

Thermodynamik von Power-to-Gas

Prof. Dr. Markus Friedl, Boris Meier
Fabian Ruoss, Luca Schmidlin

21. Mai 2018, Version 4



Bild der Pilot- und Demonstrationsanlage Power-to-Methane HSR, die seit Anfang 2015 am IET Institut für Energietechnik in Rapperswil in Betrieb ist.

IET Institut für Energietechnik

IET Institut für Energietechnik

Das IET Institut für Energietechnik ist auf die Umsetzung von Power-to-Gas in die Praxis spezialisiert. Wir haben im Jahr 2015 die erste Power-to-Methan Anlage der Schweiz in Betrieb genommen mit einer elektrischen Leistung von 25 kW und einer Produktion von ca. 1 Nm³/h Methan. Unsere Kernkompetenzen sind Design und Optimierung von Systemen, Verknüpfung mit CO₂-Quellen und die Einbettung in eine nachhaltige Energieversorgung. Dabei verwenden wir Komponenten mit existierenden und neuen Technologien.

Videos

Was ist Power-to-Gas?

<https://youtu.be/0ErKWNuKPs0>

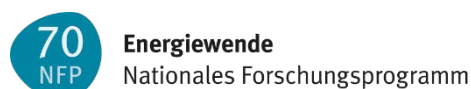
Wie funktioniert Power-to-Gas?

<https://youtu.be/hzaEcbNGA04>

www.iet.hsr.ch/power-to-gas

Finanzielle Beiträge

Die diesem Dokument zugrunde liegenden Arbeiten wurden dank finanzieller Beiträge der folgenden Organisationen ermöglicht. Das IET Institut für Energietechnik bedankt sich für die wertvollen Beiträge und die Zusammenarbeit.




Audi



In Zusammenarbeit mit der KTI


Energie
 Swiss Competence Centers for Energy Research


 Schweizerische Eidgenossenschaft
 Confédération suisse
 Confederazione Svizzera
 Confederaziun svizra

Kommission für Technologie und Innovation KTI



Abstract

Dieses Dokument beschreibt die Thermodynamik von Power-to-Gas und deckt sowohl Power-to-Hydrogen als auch Power-to-Methan ab. Der Fokus liegt auf dem Verständnis der einzelnen Komponenten und der gesamten Power-to-Gas Anlage als thermodynamisches System sowie auf der Einbindung von Power-to-Gas in unsere Energieversorgung. Bei der Auswahl der Themen wurde Wert auf die Umsetzung in der Praxis gelegt, indem vor allem auf Konzepte eingegangen wird, die in der Praxis eingesetzt werden können oder kurz davor stehen. Angaben zum Stand der Technik sowie zu Herstellern sind in diesem Skript nicht vollständig und sind schnellen Änderungen unterworfen.

Inhalt: Skript Power-to-Gas

IET Institut für Energietechnik	1
Abstract.....	2
Symbole.....	4
Begriffe	6
1 Überblick	9
2 Theoretische Grundlagen.....	14
2.1 Erhaltungssätze	14
2.2 Brennwert Ho und Heizwert Hu	16
2.3 Enthalpie mit Nullpunkt	17
2.4 Wirkungsgrade.....	19
3 Elektrolyse.....	22
3.1 Chemische Reaktion	22
3.2 Bauformen	23
3.3 Bilanzen	28
3.4 Realer Betrieb.....	35
4 Methanisierung	38
4.1 Chemische Reaktion	38
4.2 Bauformen	39
4.3 Bilanzen	41
5 Power-to-Methane.....	47
5.1 Chemische Reaktion	47
5.2 Wirkungsgrad.....	48
5.3 Sicherheit.....	48
6 Einbettung von Power-to-Gas.....	50
6.1 Energiesituation der Schweiz	50
6.2 Elektrizitätsnetz.....	52
6.3 Gasnetz	56
6.4 CO ₂ -Quellen.....	57
6.4.1. CO ₂ Eignung und Gewinnung	59
6.4.2. CO ₂ Gewinnung	59
7 Literaturverzeichnis.....	63
Anhang: Quellen	65

Symbole

Einheiten Die Gleichungen in diesem Skript sind so formuliert, dass die Variablen immer mit den Einheiten eingesetzt werden. Es wird empfohlen, für alle Variablen die SI-Einheiten aus Tabelle 1 zu verwenden oder Kombinationen davon. Man kann andere Einheiten verwenden, wenn man sich explizit davon überzeugt hat, dass man auch mit ihnen rechnen kann.

Temperatur T	K	Kelvin	Länge	m	Meter
Masse m	kg	Kilogramm	Zeit t	s	Sekunde
Energie E, W, Q, H Arbeit W Wärme Q Enthalpie H	J	$= \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2}$	Leistung $\dot{E}, \dot{W}, \dot{Q}, \dot{H}$ Arbeitsleistung \dot{W} Wärmeleistung \dot{Q} Enthalpiestrom \dot{H}	W	$= \frac{\text{J}}{\text{s}} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^3}$
Kraft F	N	$= \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2}$	Wärmeleitfähigkeit λ	$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$	
Druck p	Pa	$= \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2}$	Wärmekapazität c_p, c_v	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	
spez. Energie e, w, q, h	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$	$= \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$	Massenstrom \dot{m}	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	
Fläche A	m^2		Volumen V	m^3	
Wärmedurchgangskoeffizient U	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$		Wärmeübergangskoeffizient α	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$	

Tabelle 1: Empfohlene Masseinheiten nach SI und einige Kombinationen davon.





Kursiv Variablen werden *kursiv* dargestellt, Masseinheiten wie Meter m oder mathematische Funktionen wie der Logarithmus (log oder ln) jedoch nicht.

Farbschema In diesem Skript werden die folgenden Farben verwendet, die auch für Personen mit Rot/Grün-Farbenblindheit unterscheidbar sind.

Massenströme:

	Wasser
	Wasserstoff
	Methan
	Sauerstoff
	Kohlenstoff

Energieströme

	Elektrisch
	Chemisch (Brennwert)
	Thermisch, sensible Wärme
	Thermisch, latente Wärme, Verdampfungswärme

' Gesättigten Flüssigphase

'' Gesättigte Gasphase

G Giga, 10^9

h hekto, 10^2

k Kilo, 10^3


M Mega, 10^6

m Milli, 10^{-3}

n Nano, 10^{-9}

μ Mikro, 10^{-6}

 Mittelwert

 Grösse abgeleitet nach der Zeit, Strömungsgrösse

**Grossbuchstaben**

$^{\circ}\text{C}$		Grad Celsius	Nm^3		Normkubikmeter, Masse in 1 m^3 Fluid bei Normbedingung $T_{norm} = 0^{\circ}\text{C}$, $p_{norm} = 1.013 \text{ bara}$
E	J	Energie			
\dot{E}	J/s=W	Energiestrom			
H	J	Enthalpie	P_{el}	W	elektrische Leistung
\dot{H}	J/s=W	Enthalpiestrom	Pa		Pascal, Einheit für Druck
H_o	J/kg	Brennwert gemäss (2.6) und (2.7) Seite 16	Q	J	Wärmemenge
H_u	J/kg	Heizwert gemäss (2.6) und (2.8) Seite 16	\dot{Q}	J/s=W	Wärmestrom
K		Kelvin	T	K	Temperatur
M	kg/mol	Molare Masse, Masse von einem Mol Teilchen	V	m^3	Volumen
			W	J	Arbeit
			\dot{W}	J/s=W	Arbeitsstrom (Leistung)

Kleinbuchstaben

bara		Bar, Einheit für Absolutdruck	h		Stunde (hour)
barü		Bar, Einheit für Überdruck	h_v	J/kg	Verdampfungsenthalpie
c	J/(kg · K)	Wärmekapazität einer inkompressiblen Flüssigkeit	kg		Kilogramm
c_p	J/(kg · K)	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	m	kg	Masse
c_v	J/(kg · K)	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	\dot{m}	kg/s	Massenstrom
d	m	Durchmesser, z.B. Rohrdurchmesser	p	$\text{N/m}^2=\text{Pa}$	Druck, statischer Druck $1 \text{ bara} = 10^5 \text{ Pa}$
h	J/kg	spezifische Enthalpie	s		Sekunden
h_o	J/kg	absolute spezifische Enthalpie (Seite 17)	t	s	Zeit
			u	J/kg	spezifische innere Energie
			u_o	J/kg	absolute spezifische innere Energie (Seite 17)

Griechische Buchstaben

β_{Meth}	–	Umwandlungsgrad der Methanisierung definiert in Gleichung (4.5) Seite 43	η_{Elek}	–	Wirkungsgrad eines Elektrolyseurs definiert in (3.5) Seite 29
γ_{Meth}	–	spezifischer Hilfsenergiefluss definiert in Gleichung (4.10) Seite 46	η_{Meth}	–	Wirkungsgrad der Methanisierung definiert in (4.6) Seite 44
Δ	–	endliche Differenz	π	–	Zahl Pi, $\pi \approx 3.14159$
η	–	Wirkungsgrad. Es muss immer angegeben werden, wie er definiert ist.	ρ	kg/m^3	Dichte

Begriffe

ARA: Abwasserreinigungsanlage

Bildungsenthalpie: Enthalpie, die aufgewendet werden muss (positives Vorzeichen) oder frei wird (negatives Vorzeichen), um einen Stoff aus der stabilsten Modifikation der Elemente zu bilden. Siehe auch Standard-Bildungsenthalpie.

Biogas: Zwei Bedeutungen:

- 1: Gereinigtes Gas aus einem Fermenter, das aus ca. 60 Vol% CH₄, 40 Vol% CO₂ und Feuchtigkeit besteht.¹ Diese Bedeutung deckt sich mit der europäischen Normierung. Zur Präzisierung wird dieses Gas vor allem in der Schweiz oft auch als „Rohbiogas“ bezeichnet.
- 2: Gas aus Bedeutung 1, dem CO₂ und Feuchtigkeit entnommen wurden, sodass es Erdgasqualität aufweist. Diese Bedeutung wird vor allem in der Schweiz verwendet. Die europäische Normung bezeichnet dieses Gas als Biomethan. Zur Präzisierung wird dieses Gas auch als Reinbiogas bezeichnet².

Biomethan: Gas in Erdgasqualität mit biologischem Ursprung.

Brennwert: Energie in J/kg, die beim Verbrennen eines Stoffs freigesetzt wird, wobei die Kondensationswärme des entstehenden Wasserdampfs im Gegensatz zum Heizwert berücksichtigt ist. Genaue Definition in Kapitel 2.2 Seite 16.

CCS: Carbon Capture and Storage, Abscheiden von Kohlendioxid aus der Atmosphäre oder aus Verbrennungsgasen, um es permanent im Boden oder der Tiefsee zu speichern. Wegen der Speicherung kann diese Forschungsrichtung als gescheitert betrachtet werden.

CCU: Carbon Capture and Utilisation, Abscheiden von Kohlendioxid aus der Atmosphäre oder aus Verbrennungsgasen, um es als Rohstoff zu verwenden. Neben der Verwendung für die Synthese von Methan oder flüssige Kohlenwasserstoffe, kommt CO₂ auch als Rohstoff für die chemische Industrie in Frage, für Kunststoffe, Pharma- oder Kosmetikprodukte.

CNG: Abkürzung für Compressed Natural Gas, eine mögliche Aufbewahrungsart von Methan in einem Drucktank mit typischen Drücken zwischen 200 und 300 bar.

Edukt: Ausgangsstoffe einer chemischen Reaktion.

EE-Gas: „Erneuerbare Energie-Gas“, Gas (H₂ oder CH₄), das mit aus erneuerbaren Quellen erzeugtem Strom generiert wird.

e-Gas: Bezeichnung der Firma Audi für mit erneuerbarem Strom und erneuerbaren Rohstoffen erzeugtes Gas für die Verwendung in Gasfahrzeugen.

endotherm: Eine chemische Reaktion ist endotherm, wenn für die Reaktion Energie aufgewendet werden muss. Die Bildungsenthalpie ist dann negativ, z.B. die Elektrolyse von Gleichung

exotherm: Eine chemische Reaktion ist exotherm, wenn bei der Reaktion Energie freigesetzt wird. Die Bildungsenthalpie ist dann positiv.

Fluid: Ein Gas oder eine Flüssigkeit, in der Physik ist auch Plasma ein Fluid, das aber in diesem Skript nicht behandelt wird und bei Power-to-Gas Anlagen nicht vorkommt.

HCNG oder H₂CNG: Mischung aus komprimiertem Methan (CNG) und Wasserstoff.

¹ z.B. [6] Abbildung 153, Seite 107

² z.B. [6] Abbildungen 159, Seite 110 bis 161 Seite 111

Heizwert: Energie in J/kg, die beim Verbrennen eines Stoffs freigesetzt wird, wobei die Kondensationswärme des entstehenden Wasserdampfs im Gegensatz zum Brennwert nicht berücksichtigt ist. Genaue Definition in Kapitel 2.2 Seite 16.

LNG: Abkürzung für „Liquified Natural Gas“, eine mögliche Aufbewahrungsart von Methan, indem es durch Abkühlen auf -165 °C verflüssigt wird. Das hat den Vorteil, dass pro Kubikmeter mehr Energie transportiert werden kann.

KVA: Kehrichtverbrennungsanlage

KWK: Abkürzung für Kraft-Wärme-Kopplung. Deutscher Begriff für eine Anlage, die aus einem chemischen Energieträger (Gas, flüssiger oder fester Brennstoff) Wärme und Strom erzeugt. In der Schweiz wird das als Wärme-Kraft-Kopplung (WKK) bezeichnet, was genauer ist, weil solche Anlagen typischerweise wärmegeführt sind.

Mol: Ein Mol ist eine bestimmte Anzahl von Teilchen, Atome oder Moleküle. Wie ein Duzend Teilchen 12 Teilchen sind, ist ein Mol Teilchen $6.0221 \cdot 10^{23}$ Teilchen.

Molare Masse M : Masse von einem Mol Teilchen.

Normbedingungen: Druck von $p = 1.01325\text{ bara}$ und Temperatur von $T = 0\text{ °C}$, nicht zu verwechseln mit den Standardbedingung, Normbedingungen werden verwendet für Normkubikmeter, Normvolumen, Normvolumenstrom, Eigenschaften von Gasen wie z.B. Normdichte ρ_{norm} , Angabe des Normkubikmeters Nm^3

Normkubikmeter Nm^3 : Masse in 1 m^3 Volumen bei Normbedingungen $p = 1.01325\text{ bara}$, $T = 0\text{ °C}$

P2G[®]: Abkürzung für Power-to-Gas, geschützte Marke des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

PEM Elektrolyse: Elektrolyse mit einer „Proton-Exchange-Membrane“ oder Polymerelektrolytmembran

PtG: Abkürzung für Power-to-Gas

Power-to-Gas: Die Erzeugung von Gas (H_2 oder CH_4) aus Strom, Wasser und – im Falle von CH_4) CO_2 .

Power-to-Hydrogen oder Power-to- H_2 : Erzeugung von Wasserstoff in einer Elektrolyse.

Power-to-Methan oder Power-to- CH_4 : Synonym zu Power-to-Methane mit der Unschönheit, dass deutsch und englisch im gleichen Begriff vorkommen.

Power-to-Methane oder Power-to- CH_4 : Synthese von Methan in zwei Stufen (Elektrolyse und Methanisierung).

Power-to-Wasserstoff: Synonym zu Power-to-Hydrogene mit der Unschönheit, dass deutsch und englisch im gleichen Begriff vorkommen.

Produkt: Stoffe als Ergebnis einer chemischen Reaktion.

Reaktionsenthalpie: Enthalpie, die aufgewendet werden muss (positives Vorzeichen) oder frei wird (negatives Vorzeichen) beim Ablauf einer chemische Reaktion. Die Bedingungen der Edukte und Produkte muss angegeben werden.

Renewable Power-to-Gas: Power-to-Gas, wobei der notwendige Strom und der Kohlenstoff aus erneuerbaren Quellen kommen.

Rohbiogas: Gas aus einem Fermenter, das aus ca. 60 Vol% CH_4 , 40 Vol% CO_2 und Feuchtigkeit besteht. Das Gas kann gereinigt oder ungereinigt sein.

rSOC: reversible Solide Oxide Cell: Bezeichnung der Firma Sunfire für Ihre Kerntechnologie, die sowohl als SOEC als auch als SOFC funktionieren kann.

SNG: Abkürzung für Synthetic Natural Gas oder Substitute Natural Gas

- SNG** erneuerbar: Synthetic Natural Gas oder Substitute Natural Gas mit der Präzisierung, dass die elektrische Energie und eventuell auch der Kohlenstoff aus erneuerbaren Quellen stammen.
- SOEC**: Solid Oxide Electrolyser Cell, Elektrolyseurtechnologie, die Wasserdampf anstatt flüssiges Wasser elektrolysiert. Es ist die umgekehrte Reaktion einer SOFC.
- SOFC**: Solid Oxide Fuel Cell, Brennstoffzelle, die aus einem brennbaren Gas und Sauerstoff Wasserdampf und Elektrizität erzeugt. Es ist die umgekehrte Reaktion einer SOEC.
- Solargas**: Erzeugung von Gas (H_2 oder CH_4) mit der Präzisierung, dass die verwendete elektrische Energie aus Sonnenenergie erzeugt wird.
- Stack**: Zellstapel eines Elektrolyseurs.
- Stadtgas**: Gas, das seit Mitte des 19. Jahrhunderts in Städten aus Kohle gewonnen und im Gasnetz in die Haushalte verteilt wurde. Es bestand aus ca. 50 Vol% H_2 , 20 Vol% CH_4 , 15 Vol% Stickstoff N_2 , 10 Vol% CO und weiteren Bestandteilen wie CO_2 , Wasserdampf H_2O , Sauerstoff O_2 und höherer Kohlenwasserstoffe C_mH_n . In Zürich wurde Stadtgas 1970 vollständig durch Erdgas ersetzt, in West-Berlin erst 1996.
- Standard-Bildungsenthalpie**: Enthalpie, die aufgewendet werden muss (positives Vorzeichen) oder frei wird (negatives Vorzeichen), um einen Stoff aus der stabilsten Modifikation der Elemente zu bilden, wenn Edukte und der zu bildende Stoff bei Normalbedingungen vorliegen. Siehe auch Bildungsenthalpie.
- Standardbedingungen**: Druck von 1.01325 bara und Temperatur von 25 °C, nicht zu verwechseln mit den Normbedingungen, Standardbedingungen werden verwendet für Bildungsenthalpie, Brennwert und Heizwert.
- Substitute Natural Gas**: Synonym von Synthetic Natural Gas
- Swiss Renewable Power-to-Gas**: Renewable Power-to-Gas mit dem Fokus auf die Schweiz
- Synthetic Natural Gas**: Methan, das in einem technischen Prozess synthetisiert wird, Elektrizität und Kohlenstoff können aus nicht erneuerbaren oder aus erneuerbaren Quellen stammen.
- Windgas**: Erzeugung von Gas (H_2 oder CH_4) mit der Präzisierung, dass die verwendete Elektrizität in Windkraftanlagen erzeugt wird.
- WKK**: Abkürzung für Wärme-Kraft-Kopplung: Schweizer Begriff für eine Anlage, die aus einem chemischen Energieträger (Gas, flüssiger oder fester Brennstoff) Wärme und Strom erzeugt. In Deutschland wird das als Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) bezeichnet. Weil die Anlagen typischerweise wärmegeführt sind, ist der Schweizer Begriff genauer.
- Zellwirkungsgrad**: Wirkungsgrad einer einzelnen Elektrolysezelle. Für die Beschreibung einer Power-to-Gas Anlage ist der Systemwirkungsgrad des Elektrolyseurs bzw. der Elektrolyseurwirkungsgrad wichtig.

1 Überblick

In der Diskussion der neuen erneuerbaren Energien wird oft nur von erneuerbarer Elektrizität gesprochen, z.B. aus Photovoltaik oder Windkraftanlagen. Elektrizität macht aber nur 25 % des Schweizer Endenergieverbrauchs aus, während 50 % flüssige Energieträger und 14 % Erdgas sind³.

Definition Der Begriff Power-to-Gas ist folgendermassen definiert:

(1.1) Power-to-Gas ist ein Verfahren für die Umwandlung von elektrischer Energie aus Strom in chemische Energie, die in Form eines Gases vorliegt.

Gase Ein Gas, das chemische Energie enthält, ist ein brennbares Gas. In der Praxis ist das Gas entweder Wasserstoff oder Methan obwohl sich die Definition nicht auf diese beiden Gase beschränkt.

erneuerbar Es ist unbestritten, dass Power-to-Gas nur sinnvoll ist, wenn das produzierte Gas einen kleineren Impact auf die Umwelt hat als fossiles Methan. Letzteres ist die Messlatte, an der sich jede Power-to-Gas Anlage messen muss, wie das heute schon beim Biogas der Fall ist. Der Impact der drei folgenden Komponenten sind dabei bestimmend: verwendete Elektrizität, verwendetes CO₂ und Betrieb der Anlage. Wie der Impact genau bestimmt wird, ist Gegenstand von Diskussionen. Obwohl mit den Life Cycle Assessments (LCA) systematische Methoden vorhanden sind, gibt es dazu noch viele offene Fragen.

Power-to-Hydrogen Der grobe Aufbau einer Power-to-Gas Anlage ist in Abbildung 1 dargestellt. Die erste Stufe ist ein Elektrolyseur (Kapitel 3 Seite 22), in dem mit dem Einsatz von Elektrizität (Power) Wasser H₂O zu Wasserstoff H₂ und Sauerstoff O₂ aufgespalten wird. Die chemische Reaktion ist endotherm, benötigt also eine Zufuhr von Energie in Form von Elektrizität und lautet wie folgt (Kapitel 3.1, Seite 22):

(1.2) Elektrolyse: $2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2$

möglichst hohe Effizienz In der Elektrolyse wird angestrebt, dass möglichst viel der Energie aus der Elektrizität nachher im Wasserstoff H₂ steckt, die Elektrolyse also eine möglichst hohe Effizienz hat. Eine solche Anlage ist bereits eine Power-to-Gas Anlage. Um zu präzisieren, dass das Produzierte Gas Wasserstoff ist, spricht man von einer Power-to-Hydrogen Anlage.

³ (11) Tabelle 1

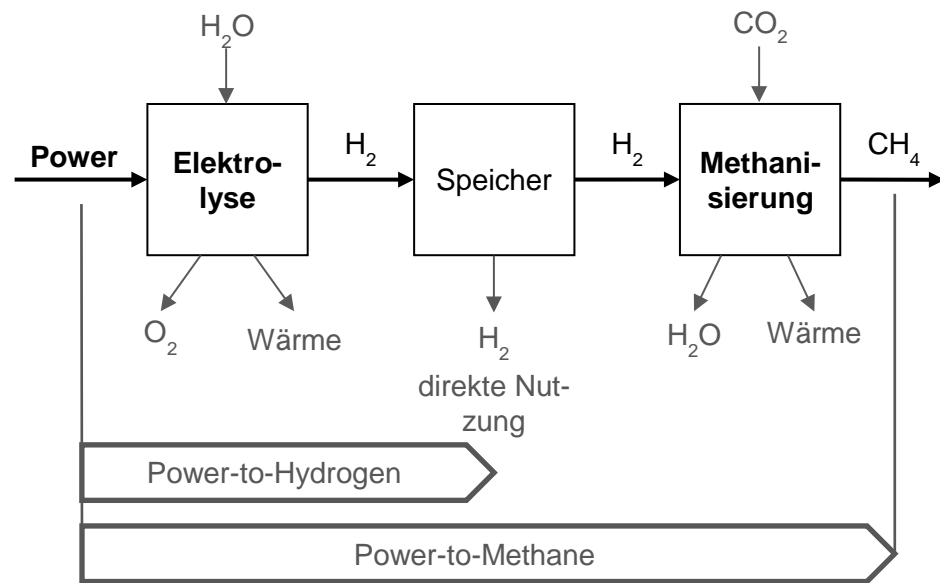


Abbildung 1: Grundprinzip einer Power-to-Gas Anlage mit den Bezeichnungen Power-to-Hydrogen und Power-to-Methane.

Methanisierung

In einer zweiten Stufe kann in einer Power-to-Gas Anlage aus dem Wasserstoff H_2 mit der Zugabe von Kohlendioxid CO_2 die Produkte Methan CH_4 und Wasser H_2O erzeugt werden. Diese Umwandlung heisst Methanisierung oder Sabatier Reaktion (Kapitel 4 Seite 38). Diese chemische Reaktion ist exotherm (es wird also Wärme freigesetzt) und lautet wie folgt:

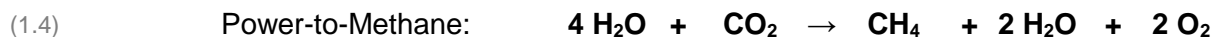


möglichst hohe Umwandlung

In der Methanisierung wird angestrebt, dass möglichst viel des Wasserstoffs in Methan umgewandelt wird, sodass die Methankonzentration im produzierten Gas möglichst gross ist. Wie viel Energie im austretenden Gasstrom steckt, wird durch die Chemie und den Umwandlungsgrad bestimmt. Eine gute Methanisierung zeichnet sich also nicht durch eine hohe Effizienz aus, sondern durch einen hohen Umwandlungsgrad und die Effizienz ergibt sich daraus.

