



Bachelorarbeit

Energiebilanzierung des Power-to-Gas Prozesses am Technologiezentrum Energie-Campus Bergedorf

Tobias Jandt

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Department Umwelttechnik

Energiebilanzierung des Power-to-Gas Prozesses am Technologiezentrum Energie-Campus Bergedorf

Bachelorarbeit

im Studiengang Umwelttechnik (B.Sc.)

der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

der Fakultät Life Sciences

vorgelegt von Tobias Jandt

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans Schäfers Zweitgutachter: Hendrik Zachariassen, M.Sc.

Hamburg, den 30. März 2022

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denjenigen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Abschlussarbeit unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinen Betreuern, Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Schäfers und Herrn Hendrik Zachariassen, für die großartige Unterstützung und Betreuung meiner Bachelorarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch allen Kollegen des Competence Center für Erneuerbare Energien (CC4E), die stets für Fragen zur Verfügung standen und mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank geht auch an meine Eltern, meiner Schwester und meiner Freundin, die mich während meiner Arbeit mit viel Motivation, Geduld und Zuspruch begleitet und unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

In	halts	/erzei	chnis	iii
A	bbildu	ingsve	erzeichnis	vi
Та	abelle	nverz	eichnis	viii
A	bkürzı	ungsv	erzeichnis	x
Sy	/mbol	verze	ichnis	xi
1	Eir	nleitur	ng	1
	1.1	Stro	omerzeugung und Stromspeicherbedarf in Deutschland	1
	1.2	Aut	fbau der Arbeit	3
2	Gr	undla	gen	4
	2.1	Ρον	wer to Gas Technologie	4
	2.2	1.1	Das Verfahren der Wasserelektrolyse	5
	2.2	1.2	Das Verfahren der Methanisierung	6
	2.2	1.3	CO ₂ -Quellen für PtG-Prozesse	7
	2.2	1.4	Funktion eines Verbrennungsmotor-Blockheizkraftwerkes (BHKW)	10
	2.2	Ρον	ver-to-Gas Anlagen am TEC	11
	2.2	2.1	PEM-Elektrolyseur am TEC	11
	2.2	2.2	Biologische Methanisierungsanlage am TEC	12
	2.2	2.3	DAC-Anlage am TEC	13
	2.2	2.4	BHKW am TEC	13
	2.3	The	ermodynamik von Stoffen	14
	2.3	3.1	Energieerhaltung und Energieumwandlung	14
	2.3	3.2	Enthalpie	14
	2.3	3.3	Brennwert und Heizwert	15
	2.3	3.4	Berechnung der Enthalpie von Stoffen	15
	2.3	3.5	Wirkungsgrad	16
	2.3 un	3.6 Id Ber	Schemata der Massen- und Energiebilanzierung der Anlagen eines I echnung des Wirkungsgrades	PtG-Prozesses 16
3	M	ethod	ik	23
3.1		Me	thodik der Wirkungsgradberechnung	24
	3.2	1.1	Zugriff auf die Influx-Datenbank	24

	3.1.2 Wirkungsgradberechnung am Beispiel der Elektrolyse			. 24
4	Bere	echnu	ing und Darstellung der Ergebnisse	. 28
Z	4.1	Der	ideale PtG-Prozess	. 28
	4.1.	1	Das ideale BHKW	. 28
	4.1.	2	Die ideale biologische Methanisierung	. 30
	4.1.	3	Die ideale PEM-Elektrolyse	. 32
	4.1.4	4	Die ideale DAC-Anlage	. 34
	4.1.	5	Zusammenfassung der einzelnen Anlage zur gesamten idealen PtG-Anlage	. 36
Z	1.2	Wirk	kungsgradberechnung und Visualisierung des realen PtG-Prozesses	. 41
	4.2.	1	Wirkungsgradberechnung des realen BHKWs	. 41
	4.2.2	2	Berechnung und Visualisierung der Bilanzen des realen BHKWs	. 42
	4.2. Met	3 :hanis	Wirkungsgradberechnung und Visualisierung der realen biologisc sierung	hen . 45
	4.2.4 Berechnung und Visualisierung der Bilanzen der realen biologisch Methanisierung			hen . 47
	4.2.	5	Wirkungsgrade der realen PEM-Elektrolyse	. 49
4.2.6 Berechnung und Visualisierung der Bilanzen der realen PEM-Elektrolyse4.2.7 Wirkungsgradberechnung der realen DAC-Anlage			. 50	
			. 53	
	4.2.	8	Berechnung und Visualisierung der Bilanzen der realen DAC-Anlage	. 55
	4.2.9	9	Zusammenfassung der einzelnen Anlagen für die gesamte reale PtG-Anlage	. 57
5 Diskussion und Auswertung		n und Auswertung	. 61	
5	5.1	PEM	I-Elektrolyse	. 61
5.2 Biologische Methanisierung5.3 DAC-Anlage		ogische Methanisierung	. 61	
		. 62		
5	5.4	внк	W	. 63
5	5.5	Gesa	amter PtG-Prozess	. 63
6 Visualisierung der Energie- und Massenbilanz des PtG-Prozesses in Form von Sankey- Diagrammen			<ey- . 65</ey- 	
e	5.1 Prozes	Erm ses	ittlung der Anlagenzyklen für die Programmierung der Sankey-Diagramme des F	יtG- . 65
e	5.2	Prog	grammierung eines Sankey-Diagramms	. 66
7	Zusa	amme	enfassung und Ausblick	. 69

7.1	Zusammenfassung	. 69
7.2	Ausblick	. 69
Literaturverzeichnis		
A Anhang75		

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Nettostromerzeugung der erneuerbaren Energien in Deutschland 2020 [2] 1
Abbildung 2: Erzeugungsdiagramm: Zum ersten Mal eine negative Residuallast in Deutschland [3]
Abbildung 3: Verschiedene Energiespeichertechnologien im Vergleich zur Speicherkapazität sowie Ausspeicherdauer [5]
Abbildung 4: Theoretischer Ablauf eines PtG-Prozesses (in Anlehnung an: [13])
Abbildung 5: Aufbau und chemische Reaktionen einer PEM-Elektrolysezelle [8]
Abbildung 6: Menge des adsorbierten CO ₂ am AEAPDMS in Abhängigkeit zu Adsorptionsdauer 8
Abbildung 7: Menge des adsorbierten CO ₂ am AEAPDMS in Abhängigkeit zur Adsorptionsdauer 8
Abbildung 8: Zyklus der DAC-Anlage [19]9
Abbildung 9: Wirkungsgrad von verschiedenen CO ₂ -Filter-Systemen [32] 10
Abbildung 10: Schema des Verbrennungsmotor-BHKWs zur gekoppelten Strom- und Wärmeerzeugung [33]
Abbildung 11: Schema des PtG-Konzepts am TEC (eigene Darstellung in Anlehnung an [20] 11
Abbildung 12: Schema der Massen- und Energiebilanzierung einer DAC-Anlage (eigene Darstellung)
Abbildung 13: Schema der Massen- und Energiebilanzierung eines Elektrolyseurs (eigene Darstellung)
Abbildung 14: Schema der Massen- und Energiebilanzierung einer biologischen Methanisierungsanlage (eigene Darstellung)
Abbildung 15: Schema der Massen- und Energiebilanzierung eines BHKWs (eigene Darstellung)20
Abbildung 16: Schema der Massen- und Energiebilanzierung des gesamten PtG-Systems (eigene Darstellung)
Abbildung 17: Energiebilanz des idealen BHKWs 28
Abbildung 18: Massenbilanz des idealen BHKWs 29
Abbildung 19: Energiebilanz der idealen biologischen Methanisierung
Abbildung 20: Massenbilanz der idealen biologischen Methanisierung
Abbildung 21: Energiebilanz der idealen PEM-Elektrolyse 32
Abbildung 22: Massenbilanz der idealen PEM-Elektrolyse
Abbildung 23: Energiebilanz der idealen DAC-Anlage
Abbildung 24: Massenbilanz der idealen DAC-Anlage 35
Abbildung 25: Energiebilanz des gesamten idealen PtG-Prozesses

Abbildung 26: Massenbilanz des gesamten idealen PtG-Prozesses
Abbildung 28: Wirkungsgrade des BHKWs am TEC42
Abbildung 29: Energiebilanz des realen BHKWs43
Abbildung 30: Massenbilanz des realen BHKWs44
Abbildung 31: Konzentrationen der Stoffe im Produktgas der biologischen Methanisierung 46
Abbildung 32: Verhältnis zwischen elektrischer Leistung und Wasserstoff am Eingang der Methanisierung
Abbildung 33: Energiebilanz der realen biologischen Methanisierung
Abbildung 34: Massenbilanz der realen biologischen Methanisierung
Abbildung 35: Messwerte des energetischen Wirkungsgrades des PEM-Elektrolyseurs am TEC.50
Abbildung 36: Energiebilanz der realen Elektrolyse51
Abbildung 37: Massenbilanz der realen Elektrolyse52
Abbildung 38: Messwerte des energetischen Wirkungsgrades und Prozesswirkungsgrades des Adsorptionsprozesses der DAC-Anlage am TEC
Abbildung 39: Messwerte des energetischen Wirkungsgrades und Prozesswirkungsgrades des Desorptionsprozesses der DAC-Anlage am TEC
Abbildung 40: Energiebilanz der realen DAC-Anlage56
Abbildung 41: Massenbilanz der realen DAC-Anlage56
Abbildung 42: Energiebilanz des gesamten realen PtG-Prozesses58
Abbildung 43: Massenbilanz des gesamten realen PtG-Prozesses

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Technische Daten des PEM-Elektrolyseurs am TEC [38]
Tabelle 2: Speicherkapazität des Wasserstoffspeichers am TEC 12
Tabelle 3: Technische Daten der biologischen Methanisierungsanlage am TEC [39] 12
Tabelle 4: Speicherkapazität des CH ₄ -Speichers 12
Tabelle 5: Technische Daten der DAC-Anlage am TEC 13
Tabelle 6: Speicherkapazität des Kohlenstoffdioxidspeichers am TEC 13
Tabelle 7: Technische Daten des BHKWs am TEC [41], [40]14
Tabelle 8: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung des BHKWs mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO ₂ , H ₂ und CH ₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW
Tabelle 9: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der idealen biologischen Methanisierung mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO ₂ , H ₂ und CH ₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW
Tabelle 10: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der idealen PEM-Elektrolyse mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO ₂ , H ₂ und CH ₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW
Tabelle 11: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der idealen DAC-Anlage mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO ₂ , H ₂ und CH ₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW
Tabelle 12: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der idealen PtG-Anlage mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO ₂ , H ₂ und CH ₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW
Tabelle 13: Beziehung zwischen dem Umwandlungsgrad und dem energetischen Wirkungsgrad der Methanisierung
Tabelle 14: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung des realen BHKWs mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO ₂ , H ₂ und CH ₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW
Tabelle 15: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der realen biologischen Methanisierung mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO ₂ , H ₂ und CH ₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW
Tabelle 16: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der realen Elektrolyse mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO ₂ , H ₂ und CH ₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

Tabelle 17: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der realen DAC-Anlage mit
Bezug auf die Produktion von 1 kg CO2, H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr.
Leistung im BHKW
Tabelle 18: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der realen PtG-Anlage mit
Bezug auf die Produktion von 1 kg CO2, H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr.
Leistung im BHKW

Abkürzungsverzeichnis

внкш	Blockheizkraftwerk
CC4E	Competence Center für Erneuerbare Energien
DAC	Direct Air Capture
kWh	Kilowattstunde
кwк	Kraft-Wärme-Kopplung
MEA	Electrode Assembly
PEM	Proton exchange membrane
PtG	Power-to-Gas
PtH	Power-to-Hydrogen
PtM	Power-to-Methan
slpm	Standardliter pro Minuten
TEC	Technologiezentrum Energie-Campus
TWh	Terrawattstunde

Symbolverzeichnis

ΔH_R^0	Reaktionsenthalpie
Η̈́.	Enthalpiestrom
H _o	Brennwert
P _{el}	elektrische Leistung
P _{th}	thermische Leistung
Q	Wärmestrom
<i>॑</i>	Volumenstrom
c _p	spezifische Wärmekapazität
'n	Massenstrom
$\eta_{Prozess}$	Prozesswirkungsgrad
η_U	Umwandlungsgrad
η_{el}	elektrischer Wirkungsgrad
$\eta_{energetisch}$	energetischer Wirkungsgrad
Н	Enthalpie
М	molare Masse
Р	Leistung
Q	Abwärme
Т	Temperatur
U	innere Energie
V	Volumen
С	Volumenkonzentration
т	Masse
n	Stoffmenge
р	Druck
β	Massenkonzentration
η	Wirkungsgrad
ę	Dichte

1 Einleitung

1.1 Stromerzeugung und Stromspeicherbedarf in Deutschland

2020 lag erstmals der Anteil der erneuerbaren Energien am deutschen Strommix bei über 50% und auch eine negative Residuallast wurde zum ersten Mal erreicht, wie in Abbildung 2 zu erkennen ist [1]. Die Last im deutschen Stromnetz war am 13.04.2020 zum ersten Mal niedriger als die Stromerzeugung durch die erneuerbaren Energien. Dies sollte keine Ausnahme sein, denn direkt sechs Tage später wurde wieder eine negative Residuallast erreicht. Das zeigt, dass wir schon jetzt, obwohl der jährliche Anteil der erneuerbaren Energien am Strommix nur etwa 50% beträgt, trotzdem phasenweise eine viel höhere Erzeugung der erneuerbaren Energien erwarten können. Dies liegt an der hohen Fluktuation der Wind- und Photovoltaikanlagen, welche in Abbildung 1 erkennbar ist. Diese sind nämlich überwiegend auf Umwelteinflüsse angewiesen – Energie aus Windkraft wird nur erzeugt, wenn es windig ist und Energie aus Photovoltaik nur tagsüber. Neben der Windkraft und der Photovoltaik, bilden die Technologien der Energieerzeugung aus Biomasse und der Wasserkraft eine konstantere Energieerzeugung, welche der Energieerzeugung konventioneller Kraftwerke ähneln. Allerdings bilden diese nur einen Anteil von etwa 13% zum Nettostrombedarf und ein Ausbau dieser ist kaum möglich [1].



Abbildung 1: Nettostromerzeugung der erneuerbaren Energien in Deutschland 2020 [2]

Stromerzeugung in Deutschland in Woche 16 2020



Abbildung 2: Erzeugungsdiagramm: Zum ersten Mal eine negative Residuallast in Deutschland [3]

Die hohe Fluktuation der erneuerbaren Energien stellt die Netzversorger vor große Herausforderungen, denn im Stromnetz muss die Last immer genauso groß sein, wie die Erzeugung. Bei einem genauen Gleichgewicht beträgt dabei die Netzfrequenz im westeuropäischen Wechselstromverbundnetz 50 Hz. Die Frequenz darf lediglich um 0,2 Hz schwanken, da sonst viele Verbraucher Schaden nehmen würden [4]. Damit diese starken Fluktuationen ausgeglichen werden können müssen in Zukunft genügend Energiespeicher vorhanden sein. Diese können den überschüssigen Strom speichern und bei einem erhöhten Bedarf wieder an das Stromnetz abgeben [5].

Wie die Abbildung 3 zeigt, existieren verschiedene Energiespeichertechnologien mit verschiedenen Leistungsgrößen. Die verschiedenen Technologien decken dabei unterschiedlichste Bedarfe ab. Zur Kompensation der starken Fluktuation der erneuerbaren Energien bietet sich dabei neben Wärmespeichern, Batterien und Pumpspeicherkraftwerke, vor allem das Power-to-Gas (PtG) Verfahren an, welches eine große Speicherkapazität und Ausspeicherdauer aufweist. Bei einer Speicherkapazität im TWh-Bereich, hat das PtG-Verfahren das Potenzial auch über eine längere Zeit das Stromnetz auszulasten [5], [6].

In Zukunft wird es essenziell sein, die verschiedenen Speichertechnologien mit ihren optimalen Nutzungsbereichen zu kombinieren, um somit eine zuverlässige Kompensation bei einer positiven Residuallast zu realisieren [7].



Abbildung 3: Verschiedene Energiespeichertechnologien im Vergleich zur Speicherkapazität sowie Ausspeicherdauer [5]

Des Weiteren führen uns die aktuellen Sanktionen gegen Russland, aufgrund deren Angriffskrieges gegen die Ukraine, vor Augen, wie abhängig der Wärmesektor Deutschlands von Gasimporten aus dem Ausland ist. Denn 89 % des Erdgases, im deutschen Erdgasnetz, wird importiert, davon 55 % aus Russland [8]. Deshalb ist eine Wärmewende und eine damit

einhergehende Unabhängigkeit unseres Wärmesektors von Gasimporten wichtig. Das PtG-Verfahren hat dabei das Potential ein Baustein dieser Wärmewende zu sein, da Methan ein Hauptbestandteil von Erdgas ist und das produzierte Methan deshalb in das Erdgasnetz eingespeist werden kann [9], [10].

1.2 Aufbau der Arbeit

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wird die Energie- und Massenbilanz des PtG-Prozesses am Technologiezentrum Energie-Campus (TEC) des Competence Centers für Erneuerbare Energien (CC4E) evaluiert. Dabei werden die Energie- und Massenbilanzen der vier wesentlichen Anlagen des PtG-Prozesses, die Direct air capture-Anlage (DAC-Anlage), der Proton exchange membrane-Elektrolyseur (PEM-Elektrolyseur), die biologische Methanisierungsanlage und das Blockheizkraftwerk (BHKW), sowie deren Wirkungsgrade ermittelt und anschließend mit dem Stand der Technik verglichen. Ein Nebenziel bildet dabei die Programmierung von Sankey-Diagrammen, welche die Energie- und Massenströme des PtG-Prozesses abbilden und über ein Dashboard im Browser aufgerufen werden können. Die Sankey-Diagramme bilden dabei nicht nur einen Wert für diese Bachelorarbeit, sondern können auch über diese hinaus, nachhaltig genutzt werden, da sie die aktuelle Performance des PtG-Prozesses abbilden und damit auch für Außenstehende interessant sind.

Die Bachelorarbeit gliedert sich in vier wesentliche Abschnitte:

Kapitel 2 leitet die Bachelorarbeit ein und bildet die Grundlagen. Hier werden die Funktionen der Anlagen des PtG-Prozesses erläutert und ein Überblick über den Stand der Technik gegeben. Des Weiteren wird auf die Anlagen des PtG-Prozesses am TEC und deren technischen Daten eingegangen. Auch die Grundlagen der Thermodynamik der Stoffe, welche für die Energiebilanzierung notwendig sind werden behandelt. Zuletzt wird das Schema der Energie- und Massenbilanzierungen, wie sie in dieser Arbeit dargestellt werden, thematisiert.

Der Hauptteil der Arbeit beginnt mit Kapitel 3, in dem die Methodik vorgestellt wird. Im Wesentlichen gliedert sich der Hauptteil in drei Bereiche. Zu Beginn werden die Energie- und Massenbilanzierungen des idealen PtG-Prozesses behandelt. Diese sollen zeigen, wie die einzelnen Anlagen und der gesamte PtG-Prozess unter optimalen Bedingungen und ohne Verluste ablaufen würden. Danach folgen die Wirkungsgrade der einzelnen Anlagen, welche mittels Python und den gemessenen Daten aus der Datenbank erstellt wurden. Im letzten Schritt des Hauptteils folgen die Energie- und Massenbilanzierungen der realen Anlagen und des realen gesamten PtG-Prozesses, die unter Anderem mittels der zuvor berechneten Wirkungsgrade erstellt werden konnten. Die Ergebnisse werden daraufhin diskutiert und mit dem Stand der Technik verglichen.

Mit Kapitel 6 beginnt der dritte Abschnitt der Arbeit, welcher die Programmierung der Sankey-Diagramme näher erläutert. Dabei wird der Fokus auf die Programmierung eines Sankey-Diagramms gelegt und Einblicke in den Programmtext gegeben. Das Kapitel ist deshalb hauptsächlich für Leser interessant, die ein Sankey-Diagramm programmieren wollen.

Der Schlussteil wird mit der Zusammenfassung eingeleitet und bietet einen Ausblick, welcher ein paar Ideen und Anregungen für die weitere Forschung am PtG-Prozess des TEC bieten soll.

2 Grundlagen

2.1 Power to Gas Technologie

Durch die hohe Fluktuation der erneuerbaren Energien, wird es zunehmend wichtiger, den überschüssigen Strom speichern zu können, sodass dieser in Phasen, in denen weniger Strom produziert wird, dem Stromnetz zugeführt werden kann. Zur Stabilität des Stromnetzes wird ein proportionales Verhältnis zwischen Strombedarf und der Stromerzeugung benötigt [11].

Eine mögliche Speichertechnologie ist dabei das PtG-Verfahren. Dieses Verfahren dient zur Langzeitspeicherung und soll windarme, sowie Dunkelphasen kompensieren [12]. Dabei wird die überschüssige, elektrische Energie in chemische Energie, in Form eines Gases, umgewandelt und gespeichert [11]. Dies ist unter anderem von Vorteil, da chemische Speicher die höchste Energiedichte aufweisen [12]. In der Realität unterscheidet man zwischen einem Power-to-Hydrogen (PtH) Verfahren, also die Umwandlung von elektrischer Energie in Wasserstoff, und dem Power-to-Methan (PtM) Verfahren, bei dem der Wasserstoff, durch die Zugabe von Kohlenstoffdioxid CO₂, in Methan umgewandelt wird (s. Abbildung 4) [13]. In beiden Verfahren wird durch ein Elektrolyseverfahren, mittels der elektrischen Energie, Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. Der Wasserstoff wird dann gespeichert und vielfältig genutzt. Beispielsweise als Treibstoff für ein Wasserstoffauto [12]. Bei dem PtM-Prozess wird hingegen aus dem Wasserstoff, über die Zufuhr von Kohlenstoffdioxid, Methan hergestellt. Methan hat eine höhere Energiedichte als Wasserstoff, weshalb die Speicherung von Methan weniger Speicherfläche benötigt [14]. Darüber hinaus gleicht es dem konventionellen Erdgas und kann deshalb dem Gasnetz zugeführt werden und damit einfacher als der Wasserstoff transportiert und genutzt werden [11], [14]. Zudem kann es in Gas- oder Gas- und Dampfkraftwerken rückverstromt werden. Für die dezentrale Nutzung bietet sich vor allem die Rückverstromung in einem BHKW an. Mittels Kraftwärmekopplung (KWK) wird dabei das Methan nicht nur rückverstromt, die Abwärme wird dabei auch noch in nutzbare thermische Energie umgewandelt, sodass der Wirkungsgrad deutlich steigt [15].

Auch für den Bereich der Biogasproduktion in Biogasanlagen ist das PtG-Verfahren interessant. Bei Biogasanlagen besteht das erzeugte Biogas nämlich in der Regel nur aus 50 bis 75 % Methan und 25 bis 50 % CO_2 [16]. Das CO_2 entsteht als Nebenprodukt und kann als CO_2 -Quelle in einer nachgeschalteten Methanisierung genutzt werden. Durch die Zugabe von Wasserstoff, welches zum Beispiel durch ein Elektrolyseverfahren gewonnen wurde, kann ein Großteil des CO_2 ebenfalls in Methan umgewandelt werden, was die Effizienz der Biogasanlage erheblich steigert [17].



Abbildung 4: Theoretischer Ablauf eines PtG-Prozesses (in Anlehnung an: [13])

2.1.1 Das Verfahren der Wasserelektrolyse

Bei dem Verfahren der Wasserelektrolyse wird Wasser, mithilfe von möglichst erneuerbarer, elektrischer Energie, in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. In der Realität werden zurzeit drei unterschiedliche Arten von Elektrolyseuren verwendet: Alkalische Elektrolyseure (AEL), Membranelektrolyseure (PEM oder PEMEL) und Hochtemperaturelektrolyseure (SOEL oder HTES) [18].

Da am TEC ein PEM-Elektrolyseur die Produktion des Wasserstoffs realisiert, wird im Folgenden nur diese Technologie näher erläutert.

2.1.1.1 PEM-Elektrolyse

In Abbildung 5 ist der Aufbau eines PEM-Elektrolyseurs dargestellt. Der PEM-Elektrolyseur besteht aus bipolaren Platten, welche eingravierte Kanäle enthalten, um den Stofftransport zu gewährleisten. Denn, die bei der Reaktion benötigten Edukte, sowie Produkte, müssen die Zelle passieren, sowie verlassen können. Der Kern einer PEM-Elektrolysezelle wird von einer Anode und einer Kathode gebildet, den sogenannten Elektroden. Zwischen diesen befindet sich eine protonenleitende Membran, welche als Elektrolyt fungiert. Die Kombination aus den Elektroden und dem Elektrolyten wird als Membrane Electrode Assembly (MEA) bezeichnet. Die Current



Abbildung 5: Aufbau und chemische Reaktionen einer PEM-Elektrolysezelle [8]

Collectors dienen als Stromableiter und befinden sich zwischen dem MEA und den bipolaren Platten. Diese sind für die Stoffe durchlässig und gewährleisten einen Stromfluss zwischen den Elektroden und den bipolaren Platten und sind für die Edukte und Produkte passierbar [18], [19].

