10 | 260                   | 0.18       | 260         | 0.181      | 4.257            |          | 2.942    | 6.4%         | -26.5%     | 30%          | 90.661            | 6.321            | 2.149             | 0.277       | 0.648       |
| 08.09.2021 05:23        | 10 | 250                   | 0.18       | 250         | 0.180      | 4.243            |          | 3.000    | 6.1%         | -25.0%     | 30%          | 89.683            | 6.564            | 2.188             | 0.277       | 0.649       |
| 08.09.2021 05:59        | 10 | 270                   | 0.18       | 270         | 0.180      | 4.244            |          | 2.762    | 6.1%         | -31.0%     | 30%          | 89.702            | 6.338            | 2.295             | 0.277       | 0.648       |
| 08.09.2021 06:12        | 10 | 270                   | 0.27       | 270         | 0.288      | 4.253            |          | 6.883    | 6.3%         | 72.1%      | 30%          | 88.037            | 9.031            | 1.312             | 0.442       | 1.034       |
| 08.09.2021 06:25        | 10 | 270                   | 0.36       | 270         | 0.361      | 4.265            |          | 11.308   | 6.6%         | 182.7%     | 30%          | 85.515            | 11.599           | 1.026             | 0.555       | 1.295       |
| 07.09.2021 22:02        | 8  | 280                   | 0.18       | 280         | 0.180      | 4.222            |          | 3.316    | 5.5%         | -17.1%     | 30%          | 90.322            | 7.156            | 2.158             | 0.280       | 0.650       |
| 07.09.2021 23:24        | 8  | 270                   | 0.18       | 270         | 0.180      | 4.239            |          | 3.115    | 6.0%         | -22.1%     | 30%          | 90.404            | 6.833            | 2.194             | 0.279       | 0.650       |
| 08.09.2021 01:02        | 8  | 260                   | 0.18       | 260         | 0.179      | 4.223            |          | 3.123    | 5.6%         | -21.9%     | 30%          | 90.616            | 6.923            | 2.217             | 0.279       | 0.649       |
| 08.09.2021 02:14        | 8  | 250                   | 0.18       | 250         | 0.179      | 4.226            |          | 2.951    | 5.7%         | -26.2%     | 30%          | 90.077            | 6.962            | 2.359             | 0.279       | 0.649       |
| 07.09.2021 22:19        | 6  | 280                   | 0.18       | 280         | 0.180      | 4.222            |          | 3.441    | 5.6%         | -14.0%     | 30%          | 89.371            | 7.943            | 2.308             | 0.280       | 0.651       |
| 07.09.2021 22:43        | 6  | 270                   | 0.18       | 270         | 0.181      | 4.241            |          | 3.254    | 6.0%         | -18.7%     | 30%          | 89.784            | 7.556            | 2.322             | 0.280       | 0.650       |
| 08.09.2021 01:20        | 6  | 260                   | 0.18       | 260         | 0.180      | 4.229            |          | 2.876    | 5.7%         | -28.1%     | 30%          | 89.347            | 7.396            | 2.571             | 0.279       | 0.650       |
| 08.09.2021 02:41        | 6  | 250                   | 0.18       | 250         | 0.180      | 4.239            |          | 2.701    | 6.0%         | -32.5%     | 30%          | 89.266            | 7.402            | 2.740             | 0.278       | 0.649       |