Power-to-Methane

Eine Serienschaltung der Prozesse (1.2) und (1.3) gemäss Abbildung 1 stellen eine Power-to-Methan Anlage dar. Die resultierende Gleichung des gesamten Prozesses lautet somit wie folgt:



Einbindung

Eine Power-to-Gas Anlage kann sich – wie in Abbildung 2 gezeigt – zwischen dem Elektrizitätsnetz und dem Gasnetz befinden. Es verbindet diese beiden Netze miteinander und transferiert Energie vom Elektrizitätsnetz in das Gasnetz. Die Verbindung in die umgekehrte Richtung existiert über die Gaskraftwerke oder über die Wärme-Kraft-Kopplung (WKK). Da der Elektrolyseur einer Power-to-Gas Anlage sehr dynamisch betrieben werden kann, ist es auch

möglich, eine Power-to-Gas Anlage direkt an eine Photovoltaikanlage oder eine Windkraftanlage anzuschliessen.

Einordnung

Neben Power-to-Gas gibt es auch Power-to-Liquid Prozesse, bei denen eine Flüssigkeit synthetisiert wird. Die Flüssigkeit ist Methanol, das direkt verwendet werden kann, indem es z.B. Benzin beigemischt wird, oder eine Mischung aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen, die anstelle von Erdölprodukten in einer Raffinerie weiterverarbeitet werden kann. Power-to-Methane gehört in den Bereich von „Carbon Capture and Utilisation“ (CCU). Diese Forschungsrichtung löst soeben den Bereich „Carbon Capture and Storage“ (CCS) ab, der wegen ungelöster Fragen der Speicherung als gescheitert betrachtet werden kann.

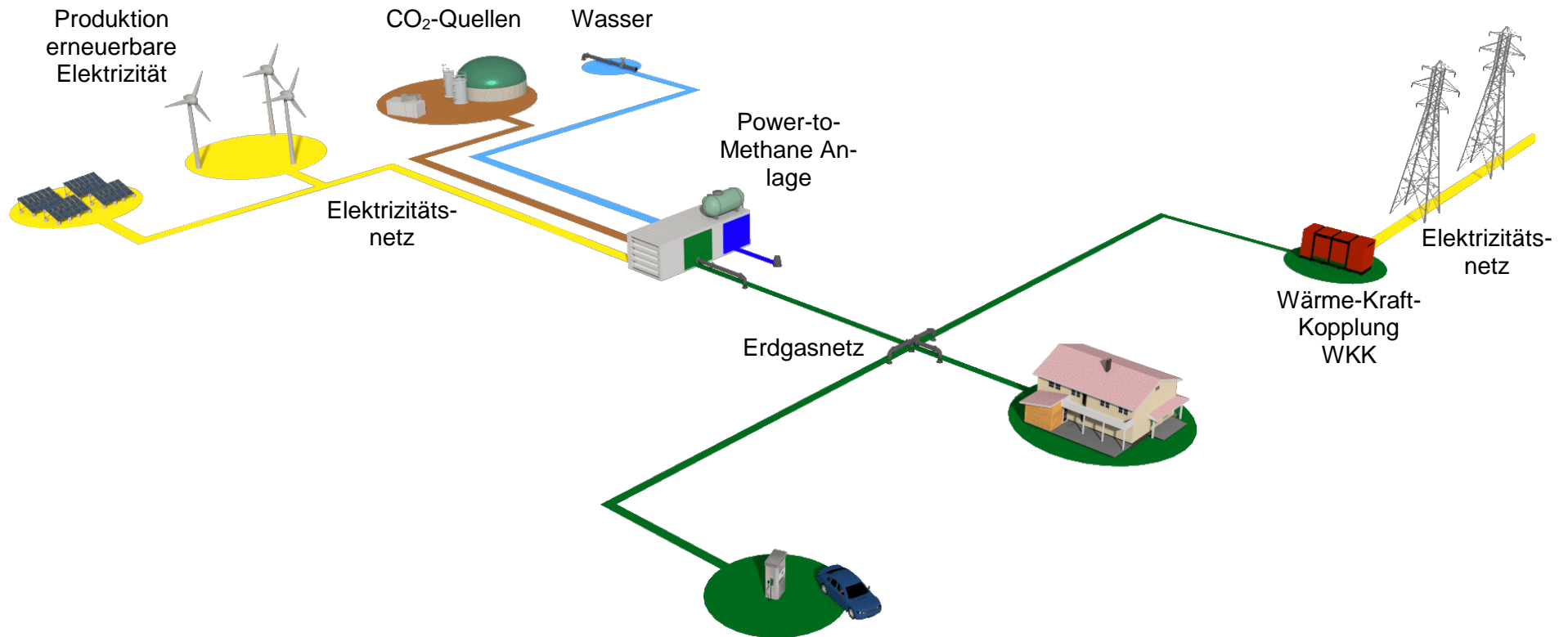
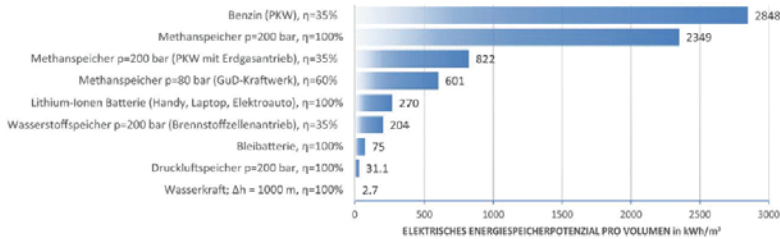


Abbildung 2: Übersicht über Power-to-Gas mit der 3D-Darstellung aus der Animation (<https://www.youtube.com/watch?v=0ErKWNuKPs0>) von Luca Leuenberger.

Volumetrische Speicherkapazität verschiedener Energieträger



Fakten zu 1 m³ beider Gase bei Normbedingungen *

	H ₂	CH ₄
Benötigte Menge Wasser zur Herstellung (Liter)	0.8	3.2
Benötigte elektrische Energie für die Elektrolyse (kWh)	+3.6	+14.3
Reaktionsenergie der Methanisierung (kWh)	keine	-2.1
Heizwert (kWh)	3.0	9.9
Brennwert (kWh)	3.6	11.0

Speicherkapazität Zylinder-, Kugel- und Röhrengasbehälter **

49 GWh (4.89 Mio. m³ bei Normbedingungen*)

Hauptnetz der Schweizerischen Erdgas-Versorgung

Länge des Rohrleitungsnetzes 19'484 km
 - davon Transportnetz (> 5 bar) 2'231 km
 - davon Verteilnetz (bis 5 bar) 17'253 km

Endverbrauch Energieträger Schweiz 2013 ***

Erdölprodukte	132'190 GWh
Elektrizität	59'320 GWh
Erdgas	33'660 GWh
Total	248'800 GWh

Energieperspektiven 2050 ****

Computersimulationen prognostizieren bis zu 3'000 GWh überschüssige elektrische Energie pro Jahr, gemäss Szenario «Neue Energiepolitik»

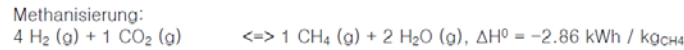
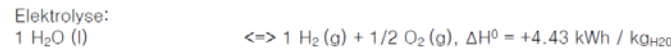


Abkürzungen:

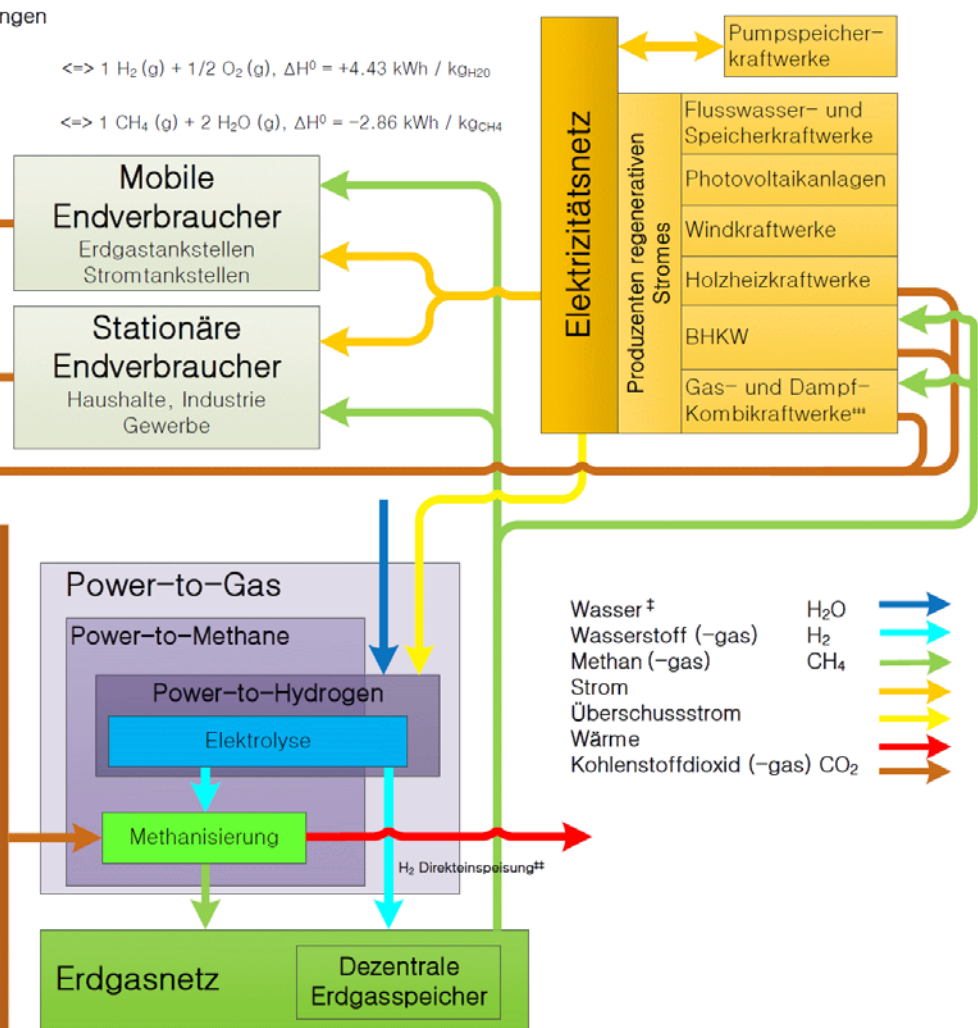
- η Wirkungsgrad
- BHKW Blockheizkraftwerke
- KVA Kehrichtverbrennungsanlagen
- ARA Abwasserreinigungsanlagen

* 0°C, 1.01325 bar
 ** SWVG Technische Jahresstatistik Gas 2013 (G15 001 d)
 *** CH-Gesamtenenergiestatistik 2013, Bundesamt für Energie
 **** Den Simulationen liegt ein Computermodell der Firma SCS zugrunde. Als Input dienen Daten der Energieperspektiven 2050 von PROGNOS. Für weitere Details, siehe Dokument 8 auf der IET-Wissensplattform
 «Potenzial für überschüssige erneuerbare Energie in der Schweiz»

Reaktionsgleichungen



CO ₂ -Quelle	Regenerativ (i.A. biogen)	Nicht-Regenerativ (i.A. fossil)
KVA (53 %, 2013: 2.6 Mio. t)	Regenerativ (i.A. biogen)	Nicht-Regenerativ (i.A. fossil)
Beton- und Zementwerke (69%, 2013: 2.7 Mio. t)		
ARA (100%, 2013: 0.14 Mio. t)		
Biogasanlagen (100%, 2013: 0.23 Mio. t)		
Atmosphäre (Adsorption)		
KVA (47%, 2013: 2.3 Mio. t)	Nicht-Regenerativ (i.A. fossil)	Nicht-Regenerativ (i.A. fossil)
Beton- und Zementwerke (31%, 2013: 1.2 Mio. t)		
Restliche Industrieabgase (100%, 2013: 5.5 Mio. t)		



† Vollentsalztes, elektrisch nichtleitend
 †† Aktuell max. 2 Vol.-% H₂, Erhöhung auf 10 Vol.-% wird z.Z. debattiert (DE)
 ††† Theoretisch, momentan keine im Bau



IET Wissensplattform

Abbildung 3: Übersicht über Power-to-Gas und seine Einbettung in die Elektrizitätsversorgung und CO₂-Quellen mit einigen Kennzahlen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Erhaltungssätze

zwei fundamentale Gesetze

In den Naturwissenschaften gibt es zwei fundamentale Gesetze, die bei thermodynamischen Berechnungen und auch im Zusammenhang mit Power-to-Gas angewendet werden:

- (2.1) **Massenerhaltung** Die Masse bleibt erhalten. Sie kann nicht aus nichts entstehen und zu nichts verschwinden.
- (2.2) **Energieerhaltung** Die Energie bleibt erhalten. Sie kann nicht aus nichts entstehen und zu nichts verschwinden sondern sie kann nur von einer Form in eine andere Form umgewandelt werden.

System

Um basierend auf diesen beiden Naturgesetzen quantitative Aussagen zu machen, muss immer ein System oder ein Bilanzgebiet definiert werden. Wie in Abbildung 4 skizziert, wird eine Systemgrenze festgelegt, innerhalb dieser alles zum System gehört. Wenn Grössen wie die Masse und die Energie bilanziert werden, dann betrachtet man immer die Ströme (Massenströme und Energieströme) über die Systemgrenzen.



Abbildung 4 Bilanzgebiet einer allgemeinen Bilanz mit Grössen „Ein“, die über die Bilanzgrenze in das Kontrollvolumen einströmen und Grössen „Aus“, die über die Bilanzgrenze Ausströmen.

stationärer Zustand

Wenn über die Zeit alle Grössen eines Systems wie Massenströme, Energieströme, Temperaturen und Drücke konstant sind – sich also zeitlich nichts verändert – dann spricht man von einem stationären Zustand. In einer Anlage ist oft ein solcher Zustand erreicht, wenn sie schon sehr lange eingeschaltet ist, konstant läuft und weitere Zeit im gleichen Zustand laufen wird. Wir werden im Folgenden nur solche stationäre Zustände betrachten und Gleichungen nur so formulieren.

allgemeine Bilanz

Im stationären Zustand lautet die Bilanz für das System aus Abbildung 4, dass die einströmenden Grössen gleich gross wie die ausströmenden Grössen sind. Das gilt für die beiden bilanzierbaren Grössen Masse und Energie, je-

doch nicht für Grössen wie Volumen oder Geschwindigkeit. In der Bilanz tauchen nur Grössen auf, die über die Systemgrenzen strömen. Ströme innerhalb des Systems erscheinen nicht in der Bilanz.

(2.3) "Ein" = "Aus"

Massenströme im allgemeinen System

Um unsere Erkenntnisse später auf Power-to-Gas Systeme anwenden zu können, betrachten wir zunächst das allgemeine System aus Abbildung 5. Stellvertretend für beliebig viele Massenströme sind die drei Massenströme \dot{m}_{ein1} , \dot{m}_{ein2} und \dot{m}_{ein3} eingezeichnet, die in das System einströmen sowie drei Massenströme \dot{m}_{aus1} , \dot{m}_{aus2} und \dot{m}_{aus3} , die aus dem System ausströmen. Die allgemeine Massenbilanz für ein stationäres System kann jetzt aufgestellt werden und lautet:

(2.4) $\dot{m}_{ein1} + \dot{m}_{ein2} + \dot{m}_{ein3} + \dots = \dot{m}_{aus1} + \dot{m}_{aus2} + \dot{m}_{aus3} + \dots$

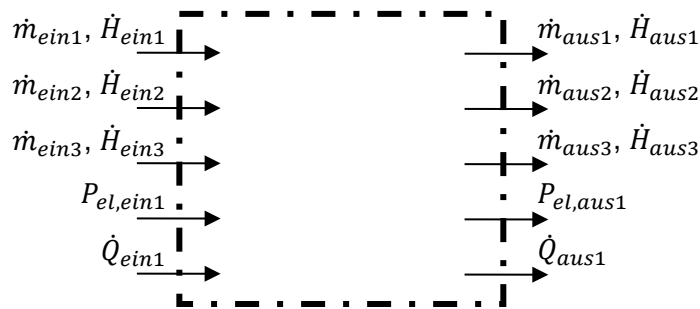


Abbildung 5 Bilanzgebiet einer allgemeinen Bilanz mit Grössen „Ein“, die über die Bilanzgrenze in das Kontrollvolumen einströmen und Grössen „Aus“, die über die Bilanzgrenze Ausströmen.

Energieströme

Im allgemeinen System ergeben sich die folgenden Energieströme, die bilanziert werden können:

- Mit jedem Massenstrom \dot{m} gelangt Energie in Form von chemischer und thermischer Energie in das System oder aus dem System heraus. Alle von einem Massenstrom \dot{m} in das System eingebrachte Energie wird mit dem Enthalpiestrom \dot{H} ausgedrückt⁴.

Zusätzlich können Energieströme in das System ein- und austreten, die nicht mit einem Massenstrom verbunden sind:

⁴ Die Enthalpie $H = U + p \cdot V$ hat die Einheit Joule und enthält die innere Energie U sowie die Einschiebearbeit $p \cdot V$ für einströmende Massenströme beziehungsweise die Ausschliebearbeit $p \cdot V$ für ausströmende Massenströme. In der inneren Energie U ist die chemische Energie und die thermische Energie enthalten. Bei chemischen Betrachtungen wird die Enthalpie H oft geschrieben als H^0 für die Bildungsenthalpie oder als H_0 für die absolute Enthalpie. Beides hat mit dem gewählten Nullpunkt der Enthalpieskala zu tun. Der Einfachheit halber wird diese Schreibweise hier weggelassen.

- Arbeitsströme \dot{W} wie elektrische Leistung P_{el} .⁵ Stellvertretend für beliebig viele Arbeitsströme ist in Abbildung 5 ein in das System eintretende elektrische Leistung $P_{el, ein1}$ und ein austretender elektrische Leistung $P_{el, aus1}$ eingezeichnet.
- Wärmeströme \dot{Q} über Konvektion oder Strahlung. Stellvertretend für beliebig viele Wärmeströme \dot{Q} ist in Abbildung 5 ein in das System eintretender Wärmestrom \dot{Q}_{ein1} und ein austretender Wärmestrom \dot{Q}_{aus1} eingezeichnet.

Energiebilanz Die Bilanz der Energieströme gemäss Gleichung (2.3) sagt aus, dass die ein- und ausströmenden Leistungen gleich gross sein müssen.

$$(2.5) \quad \dot{H}_{ein1} + \dots + P_{el, ein1} + \dots \dot{Q}_{ein1} + \dots = \dot{H}_{aus1} + \dots + P_{el, aus1} + \dots \dot{Q}_{aus1} + \dots$$

Atomsorten Die Massenerhaltung gilt für jede Atomsorte. Dies wird berücksichtigt, in dem die Anzahl Teilchen⁶ jeder Atomsorte in den chemischen Gleichungen (1.2), (1.3) und (1.4) von Seite 9 auf beiden Seiten der Gleichung ausgeglichen werden.

2.2 Brennwert H_o und Heizwert H_u

(2.6) Der Brennwert H_o eines Stoffs X und der Heizwert H_u eines Stoffs X ist die Energie, die frei wird pro Kilogramm des Stoffs X , der mit einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ und einem Druck $p = 1.013\text{bar}$ zusammen mit genügend Sauerstoff im Reaktor aus Abbildung 6 vollständig oxidiert (verbrennt). Die Produkte der Reaktion treten wieder mit gleicher Temperatur T und Druck p aus dem Reaktor aus.

(2.7) - Beim Brennwert H_o wird alles Wasser H_2O in den Produkten, also in den Abgasen, kondensiert.⁷

(2.8) - Beim Heizwert H_u bleibt alles Wasser H_2O in den Produkten, also in den Abgasen, gasförmig.⁸

Brennwert grösser als Heizwert Da beim Kondensieren des Wasserdampfs weitere Energie freigesetzt wird⁹, ist der Brennwert H_o grösser als der Heizwert H_u .

chemische Reaktion Für die Definition spielt es keine Rolle, ob die Oxidation in der Realität wirklich stattfinden kann, auf welche Art und Weise die Reaktion stattfindet oder wie

⁵ Eine andere Möglichkeit, die wir hier im Zusammenhang mit Power-to-Gas nicht behandeln, ist mechanische Leistung, z.B. eine drehende Welle oder eine Kolbenmaschine

⁶ beziehungsweise die Anzahl Mol.

⁷ Der Brennwert H_o hiess früher „oberer Heizwert“, was immer noch im Index „o“ der Variable sichtbar ist. In neuen Publikationen sieht man manchmal die durch Wikipedia bekannt gemachte Variable H_s mit „s“ für lateinisch „superior“, hat sich in der Fachliteratur noch nicht durchgesetzt.

⁸ Der Heizwert H_u hiess früher „unterer Heizwert“, was immer noch im Index „u“ der Variable sichtbar ist. In neuen Publikationen sieht man manchmal die durch Wikipedia bekannt gemachte Variable H_i mit „i“ für lateinisch „inferior“, hat sich in der Fachliteratur noch nicht durchgesetzt.

⁹ Die Verdampfungsenthalpie.

der Brenner gebaut ist. Die Kohlenstoffe C im Stoff X werden zu CO_2 oxidiert, die Wasserstoffe im Stoff X zu H_2O . Die Oxidation findet vollständig statt.

Wasser in Produkten

Falls die Produkte, also die Abgase, in der Realität bei $p = 1.013\text{bar}$ auf eine Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ abgekühlt werden, wird das meiste Wasser H_2O kondensieren und nur wenig gasförmig bleiben. Die Definition von Brennwert H_o und Heizwert H_u ist unabhängig von dem, was in der Realität passiert, sondern berücksichtigt rechnerisch die vollständige Kondensation (H_o) oder keinerlei Kondensation (H_u) des Wassers H_2O in den Abgasen.

zusätzliche Gase

Weil Edukte und Produkte die gleiche Temperatur T und Druck p haben, spielt es keine Rolle, wenn zusätzlich zum Sauerstoff O_2 , der an der Oxidation teilnimmt, weitere Gase (z.B. Stickstoff N_2 im Falle von Luft oder weiterer Sauerstoff O_2 im Falle von Luftüberschuss) der chemischen Reaktion zugeführt und mit der gleichen Temperatur wieder abgeführt werden.

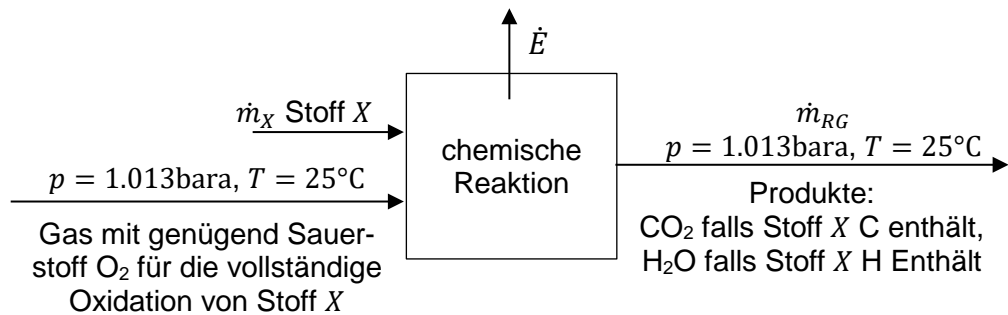


Abbildung 6 Definition des Brennwertes und des Heizwertes des Stoffs X . Für den Brennwert H_o ist gemäss (2.7) alles Wasser H_2O in den Produkten flüssig. Für den Heizwert H_u ist gemäss (2.8) alles Wasser H_2O in den Produkten gasförmig.

Wobbe Index

Der Wobbe Index dient zum Vergleich des Brennverhalten von Gasen. Gase mit identischem Wobbe Index können durcheinander ersetzt werden.

$$(2.9) \quad \eta_{PTM} = \frac{\text{Brennwert}}{\sqrt{\frac{\text{Dichte Brenngas}}{\text{Dichte Luft}}}} = \frac{H_o}{\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}}$$

2.3 Enthalpie mit Nullpunkt

Energieformen der Enthalpie

Die absolute spezifische Enthalpie h_0 gibt den Inhalt der folgenden Energieformen in einem Kilogramm eines Fluids an:

- chemische Energie
 - thermischer Energie
 - Ein- und Ausschleubarbeit
- } absolute spezifische innere Energie u_0

Enthalpiestrom beinhaltet alles

Die Ein- und Ausschleubarbeit ist die Arbeit, die notwendig ist, um ein Fluid in ein System hineinzufördern oder aus einem System herauszufördern. Die kinetische Energie sowie die potentielle Energie eines Fluidstroms können im Apparatebau, also auch bei Power-to-Gas Anlagen, vernachlässigt werden. Somit gilt: Wenn ein Fluid über die Grenzen eines Systems strömt, so beinhaltet die spezifische Enthalpie alle Energie, die aufgrund des Einströmens von 1 kg Fluid berücksichtigt werden müssen.

Nullpunkt willkürlich

Die Enthalpieskala hat einen willkürlichen Nullpunkt. Alle Angaben eines Zahlenwertes sind also immer relativ zu diesem Nullpunkt. Bei chemischen Reaktionen, muss für jede Elementart, die vorkommt, ein Nullpunkt definiert werden. In diesem Dokument kommen die Elemente H, O, N, C und S vor, sodass der Nullpunkt der Enthalpieskala mit fünf Punkten definiert werden muss. Die Definition des Nullpunktes ist in Tabelle 2 festgelegt.