Reaktion an der Anode:
$$H_2O_{(1)} \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (2.1)

Reaktion an der Kathode:
$$2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$$
 (2.2)

Gesamtreaktion:
$$H_2O_{(1)} \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_{2(g)}$$
 (2.3)

Das Wasser wird der Anode bereitgestellt. Bei ausreichender Spannung wird das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten. Die Wasserstoffatome sind dabei positiv geladen und diffundieren durch den Elektrolyten zur Kathode. Dort reagieren sie mit den Elektronen zu Wasserstoffmolekülen. Diese steigen nun auf und verlassen die Elektrolysezelle über die, in der bipolaren Platte, eingravierten Kanäle und können nun direkt verwendet oder gespeichert werden. Ebenso verlässt auch der Sauerstoff, welcher in der Anodenreaktion entstanden ist, die Elektrolysezelle [18], [19].

Die Vorteile einer PEM-Elektrolyse sind ihre Kompaktheit und bessere Effizienz als die AEL-Elektrolyse. Jedoch ist sie dementsprechend auch etwas teurer in der Anschaffung [11].

In der Literatur werden energetische Wirkungsgrade, des PEM-Elektrolyseverfahrens, von $\eta_{energetisch, PEM-Elektrolyse} = 52 \% - 82 \%$ angegeben [20], [21], [22]. Das Fraunhofer ISE zeigte schon im Jahr 2005, in ihrem Bericht "Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien", ebenfalls einen energetischen Wirkungsgrad von bis zu 82 %, allerdings gingen diese mittel- bis längerfristig davon aus, dass der Wirkungsgrad auf bis zu 90 % angehoben werden kann [23].

2.1.2 Das Verfahren der Methanisierung

Der nächste Verfahrensschritt ist die Methanisierung. Hier wird der Wasserstoff, mit der Zugabe von Kohlenstoffdioxid, in einer exothermen Reaktion in Methan umgewandelt. Dieses Verfahren ist für einen PtG-Prozess zwar optional – der, in der Elektrolyse hergestellte Wasserstoff reicht für die Energiespeicherung und Rückverstromung schon aus – jedoch bietet das Methan eine 3-fach höhere volumetrische Speicherdichte als Wasserstoff und es kann dem öffentlichen Erdgasnetz zugeführt werden, was für Wasserstoff nur begrenzt gilt. Zudem zählt es aktuell zu den wichtigsten Grundchemikalien [18].

In der Realität wird zwischen biologischen und chemischen Methanisierungsanlagen unterschieden [6]. Am TEC befindet sich eine biologische Methanisierungsanlage, weshalb hier nur auf dieses Verfahren eingegangen wird.

2.1.2.1 Biologische Methanisierung

Bei der biologischen Methanisierung werden die natürlichen Stoffwechselprozesse von Mikroorganismen genutzt, um das H₂ und CO₂ bzw. Kohlenstoffmonoxid CO, in Methan CH₄ umzuwandeln. Bei den Mikroorganismen handelt es sich um Archaeen. Die Enzyme der Archaeen fungieren als Katalysator. Die Euryarchaeota, auch methanogene Archaeen genannt, spielen für den Methanisierungsprozess die größte Rolle. Sie lassen sich in drei Klassen unterteilen. Den Methanobacteria, Methanococci und Methanomicrobia. Für die verschiedenen Archaeen existieren verschiedene Temperaturoptima. Der mesophile Temperaturbereich reicht von 33-45 °C, der thermophile von 65-70 °C und der hyperthermophile von 65-85 °C. Der pH-Wert sollte sich im neutralen Bereich (zwischen 6,8 und 7,2) befinden. Der Prozess muss anaerob ablaufen, da die Archaeen obligat anaerob sind [18]. Die dabei auftretenden chemischen Reaktionen nennen sich Sabatier-Reaktionen und werden im Folgenden dargestellt [18].

$$4H_2 + CO_2 \quad \leftrightarrow \quad CH_4 + 2 H_2 0 \tag{2.4}$$

$$3H_2 + CO \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$$
 (2.5)

Zudem findet die Wassergas-Shift-Reaktion statt, welche den H_2 mit dem CO_2 zu Kohlenmonoxid CO und H_2O reagieren lässt.

$$H_2 + CO_2 \quad \leftrightarrow \quad CO + H_2O \tag{2.6}$$

In der Literatur werden energetische Wirkungsgrade von biologischen Methanisierungsanlage von etwa 70 - 80 % angegeben [24], [25].

2.1.3 CO₂-Quellen für PtG-Prozesse

Für die Umwandlung von Wasserstoff in Methan wird Kohlenstoffdioxid benötigt. Dieses kann auf verschiedene Weisen bereitgestellt werden. Da ein PtG-Prozess möglichst klimaneutral sein soll, sollte es sich bei dem verwendeten CO_2 um ein Produktgas handeln, welches sonst ungenutzt bliebe oder welches durch den Einsatz von überschüssiger, erneuerbarer, elektrischer Energie, gewonnen wurde [6].

Es existieren vier wesentliche CO_2 -Quellen. So kann CO_2 aus Biogasaufbereitungsanlagen verwendet werden. Dort wird Biogas aus einer Biogasanlage, welches zu ca. 60 % aus Methan und 40 % aus CO_2 besteht, in Methan und CO_2 getrennt. Dieses CO_2 kann nun kostengünstig für den PtG-Prozess verwendet werden. Vor allem die Dezentralität von Biogasanlagen ist ein großer Vorteil [6], [26]. Außerdem kann das Biogas direkt mit dem Wasserstoff aus dem Elektrolyseverfahren in der Methanisierungsanlage vermengt werden. Im Produktstrom befände sich damit das Methan aus dem Biogas und das Methan, welches während der Reaktion entsteht [6], [26]. Auch die Nutzung von CO_2 aus Kraftwerks- oder Industrieanlagen ist eine Möglichkeit. In Zukunft werden bestimmte Industrieanlagen weiterhin mit fossilen Energieträgern betrieben. Dies garantiert eine CO_2 -Emission, welche für ein Methanisierungsverfahren Verwendung finden könnte [6]. Die wohl naheliegendste Methode ist das CO_2 -Recycling, auch Oxyfuel-Verfahren

genannt. Dabei würde das entstehende CO_2 bei der Verbrennung des erzeugten Methans, der Methanisierung zugefügt werden [6]. Letztlich ist auch die Nutzung des CO_2 aus der Atmosphäre möglich. Dabei gibt es vier verschiedene Verfahren. Die Adsorption an Feststoffen, die Absorption in Flüssigkeiten, die Kondensation in kryogenen Prozessen und die Abscheidung mittels Membranen [6].

Am TEC wird die Methode der Adsorption und Desorption mittels einer Direct Air Capture-Anlage (DAC-Anlage) von der Firma *Climeworks* realisiert. Deshalb wird im folgenden Kapitel näher auf deren Konzept eingegangen.

2.1.3.1 Das Konzept der DAC-Anlage der Firma Climeworks

Die DAC-Anlage der Firma *Climeworks* besteht im Wesentlichen aus einem Ventilator auf dessen Gegenseite sich ein schließbares Ventil befindet. Im Inneren der Anlage ist ein Adsorptionsmittel, welches aus Zellulosefaser (NFC) besteht und mit Aminen (AEAPDMS) besetzt ist. Die Amine dienen als Sorbens und sorgen für die Adsorption des CO_2 . Sie bieten sich als Sorbens an, da sie fast ausschließlich mit CO_2 reagieren. Dadurch wird eine hohe Reinheit des Produktgases gewährleistet [27], [28].

Im ersten Schritt eines Anlagenzyklus wird der Ventilator betrieben, welcher die Umgebungsluft in die Kammer der DAC-Anlage befördert. Dabei wird elektrische Energie umgesetzt. Der Energiebedarf beträgt dabei 0,2 bis 0,3 $\frac{kWh}{kg CO_2}$. Wenn die Luft durch die Kammer strömt, trifft sie auf das NFC-AEAPDMS-Sorbens. Die Amine adsorbieren das CO₂, sowie Wasserdampf aus der Umgebungsluft. Die Adsorption ist eine exotherme Reaktion, deren Bindungsenthalpie bei $-0,354 \frac{kWh}{kg CO_2}$ liegt. Die dabei auftretende chemische Reaktion sieht folgendermaßen aus:

$$CO_2 + 2 RNH_2 \leftrightarrow RNHCOO^- + RNH_3^+$$
 (2.7)

Durch Chemiesorption wird ein CO_2 -Molekül an zwei RNH_2 -Molekülen, welche die Amine repräsentieren, gebunden. Dabei wird Carbamat ($RNHCOO^-$) und Ammoniak (RNH_3^+) gebildet [28].



Neben der Art des Sorbens, hängt die Menge an adsorbierten CO_2 , von der Adsorptionsdauer ab. In Abbildung 6 wird das Adsorptionsverhalten von AEAPDMS gezeigt. Es ist erkennbar, dass je

Abbildung 6: Menge des adsorbierten CO₂ am AEAPDMS Abb in Abhängigkeit zu Adsorptionsdauer in A



Abbildung 7: Menge des adsorbierten CO₂ am AEAPDMS in Abhängigkeit zur Adsorptionsdauer

länger die Adsorption stattfindet, die Adsorptionsrate exponentiell sinkt. Deshalb ist es sinnvoll die Adsorption nach etwa zwei Stunden zu beenden, da dann die Halbwertszeit erreicht ist. Neben dem CO_2 wird auch ein kleiner Anteil an Wasserdampf H₂O gebunden [28].

Im zweiten Schritt wird der Ventilator abgeschaltet und die Kammer über Ventile luftdicht abgeschlossen. Zudem wird die restliche vorhandene Luft abgepumpt. Die Adsorption ist damit beendet [9], [10].

Im dritten Schritt findet die Desorption statt. Hier wird dem System thermische Energie hinzugefügt und gleichzeitig der Druck verringert. Das Ziel dabei ist, das CO2 und das Wasser von dem Sorbens zu lösen. Dabei wird die Kammer auf bis zu 100°C erwärmt, wobei die chemischen Bindungen zwischen CO₂ bzw. dem Wasser und dem Sorbens getrennt wird. Wie in Abbildung 7 zu sehen, beträgt die Dauer für diesen Prozess etwa 20 bis 30 Minuten. Die nötige thermische Energie für die Desorption liegt bei 1,5 bis 2 $\frac{kWh}{kg CO_2}$



Abbildung 8: Zyklus der DAC-Anlage [19]

[27]-[29].

Nach der Desorption ist das Sorbens wieder frei von CO₂ und Wasser und der Prozess kann von Neuem beginnen. Das CO_2 wird zwischengespeichert und hat eine Reinheit von 99,9% [28], [29].

In Abbildung 8 wird das Schema eines Adsorptions- und Desorptionszyklus visualisiert.

In einer Studie der University of California, welche sich mit dem aktuellen Stand der Technik der DAC-Technologie beschäftigt hat, wird ein theoretischer Energiebedarf des Adsorptionsprozesses von etwa 0,24 bis 0,64 $\frac{kWh}{kgCO_2}$ beschrieben. Der Desorptionsprozess wird mit einem Bedarf von 0,94 bis 1,33 $\frac{\text{kWh}}{\text{kg CO}_2}$ beschrieben [30]. In einer weiteren Studie des *Imperial College London*, welche sich mit den verschiedenen Sorbens der DAC-Anlage beschäftigt hat, wird ein elektrischer Energiebedarf von 0,2 $\frac{\text{kWh}}{\text{kg CO}_2}$ und ein thermischer Energiebedarf von 1,5 – 2 $\frac{\text{kWh}}{\text{kg CO}_2}$ beschrieben [31]. Die Abbildung 9 zeigt, dass für einen DAC-Prozess ein Prozesswirkungsgrad von ca. 5 % realistisch ist. Damit ist die DAC-Technologie die ineffizienteste Technologie der CO₂-Gewinnung.



Abbildung 9: Wirkungsgrad von verschiedenen CO₂-Filter-Systemen [32]

2.1.4 Funktion eines Verbrennungsmotor-Blockheizkraftwerkes (BHKW)

Am TEC wird die Rückverstromung durch ein Verbrennungsmotor-BHKW realisiert. Dieses Prinzip soll hier erläutert werden.

Bei einem Verbrennungsmotor-BHKW handelt sich um eine KWK-Anlage. Also eine Anlage, die elektrische sowie thermische Energie im selben Prozess erzeugt. Dabei wird das Verbrennungsgas in einem Verbrennungsmotor verbrannt, wodurch mechanische und thermische Energie entsteht. Die mechanische Energie wird anschließend mittels eines Generators in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Verbrennung entsteht Abwärme, welche durch einen Wärmeübertrager nutzbar gemacht wird. Durch die Nutzung der Abwärme kommt ein Verbrennungsmotor-BHKW auf einen Wirkungsgrad von bis zu 90 %. Das über den Rücklauf zurückgeführte Wasser kann zum Kühlen des Motors verwendet werden, indem es über einen Kühlwasser-Wärmeübertrager, das Kühlwasser abkühlt. Über den Wärmeübertrager kann ein Temperaturniveau der Nutzwärme von bis zu 95 °C erreicht werden. Die thermische Energie hat einen Anteil von etwa zwei Drittel an der Endenergie, die elektrische Energie ein Drittel [33]. Durch eine Rauchgaskondensation ist es sogar möglich einen Wirkungsgrad von über 100 % zu erreichen [34].



Abbildung 10: Schema des Verbrennungsmotor-BHKWs zur gekoppelten Strom- und Wärmeerzeugung [33]

In der Literatur werden elektrische Wirkungsgrade von 20 - 30 % beschrieben. Des Weiteren beschreibt eine Studie energetischen Wirkungsgrade von 80 – 100,1 % [35]–[37].

2.2 Power-to-Gas Anlagen am TEC

Die Besonderheit am PtG-Prozess des TEC ist. dass neben den herkömmlichen Anlagen für das Verfahren der elektrischen Energieumwandlung in Gas, also die Elektrolyse und die Methanisierung, die sowie Rückverstromung durch ein BHKW, eine DAC-Anlage installiert wurde. Diese liefert der Methanisierungsanlage das nötige Kohlenstoffdioxid CO₂ zur Herstellung des Methans CH₄. Damit soll ein Closed Carbon Loop realisiert, also kein emittiert zusätzliches CO_2 werden. Dies ist möglich, da das emittierte CO_2 in der



Abbildung 11: Schema des PtG-Konzepts am TEC (eigene Darstellung in Anlehnung an [20]

Rückverstromung durch das BHKW, genau denselben Massenanteil hat, wie das durch die DAC-Anlage adsorbierte CO₂. In Abbildung 11: Schema des PtG-Konzepts am TEC (eigene Darstellung in Anlehnung an [20] wird das Schema des PtG-Konzepts am TEC dargestellt.

2.2.1 PEM-Elektrolyseur am TEC

Bei dem am TEC installierten Elektrolyseur handelt es sich um einen HPac 40 von der Firma *ITM Power*, welcher der Gruppe der PEM-Elektrolyseure zuzuordnen ist. Er weist einen Volumenstrom von bis zu 40 slpm auf. Der auftretende Druck liegt bei 15 bar und es wird eine Reinheit des gewonnenen Wasserstoffes von 99,99% erreicht. Die Systemeffizienz beträgt maximal 4,8 kWh/Nm³, wobei die maximale Anlagenleistung 13,5 kW beträgt.

Kenngröße	Wert
Firma	ITM Power
Anlagentyp	HPac 40
Maximaler Volumenstrom H ₂	40 slpm
Wasserstoff Druck	15 bar
Wasserstoff Reinheitsgrad	99,99%
Max. Systemeffizienz	4,8 kWh/Nm ³

Tabelle 1: Technische Daten des PEM-Elektrolyseurs am TEC [38]

Max. Leistung	13,5 kW

Tabelle 2: Speicherkapazität des Wasserstoffspeichers am TEC

Kenngröße	Wert
Volumen	600 l
Max. Speicherdruck	15 bar
Max. Speichervolumen	9000 I

2.2.2 Biologische Methanisierungsanlage am TEC

Am TEC wird für die die Herstellung von erneuerbarem, klimaneutralem Methan, eine biologische Methanisierungsanlage von der Firma *MT-Biomethan GmbH* verwendet. Unter Volumenströmen von maximal 800 $\frac{1}{h}$ H₂ und 200 $\frac{1}{h}$ CO₂ auf der Seite der Edukte, wird ein maximaler Volumenstrom des Produktgases von 200 $\frac{1}{h}$ erreicht. Dieses soll einen Methananteil von mindestens 80 Vol.-% haben. Die Anlage hat eine Nennleistung von 13 kW und einen mittleren Wärmebedarf von 5 kW.

Tabelle 3: Technische Daten der biologischen Methanisierungsanlage am TEC [39]

Kenngröße	Wert
Firma	MT-Biomethan GmbH
Maximaler Volumenstrom H ₂	0,8 Nm³/h
Maximaler Volumenstrom CO ₂	0,2 Nm³/h
Maximaler Volumenstrom Produktgas	0,2 Nm³/h
min. CH ₄ -Anteil	80 Vol%
Nennleistung	13 kW
mittlerer Wärmebedarf	5 kW

Tabelle 4: Speicherkapazität des CH₄-Speichers

Kenngröße	Wert
Volumen	150 I
Max. Speicherdruck	<mark>6 b</mark> ar
Max. Speichervolumen	900 l

2.2.3 DAC-Anlage am TEC

Die am TEC installierte DAC-Anlage stammt von der Firma *Climeworks AG*. Mit ihr kann täglich bis zu 8 kg CO₂ aus der Umgebungsluft gefiltert werden. Die Anlage arbeitet nach dem Prinzip der zyklischen Ad- und Desorption. Der mittlere CO₂-Volumenstrom liegt bei 0,23 Nm³/h und die Desorptionstemperatur bei etwa 100 °C. Nach der Desorption wird das CO₂ in einem Pufferspeicher zwischengespeichert, damit es im nächsten Schritt aufbereitet werden kann. Denn nach dem Desorptionsprozess enthält das Gas noch Wasser und Sauerstoff, welche entfernt werden müssen. Dafür gelangt das Gas zuerst in eine Kondensatfalle, in der das restliche Wasser kondensiert und der Sauerstoff reagiert katalytisch mit dem Wasserstoff und wird so aus dem Produktgas entfernt. Das Gas darf keinen Sauerstoff enthalten, da in der biologischen Methanisierung anaerobe Archaeen kultiviert werden. Nach dem Filtern weist das Gas einen CO₂-Anteil von 98% auf. Die restlichen 2% sind Stickstoff N₂.

Kenngröße	Wert
Firma	Climeworks AG
Funktion	Zyklische Ad- und Desorption
CO ₂ -Produktion	8 kg/d
CO ₂ -Reinheit	98%
Mittlerer CO ₂ -Volumenstrom	0,23 Nm³/h
Desorptionstemperatur	ca. 100°C

Tabelle 5: Technische Daten der DAC-Anlage am TEC

Das CO₂ wird in einem 150 Liter großen Speicher, bei einem Druck von bis zu 10 bar, gespeichert.

Tabelle 6: Speicherkapazität des Kohlenstoffdioxidspeichers am TEC

Kenngröße	Wert
Volumen	150 l
Max. Speicherdruck	10 bar
Max. Speichervolumen	1500 l

2.2.4 BHKW am TEC

Das in der biologischen Methanisierung entstandene Methan wird in einem BHKW von der Firma *Kraftwerk* rückverstromt. Bei der Anlage handelt es sich um einen Otto-Motor, welcher über einen Generator elektrische Leistung von ca. 16 kW bei Volllast, sowie ca. 36 kW thermische Leistung über einen Wärmetauscher bei Volllast, erzeugt. Des Weiteren kann dieser mit einem Wasserstoff-Anteil von bis zu 20 Vol.-% betrieben werden. Bei einer Rücklauftemperatur von T_{Rücklauf} = 35 °C ist ein Gesamtwirkungsgrad von 101 % möglich [40].

Tabelle 7: Technische Daten des BHKWs am TEC [41], [40]

Kenngröße	Wert
Firma	Kraftwerk
Modell	Mephisto 16+
Gesamtwirkungsgrad	101 %
elektrische Nennleistung	16 kW
thermische Nennleistung	36 kW

2.3 Thermodynamik von Stoffen

Da der elektrische sowie der thermische Energiekreislauf des PtG-Prozesses in der Regel als Energiemenge in kWh angegeben wird, besteht die Schwierigkeit darin, den Stoffkreislauf ebenfalls als Energiemenge in kWh darzustellen.

2.3.1 Energieerhaltung und Energieumwandlung

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet die Energieerhaltung eines Systems. So kann Energie nur in unterschiedliche Formen umgewandelt werden, jedoch nie verloren gehen oder aus dem Nichts erschaffen werden. Bei dem PtG-Prozess handelt es sich um ein offenes System, bei dem zwischen dem Prozess und der Umgebung ein Energie- und Stoffaustausch stattfindet. Dabei muss, neben der elektrischen und thermischen Energie, auch die chemische Energie der Stoffe berücksichtigt werden. Die chemische Energie beschreibt die Energie, welche sich in einem Stoff befindet [42].

2.3.2 Enthalpie

Die Enthalpie H beschreibt die Energie, welche sich in einem Stoff befindet. Sie wird durch die innere Energie U, welche aus der chemischen und thermischen Energie besteht, sowie der Verschiebearbeit, welche aus dem Produkt des Druckes p und des Volumens V besteht, gebildet. Bei der Enthalpie handelt es sich um eine Zustandsgröße [41], [42].

$$H = U + p \cdot V \tag{2.8}$$

Die Enthalpie ist druck- und temperaturabhängig. Da es sich bei der Enthalpie um eine Zustandsgröße handelt, muss für die Vergleichbarkeit ein Nullpunkt als Bezugspunkt für jeden Stoff, der an der chemischen Reaktion im System teilnimmt, definiert werden. Als Nullpunkt bietet sich die Umgebungstemperatur $T_{Umgebung} = 25$ °C und Umgebungsdruck $p_{Umgebung} = 1,013$ bar an. Das hat zudem den Vorteil, dass der Brennwert H_0 zur Berechnung der Enthalpie herangezogen werden kann, da sich dieser ebenfalls auf die Umgebungstemperatur und den Umgebungsdruck bezieht.

2.3.3 Brennwert und Heizwert

Als Brennwert H_o wird die Energie pro Masse beschrieben, welche bei der Verbrennung eines Stoffes frei wird und das Wasser im Produktstrom kondensiert und damit flüssig ist. Bei dem Heizwert kondensiert das Wasser in den Produkten nicht und liegt deshalb gasförmig vor. Da die Kondensation exotherm abläuft, ist der Brennwert größer als der Heizwert [44]. Für die Berechnung der Energiebilanzierung des PtG-Prozesses wird der Brennwert herangezogen. Zudem weisen lediglich das CH₄ und das H₂ einen Brennwert auf.

2.3.4 Berechnung der Enthalpie von Stoffen

Im Allgemeinen kann die Enthalpie H eines Stoffes mittels seiner spezifischen Enthalpie h, multipliziert mit der Masse m, ermittelt werden [44].

$$\mathbf{H} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{h} \tag{2.9}$$

Die spezifische Enthalpie h lässt sich zudem aus dem Brennwert H_0 des Stoffes, summiert mit der spezifischen Enthalpiedifferenz Δh , welche durch Temperatur- und Druckänderungen hervorgerufen wird, berechnen [45], [46].

$$h = H_{O} + \Delta h = H_{O} + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p} \cdot dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T} \cdot dp$$
(2.10)

Bei dem Differentialquotienten $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$ zur Berechnung des Temperatureinflusses handelt es sich um die spezifische Wärmekapazität c_p [45], [46].

$$c_{p} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p}$$
(2.11)

Diese muss aufgrund der Temperaturdifferenz gemittelt werden.

$$\bar{c_p} |_{T_{\text{Umgebung}}}^{T_{\text{Prozess}}} = \int_{T_{\text{Umgebung}}}^{T_{\text{Prozess}}} c_p(T) \, dT$$
(2.12)

Da bei dem PtG-Prozess nur sehr geringe Druckdifferenzen auftreten und diese damit nur einen kleinen Einfluss auf die Enthalpie haben, sowie die Berechnung deutlich erschweren würden, wird in dieser Arbeit der Einfluss des Druckes vernachlässigt [47]. Der PtG-Prozess wird damit als isobar angenommen und die verkürzte Formel zur Berechnung der Enthalpie lautet:

$$H = m \cdot \left(H_0 + \bar{c_p} |_{T_{\text{Umgebung}}}^{T_{\text{Prozess}}} \cdot \Delta T \right) [46]$$
(2.13)

2.3.5 Wirkungsgrad

Bei der Betrachtung der Energiebilanz eines PtG-Prozesses ist die Berechnung eines Wirkungsgrades ein elementarer Teil. Hierbei wird in dieser Arbeit zwischen dem energetischen Wirkungsgrad und dem Prozesswirkungsgrad unterschieden.