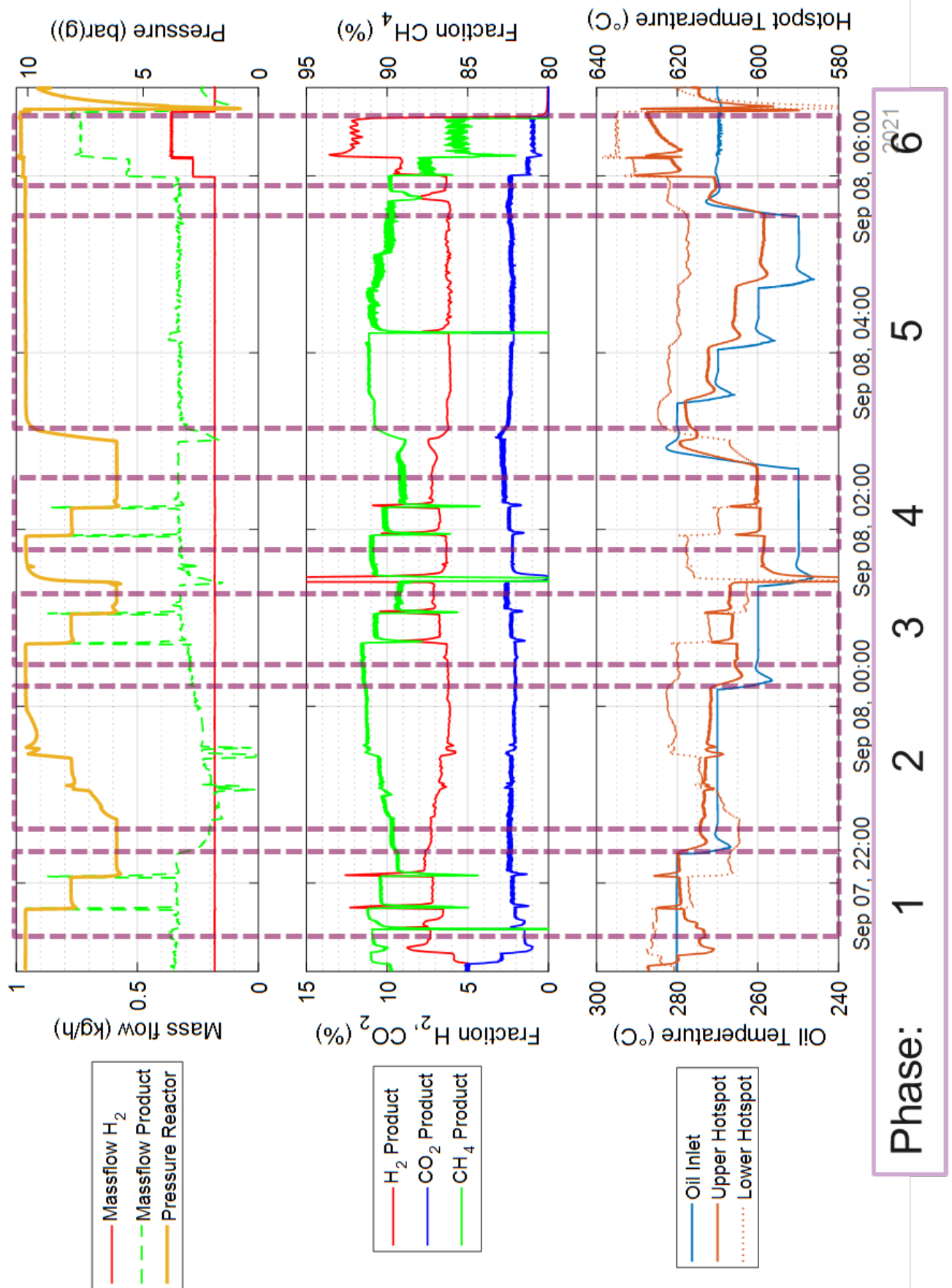


Abbildung 62: Verlauf der Messkurven über die Reaktorperformance-Kampagne vom 7. - 8. September 2021.