Chemische Verbindung	Aggregatzustand	Druck	Temperatur
H ₂ O	flüssig	$p = 1.01325 \text{ bara}$	$T = 25 \text{ °C}$
O ₂	gasförmig		
N ₂			
CO ₂			
SO ₂			

Tabelle 2: Definition des Nullpunktes der Skala für die absolute Enthalpie in diesem Skript.

Gründe

Gründe für die Verwendung dieses Nullpunkts:

- Der Nullpunkt deckt sich mit der Definition des Brennwertes H_o gemäss (2.6) und (2.7) Seite 16, sodass für die Berechnung der Enthalpieströme \dot{H} der Brennwert H_o verwendet werden kann.
- Mit den berechneten Enthalpieströmen \dot{H} können aussagekräftige Sankey-Diagramme gezeichnet werden.¹⁰
- In der Verbrennungsforschung ist es üblich, mit dem Brennwert H_o zu rechnen.
- In den meisten Fällen wird der energetische Inhalt eines Brennstoff mit dem Brennwert H_o angegeben, so z.B. in der Weltenergiestatistik der IEA oder in der Gasrechnung.

Abhängig von p vernachlässigbar

Die Enthalpie eines Stoffs hängt von Temperatur T und Druck p ab. Im Bereich der Drücke, die bei Power-to-Gas vorkommen (bis 30 bar), kann die Abhängigkeit des Drucks p vernachlässigt werden. Somit kann ein Enthalpiestrom \dot{H} mit dem Brennwert H_o , der gemittelten Wärmekapazität $\bar{c}_p|_{25^\circ\text{C}}^T$ und der Temperatur T berechnet werden. Bei gasförmigem Wasser kommt auch die

¹⁰ Das ist nicht der Fall, wenn der Nullpunkt beim gasförmigen Wasser definiert würde, sodass mit dem Heizwert gerechnet werden würde. Es ist auch nicht der Fall, wenn der Nullpunkt der Bildungsenthalpie verwendet würde. In beiden Fällen hätte flüssiges Wasser eine negative Enthalpie und der entsprechende Pfeil im Sankey-Diagramm müsste entgegen der Fliessrichtung des flüssigen Wassers gezeichnet werden.

Verdampfungsenthalpie $h_v(25\text{ °C}) = 2'443\text{ kJ/kg}$ dazu. Werte für die Wärmekapazitäten sind in Tabelle 4 enthalten.

(2.10) allgemein:
$$\dot{H}(T) = \dot{m} \cdot \left(H_o + \bar{c}_p \Big|_{25\text{°C}}^T \cdot (T - 25\text{°C}) \right)$$

(2.11) Wasser flüssig ($H_o = 0$):
$$\dot{H}(T) = \dot{m} \cdot \bar{c}_p \Big|_{25\text{°C}}^T \cdot (T - 25\text{°C})$$

(2.12) Wasserdampf ($H_o = h_{verd}(25\text{°C})$):
$$\dot{H}(T) = \dot{m} \cdot \left(h_{verd}(25\text{°C}) + \bar{c}_p \Big|_{25\text{°C}}^T \cdot (T - 25\text{°C}) \right)$$

Energiesatz mit
Brennwerten

Mit diesen Gleichungen besteht die Möglichkeit, den Energiesatz (2.5) Seite 9 mit Brennwerten auszudrücken. Gleichzeitig erlauben die so berechneten Energieströme das Zeichnen von aussagekräftigen Sankey-Diagrammen. In ihnen wird die Energieerhaltung (2.2) direkt sichtbar, weil die Gesamtdicke der Energieströme ins System hinein gleich ist wie diejenige der Energieströme aus dem System hinaus.

2.4 Wirkungsgrade

Quotient Ein Wirkungsgrad ist ein Quotient zwischen einem Nutzen und einem Aufwand.

(2.13)
$$\eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}}$$

Definition erforderlich

Sowohl der Nutzen als auch der Aufwand müssen definiert werden. Beim Aufwand kann z.B. die aufzuwendende elektrische Leistung oder die gesamte Leistung inklusive Wärme definiert werden. Die Angabe eines Wirkungsgrads muss immer zusammen mit der Definition angegeben werden. Andernfalls ist die Aussage wertlos.

Wirkungsgrad grösser eins

Es ist ein verbreiteter Irrtum, dass ein Wirkungsgrad nicht grösser als eins sein könne, da ansonsten die Energieerhaltung verletzt wäre. Je nach Definition von Referenzgrösse und Aufwand kann aber der Wirkungsgrad auch grösser als eins sein, ohne dass die Energieerhaltung verletzt ist. Ein Wirkungsgrad und die Energieerhaltung sind voneinander unabhängige Aussagen.

Stoff	Molmasse M kg/mol	Brennwert H_o MJ/kg	Heizwert H_u MJ/kg	Quelle:	Aggregatzustand	R_s J/(kg K)	bei $T_{std} = 25\text{ °C}$, $p_{std} = 1.013\text{ bara}$		bei $T_{norm} = 0\text{ °C}$, $p_{norm} = 1.013\text{ bara}$		
							ρ_{std} kg/m ³	$c_{p, std}$ J/(kg K)	ρ_{norm} kg/Nm ³	$c_{p, norm}$ J/(kg K)	
Helium	He	0.004003	0	0		gasförmig	2077.2	0.164		0.179	
Sauerstoff	O ₂	0.031998	0	0	NP	gasförmig	259.8	1.308	919.6	1.429	916.7
trockene Luft		0.02897	0	0		gasförmig	287.1	1.184	1006.6	1.292	1005.9
Wasserstoff	H ₂	0.002016	141.788	119.951	[4]	gasförmig	4124.3	0.082	14306	0.090	14197.2
Wasser	H ₂ O	0.018015	0	-2.449	NP	flüssig	--	997.0	4181.3	999.8	4219.3
Wasser	H ₂ O	0.018015	2.449	0	EB	gasförmig	461.5	0.736		0.804	
Schwefel	S	0.03206	9.25	9.25	[8]	fest	--				
Schwefeldioxid	SO ₂	0.064058	0	0	NP	gasförmig	129.8	2.618		2.857	
Stickstoff	N ₂	0.028014	0	0	NP	gasförmig	296.8	1.145	1041.3	1.250	1041.4
Stickstoffmonoxid	NO	0.030006	1.902	1.902	EB	gasförmig	277.1	1.226		1.338	
Stickstoffdioxid	NO ₂	0.046005	-0.743	-0.743	EB	gasförmig	180.7	1.880		2.052	
Ammoniak	NH ₃	0.017031	22.478	18.601	[4]	gasförmig	488.3	0.703	2164.5	0.771	2179.4
Kohlenstoff	C	0.012011	32.8	32.8	[8]	fest (Grafit)					
Kohlenmonoxid	CO	0.028010	10.103	10.103	[4]	gasförmig	296.8	1.145	1042.1	1.250	1042.0
Kohlendioxid	CO ₂	0.044009	0	0	NP	gasförmig	188.9	1.808	850.9	1.976	826.8
Methan	CH ₄	0.016043	55.515	50.028	[4]	gasförmig	518.4	0.657	2231.7	0.717	2181.0
Methanol	CH ₃ OH	0.032042	23.847	21.099	[4]	flüssig	--				
Ethan	C ₂ H ₆	0.030070	51.902	47.510	[4]	gasförmig	276.5	1.238	1757.2	1.255	1663.5
Ethylen, Ethen	C ₂ H ₄	0.028054	50.302	47.164	[4]	gasförmig	296.4	1.153	1537.3	1.261	1458.8
Acetylen, Ethin	C ₂ H ₂	0.026038	49.967	48.277	[4]	flüssig	--				
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	0.046069	30.574	27.708	[4]	flüssig	--				
Propan	C ₃ H ₈	0.044097	50.325	46.332	[4]	gasförmig	188.6	1.832	1684.7	2.010	1584.1
1-Buten	C ₄ H ₈	0.056108	48.421	45.283	[4]	gasförmig	148.2	2.293		2.010	
n-Butan	C ₄ H ₁₀	0.058123	49.505	45.719	[4]	gasförmig	143.1	2.449	1731.7	2.703	1642.6
Iso-Butan	C ₄ H ₁₀	0.058123	49.347	45.561	[4]	gasförmig	143.1	2.440	1692.3	2.688	1590.2

Tabelle 3: Molmasse M , Brennwert H_o und Heizwert H_u von verschiedenen Stoffen. Quellen: NP: Definierter Nullpunkt gemäss Tabelle 2 Seite 18, EB: eigene Berechnungen, (1) Tafel 2.5, Seite 53; (2) Tabelle 10.5, Seite 405., ρ und c_p berechnet mit RefProp oder idealer Gasgleichung.

FHO Fachhochschule Ostschweiz

Mittlere spezifische Wärmekapazitäten $\bar{c}_p|_{T_1}^T = \frac{1}{T-T_1} \cdot \int_{T_1}^T c_p \cdot dT$ für $T_1 = 25^\circ\text{C}$ und T aus der Tabelle in der Einheit kJ/(kg K).

T	Rauchgase aus stöch. Verbrennung von			Luft	N* ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O _{gas}	H ₂ O _{flüssig}	SO ₂	H ₂
	Flammkohle	Gasöl/Heizöl	Erdgas H									
-50 °C	1.0078	1.0493	1.0914	1.0035	1.0304	1.0393	0.9138	0.8032	1.8570		0.6010	14.1045
-25 °C	1.0115	1.0524	1.0939	1.0038	1.0305	1.0394	0.9149	0.8171	1.8591		0.6080	14.1891
0 °C	1.0151	1.0554	1.0964	1.0042	1.0306	1.0395	0.9163	0.8307	1.8615	4.1696	0.6149	14.2550
25 °C	1.0187	1.0584	1.0990	1.0048	1.0309	1.0397	0.9182	0.8437	1.8646	4.1955	0.6219	14.3059
50 °C	1.0223	1.0614	1.1016	1.0054	1.0312	1.0399	0.9201	0.8567	1.8677	4.2214	0.6289	14.3450
75 °C	1.0258	1.0646	1.1044	1.0062	1.0315	1.0403	0.9225	0.8691	1.8716	4.2140	0.6359	14.3750
100 °C	1.0294	1.0677	1.1071	1.0071	1.0319	1.0407	0.9251	0.8810	1.8760	4.2069	0.6429	14.3980
125 °C	1.0329	1.0708	1.1099	1.0083	1.0325	1.0414	0.9281	0.8925	1.8809	4.2092	0.6497	14.4157
150 °C	1.0365	1.0739	1.1127	1.0096	1.0332	1.0420	0.9313	0.9035	1.8861	4.2229	0.6564	14.4295
175 °C	1.0400	1.0772	1.1158	1.0111	1.0341	1.0430	0.9346	0.9142	1.8917	4.2471	0.6630	14.4404
200 °C	1.0436	1.0804	1.1188	1.0127	1.0352	1.0441	0.9381	0.9245	1.8976	4.2790	0.6694	14.4492
250 °C	1.0509	1.0873	1.1253	1.0164	1.0377	1.0466	0.9454	0.9441	1.9103	4.3653	0.6818	14.4632
300 °C	1.0584	1.0943	1.1321	1.0206	1.0409	1.0499	0.9531	0.9625	1.9237	4.5149	0.6932	14.4749
350 °C	1.0659	1.1016	1.1392	1.0252	1.0446	1.0536	0.9606	0.9797	1.9377	4.8277	0.7041	14.4862
400 °C	1.0737	1.1091	1.1464	1.0301	1.0488	1.0578	0.9681	0.9959	1.9523		0.7140	14.4982
450 °C	1.0814	1.1166	1.1540	1.0353	1.0535	1.0626	0.9754	1.0111	1.9674		0.7233	14.5117
500 °C	1.0891	1.1242	1.1616	1.0407	1.0583	1.0675	0.9825	1.0254	1.9828		0.7320	14.5269
550 °C	1.0967	1.1319	1.1693	1.0462	1.0634	1.0726	0.9893	1.0391	1.9985		0.7399	14.5441
600 °C	1.1043	1.1394	1.1770	1.0518	1.0686	1.0779	0.9958	1.0519	2.0147		0.7473	14.5634
650 °C	1.1118	1.1470	1.1847	1.0572	1.0739	1.0833	1.0020	1.0641	2.0310		0.7542	14.5851
700 °C	1.1192	1.1544	1.1923	1.0627	1.0792	1.0888	1.0080	1.0755	2.0475		0.7606	14.6090
750 °C	1.1264	1.1617	1.1998	1.0681	1.0845	1.0941	1.0136	1.0864	2.0644		0.7666	
800 °C	1.1335	1.1689	1.2073	1.0734	1.0897	1.0995	1.0190	1.0968	2.0813		0.7721	
900 °C	1.1470	1.1828	1.2217	1.0836	1.1000	1.1099	1.0289	1.1159	2.1152		0.7822	
1'000 °C	1.1598	1.1961	1.2356	1.0932	1.1099	1.1199	1.0380	1.1333	2.1493		0.7911	
1'100 °C	1.1718	1.2087	1.2489	1.1023	1.1192	1.1294	1.0464	1.1489	2.1830		0.7991	
1'200 °C	1.1831	1.2205	1.2614	1.1109	1.1281	1.1385	1.0540	1.1632	2.2163		0.8061	
1'300 °C	1.1936	1.2318	1.2733	1.1190	1.1364	1.1469	1.0611	1.1763	2.2488		0.8125	
1'400 °C	1.2035	1.2422	1.2846	1.1265	1.1442	1.1549	1.0677	1.1883	2.2806		0.8182	
1'600 °C	1.2214	1.2615	1.3054	1.1402	1.1584	1.1693	1.0800	1.2094	2.3412		0.8282	
1'800 °C	1.2372	1.2786	1.3239	1.1525	1.1709	1.1820	1.0911	1.2274	2.3975		0.8366	
2'000 °C	1.2513	1.2939	1.3406	1.1634	1.1820	1.1933	1.1014	1.2430	2.4499		0.8439	
3'000 °C						1.2343	1.1457	1.2970	2.6750		0.8698	
4'000 °C						1.2600	1.1823	1.3306	2.8239		0.8864	
5'000 °C						1.2784	1.2129	1.3563	2.9336		0.8996	
6'000 °C						1.2932	1.2387	1.3810	3.0209		0.9116	
7'000 °C						1.3077	1.2602	1.4101	3.0913		0.9234	

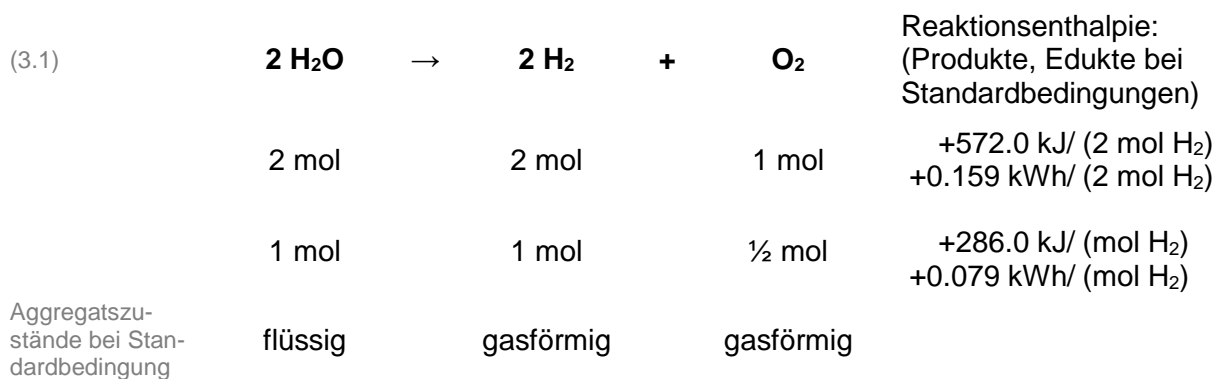
Tabelle 4: Mittlere spezifische Wärmekapazität bei einem Druck von 1.013 bara als Funktion der Temperatur T . Gasöl = Heizöl extraleicht = Diesel, Erdgas Zusammensetzung: $w_{CH_4,Br} = 0.896$, $w_{C_2H_6,Br} = 0.012$, $w_{C_3H_8,Br} = 0.006$, $w_{N_2,Br} = 0.058$, $w_{CO_2,Br} = 0.028$.

3 Elektrolyse

3.1 Chemische Reaktion

Wasser aufspalten

In der Elektrolyse wird Wasser H_2O mit dem Einsatz von Elektrizität aufgespalten in Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 . Die chemische Reaktionsgleichung, die Reaktionsenthalpien sowie die Aggregatzustände von Edukt und Produkten bei Standardbedingungen lauten folgendermassen:

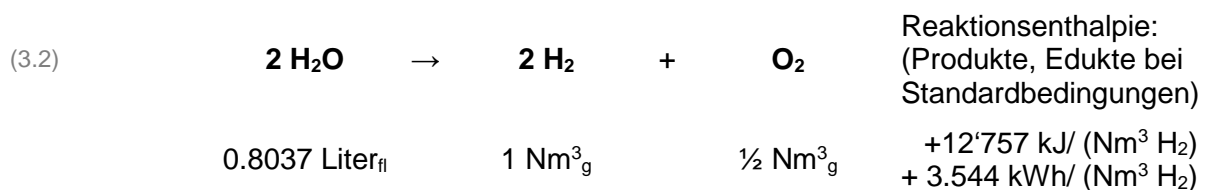


endotherm

Die Reaktionsenthalpie ist positiv, das bedeutet, dass die Reaktion endotherm ist und Energie aufgewendet werden muss. Diese Energie ist bei der Elektrolyse Elektrizität, ein Teil davon kann auch über Wärme zugeführt werden.

Volumen der Stoffe

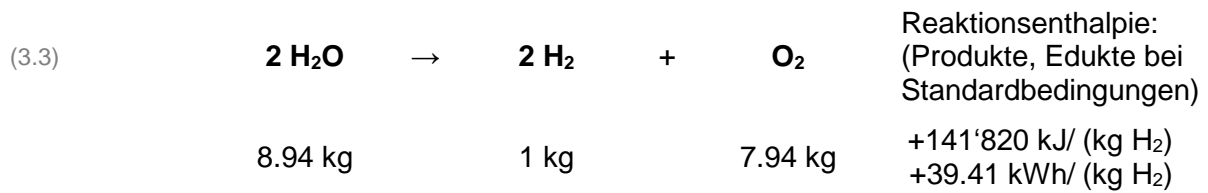
Liegt ein Gas nicht bei einem zu hohen Druck vor¹¹, dann nimmt ein Molekül immer gleich viel Volumen ein unabhängig davon, um welches Molekül es sich handelt. Im Folgenden ist die chemische Reaktionsgleichung zusammen mit den Volumen der Stoffe bei Standardbedingungen angegeben.



Massen der involvierten Stoffe

Ausgehen von Gleichung (3.1) können mit den Molmassen M aus Tabelle 3 Seite 20 die in der Reaktion beteiligten Massen berechnet werden.

¹¹ Genau gesprochen: Bei einem idealen Gas nimmt eine Anzahl Moleküle immer gleich viel Volumen ein, unabhängig davon, welche Atomsorte es ist.



3.2 Bauformen

Anode und Kathode	Ein Elektrolyseur hat eine Anode, die mit dem positiven Pol einer Spannungsquelle verbunden ist, und eine Kathode, die mit dem negativen Pol einer Spannungsquelle verbunden ist. Beide sind in Wasser eingetaucht. An der Anode wird Sauerstoff gebildet, an der Kathode Wasserstoff. Um ein explosives Gemisch der beiden Gase zu verhindern, weisen alle Bauformen von Elektrolyseuren eine Trennvorrichtung meist in Form einer Membran auf, welche die beiden Gase voneinander getrennt hält.
Bauformen	<p>Es gibt unterschiedliche Bauformen von Elektrolyseuren, die in Abbildung 7 dargestellt sind:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Elektrolyse von flüssigem Wasser: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Alkalische Elektrolyse (Abbildung 7 a) Seit langem Standard und technisch etabliert. ▪ PEM Elektrolyse, PEM = Proton-Exchange-Membrane, (Abbildung 7 b)) Seit kurzem kommerziell erhältlich, tendenziell teurer in der Anschaffung und günstiger im Betrieb. - Elektrolyse von Wasserdampf: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Hochtemperatur-Elektrolyse, Solid Oxide Electrolyser Cell = SOEC (Abbildung 7 c)) Kann erst von einer Firma geliefert werden, im Moment noch sehr teuer.
Vergleich	Die drei Prinzipien sind in Abbildung 7 dargestellt und werden im Folgenden kurz vorgestellt. Die beiden Verfahren für die Elektrolyse von flüssigem Wasser sind in Tabelle 5 miteinander verglichen. Hersteller sind in Tabelle 6 gezeigt.

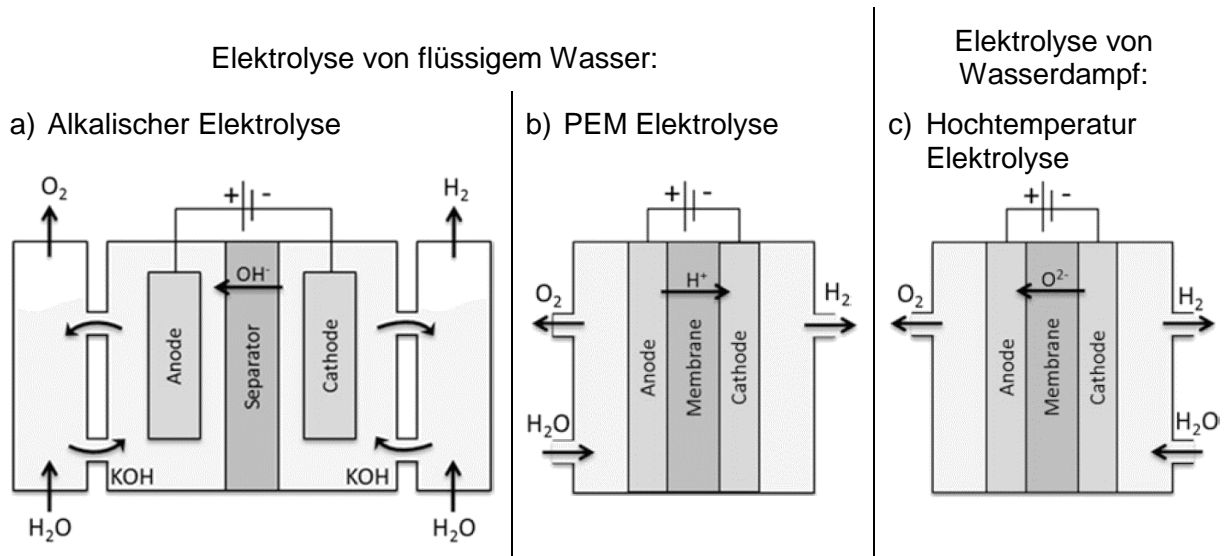


Abbildung 7: Drei Prinzipien von Elektrolysezellen, Quellen: (3), Fig. 3.2 bis 3.4, Seiten 25, 30 und 34.

Alkalische Elektrolyse

Alkalilauge

„Die alkalische Elektrolyse ist die älteste und am weitesten entwickelte Technologie zur Wasserelektrolyse.“ Das Prinzip einer einzelnen Zelle ist in Abbildung 7 a) dargestellt. „Bei der alkalischen Elektrolyse wird als Elektrolyt meist eine wässrige KOH-Lösung (Kalilauge) mit einer Konzentration von 30 Gew.-% verwendet.“ Die Kalilauge wird ständig zwischen Anode bzw. Kathode und dem Gasseparator gefördert. „Die Frischwasserzufuhr wird durch die Elektrolyt-Konzentration geregelt, wobei die Konzentration mit einer kontinuierlichen Dichtemessung des Elektrolyten festgestellt wird.“ Die Kalilauge wird theoretisch nicht verbraucht, muss jedoch von Zeit zu Zeit wegen verschiedener Verluste in der Praxis nachgefüllt werden¹²

Diaphragma

„Das Diaphragma zwischen Anode und Kathode hat folgende Anforderungen zu erfüllen, eine hohe Permeabilität (Durchlässigkeit) für die Ladungsträger (OH⁻) des Elektrolyten, gute Gas Trenneigenschaften aus Sicherheitsgründen, stabil gegen elektrochemische Korrosion, hohe mechanische Stabilität, kleiner ohmscher Widerstand.“ Es „kommen heute keramische Materialien, wie zum Beispiel Nickeloxid oder Kunststoffe, wie zum Beispiel Polysulfon, zum Einsatz.“ „An das Diaphragma, sowie die Elektroden sind aufgrund des basischen Elektrolyten und den Betriebstemperaturen von 40 bis 90°C erhöhte Korrosionsanforderungen gestellt.“ Die Kalilauge erfordert auch beim Öffnen der Abdeckung Sicherheitsmassnahmen beim Personal wie zum Beispiel Schutzbrillen.¹²

Zellstapel

Die Zellen werden meist geometrisch und elektrisch in Serie geschaltet¹³, so dass ein Zellstapel entsteht, der auch als Stack bezeichnet wird.