Der energetische Wirkungsgrad beschreibt in diesem Zusammenhang den Wirkungsgrad des Prozesses, welcher die Energieströme am Anfang und um Ende des Prozesses miteinander vergleicht. Der Prozesswirkungsgrad beschreibt hingegen den Wirkungsgrad des Prozesses, also wie gut oder schlecht die Umwandlung der Edukte in die Produkte abgelaufen ist.

Die Notwendigkeit dieser Unterscheidung wird im Hinblick auf die DAC-Anlage deutlich. Das gewonnene CO_2 weist eine sehr geringe Enthalpie auf, da es keinen Brennwert besitzt und lediglich durch die Temperaturdifferenz eine Enthalpie aufweist. Dadurch ist der energetische Wirkungsgrad der DAC-Anlage sehr klein, obwohl der Prozess der Filterung des CO_2 durch Adsorption und Desorption eventuell besser abläuft. Der energetische Wirkungsgrad sagt also nicht zwangsläufig etwas über den Prozesswirkungsgrad aus und beide müssen separat voneinander betrachtet werden.

2.3.6 Schemata der Massen- und Energiebilanzierung der Anlagen eines PtG-Prozesses und Berechnung des Wirkungsgrades

In diesem Kapitel werden die Massen- und Energieströme, welche in den vier PtG-Prozessen stattfinden, erläutert. In Gelb werden dabei die elektrischen Kreisläufe, in Rot die thermischen Kreisläufe und in Blau die Stoffkreisläufe dargestellt. Die elektrischen Kreisläufe werden als elektrische Leistung P_{el} , die thermischen Kreisläufe als thermische Leistung P_{th} und die Stoffkreisläufe als Massenstrom \dot{m} und Enthalpiestrom \dot{H} beschrieben. Da es sich um einen abgeschlossenen Prozess handelt, herrscht ein Energie- und Massengleichgewicht zwischen den eintretenden und austretenden Energie- und Massenströmen. Dies beruht auf den Energie- und Massenerhaltungsgesetzen [48].

$$\dot{H}_{gesamt,ein} + \dot{Q}_{gesamt,ein} + P_{el,gesamt,ein} + P_{th,gesamt,ein}$$

$$= \dot{H}_{gesamt,aus} + \dot{Q}_{gesamt,aus} + P_{el,gesamt,aus} + P_{th,gesamt,aus}$$

$$(2.14)$$

$$\dot{m}_{gesamt,ein} = \dot{m}_{gesamt,aus}$$
 (2.15)

In den Abbildungen 12 - 16 werden die theoretischen Energie- und Massenströme der vier PtG-Anlagen in Blockdiagrammen dargestellt. Die Ströme, welche das Blockdiagramm von links und oben erreichen, sind diejenigen, die dem System zugeführt werden. Auf der linken und unteren Seite sind dementsprechend die Ströme eingezeichnet, welche das System verlassen. Die Ströme von der linken Seite bezeichnen die Energieströme, welche das System mit der nötigen Energie versorgen. Oberhalb des Blockdiagramms sind die Stoffe beschrieben, welche für den Prozess benötigt werden. Auf der unteren Seite befindet sich der Wärmestrom der Abwärme, die Stoffe, welche in dem Prozess nicht umgewandelt werden konnten, sowie die Nebenprodukte des Prozesses, welche für den weiteren Verlauf keine Funktion haben. Letztlich befindet sich auf der rechten Seite das Produkt bzw. die Produkte des Prozesses, welche die Zielprodukte des Prozesses widerspiegeln.

2.3.6.1 Schema der Massen- und Energiebilanzierung einer DAC-Anlage

Bei der DAC-Anlage wird für den Adsorptionsprozess elektrische Leistung Pel aufgewendet. Die Leistung wird überwiegend von dem Ventilator umgesetzt. Zudem wird für den Desorptionsprozess die DAC-Anlage auf 100°C erhitzt, weshalb thermische Leistung Pth benötigt wird. Über den Ventilator wird Luft mit einem Massenstrom und m_{Luft,ein} Enthalpiestrom $H_{Luft,ein}$ dem



Abbildung 12: Schema der Massen- und Energiebilanzierung einer DACeinem Anlage (eigene Darstellung)

System hinzugefügt. Die Luft verlässt das System wieder mit einem Massenstrom $\dot{m}_{Luft,aus}$ und Enthalpiestrom $\dot{H}_{Luft,aus}$ über die Ventile auf der Rückseite wieder. Als Produktgas verlässt das CO_2 mit einem Massenstrom \dot{m}_{CO_2} und Enthalpiestrom \dot{H}_{CO_2} das System wieder, genauso wie das Wasser, welches als Nebenprodukt entsteht. Die nicht umgewandelte Energie verlässt das System als Abwärme. Diese wird in nutzbare Abwärme $\dot{Q}_{nutzbar}$ und Verlustabwärme $\dot{Q}_{Verlust}$ unterteilt.

Die Energie- und Massenbilanz einer DAC-Anlage kann dementsprechend folgendermaßen beschrieben werden:

$$P_{el} + P_{th} + \dot{H}_{Luft,ein} = \dot{H}_{CO_2} + \dot{H}_{Luft,aus} + \dot{H}_{H_2O,aus} + \dot{Q}_{nutzbar} + \dot{Q}_{Verlust}$$
(2.16)

$$\dot{m}_{Luft,ein} = \dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{Luft,aus} + \dot{m}_{H_2O,aus}$$
(2.17)

Aus den Energie- und Massenströmen kann nun ein energetischer Wirkungsgrad, sowie ein Prozesswirkungsgrad berechnet werden.

Der energetische Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,DAC}$ wird aus dem Quotienten der eingesetzten elektrischen Leistung $P_{el,DAC}$, der thermischen Leistung $P_{th,DAC}$ und der Enthalpie des produzierten CO₂ \dot{H}_{CO_2} gebildet. Dieser zeigt demnach das Verhältnis zwischen eingesetzter Energie und nutzbarer austretender Energie.

$$\eta_{\text{energetisch,DAC}} = \frac{H_{\text{CO}_2}}{P_{\text{el,DAC}} + P_{\text{th,DAC}}}$$
(2.18)

Da es sich bei CO_2 um keinen brennbaren Stoff handelt und er aus diesem Grund keinen Brennwert besitzt, fällt die Enthalpie sehr gering aus. Diese entsteht nur durch die

Temperaturdifferenz zwischen Beginn und Ende des Prozesses. Aus diesem Grund wird neben dem energetischen Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,DAC}$ auch der Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,DAC}$ zur Bewertung herangezogen. Dieser soll die Effizienz des Prozesses beschreiben, indem die eingesetzte thermische Energie $P_{th,DAC}$ mit der Reaktionsenthalpie $\Delta H^0_{R,DAC}$ der Reaktion zwischen dem CO₂ und dem Adsorptionsmaterial verglichen wird. So wird davon ausgegangen, dass die aufzuwendende thermische Energie mindestens so groß sein muss, wie die Reaktionsenthalpie, damit sich das CO₂ von dem Adsorptionsmittel löst. Die Berechnung des Prozesswirkungsgrades der Adsorption ist sehr komplex, weshalb er in dieser Arbeit vernachlässigt wird.

$$\eta_{\text{Prozess,DAC}} = \frac{\Delta H_{\text{R,DAC}}^{0} \cdot m_{\text{CO}_{2}}}{P_{\text{th,DAC}}}$$
(2.19)



2.3.6.2 Schema der Massen- und Energiebilanzierung eines Elektrolyseurs

Der Elektrolyseur benötigt für die Zersetzung des Wassers $(\dot{m}_{H_2O,ein}, \dot{H}_{H_2O,ein})$ in H_2 $(\dot{m}_{H_2}, \dot{H}_{H_2})$ und O_2 $(\dot{m}_{O_2}, \dot{H}_{O_2})$ elektrische Leistung P_{el} . Das Wasser $(\dot{m}_{H_2O,aus}, \dot{H}_{H_2O,aus})$, welches nicht zersetzt wird, verlässt das System wieder. Die nicht umgesetzte Energie verlässt das System in Form von Abwärme, welche sich in nutzbare Abwärme $\dot{Q}_{nutzbar}$ und Verlustabwärme $\dot{Q}_{Verlust}$ unterteilt.

Abbildung 13: Schema der Massen- und Energiebilanzierung eines Elektrolyseurs (eigene Darstellung)

Die Energie- und Massenbilanz eines Elektrolyseurs kann dementsprechend folgendermaßen beschrieben werden:

$$P_{el} + \dot{H}_{H_2O,ein} = \dot{H}_{H_2} + \dot{H}_{O_2} + \dot{H}_{H_2O,aus} + \dot{Q}_{nutzbar} + \dot{Q}_{Verlust}$$
(2.20)

$$\dot{m}_{H_2O,ein} = \dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{O_2} + \dot{m}_{H_2O,aus}$$
 (2.21)

Die Wirkungsgradberechnung der Elektrolyse erweist sich als simpler, im Vergleich zur DAC-Anlage, da hier der energetische Wirkungsgrad $\eta_{energetisch, Elektrolyse}$ und der Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess, Elektrolyse}$ identisch sind. Dies liegt an dem vorhandenen Brennwert des produzierten Wasserstoffs. Denn der Brennwert des produzierten Wasserstoffs ist so groß wie die Reaktionsenthalpie der chemischen Reaktion.

$$\eta_{\text{energetisch,Elektrolyse}} = \eta_{\text{Prozess,Elektrolyse}} = \frac{\dot{H}_{H_2}}{P_{\text{el,Elektrolyse}}} = \frac{\Delta H_{\text{R,Elektrolyse}}^0 \cdot m_{H_2}}{P_{\text{el,Elektrolyse}}}$$
(2.22)

2.3.6.3 Schema der Massen- und Energiebilanzierung einer biologischen Methanisierungsanlage

biologischen Bei der Methanisierungsanlage wird elektrische Leistung Pel für den Betrieb einer Heizung und Rührer benötigt. Die einströmenden Gase H_2 $(\dot{m}_{H_2,ein}, \dot{H}_{H_2,ein})$ und CO_2 $(\dot{m}_{CO_2,ein}, \dot{H}_{CO_2,ein})$ werden in dem Prozess in CH4 $(\dot{m}_{CH_4}, \dot{H}_{CH_4})$ umgewandelt. Falls das H₂ und das CO₂ nicht komplett umgesetzt befindet sich im wird,



Abbildung 14: Schema der Massen- und Energiebilanzierung einer biologischen Methanisierungsanlage (eigene Darstellung)

Produktstrom neben dem CH₄ auch noch H₂ ($\dot{m}_{H_2,aus}$, $\dot{H}_{H_2,aus}$) und CO₂ ($\dot{m}_{CO_2,aus}$, $\dot{H}_{CO_2,aus}$). Als Nebenprodukt entsteht Wasser (\dot{m}_{H_2O} , \dot{H}_{H_2O}) und Biomasse ($\dot{m}_{Biomasse}$, $\dot{H}_{Biomasse}$). Die nicht umgesetzte Energie verlässt das System als Abwärme ($\dot{Q}_{nutzbar}$, $\dot{Q}_{Verlust}$).

Die Energie- und Massenbilanz einer biologischen Methanisierung kann dementsprechend folgendermaßen beschrieben werden:

$$P_{el} + \dot{H}_{H_2,ein} + \dot{H}_{CO_2,ein}$$
(2.23)
= $\dot{H}_{CH_4} + \dot{H}_{H_2,aus} + \dot{H}_{CO_2,aus} + \dot{H}_{H_2O} + \dot{Q}_{nutzbar} + \dot{Q}_{Verlust}$

$$\dot{m}_{H_2,ein} + \dot{m}_{CO_2,ein} = \dot{m}_{CH_4} + \dot{m}_{H_2,aus} + \dot{m}_{CO_2,aus} + \dot{m}_{H_2O}$$
 (2.24)

Bei der Methanisierung ist neben dem energetischen Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,Methanisierung}$ der Umwandlungsgrad $\eta_{U,Methanisierung}$ von Bedeutung, welcher das Verhältnis von umgesetztem Wasserstoff $m_{H_2,U}$ zu zugeführtem Wasserstoff $m_{H_2,ein}$ beschreibt. Eine Unterscheidung zwischen energetischen Wirkungsgrad und Umwandlungsgrad ist notwendig, da Wasserstoff einen größeren Brennwert als Methan aufweist. Weshalb der energetische Wirkungsgrad sinkt, wenn der Umwandlungsgrad steigt.

$$\eta_{\text{energetisch,Methanisierung}} = \frac{\dot{H}_{\text{CH}_4} + \dot{H}_{\text{H}_2,\text{aus}}}{P_{\text{el,Methanisierung}} + \dot{H}_{\text{H}_2,\text{ein}}}$$
(2.25)

$$\eta_{\text{U,Methanisierung}} = \frac{m_{\text{H}_2,\text{U}}}{m_{\text{H}_2,\text{ein}}} = \frac{m_{\text{H}_2,\text{ein}} - m_{\text{H}_2,\text{aus}}}{m_{\text{H}_2,\text{ein}}}$$
(2.26)





Abbildung 15: Schema der Massen- und Energiebilanzierung eines BHKWs (eigene Darstellung)

 $\begin{array}{c} CH_4 \ (\dot{m}_{CH_4} \,, \dot{H}_{CH_4}) \ \text{verbrannt. Für die} \\ \hline & Verbrennung \ wird \ O_2 \ (\dot{m}_{O_2} \,, \dot{H}_{O_2}) \\ & benötigt. \ In \ dieser \ Arbeit \ wird \\ \hline & angenommen, \ dass \ das \ Produkt \ der \\ Verbrennung, \ und \ damit \ das \ Abgas, \\ & lediglich \ aus \ CO_2 \ (\dot{m}_{CO_2} \,, \dot{H}_{CO_2}) \ und \\ & Wasserdampf \ (\dot{m}_{H_2O} \,, \dot{H}_{H_2O}) \ besteht, \\ & welche \ das \ System \ verlassen. \ In \ der \\ & Realität \ besteht \ das \ Abgas \ neben \ CO_2 \\ & und \ Wasserdampf \ unter \ anderem \end{array}$

Bei dem BHKW wird das in der

Methanisierungsanlage produzierte

auch aus CO und Stickoxiden. Durch die Verbrennung entsteht mechanische Energie, welche über einen Generator in elektrische Leistung P_{el} umgewandelt wird. Die entstehende Abwärme ($\dot{Q}_{nutzbar}$, $\dot{Q}_{Verlust}$) wird zum Teil über einen Wärmeübertrager in nutzbare thermische Energie P_{th} umgewandelt.

Die Energie- und Massenbilanz eines BHKWs kann dementsprechend folgendermaßen beschrieben werden:

$$\dot{H}_{CH_4} + \dot{H}_{O_2} = P_{el} + P_{th} + \dot{H}_{CO_2} + \dot{H}_{H_2O} + \dot{Q}_{nutzbar} + \dot{Q}_{Verlust}$$
 (2.27)

$$\dot{m}_{CH_4} + \dot{m}_{O_2} = \dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{H_2O}$$
(2.28)

Bei dem BHKW wird zwischen dem energetischen Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,Methanisierung}$ und dem Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,BHKW}$ unterschieden. Der Prozesswirkungsgrad soll zeigen, wie viel der, durch die Verbrennung des CH₄ freiwerdenden Energie, in elektrische Leistung $P_{el,BHKW}$ und thermische Leistung $P_{th,BHKW}$ umgewandelt wird.

$$\eta_{\text{energetisch,BHKW}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{\dot{H}_{\text{CH}_4} + \dot{H}_{\text{H}_2}}$$
(2.29)

$$\eta_{\text{Prozess,BHKW}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{\Delta H_{\text{R}}^{0} \cdot m_{\text{CH}_{4}}}$$
(2.30)





Abbildung 16: Schema der Massen- und Energiebilanzierung des gesamten PtG-Systems (eigene Darstellung)

Aus den vier vorangegangen Energie- und Massenbilanzen ist es möglich die Bilanzen des gesamten PtG-Systems zu beschreiben. Demnach wird das gesamte System mit elektrischer Energie versorgt, welches auf die DAC-Anlage Pel,DAC, den Elektrolyseur Pel,Elektrolyse, sowie der biologischen Methanisierung Pel, Methanisierung zurückzuführen ist. Auch die thermische Energie Pth.DAC, welche für die Desorption der DAC-Anlage benötigt wird, spielt bei dem gesamten System eine Rolle. Die Stoffe, welche dem System zugeführt werden, beschränken sich lediglich auf die Luft, welche bei der Adsorption der DAC-Anlage benötigt wird, das Wasser H₂O, welches dem Elektrolyseur zugeführt wird und dem Sauerstoff O2, welcher bei der Verbrennung innerhalb des BHKWs benötigt wird. Als Verluste und Nebenprodukte verlassen das System in erste Linie die Abwärme aller vier Anlagen, die Luft, welche die DAC-Anlage wieder verlässt, das Wasser H₂O, welches in der DAC-Anlage adsorbiert wird, das Wasser H₂O, welches in der Elektrolyse nicht umgewandelt wird, das Wasser H₂O, welches als Nebenprodukt in dem Sabatier-Prozess innerhalb der Methanisierung entsteht und der Wasserdampf H₂O, welcher im Abgas des BHKWs enthalten ist. Außerdem verlässt Sauerstoff O2, welcher als Nebenprodukt in der Elektrolyse entsteht und Kohlenstoffdioxid CO2, welches sich ebenfalls im Abgas des BHKWs befindet, das System. Als Produkte verlassen das System die elektrische Leistung Pel, BHKW, sowie die thermische Leistung Pth.BHKW, welche im BHKW erzeugt werden.

Die Energie- und Massenbilanz des gesamten PtG-Prozesses kann dementsprechend folgendermaßen beschrieben werden:

 $P_{el,DAC} + P_{el,Elektrolyse} + P_{el,Methanisierung} + P_{th,DAC} + \dot{H}_{Luft,ein} + \dot{H}_{H_2O,ein} + \dot{H}_{O_2,ein}$ (2.31) = $P_{el,BHKW} + P_{th,BHKW} + \dot{H}_{Luft,aus} + \dot{H}_{H_2O,aus} + \dot{H}_{O_2,aus} + \dot{H}_{CO_2} + \dot{Q}_{nutzbar} + \dot{Q}_{Verlust}$

$$\dot{m}_{\text{Luft,ein}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}} + \dot{m}_{\text{O}_2,\text{ein}} = \dot{m}_{\text{Luft,aus}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{aus}} + \dot{m}_{\text{O}_2,\text{aus}} + \dot{m}_{\text{CO}_2}$$
(2.32)

Bei dem gesamten PtG-Prozess ist nun neben dem energetischen Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,BHKW}$, die Berechnung eines elektrischen Wirkungsgrades $\eta_{elektrisch,BHKW}$ möglich, welcher das Verhältnis zwischen eingesetzter elektrischer Leistung zu erzeugter Leistung zeigt. Zudem kann über das Produkt der Prozesswirkungsgrade der vier einzelnen Anlagen, der gesamte Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,PtG}$ ermittelt werden.

$$\eta_{\text{energetisch,PtG}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{P_{\text{el,DAC}} + P_{\text{el,Elektrolyse}} + P_{\text{el,Methanisierung}} + P_{\text{th,DAC}}}$$
(2.33)

$$\eta_{\text{elektrisch,PtG}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}}}{P_{\text{el,DAC}} + P_{\text{el,Elektrolyse}} + P_{\text{el,Methanisierung}}}$$
(2.34)

 $\eta_{\text{Prozess,PtG}} = \eta_{\text{Prozess,DAC}} \cdot \eta_{\text{Prozess,Elektrolyse}} \cdot \eta_{\text{Prozess,Methanisierung}} \cdot \eta_{\text{Prozess,BHKW}}$ (2.35)

3 Methodik

Für die Erstellung der Energiebilanzierung der PtG-Anlage am TEC, erfolgte zuerst eine quantitative Berechnung und Erstellung der Energie- und Massenbilanz des idealen PtG-Prozesses und den vier einzelnen Anlagen. Dafür wurde die Stöchiometrie der Reaktionsgleichungen der Prozesse, welche aus der Literatur bekannt sind, herangezogen. Danach wurden mittels der gemessenen Daten der Anlagen, welche auf der Datenbank abgespeichert werden, die Wirkungsgrade der einzelnen Anlagen in Python berechnet und in Form von Box-Diagrammen visualisiert. Mittels dieser Wirkungsgrade konnte im Anschluss die Energie- und Massenbilanzierung der realen PtG-Anlage und der vier einzelnen Anlagen quantitativ berechnet und visualisiert werden. Im letzten Schritt wurden die ermittelten Daten der realen Anlagen und die Erkenntnisse der Berechnungen für die Programmierung von Sankey-Diagrammen in Python genutzt, welche den letzten gefahrenen Zyklus der jeweiligen Anlagen darstellen.

Für die Berechnung der Wirkungsgrade der realen Anlagen wurden mehrere Zyklen der vier Anlagen ausgewertet. Für die Objektivität wurde darauf geachtet, dass die Zyklen nicht von anderen Prozessen beeinflusst wurden. Zudem wurde bei der Auswahl der Zyklen, wenn möglich, auf unterschiedliche Jahres-, sowie Tageszeiten geachtet, um eine gute Rentabilität zu erhalten.

Elektrolyse

Bei dem Prozess der Elektrolyse wurden 20 Zyklen ausgewertet, wobei der erste Zyklus am 19.02.2020 und der letzte Zyklus am 26.10.2021 stattgefunden hat.

DAC-Anlage

Bei der Berechnung der Wirkungsgrade der DAC-Anlage konnten lediglich neun Zyklen ausgewertet werden, da erst ab dem 01.02.2022 valide Werte gemessen wurden. Die Zyklen fanden vom 01.02.2022 bis 22.02.2022 statt.

Methanisierung

Für die biologische Methanisierung am TEC konnten keine Wirkungsgrade über die gespeicherten Daten in der Datenbank berechnet werden. Grund dafür war, dass der Volumenstrom $\dot{V}_{Produktgas}$ des Produktgases, sowie die produzierte Masse m_{H_2O} des Wassers zum Zeitpunkt der Bachelorarbeit noch nicht gemessen wurden und deshalb zwei Variablen der Massenbilanz unbekannt waren.

$$m_{H_{2},ein} + m_{CO_{2},ein} = m_{CH_{4}} + m_{O_{2}} + m_{H_{2},aus} + m_{CO_{2},aus} + m_{Biomasse} + m_{H_{2}O}$$
(3.1)

$$\rightarrow m_{H_2,ein} + m_{CO_2,ein} =$$

$$V_{Produktgas} \cdot (c_{CH_4} \cdot \varrho_{CH_4} + c_{O_2} \cdot \varrho_{O_2} + c_{H_2,aus} \cdot \varrho_{H_2} + c_{CO_2,aus} \cdot \varrho_{CO_2}) + m_{Biomasse}$$

$$+ m_{H_2O}$$

$$(3.2)$$

Es wurden zwar die Volumenkonzentrationen des Produktgases gemessen, allerdings konnten daraus nur die Massenverhältnisse, jedoch nicht die Massen der einzelnen Gase im Produktgas (CH_4 , H_2 , CO_2 , O_2) bestimmt werden, weil dazu entweder das gesamte Volumen $V_{Produktgas}$ des
Produktgases, oder die Masse m_{H_2O} des Wassers nötig wäre. Am TEC werden für den Prozess Mikroorganismen verwendet, welche mehr Kohlenstoff C benötigen als das Verhältnis des Sabatier-Prozesses (4 H₂ : 1 CO₂) ergibt [49], deshalb wird der Prozess am TEC mit einem H₂ zu CO₂ Verhältnis von etwa 2,5:1 gefahren. Die erhöhte CO₂-Zufuhr hat eine erhöhte Biomasseproduktion zur Folge. In der Literatur wurden bisher nur Prozesse beschrieben bei denen der Anteil an H₂ dem Verhältnis im Sabatier-Prozesses (4:1) oder größer entsprachen, aber niemals kleiner [50]. Deshalb konnte in diesem Fall keine genaue Annahme für den Prozess getroffen werden, weshalb ein H₂ zu CO₂ Verhältnis von 4:1 angenommen wurde.

Damit trotzdem eine Energiebilanzierung erstellt werden konnte, wurden die Volumenkonzentrationen des Produktgases der Methanisierung aus zehn Zyklen ermittelt, welche vom 07.10.2020 bis 01.02.2022 stattgefunden haben. Zudem musste das Verhältnis von der elektrischen Leistung der Anlage zum einströmenden Wasserstoff ermittelt werden, da ansonsten nicht auf die elektrische Leistung geschlossen werden konnte und somit die Wirkungsgradberechnung unter Berücksichtigung der elektrischen Leistung unmöglich gewesen wäre. Die Berechnung des Verhältnisses wurde mit denselben Zyklen wie bei der Volumenkonzentrationsberechnung durchgeführt.