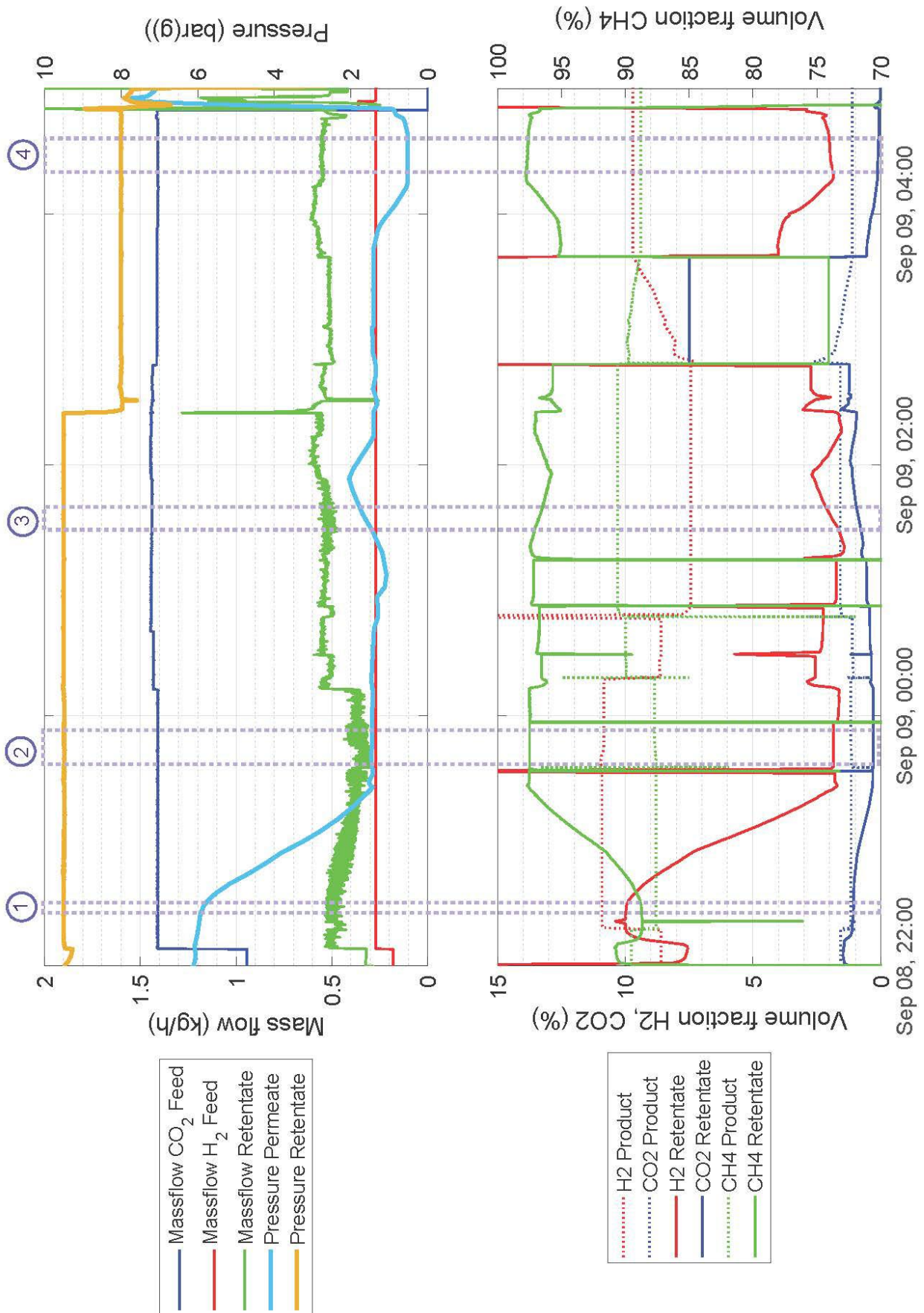


Abbildung 63: Messdatenaufzeichnung des Membran-Versuchs unter Einsatzbedingungen.