¹² Zitate aus (3) Seiten 21ff

¹³ Das wird als bipolare Schaltung bezeichnet. Die Alternative wäre eine unipolare Schaltung, bei der die Zellen geometrisch in Serie und elektrisch parallel geschaltet werden siehe (3) Seite 22.

PEM Elektrolyse

Membran übernimmt Funktion des Elektrolyt

Die PEM Elektrolyse ist in Abbildung 7 c) Seite 24 skizziert. Anode und Kathode sind direkt auf beiden Seiten mit der Membran verbunden. Letztere übernimmt die Funktion, welche das Diaphragma und der Elektrolyt bei der katalytischen Elektrolyse haben. Durch die Membran wandern Protonen, woher der Name „Proton Exchange Membrane“ kommt. Man spricht auch von einem festen Elektrolyten. Die hohen Anforderungen an die Membran können nur mit teuren und seltenen Komponenten erfüllt werden. Sie macht einen wesentlichen Teil der Kosten eines PEM Elektrolyseurs aus. Im Gegensatz zur katalytischen Elektrolyse kann hier reines Wasser verwendet werden, was den Betrieb einfacher macht und wegen einfacherer Peripherie eine kompaktere Bauweise erlaubt.¹⁴

Zellstapel

Auch Zellen eines PEM Elektrolyseurs werden zu Zellstapel zusammengeschaltet und zwar immer in Serie. Für die gleiche Leistung kann die Membranfläche bei einem PEM Elektrolyseur zwischen 5 und 10 Mal kleiner sein als bei einem katalytischen Elektrolyseur.

	Alkalischer Elektrolyseur	PEM Elektrolyseur
Funktionsweise	Abbildung 7 a)	Abbildung 7 b)
Investition	tiefer	höher
Unterhalt	aufwändiger	günstiger
Dynamik	einige Sekunden	weniger als eine Sekunde
Betriebstemperatur	70 °C bis 90 °C	max. 80 °C
Standby	Müssen auf 30 bis 40 °C gehalten werden, um sofort reagieren zu können.	Können im kalten Zustand sofort eingeschaltet werden.
Lebensdauer	Lange bewährte Technik	Lange Lebensdauer wird zum Teil in Frage gestellt

Tabelle 5: Vergleich von typischen Eigenschaften alkalischer Elektrolyseure und von PEM Elektrolyseuren. Die Angaben sind nur tendenziell und müssen mit den einzelnen Lieferanten überprüft werden, (3), (4) Tab. 4.2 Seite 28.

Hochtemperatur Elektrolyse, Solid Oxide Electrolyser Cell = SOEC

Wasserdampf

Das Prinzip der Hochtemperatur Elektrolyse ist in Abbildung 7 c) Seite 24 dargestellt. Sie wird auch Solid Oxide Electrolyser Cell = SOEC genannt. Die Membrane ist wie bei der PEM Elektrolyse auf der einen Seite in Kontakt mit der Anode und auf der anderen Seite mit der Kathode. Hier wandern aber Sauerstoff-Ionen O^{2-} durch die Membran. Aus Sicht des Anwenders ist der entscheidende Unterschied, dass hier Wasserdampf und nicht flüssiges Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff aufgespalten wird. Zudem ist die Betriebstemperatur mit 500 °C bis 1'000 °C deutlich höher. Diese Technologie hat weitere Vorteile, ist aber von den drei Technologien am wenigsten weit entwickelt:

¹⁴ (8) Seite 29

- Der Energieaufwand für die Elektrolyse ist in einer SOEC potentiell geringer als bei den beiden anderen diskutierten Elektrolyseurkonzepten.
- Da ein Teil der aufgewendeten Energie in Form von Wärme zugeführt werden kann, können mit dieser Technologie Systeme mit deutlich höherer Effizienz gebaut werden (Kapitel 3.3).
- Die Zelle kann auch in umgekehrte Richtung betrieben werden: Es wird also aus einem brennbaren Gas und Luft Wasserdampf synthetisiert, was auch als „Solid Oxide Fuel Cell“ (SOFC) bezeichnet wird. Eine Zelle, die in beide Richtungen betrieben werden kann, wird von der Firma Sunfire als „reversible Solide Oxide Cell“ (rSOC) bezeichnet.

Stapel

Auch bei dieser Technologie werden die Zellen zu einem Stapel zusammengefügt. Bis jetzt gibt es erst eine Firma, welche diese Technologie noch zu einem sehr hohen Preis kommerziell anbietet (siehe Tabelle 6).

	Hersteller	Bemerkung
Alkalische Elektrolyse	Etogas, Stuttgart, Deutschland, www.etogas.de	grösste Fläche pro Zelle, 4.8 kWh _{el(AC)} /(Nm ³ H ₂) $\eta_{\text{Elektrolyse}} = 73.8 \%$
	ZSW, Stuttgart, Deutschland, www.zsw-bw.de	Ist kein eigentlicher Lieferant, entwickelt eine alkalische Elektrolyse weiter.
	ErreDue s.p.a, Italien, www.erreduegas.com	preisgünstig, nicht sehr effizient, Pilot- und Demonstrationsanlage Power-to-Methane HSR, Rapperswil
	Hydrogenics, Kanada, www.hydrogenics.com	grösste Fläche pro Zelle, 4.9 kWh _{el(AC)} /(Nm ³ H ₂) $\eta_{\text{Elektrolyse}} = 72.3 \%$
PEM Elektrolyse	Proton Onsite, Wallingford, USA www.protononsite.com , vertreten durch Diamond Lite, Thal, Schweiz, www.diamondlite.com	Druck 30 bar möglich, 300 kW, Hybridwerk Aarmatt, Solothurn, Schweiz
	Siemens	PSI, Villingen, Schweiz
	Areva H2 Gen, Les Ulis, Frankreich, www.arevah2gen.com	
	ITM Power, Sheffield, Grossbritannien	Anlage in Ibbenbüren, Deutschland
	Hydrogenics, Kanada, www.hydrogenics.com	
	Carbo-Tech, Tochterfirma von Viessmann	
	H-TEC, Systems www.htec-systems.de	Juli 2017: Stacks mit 1 kW, 3 kW und 5 kW bis 20 barg und ein Elektrolyseur mit 225 kW bis 30 barg werden angeboten.
	iGas energy GmbH, www.igas-energy.de	5 bis 205 Nm ³ und 25 kW bis 1.3 MW, Stacks kommen von Giner Inc., USA, die sich durch hohe Stromdichte von bis zu 3 A/cm ² auszeichnen.
Hochtemperatur Elektrolyse	Sunfire, Dresden, Deutschland, www.sunfire.de	Überdruck gezeigt, aber noch nicht ausgeliefert, Demonstrationsanlage von Sunfire in Dresden
	Solidpower, Italien	Technologie von Prof. Dr. Van herle, EPFL in Sion

Tabelle 6: Liste von Lieferanten der drei Bauformen von Elektrolyseuren.

weitere Technologien

Es gibt weitere Technologien, um mit erneuerbarer Energien Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff aufzuspalten, die sich aber noch im Forschungsstadium befinden. Es gibt Projekte, in denen der Ansatz verfolgt wird, direkt mit Sonnenlicht Wasser aufzuspalten ((5), (6))

3.3 Bilanzen

Ströme über Systemgrenzen

Die Ströme über die Systemgrenzen eines Elektrolyseurs sind in Abbildung 8 gezeigt. Zusätzlich zur einströmenden elektrischen Energie, zum einströmenden Wasser H_2O und zu den beiden ausströmenden Gasen Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 aus Kapitel 1 (Abbildung 1, Seite 10) gibt ein realer Elektrolyseur Wärme und Wasser H_2O an die Umgebung ab. Die Wärme entsteht im Elektrolyseur durch ohmsche Widerstände, weshalb der Elektrolyseur mit einem Medium gekühlt werden muss. Die Ströme, welche die Systemgrenze überschreiten sind somit:

- Eintritt von elektrischer Leistung P_{el} für die Elektrolyse und für Hilfsaggregate, also die gesamte elektrische Leistungsaufnahme des Elektrolyseurs. Um die Umweltbelastung von Power-to-Gas Anlagen kleiner zu halten als fossile Gasquellen, muss die Elektrizität aus erneuerbaren Quellen kommen.
- Eintritt eines Stroms von Wasser für die Elektrolyse \dot{m}_{H_2O}
- Austritt eines Stroms von Wasserstoff H_2 \dot{m}_{H_2} , beabsichtigter Output des Elektrolyseurs. Enthält eine geringe Menge an Wasserdampf, der zum Teil mit einer Trocknung vor Austritt aus dem Elektrolyseur auf den spezifizierten Taupunkt entfernt wird.
- Austritt eines Stroms von Sauerstoff O_2 \dot{m}_{O_2} . Enthält eine geringe Menge an Wasserdampf. Obwohl reiner Sauerstoff ein Wertstoff ist, kann er in der Realität meist nicht wirtschaftlich genutzt werden. Eventuell ergeben sich Synergien mit der CO_2 -Quelle wie z.B. die Belüftung eines Klärbeckens in einer ARA mit reinem Sauerstoff oder Verwendung bei der Verbrennung in einer KVA.
- Austritt von Wärme $\dot{Q}_{nutzbar}$ im Kühlmedium, die potentiell nutzbar ist. Sie fällt ungefähr bei der Betriebstemperatur der Elektrolyse an. Es können eventuell Medien vorgewärmt werden, die kälter sind als das Kühlmedium, z.B. das zugeführte Wasser.
- Austritt von Wärme $\dot{Q}_{verlust}$ an die Umgebung über das Gehäuse, die ein Verlust darstellt und nicht genutzt werden kann.
- Austritt von Wasser in Form von Kondensat $\dot{m}_{H_2O,aus}$. Die Ströme an Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 werden manchmal getrocknet. Das anfallende Kondensat tritt eventuell aus dem Elektrolyseur aus. Da es sich um aufbereitetes Wasser handelt, kann es wieder dem zugeführten Wasser beigegeben werden.

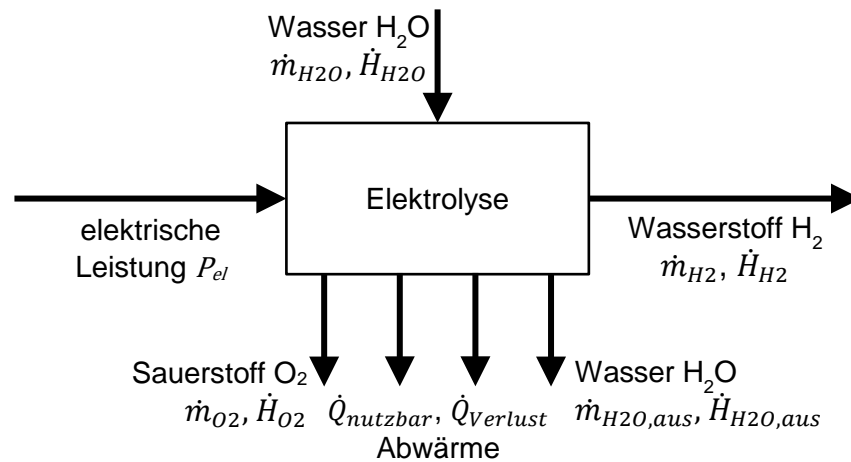


Abbildung 8: Massen- und Energieströme einer Elektrolyse.

Energiebilanz Es kann jetzt die stationäre Energiebilanz eines Elektrolyseurs gemäss Gleichung (2.5) Seite 16 aufgestellt werden:

$$(3.4) \quad P_{el} + \dot{H}_{H_2O} = \dot{H}_{H_2} + \dot{H}_{O_2} + \dot{Q}_{nutzbar} + \dot{Q}_{verlust} + \dot{H}_{H_2O,aus}$$

- P_{el} : gesamte elektrische Leistung
- \dot{H}_{H_2O} : Enthalpiestrom des einströmenden Wassers H_2O , nur signifikant, wenn Wasserdampf verwendet wird
- \dot{H}_{H_2} : Enthalpiestrom des ausströmenden Wasserstoffs H_2
- \dot{H}_{O_2} : klein, enthält vor allem die thermische Energie im Sauerstoff
- $\dot{Q}_{nutzbar}$: Abwärme, die über ein Kühlmedium abgeführt wird und potentiell genutzt werden kann.
- $\dot{Q}_{verlust}$: Abwärme, die nicht genutzt werden kann.
- $\dot{H}_{H_2O,aus}$: Enthalpie von Wasser, das als Kondensat abgegeben wird.

Wirkungsgrad Der Wirkungsgrad η_{Elek} des Elektrolyseurs ist der Quotient zwischen Nutzen und Aufwand. Der Aufwand ist die elektrische Leistung P_{el} , der Nutzen ist der Brennwert $H_{o,H_2} = 141.788 \text{ MJ/kg}$ des Wasserstoffs, der mit dem Massenstrom \dot{m}_{H_2} in eine Leistung umgerechnet wird.

$$(3.5) \quad \eta_{Elek} = \frac{\text{Leistung Brennwert } H_2}{\text{elektrische Leistung}} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}}{P_{el}} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot 141.788 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}}{P_{el}}$$

thermische Leistung Thermische Leistung im Enthalpiestrom \dot{H}_{H_2} des Wasserstoffs aufgrund der höheren Temperatur trägt nicht zum Wirkungsgrad bei.

Brennwert oder Heizwert In der Literatur findet man auch, dass der Wirkungsgrad mit dem Heizwert berechnet wird. Es gibt auch Diskussionen, welches die richtige Definition ist. Wichtig ist, dass mit der Angabe des Wirkungsgrads immer auch angegeben

wird, wie er definiert ist. Hier wird die Ansicht vertreten, dass die Argumentation zum Enthalpienullpunkt von Seite 18 auch für die obige Definition gemäss Gleichung (3.5) spricht.

Verschiedene Wirkungsgrade

Bei Elektrolyseuren wird von den folgenden vier Wirkungsgraden gesprochen, deren Definition sich in der elektrischen Leistung P_{el} unterscheidet:

$$(3.6) \quad - \text{ Zellwirkungsgrad: } \eta_{Elek,Zelle} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}}{P_{el,Zelle}}$$

$$(3.7) \quad - \text{ Stack-Wirkungsgrad: } \eta_{Elek,Stack} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}}{P_{el,Stack}}$$

$$(3.8) \quad - \text{ Systemwirkungsgrad DC: } \eta_{Elek,System,DC} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}}{P_{el,System,DC}}$$

$$(3.9) \quad - \text{ Systemwirkungsgrad AC: } \eta_{Elek,System,AC} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}}{P_{el,System,AC}}$$

Systemwirkungsgrad ist wichtig

Für das Verständnis und die Beschreibung von Power-to-Gas Anlagen ist nur der Systemwirkungsgrad bzw. der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs gemessen an der Wechselstromquelle $\eta_{Elek,System,AC}$ wichtig. Man muss sich bei Herstellerangaben davon versichern, dass der angegebene Wirkungsgrad wirklich das gesamte System umfasst. Zusätzlich muss man abklären, ob sich der angegebene Wirkungsgrad auf den Brennwert bezieht und ihn allenfalls umrechnen.

spezifischer Elektrizitätsverbrauch

Bei Elektrolyseuren wird alternativ zum Wirkungsgrad der Verbrauch an elektrischer Energie in kWh pro Normkubikmeter Wasserstoff H_2 angegeben. Ein Elektrolyseur mit einer Effizienz von $\eta_{Elek} = 100\%$ benötigt als elektrische Leistung genau die Bildungsenthalpie aus Gleichung (3.2) Seite 22. Der Wirkungsgrad gemäss Gleichung (3.5) kann direkt in spezifischen Elektrizitätsverbrauch umgerechnet werden gemäss der folgenden Gleichung. Eine Gegenüberstellung ist in Tabelle 7 gezeigt.

$$(3.10) \quad \text{spez. Elektrizitätsverbrauch} = 3.544 \frac{\text{kWh}_{el}}{\text{Nm}^3 H_2} \cdot \frac{1}{\eta_{Elek}}$$

$$(3.11) \quad \eta_{Elek} = 3.544 \frac{\text{kWh}_{el}}{\text{Nm}^3 H_2} \cdot \frac{1}{\text{spez. Elektrizitätsverbrauch}}$$

Wirkungsgrad		spezifischer Elektrizitätsverbrauch	Wirkungsgrad		spezifischer Elektrizitätsverbrauch
mit Brennwert (3.5)	mit Heizwert		mit Brennwert (3.5)	mit Heizwert	
40.0 %	33.8 %	8.859 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)	100.0 %	84.6 %	3.544 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)
50.0 %	42.3 %	7.087 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)	110.0 %	93.1 %	3.221 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)
60.0 %	50.8 %	5.906 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)	120.0 %	101.5 %	2.953 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)
70.0 %	59.2 %	5.062 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)	130.0 %	110.0 %	2.726 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)
80.0 %	67.7 %	4.429 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)	140.0 %	118.4 %	2.531 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)
90.0 %	76.1 %	3.937 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)	150.0 %	135.4 %	2.362 kWh _{el} /(Nm ³ H ₂)

Tabelle 7: Umrechnung des Wirkungsgrads eines Elektrolyseurs definiert in Gleichung (3.5) mit dem Brennwert in einen Wirkungsgrad, der mit dem Heizwert definiert wäre und in einen spezifischen Elektrizitätsverbrauch (Umrechnung mit Gleichungen (3.10) und (3.11) Seite 30.

Optimierungskriterium

Ein Elektrolyseur wird nach dem folgenden Kriterium optimiert:

(3.12)

- Der Wirkungsgrad definiert gemäss Gleichung (3.5) soll maximal sein. Das ist gleichbedeutend damit, dass der Aufwand an elektrischer Energie pro Nm³ Wasserstoff minimal sein soll.

ideale Elektrolyse

Bei der idealen Elektrolyse spielt es eine Rolle, ob die ganze erforderliche Bildungsenthalpie aus (3.1) bis (3.3) mittels elektrischer Leistung zugeführt wird, oder ob ein Teil davon in Form von Wärme und – bei der Hochtemperatur-Elektrolyse – auch in Form von Verdampfungsenthalpie zugeführt wird.

ideale Elektrolyse mit kaltem Wasser

Ein idealer Elektrolyseur, der mit flüssigem Wasser mit 25 °C gespeist wird ($\dot{H}_{H_2O} = 0$ gemäss Gleichung (2.12)), weist die folgenden Eigenschaften auf (Vergleiche Abbildung 8):

- Kein Wasser verlässt den Elektrolyseur: $\dot{m}_{H_2O,aus} = 0$, $\dot{H}_{H_2O,aus} = 0$
- Keine Abwärme verlässt den Elektrolyseur: $\dot{Q}_{nutzbar} = 0$, $\dot{Q}_{verlust} = 0$

Der Wirkungsgrad dieses Elektrolyseurs und der spezifische Elektrizitätsverbrauch sind

$$(3.13) \quad \eta_{Elek} = 100\% \quad \text{und} \quad \text{spez. Elektrizitätsverbrauch} = 3.544 \frac{\text{kWh}_{el}}{\text{Nm}^3 \text{H}_2}$$

realer Elektrolyseur

Leider sind reale Elektrolyseure nicht so effizient wie ein idealer Elektrolyseur. Elektrische Verluste im Elektrolyseur führen dazu, dass Wärme entsteht. Diese muss über ein Kühlmedium abgeführt werden. Zusätzlich wird Wärme über das Gehäuse an die Umgebung abgegeben. Auch kann kondensiertes Wasser austreten. Die Massen- und Energieflüsse eines realen Elektrolyseurs mit einem Wirkungsgrad von 70 % sind in Abbildung 10 dargestellt. In einer energetischen Betrachtung sind die folgenden Wärmeströme vernachlässigbar:

- Die sensible Wärme im Sauerstoffstrom, im kondensierten Wasser und im Wasserstoff, wenn diese Ströme wärmer als 25 °C sind.
- Die latente Wärme im Wasserdampf, der als Feuchtigkeit im Wasserstoff und im Sauerstoff enthalten sein kann.

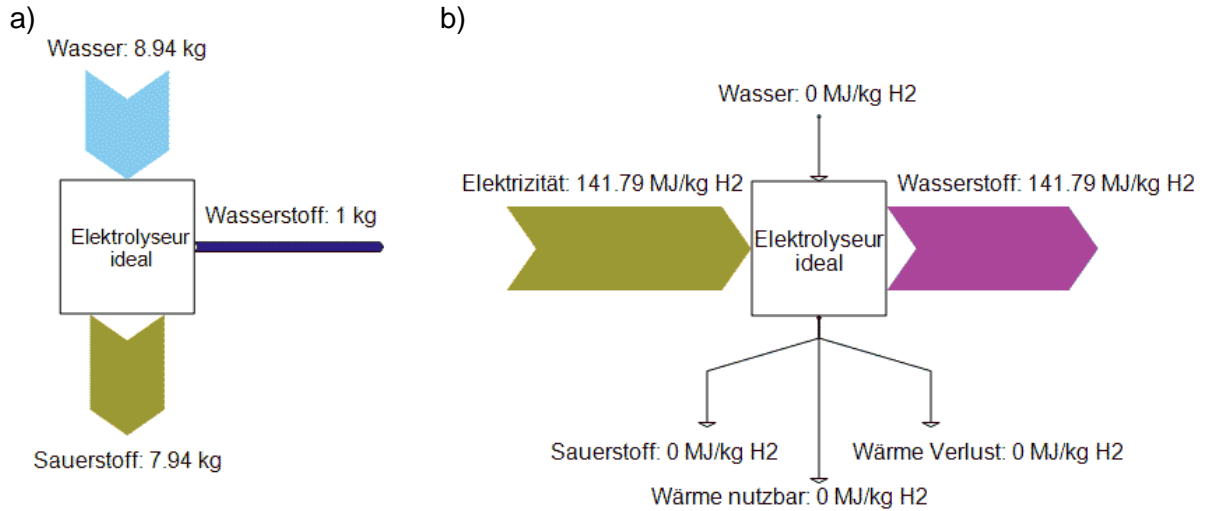


Abbildung 9: Sankey Diagramme eines idealen Elektrolyseurs, bei dem Wasser mit einer Temperatur von 25 °C in den Elektrolyseur eintritt. a) Massenströme, b) Energieströme.

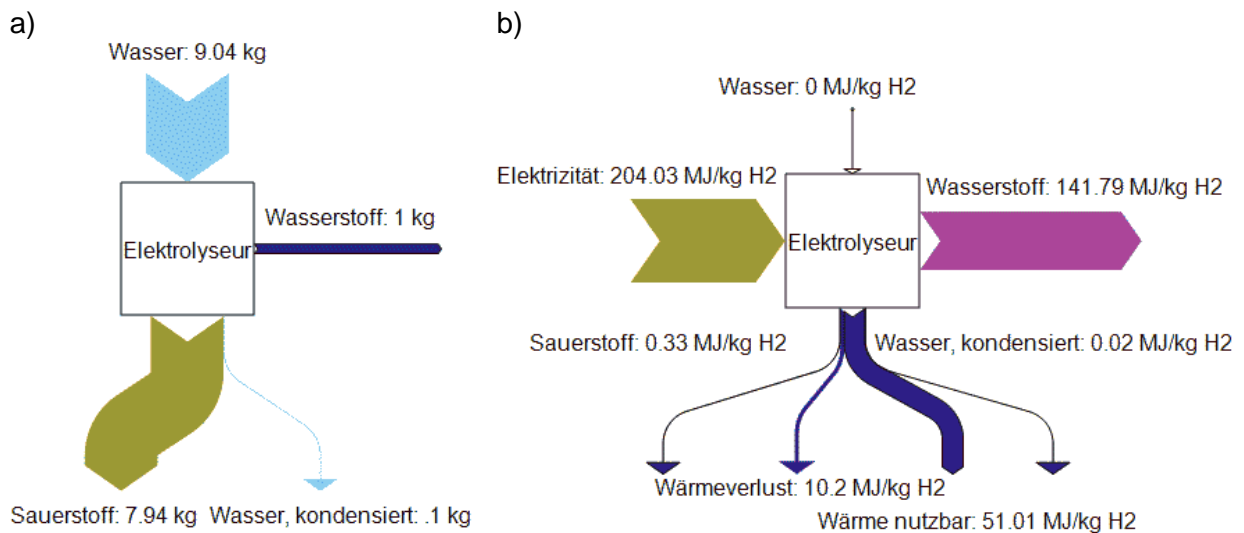


Abbildung 10: Sankey Diagramme eines realen Elektrolyseurs, bei dem Wasser mit einer Temperatur von 25 °C in den Elektrolyseur eintritt. Der Wirkungsgrad des gezeichneten Elektrolyseurs beträgt 69.5 %. a) Massenströme, b) Energieströme.

typische Wirkungsgrade alkalisch

Der typische Energieverbrauch und typische Wirkungsgrade von alkalischen Elektrolyseuren sind Abbildung 11 gezeigt. Es fällt auf, dass der Energieverbrauch mit zunehmender Grösse abnimmt (Wirkungsgrad nimmt zu). Zusätzlich sind atmosphärische Elektrolyseure effizienter als solche, die bei einem erhöhten Druck arbeiten. Die Differenz wird im MW-Bereich jedoch sehr klein.