BHKW

Das BHKW wurde zurzeit der Bachelorarbeit noch ausschließlich mit Erdgas aus dem Gasnetz betrieben. Da der Volumenstromsensor, der den Volumenstrom des bezogenen Erdgases misst, erst seit dem 10.03.2022 Daten misst und in der Datenbank speichert, konnten die Wirkungsgrade des BHKWs nur mit zehn Zyklen, vom 10.03.2022 bis 12.03.2022, ermittelt werden.

3.1 Methodik der Wirkungsgradberechnung

3.1.1 Zugriff auf die Influx-Datenbank

Es werden kontinuierlich jegliche Datenpunkte, Stellsignale und Messwerte der Anlagen gemessen und in der einer Influx-Datenbank abgespeichert. Für die Berechnung des Wirkungsgrades wurde auf diese Daten zugegriffen. Aus diesem Grund musste eine Verbindung zwischen dem Programmcode und der Datenbank erstellt werden. In diesem Kapitel wird auf den Programmcode eingegangen, welcher diese Verbindung ermöglicht. Neben der Wirkungsgradberechnung wurde auch für die Erstellung des Sankey-Diagramms ein Zugang zur Datenbank benötigt.

3.1.2 Wirkungsgradberechnung am Beispiel der Elektrolyse

Die Wirkungsgradberechnung wurde anhand der Elektrolyse erläutert. Für die anderen Anlagen wurde dasselbe Prinzip angewendet. Für diese Arbeit werden nur die relevantesten Stellen des Programmcodes erläutert. Der gesamte Programmcode ist in dem digitalen Anhang zu finden.

Bei der Elektrolyse wird der energetische bzw. Prozesswirkungsgrad berechnet. Damit dieser berechnet werden kann, wird die Enthalpie H_{H_2} des produzierten Wasserstoffs sowie die elektrische Leistung $P_{el,Elektrolyse}$ der Anlage benötigt.

$$\eta_{\text{energetisch,Elektrolyse}} = \eta_{\text{Prozess,DAC}} = \frac{H_{\text{H}_2}}{P_{\text{el,Elektrolyse}}}$$
(3.3)

Die Enthalpie des Wasserstoffs wird dabei mittels der Masse $m_{\rm H_2}$ und den Brennwert $\rm H_{O,H_2}$ ermittelt.

$$H_{H_2} = m_{H_2} \cdot H_{O,H_2}$$
(3.4)

Da verschiedene Zeiträume untersucht werden sollen, damit eine gute Reliabilität erreicht werden kann, wurde eine Funktion erstellt, welche die Datenabfrage sowie die verschiedenen Berechnungen für jeden Zyklus durchführen kann. Als Funktionsargumente werden der Beginn und das Ende des Zyklus, sowie dessen Dauer in Stunden übergeben. Der Rückgabewert der Funktion ist der energetische Wirkungsgrad der Elektrolyse.

Im Folgenden wird auf wichtige Passagen innerhalb dieser Funktion eingegangen.

Da bei der Elektrolyse, zum Zeitpunkt der Bachelorarbeit, kein Volumen- oder Massenstrom des produzierten Wasserstoffs gemessen wird, muss die Masse über die Druckdifferenz im H_2 -Speicher bestimmt werden. Dafür wird ein Dataframe erzeugt, welcher den Ladezyklus des H_2 -Speichers abdecken soll. Über den ersten und vorletzten Wert der Liste, wird dann die Druckdifferenz ermittelt. Der letzte Wert der Liste wird oftmals als "NaN" abgespeichert, was eine Berechnung unmöglich macht, weshalb der vorletzte Wert der Liste für die Initialisierung des Enddruckes herangezogen wird.

```
Datenpunkt_Speicherdruck = "methanisierung/wasserstoffspeicher/druck"
[...]
Wasserstoff Speicherdruck =
Data from InfluxDB.get Influx(Datenpunkt Speicherdruck,
"Wasserstoff_Speicherdruck", Typ, Interval, Start,
Ende).get TEC with time series()
[...]
Druck Beginn =
Wasserstoff_Speicherdruck["Wasserstoff_Speicherdruck"].values[0]
Druck Ende =
Wasserstoff_Speicherdruck["Wasserstoff_Speicherdruck"].values[-2]
Druck_Differenz = Druck_Ende - Druck_Beginn
```

Mittels des idealen Gasgesetzes wird nun die Masse des produzierten Wasserstoffs bestimmt.

 $m_{H_2} = \frac{\Delta p_{H_2} \cdot V_{H_2-Speicher}}{R_{s,H_2} \cdot T_{H_2}}$ (3.5)

m H2= (Druck Differenz*10**5 * V H2 Speicher)/(Rs H2*T H2)

Da bei einem Ladezyklus nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Speicher durch die Methanisierungsanlage entladen wird, muss die Entladung des Speichers herausgerechnet werden. Dies wird mit dem Volumenstrom des H_2 , welcher die Methanisierung erreicht, realisiert. Auch für diesen Volumenstrom wird die Masse berechnet. Diese Masse wird dann der zuvor berechneten Masse, welche mittels der Druckdifferenz berechnet wird, hinzuaddiert.

```
Volumenstrom H2 Methanisierung =
Data_from_InfluxDB.get_Influx(Datenpunkt_Volumenstrom_H2_Methanisierung,
"Volumenstrom_H2_Methanisierung", Typ, Interval, Start,
Ende).get TEC with time series()
# bei get_Influx handelt es sich um eine Funktion, welche den Zugriff
auf die Datenbank ermöglicht.
m H2 Methanisierung = Dichte H2 * Volumen H2 Methanisierung*10**-3
m_H2_gesamt = m_H2_Methanisierung + m_H2
```

Die Enthalpie H_{H_2} wird über das Produkt des Brennwertes H_{0,H_2} und der Masse m_{H_2} berechnet.

H H2 = H0 H2 * m H2 gesamt * 10 * -3 * kJ in kWh

Nun muss noch die Leistung der Elektrolyse berechnet werden. Dafür wird derselbe Zeitraum, wie bei der Druckdifferenz betrachtet. Der Dataframe wird daraufhin gemittelt und in kWh umgerechnet.

```
Datenpunkt Leistung Elektrolyse =
"energie/elektrolyse/wirkleistung/gesamt"
[...]
```

Elektrolyse_Leistung_kWh=Elektrolyse_Leistung_mean*Zyklus_in_Stunden

Schließlich wird der Wirkungsgrad der Elektrolyse berechnet und über die "return"-Funktion zurückgegeben.

```
Wirkungsgrad Elektrolyse = H H2/Elektrolyse Leistung kWh*100
```

return Wirkungsgrad Elektrolyse

Für die Wirkungsgradberechnung werden mehrere Zyklen des Prozesses ausgewertet. Zur Bestimmung der Zyklen wird das Dashboard von Grafana verwendet. Dabei wird in der Vergangenheit nach potenziellen Zyklen gesucht und dessen Beginn und Ende kopiert und in die Variablen "Start_1" und "Ende_1" eingefügt. Die Zyklusdauer wird händisch berechnet und eingetragen. Über den Aufruf der Funktion und die Übergabe der Funktionswerte kann dann der Wirkungsgrad in einer Variablen gespeichert werden.

```
# Erster Zyklus:
Start_1= "2020-04-24T21:20:00+02:00"
Ende_1= "2020-04-25T00:00:00+02:00"
Zyklusdauer 1=160/60  # 160 min / 60 min/h
```

Wirkungsgrad_Elektrolyse_1 =
Wirkungsgrad_Elektrolyse(Start_1,Ende_1,Zyklusdauer_1)

4 Berechnung und Darstellung der Ergebnisse

4.1 Der ideale PtG-Prozess

In diesem Kapitel wird der ideale PtG-Prozess behandelt. Als ideal wird ein Prozess bezeichnet, der optimal abläuft und keine Verluste aufweist. Die Abbildungen 17 - 26 zeigen dabei die Prozesse nach dem Prinzip in Kapitel 2.3.6. Die Werte sind dabei bezogen auf 1 kWh produzierte elektrische Leistung im BHKW. Die Vergleiche mit 1 kg produzierten CO_2 in der DAC-Anlage, 1 kg produziertes H_2 in der Elektrolyse und 1 kg CH_4 in der Methanisierung, wurden ebenfalls durchgeführt und werden in den Tabellen 7 - 11 dargestellt. Die ausführlichen Berechnungen sind im Anhang A.2.1 zu finden.

Da sich die Werte auf $P_{el,BHKW} = 1$ kWh beziehen, beginnt die Berechnung und Betrachtung mit dem BHKW. Von dort aus wird der PtG-Prozess von hinten durchlaufen.

4.1.1 Das ideale BHKW

Bei dem idealen BHKW wird davon ausgegangen, dass die Verbrennung des Methans bei einer Temperatur von $T_{Prozess} = 500^{\circ}$ C abläuft [33] und $\eta_{Prozess,BHKW} = 100\%$ ist. Bei einem Prozesswirkungsgrad von 100 % wird die gesamte Reaktionsenthalpie $\Delta H_R^0 = 13,924 \frac{kWh}{kg CH_4}$ [51] des Prozesses in nutzbare Energie in Form von elektrischer und thermischer Energie umgewandelt. Außerdem wird für die weitere Berechnung davon ausgegangen, dass das BHKW mit Volllast betrieben wird und dabei eine elektrische Leistung von $P_{el,Volllast,BHKW} = 16$ kW und eine thermische Leistung von $P_{th,Volllast,BHKW} = 36$ kW hat. Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, dass das Abgas lediglich aus Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasserdampf H₂O besteht, sowie reiner Sauerstoff O₂ für die Verbrennung genutzt wird, sodass keine Stickoxide entstehen. In der Berechnung handelt es sich bei dem Gas um reines Methan CH₄.



Abbildung 17: Energiebilanz des idealen BHKWs



Abbildung 18: Massenbilanz des idealen BHKWs

Bei einer Rückverstromung von $P_{el,BHKW} = 1$ kWh entsteht eine thermisch nutzbare Leistung von $P_{th,BHKW} = 2,247$ kWh. Durch die hohe Temperatur des Prozesses wärmt sich das Abgas auf. Vereinfacht wird angenommen, dass das austretende Abgas die Temperatur von $T_{aus} = T_{Prozess} = 500^{\circ}$ C des Prozesses aufweist. Dadurch erreicht der Wasserdampf eine Enthalpie von $H_{H_2O} = 0,138$ kWh und das Kohlenstoffdioxid von $H_{CO_2} = 0,085$ kWh. Im Hinblick auf die Massenbilanz besteht das Abgas aus 0,524 kg Wasserdampf H_2O und 0,641 kg Kohlenstoffdioxid CO₂. Dabei benötigt das BHKW eine Gaszufuhr an Methan in Höhe von $m_{CH_4} = 0,233$ kg, was eine Enthalpie von $H_{CH_4} = 3,592$ kWh aufweist. Die Enthalpie besteht lediglich aus dem Brennwert des Methans, da davon ausgegangen wird, dass dieses mit der Bezugstemperatur von $T_{ein} = 25^{\circ}$ C in das System gelangt. Aus diesem Grund hat auch der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff O_2 keine Enthalpie, wird jedoch mit einer Masse von $m_{O_2} = 0,932$ kg dem System hinzugeführt. Da der Prozesswirkungsgrad bei 100% liegt, entsteht in dem idealen Prozess keine Abwärme.

Aus den ermittelten Werten ergeben sich folgenden Wirkungsgrade:

$$\eta_{\text{energetisch,BHKW}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{H_{\text{CH}_4} + H_{\text{H}_2}} = \frac{1 \text{ kWh} + 2,247 \text{ kWh}}{3,592 \text{ kWh}} = \underline{90,395\%}$$
(4.1)

$$\eta_{\text{elektrisch,BHKW}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}}}{H_{\text{CH}_4} + H_{\text{H}_2}} = \frac{1 \text{ kWh}}{3,592 \text{ kWh}} = \underline{27,840\%}$$
(4.2)

$$\eta_{\text{Prozess,BHKW}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{\Delta H_{\text{R}}^{0} \cdot m_{\text{CH}_{4}}} = \frac{1 \text{ kWh} + 2,247 \text{ kWh}}{13,924 \frac{\text{kWh}}{\text{kg CH}_{4}} \cdot 0,233 \text{ kg}} = \frac{100 \%}{1000}$$
(4.3)

Der Prozesswirkungsgrad beträgt $\eta_{Prozess,BHKW} = 100\%$, der elektrische Wirkungsgrad $\eta_{elektrisch,BHKW} = 27,840\%$ und ein energetischer Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,BHKW} = 90,395\%$, was auf die Enthalpien der Abgase zurückzuführen ist.

Produktion von	P _{el.BHKW}	$P_{th,BHKW}$	<i>H</i> _{CH₄,ein}	H _{H₂O,aus}	<i>H</i> _{CO₂,aus}
	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh
$m_{co_2} = 1kg$	1,484	3,334	5,329	0,205	0,126
$m_{H_2} = 1kg$	8, 1 97	18,418	29,443	1,131	0,697
$m_{CH_4} = 1kg$	4,292	9,644	15,416	0,592	0,365
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	1,000	2,247	3,592	0,138	0,085
Produktion von	$m_{CH_4,ein}$	m _{02,ein}	m _{H20,aus}	m _{CO2,aus}	
	in kg	in kg	in kg	in kg	
$m_{CO_2} = 1kg$	0,346	1,383	0,777	0,951	
$m_{H_2} = 1kg$	1,910	7,639	4,295	5,254	
$m_{CH_4} = 1kg$	1,000	4,000	2,249	2,751	
$P_{elBHKW} = 1kWh$	0,233	0,932	0,524	0,641	

Tabelle 8: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung des BHKWs mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO_2 , H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

4.1.2 Die ideale biologische Methanisierung

Die hier betrachtete ideale biologische Methanisierung weist Umsetzungsgrade von $\eta_{U,H_2} = 100\%$ und $\eta_{U,CO_2} = 100\%$ auf. Der Wasserstoff H_2 und das Kohlenstoffdioxid CO_2 werden demnach im idealen Prozess komplett umgesetzt und treten im Produktstrom nicht auf. Die Prozesstemperatur beträgt $T_{Prozess} = 55$ °C, dabei wird vereinfacht angenommen, dass die austretenden Stoffe ebenfalls diese Temperatur aufweisen ($T_{aus} = 55$ °C). Zudem soll die, durch die Archaeen produzierte Biomasse, in einem Massenverhältnis von 1:20 zum produzierten Methan CH_4 stehen [52]. Im idealen Prozess wird keine elektrische Leistung verwendet, da davon ausgegangen wird, dass durch den Sabatier-Prozess, bei dem es sich um eine exponentielle Reaktion handelt, genug thermische Energie frei wird und eine Heizung damit überflüssig wäre.



Abbildung 19: Energiebilanz der idealen biologischen Methanisierung



Abbildung 20: Massenbilanz der idealen biologischen Methanisierung

Für das BHKW wurde bereits berechnet, dass für die Produktion von $P_{el,BHKW} = 1 \text{ kWh}$ elektrische Leistung, Methan CH₄ mit einer Masse von $m_{CH_4} = 0,233$ kg benötigt wird. Dieses Methan wird in der biologischen Methanisierung produziert und aufgrund der Austrittstemperatur von $T_{aus} = 55^{\circ}C$ weist dieses eine etwas höhere Enthalpie auf $(H_{CH_4,Methanisierung} = 3,596 \text{ kWh})$, als bei der Beladung des BHKWs $(H_{CH_4,BHKW} = 3,592 \text{ kWh})$. Es wird nämlich davon ausgegangen, dass die Temperatur im CH₄-Speicher auf die Umgebungstemperatur von $T_{Umgebung} = T_{ein} = 25^{\circ}C$ abkühlt. Neben dem Methan CH_4 entsteht bei dem Prozess Wasser H_2O mit einer Masse von $m_{H_2O} = 0,551$ kg. Dieses weist eine Enthalpie von $H_{H_2O} = 0,019$ kWh auf. Da es sich um eine biologische Methanisierung handelt, entsteht zudem Biomasse mit einer Masse von $m_{Biomasse} = 0,012 \text{ kg}$. Es wird angenommen, dass die Biomasse denselben Brennwert, sowie dieselbe mittlere spezifische Wärmekapazität hat, wie das Methan CH_4 . Die Enthalpie beträgt $H_{Biomasse} = 0,186$ kWh. Die Edukte erreichen den Prozess mit der Umgebungstemperatur $T_{ein} = 25$ °C. Deshalb weist das, mit einer Masse von $m_{CO_2} =$ 0,674 kg, bereitgestellte Kohlenstoffdioxid CO₂ keine Enthalpie auf. Aufgrund des Brennwertes von Wasserstoff H₂, weist dieses eine Enthalpie von $H_{H_2} = 4,819$ kWh auf. Dessen Masse beläuft sich auf $m_{H_2} = 0,122$ kg. Durch die freiwerdende Energie der exponentiellen Reaktion entsteht eine Abwärme von $Q_{Abwärme} = 1,018$ kWh.

Aus den ermittelten Werten ergeben sich folgenden Wirkungsgrade:

$$\eta_{\text{energetisch,Methanisierung}} = \frac{\dot{H}_{CH_4} + \dot{H}_{H_2,\text{aus}}}{P_{el,\text{Methanisierung}} + \dot{H}_{H_2,\text{ein}}} = \frac{3,596 \text{ kWh}}{4,819 \text{ kWh}} = \frac{74,621 \%}{4.41}$$

$$\eta_{U,Methanisierung} = \frac{m_{H_2,U}}{m_{H_2,ein}} = \frac{m_{H_2,ein} - m_{H_2,aus}}{m_{H_2,ein}} = \frac{0.122 \text{ kg} - 0 \text{ kg}}{0.122 \text{ kg}} = \underline{100\%}$$
(4.5)

Der Umwandlungsgrad des Wasserstoffs beträgt $\eta_{U,Methanisierung} = 100 \%$ und der energetische Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,Methanisierung} = 74,621 \%$, was auf die Enthalpie der Biomasse zurückzuführen ist, welche in dieser Berechnung als Verlust betrachtet wird.

Produktion von	$\dot{H}_{H_2,ein}$ in kWh	<i>ḋ_{CH₄,aus}</i> in kWh	<i>H̀_{H₂0,aus}</i> in kWh	Н _{віотаsse} in kWh	<i>॑Q_{Abwärme}</i> in kWh
$m_{co_2} = 1kg$	7,150	5,329	0,028	0,276	1,510
$m_{H_2} = 1kg$	39,500	29,443	0,156	1,525	8,344
$m_{CH_{A}} = 1kg$	20,682	15,416	0,082	0,798	4,369
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	4,819	3,592	0,019	0,186	1,018
Produktion von	$m_{H_2,ein}$	$m_{CO_2,ein}$	m _{CH4,aus}	m _{H20,aus}	$m_{Blomasse}$
	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg
$m_{CO_2} = 1kg$	0,181	1,000	0,346	0,818	0,018
$m_{H_2} = 1kg$	1,000	5,525	1,910	4,516	0,098
$m_{CH_{4}} = 1kg$	0,524	2,893	1,000	2,365	0,052
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	0,122	0,674	0,233	0,551	0,012

Tabelle 9: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der idealen biologischen Methanisierung mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO₂, H₂ und CH₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

4.1.3 Die ideale PEM-Elektrolyse

Auch bei der idealen PEM-Elektrolyse wird von einem Prozesswirkungsgrad von $\eta_{Prozess,Elektrolyseur} = 100\%$ ausgegangen. Es entsteht also keine Abwärme und die gesamte elektrische Energie wird in dem produzierten Wasserstoff H₂ gespeichert. In diesem Prozess wird angenommen, dass die Prozesstemperatur der Außentemperatur gleicht (T_{Prozess} = T_{ein} = T_{aus} = 25°C). Zudem wird dem Elektrolyseur genau die Menge an Wasser H₂O beereitgestellt, wie für die Produktion des Wasserstoffs H₂ nötig ist.



Abbildung 21: Energiebilanz der idealen PEM-Elektrolyse



Abbildung 22: Massenbilanz der idealen PEM-Elektrolyse

Für die Methanisierung wurde berechnet, dass H_2 mit einer Masse von $m_{H_2} = 0,122$ kg benötigt wird. Diese wird demnach in dem Elektrolyseur produziert. Über die Reaktionsgleichung wird ersichtlich, dass dafür Wasser H_20 mit einer Masse von $m_{H_20} = 1,098$ kg benötigt wird. Neben dem H_2 entsteht dabei Sauerstoff O_2 , mit einer Masse von $m_{O_2} = 0,976$ kg. Über den Brennwert des Wasserstoffs von $H_{O,H_2} = 142,2$ $\frac{MJ}{kg}$ ergibt sich damit eine Enthalpie von $H_{H_2} = 4,819$ kWh. Diese gleicht der aufzuwendenden elektrischen Leistung $P_{el} = 4,819$ kWh. Bei dem Prozess entsteht keine Abwärme und aufgrund der Prozesstemperatur von $T_{Prozess} = 25$ °C weist das O_2 keine Enthalpie auf. Diese hängt bei dem O_2 nämlich lediglich von der Temperaturdifferenz ab, da er keinen Brennwert hat.

Aus den ermittelten Werten ergeben sich folgende Wirkungsgrade:

$$\eta_{\text{energetisch,Elektrolyse}} = \frac{\dot{H}_{H_2}}{P_{\text{el,Elektrolyse}}} = \frac{4,819 \text{ kWh}}{4,819 \text{ kWh}} = \underline{100\%}$$
(4.6)

$$\eta_{\text{Prozess,Elektrolyse}} = \frac{\Delta H_{\text{R,Elektrolyse}}^{0} \cdot m_{\text{H}_{2}}}{P_{\text{el,Elektrolyse}}} = \frac{39,384 \text{ kWh} \cdot 0,122 \text{ kg}}{4,819 \text{ kWh}} = \underline{100\%}$$
(4.7)

 $\label{eq:process} \begin{array}{l} \mbox{Der energetische Wirkungsgrad gleicht dem Prozesswirkungsgrad. Beide betragen für den idealen} \\ \mbox{Prozess} \ \eta_{energetisch, Elektrolyse} = \ \eta_{Prozess, Elektrolyse} = 100 \ \%. \end{array}$

Produktion von	P _{el,Elektrolyse} in kWh	\dot{H}_{H_2} in kWh	
$m_{co_2} = 1kg$	7,150	7,150	
$m_{H_2} = 1kg$	39,500	39,500	
$m_{CH_4} = 1kg$	20,682	20,682	
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	4,819	4,819	
Produktion von	$m_{H_20,ein}$	m _{H2,aus}	$m_{O_2,aus}$
	in kg	in kg	in kg
$m_{CO_2} = 1kg$	1,629	0,181	1,448
$m_{H_2} = 1kg$	9,000	1,000	8,000
$m_{CH_4} = 1kg$	4,712	0,524	4,189
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	1,098	0,122	0,976

Tabelle 10: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der idealen PEM-Elektrolyse mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO_2 , H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

4.1.4 Die ideale DAC-Anlage

Bei der hier betrachteten idealen DAC-Anlage wird von einem Prozesswirkungsgrad von $\eta_{Prozess,DAC} = 100\%$ ausgegangen. Für den Desorptionsprozess wird demnach genauso viel thermische Leistung aufgewendet, wie zur Trennung des Kohlenstoffdioxids CO_2 von dem Adsorptionsmittel nötig ist. Dabei soll für die Trennung genauso viel Energie nötig sein, wie die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R^0 = -0.354 \frac{kWh}{kg CO_2}$ zwischen dem Adsorptionsmittel und dem Kohlenstoffdioxid CO_2 beträgt. Die elektrische Leistung P_{el} für den Adsorptionsprozess wird mit $P_{el} = 0.3 \frac{kWh}{kg CO_2}$ als optimal angenommen. Des Weiteren wird von einer Außentemperatur von $T_{Umgebung} = T_{ein} = 25$ °C und einer Prozesstemperatur von $T_{Prozess} = T_{aus} = 100$ °C ausgegangen. Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, dass kein Wasserdampf an dem Adsorptionsmittel gebunden wird, wie es in der Realität der Fall ist.