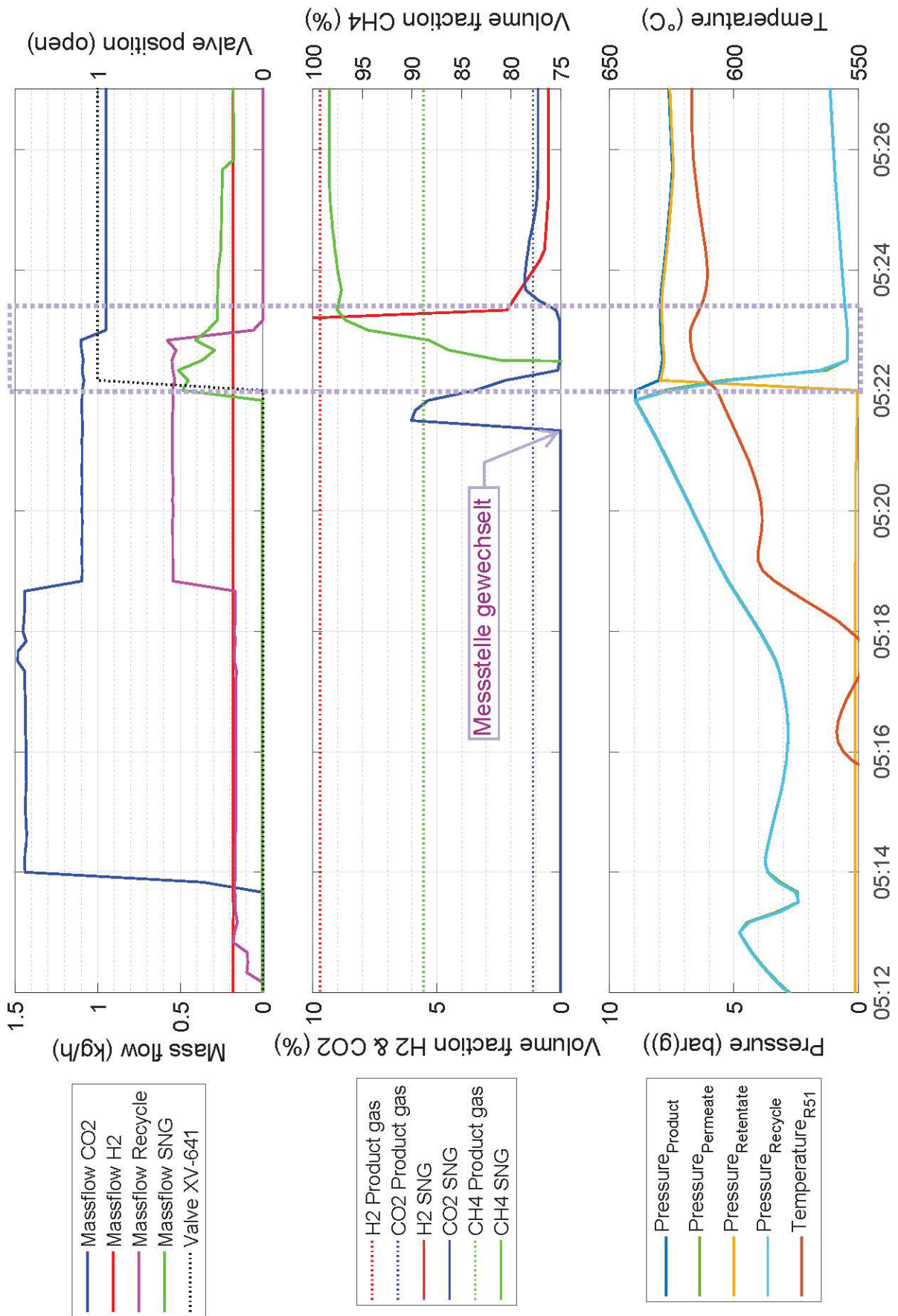


Abbildung 64: Messdatenaufzeichnung des Anfahrversuchs.

## Anhang D: Phase 3

---

## Anhang E: Phase 4

---

## **Impressum**

### **Datum**

17. Juli 2021

### **Verfasst von**

Luca Schmidlin

OST – Ostschweizer Fachhochschule  
Departement Technik  
Abteilung Erneuerbare Energien und  
Umweltechnik

Oberseestrasse 10, Postfach  
8640 Rapperswil, Switzerland

T +41 58 257 43 35  
[luca.schmidlin@ost.ch](mailto:luca.schmidlin@ost.ch)