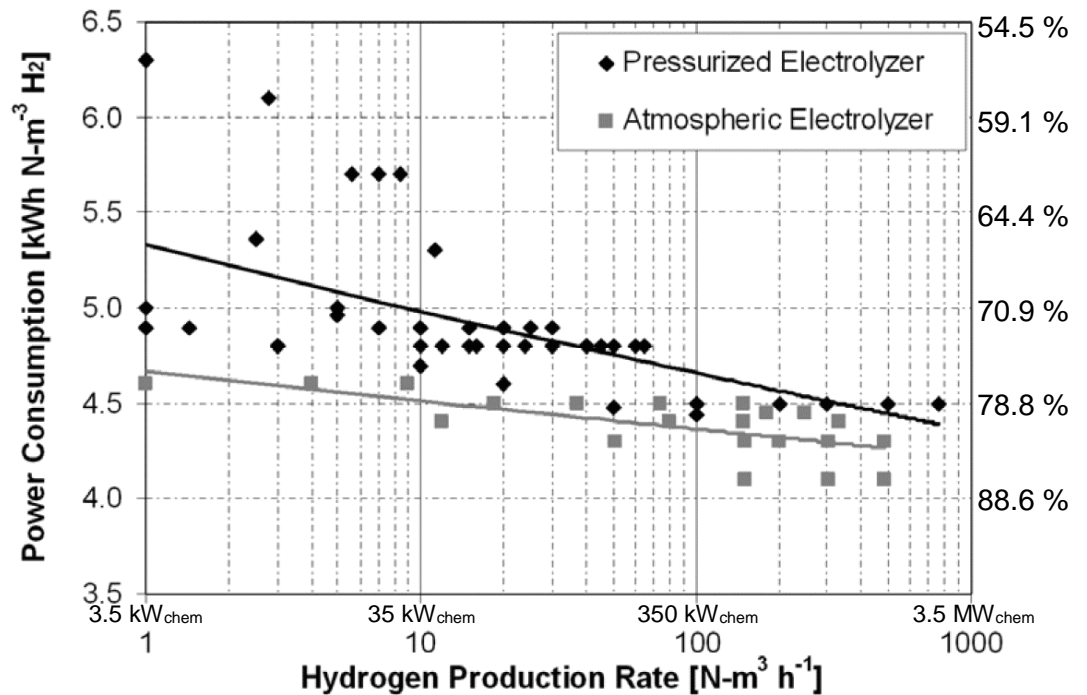


Abbildung 11: Energieverbrauch alkalischer Elektrolyseure aufgetragen über den Leistungsbereich (gemäss Herstellerangaben, Datenbasis 2005-09) ergänzt um den Wirkungsgrad η_{Elek} auf der rechten vertikalen Achse und den chemischen Energiestrom auf der horizontalen Achse, Quelle (7), Abbildung 2-2, Seite 11

typische Wirkungsgrad PEM

Der typische Energieverbrauch und typische Wirkungsgrade von PEM Elektrolyseuren sind in Abbildung 12 gezeigt. In dieser Grafik wird auch die Differenz der Wirkungsgrade von Stacks und von Systemen deutlich. Auch hier zeigt sich, dass grosse Systeme effizienter sind.

Dampfelektrolyseur

Höhere Wirkungsgrade versprechen die Hochtemperaturelektrolyseure: Ein Teil der zugeführten Energie ist im Wasserdampf enthalten (als sensible Wärme und als Verdampfungswärme). Deswegen muss für die Produktion einer bestimmten Menge Wasserstoff weniger elektrische Energie zugeführt werden. Massen- und Energieflüsse eines hypothetischen Dampfelektrolyseurs sind in Abbildung 13 gezeigt.

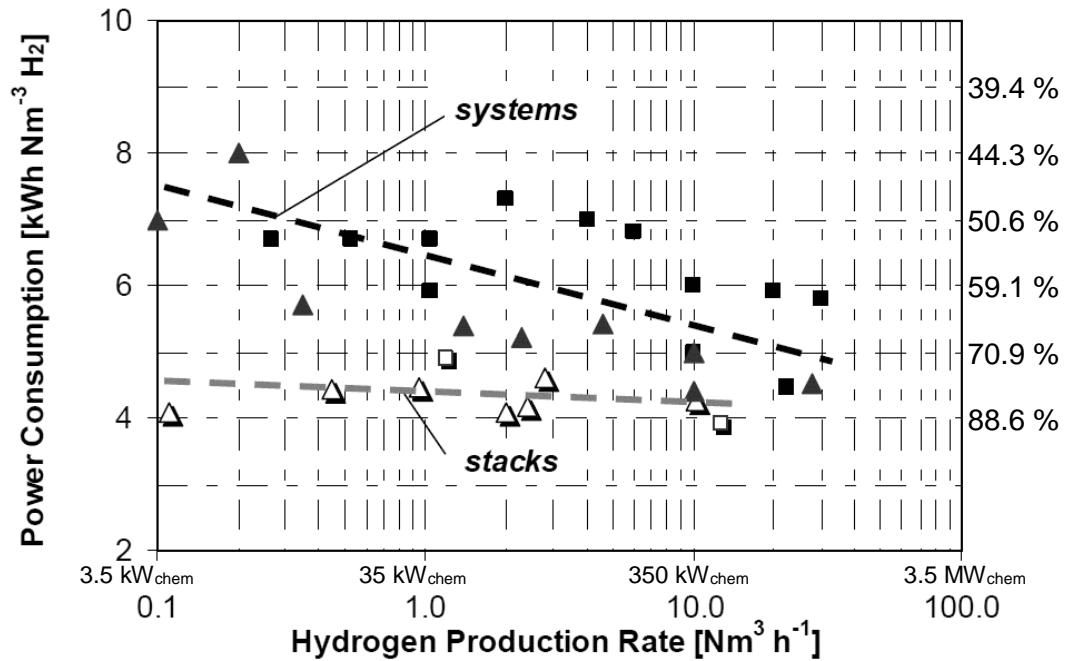


Abbildung 12: Spezifischer Energieverbrauch von Stacks und PEM-Elektrolysesystemen, aufgetragen gegen die Wasserstoffproduktionsrate ergänzt um den Wirkungsgrad η_{Elek} auf der rechten vertikalen Achse und den chemischen Energiestrom auf der horizontalen Achse (\square kommerzielle Stacks, Δ Stacks in der Entwicklung, \blacksquare kommerzielle Systeme, \blacktriangle Systeme in Entwicklung), Quelle (7), Abbildung 2-4, Seite 14

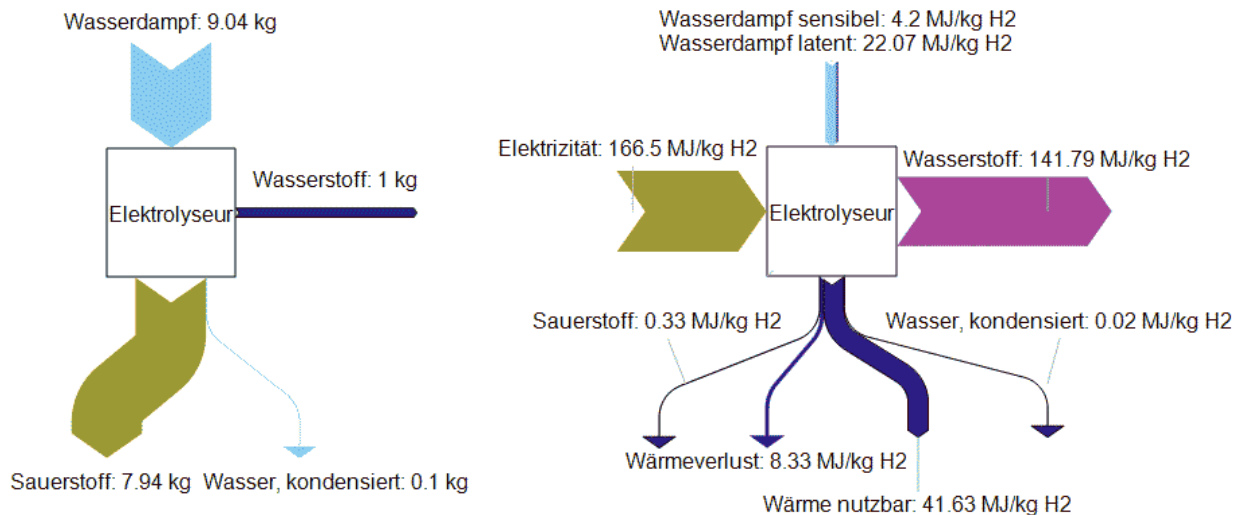


Abbildung 13: Sankey Diagramme eines realen Elektrolyseurs, bei dem Wasserdampf mit einem Druck von 8 bar_i und einer Temperatur von 280 °C in den Elektrolyseur eintritt. Der Wirkungsgrad des gezeigten hypothetischen Elektrolyseurs beträgt 85.2 %. a) Massenströme, b) Energieströme.

3.4 Realer Betrieb

Druck

Die Elektrolyse irgendeiner Bauart kann bei atmosphärischem Druck stattfinden oder bei einem erhöhten Druck (Druckelektrolyseur). Man spricht bei Power-to-Gas von Drücken von bis zu 30 barü. Dabei stehen alle Flüssigkeiten und Gas im Elektrolyseur unter erhöhtem Druck, sodass über die Membran oder das Diaphragma kein Druckunterschied anliegt. Letzterer liegt nur zwischen Innen- und Aussenraum vor, sodass bei einem Druckelektrolyseur die Struktur gegen aussen stärker ausgeführt werden muss. Druckelektrolyseure sind 20 bis 30 % teurer als atmosphärische Elektrolyseure¹⁵

Bei erhöhtem Druck in der Elektrolyse wird auch eine allfällige Methanisierung bei höherem Druck stattfinden. Die Konsequenzen eines höheren Drucks sind:

weniger effizient

- Ein erhöhter Druck führt zu leicht geringerer Effizienz bei der Elektrolyse (vergleiche Abbildung 11) vor allem bei kleinen Elektrolyseuren. Im MW-Bereich ist die Effizienz bei höherem Druck praktisch gleich wie bei atmosphärischem Druck.

Vorteil bei Einspeisung

- Einspeisung: Wird Wasserstoff oder Methan in eine Erdgasleitung eingespeist, so muss der Druck vorher grösser sein als der Druck in der Erdgasleitung. In der Schweiz gibt es viele Erdgasleitungen mit einem Druck von 5 barü. Werden Elektrolyseur und Methanisierung auf einem höheren Druck betrieben, so braucht die Anlage keinen Kompressor. Für die Kompression von Wasserstoff H_2 von atmosphärischen Druck auf 6 bara, muss Energie aufgewendet werden. Diese ist in Abbildung 14 als Anteil des Brennwerts gezeigt.

Vorteile bei Drucktanks

- Drucktank: Wird Wasserstoff in Drucktanks gespeichert, so sind zwei Druckniveaus im Gespräch: ca. 200 barü und ca. 700 barü. Da die Elektrolyse nie auf diesem Druckniveau stattfindet, braucht man in jedem Fall ein Kompressor, dieser benötigt jedoch bei einer Druckelektrolyse weniger Energie (siehe Abbildung 14).

weniger Feuchtigkeit

- Der aus dem Elektrolyseur austretende Wasserstoff H_2 enthält weniger Wasserdampf.

¹⁵ (8)Seite 28

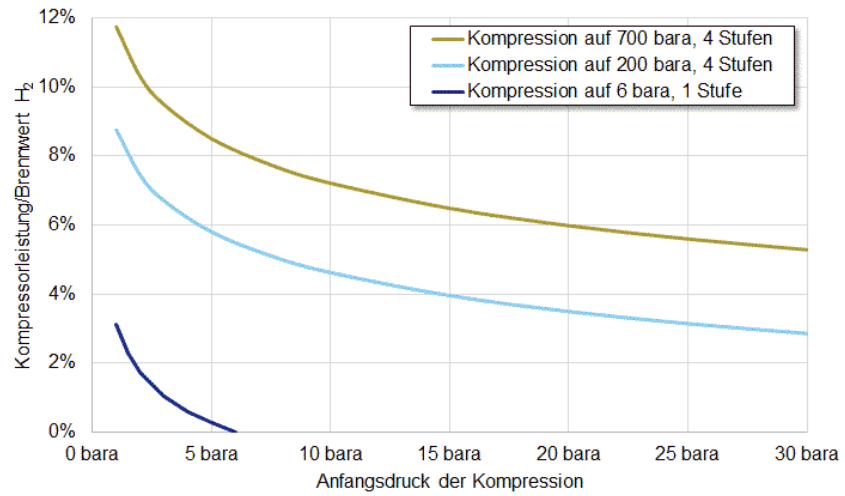
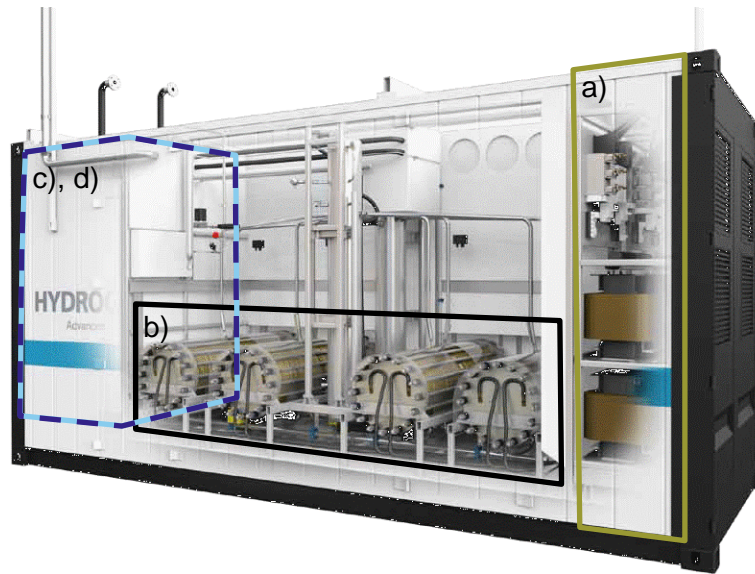


Abbildung 14: **Kompressionsenergie** pro Brennwert, um Wasserstoff von einem Ausgangsdruck und $T = 25\text{ °C}$ auf 6 bar (für Einspeisung ins 5 bar Netz) sowie 200 bar und 700 bar (beides für Drucktanks) zu komprimieren. Berechnet mit realer Kompression und Isentropeneffizienz in jeder Kompressionsstufe von 0.65, mit Zwischenkühlung auf 25 °C .

Wasseraufbereitung

Wasser muss bei allen drei Elektrolysetypen zuerst aufbereitet werden.



- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>c) Gasaufbereitung:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Abscheidung Lauge - Gastrocknung - Gasanalytik <p>d) Wasseraufbereitung:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Filter - Ionentauscher/Umkehrosiose - Druckregelung | <p>a) Leistungselektronik:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Transformator - Gleichrichter - Regelung der Blindleistung - SMR und SPS - Sicherheitsfunktionen <p>b) Zellstapel:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Kollektoren Strom und Gase - DC-Spannung und Strom (Baugrösse/Bauweise) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

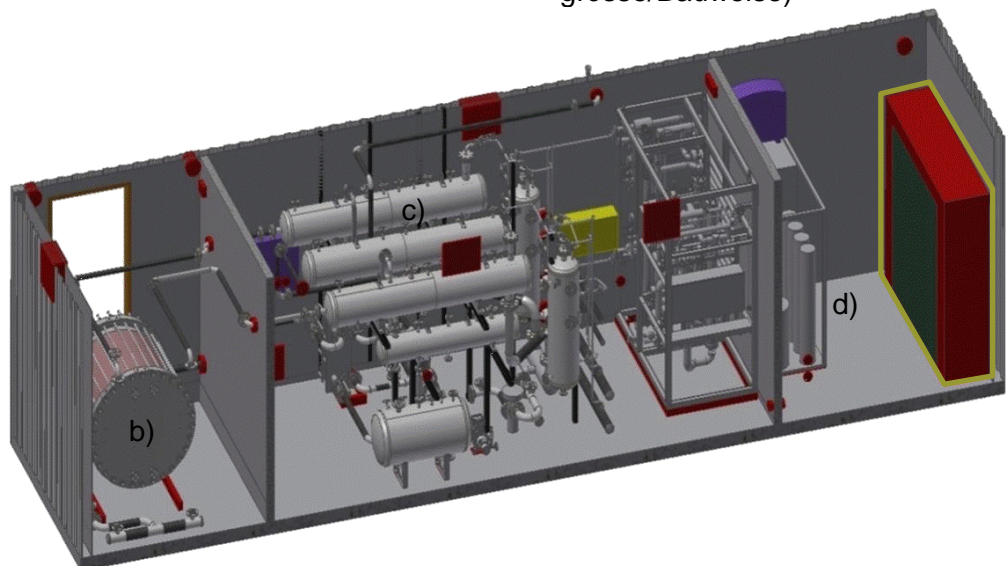


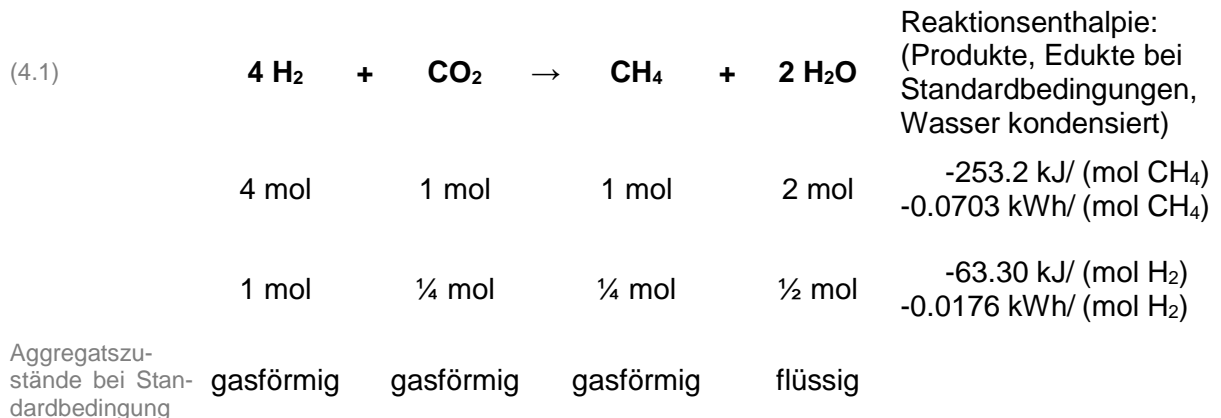
Abbildung 15: Elektrolyseur mit seinen Hilfsaggregaten. Als Elektrolyseure sind als Beispiele gezeigt: oben: alkalischer Elektrolyseur HyStat der Firma Hydrogenics aus (8), unten: alkalischer Elektrolyseur der Firma Etogas.

4 Methanisierung

4.1 Chemische Reaktion

zweiter Schritt

Der zweite Schritt bei Power-to-Methane aus Abbildung 1 Seite 10 ist die Sabatier Reaktion, in welcher der Wasserstoff H_2 zusammen mit CO_2 zu Methan reagiert wird. Die chemische Reaktion, die Anzahl Mole sowie die Aggregatzustände der Edukte und Produkte bei Standardbedingung lauten wie folgt:

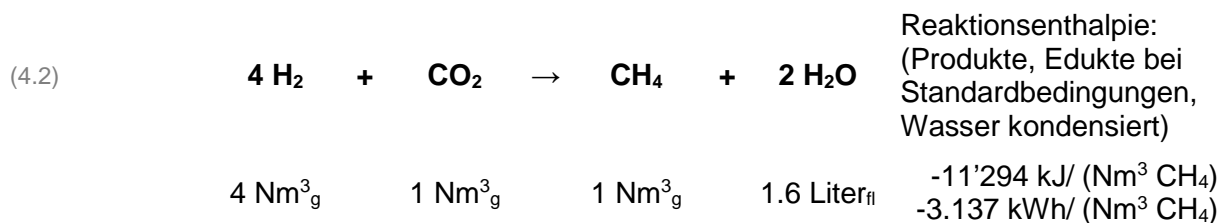


exotherm

Die Reaktionsenthalpie ist negativ, das bedeutet, dass die Reaktion exotherm ist und bei der Reaktion Energie freigesetzt wird. Diese Energie liegt in Form von Abwärme vor und hat eine Temperatur zwischen 200 und 300 °C je nach verwendetem Katalysator und Bauweise des Reaktors.

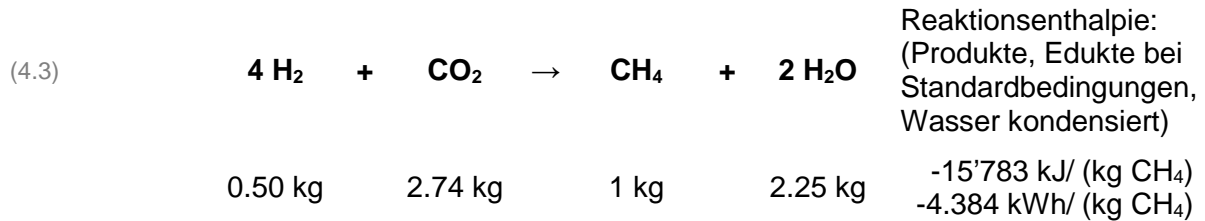
Volumen der Stoffe

Die chemische Reaktionsgleichung zusammen mit den Volumen der Stoffe bei Standardbedingungen lautet wie folgt.



Massen der involvierten Stoffe

Ausgehen von Gleichung (4.1) können mit den Molmassen M aus Tabelle 3 Seite 20 die in der Reaktion beteiligten Massen berechnet werden.



Reaktionsenthalpie mit Edukten und Produkten bei Standardbedingungen (1.01325 bara, 25 °C)	
mit kondensiertem Wasser	mit gasförmigem Wasser
-253.2 kJ/ (mol CH ₄) -0.0703 kWh/ (mol CH ₄)	-164.5 kJ/ (mol CH ₄) -0.0457 kWh/ (mol CH ₄)
-63.30 kJ/ (mol H ₂) -0.0176 kWh/ (mol H ₂)	-41.13 kJ/ (mol H ₂) -0.0114 kWh/ (mol H ₂)
-11'294 kJ/ (Nm ³ CH ₄) -3.137 kWh/ (Nm ³ CH ₄)	-7'338 kJ/ (Nm ³ CH ₄) -2.038 kWh/ (Nm ³ CH ₄)
-15'783 kJ/ (kg CH ₄) -4.384 kWh/ (kg CH ₄)	-10'254 kJ/ (kg CH ₄) -2.848 kWh/ (kg CH ₄)

Abbildung 16: Reaktionsenthalpie der Sabatier Reaktion mit kondensiertem Wasser und mit gasförmigem Wasser.

4.2 Bauformen

katalytisch und biologisch

Ein Überblick über unterschiedliche Verfahren zur Methanisierung ist in Abbildung 17 gezeigt. Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Verfahren: Die katalytische Methanisierung und die biologische Methanisierung:

Temperatur ca. 300 °C

- Katalytisch: Der Prozess findet bei einer Temperatur von ca. 300 °C statt mit Hilfe eines Katalysators, der auf ein Trägermaterial mit möglichst grosser und deshalb zerklüfteter Oberfläche appliziert wird. Als Katalysatoren wird in der Praxis wegen ihres günstigen Verhaltens und ihrer geringen Kosten Nickel eingesetzt. Forschung gibt es auch mit Palladium, Platin, Gold, Silber, Kupfer und eisenbasierten Katalysatoren.

Temperatur bis 70 °C

- Biologisch: Die Synthese von Methan wird durch Mikroben bewerkstelligt und findet bei Temperaturen bis 70 °C statt. „Die chemische Reaktion läuft mit Hilfe von methanogenen Mikroorganismen ab. Diese Mikroorganismen gehören zu den Archaea und sind keine Bakterien. Fast alle Methanogene können aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid Methan und Wasser produzieren.“¹⁶

¹⁶ (9) Seite 43

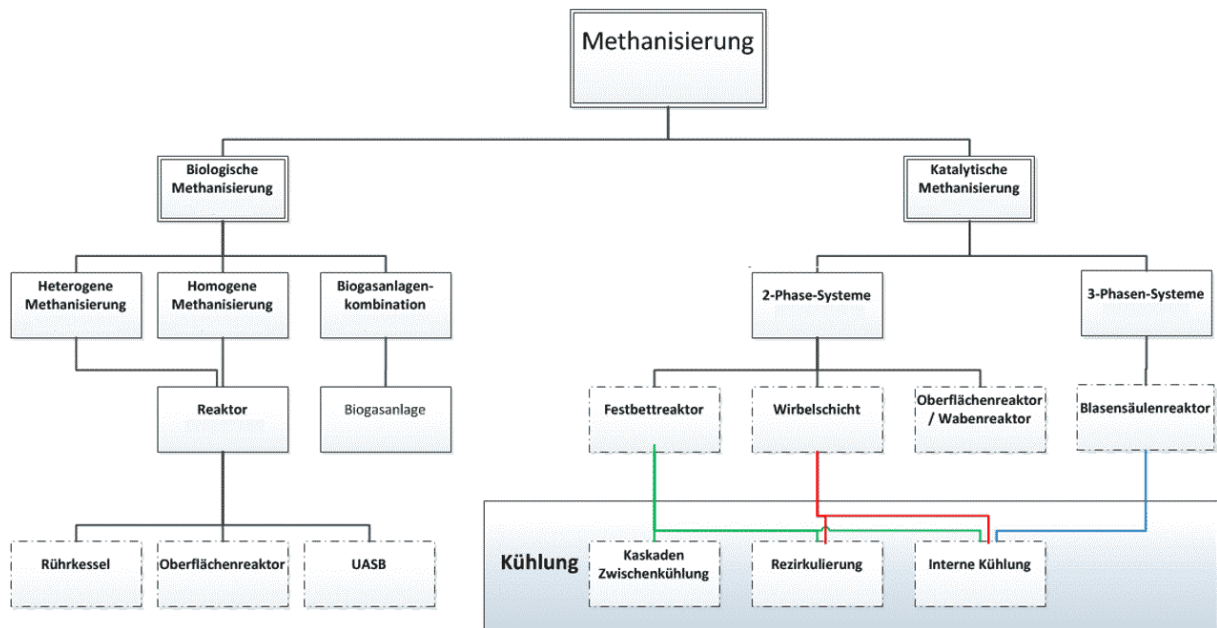


Abbildung 17: Überblick über die verschiedenen Verfahren zur Methanisierung, Quelle: (9) Abbildung 7 Seite 20.