Abbildung 23: Energiebilanz der idealen DAC-Anlage



Abbildung 24: Massenbilanz der idealen DAC-Anlage

Über die Berechnung der idealen Methanisierung ist die Masse an CO_2 bekannt ($m_{CO_2} = 0,674$ kg). Mittels der Massenkonzentration des CO_2 in der Atmosphäre, welche sich auf $\beta_{CO_2} = 0,0417$ % beläuft [53], kann die Masse an nötiger Luft berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass das gesamte CO_2 in der Luft, an dem Adsorptionsmittel adsorbiert wird. Die ausströmende Luft enthält deshalb keinen CO_2 . Die Masse der eintretenden Luft beträgt damit $m_{Luft.ein} = 1616,307$ kg und der austretenden Luft $m_{Luft.aus} = 1615,633$ kg. Die nötige elektrische Leistung für den Adsorptionsprozess beläuft sich auf $P_{el} = 0,202$ kWh und die thermische Leistung für den Desorptionsprozess auf $P_{el} = 0,239$ kWh. Durch die Prozesstemperatur erhitzt sich das CO_2 auf $T_{aus} = 100$ °C auf, weshalb es eine Enthalpie von $H_{CO_2} = 0,012$ kWh besitzt. Die Enthalpie des CO_2 hängt in dem Prozess nur von der Temperatur ab, da es keinen Brennwert enthält. Die einströmende und ausströmende Luft weist keine Enthalpie auf, da sie bei Umgebungstemperatur die DAC-Anlage betritt und während des Adsorptionsprozesses keine Wärme abgegeben wird. Trotzdem beläuft sich die Abwärme des Prozesses auf $Q_{Abwärme} = 0,429$ kWh. Dies macht einen sehr großen Anteil aus.

Aus den ermittelten Werten ergeben sich folgenden Wirkungsgrade:

$$\eta_{\text{energetisch,DAC}} = \frac{\dot{H}_{\text{CO}_2}}{P_{\text{el,DAC}} + P_{\text{th,DAC}}} = \frac{0,012 \text{ kWh}}{0,202 \text{ kWh} + 0,239 \text{ kWh}} \cdot 100 \%$$
(4.8)
= $\underline{2,721 \%}$

$$\eta_{\text{Prozess,DAC}} = \frac{\Delta H_{\text{R,DAC}}^{0} \cdot m_{\text{CO}_{2}}}{P_{\text{th,DAC}}} = \frac{0.354 \frac{\text{kWh}}{\text{kg CO}_{2}} \cdot 0.674 \text{ kg}}{0.239 \text{ kWh}} \cdot 100 \% \approx \underline{100 \%}$$
(4.9)

Der Prozesswirkungsgrad beträgt $\eta_{\text{Prozess,DAC}} = 100 \%$. Hier wurde für die Berechnung lediglich der Desorptionsprozess betrachtet, da für den Adsorptionsprozess immer ein optimaler Prozesswirkungsgrad von $\eta_{\text{Prozess,Adsorption}} = 100 \%$ angenommen wird. Der energetische Wirkungsgrad liegt bei $\eta_{\text{energetisch,DAC}} = 2,721 \%$.

Produktion von	P _{el,DAC}	P _{th,DAC}	<i>H</i> _{CO₂}	Q _{Abwärme}
	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh
$m_{CO_2} = 1kg$	0,300	0,355	0,018	0,636
$m_{H_2} = 1kg$	1,656	1,959	0,098	3,516
$m_{CH_4} = 1kg$	0,867	1,026	0,052	1,841
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	0,202	0,239	0,012	0,429
Produktion von	$m_{Luft,ein}$	m _{Luft,aus}	m_{CO_2}	
	in kg	in kg	in kg	
$m_{CO_2} = 1kg$	2398,082	2397,082	1,000	
$m_{H_2} = 1kg$	13248,418	13242,893	5,525	
$m_{CH_4} = 1kg$	6936,94	6934,047	2,893	
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	1616,307	1615,633	0,674]

Tabelle 11: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der idealen DAC-Anlage mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO_2 , H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

4.1.5 Zusammenfassung der einzelnen Anlage zur gesamten idealen PtG-Anlage

Die Betrachtung des gesamten PtG-Prozesses fasst die vier einzelnen Prozesse (BHKW, Methanisierung, Elektrolyse und DAC-Anlage) zusammen und zeigt damit übersichtlich welche Energie- und Massenströme den Prozess erreichen und verlassen. Dabei werden die Ergebnisse aus den vier einzelnen Prozessen herangezogen. Darüber hinaus ist damit auch die Berechnung eines elektrischen Wirkungsgrades möglich, der die Effizienz der Rückverstromung repräsentiert. Damit die Diagramme, welche die Energie- und Massenbilanz visualisieren, übersichtlich sind, wurden für den PtG-Prozess die Summen der Energie- und Massenströme derselben Stoffe gebildet.



Abbildung 25: Energiebilanz des gesamten idealen PtG-Prozesses



Abbildung 26: Massenbilanz des gesamten idealen PtG-Prozesses

Da die Diagramme des gesamten PtG-Prozesses die vier einzelnen Prozesse zusammenfassen, werden keine neuen Werte erwartet. Die Darstellungen zeigen jedoch, dass für die Erzeugung von $P_{el,BHKW} = 1$ kWh im BHKW insgesamt eine elektrische Leistung von $P_{el,gesamt} = 0,202$ kWh + 4,819 kWh = 5,021 kWh und eine thermische Leistung von $P_{th,gesamt} = 0,239$ kWh aufgewendet wird. Die gesamte Abwärme beträgt $Q_{gesamt} = 1,447$ kWh.

Aus den ermittelten Werten ergeben sich folgenden Wirkungsgrade:

$$\eta_{\text{energetisch,PtG}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{P_{\text{el,DAC}} + P_{\text{el,Elektrolyse}} + P_{\text{el,Methanisierung}} + P_{\text{th,DAC}}}$$

$$= \frac{1 \text{ kWh} + 2,247 \text{ kWh}}{0.202 \text{ kWh} + 4.819 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh} + 0.239 \text{ kWh}} = \underline{61,730\%}$$
(4.10)

$$\eta_{el,PtG} = \frac{P_{el,BHKW}}{P_{el,DAC} + P_{el,Elektrolyse} + P_{el,Methanisierung}}$$
(4.11)
$$= \frac{1 \text{ kWh}}{0,202 \text{ kWh} + 4,819 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh}} = \underline{19,916\%}$$

$$\eta_{\text{Prozess,PtG}} = \eta_{\text{Prozess,DAC}} \cdot \eta_{\text{Prozess,Elektrolyse}} \cdot \eta_{\text{Prozess,Methanisierung}}$$
(4.12)
$$\cdot \eta_{\text{Prozess,BHKW}} = 100 \% \cdot 100 \% \cdot 100 \% \cdot 100 \% = \underline{100 \%}$$

Der Prozesswirkungsgrad des gesamten PtG-Prozesses beträgt $\eta_{Prozess,PtG} = 100 \%$ und der energetische Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,PtG} = 61,730 \%$. Der für den gesamten PtG-Prozess eingeführte elektrische Wirkungsgrad liegt bei $\eta_{el,PtG} = 19,916 \%$.

Tabelle 12: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der idealen PtG-Anlage mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO_2 , H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

Produktion von	P _{el,DAC}	P _{el,Elektrolyse}	P _{th,DAC}	P _{th,BHKW}	P _{el,BHKW}	Q _{Abwārme}	<i>H</i> _{H₂0,aus}	Н _{СО2,aus}
	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in <mark>kW</mark> h
$m_{CO_2} = 1kg$	0,300	7,150	0,355	3,334	1,484	2,146	0,233	0,126
$m_{H_2} = 1kg$	1,656	39,500	1,959	18,418	8,197	11,860	1,287	0,697
$m_{CH_4} = 1kg$	0,867	20,682	1,026	9,644	4,292	6,210	0,674	0,365
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	0,202	4,819	0,239	2,247	1,000	1,447	0,157	0,085
Produktion von	$m_{Luft,ein}$	m _{Luft,aus}	$m_{H_2O,ein}$	m _{H20,aus}	m _{O2} ,ein	m _{02,aus}	m _{CO2} ,aus	m _{Biomasse.aus}
	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg
$m_{CO_2} = 1kg$	2398,082	2397,082	1,629	1,595	1,383	1,448	0,951	0,018
$m_{H_2} = 1kg$	13248,418	13242,893	9,000	8,811	7,639	8,000	5,254	0,098
$m_{CH_4} = 1kg$	6936,940	6934,047	4,712	4,614	4,000	4,189	2,751	0,052
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	1616,307	1615,633	1,098	1,075	0,932	0,976	0,641	0,012

4.1.5.1 Beziehung zwischen dem Umwandlungsgrad und dem energetischen Wirkungsgrad der Methanisierung

In diesem Kapitel wird auf die Beziehung zwischen dem Umsetzungsgrad und dem energetischen Wirkungsgrad eines Methanisierungsprozesses eingegangen. Bei der Methanisierung wird ein hoher Umwandlungsgrad $\eta_{U,Methanisierung}$ angestrebt, damit möglichst viel Methan CH₄ produziert wird. Doch die Tabelle 13 zeigt, dass bei einem Anstieg des Umwandlungsgrades, der energetische Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,Methanisierung}$ des Prozesses sinkt. Das liegt an dem höheren Brennwert H_{O,H_2} des Wasserstoffs H₂. Dieser ist über das doppelte so groß, wie der Brennwert H_{O,CH_4} des Methans CH₄, welches im Sabatier-Prozess in einem Massenverhältnis von 2:1 zum Wasserstoff produziert wird. Bei der folgenden Berechnung wird sich nur auf die Enthalpie des Methans und des Wasserstoffs bezogen, die Enthalpien des Kohlenstoffdioxids und des Wassers, sowie die elektrische Leistung werden nicht berücksichtigt, da diese als konstant betrachtet werden können und sich damit wegkürzen.

$$\eta_{\text{energetisch,Methanisierung}}(\eta_{U,Methanisierung} = 100\%) = \frac{\dot{H}_{CH_4} + \dot{H}_{H_2,aus}}{\dot{H}_{H_2,ein}}$$
(4.13)

$$= \frac{\dot{m}_{CH_4} \cdot \eta_{U,Methanisierung} \cdot H_{O,CH_4} + \dot{m}_{H_2,aus} \cdot (100\% - \eta_{U,Methanisierung}) \cdot H_{O,H_2,aus}}{\dot{m}_{H_2,ein} \cdot H_{O,H_2,ein}}$$
$$= \frac{\frac{2 \text{ kg CH}_4}{1 \text{ kg H}_2} \cdot 100\% \cdot 55500 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} + \frac{1 \text{ kg H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \cdot 0\% \cdot 142200 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}}{\frac{1 \text{ kg H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \cdot 142200 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}} = \frac{78,059\%}{\dot{H}_{H_2,ein}}$$
(4.14)

$$\eta_{\text{energetisch,Methanisierung}}(\eta_{U,Methanisierung} = 0\%) = \frac{\dot{H}_{CH_4} + \dot{H}_{H_2,aus}}{\dot{H}_{H_2,ein}}$$

$$= \frac{\dot{m}_{CH_4} \cdot \eta_{U,Methanisierung} \cdot H_{O,CH_4} + \dot{m}_{H_2,aus} \cdot (100\% - \eta_{U,Methanisierung}) \cdot H_{O,H_2,aus}}{\dot{m}_{H_2,ein} \cdot H_{O,H_2,ein}}$$
$$= \frac{\frac{2 \text{ kg CH}_4}{1 \text{ kg H}_2} \cdot 0\% \cdot 55500 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} + \frac{1 \text{ kg H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \cdot 100\% \cdot 142200 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}}{\frac{1 \text{ kg H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \cdot 142200 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}} = \underline{100,000\%}$$

Bei einem Umwandlungsgrad von $\eta_{U,Methanisierung} = 100\%$ beträgt der energetische Wirkungsgrad der Methanisierung $\eta_{energetisch,Methanisierung} = 78,059\%$. Dieser etwas größer als der berechnete energetische Wirkungsgrad der idealen Methanisierung ($\eta_{energetisch,Methanisierung,ideal} = 74,612\%$), da hier die erzeugte Biomasse nicht berücksichtigt wird. Wenn der Prozess nicht durchgeführt wird, der Umwandlungsgrad also bei $\eta_{U,Methanisierung} = 0\%$ liegt, beträgt der energetische Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,Methanisierung} = 100\%$.

Anteil H ₂	Anteil		
im	CH ₄ im	energetischer	Umwandlungsgrad
Produktgas	Produktgas	Wirkungsgrad	H2
100 %	0 %	100,000 %	0 %
95 %	5 %	98,903 %	5 %
90 %	10 %	97,806 %	10 %
85 %	15 %	96,709 %	15 %
80 %	20 %	95,612 %	20 %
75 %	25 %	94,515 %	25 %
70 %	30 %	93,418 %	30 %
<mark>65 %</mark>	35 %	92,321 %	35 %
60 %	40 %	91,224 %	40 %
<mark>55 %</mark>	45 %	90,127 %	45 %
<mark>50 %</mark>	50 %	89,03 %	50 %
45 %	55 %	87,932 %	55 %
40 %	60 %	86,835 %	60 %
35 %	<mark>65 %</mark>	85,738 %	65 %
30 %	70 %	84,641 %	70 %
25 %	75 %	83,5 <mark>44</mark> %	75 %
20 %	80 %	82,447 %	80 %
15 %	85 %	81,35 %	85 %
10 %	90 %	80,253 %	90 %
5 %	95 %	79,156 %	95 %
0 %	100 %	78,059 %	100 %

Tabelle 13: Beziehung zwischen dem Umwandlungsgrad und dem energetischen Wirkungsgrad der Methanisierung

4.2 Wirkungsgradberechnung und Visualisierung des realen PtG-Prozesses

Die Ergebnisse der Wirkungsgradberechnungen werden als Boxdiagramme dargestellt, welche mit der Bibliothek "plotly.express" in Python erstellt wurden. Neben den Boxdiagrammen sind die einzelnen Werte als Punkt dargestellt, sodass eine genauere Bewertung möglich ist. Mittels der Wirkungsgrade wurden im nächsten Schritt die Energie- und Massenbilanzen der jeweiligen Anlagen berechnet und visualisiert. Die Berechnungen der Energie- und Massenbilanzen sind im Anhang A.2.2 zu finden. In den Tabellen 14-18 werden die Werte bei 1 kg produzierten CO_2 in der DAC-Anlage, 1 kg produziertes H_2 in der Elektrolyse und 1 kg CH_4 in der Methanisierung, dargestellt.

4.2.1 Wirkungsgradberechnung des realen BHKWs

Das BHKW am TEC wird zurzeit ausschließlich mit Erdgas aus dem Erdgasnetz betrieben. Deshalb wird die Wirkungsgradberechnung mittels des bezogenen Erdgases über das Gasnetz ermittelt. Das Volumen V_{Erdgas} an Erdgas wird über einen Gaszähler gemessen. Deshalb wird für die Berechnung des Volumens V_{Erdgas} die Differenz zwischen dem Wert des Gaszählers zu Beginn des Zyklus und am Ende gebildet. Über die Dichte ϱ_{Erdgas} des Erdgases kann die Masse m_{Erdgas} berechnet werden, welche mittels der Multiplikation mit dem Brennwert $H_{o,Erdgas}$, die Enthalpie H_{Erdgas} ergibt.

$$m_{Erdgas} = V_{Erdgas} \cdot \varrho_{Erdgas}$$
 mit $\varrho_{Erdgas} = 0.76 \frac{kg}{m^3}$ [53] (4.25)

$$H_{\text{Erdgas}} = H_{\text{O,Erdgas}} \cdot m_{\text{Erdgas}} \text{ mit } H_{\text{O,Erdgas}} = 0,49,49 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} [55]$$
(4.26)

Zudem wird die erzeugte mittlere elektrische Leistung $P_{el,BHKW}$, sowie die thermische Leistung $P_{th,BHKW}$ des BHKWs ermittelt und mit der Zyklusdauer multipliziert. Die Summe der beiden Leistungen dividiert durch die Enthalpie H_{Erdgas} ergibt dabei den energetischen Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,BHKW}$.

$$\eta_{\text{energetisch,BHKW}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{H_{\text{Erdgas}}}$$
(4.27)

Der Prozesswirkungsgrad kann über die Summe der Leistungen, dividiert durch das Produkt aus der Masse m_{Erdgas} und der Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 der Verbrennung berechnet werden.

$$\eta_{\text{Prozess,BHKW}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{m_{\text{Erdgas}} \cdot \Delta H_{\text{R}}^{0}}$$
(4.28)

Das Programm wertet zehn Zyklen aus, von denen alle zwischen dem 10.03.2022 und dem 12.03.2022 stattgefunden haben, da der Volumenstromsensor, welcher den Volumenstrom des Erdgases misst, erst am 10.03.2022 die ersten Werte an die Datenbank übermittelt hat.

Die Abbildung 28 zeigt die Ergebnisse. Der energetische Wirkungsgrad beträgt $\eta_{energetisch,BHKW} = 99,979 \%$ und der Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,BHKW} = 98,708 \%$.



Abbildung 27: Wirkungsgrade des BHKWs am TEC

4.2.2 Berechnung und Visualisierung der Bilanzen des realen BHKWs

Für die Visualisierung der Energie- und Massenbilanzen des realen BHKWs, werden nun die berechneten Wirkungsgrade verwendet, um die Massen und Enthalpien der einzelnen Stoffe zu berechnen. Die ausführlichen Berechnungen sind im Anhang A.2.2.1 zu finden.

Bei der Berechnung des realen BHKWs wird, wie schon bei dem realen Prozess, davon ausgegangen, dass das BHKW bei Volllast betrieben wird und dabei $P_{el,Volllast,BHKW} = 16$ kW und $P_{th,Volllast,BHKW} = 36$ kW beträgt. Die Prozesstemperatur beträgt ebenfalls $T_{Prozess} = T_{aus} =$ 500 °C. Allerdings wird bei dem realen Prozess davon ausgegangen, dass das Gas aus CH₄, H₂ und CO₂ besteht. Zwar wird zum Zeitpunkt der Arbeit das BHKW noch ausschließlich mit Erdgas betrieben, damit aber trotzdem eine gesamte Bilanzierung des PtG-Prozesses erarbeitet werden kann, wird im Folgenden der Bedarf an CH₄, H₂ und CO₂ im Produktstrom der Methanisierung, mittels der ermittelten Volumenverhältnisse aus Kapitel 4.2.3.1 und dem berechneten energetischen Wirkungsgrad ermittelt. Zudem wird der Rücklauf des Heizsystems zum BHKW nicht berücksichtigt.

$$\eta_{\text{energetisch,BHKW}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{H_{\text{CH}_4} + H_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{m_{\text{CH}_4} \cdot H_{\text{O,CH}_4} + m_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{O,H}_2}}$$
(4.29)

Mit dem Massenverhältnis zwischen dem CH_4 und dem H_2 kann die Masse m_{H_2} berechnet werden.

$$m_{H_{2}} = \frac{2,717 \%}{97,283 \%} m_{CH_{4}} = 0,0279 \cdot m_{CH_{4}}$$

$$\rightarrow m_{CH_{4}} = \frac{P_{el,BHKW} + P_{th,BHKW}}{\eta_{energetisch,BHKW} \cdot (H_{0,CH_{4}} + 0,0279 \cdot H_{0,H_{2}})}$$
(4.30)

Mit der Masse m_{CH_4} des CH₄ und dem Massenverhältnis lassen sich daraufhin die restlichen Massen des Gases berechnen. Darüber hinaus werden die Massen der Produkte und Edukte der Verbrennung über die Stöchiometrie berechnet. Dabei wird zwischen der Verbrennung des CH₄ und des H₂ unterschieden.

 $\begin{array}{rcl} CH_4 & + & 2O_2 & \leftrightarrow & CO_2 & + & 2H_2O \\ 1mol & 2mol & 1mol & 2mol \end{array} & \Delta H^0_R = -802 \ \frac{kJ}{mol \ CH_4} \ [51] \end{array}$ (4.31)

$$H_{2} + \frac{1}{2}O_{2} \leftrightarrow H_{2}O \qquad \Delta H_{R}^{0} = -241 \frac{kJ}{mol CH_{4}} [51] \qquad (4.32)$$

$$1mol \quad \frac{1}{2}mol \qquad 1mol$$

Mittels der Molverhältnisse und den jeweiligen molaren Massen M, werden die restlichen Massen m der Stoffe bestimmt. Danach werden, mittels der Brennwerte H_o und der mittleren spezifischen Wärmekapazitäten $\overline{c_p}|_{25^{\circ}C}^{500^{\circ}C}$ die Enthalpien H der Stoffe bestimmt.

Die programmierten Sankey-Diagramme, sowie die händisch erstellten Blackbox-Diagramme werden im den Abbildungen 29 und 30 dargestellt.



Abbildung 28: Energiebilanz des realen BHKWs



Abbildung 29: Massenbilanz des realen BHKWs

0,487 kg

0,613 kg

H₂O

In dem realen BHKW wird $P_{el,BHKW} = 1$ kWh elektrische und $P_{th,BHKW} = 2,247$ kWh thermische Leistung erzeugt. Die Gaszufuhr besteht, anders als bei dem idealen Prozess, neben dem CH₄, welches eine Masse von $m_{CH_4} = 0,197$ kg und eine Enthalpie von $H_{CH_4} = 3,037$ kWh aufweist, aus H_2 , CO_2 und einer geringen Menge an Sauerstoff O_2 . Da das BHKW zum Zeitpunkt der Arbeit allerdings noch ausschließlich mit Erdgas betrieben wird, ist in dem Sankey-Diagramm nur das Erdgas dargestellt. Das H_2 hat eine Masse von $m_{H_2} = 0,005$ kg und weist eine Enthalpie von $H_{H_2} = 0,198$ kWh auf. Wohingegen das CO_2 eine Masse von $m_{CO_2} = 0,073$ kg hat, aber keine Enthalpie, da das Gas bei Umgebungstemperatur das BHKW erreicht. In Summe wird für die Verbrennung des CH₄ und des H_2 , O_2 mit einer Masse von $m_{O_2} = 0,826$ kg benötigt. Das Abgas besteht aus $m_{CO_2} = 0,613$ kg an CO_2 , welches in beiden Verbrennung en anfällt. Durch die hohe Prozesstemperatur von $T_{Prozess} = T_{aus} = 500$ °C weist der Wasserdampf eine Enthalpie von $H_{H_2O} = 0,128$ kWh und das CO_2 von $H_{CO_2} = 0,081$ kWh auf. Zudem entsteht bei dem Prozess keine weitere Abwärme $Q_{Abwärme}$. Neben dem gesamten energetischen Wirkungsgrad ist auch der elektrische Wirkungsgrad interessant.

$$\eta_{el,BHKW} = \frac{P_{el,BHKW}}{H_{CH_4} + H_{H_2}} = \frac{1 \text{ kWh}}{3,037 \text{ kWh} + 0,198 \text{ kWh}} = \underline{30,912\%}$$
(4.33)

Produktion von	P _{el,BHKW}	P _{th,BHKW}	<i>H</i> _{CH₄,ein}	<i>H</i> _{H₂,ein}	<i>H</i> _{CO₂,ein}	<i>H</i> _{H₂O,aus}	<i>H</i> _{CO₂,aus}
	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh
$m_{co_2} = 1kg$	1,626	3,654	4,938	0,322	0	0,208	0,132
$m_{H_2} = 1kg$	9,615	21,606	29,202	1,904	0	1,231	0,779
$m_{CH_4} = 1kg$	5,076	11,406	15,416	1,005	0	0,650	0,411
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	1,000	2,247	3,037	0,198	0	0,128	0,081
Produktion von	m _{CH4,ein}	$m_{H_2,ein}$	$m_{CO_2,ein}$	m _{02,ein}	m _{H20,aus}	m _{CO2,aus}	
	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg	
$m_{co_2} = 1kg$	0,320	0,008	0,119	1,343	0,792	0,997]
$m_{H_2} = 1kg$	1,894	0,048	0,702	7,942	4,683	5,894	
$m_{CH_4} = 1kg$	1,000	0,025	0,371	4,193	2,472	3,112	
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	0,197	0,005	0,073	0,826	0,487	0,613	

Tabelle 14: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung des realen BHKWs mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO_2 , H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

4.2.3 Wirkungsgradberechnung und Visualisierung der realen biologischen Methanisierung

Die Wirkungsgrade der realen biologischen Methanisierung am TEC können nicht mit den historischen Daten aus der Datenbank ermittelt werden, da der Volumenstrom des Produktgases der Methanisierung nicht gemessen wird und lediglich die Volumenkonzentrationen bekannt sind. Deshalb weicht dieses Kapitel von den Kapiteln, in denen die Wirkungsgrade der anderen Anlagen berechnet werden, ab. Des Weiteren kann deshalb auch kein Sankey-Diagramm der Methanisierungsanlage erstellt werden.

Damit trotzdem eine Energiebilanzierung der Methanisierung und des gesamten PtG-Prozesses möglich ist, wird zuerst die Volumenkonzentrationen der Stoffe im Produktstrom der biologischen Methanisierung berechnet und dargestellt, sowie das Verhältnis zwischen elektrischer Leistung der Methanisierungsanlage und dem Volumen des einströmenden Wasserstoffs. Mit diesen Werten und der Annahme, dass das H₂ zu CO₂ Verhältnis am Eingang bei 4:1 liegt, können dann die Energie- und Massenbilanzierungen und die Wirkungsgrade berechnet werden.