Wärmeabfuhr

Die Methanisierung gemäss der Reaktionsgleichung in (4.1) bis (4.3) ist eine exotherme Reaktion. Das bedeutet, dass Wärme abgeführt werden muss. Der Reaktor irgendeiner Bauweise muss also gekühlt werden, um seine Betriebstemperatur zu halten und zu verhindern, dass die Temperatur weiter ansteigt. Auch sind sogenannte Hotspots zu verhindern, an denen eine lokal erhöhte Temperatur Schäden anrichten kann, z.B. am katalytischen Material.

Katalytische Methanisierung

Bei der Katalytischen Methanisierung spricht man von

- 2-Phasen-Systeme: Ein System mit einer Gasphase, die an einer festen, mit einem Katalysator beschichteten Oberfläche vorbeiströmt. Die beiden Phasen sind das Gas und der Festkörper mit dem Katalysator an seiner Oberfläche. In der Praxis sind heute diese Systeme relevant, andere befinden sich noch im Forschungsstadium.
- 3-Phasen-Systeme: Die drei Phasen sind eine Flüssigkeit, darin aufsteigende Gasblasen (H_2 , CO_2 und CH_4) und der feste, in der Flüssigkeit schwimmende Katalysator die drei Phasen. Das Prinzip ist noch im Forschungsstadium. Als Flüssigkeiten werden Öle und ionische Flüssigkeiten diskutiert (10).

Biologische Methanisierung

Rührkessel: Reaktion ist limitiert durch Stofftransport \rightarrow Umwandlungsrate β_{Meth} aus Gleichung (4.5) Seite 43 ist sehr abhängig von der Rührstärke. Das

Rühren braucht elektrische Energie, was die spezifische Hilfsenergie γ_{Meth} vergrößert und den Gesamtwirkungsgrad verschlechtert.

Rieselbettreaktor (in Abbildung 7 als Oberflächenreaktor bezeichnet) ist tendenziell grösser, braucht aber kein Rührwerk.

Kann unter Druck stattfinden

In situ → Im Fermenter einer Biogasanlage, in welchen zusätzlich Wasserstoff zugegeben wird und zusätzliche Archäen leben, welche die Methanisierung durchführen.

Ex situ → Methanisierung in einem separaten Schritt.

	Hersteller	Bemerkung
Katalytische Methanisierung	Etogas, Stuttgart, Deutschland, www.etogas.de	Hersteller einer 6 MW Anlage in Werlte, die von Audi betrieben wird, bietet Turn-key-Anlagen an.
	Sunfire, Dresden, Deutschland, www.sunfire.de	Ihr Methanisierungsreaktor ist nicht so weit entwickelt wie derjenige von Etogas.
Biologische Methanisierung	Electrochaea	
	MicrobEnergy GmbH, Schwandorf, Deutschland, Teil der Viessmann Gruppe	
	Krajete, Österreich	
	MicroPyros GmbH, Deutschland	

Tabelle 8: Firmen mit Technologien zur Methanisierung.

4.3 Bilanzen

System

Unter der Methanisierung verstehen wir hier ein Gesamtsystem, das aus mehreren Reaktoren und Hilfaggregaten bestehen kann. Es geht also aus System-sicht nicht nur um einzelne Reaktoren.

Ströme über Systemgrenzen

Die Ströme über die Systemgrenzen einer Methanisierung sind in Abbildung 18 gezeigt. Zusätzlich zum Einströmenden Wasserstoff H_2 und Kohlendioxid CO_2 sowie dem ausströmenden Methan CH_4 , Wasser H_2O und der Wärme aus der exothermen Reaktion ergeben sich bei realen Reaktoren weitere Ströme über die Systemgrenze, sodass insgesamt die folgenden Ströme vorliegen:

- Eintritt von Wasserstoff H_2 $\dot{m}_{H_2, ein}$ mit dem Enthalpiestrom $\dot{H}_{H_2, ein}$. In einer Power-to-Methan Anlage kommt er aus dem Elektrolyseur (Kapitel 3 Seite 22).

- Eintritt von Kohlendioxid CO_2 $\dot{m}_{\text{CO}_2,\text{ein}}$ mit dem Enthalpiestrom $\dot{H}_{\text{CO}_2,\text{ein}}$. Das ist die Kohlenstoffquelle des Prozesses Power-to-Methan. Um zu gewährleisten, dass die Umweltbelastung des produzierten Methans kleiner ist als diejenige von fossilem Methan, muss das CO_2 biologischen Ursprungs oder unvermeidbar sein (siehe Kapitel 6.4 Seite 57).
- Austritt von Methan CH_4 $\dot{m}_{\text{CH}_4,\text{aus}}$ mit dem Enthalpiestrom $\dot{H}_{\text{CH}_4,\text{aus}}$. Das ist der eigentliche Zweck der Methanisierung. Es soll möglichst viel CH_4 erzeugt werden, also die Reaktion (4.1) bis (4.3) soll möglichst vollständig ablaufen. Die Konzentration von CH_4 im Produktgas kann auch mit einer Membranabscheidung erhöht werden. Für eine unbeschränkte Einspeisung ins Erdgasnetz ist eine Konzentration von mindestens 96 Mol% erforderlich.
- Zusammen mit dem Methan CH_4 verlassen auch die folgenden beiden Gase die Methanisierung:
 - Wasserstoff H_2 $\dot{m}_{\text{H}_2,\text{aus}}$ mit dem Enthalpiestrom $\dot{H}_{\text{H}_2,\text{aus}}$, das in der Methanisierung nicht umgesetzt wurde.
 - Kohlendioxid CO_2 $\dot{m}_{\text{CO}_2,\text{aus}}$ mit dem Enthalpiestrom $\dot{H}_{\text{CO}_2,\text{aus}}$.
- Gezielte Zugabe von Wasserdampf zur Verhinderung der Verkockung des Katalysators.
- Austritt eines Stroms von Wasser H_2O , das aus der chemischen Reaktion gemäss (4.1) bis (4.3) Seite 38 entsteht sowie der zusätzlich zugeführte Wasserdampf.
- Nutzbare Abwärme \dot{Q}_{nutzbar} , das in einem Kühlmedium enthalten ist. Das kann zum Beispiel Wasserdampf sein. Diese Abwärme hat die Betriebstemperatur der Methanisierung.
- Nicht nutzbare Abwärme \dot{Q}_{verlust} , die durch die Gerätehülle in die Umgebung austritt.
- Elektrische Leistung $P_{\text{el,Meth}}$ für Hilfsaggregate der Methanisierung.

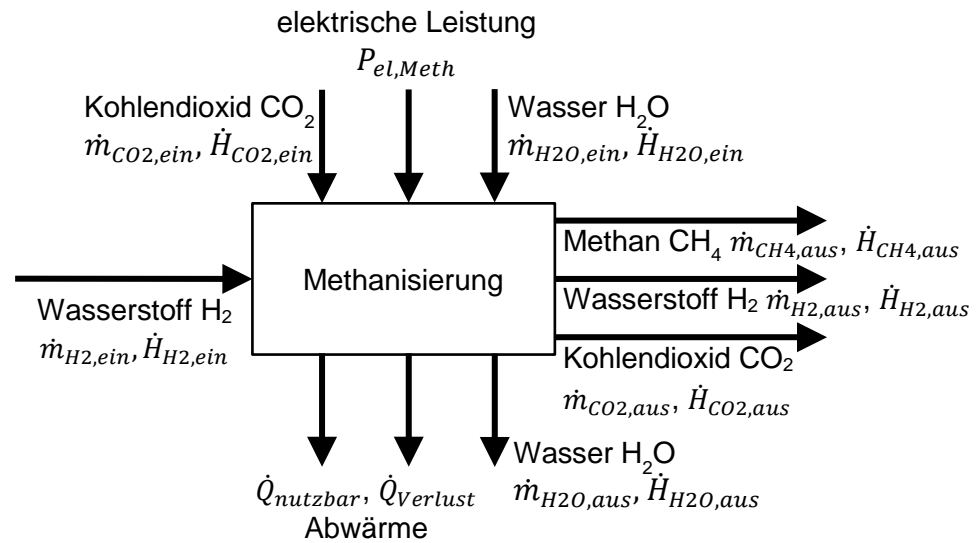


Abbildung 18: Massen- und Energieströme einer realen Methanisierung.

Energiebilanz Es kann jetzt die stationäre Energiebilanz einer Methanisierung gemäss Gleichung (2.5) Seite 16 aufgestellt werden:

$$(4.4) \quad \dot{H}_{H_2,ein} + \dot{H}_{CO_2,ein} + \dot{H}_{H_2O,ein} + P_{el,Meth} = \dot{H}_{CH_4,aus} + \dot{H}_{H_2,aus} + \dot{H}_{CO_2,aus} + \dot{H}_{H_2O,aus} + \dot{Q}_{nutzbar} + \dot{Q}_{verlust}$$

Umwandlungsgrad Der Umwandlungsgrad β_{Meth} der Methanisierung beschreibt, wie viel des eintretenden Wasserstoffs H_2 gemäss der Reaktionsgleichung in (4.1) bis (4.3) von Seite 38 in Methan umgewandelt wird im Vergleich mit dem Wasserstoff H_2 , der insgesamt in den Reaktor eintritt. Das kann sowohl mit der Anzahl Mol $n_{H_2,ein,reaktiert}$ und $n_{H_2,ein}$ ausgedrückt werden als auch mit den Massenströmen $\dot{m}_{H_2,ein,reaktiert}$ und $\dot{m}_{H_2,ein}$.

$$(4.5) \quad \beta_{Meth} = \frac{n_{H_2,ein,reaktiert}}{n_{H_2,ein}} = \frac{\dot{m}_{H_2,ein,reaktiert}}{\dot{m}_{H_2,ein}}$$

Extremfälle Die beiden Extremfälle sind:
 $\beta_{Meth} = 0\%$: Es geschieht keine Umwandlung. Das austretende Gas enthält kein Methan. $n_{CH_4,aus} = 0$ Mol
 $\beta_{Meth} = 100\%$: Aller eintretende Wasserstoff H_2 wird in Methan CH_4 umgewandelt. Das Molverhältnis zwischen austretendem Methan CH_4 und eintretendem Wasserstoff H_2 ist gemäss der Reaktionsgleichung in (4.1) bis (4.3) von Seite 38 $n_{H_2,ein}/n_{CH_4,aus} = 4$.

Wirkungsgrad Der Wirkungsgrad η_{Meth} der Methanisierung wird hier analog dem Wirkungsgrad η_{Elek} der Elektrolyse mit den Brennwerten H_o definiert. Die Argumentation, den Brennwert H_o zu benützen und nicht den Heizwert H_u , ist die gleiche wie beim Wirkungsgrad der Elektrolyse η_{Elek} in Gleichung (3.5) Seite 29 und dem Nullpunkt der Enthalpieskala auf Seite 18.

$$(4.6) \quad \eta_{Meth} = \frac{\text{Leistung Brennwert Austritt}}{\text{Leistung Brennwert H}_2} = \frac{\dot{m}_{CH_4,aus} \cdot H_{o,CH_4} + \dot{m}_{H_2,aus} \cdot H_{o,H_2}}{\dot{m}_{H_2,ein} \cdot H_{o,H_2}}$$

Wirkungsgrad gegeben durch Umsetzungsrate Der Wirkungsgrad η_{Meth} wird vollständig durch den Umsetzungsgrad β_{Meth} bestimmt:

- Beträgt der Umsetzungsgrad $\beta_{Meth} = 0$, findet keine chemische Reaktion statt, es tritt kein Methan aus dem Reaktor aus ($\dot{m}_{CH_4,aus} = 0$), sondern der eingetretene Wasserstoff tritt ohne chemische Reaktion aus dem Reaktor wieder aus ($\dot{m}_{H_2,aus} = \dot{m}_{H_2,ein}$) und der Wirkungsgrad η_{Meth} beträgt 100 %.
- Beträgt der Umsetzungsgrad $\beta_{Meth} = 100\%$, reagiert der gesamte Wasserstoff H_2 zu Methan CH_4 , sodass gemäss (4.3) gilt $\dot{m}_{CH_4,aus}/\dot{m}_{H_2,ein} = 1.989$ und $\dot{m}_{H_2,aus} = 0$. Der Wirkungsgrad η_{Meth} kann direkt berechnet werden und beträgt $\eta_{Meth} = 78.3\%$.

Umrechnung Die Umrechnung von Umwandlungsgrad β_{Meth} in Wirkungsgrad η_{Meth} erfolgt gemäss Gleichung (4.7) und ist in Tabelle 9 berechnet.

$$(4.7) \quad \eta_{Meth} = \frac{1.989 \cdot \beta_{Meth} \cdot 55.515 \frac{MJ}{kg} + (1 - \beta_{Meth}) \cdot 141.788 \frac{MJ}{kg}}{141.788 \frac{MJ}{kg}} \quad 17$$

Gaszusammensetzung Unter der Annahme, dass H_2 und CO_2 im stöchiometrischen Verhältnis gemäss (4.1) Seite 38 zusammengeführt werden und das Produktgas vollständig getrocknet wird, kann aus dem Umwandlungsgrad β_{Meth} die Zusammensetzung des Produktgases berechnet werden. Diese Gaszusammensetzungen sind ebenfalls in Tabelle 9 gegeben und in Abbildung 19 grafisch dargestellt.

¹⁷ Herleitung dieses Zusammenhangs:

$$\eta_{Meth} = \frac{\dot{m}_{CH_4,aus} \cdot H_{o,CH_4} + \dot{m}_{H_2,aus} \cdot H_{o,H_2}}{\dot{m}_{H_2,ein} \cdot H_{o,H_2}} = \frac{\frac{\dot{m}_{CH_4,aus}}{\dot{m}_{H_2,ein}} H_{o,CH_4} + \frac{\dot{m}_{H_2,aus}}{\dot{m}_{H_2,ein}} H_{o,H_2}}{H_{o,H_2}}$$

$$\beta_{Meth} = \frac{n_{H_2,ein,reaktiert}}{4 \cdot n_{CH_4,aus}} = \frac{n_{H_2,ein}}{4 \cdot n_{CH_4,aus}}$$

$$\frac{\dot{m}_{CH_4,aus}}{\dot{m}_{H_2,ein}} = \frac{n_{CH_4,aus} \cdot M_{CH_4}}{n_{H_2,ein} \cdot M_{H_2}} = \frac{n_{CH_4,aus} \cdot 0.016043}{n_{H_2,ein} \cdot 0.002016} = 2 \cdot \beta_{Meth}$$

$$\frac{\dot{m}_{H_2,aus}}{\dot{m}_{H_2,ein}} = \frac{n_{H_2,aus} \cdot M_{H_2}}{n_{H_2,ein} \cdot M_{H_2}} = \frac{n_{H_2,aus}}{n_{H_2,ein}} = \frac{n_{H_2,ein,reaktiert\ nicht}}{n_{H_2,ein}} = 1 - \beta_{Meth}$$

$$\eta_{Meth} = \frac{2\beta_{Meth}H_{o,CH_4} + (1 - \beta_{Meth})H_{o,H_2}}{H_{o,H_2}}$$

Umwandlungsgrad β_{Meth}	Wirkungsgrad		Volumenanteil			Massenanteil		
	Brennwert	Heizwert	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂
100.0%	77.9%	83.0%	100.0%	0.0%	0.0%	100%	0%	0%
99.0%	78.1%	83.1%	95.2%	3.8%	1.0%	97%	0%	3%
98.0%	78.3%	83.3%	90.7%	7.4%	1.9%	94%	1%	5%
96.0%	78.8%	83.6%	82.8%	13.8%	3.4%	88%	2%	10%
94.0%	79.2%	84.0%	75.8%	19.4%	4.8%	83%	3%	15%
92.0%	79.6%	84.3%	69.7%	24.2%	6.1%	78%	3%	19%
90.0%	80.1%	84.7%	64.3%	28.6%	7.1%	73%	4%	22%
85.0%	81.2%	85.5%	53.1%	37.5%	9.4%	64%	6%	31%
80.0%	82.3%	86.4%	44.4%	44.4%	11.1%	55%	7%	38%
70.0%	84.5%	88.1%	31.8%	54.5%	13.6%	42%	9%	49%
60.0%	86.7%	89.8%	23.1%	61.5%	15.4%	32%	11%	58%
50.0%	88.9%	91.5%	16.7%	66.7%	16.7%	24%	12%	65%
40.0%	91.2%	93.2%	11.8%	70.6%	17.6%	17%	13%	70%
20.0%	95.6%	96.6%	4.8%	76.2%	19.0%	7%	14%	78%
0.0%	100.0%	100.0%	0.0%	80.0%	20.0%	0%	15%	85%

Tabelle 9: Umrechnung des Umwandlungsgrads β_{Meth} der Methanisierung in den Wirkungsgrad η_{Meth} definiert mit dem Brennwert H_o gemäss Gleichung (4.6) Seite 44 und in einen Wirkungsgrad, der mit dem Heizwert H_u definiert wäre. Zusammensetzung des produzierten Gases unter der Annahme, dass bei der Reaktion gemäss (4.1) Seite 38 CO₂ und H₂ im stöchiometrischen Verhältnis zusammengebracht werden und das Produktgas vollständig getrocknet wird.

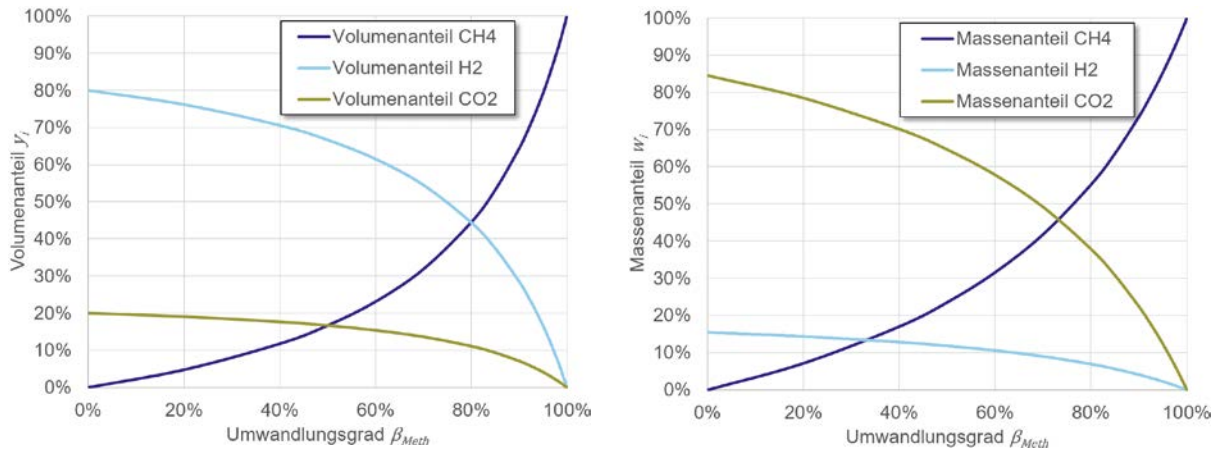


Abbildung 19: Zusammensetzung des Produktgases aus einer Methanisierung in Funktion des Umwandlungsgrads β_{Meth} unter der Annahme, dass bei der Reaktion gemäss (4.1) Seite 38 CO₂ und H₂ im stöchiometrischen Verhältnis zusammengebracht werden und das Produktgas vollständig getrocknet wird.

Wirkungsgrad
nicht maximie-
ren

Je mehr in einer Methanisierung umgewandelt wird, desto schlechter ist der Wirkungsgrad η_{Meth} und je weniger in einer Methanisierung umgewandelt wird, desto besser ist der Wirkungsgrad η_{Meth} . Anders als bei der Elektrolyse, ist es also bei der Methanisierung nicht das Bestreben, einen möglichst grossen Wirkungsgrad η_{Meth} zu erzielen, sondern einen möglichst grossen Umwandlungsgrad β_{Meth} .

Optimierungskri-
terien

Eine Methanisierung wird nach den folgenden Kriterien optimiert:

(4.8) - Der Umwandlungsgrad β_{Meth} von Wasserstoff H_2 in Methan CH_4 soll maximal sein. Das Optimum liegt bei 100 %.

(4.9) - Die für Hilfsaggregate zu verwendende elektrische Leistung $P_{el,Meth}$ soll minimal sein. Das Optimum liegt bei null.

spezifischer
Hilfsenergiefluss

Das zweite Kriterium wird mit dem spezifischen Hilfsenergiefluss γ_{Meth} ausgedrückt:

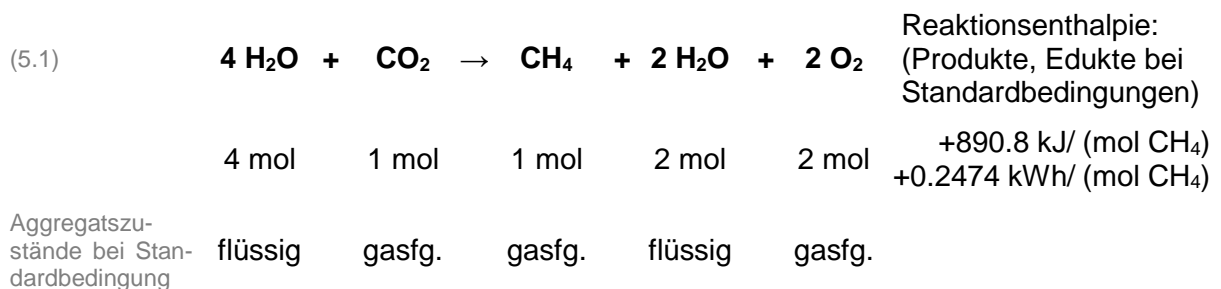
$$(4.10) \quad \gamma_{Meth} = \frac{\text{elektrische Leistung für Hilfsaggregate}}{\text{Leistung Brennwert } H_2} = \frac{P_{el,Meth}}{\dot{m}_{H_2, \text{ein}} \cdot H_{o,H_2}}$$

5 Power-to-Methane

5.1 Chemische Reaktion

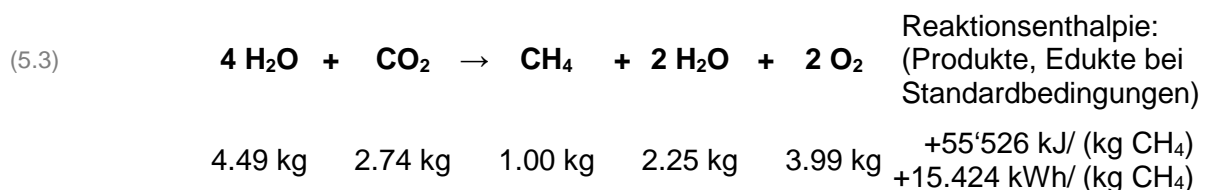
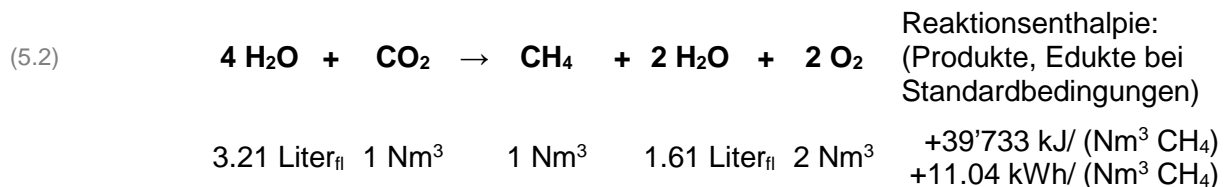
Summe von zwei Reaktionen

Die chemische Reaktion in einer Power-to-Methane Anlage setzt sich zusammen aus der chemischen Reaktion der Elektrolyse aus Kapitel 3.1 Seite 22 und der Reaktion der Methanisierungs aus Kapitel 4.1 Seite 38. Die chemische Reaktionsgleichung der resultierenden Reaktion, ihre Reaktionsenthalpien sowie die Aggregatzustände von Edukten und Produkten bei Standardbedingungen lauten folgendermassen:



endotherm

Die Reaktionsenthalpie der Elektrolyse in Gleichungen (3.1), (3.2) und (3.3) Seite 22f ist positiv. Die Reaktionsenthalpie der Methanisierung in Gleichungen (4.1), (4.2) und (4.3) Seite 39f. Die Reaktionsenthalpie der resultierenden Reaktion in den Gleichungen (5.1), (5.2) und (5.3) ist positiv und entspricht dem Brennwert von Methan aus Tabelle 3 Seite 20.



5.2 Wirkungsgrad

Wirkungsgrad Der Wirkungsgrad einer Power-to-Methane Anlage ist folgendermassen definiert:

$$(5.4) \quad \eta_{PtM} = \frac{\text{Leistung Brennwert Austritt}}{\text{totale elektrische Leistung}} = \frac{\dot{m}_{CH_4,aus} \cdot H_{o,CH_4} + \dot{m}_{H_2,aus} \cdot H_{o,H_2}}{P_{el} + P_{el,Meth} + P_{el,CO_2}}$$

Der Wirkungsgrad einer gesamten Power-to-Gas Anlage kann aus dem Wirkungsgrad η_{Elek} des Elektrolyseurs, aus dem Wirkungsgrad η_{Meth} der Methanisierung sowie seinem spezifischen Hilfsenergiefluss γ_{Meth} berechnet werden.

5.3 Sicherheit

Keine explosiven Gemische

Aufgrund der Anwesenheit der beiden brennbaren Gase Wasserstoff H₂ und Sauerstoff O₂, muss Sicherheit gross geschrieben werden. Die Sicherheit von Anlagen baut auf den folgenden Grundlagen auf:

- Keine brennbaren Gasgemische, also kein Gemisch mit Wasserstoff H₂ und Sauerstoff O₂ oder Methan CH₄ und Sauerstoff O₂:
 - Vor Inbetriebnahme der Anlage wird sie mit Stickstoff gespült, sodass das erste produzierte Gas keinen Sauerstoff vorfindet und ein Gemisch entstehen kann.
 - Beim Ausschalten der Anlage wird sie ebenfalls mit Stickstoff gespült, sodass Luft nicht auf noch in der Anlage vorhandenen Wasserstoff oder Methan trifft.
 - In den Leitungen und Reaktoren herrscht Überdruck, sodass im Falle eines Lecks in den Leitungen und Reaktoren kein explosives Gemisch entstehen kann.
 - Ausserhalb der gasführenden Teile wird an Orten, an denen ein Leck entstehen kann, eine kugelförmige Explosionszone definiert. Die Idee ist, dass der Radius der Kugel so gross ist, dass sich auf dieser Distanz das Gas mit Luft verdünnt und am Rand der Kugel kein explosives Gemisch mehr vorhanden ist. Innerhalb der Explosionszone darf keine Zündquelle existieren.
 - Geschlossene Räume, in denen ein Gas austreten kann, werden mit Gassensoren ausgestattet und zwangsbelüftet.
 - Der aus dem Elektrolyseur in die Atmosphäre abgeführte Sauerstoff wird in einer sicheren Distanz zum Ablass von brennbaren Gasen ausgeblasen.
 - Der Auslass aus Sicherheitsventilen muss ins Freie geführt werden und darf nicht in Innenräume führen.
- Unkontrollierte Zustände werden abgefangen:
 - Die erste Barriere ist im Kontrollsystem integriert.
 - Die zweite Barriere besteht aus Sicherheitsventilen, welche unzulässige Drücke durch Abblasen ins Freie vermeiden.

	Wasserstoff H ₂	Methan CH ₄	Bemerkung
Diffusionskoeffizient in Luft bei Standardbedingungen ¹⁸	0.61 cm ² /s	0.16 cm ² /s	Je höher, desto schneller verdünnt sich das Gas auf Konzentrationen unterhalb der Zünd- und Explosionsgrenze.
Temperatur Selbstentzündung ¹⁸	585 °C	540 °C	Je tiefer, desto schneller Entzündet sich das Gas.
Zündgrenzen in Luft ¹⁸	4.0 bis 75 Vol%	5.3 bis 15 Vol%	Je grösser Bereich, desto wahrscheinlicher ist es, dass ein zündfähiges oder explosionsfähiges Gemisch vorliegt.
Explosionsgrenzen in Luft ¹⁸	18.3 bis 59 Vol%	6.3 bis 13.5 Vol%	
Max. Flammgeschwindigkeit in Luft bei Standardbedingungen ¹⁸	3.46 m/s	0.45 m/s	Je grösser, desto besser kann sich eine Flamme oder Explosion entgegen der Strömungsrichtung fortpflanzen.
Explosionsgeschwindigkeit in Luft bei Standardbedingungen ¹⁸	1.48 bis 2.15 km/s	1.4 bis 1.64 km/s	
Normdichte (bei 0 °C und 1.013 bara)	0.090 kg/m ³	0.72 kg/m ³	Je kleiner im Vergleich mit Luft (1.20 kg/m ³), desto mehr Auftrieb und desto schnellere Verdünnung
ATEX Explosionsgruppe ¹⁹	IIC	IIA	Gefährlichkeit nimmt von A nach C zu. IIC schliesst die Gruppen IIA und IIB ein

Tabelle 10: Sicherheitsaspekte von Wasserstoff H₂ und Methan CH₄.

	Kohlendioxid CO ₂	Sauerstoff O ₂	Bemerkung
Gefahr	Erstickungsgefahr durch Verdrängung von Luft	Brandfördernd, öl- und fettfreie Geräte verwenden	
Normdichte (bei 0 °C und 1.013 bara)	1.98 kg/m ³	1.43 kg/m ³	Je grösser im Vergleich mit Luft (1.20 kg/m ³), desto stärker sinkt es auf den Boden.

Tabelle 11: Sicherheitsaspekte von Kohlendioxid CO₂ und Sauerstoff O₂.

¹⁸ (16) Artikel „Hydrogen“

¹⁹ ATEX-Direktiven („ATmosphères EXplosibles“) der Europäischen Union

6 Einbettung von Power-to-Gas

6.1 Energiesituation der Schweiz

Der Energiebedarf der Schweiz wird zum grössten Teil durch vier Energieträger bereitgestellt. Am meisten Energie wird für die Mobilität mit fossilen Treibstoffen verwendet. Elektrizität deckt ca. ein Viertel des Gesamtenergiebedarfes der Schweiz. Weitere 28.4% werden durch Gas bzw. Erdölbrennstoffen bereitgestellt.

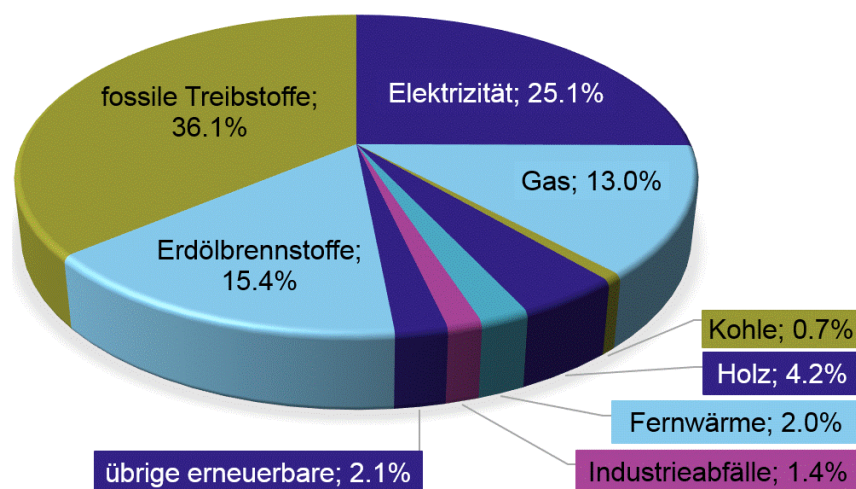


Abbildung 20: Anteile am Schweizer Endenergieverbrauch von unterschiedlichen Energieformen im Jahr 2014, Quelle: (11) Tabelle 1

In Abbildung 21 und Abbildung 22 ist der Verlauf des Schweizer Endenergieverbrauchs nach Energieform für die letzten 100 Jahre dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung des Endenergieverbrauches ein sich ständig den Bedingungen anpassender Prozess ist. Wurde die Energie im Jahr 1910 hauptsächlich durch Kohle bereitgestellt sind heute die fossilen Treibstoffe die wichtigste Energiequelle. Bis ins Jahr 1970 stieg der Bedarf an Erdölbrennstoffen zur Erzeugung von Raumwärme stark an. Bedingt durch die erste Ölkrise im Jahr 1973 und die zweite im Jahr 1979 folgte eine Trendwende hin zur Wärmeerzeugung mit Gas. Der Grund für den steigenden Verbrauch an elektrischem Strom ist die zunehmende Technifizierung der Industrie sowie der Gesellschaft. Durch die steigende Mobilität der Bevölkerung hat sich der Verbrauch an fossilen Treibstoffen trotz Effizienzsteigerungen seit dem Jahr 1970 mehr als verdoppelt.

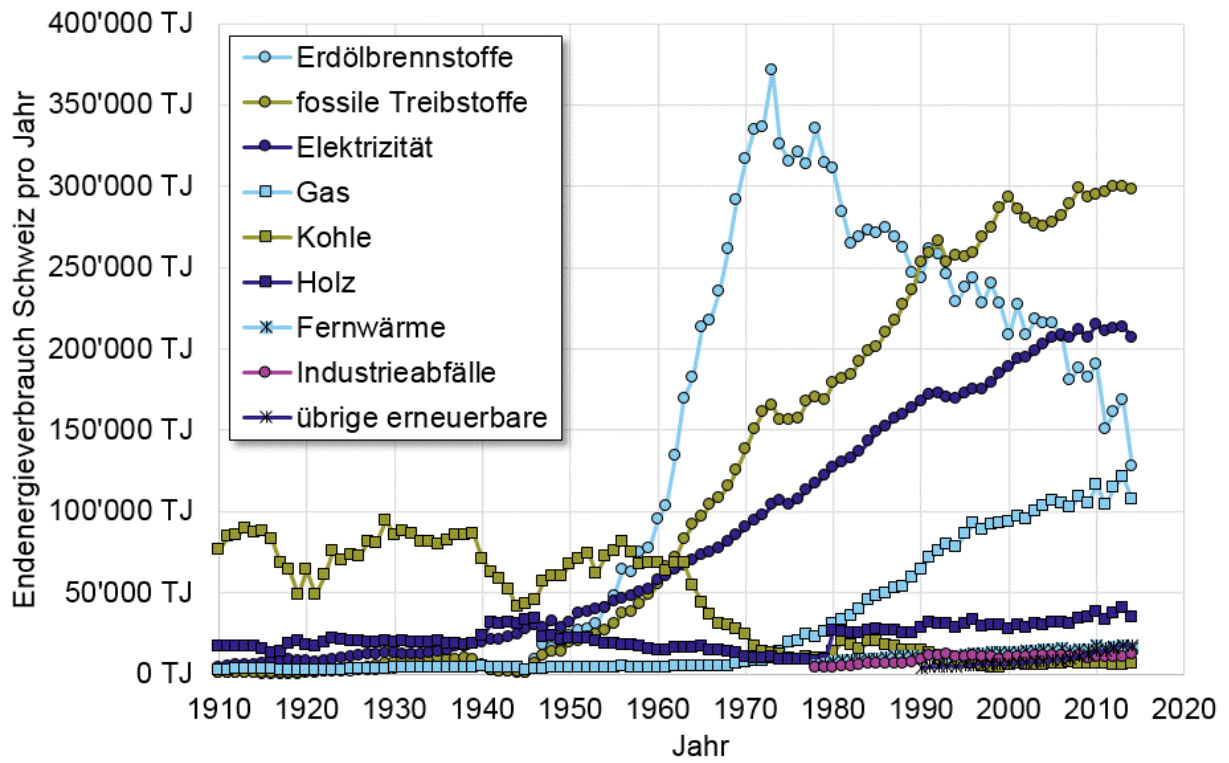


Abbildung 21: Schweizer Endenergieverbrauch von unterschiedlichen Energieformen, Quelle: (11) Tabelle 14

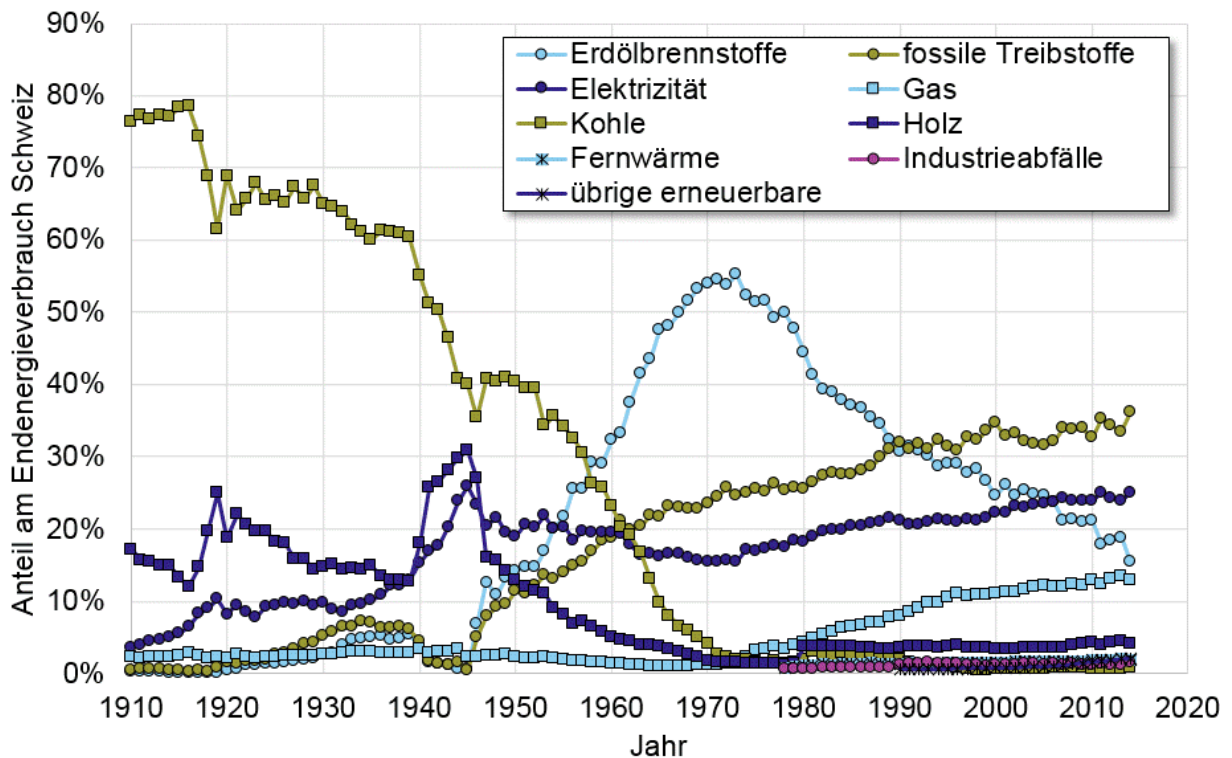


Abbildung 22: Anteile am Schweizer Endenergieverbrauch von unterschiedlichen Energieformen, Quelle: (11) Tabelle 14

6.2 Elektrizitätsnetz

Produktion
gleich Konsum

Im Elektrizitätsnetz ist es erforderlich, dass zu jedem Zeitpunkt gleich viel Leistung eingespeist wird wie auch konsumiert wird. Die Elastizität ist sehr gering. Um das Gleichgewicht zwischen Produktion und Konsum zu erreichen, findet ein intensiver Stromhandel mit unterschiedlichen Zeithorizonten statt:

- Terminmarkt = Futures: zwei Tage bis 6 Jahre
- Day Ahead Handel an den europäischen Börsen (EEX in Leipzig und oder EPEX SPOT in Paris)
- Intraday Handel an den europäischen Börsen (EEX in Leipzig und oder EPEX SPOT in Paris)
- Regelleistungsmarkt (heisst offiziell Regelenergiemarkt): Primär, Sekundär und Tertiär.

Netznutzungs-
gebühr

In der Schweiz muss gemäss dem seit 2007 geltenden Stromversorgungsgesetz (Abkürzung „StromVG“) für die Nutzung von öffentlichen Netzen und von

Arealnetzen²⁰ eine Netznutzungsgebühr bezahlt werden. Diese fällt für Endverbraucher bei jedem „Ausseispunkt“ an. Ausgenommen davon sind nur

- Pumpspeicherkraftwerke (im „StromVG“ explizit erwähnt²¹)
- Eigenbedarf von Kraftwerken (im „StromVG“ explizit erwähnt²¹)
- Batterien (im „StromVG“ nicht explizit erwähnt, Interpretation des VSE)

Power-to-Gas
Anlagen

Power-to-Gas Anlagen sind generell nicht von der Netznutzungsgebühr ausgenommen. Es gibt aktuell nur einen Ansatzpunkt²², mit denen man eine Netznutzungsgebühr verhindern kann:

- Die Power-to-Gas Anlage bezieht Strom direkt ab der Klemme eines Kraftwerks. Somit hängt es nicht an einem Ausseispunkt, welche die Bedingung für die Netznutzungsgebühr ist. Dieser Sachverhalt gilt unabhängig davon, ob die Power-to-Gas Anlage und das Kraftwerk zur gleichen juristischen Person gehören.

Diese Gebühren werden vom Stromversorger für unterschiedliche Nutzergruppen festgelegt und in Kraft gesetzt. Sie müssen Gesetzeskonform sein, was von der ElCom überprüft werden kann. Zwei Beispiele sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 gezeigt.

²⁰ Newsletter 03/15 der Elcom: „Mit Urteil vom 9. Februar 2015 hat das Bundesgericht die Praxis der ElCom zu den Arealnetzen grundsätzlich bestätigt, soweit es sich aufgrund der Beschwerdeanträge damit auseinandersetzt. Es steht nun rechtskräftig fest, dass das StromVG auch auf am Arealnetz angeschlossene Endverbraucher zur Anwendung kommt. Das Bundesgericht hält ausserdem fest, dass die Stromversorgungsgesetzgebung nicht die gesamte Stromversorgung abschliessend regelt und daher nicht alle mit Bezug auf die Arealnetze relevanten Fragen beantwortet. Daraus folgt, dass vertragliche Lösungen zur Regelung der Rechtsbeziehungen zwischen Verteilnetzbetreiber, Arealnetzbetreiber und Endverbrauchern weiterhin zulässig sind, soweit das Gesetz nichts anderes regelt.“

Das Urteil (2C-300/2014) ist abrufbar unter www.bger.ch > Rechtsprechung > Rechtsprechung (gratis) > Weitere Urteile ab 2000 (Urteil ist in Kürze abrufbar)

Weitere Unterlagen zum Thema Arealnetze:

- Urteil des Bundesverwaltungsgerichts vom 18. Februar 2014 (A-6689/2012)
- Verfügung der ElCom vom 15. November 2012 (922-10-006)
- Newsletter 8/2012 der ElCom vom 3. Dezember 2012.

²¹ StromVG, Artikel 4, Absatz 1, Buchstabe b: Als Endverbraucher gelten „Kunden, welche Elektrizität für den eigenen Verbrauch kaufen. Ausgenommen hiervon ist der Elektrizitätsbezug für den Eigenbedarf eines Kraftwerkes sowie für den Antrieb von Pumpen in Pumpspeicherkraftwerken.“ (<https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20042411/index.html>)

²² Zwei weitere Ansatzpunkte sind aktuell schwierig:

- Der Passus, dass ein Endverbraucher „Elektrizität für den eigenen Verbrauch“ bezieht wird von der zuständigen Behörde Elcom so interpretiert, dass Power-to-Gas Anlagen darunter fallen. Die Position, dass eine Power-to-Gas Anlage keine Elektrizität „für den eigenen Verbrauch“ bezieht sondern für die Speicherung in einem anderen Energieträger, wird von Elcom und VSE nicht geteilt. Anders sieht es für Batterien aus. Aus Sicht VSE „verschwindet“ die Energie von Power-to-Gas Anlagen aus dem Elektrizitätsnetz und wird somit „verbraucht“:
- Die Elcom hat in ihrem Newsletter 03/15 präzisiert, dass keine Ausnahmen der Netznutzungsgebühr für Forschungsprojekte mehr gemacht werden können, auch wenn sie einen Nutzen für das Netz darstellen: „Im Rahmen des geltenden Cost-Plus-Modells kann die Abgeltung von Kosten für Pilotprojekte, deren Nutzen für den Netzbetrieb nicht abschätzbar ist, nicht über die Netznutzungstarife erfolgen.“

Regelenergie-
markt

Der Zugang zum Regelenergiemarkt ist ab einer Leistung von 5 MW offen. In der Schweiz gibt es zurzeit zwei Firmen, welche im Verbund auch kleinere Anlagen am Regelleistungsmarkt integrieren können (siehe Tabelle 12).

Swisscom Energy Solutions	Ist sehr auf Elektroboiler und Kleinwärmepumpen fokussiert
Virtual Global Systems AG (www.vg/sy.com)	Fokussiert auf grössere Verbraucher, bietet für die Bereitstellung während eines Jahres Einnahmen von 240'000 CHF/MW am Sekundärmarkt und 21'000 CHF/MW am Tertiärmarkt

Tabelle 12: Firmen mit Zugang zum Regelenergiemarkt, mit Hilfe derer auch kleine Power-to-Gas Anlagen beteiligt werden können.

Stromprodukt	NST2		NST3		NST4	
Energiebezug	< 500'000 kWh im Hochtarif		> 500'000 kWh im Hochtarif		> 500'000 kWh im Hochtarif	
Leistungsbezug	< 500 kW		> 500 kW		> 500 kW	
Messung Netzebene	400 V		400 V		Mittelspannung	
Angaben in Rp/kWh	Hochtarif	Nieder-tarif	Hochtarif	Nieder-tarif	Hochtarif	Nieder-tarif

Gebühren:

Netznutzungsgebühr	5.60	4.00	5.50	4.00	5.20	4.00
KEV Abgabe	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
Gewässer und Fische	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Systemdienstleistung ²³	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Abgabe Gemeinwesen	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28
Total Gebühren	8.63	7.03	8.53	7.03	8.23	7.03

elektrische Energie:

SO günstig	7.30	4.90	7.10	4.70	7.10	4.70
SO regional	7.90	5.50	7.70	5.30	7.70	5.30
SO natürlich	16.50	14.10	16.30	13.90	16.30	13.90

Tabelle 13: Netznutzungsgebühren und Preise für elektrische Energie von Regio Energie Solothurn für das Jahr 2016, Quelle: Homepage von Regio Energie Solothurn.

²³ Systemdienstleistung für Swissgrid.

Stromprodukt	Netzprodukt NS2 für 400 Volt		Netzprodukt NS1 für 400 Volt	
Energiebezug	< 1'000'000 kWh		> 1'000'000 kWh	
Leistungsbezug	< 360 kW		> 360 kW	
Angaben in Rp/kWh	Hochtarif	Niedertarif	Hochtarif	Niedertarif
Gebühren:				
Netznutzungsgebühr	7.13	3.56	2.59	1.73
Systemdienstleistung	0.49	0.49	0.49	0.49
KEV Abgabe	1.30	1.30	1.30	1.30
Gewässer und Fische	0.10	0.10	0.10	0.10
Total Gebühren	9.02	5.45	4.48	3.62
elektrische Energie:				
blauer Strom	10.04	7.67	8.86	5.08
grüner Strom	14.04	11.67	12.86	9.08
grauer Strom	9.04	6.67	7.86	4.08

Tabelle 14: Netznutzungsgebühren und Preise für elektrische Energie von AEK für das Jahr 2016 für die Gemeinde Zuchwil, Quelle: Homepage von AEK.

6.3 Gasnetz

Transport

Der Erdgasverbrauch in der Schweiz liegt bei 3.6 Mrd. Kubikmeter pro Jahr und hat einen Anteil von 13.5% am Gesamtenergieverbrauch der Schweiz. Erdgas wird hauptsächlich in der Industrie oder zur Wärmeerzeugung in Privathaushalten eingesetzt. Da die Schweiz keine grösseren Erdgasvorkommen besitzt wird das Gas hauptsächlich über Pipelines aus der EU und Russland importiert. Um alles Kunden mit Erdgas zu versorgen ist das Transportnetz inzwischen auf über 19300 km angewachsen. Davon entfallen 2300 km auf das Hochdruck Transportnetz mit Drücken bis zu 85 bar (ü). Bei den restlichen 17'000 km handelt es sich um das Verteil- und Niederdrucknetz mit 5 bzw. 0.2 bar (ü). Das Gas wird über mehrere Druckreduzierstationen vom Hochdrucknetz über das Verteilnetz an den Kunden geliefert. Der Umgekehrte fall, sprich die Einspeisung von Gas aus dem Niederdrucknetz in das Hochdrucknetz ist heute nicht vorgesehen.