4.2.3.1 Volumenkonzentrationen der Stoffe im Produktstrom der biologischen Methanisierung

Für die Berechnung der Energie- und Massenbilanzen des realen BHKWs, sowie der realen biologischen Methanisierung, müssen die Volumenanteile des Produktgases der Methanisierung verifiziert werden. Dies ist in erster Linie notwendig, da durch unterschiedliche Konzentrationen, die Enthalpie des Produktgases und damit die Ausbeute an produzierter Energie variiert. Deshalb werden in diesem Kapitel die mittleren Volumenkonzentrationen des Produktgases berechnet und dargestellt.

Die Berechnung und Darstellung werden ebenfalls mit Python und den historischen Daten durchgeführt. In der Methanisierungsanlage werden lediglich die Konzentrationen des CH_4 , des CO_2 und des O_2 gemessen. Die Konzentration an H_2 wird über dessen Differenz ermittelt.

$$c_{H_2} = 100 - c_{CH_4} - c_{CO_2} - c_{O_2}$$
(4.22)

(1 22)

(4 22)

Es wird angenommen, dass die gemessenen Konzentrationen in der Methanisierungsanlage mit den Konzentrationen des Produktgases übereinstimmen. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse zu finden. Im Programm werden zehn Zyklen ausgewertet. Die Zyklen haben jeweils eine Dauer von einem Tag. Der erste Zyklus lief am 07.10.2020 und der letzte Zyklus am 01.02.2022.



Abbildung 30: Konzentrationen der Stoffe im Produktgas der biologischen Methanisierung

Die Berechnungen ergeben, dass die Volumenkonzentration an CH_4 im Durchschnitt bei $c_{CH_4} = 74,427$ % liegt, die Konzentration an H_2 liegt bei $c_{H_2} = 16,520$ %, die des CO_2 bei $c_{CO_2} = 10,014$ % und die Konzentration an O_2 bei $c_{O_2} = 0,009$ %.

4.2.3.2 Verhältnis zwischen der elektrischen Leistung der biologischen Methanisierung und dem Wasserstoff am Eingang

Zur Berechnung der Energie- und Massenbilanz ist neben den Konzentrationen des Produktgases auch das Verhältnis von elektrischer Energie $P_{el,Methanisierung}$, mit der vor Allem die Heizung der Anlage betrieben wird, zu der Masse $m_{H_2,ein}$ des H_2 am Eingang der Anlage nötig, um die absolute elektrische Leistung berechnen zu können. Dafür wird die mittlere elektrische Leistung $P_{el,Methanisierung}$ und der mittlere Volumenstrom $\dot{V}_{H_2,ein}$ des einströmenden H_2 ermittelt und mit der Zyklusdauer multipliziert. Mittels der Dichte ϱ_{H_2} des H_2 kann die Masse m_{H_2} berechnet werden.

$$m_{H_2} = V_{H_2,ein} \cdot \varrho_{H_2} \tag{4.23}$$

Das Verhältnis konnte daraufhin über die elektrische Leistung $P_{el,Methanisierung}$ und der Masse m_{H_2} berechnet werden.

$$Verhältnis_{P_{el,Methanisierung}/m_{H_2}} = \frac{P_{el,Methanisierung}}{m_{H_2}}$$
(4.24)

Für die Berechnung werden dieselben Zyklen, wie bei der Berechnung der mittleren Volumenkonzentration in Kapitel 4.2.3.1, verwendet. Das Ergebnis wird in Abbildung 31 dargestellt. Im Durchschnitt liegt der Wert bei Verhältnis_{Pel,Methanisierung/m_{H2} = 114,824 $\frac{kWh}{kg H_2}$.}



Abbildung 31: Verhältnis zwischen elektrischer Leistung und Wasserstoff am Eingang der Methanisierung

4.2.4 Berechnung und Visualisierung der Bilanzen der realen biologischen Methanisierung

Wie schon in Kapitel 0 beschrieben, kann die genaue Energie- und Massenbilanz der realen biologischen Methanisierung bei einem H₂ zu CO₂ Verhältnis von 2,5:1 nicht berechnet werden, da der Volumenstrom $\dot{V}_{Produktgas}$ des Produktgases und die Masse m_{H_2O} an produziertem Wasser in der Anlage nicht gemessen werden. Deshalb wird bei der Berechnung ein H₂ zu CO₂ Verhältnis von 4:1, wie es der Sabatier-Prozess beschreibt, angenommen. Die ausführlichen Berechnungen sind im Anhang A.2.2.2 zu finden.

$$4H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H^0_R = -164 \frac{kJ}{mol CH_4} [56]$$
(4.34)

$$4mol \qquad 1mol \qquad 2mol$$

Aus der Berechnung des realen BHKWs sind die Massen des Produktgases bereits bekannt, sodass über die Stöchiometrie die restlichen Massen der Edukte und Produkte bestimmt werden können. Zudem wird, wie bei dem realen Prozess, angenommen, dass Biomasse im Massenverhältnis von 1:20 zum erzeugten CH₄ entsteht. Für die Berechnung der nötigen elektrischen Leistung $P_{el,Methanisierung}$ wird das, in Kapitel 4.2.3.2 berechnete Verhältnis zwischen elektrischer Leistung zu einströmenden H₂ herangezogen.

$$P_{el,Methanisierung} = m_{H_2} \cdot Verhältnis_{P_{el,Methanisierung}/m_{H_2}}$$
(4.35)

Die Enthalpien *H* werden mittels der Brennwerte H_0 und der mittleren spezifischen Wärmekapazitäten $\bar{c_p}|_{25^{\circ}C}^{55^{\circ}C}$ bestimmt.

In den Abbildungen 33 und 34 die händisch erstellten Blackbox-Diagramme dargestellt.



Abbildung 32: Energiebilanz der realen biologischen Methanisierung



Abbildung 33: Massenbilanz der realen biologischen Methanisierung

Die Massen des Produktgases sind bereits aus der Berechnung des realen BHKWs bekannt. Es wird CH₄ mit einer Masse von $m_{CH_4} = 0,197$ kg und einer Enthalpie von $H_{CH_4} = 3,041$ kWh erzeugt. Da nicht das komplette H_2 und CO_2 umgewandelt werden, besteht das Produktgas zudem aus H_2 mit $m_{H_2.aus} = 0,005$ kg und $H_{H_2,aus} = 0,005$ kWh und CO_2 mit $m_{CO_2,aus} = 0,073$ kg und $H_{CO_2,aus} = 0,001$ kWh. Zudem produzieren die Mikroorganismen eine Biomasse von $m_{Biomasse} = 0,010$ kg und $H_{Biomasse} = 0,154$ kWh. Über die Stöchiometrie ergibt sich für das einströmende H_2 eine Masse von $m_{H_2.ein} = 0,104$ kg und eine Enthalpie von $H_{H_2,ein} = 4,108$ kWh. Das einströmende CO_2 weist eine Masse von $m_{CO_2,ein} = 0,615$ kg auf und enthält keine Enthalpie. Zudem entsteht Wasser H_2O mit einer Masse $m_{H_2O} = 0,443$ kg, welches durch die Betriebstemperatur $T_{Prozess} = T_{aus} = 55$ °C eine Enthalpie von $H_{H_2O} = 0,015$ kWh aufweist. Der Prozess hat einen Bedarf von $P_{el,Methanisierung} = 11,942$ kWh an elektrischer Leistung. Insgesamt ergibt sich eine Abwärme von $Q_{Abwärme} = 12,641$ kWh.

Da für die Methanisierungsanlage keine Wirkungsgrade mittels Python ermittelt werden konnten, werden diese nun nachträglich berechnet.

$$\eta_{\text{energetisch,Methanisierung}} = \frac{H_{CH_4} + H_{H_2,aus}}{P_{el,Methanisierung} + H_{H_2,ein}}$$
(4.36)

$$=\frac{3,041 \text{ kWh} + 0,198 \text{ kWh}}{11,942 \text{ kWh} + 4,108 \text{ kWh}} = \underline{20,181\%}$$

$$\eta_{U,Methanisierung} = \frac{m_{H_2,U}}{m_{H_2,ein}} = \frac{m_{H_2,ein} - m_{H_2,aus}}{m_{H_2,ein}} = \frac{0,104 \text{ kg} - 0,005 \text{ kg}}{0,104 \text{ kg}}$$
(4.37)

= <u>95, 192</u> %

Tabelle 15: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der realen biologischen Methanisierung mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO₂, H₂ und CH₄ sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

Produktion von	P _{el} in kWh	$\dot{H}_{H_{2},ein}$ in kWh	<i>H_{H2,aus}</i> in kWh	<i>ḋ_{CO2.aus}</i> in kWh	<i>ḋ_{CH₄.aus}</i> in kWh	<i>H̀_{H₂O,aus}</i> in kWh	<i>Н_{віотаsse}</i> in kWh	$\dot{Q}_{Abwärme}$ in kWh
$m_{CO_2} = 1kg$	19,418	6,680	0,322	0,002	4,945	0,024	0,250	20,554
$m_{H_2} = 1kg$	114,827	39,500	1,904	0,010	29,240	0,144	1,481	121,548
$m_{CH_4} = 1kg$	60,619	20,853	1,005	0,005	15,437	0,076	0,782	64,168
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	11,942	4,108	0,198	0,001	3,041	0,015	0,154	12,641
Produktion von	m _{H2,ein} in kg	m _{H2,aus} in kg	m _{CO2,ein} in kg	m _{CO2,aus} in kg	m _{CH4,aus} in kg	m _{H20,aus} in kg	m _{Blomasse} in kg	
$m_{CO_2} = 1kg$	0,169	0,008	1,000	0,119	0,32	0,720	0,016	1
$m_{H_2} = 1kg$	1,000	0,048	5,913	0,702	1,894	4,260	0,096	
$m_{CH_{A}} = 1kg$	0,528	0,025	3,122	0,371	1,000	2,249	0,051	
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	0,104	0,005	0,615	0,073	0,197	0,443	0,010	

4.2.5 Wirkungsgrade der realen PEM-Elektrolyse

Da bei dem Elektrolyseprozess das Produktgas nicht gemessen wird, muss dieses indirekt über die Druckdifferenz Δp im H₂-Speicher ermittelt werden. Dafür wird der Druck am Ende und am Anfang des Zyklus betrachtet, sowie die Entladung des Speichers durch die Methanisierungsanlage herausgerechnet. Über die Druckdifferenz kann mittels der idealen Gasgleichung die produzierte Masse m_{H_2} berechnet werden.

$$m_{H_2} = \frac{\Delta p \cdot V_{H_2 - \text{Speicher}}}{R_{s, H_2} \cdot T} = \frac{\Delta p \cdot 0.6 \text{ m}^3}{4124.24 \text{ } \frac{J}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 297.15 \text{ K}}$$
(4.15)

Die Masse m_{H_2} wird mit dem Brennwert $H_{0,H_2} = 142,2 \frac{MJ}{kg} des H_2$ multipliziert, um die Enthalpie H_{H_2} zu erhalten. Eine Berücksichtigung der Temperaturdifferenz ist hier nicht nötig, da angenommenen wird, dass $T_{ein} = T_{aus} = 25$ °C ist.

$$H_{H_2} = m_{H_2} \cdot H_{0,H_2} = m_{H_2} \cdot 142.2 \frac{MJ}{kg}$$
 (4.16)

49

Des Weiteren wird der Mittelwert der Leistung $P_{el,ELektroylse}$ der Elektrolyse über den Zykluszeitraum ermittelt und mit der Zyklusdauer multipliziert, um die absolute Leistung zu erhalten. Für den energetischen Wirkungsgrad, welcher bei der Elektrolyse dem Prozesswirkungsgrad gleicht, wird die Enthalpie des produzierten H₂ durch die elektrische Leistung der Elektrolyse geteilt.

$$\eta_{\text{energetisch,Elektrolyse}} = \eta_{\text{Prozess,Elektrolyse}} = \frac{H_{\text{H}_2}}{P_{\text{el,Elektrolyse}}}$$
(4.17)

Das erstellte Programm führt die Wirkungsgradberechnung der 20 Zyklen aus, wobei der erste ausgewählte Zyklus am 19.02.2020 und der letzte ausgewählte Zyklus am 21.10.2021 stattgefunden hat.

Die mittels Python berechneten Wirkungsgrade der einzelnen Zyklen sind in der Abbildung 35 zu sehen. Der durchschnittliche Wirkungsgrad liegt bei $\eta_{energetisch, Elektrolyse} = \eta_{Prozess, Elektrolyse} = 76,982\%$.



Abbildung 34: Messwerte des energetischen Wirkungsgrades des PEM-Elektrolyseurs am TEC

4.2.6 Berechnung und Visualisierung der Bilanzen der realen PEM-Elektrolyse

Für die Visualisierung der Energie- und Massenbilanzen der realen PEM-Elektrolyse, wird nun der berechnete energetische Wirkungsgrad verwendet, um die Massen und Enthalpien der einzelnen Stoffe zu ermitteln. Die ausführlichen Berechnungen sind im Anhang A.2.2.3 zu finden.

Für die Berechnung der realen Elektrolyse ist die zu produzierende Masse und Enthalpie des H₂, durch die Berechnung der realen Methanisierung, bereits bekannt und beträgt $m_{H_2} = 0,104$ kg, sowie $H_{H_2} = 4,108$ kWh. Über den berechneten energetischen Wirkungsgrad von $\eta_{energetisch,Elektrolyse} = 76,982$ % und der Enthalpie H_{H_2} , kann die nötige elektrische Leistung $P_{el,Elektrolyse}$ berechnet werden. Außerdem wird angenommen, dass das gesamte Wasser gespalten wird und deshalb kein Wasser den Elektrolyseur verlässt.

$$P_{el,Elektrolyse} = \frac{H_{H_2}}{\eta_{energetisch,Elektrolyse}}$$
(4.38)

Die Massen $m_{\mathcal{O}_2}$ und $m_{H_2\mathcal{O}}$ werden über die stöchiometrische Gleichung ermittelt.

$$\begin{array}{rcl} H_2 0 & \leftrightarrow & \displaystyle \frac{1}{2} O_2 & + & H_2 \\ 1 \mbox{mol} & \displaystyle \frac{1}{2} \mbox{mol} & & 1 \mbox{mol} \end{array} \tag{4.39}$$

Die programmierten Sankey-Diagramme, sowie die händisch erstellten Blackbox-Diagramme werden in den Abbildungen 36 und 37 dargestellt.



Abbildung 35: Energiebilanz der realen Elektrolyse



Abbildung 36: Massenbilanz der realen Elektrolyse

Die stöchiometrische Berechnung hat ergeben, dass bei einer Produktion von $m_{H_2} = 0,104$ kg, Wasser mit einer Masse von $m_{H_20} = 0,936$ kg nötig ist. Als Nebenprodukt entsteht dabei O_2 mit einer Masse von $m_{O_2} = 0,832$ kg. Da angenommen wird, dass der Prozess bei Umgebungstemperatur abläuft, hat lediglich das erzeugte H_2 , aufgrund seines Brennwertes H_{O,H_2} , eine Enthalpie von $H_{H_2} = 4,108$ kWh. Für den Prozess muss eine elektrische Leistung von $P_{el,Elektrolyse} = 5,336$ kWh aufgebracht werden. Es entsteht eine Abwärme von $Q_{Abwärme} = 1,228$ kWh.

Tabelle 16: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der realen Elektrolyse mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO_2 , H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

Produktion von	P _{el,Elektrolyse} in kWh	\dot{H}_{H_2} in kWh	Q _{Abwärme} in kWh
$m_{CO_2} = 1kg$	8,676	6,680	1,997
$m_{H_2} = 1kg$	51,308	39,500	11,808
$m_{CH_4} = 1kg$	27,086	20,853	6,234
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	5,336	4,108	1,228
Produktion von	$m_{H_2O,ein}$	m _{H2,aus}	m _{02,aus}
	in kg	in kg	in kg
$m_{CO_2} = 1kg$	1,522	0,169	1,353
$m_{H_2} = 1kg$	9,000	1,000	8,000
$m_{CH_4} = 1kg$	4,751	0,528	4,223
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	0,936	0,104	0,832

4.2.7 Wirkungsgradberechnung der realen DAC-Anlage

Die CO₂-Filterung aus der Atmosphäre, mittels der DAC-Anlage besteht aus zwei Prozessen, dem Adsorptionsprozess und dem Desorptionsprozess. Deshalb wird die Berechnung der Wirkungsgrade für die DAC-Anlage in diese beiden Prozesse unterteilt.

4.2.7.1 Wirkungsgrad der Adsorption

Die genaue Berechnung des Wirkungsgrades der Adsorption ist sehr komplex, weshalb in dieser Arbeit angenommen wird, dass die in der Literatur angegebene elektrische Leistung von $P_{el,Adsorption,ideal} = 0.3 \frac{kWh}{kg CO_2}$ ideal ist.

Für die Berechnung wird der Mittelwert der elektrischen Leistung $P_{el,Adsorption,real}$ während des Adsorptionszyklus gebildet und mit der Zyklusdauer multipliziert, um die absolute Leistung zu erhalten. Daraufhin wird die ideale Leistung $P_{el,Adsorption,ideal}$ mit der produzierten Masse m_{CO_2} multipliziert und durch die berechnete Leistung $P_{el,Adsorption,real}$ dividiert, um den Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,Adsorption}$ zu erhalten.

$$\eta_{\text{Prozess,Adsoprtion}} = \frac{P_{\text{el,Adsorption,ideal}} \cdot m_{\text{CO}_2}}{P_{\text{el,Adsorption,real}}}$$
(4.18)

Ein energetischer Wirkungsgrad kann bei dem Adsorptionsprozess nicht ermittelt werden, da kein Produkt gewonnen wird. Das CO_2 wird erst durch den Desorptionsprozess von dem Adsorptionsmittel abgetrennt, weshalb der energetische Wirkungsgrad nur dort berechnet werden kann.

Es werden neun Zyklen in dem Programm berechnet, von denen der erste Zyklus am 01.02.2022 und der letzte Zyklus am 22.02.2022 stattgefunden haben.

Die Berechnung mittels Python ergibt einen mittleren Prozesswirkungsgrad von $\eta_{\text{Prozess,Adsoprtion}} = 8,614$ %. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 visualisiert.



Abbildung 37: Messwerte des energetischen Wirkungsgrades und Prozesswirkungsgrades des Adsorptionsprozesses der DAC-Anlage am TEC

4.2.7.2 Wirkungsgrad der Desorption

Bei der Prozesswirkungsgradberechnung der Desorption ist die Bindungsenthalpie $\Delta H_R^0 = -0,3537 \frac{kWh}{kg CO_2}$ zwischen dem CO_2 und dem Adsorptionsmaterial maßgeblich. So wird angenommen, dass für den idealen Prozess eine thermische Energie aufgewendet werden muss, die der Bindungsenthalpie gleicht.

Für die Berechnung wird die produzierte Masse m_{CO_2} ermittelt, sowie die mittlere elektrische Leistung $P_{el,Desorption}$ während des Desorptionszyklus gemessen. Diese wird dann mit der Zyklusdauer multipliziert, um die absolute Leistung zu erhalten. Das produzierte CO_2 hat zwar keinen Brennwert, da der Desorptionsprozess allerdings bei einer Temperatur von etwa $T_{Prozess} = T_{aus} = 100$ °C stattfindet, kann über die mittlere spezifische Wärmekapazität $\bar{c_p} |_{25^{\circ}C}^{100^{\circ}C}_{CO_2}$ die Enthalpie des CO_2 berechnet werden.

$$H_{CO_2} = m_{CO_2} \cdot \overline{c_p} |_{25^{\circ}C}^{100^{\circ}C} \cdot \Delta T \quad \text{mit:} \quad \Delta T = 75 \text{ K}$$

$$(4.19)$$

Mittels der Bindungsenthalpie multipliziert mit der produzierten Masse m_{CO_2} und dividiert durch die elektrische Leistung $P_{el,Desorption}$, kann der Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,Desoprtion}$ berechnet werden.

$$\eta_{\text{Prozess,Desoprtion}} = \frac{\Delta H_{\text{R}}^{0} \cdot m_{\text{CO}_{2}}}{P_{\text{el,Desorption}}}$$
(4.20)

Der energetische Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,Desoprtion}$ wird mittels der berechneten Enthalpie H_{CO_2} , dividiert durch die elektrische Leistung $P_{el,Desorption}$, berechnet.

$$\eta_{\text{energetisch,Desoprtion}} = \frac{H_{\text{CO}_2}}{P_{\text{el,Desorption}}}$$
(4.21)

Für die Berechnung werden dieselben neun Zyklen wie bei der Adsorption betrachtet, mit dem Unterschied, dass hier lediglich der Desorptionsprozess berechnet wird.



Abbildung 38: Messwerte des energetischen Wirkungsgrades und Prozesswirkungsgrades des Desorptionsprozesses der DAC-Anlage am TEC

4.2.8 Berechnung und Visualisierung der Bilanzen der realen DAC-Anlage

Mittels der berechneten Wirkungsgrade können nun die Energie- und Massenbilanzierungen der realen DAC-Anlage berechnet und visualisiert werden, indem über die Wirkungsgrade die Massen und Enthalpien der Stoffe ermittelt werden. Die ausführlichen Berechnungen sind im Anhang A.2.2.4 zu finden.

Bei der realen DAC-Anlage wird, wie bei der idealen Anlage, angenommen, dass kein Wasserdampf H₂O an dem Adsorptionsmittel adsorbiert wird und die Prozesstemperatur T_{Prozess} = T_{aus} = 100 °C beträgt. Für die Berechnung der thermischen Leistung P_{th,DAC} bei der Desorption, wird der berechnete Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,DAC,Desorption}$ herangezogen.

$$P_{\text{th,DAC}} = \frac{\Delta H_{R,DAC}^{0} \cdot m_{CO_2}}{\eta_{\text{Prozess,DAC,Desorption}}}$$
(4.40)

Die elektrische Leistung $P_{el,DAC}$ wird mittels des berechneten Prozesswirkungsgrades $\eta_{Prozess,DAC,Adsorption}$ der Adsorption aus Kapitel 4.2.7.1 berechnet.

$$P_{el,DAC} = \frac{P_{el,ideal,DAC,Adsorption}}{\eta_{Prozess,DAC,Adsorption}}$$
(4.41)

Auch die Masse $m_{Luft,ein}$ an einströmender Luft wird mittels des Prozesswirkungsgrades der Adsorption berechnet.

$$m_{Luft,ein} = m_{CO_2} \cdot \frac{100\%}{Massenanteil_{CO_2} \cdot \eta_{Prozess,DAC,Adsorption}}$$
(4.42)

Die programmierten Sankey-Diagramme, sowie die händisch erstellten Blackbox-Diagramme werden in den Abbildungen 40 und 41 dargestellt. Aufgrund der Übersichtlichkeit wird im Sankey-

Diagramm, welches die Massenbilanz visualisiert, die Massen der Luft nicht angezeigt, da diese im Verhältnis zur Masse des CO_2 sehr groß sind.



Abbildung 39: Energiebilanz der realen DAC-Anlage



Abbildung 40: Massenbilanz der realen DAC-Anlage

Die Berechnung der realen Methanisierung ergibt einen CO_2 -Bedarf von $m_{CO_2} = 0,615$ kg aus der DAC-Anlage. Über die mittlere spezifische Wärmekapazität $\bar{c_p}|_{25^\circ C}^{100^\circ C}|_{CO_2}$ ergibt sich dadurch eine Enthalpie von $H_{CO_2} = 0,011$ kWh. Die elektrische Leistung der Adsorption beträgt $P_{el,DAC} = 3,483$ kWh. Die bei dem Prozess der Adsorption einströmende Masse der Luft beträgt $m_{Luft,ein} = 17121,200$ kg und die ausströmende Luft $m_{Luft,ein} = 17120,585$ kg. Da bei der Adsorption keine thermische Leistung aufgewendet wird, hat die Luft keine Enthalpie. Die thermische Leistung der Desorption liegt bei $P_{th,DAC} = 9,829$ kWh. Bei dem Prozess wird Abwärme mit einer Leistung von $Q_{Abwärme} = 13,301$ kWh frei.