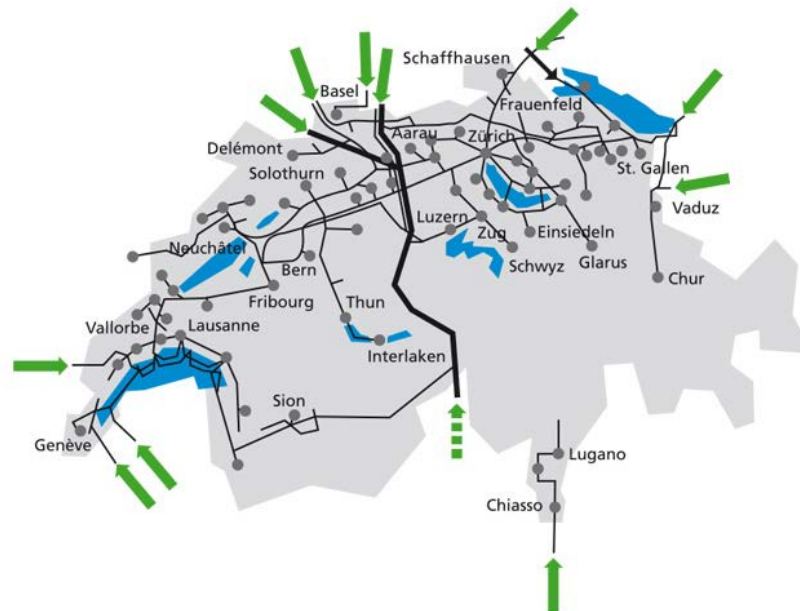


Abbildung 23: Die Grafik zeigt eine schematische Darstellung des schweizerischen Erdgasnetzes. Die grünen Pfeile bezeichnen die Anbindung der Schweiz an das europäische Erdgasverteilnetz. Bei den grauen Punkten handelt es sich um lokale Erdgasversorger. (12)

Speicherung

Wie beim Strom gibt es auch bei Erdgas Schwankungen in der Verbrauchs- und Importmenge. Um trotz diesen Schwankungen die Versorgung sicherzustellen besitzt die Schweiz sechs kleinere Erdgasspeicher mit einem Fassungsvermögen von knapp 2.7 Mio. m³ (bei Standardbedingungen) um die Tagesschwankungen auszugleichen. Ein weiteres Element um die Versorgung zu gewährleisten ist das Erdgasnetz selbst. Wird mehr Gas bezogen als eingespeist sinkt der Druck in den Rohrleitungen und umgekehrt. Dadurch dass das Gas nicht in eine höhere Druckstufe transferiert werden kann ist die maximal einspeisbare Gasmenge beschränkt.

Marktmechanis-
men

Dadurch dass kurzzeitige Schwankungen von Angebot und Verbrauch durch Speicher kompensiert werden können, ist der Gaspreis über mehrere Wochen konstant. Preisänderungen sind hauptsächlich auf Veränderungen des Preises in den Förderländer (EU, Russland) zurückzuführen. Möchte man solche Preisschwankungen verhindern, sind grössere Speichervolumen notwendig. Mit 19.2 Mrd. m³ (bei Standardbedingungen) besitzt Deutschland die grössten Speicherkapazität in Europa. Diese Menge entspricht einem Viertel des Erdgasverbrauches von Deutschland im Jahr 2012. Das Geschäftsmodell ist simple: Das Erdgas wird im Sommer bei geringer Nachfrage und niedrigem Preis eingekauft und im Winter bei hoher Nachfrage und entsprechend hohem Preis wieder verkauft. Für den Kunden wird der Preis über die bezogene Energie berechnet. Dazu wird das konsumierte Volumen über den Brennwert, den mittleren Druck und die mittlere Temperatur am Zähler sowie die Meter über Meer in Energie umgerechnet.

Einspeisung ins
Erdgasnetz

Um die Gasqualität konstant zu halten und die technischen Einrichtungen vor Beschädigungen zu schützen muss das Gas, welches eingespeist wird je nach Einspeisestelle bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Alle Gase, welche eingespeist werden müssen einen bestimmten Brennwert aufweisen und frei von Verunreinigungen wie Schwefelverbindungen sein. Weiter gibt es für Gase wie Wasserstoff Obergrenzen für die Konzentration im Netz. Diese liegt aktuell in der Schweiz bei 2 % (Vol.). Diese Obergrenze dient hauptsächlich dem Schutz von Speichern und Rohrleitungen vor einer frühzeitigen Alterung durch Wasserstoff Versprödung.

6.4 CO₂-Quellen

Bei einem ausreichenden Vorkommen von Sauerstoff entsteht bei allen Verbrennungsprozessen als Hauptkomponente neben Wasser CO₂. Die grössten Emissionen stammen aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen zu Heizzwecken und für die Mobilität. Weiter stossen verschiedene Industrieanlagen CO₂ aus welches durch die Bereitstellung von Prozesswärme entstanden ist oder durch materielle Umwandlungsprozesse. Neben diesen anthropogenen bzw. fossilen Emissionen existiert auch ein natürlicher Kohlenstoffkreislauf. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsleistung mit der Senkeleistung im Gleichgewicht steht. Hauptverantwortlich dafür ist das Wachstum (Senke) von Biomasse bzw. die Verrottung (Quelle) von dieser. Der Mensch beeinflusst diesen Kreislauf zum Beispiel durch die Verbrennung von Biomasse oder aerobe Abbauprozesse in Abwasserreinigungsanlagen. Abbildung 24 zeigt einen Überblick über die wichtigsten CO₂ Quellen und Senken der Schweiz.

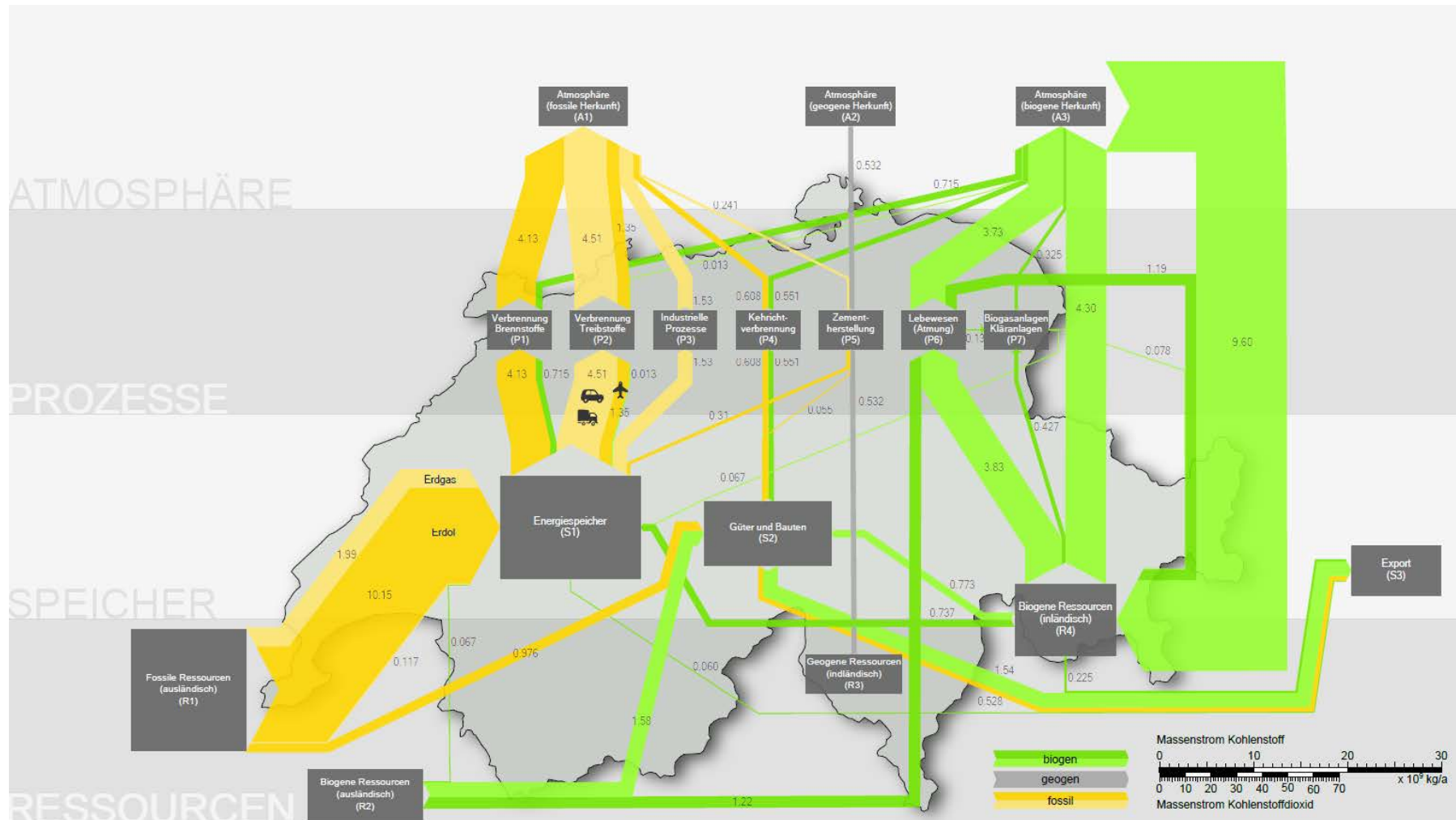


Abbildung 24: Kohlenstoffströme der Schweiz: Das Diagramm ist in 4 Ebenen unterteilt. Die unterste Ebene ist die Ebene der Ressourcen. Ressourcen sind Kohlenstofflager wie Erdöl oder Gas. Ebene zwei sind die Speicher. Speicher binden Kohlenstoff für eine bestimmte Zeit. Dazu gehören Bauten aus Holz oder Beton sowie Kunststoffprodukte. In der Prozessebene werden die Kohlenstoffströme in Kohlendioxid umgewandelt und in die vierte Ebene die Atmosphäre gegeben.

6.4.1. CO₂ Eignung und Gewinnung

Ob CO₂ für CCU(Carbon Capture and Utilization) verwendet werden kann oder soll, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Technisch stellt sich die Frage, ob das CO₂ aus der entsprechenden Quelle wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll gewonnen werden kann. Damit eine Quelle wirtschaftlich erfasst werden kann, ist ein möglichst grosser und hoch konzentrierte Strom notwendig was zum Beispiel die gesamte Mobilität ausschliesst. Möchte man ein erneuerbares Produkt herstellen, muss auch das CO₂ aus erneuerbaren Quellen stammen. Solches CO₂ entsteht bei der Herstellung von Biogas oder bei der Verbrennung von Biomasse in Kehrlichtverbrennungsanlagen. Eine Grauzone bildet hierbei der fossile Anteil der KVA oder die geogenen Emissionen der Zementwerke

Quelle	Menge Mio T/a	Konzentration CO ₂	Nebenprodukte	Technologie
Atmosphäre	∞	400 ppm	N ₂ ,O ₂	Vacuum Swing adsorption (VSA)
KVA	0.551	100'000 ppm	O ₂ ,N ₂ ,S	Aminwäsche
Zementwerke	0.532	100'000 ppm	O ₂ ,N ₂ ,S	Aminwäsche
Bio und Klärgasanlagen	0.325	500'000 ppm	CH ₄ ,S	Wasserstoffanreicherung

Tabelle 15 Quellen von CO₂ für Power-to-Gas Anwendungen und deren Eigenschaften

6.4.2. CO₂ Gewinnung

CO₂ für technische Anwendungen entsteht heute grösstenteils als Abfallprodukt bei der Reformation von Erdgas oder der Ammoniaksynthese. Dieses CO₂ wird zum Beispiel in der Nahrungsmittelindustrie bei der Herstellung von Mineralwasser mit Kohlensäure (CO₂) oder in der Wärme- und Kältetechnik als Kältemittel eingesetzt. Dieses CO₂ ist nicht erneuerbar da es aus fossilen Ressourcen wie Erdgas entweicht und technisch bereits heute vermeidbar wäre.

Zur Extraktion von CO₂ aus erneuerbaren Quellen ist aufgrund der niedrigen Konzentration eine Energiezufuhr notwendig. Der Grund dafür liegt in der Zunahme der Entropie bei der Mischung von Gasen. Dies bedeutet, dass sich

Gasgemische ohne Zufuhr von Energie nie spontan entmischen. Der minimale Energieaufwand zur Entmischung von Gasen kann wie folgt berechnet werden:

$$(6.1) \quad \Delta S = R \left[n_1 \ln \frac{n}{n_1} + n_2 \ln \frac{n}{n_2} \right]$$

$$(6.2) \quad W = \Delta s * T$$

Entropieänderung ΔS	$= \frac{J}{K}$	Kelvin	Gesamtzahl Mol n	mol	Mol
Spezifische Entropieänderung Δs	$= \frac{J}{kg \cdot K}$	Kilogramm	Molzahl Komponente i n_i	mol	Mol
Energieaufwand W	Wh	Watt-Stunden	Temperatur T	K	Kelvin

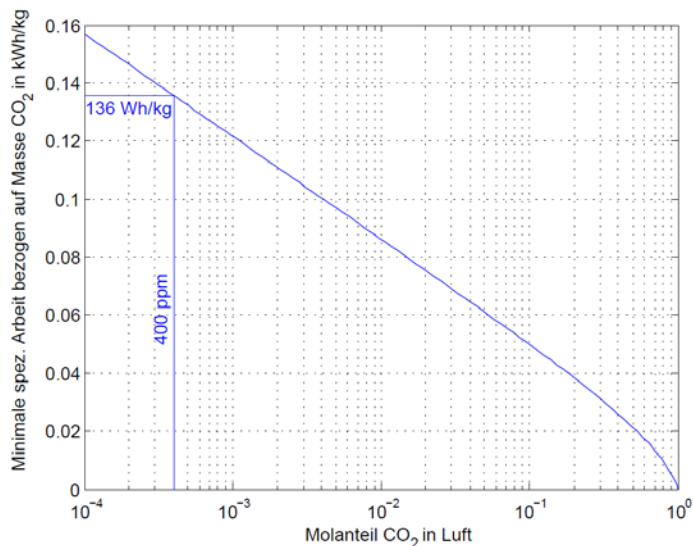


Abbildung 25: Minimaler Energieaufwand zur Abtrennung von CO₂ aus Luft liegt bei 0.136 kWh/kg CO₂ (13)

Atmosphäre

Durch die niedrige Konzentration von CO₂ in der Luft bieten sich Adsorptionsverfahren zur Extraktion an. Die Firma Climeworks aus der Schweiz setzt hierbei auf die sogenannte Druckwechsel-Adsorption (PSA-Pressure Swing Adsorption). Dabei wird das CO₂ durch physikalische Adsorption aus der Luft getrennt. Dabei bindet sich das CO₂ bei Umgebungsbedingungen am Adsorbentmaterial z.B. Zeolithe (Climeworks: Zellulose) welches sich durch eine grosse Oberfläche auszeichnet. Ist das Adsorbentmaterial gesättigt, wird die Adsorptionskammer verschlossen und evakuiert. Gleichzeitig wird die Temperatur auf ca. 100 °C erhöht. Durch den niedrigen Druck und die hohe Temperatur löst sich das CO₂ aus dem Adsorbentmaterial. Das Verfahren produziert keine umweltschädlichen Abfallprodukte und zeichnet sich durch eine hohe CO₂ Reinheit aus. Der spezifische Energieaufwand liegt heute in gross-technischen Anlagen bei ca. 2.5 kW pro kg CO₂



Abbildung 26: Climeworks CO₂ Kollektor mit einer Kapazität von 135 kg/d CO₂. Die Anzahl Kollektoren kann beliebig erhöht werden bis die gewünschte Adsorptionskapazität erreicht ist. (14)

Antecy

Zusätzlich zu Climeworks gibt es das Startup Antecy ([14], www.antecy.com), die eine Technologie zur Entnahme von CO₂ aus der Atmosphäre entwickelt.

Kehrrichtverbrennung und Zementwerke

Bei Kehrrichtverbrennungsanlagen und Zementwerken muss das CO₂ aus Abgasen mit einer CO₂ Konzentration von ca. 10% Abgeschieden werden. Für grosstechnische Anwendungen wird zum Auswaschen von sauren Gasen aus Gasgemischen häufig die Aminwäsche eingesetzt. Amin bezieht sich dabei auf die alkalische Lösung von zumeist Ethanolamin-Derivaten. Bei diesem Absorbtionsverfahren bindet sich das CO₂ an der Waschflüssigkeit. Durch Erhitzen der Waschflüssigkeit wird das CO₂ wieder frei.

Biogas und Klärgas

Bio- bzw. Klärgas ist eine Mischung aus ca. 50 Vol.-% CH₄ und CO₂. Abgesehen von der Trocknung und einer allfälligen Reinigung mittels Aktivkohle zur Entfernung von Schwefelverbindungen kann dieses Gas direkt in Power-to-Gas Prozessen verwendet werden. Dabei wird durch Zugabe von Wasserstoff das CO₂ in Methan umgewandelt.

	Aminwäsche	PSA	Membranverfahren
Atmosphäre	--	++	--
Rauchgase	++	+-	+-
Biogase	+-	+-	+
CO₂ Reinheit	99.9 %	>99.9 %	75%
Abschei- demenge	bis zu 235 t/h	bis zu mehreren Tonnen/h	Keine Angaben
Energiebe- darf	ca. 3500 kWh/t	ca. 2500 kWh/t	ca. 5300 kWh/t
Kosten	275 CHF/t	500-600 CHF/t (15)	67.5 EUR/t
Vorteile	Erfahrungen im Grossanlagenbau Hohe Absorptions- rate	Geringer Energiebedarf	Keine teuren Be- triebsmittel
Nachteile	Umgang mit Amin	Mögliche Prob- leme mit Rauch- gas	Verstopfung der Membrane Hoher Energie- verbrauch

Abbildung 27: Vergleich der Verfahren zur Gewinnung von CO₂ [(16) Tabelle 5 Seite 21]

7 Literaturverzeichnis

1. **Cerbe, G.** *Grundlagen der Gastechnik*. s.l. : Hanser Verlag, 7. Auflage, 2008.
2. **Hahne, E.** *Technische Thermodynamik*. s.l. : Oldenbourg Verlag, 2010.
3. **Lehner, M., Tichler R., Steinmüller, H., Koppe, M.** *Power to Gas: Technology and Business Models*. s.l. : Springer Verlag, 28. Oktober 2014. IET509.
4. **Peterer, R.** *Bachelorarbeit: Power to Gas I, Betriebsverhalten grosstechnischer Elektrolyseanlagen*. Rapperswil : Studiengang Erneuerbare Energie- und Umwelttechnik, HSR Hochschule Rapperswil betreut durch Prof. Dr. Heiner Prectl, 14. Juni 2013. IET0301.
5. **Wang, D.** *Solar water splitting using earth-abundant-materials*. Essen, Germany : Persentation:, 2015. IET0693.
6. **Lewis, N.S.** *Artificial photosynthesis: direct production of fuels from sunlight*. Essen, Germany : Presentation 4th Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Fuels, Chemistry and Polymers, 30 September 2015. IET0711.
7. **Smolinka, T., Günther, M. und Garche, J.** *Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien*. s.l. : NOW-Studie von Fraunhofer ISE und FCBAT, Revision 1, 5. Juli 2011. IET0680.
8. **Hydrogenics.** *Hystat Hydrogen Generators*. s.l. : Produktkatalog von Hydrogenics von www.hydrogenics.com, 9. Oktober 2015. "IET0677".
9. **Burkard, M. und Kost, F.** *Power-to-Gas Prozessanalyse der Methanisierung*. Rapperswil : Bachelorarbeit Frühlingsemester 2013, Studiengang Erneuerbare Energie- und Umwelttechnik EEU, 2013. IET0293.
10. **Götz, M.** *Methanisierung in Dreiphasenreaktoren*. Leipzig : Innovationsforum "Power to Gas to Power", 24./25. April 2013. IET0287.
11. **BFE.** *Schweizerische Gesamtenergiestatistik 2014*. s.l. : Bundesamt für Energie (BFE), 2014. IET0674.
12. **Ruoss, Fabian.** *Erdgasinfrastruktur der Schweiz*. Rapperswil : HSR, 2014.
13. **Vito Cramer, Boris Meier.** *Energieaufwand für die Abtrennung von CO2 aus Luft*. Rapperswil : HSR, 2015.
14. **Climeworks.** www.climeworks.com. *Climeworks CO2 Kollektor*. [Online] Climeworks. [Zitat vom: 4. 1 2016.] <http://www.climeworks.com/climeworks-kollektor.html>.
15. **Läubli, Martin.** tagesanzeiger.ch. *Es gibt einen Markt für CO2*. [Online] 25. 11 2015. [Zitat vom: 4. 1 2016.] <http://www.tagesanzeiger.ch/wissen/technik/es-gibt-einen-markt-fuer-co2/story/28059798>.
16. **Seiler, Manuel.** *BA Machbarkeitsstudie: Power-to-Gas Integration in der KVA Linth*. Rapperswil : HSR, 2015. IET 0600.
17. **H2Gen, Areva.** *PEM Electrolysers“, Datenblatt der Firma Areva H2Gen*. s.l. : Areva, 2015. IET0634.
18. **Eicher, HP, Bacher, R., Bucher, Ch., Burkhard, R., Frei, H.-H., Hennemann, Ph., Huber, H., Keller, M., Meier, P., Rigassi, R., Rommel, M., Trüssel D. und Wiget, M.** *Erneuerbare Energien, Umweltfreundliche Versorgung*. s.l. : Fachhochschule Nordwestschweiz, Institut Energie am Bau, 2014. IET0426.
19. **Friedl, M.J. und Meier, B.** *Aqua & Gas No. 10, Power-to-Gas in der Anwendung*. Aqua & Gas : s.n., 2014. S. 14-21. IET0496.
20. **Rieke, S.** *Catalytic methanation - the Audi e-gas project as an example of industrialized technology for Power to gas*. s.l. : Präsentation der Firma Etogas, 7 May 2015. IET0630.
21. **Roestenberg, T.** *Antecy: Fueling the future*. Essen, Germany : Presentation: 4th Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Fuels, Chemistry and Polymers, 30 September 2015. IET0715.

22. **Spielmann, M., Ruiz, S. und Zah, R.** *Analyse der Umwelt-Hotspots von strombasierten Treibstoffen*. s.l. : Finaler Bericht der Firma Qantis im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU), 14. Juni 2015. IET0666.
23. **Wiley-VCH.** *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. IET0474.

Anhang: Quellen

- [1] Areva H2Gen, „PEM Electrolysers“, Datenblatt der Firma Areva H2Gen, 10. April 2015
- [2] BFE „Schweizerische Gesamtenergiestatistik 2014“, Bundesamt für Energie (BFE), 20. Juli 2015
- [3] Burkard, M. und Kost, F. „Power-to-Gas Prozessanalyse der Methanisierung“, Bachelorarbeit Frühlingsemester 2013, Studiengang Erneuerbare Energie- und Umwelttechnik EEU, HSR Hochschule Rapperswil betreut durch Prof. Dr. Markus Friedl, 14. Juni 2013
- [4] Cerbe, G. „Grundlagen der Gastechnik“, Hanser Verlag, 7. Auflage, 2008
- [5] Eicher, HP, Bacher, R., Bucher, Ch., Burkhard, R., Frei, H.-H., Hennemann, Ph., Huber, H., Keller, M., Meier, P., Rigassi, R., Rommel, M., Trüssel D. und Wiget, M., „Erneuerbare Energien, Umweltfreundliche Versorgung“, Buch herausgegeben von der Fachhochschule Nordwestschweiz, Institut Energie am Bau, Januar 2014
- [6] Friedl, M.J. und Meier, B., „Power-to-Gas in der Anwendung“, Aqua & Gas No. 10, Oktober 2014, Seiten 14-21
- [7] Götz, M., „Methanisierung in Dreiphasenreaktoren“, Innovationsforum "Power to Gas to Power", Leipzig, 24./25. April 2013
- [8] Hahne, E., „Technische Thermodynamik“, Oldenbourg Verlag, 5. Auflage, 2010
- [9] Hydrogenics, „Hystat Hydrogen Generators“, Produktkatalog von Hydrogenics von www.hydrogenics.com, 23. November 2011, heruntergeladen am 9. Oktober 2015
- [10] Lehner, M., Tichler R., Steinmüller, H., Koppe, M., „Power to Gas: Technology and Business Models“, Springer Verlag, 28. Oktober 2014
- [11] Lewis, N.S., „Artificial photosynthesis: direct production of fuels from sunlight“, Presentation given at the 4th Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Fuels, Chemistry and Polymers, Essen, Germany, 30 September 2015
- [12] Peterer, R., „Power to Gas I, Betriebsverhalten grosstechnischer Elektrolyseanlagen“, Bachelorarbeit Frühlingsemester 2013, Studiengang Erneuerbare Energie- und Umwelttechnik, HSR Hochschule Rapperswil betreut durch Prof. Dr. Heiner Prechtel, 14. Juni 2013
- [13] Rieke, S., „Catalytic methanation - the Audi e-gas project as an example of industrialized technology for Power to gas“, Präsentation der Firma Etogas, 7 May 2015
- [14] Roestenberg, T., „Antecy: Fueling the future“, Presentation given at the 4th Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Fuels, Chemistry and Polymers, Essen, Germany, 30 September 2015
- [15] Smolinka, T., Günther, M. und Garcke, J., „Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien“, NOW-Studie von Fraunhofer ISE und FCBAT, Revision 1, 5. Juli 2011
- [16] Spielmann, M., Ruiz, S. und Zah, R., „Analyse der Umwelt-Hotspots von strombasierten Treibstoffen“, Finaler Bericht der Firma Qantis im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU), 14. Juni 2015

- [17] Wang, D., “Solar water splitting using earth-abundant materials”, Presentation given at the 4th Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Fuels, Chemistry and Polymers, Essen, Germany, 29 September 2015.
- [18] Wiley-VCH “Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007