Tabelle 17: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der realen DAC-Anlage mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO_2 , H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

Produktion von	P _{el,DAC}	P _{th,DAC}	H _{CO₂}	Q _{Abwārme}
	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh
$m_{CO_2} = 1 kg$	5,663	15,982	0,018	21,628
$m_{H_2} = 1 kg$	33,49	94,51	0,106	127,894
$m_{CH_4} = 1 kg$	17,68	49,893	0,056	67,518
P _{el,BHKW} = 1kWh	3,483	9,829	0,011	13,301
Produktion von	m _{Luft,ein}	m _{Luft,aus}	m _{CO2}	
	in kg	in kg	in kg	
$m_{CO_2} = 1$ kg	27839,35	27838,35	1,000	
$m_{H_2} = 1 kg$	164626,923	164621,01	5,913	
$m_{CH_4} = 1 kg$	86909,645	86906,523	3,122]
$P_{el,BHKW} = 1 kWh$	17121,2	17120,585	0,615]

4.2.9 Zusammenfassung der einzelnen Anlagen für die gesamte reale PtG-Anlage

Wie bei der Berechnung und Darstellung des idealen PtG-Prozesses, werden auch bei dem realen Prozess die vier einzelnen realen Prozesse (BHKW, Methanisierung, Elektrolyse und DAC-Anlage) zusammengefasst. Da die Wirkungsgradberechnungen nur für die einzelnen Anlagen durchgeführt werden, wird in diesem Kapitel der energetische Wirkungsgrad $\eta_{energetisch,PtG}$, der elektrische Wirkungsgrad $\eta_{elektrisch,PtG}$ und der Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,PtG}$, mit den berechneten Massen und Enthalpien der einzelnen Anlagen berechnet. Es müssen keine neuen Massen und Enthalpien berechnet werden, da der gesamte PtG-Prozess die einzelnen Anlagen zusammenfasst. Trotzdem werden die Stoffe, die in mehreren Anlagen als Edukt oder Produkt auftreten und die Abwärme, für eine bessere Übersichtlichkeit, zusammengefasst. Diese zusammenfassenden Berechnungen sind im Anhang A.2.2.5 zu finden.



Abbildung 41: Energiebilanz des gesamten realen PtG-Prozesses





Abbildung 42: Massenbilanz des gesamten realen PtG-Prozesses

Für die Rückverstromung von $P_{el,BHKW} = 1$ kWh werden $P_{th,BHKW} = 2,247$ kWh thermisch genutzt. In den jeweiligen Anlagen wird dabei insgesamt eine elektrische Leistung von $P_{el,PtG} = 20,761$ kWh und eine thermische Leistung von $P_{th,PtG} = 9,829$ kWh aufgewendet. Die thermische Leistung wird für den Desorptionsprozess in der DAC-Anlage benötigt und wird zurzeit noch mittels elektrischer Leistung erzeugt, weshalb diese bei der Berechnung des elektrischen Wirkungsgrades $\eta_{elektrisch,PtG}$ berücksichtigt werden muss.

Über die gesamte Energie- und Massenbilanzierung lassen sich schließlich die Wirkungsgrade des gesamten PtG-Prozesses bestimmen.

$$\eta_{elektrisch,PtG} = \frac{P_{el,BHKW}}{P_{el,DAC} + P_{th,DAC} + P_{el,Elektrolyse} + P_{el,Methanisierung}}$$
(4.43)

$$= \frac{1 \text{ kWh}}{3,483 \text{ kWh} + 9,829 \text{ kWh} + 5,336 \text{ kWh} + 11,942 \text{ kWh}} = \frac{3,269 \%}{9.269 \%}$$
(4.44)

$$\eta_{energetisch,PtG} = \frac{P_{el,BHKW} + P_{th,BHKW}}{P_{el,DAC} + + P_{th,DAC} + P_{el,Elektrolyse} + P_{el,Methanisierung}}$$
(4.44)

$$= \frac{1 \text{ kWh} + 2,247 \text{ kWh}}{3,483 \text{ kWh} + 9,829 \text{ kWh} + 5,336 \text{ kWh} + 11,942 \text{ kWh}} = \frac{10,615 \%}{9.2000}$$
(4.45)

$$\eta_{Prozess,PtG} = \eta_{Prozess,DAC,Adsorption} \cdot \eta_{Prozess,DAC,Desorption} \cdot \eta_{Prozess,Elektrolyse}$$
(4.45)

$$= 8,614 \% \cdot 2,215 \% \cdot 76,982 \% \cdot 95,192 \% \cdot 98,708 \% = 1,380 \%$$
Produktion von	P _{el,DAC}	P _{el,Elektr} .	P _{el,Methan} .	P _{th.DAC}	P _{th.BHKW}	P _{el,BHKW}	Q _{Ahwärme}	<i>H</i> _{H₂0,aus}	<i>H</i> _{CO₂,aus}
	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh	in kWh
$m_{co_2} = 1kg$	5,663	8,676	19,418	15,982	3,654	1,626	44,179	0,232	0,132
$m_{H_2} = 1kg$	33,490	51,308	114,827	94,510	21,606	9,615	261,250	1,375	0,779
$m_{CH_4} = 1kg$	17,680	27,086	60,619	49,893	11,406	5,076	137,920	0,726	0,411
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	3,483	5,336	11,942	9,829	2,247	1,000	27,170	0,143	0,085
Produktion von	$m_{Luft,s}$	ein	m _{Luft,aus}	m _{H2O,ein}	m _{H20,aus}	m _{02,ein}	m _{02,aus}	m _{CO2} ,aus	m _{Biomasse,aus}
	in kg		in kg	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg	in kg
$m_{CO_2} = 1kg$	27839,3	350 2	27838,350	1,522	1,512	1,343	1,353	0,997	0,016
$m_{H_2} = 1kg$	164626,	923 1	64621,010	9,000	8,943	7,942	8,000	5,894	0,096
$m_{CH_4} = 1kg$	86909,6	545 8	36906 <mark>,</mark> 523	4,751	4,721	4,193	4,223	3,112	0,051
$P_{el,BHKW} = 1kWh$	17121,2	200 1	17120,585	0,936	0,930	0,826	0,832	0,613	0,010

Tabelle 18: Ausführliche Daten der Energie- und Massenbilanzierung der realen PtG-Anlage mit Bezug auf die Produktion von 1 kg CO_2 , H_2 und CH_4 sowie der Produktion von 1 kWh elektr. Leistung im BHKW

5 Diskussion und Auswertung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Energie- und Massenbilanzierungen der idealen und realen PtG-Anlagen diskutiert und mit dem aktuellen Stand der Technik verglichen.

5.1 PEM-Elektrolyse

Die Berechnung der idealen PEM-Elektrolyse hat einen energetischen Wirkungsgrad $\eta_{energetisch, Elektrolyse} = 100 \%$ vorausgesetzt und zeigt, dass für eine Produktion von einem Kilogramm Wasserstoff H₂ eine elektrische Leistung von P_{el,Elektrolyse} = 39,5 kWh aufgewendet werden muss. Im Vergleich dazu zeigt der reale Elektrolyse-Prozess am TEC einen Bedarf von P_{el,Elektrolyse} = 51,3 kWh für dieselbe Produktion an H₂, was in einen energetischen Wirkungsgrad von $\eta_{energetisch,Elektrolyse} = 76,982 \%$ resultiert. Da der Prozess wenige Stoffkreisläufe beinhaltet, war die Berechnung erwartungsgemäß simpel, lediglich der Umsetzungsgrad an Wasser H₂O konnte nicht evaluiert werden, da die Zufuhr bzw. Abfuhr an H₂O nicht gemessen wird. Deshalb wurde für die Berechnung ein Umsetzungsgrad des Wassers von 100 % angenommen. Für die Berechnung des energetischen Wirkungsgrades hat dies aber keinen Einfluss.

Im Vergleich mit dem Stand der Technik, hat die PEM-Elektrolyse am TEC einen plausiblen und guten energetischen Wirkungsgrad, der sich mit knapp 77 % zu den besseren Wirkungsgraden zählen lassen kann.

5.2 Biologische Methanisierung

Die Berechnung und Darstellung der Energie- und Massenbilanz, sowie der Wirkungsgrade der biologischen Methanisierung am TEC erwies sich als kompliziert, da der Volumenstrom des Produktgases und die Masse des produzierten Wassers H_2O nicht gemessen wird. Zudem wird die Anlage mit einem H_2 zu CO_2 Verhältnis von etwa 2,5:1 gefahren, was in der Literatur noch nicht beschrieben ist, weshalb die Annahme getroffen wurde, dass das H_2 zu CO_2 Verhältnis bei 4:1 liegt.

Bei der Berechnung ergab sich damit ein energetischer Wirkungsgrad von $\eta_{energetisch,Methanisierung} = 20,181$ %, welcher im Vergleich zu den Literaturwerten, die einen energetischen Wirkungsgrad von etwa 80 % beschreiben, sehr klein ausfällt. Dies lässt sich mit der hohen elektrischen Leistung, mit der die Heizung der Anlage betrieben wird, erklären. Diese könnte in Zukunft eventuell reduziert werden, wenn die Anlage konstant läuft, da der Sabatier-Prozess exotherm verläuft und den Prozess damit mit thermischer Energie versorgen würde. Ohne die elektrische Leistung würde der energetische Wirkungsgrad ebenfalls bei etwa 80 % liegen. Wichtig zu erwähnen ist hierbei der Einfluss des Umwandlungsgrades des H₂ auf den energetischen Wirkungsgrad des Prozesses. Denn, wie der Zusammenhang, welcher in Kapitel 4.1.5.1 berechnet wurde, zeigt, sinkt der energetische Wirkungsgrad der Anlage, wenn der Umwandlungsgrad des H_2 steigt. Das liegt an dem größeren Brennwert des H_2 im Vergleich zum Methan CH₄. Deshalb ist für die Bewertung des energetischen Wirkungsgrades, das Ziel des Prozesses wichtig. Wenn demnach eine möglichst hohe Produktion an CH₄ angestrebt wird, ist lediglich der Umwandlungsgrad von Bedeutung. Bei einer möglichst hohen Rückverstromung im

BHKW ist indes der energetische Wirkungsgrad wichtiger. Da das BHKW am TEC mit bis zu 20 % H_2 beladen werden kann und das Ziel eine maximale Rückverstromung ist, sollte das Produktgas der Methanisierung eine H_2 -Volumenkonzentration von etwa 15 - 20 % aufweisen. Wie die Berechnung der Volumenkonzentrationen des Produktgases in Kapitel 4.2.3.1 zeigt, liegt die Volumenkonzentration des H_2 bereits bei 16,520 % und bewegt sich damit bereits in einem optimalen Bereich.

In Zukunft wäre eine genaue Berechnung der Energie- und Massenbilanz interessant, sobald der Volumenstrom des Produktgases oder das produzierte Wasser gemessen wird und die Anlage einwandfrei läuft.

5.3 DAC-Anlage

Die Berechnung der idealen DAC-Anlage, bei der ein Prozesswirkungsgrad von 100 % vorausgesetzt wurde, hat einen energetischen Wirkungsgrad von 2,721 % ergeben. Das lässt sich damit erklären, dass das gefilterte CO_2 keinen Brennwert enthält und die Enthalpie ausschließlich durch die Temperaturdifferenz hervorgerufen wird. Da das CO_2 auf dem Weg bis zur Methanisierung bzw. im CO_2 -Speicher wieder abkühlt und damit seine Enthalpie verliert, ist die Betrachtung des energetischen Wirkungsgrades bei einer DAC-Anlage nebensächlich. Das Ziel der DAC-Anlage ist nicht ein brennbares Gas zu produzieren, sondern ein Gas, welches im folgenden Schritt, der Methanisierung, zu einem brennbaren Gas umgewandelt wird. Deshalb ist bei der DAC-Anlage der Prozesswirkungsgrad zur Bewertung der Anlage viel aussagekräftiger. Da dieser den Zusammenhang zwischen der Energie, die mindestens aufgewendet werden muss, zur tatsächlich aufgewendeten Energie, beschreibt.

Die Berechnung der Wirkungsgrade wurden in zwei Zyklen unterteilt, dem Zyklus der Adsorption und dem Zyklus der Desorption, da beide Prozesse unterschiedlich sind. Der Prozesswirkungsgrad der Adsorption liegt bei 8,614 %. Wichtig zu erwähnen ist, dass die bei der Berechnung angenommen optimale Leistung der Leistung aus der Literatur entspricht, welche den Energieaufwand der Adsorption mit etwa 0,3 $\frac{kWh}{kg CO_2}$ beschreibt [27], [28]. Der tatsächliche Prozesswirkungsgrad müsste das Adsorptionspotenzial des Adsorptionsmittels, sowie deren Fläche und die Fließgeschwindigkeit der Luft, sowie deren CO₂-Anteil mit einbeziehen, dies wurde für diese Arbeit aber als zu aufwendig erachtet, weshalb die Annahmen getroffen wurden. Der Prozesswirkungsgrad der Desorption am TEC beläuft sich auf 2,215 %. Im Vergleich mit dem Stand der Technik, welcher einen Prozesswirkungsgrad von etwa 5 % beschreibt, ist der Prozesswirkungsgrad der Anlage also eher schlecht.

Ein ausführlicher Vergleich der Ergebnisse mit anderen Anlagen erweist sich als schwierig, da weltweit bis 2020 erst 15 und bis 2021 nur 19 DAC-Anlagen existieren [30], [57].

Die im Verhältnis schlecht abschneidenden Prozesswirkungsgrade der Adsorption und Desorption der DAC-Anlage am TEC könnte auf die Größe der Anlage zurückzuführen sein. In der Praxis existieren zum Teil Anlagen, die viel größer sind. Zu nennen wäre an dieser Stelle die in Island errichtete Anlage "*Orca"*, ebenfalls von der Firma *Climeworks*, welche bis zu 4000 Tonnen CO_2 pro Jahre filtern soll, was zurzeit etwa ein Drittel des weltweiten Potenzials aller Anlagen bedeutet [58]. Zudem bleibt abzuwarten, wie die Performance der DAC-Anlage am TEC über ein gesamtes Jahr ausfällt. Die ausgewerteten Daten belaufen sich nur auf den Februar 2022, da erst seitdem auswertbare Daten gemessen werden. Für spätere Studien wäre also eine Auswertung über das gesamte Jahr interessant.

5.4 BHKW

Die Berechnung des idealen BHKWs hat einen Prozesswirkungsgrad von 100 % vorausgesetzt und dabei einen energetischen Wirkungsgrad von 90,395 % erreicht. Dabei wurde angenommen, dass das BHKW mit einem Gas, welches einen Volumenanteil des CH_4 von 100 % aufweist, betrieben wird. Bei der Wirkungsgradberechnung des realen Prozesses ergab sich für den Prozesswirkungsgrad einen Wert von 98,708 % und für den energetischen Wirkungsgrad ein Wert von 99,979 %. Damit ist der energetische Wirkungsgrad der realen Anlage größer als der idealen Anlage. Dies liegt hauptsächlich daran, dass bei der Berechnung der idealen Anlage der Rücklaufstrom des Heizkreislaufes, welcher noch eine Restwärme aufweist, wenn er das BHKW erreicht und damit eine wesentliche thermische Energie enthält, nicht berücksichtigt wird. Zudem besteht das Gas bei der realen Anlage aus 16,5 Vol.% H_2 , was den energetischen Wirkungsgrad erhöht, da es einen höheren Brennwert als CH_4 aufweist. Außerdem ist der elektrische Wirkungsgrad der idealen Anlage ebenfalls kleiner und beträgt 27,840 %. Der des realen Prozesses liegt bei 30,912 %.

Im Vergleich mit dem aktuellen Stand der Technik aus der Literatur, hat das BHKW des TECs einen sehr guten energetischen und elektrischen Wirkungsgrad.

5.5 Gesamter PtG-Prozess

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der einzelnen Anlagen hat einen elektrischen Wirkungsgrad des gesamten PtG-Prozesses von 3,269 %, einen energetischen Wirkungsgrad von 10,615 % und einen Prozesswirkungsgrad von 1,380 % ergeben. Die Wirkungsgrade fallen, aufgrund des großen Energiebedarfs der DAC-Anlage und der Methanisierung, sehr gering aus. Zusammen machen die beiden Anlagen über 80 % des gesamten Energiebedarfs des PtG-Prozesses aus.

In der Literatur wurden noch keine Wirkungsgrade von PtG-Anlagen mit DAC als CO_2 -Quelle beschrieben. PtG-Anlagen mit Elektrolyse und Methanisierung ergeben allerdings etwa einen Prozesswirkungsgrad von 62 % [59]. Zudem beschreibt eine Studie, dass durch die Rückverstromung in einem BHKW der elektrische Wirkungsgrad 35 – 40 % und der gesamte Wirkungsgrad bis zu 80 % betragen kann [24]. Im Vergleich mit dem aktuellen Stand, schneidet der PtG-Prozess also nicht gut ab.

Die Ergebnisse zeigen also, dass lediglich die PEM-Elektrolyse und das BHKW einen guten Wirkungsgrad haben. Es bleibt abzuwarten, ob die Wirkungsgrade der DAC-Anlage und der Methanisierung in Zukunft besser werden, wenn diese dauerhaft in das System am TEC integriert werden. Trotzdem erscheint das PtH-Verfahren als effizienter und vielversprechender für die Zukunft als das PtM-Verfahren. Die Speicherung von Wasserstoff in großen Mengen erweist sich zwar als schwierig, aufgrund der geringen Energiedichte, jedoch wären die Methanisierung und die DAC-Anlage in einem PtH-Prozess nicht nötig. Dadurch würden die Investitionskosten sinken und der Wirkungsgrad steigen. Es gibt viele Studien, die das Potential von Wasserstoff, ebenfalls erkannt haben. Für die Verwendung im großen Maßstabwären wäre dafür allerdings eine

Optimierung des Gasnetzes nötig, welches zurzeit noch auf Erdgas bzw. Methan ausgelegt ist [60]. Zwar scheint die DAC-Technologie für den PtG-Prozess zu energieaufwendig zu sein, jedoch wird diese trotzdem in der Zukunft eine essenzielle Rolle spielen. Denn um die globale Erderwärmung zu reduzieren bzw. zu stoppen, wird eine negative CO_2 -Emission notwendig sein [61]–[63]. Das gefilterte CO_2 dient dann nicht als Rohstoff für weitere Prozesse, sondern wird dauerhaft gespeichert [64], [65].

6 Visualisierung der Energie- und Massenbilanz des PtG-Prozesses in Form von Sankey-Diagrammen

Ein Nebenprojekt der Bachelorarbeit ist die Visualisierung des PtG-Prozesses in Form von Sankey-Diagrammen. Neben dem idealen Prozess werden die Energie- und Massenbilanzen der einzelnen Anlagen des PtG-Prozesses sowie des gesamten PtG-Prozesses als Sankey-Diagramme visualisiert. Bei den realen Prozessen wird immer der letzte Zyklus ausgegeben. Die Sankey-Diagramme werden mittels Python erstellt.

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise der Programmierung der Sankey-Diagramme des PtG-Prozesses beschrieben und eine Vorlage zur Erstellung von Sankey-Diagrammen mittels Python gezeigt.

6.1 Ermittlung der Anlagenzyklen für die Programmierung der Sankey-Diagramme des PtG-Prozesses

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise der Ermittlung der Anlagenzyklen erläutert.

Da die Sankey-Diagramme des realen Prozesses immer den letzten abgeschlossenen Zyklus visualisieren sollen, musste ein Verfahren entwickelt werden, welches den letzten Zyklus anhand der historischen Daten in der Datenbank, erkennt.

Verfahren

Über den Python-Programmtext wird eine Liste erstellt, welche in einem Intervall von einer Minute, die Werte der letzten 30 Tage enthält. Am Beispiel der Elektrolyse werden die Daten der elektrischen Leistung in der besagten Liste importiert.

Zuerst wird geprüft, ob gerade ein Zyklus läuft und der Zyklus damit noch nicht beendet ist. Falls dies zutrifft, wird das Programm sofort beendet.

```
if Liste["Wert"].values[n] > 1000 and \
    Liste["Wert"].values[n - 1] > 1000 and \
    Liste["Wert"].values[n - 2] > 1000:
    sys.exit("Zyklus läuft gerade und ist noch nicht beendet.")
```

Wenn zurzeit kein Zyklus läuft, soll die Liste von hinten durchlaufen und nach dem letzten Zyklus durchsucht werden. Dafür wird eine for-Schleife verwendet, die alle Werte durchläuft, sofern kein Zyklus gefunden wird. In der Schleife wird bei jedem Wert der Liste überprüft, ob dieser den bestimmten Grenzwert überschreitet und damit auf das Ende eines Zyklus hinweisen würde. Wenn ein solcher Wert gefunden wird, soll überprüft werden, ob es sich dabei um eine Ausnahme oder Fehler handelt, indem die nächsten beiden Werte der Liste ebenfalls überprüft werden. Falls diese den Grenzwert ebenfalls überschreiten, wird es sich höchstwahrscheinlich bei dem Wert um

das Ende des Zyklus handeln. Der Wert der Laufvariable wird dann abgespeichert und repräsentiert das Ende des Zyklus. Die Schleife wird danach abgebrochen.

```
for i in range(len(Liste["Wert"]) - 1, 0, -1):
    if Liste["Wert"].values[n] > 1000:
        if Liste["Wert"].values[n] > 1000 and \
            Liste["Wert"].values[n - 1] > 1000 and \
            Liste["Wert"].values[n - 2] > 1000:
            Ende Zyklus = n
            break
```

Nun wird der Beginn des Zyklus ermittelt, indem die Liste weiter durchlaufen wird und nach dem ersten Wert gesucht wird, der kleiner als der Grenzwert ist und damit auf den Beginn des Zyklus hinweist. Auch hier werden die nächsten zwei Werte überprüft, um einen Fehler auszuschließen. Der Wert, den die Laufvariable bis dahin angenommen hat, wird dann zum Initialisieren des Beginns des Zyklus verwendet.

```
for i in range(len(Liste["Wert"]) + Ende Zyklus, 0, -1):
    if Liste["Wert"].values[n] < 1000:
        if Liste["Wert"].values[n] < 1000 and \
            Liste["Wert"].values[n - 1] < 1000 and \
            Liste["Wert"].values[n - 2] < 1000:
            Beginn_Zyklus = n
            break</pre>
```

Über den Beginn und das Ende des Zyklus kann nun die Liste eingegrenzt und alle nötigen historischen Daten aus der Datenbank erfasst werden. Die Massen und Enthalpien werden dann über die Stöchiometrie, wie in Anhang A.2.2 ermittelt und an das Sankey-Diagramm übergeben.

6.2 Programmierung eines Sankey-Diagramms

Das Sankey-Diagramm wird mit der Bibliothek "graph.objects" von plotly erstellt.

```
import plotly.graph_objects as go
```

Die Namen der Labels, welche im PtG-Prozess vor Allem die Anlagen darstellen, werden in einer Liste abgespeichert. Zudem werden zwei Listen benötigt, welche die Positionen der Labels beschreiben. Die Liste "x" beschreibt die Position der Labels in x-Richtung. Je größer der Wert, desto weiter wird das Label nach rechts verschoben. Bei der Liste "y" wird die Position in y-Richtung beschrieben. Je größer der Wert, desto weiter wird das Label nach unten verschoben. Zudem wird die gewünschte Dicke der Labels angegeben.

```
label = ["Anlage 1", "Anlage 2", "Stoff 1", "Anlage 3"]
x = [0.15, 0.5, 0.9, 0.8]
y = [0.5, 0.5, 0.3, 0.9]
pad = 10
thickness = 12
```

Nun muss dem Programm übermittelt werden, welche Label miteinander verlinkt werden sollen. In die Liste "source" werden die Label eingetragen, von denen ein Strom ausgeht ("Von wo kommt der Strom?"), welche in "label" initialisiert wurden. In "target" werden die Label angegeben, die der Strom erreichen soll ("Wo geht der Strom hin?"). Mit "value" wird der Wert des Stroms beschrieben.

```
source = [0, 1, 1]
target = [1, 2, 3]
value = [Enthalpie 1, Enthalpie 2, Enthalpie 3]
# 1. Beispiel: von 0 (Anlage 1) gelangt eine Leistung von 'Enthalpie 1'
nach 1 (Anlage 2).
# 2. Beispiel: von 1 (Anlage 2) gelangt eine Leistung von 'Enthalpie 2'
nach 2 (Stoff 1).
```

Der wichtigste Teil ist damit schon abgeschlossen, allerdings sollen die Label und Verlinkungen noch voneinander unterscheidbar sein, indem ihnen Farben zugeordnet werden. Außerdem können die Verlinkungen einen Text auswerfen, wenn man mit dem Mauspfeil über diese fährt.

```
# Die Farbe der Labels:
color node = ['#e9b000', '#84847d', '#095e8b', '#ae0000']
# Die Farbe der Verknüpfungen:
color_link = ['#FFC000', '#0A75AD', '#C00000']
# Die Beschriftung der Verlinkungen:
link label = ["kWh Enthalpie 1", "kWh Enthalpie 2", "kWh Enthalpie 3"]
```

Dann werden die initialisierten Listen an die Funktion übergeben, welche das Sankey plottet. Dafür kann man sich an folgende Vorlage halten:

Schließlich wird das Sankey geplottet. Hier können unterschiedliche Anpassungen und Formatierungen vorgenommen werden, falls gewünscht bietet die Bibliothek einige Möglichkeiten an.

Dash

Für die Visualisierung des Sankey-Diagramms in dem Browser, bietet sich die Bibliothek "dash", welches von *plotly* entwickelt wurde, an. Es müssen die Bibliotheken "dash", "dash_core_components" und "dash_html_components" importiert werden. Daraufhin muss das Sankey-Diagramm übergeben werden. Es können auch mehrere Figuren übergeben werden. Dabei muss es sich nicht um ausschließlich Sankey-Diagramme handeln, die plotly-Bibliothek bietet viele nützliche Diagrammtypen an.

Visualisierung der Energie- und Massenbilanz des PtG-Prozesses in Form von Sankey-Diagrammen

```
import dash
import dash_core_components as dcc
import dash_html_components as html
app = dash.Dash()
app.layout = html.Div([
        html.Div([
            dcc.Graph(figure=fig_Sankey)
      ]),
      html.Div([
            dcc.Graph(figure=fig_Graph)
      ])
])
app.run server(debug=True, use reloader=False)
```

7 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Kapitel stellt eine Zusammenfassung dar und gibt einen kurzen Ausblick, welcher ein paar Ideen und Anregungen für die weitere Forschung am PtG-Prozess des TEC bieten soll.

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Energie- und Massenbilanzierung des PtG-Prozesses am TEC des CC4E aufgestellt und die Wirkungsgrade der einzelnen, am PtG-Prozess teilnehmenden Anlagen ermittelt. Darüber hinaus wurde ein Dashboard mittels Python programmiert, in dem Sankey-Diagramme die Energie- und Massenbilanzen der letzten Anlagenzyklen des PtG-Prozesses visualisieren.

Die Auswertung der Ergebnisse hat dabei gezeigt, dass der PtG-Prozess am TEC einen, im Vergleich zum Stand der Technik und anderen PtG-Anlage in der Literatur, eher schlecht abschneidet. Dies konnte auf den hohen Energiebedarf der DAC-Anlage und der Methanisierungsanlage zurückgeführt werden, welche im Verhältnis zum Stand der Technik einen bedeutend höheren Energiebedarf aufweisen. Für die PEM-Elektrolyse und das BHKW konnten hingegen sehr gute Wirkungsgrade ermittelt werden, welche im Vergleich zum Stand der Technik zu den effizientesten Anlagen gezählt werden können.

Allerdings erwies sich die Bewertung der DAC-Anlage und der Methanisierungsanlage als kompliziert, da die DAC-Technologie noch sehr jung ist und deshalb kaum vergleichbare Anlagen existieren. Außerdem lieferte die DAC-Anlage erst seit dem Februar plausible Daten, weshalb nur Daten aus dem Februar ausgewertet werden konnten. Des Weiteren wurde die Methanisierungsanlage in der Realität noch nicht in den PtG-Prozess integriert und es musste für die Berechnung eine schwerwiegende Annahme getroffen werden, da der Volumenstrom des Produktgases nicht gemessen wird und eine Energie- und Massenbilanzierung aus diesem Grund, ohne Annahmen, nicht möglich gewesen wäre. Deshalb bleibt noch abzuwarten, inwieweit sich die Effizienz des PtG-Prozesses entwickelt, wenn die DAC-Anlage über eine längere Zeit ausgewertet und die Methanisierungsanlage in das System integriert wird.

7.2 Ausblick

Wie die Zusammenfassung schon angedeutet hat, bietet sich eine erneute Auswertung der Energie- und Massenbilanzen des PtG-Prozesses des TECs an, sobald für die DAC-Anlage mindestens ein Jahr lang plausible Daten gemessen und die Methanisierungsanlage in das System vollends integriert wurde und der Volumenstrom des Produktgases gemessen wird. Zudem wäre die Betrachtung einer Abwärmenutzung interessant, da vor Allem die DAC-Anlage eine hohe Abwärme mit einem großen Nutzungspotential aufweist.

Literaturverzeichnis

- [1] "Nettostromerzeugung in Deutschland 2020: erneuerbare Energien erstmals über 50 Prozent - Fraunhofer ISE", Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE. https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/news/2020/nettostromerzeugungin-deutschland-2021-erneuerbare-energien-erstmals-ueber-50-prozent.html (zugegriffen 19. Dezember 2021).
- [2] "Anteil erneuerbarer Energien", *Energy-Charts*. https://energycharts.info/charts/renewable_share/chart.htm?l=de&c=DE&year=2020&interval=day (zugegriffen 19. Dezember 2021).
- [3] "Stromproduktion", *Energy-Charts*. https://energycharts.info/charts/power/chart.htm?l=de&c=DE&stacking=stacked_absolute_area&legendIt ems=00110000000011100&year=2020&week=16 (zugegriffen 24. Februar 2022).
- [4] C. Synwoldt, *Dezentrale Energieversorgung mit regenerativen Energien*. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2016. [Online]. Verfügbar unter: https://doi.org/10.1007/978-3-658-13047-3_2
- [5] A. Lerbinger, "Stromspeichersysteme: Übersicht und aktueller Stand in Deutschland und Frankreich", Dez. 2018, S. 2–9.
- [6] M. Sterner und I. Stadler, *Energiespeicher Bedarf, Technologien, Integration*. Regensburg: Springer Vieweg, 2017.
- [7] A. Emde, B. Kratzer, und A. Sauer, "Auslegung von hybriden Energiespeichern", Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung, Graz, Feb. 2020.
- [8] S. Müller, F. Peter, und B. Dr. Saerbeck, "Energiesicherheit und Klimaschutz vereinen -Maßnahmen für den Weg aus der fossilen Energiekrise", Agora Energiewende, März 2022. Zugegriffen: 25. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://static.agoraenergiewende.de/fileadmin/Projekte/2022/2022_03_DE_Immediate_Action_Programme/A-EW_252_DE_Immediate_Programme_WEB.pdf
- [9] M. Lehner, P. Biegger, und A. R. Medved, "Power-to-Gas: Die Rolle der chemischen Speicherung in einem Energiesystem mit hohen Anteilen an enrneuerbarer Energie", Mai 2017. Zugegriffen: 25. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00502-017-0502-6.pdf
- [10] M. Thema, F. Bauer, und M. Sterner, "Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 112, S. 775–787, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.06.030.
- [11] M. Sterner, "Power-to-Gas", in Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation, W.-Y. Chen, T. Suzuki, und M. Lackner, Hrsg. Cham: Springer International Publishing, 2017, S. 2775–2825. doi: 10.1007/978-3-319-14409-2_89.
- [12] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, "Wasserstoff als chemischer Speicher", in Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2015, S. 473–500. Zugegriffen: 20. November 2021.
 [Online]. Verfügbar unter: https://doi.org/10.1007/978-3-658-10900-4_8
- [13] K. Kummer und A. R. Imre, "Seasonal and Multi-Seasonal Energy Storage by Power-to-Methane Technology", in *Energies*, Jan. 2021, Bd. 14, S. 3. doi: 10.3390/en14113265.
- [14] J. Gorre, F. Ortloff, und C. van Leeuwen, "Production costs for synthetic methane in 2030 and 2050 of an optimized Power-to-Gas plant with intermediate hydrogen storage", Applied Energy, Bd. 253, S. 2, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113594.

- [15] M. Sterner, Y.-M. Saint-Drenan, N. Gerhardt, M. Specht, B. Stürmer, und U. Zuberbühler, "Erneuerbares Methan - Ein innovatives Konzept zur Speicherung und Integration Erneuerbarer Energien sowie zur regenerativen Vollversorgung", Kassel, Juli 2010, S. 5.
- [16] V. Wesselak, T. Schabbach, T. Link, und J. Fischer, "Biomasse", in *Regenerative Energietechnik*,
 V. Wesselak, T. Schabbach, T. Link, und J. Fischer, Hrsg. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013, S. 471–560. doi: 10.1007/978-3-642-24165-9_7.
- [17] P. Collet *u. a.*, "Techno-economic and Life Cycle Assessment of methane production via biogas upgrading and power to gas technology", Cedex, Apr. 2017. Zugegriffen: 30. März 2022.
 [Online]. Verfügbar unter: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916312909
- [18] M. Zapf, "Power-to-Gas Stand der Technik und Einsatzmöglichkeiten", in Stromspeicher und Power-to-Gas im deutschen Energiesystem: Rahmenbedingungen, Bedarf und Einsatzmöglichkeiten, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2017, S. 165–265. Zugegriffen: 16. November 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://doi.org/10.1007/978-3-658-15073-0_3
- [19] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, und D. Stolten, "Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany", *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 12, S. 4285–4294, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.123.
- [20] G. Gahleitner, "Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 5, S. 2039–2061, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.010.
- [21] F. Barbir, "PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources", Solar Energy, Bd. 78, Nr. 5, S. 661–669, Mai 2005, doi: 10.1016/j.solener.2004.09.003.
- [22] F. Baldi u. a., "Optimisation-based system designs for deep offshore wind farms including power to gas technologies", Applied Energy, Bd. 310, S. 16, März 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.118540.
- [23] T. Slominka, M. Günther, und J. Garche, "Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien", Fraunhofer ISE, Dez. 2010.
- [24] J. Tauber, A. Ramsbacher, K. Svardal, und J. Krampe, "Energetic Potential for Biological Methanation in Anaerobic Sewage Sludge Digesters in Austria", *Energies*, Bd. 14, Nr. 20, Art. Nr. 20, Jan. 2021, doi: 10.3390/en14206618.
- [25] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh, und A. Orth, "Methanation of CO2 storage of renewable energy in a gas distribution system", *Energy, Sustainability and Society*, Bd. 4, Nr. 1, S. 2, Dez. 2014, doi: 10.1186/s13705-014-0029-1.
- [26] T. Trost, S. Horn, M. Jentsch, und M. Sterner, "Erneuerbares Methan: Analyse der CO2-Potenziale für Power-to-Gas Anlagen in Deutschland", *Z Energiewirtsch*, Bd. 36, Nr. 3, S. 173– 190, Sep. 2012, doi: 10.1007/s12398-012-0080-6.
- [27] P. Viebahn, A. Scholz, und O. Zelt, "The Potential Role of Direct Air Capture in the German Energy Research Program—Results of a Multi-Dimensional Analysis", *Energies*, Bd. 12, Nr. 18, Art. Nr. 18, Jan. 2019, doi: 10.3390/en12183443.
- [28] C. Heni, "Analyse des Potentials von bauwerkintegrierter Photovoltaik für die Gewinnung von CO2 mittels Direct-Air-Capture Verfahren", Westfälische Wilhelms-Universität Münster Institut für Materialphysik, Münster, 2020.

- [29] M. Fasihi, O. Efimova, und C. Breyer, "Techno-economic assessment of CO2 direct air capture plants", Journal of Cleaner Production, Bd. 224, S. 957–980, Juli 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.086.
- [30] M. Ozkan, S. Priyadarshi Nayak, A. D. Ruiz, und W. Jiang, "Current status and pillars of direct air capture technologies", University of California, Riverside, Apr. 2022. doi: 10.1016/j.isci.2022.103990.
- [31] G. Leonzio, P. S. Fennell, und N. Shah, "A Comparative Study of Different Sorbents in the Context of Direct Air Capture (DAC): Evaluation of Key Performance Indicators and Comparisons", Applied Sciences, Bd. 12, Nr. 5, Art. Nr. 5, Jan. 2022, doi: 10.3390/app12052618.
- [32] K. Z. House, A. C. Baclig, M. Ranjan, E. A. van Nierop, J. Wilcox, und H. J. Herzog, "Economic and energetic analysis of capturing CO2 from ambient air", PNAS, Bd. 108, Nr. 51, S. 20428– 20433, Dez. 2011, doi: 10.1073/pnas.1012253108.
- [33] M. Dehli, "Energieeinsparung durch die gekoppelte Erzeugung von Strom und Wärme mit Blockheizkraftwerken", in Energieeffizienz in Industrie, Dienstleistung und Gewerbe: Energietechnische Optimierungskonzepte für Unternehmen, M. Dehli, Hrsg. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2020, S. 203–249. doi: 10.1007/978-3-658-23204-7_8.
- [34] E. Thorin, J. Sandberg, und J. Yan, "Combined Heat and Power", in Handbook of Clean Energy Systems, J. Yan, Hrsg. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015, S. 1–11. doi: 10.1002/9781118991978.hces021.
- [35] M. Mohammadi Maghanki, B. Ghobadian, G. Najafi, und R. J. Galogah, "Micro combined heat and power (MCHP) technologies and applications", Tehran, 2013. doi: 10.1016/j.rser.2013.07.053.
- [36] V. Aschmann und M. Effenberger, "Elektrische Wirkungsgrade von biogasbetriebenen BHKW", Institut für Landtechnik und Tierhaltung der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Freising, 2012. Zugegriffen: 21. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://www.landtechnik-online.eu/landtechnik/article/download/2012-67-2-118-121/2012-67-2-118-121-de-pdf/
- [37] B. Thomas und A. Wyndorps, "Vergleichende Untersuchungen von Mini-Blockheizkraftwerken", Hochschule Reutlingen, Fakultät Technik, Reutlingen, 2005. Zugegriffen: 21. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://www.researchgate.net/publication/265146614_Vergleichende_Untersuchungen_vo n_Mini-Blockheizkraftwerken
- [38] "User Manual. HPac Hydrogen Gas Generator with Dryer". ITM Power Trading Ltd., 2015.
- [39] "Technisches Datenblatt der Biologischen Methanisierungsanlage Hamburg-Bergedorf". MT BioMethan, 2015.
- [40] O. Kozlenko, "Bestandsanalyse und Optimierungsmöglichkeiten für das experimentelle Heizungssystem am Technologiezentrum Energie-Campus Hamburg", Thesis, Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg, 2019. Zugegriffen: 7. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://reposit.haw-hamburg.de/handle/20.500.12738/8702
- [41] "Kraftwerk Mephisto G16+ Handbuch". Mai 2012. Zugegriffen: 25. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://www.manualslib.de/manual/277269/Kraftwerk-Mephisto-G16Plus.html?page=4#manual

- [42] J. Draxler und M. Siebenhofer, "Thermodynamik I: Grundbegriffe", in Verfahrenstechnik in Beispielen: Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege, J. Draxler und M. Siebenhofer, Hrsg. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2014, S. 7–52. doi: 10.1007/978-3-658-02740-7_2.
- [43] M. Dehli, E. Doering, und H. Schedwill, "Der erste Hauptsatz der Thermodynamik", in Grundlagen der Technischen Thermodynamik: Für eine praxisorientierte Lehre, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2020, S. 9–36. Zugegriffen: 13. November 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://doi.org/10.1007/978-3-658-31727-0_2
- [44] W. Geller, *Thermodynamik für Maschinenbauer*, 5. Aufl. Lohmar: Springer Vieweg, 2015.
 Zugegriffen: 14. Januar 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-662-44961-5
- [45] P. Jany, G. Thieleke, und K. Langeheinecke, Hrsg., "Zustandsgleichungen Idealer Gase", in Thermodynamik für Ingenieure: Ein Lehr-und Arbeitsbuch für das Studium, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2008, S. 116–133. doi: 10.1007/978-3-8348-9482-3_6.
- [46] E. Frank, J. Gorre, F. Ruoss, und M. J. Friedl, "Calculation and analysis of efficiencies and annual performances of Power-to-Gas systems", Mai 2018. Zugegriffen: 6. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261918302307
- [47] Prof. Dr. M. Friedl, B. Meier, F. Ruoss, und L. Schmidlin, "Thermodynamik von Power-to-Gas".
 21. Mai 2018. [Online]. Verfügbar unter: https://www.iet.hsr.ch/fileadmin/user_upload/iet.hsr.ch/Power-to-Gas/scripts/Skript_Power-to-Gas_V4.pdf
- [48] J. Ahrendts und S. Kabelac, Das ingenieurwissen: Technische Thermodynamik. Berlin: Springer Vieweg, 2014. doi: 10.1007/978-3-642-41120-5_1.
- [49] S. Off, "Information über die biologische Methanisierung. Persönliche Unterhaltung.", 17. März 2022.
- [50] O. Jochum, "Biologische Methanisierung Untersuchung der Umsatzraten unter variierenden Betriebsparametern", Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik, Oberhausen, 2015. Zugegriffen: 16. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.1.2575.3203
- [51] V. Liso, A. C. Olesen, M. P. Nielsen, und S. K. Kær, "Performance comparison between partial oxidation and methane steam reforming processes for solid oxide fuel cell (SOFC) micro combined heat and power (CHP) system", *Energy*, Bd. 36, Nr. 7, S. 4216–4226, Juli 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.04.022.
- [52] F. Graf, A. Krajete, und U. Schmack, "Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten", DVGW, Bonn, Okt. 2014. Zugegriffen: 9. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066
- [53] O. Yu. Antokhina *u. a., "*Study of Air Composition in Different Air Masses", *Atmos Ocean Opt,* Bd. 32, Nr. 1, S. 72–79, Jan. 2019, doi: 10.1134/S1024856019010020.
- [54] M. Richter u. a., "A Two-Sinker Densimeter for Accurate Measurements of the Density of Natural Gases at Standard Conditions", Int J Thermophys, Bd. 31, Nr. 4, S. 680–697, Mai 2010, doi: 10.1007/s10765-010-0726-8.
- [55] C. Park, S. Oh, C. Kim, und Y. Choi, "Control methods for variations in natural gas composition in air-fuel controlled natural gas engines", *Energy Reports*, Bd. 7, S. 942–950, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.egyr.2021.02.003.
- [56] S. Rönsch und A. Ortwein, "Methanisierung von Synthesegasen Grundlagen und Verfahrensentwicklungen", Bd. 83, Nr. 8, S. 1200–1208, 2011.

- [57] S. O'Neill, "Direct Air Carbon Capture Takes Baby Steps—Giant Strides Are Needed", *Engineering*, Bd. 8, S. 3–5, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.eng.2021.11.005.
- [58] J. C. Husk und G. B. Wenz, "Inside-Out: Driving Down Direct Air Capture Costs With High-Efficiency Adsorbents", Alameda, Feb. 2022. Zugegriffen: 22. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://doi.org/10.3389/fclim.2021.787500
- [59] V. Eveloy und T. Gebreegziabher, "A Review of Projected Power-to-Gas Deployment Scenarios", Khalifa University of Science and Technology, Abu Dhabi, Juli 2018. Zugegriffen: 27. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://doi.org/10.3390/en11071824
- [60] G. Bristowe und A. Smallbone, "The Key Techno-Economic and Manufacturing Drivers for Reducing the Cost of Power-to-Gas and a Hydrogen-Enabled Energy System", Durham University, Department of Engineering, Durham, Juli 2021. Zugegriffen: 27. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: .https://doi.org/10.3390/hydrogen2030015
- [61] T. Gasser, C. Guivarch, K. Tachiiri, C. D. Jones, und P. Ciais, "Negative emissions physically needed to keep global warming below 2 °C", Nat Commun, Bd. 6, Nr. 1, S. 7958, Nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms8958.
- [62] D. J. A. Johansson, C. Azar, M. Lehtveer, und G. P. Peters, "The role of negative carbon emissions in reaching the Paris climate targets: The impact of target formulation in integrated assessment models", *Environ. Res. Lett.*, Bd. 15, Nr. 12, S. 14, Dez. 2020, doi: 10.1088/1748-9326/abc3f0.
- [63] A. Isbasoiu und P. Coussy, "Negative Greenhouse Gas Emissions in France by 2050: Technoeconomic potential Assessment", IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison, Juni 2021. Zugegriffen: 27. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://sintef.brage.unit.no/sintefxmlui/handle/11250/2783934
- [64] S. Fahr, J. Powell, A. Favero, A. J. Giarrusso, R. P. Lively, und M. J. Realff, "Assessing the physical potential capacity of direct air capture with integrated supply of low-carbon energy sources", 2022. Zugegriffen: 27. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ghg.2136
- [65] S. K. Sweet, J. P. Schuldt, J. Lehmann, D. A. Bossio, und D. Woolf, "Perceptions of naturalness predict US public support for Soil Carbon Storage as a climate solution", Mai 2021. Zugegriffen: 28. März 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://doi.org/10.1007/s10584-021-03121-0
- [66] I. Barin, Thermochemical data of pure substances, 3. ed. VCH, 1995.
- [67] H. D. Baehr und S. Kabelac, Hrsg., "Mengenmaße, Einheiten, Stoffdaten", in *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2006, S. 605–626. doi: 10.1007/3-540-32514-X_10.
- [68] E. Hahne, *Technische Thermodynamik: Einführung und Anwendung*, 5. Aufl. Oldenburg: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2011. doi: 10.1524/9783486710908.
- [69] F. W. Küster, *Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker*. De Gruyter, 2020. doi: 10.1515/9783111323015.
- [70] C. Dieckmann u. a., "Biogaserzeugung und -nutzung", in Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren, M. Kaltschmitt, H. Hartmann, und H. Hofbauer, Hrsg. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016, S. 1609–1755. doi: 10.1007/978-3-662-47438-9_19.
- [71] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, "Elektrolyse von Wasser", in Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2015, S. 363–472.

A Anhang

Inhaltsverzeichnis Anhang

Inha	altsverze	ichnis Anhang	75
A.1	Ther	modynamische Daten der am PtG-Prozess vorhandenen Stoffe	76
A.2	Bere	chnungen	84
A	.2.1	Berechnung der idealen Anlagen	84
	A.2.1.1	Berechnung des idealen BHKWs	84
	A.2.1.2	Berechnung der idealen biologischen Methanisierung	85
	A.2.1.3	Berechnung der idealen Elektrolyse	87
	A.2.1.4	Berechnung der idealen DAC-Anlage	88
	A.2.1.5	Berechnung der gesamten idealen PtG-Anlage	89
A	.2.2	Berechnung der realen Anlagen	90
	A.2.2.1	Berechnung des realen BHKWs	90
	A.2.2.2	Berechnung der realen biologischen Methanisierung	93
	A.2.2.3	Berechnung des idealen Elektrolyseurs	96
	A.2.2.4	Berechnung der realen DAC-Anlage	97
	A.2.2.5	Berechnung der gesamten realen PtG-Anlage	98

A.1 Thermodynamische Daten der am PtG-Prozess vorhandenen Stoffe

H2 [g]				HY	DROGEN	(GAS)				2.016
Phase	т [K]	C _p	S - ~ J / (K mol)	-(G-H298)/T 1	н	H-H298	G — kJ / mol —	$\Delta H_{\rm f}$	۵G,	log K; [-]
GAS	208.15	28.836	130.680	130,680	` 0.000	0.000	- 38 962	0.000	0.000	0.000
0.40	300.00	28.849	130 858	130 681	0.053	0.053	- 39 204	0.000	0.000	0.000
	400.00	20 182	139 216	131.818	2 950	2 959	-52 727	0.000	0.000	0.000
	500.00	29 260	145 737	133 974	5.882	5 882	- 66,987	0.000	0.000	0.000
	600.00	29.326	151 077	136 393	8.811	8.811	- 81 836	0.000	0.000	0.000
	700.00	29.442	155.608	138,822	11,749	11.749	-97.175	0.000	0.000	0.000
	800.00	29.625	159.549	141.172	14,702	14,702	-112.937	0.000	0.000	0.000
	900.00	29.8B0	163.052	143.412	17.678	17.876	-129.070	0.000	0.000	0.000
	1000.00	30,205	166.216	145.536	20.680	20,680	-145.536	0.000	0.000	0.000
	1100.00	30.579	169,112	147,550	23,719	23.719	-162.305	0.000	0.000	0.000
	1200.00	30,992	171.790	149,460	26,797	26.797	-179.352	0.000	0.000	0.000
	1300.00	31,424	174,288	151.275	29.918	29.918	- 196.657	0.000	0.000	0.000
	1400.00	31,863	176.633	153.003	33.082	33.082	-214.204	0.000	0.000	0.000
	1500.00	32,298	178.846	154.653	36.290	36.290	-231.979	0.000	0.000	0.000
	1600.00	32,725	180,944	156.231	39,541	39.541	-249.970	0.000	0.000	0.000
	1700.00	33,138	182.941	157.744	42.835	42.835	-268.165	0.000	0.000	0.000
	1800.00	33,536	184.846	159.197	46.168	46.168	-266.555	0.000	0.000	0.000
	1900.00	33,916	186.670	160.595	49.541	49.541	-305.131	0.000	0.000	0.000
	2000.00	34.279	188.419	161.943	52.951	52.951	-323.886	0.000	0.000	0.000
	2100.00	34.625	190.100	163.244	56.396	56.396	-342.813	0.000	0.000	0.000
	2200.00	34.953	191.718	164.502	59.875	59.875	- 361.904	0.000	0.000	0.000
	2300.00	35.264	193.279	165.719	63.386	63.386	-381.154	0.000	0.000	0.000
	2400.00	35.560	194.786	166.899	66.928	66.928	-400.558	0.000	0.000	0.000
	2500.00	35.842	196.243	168.044	70.498	70.498	-420.110	0.000	0.000	0.000
	2600.00	36.111	197.654	169.156	74.096	74.096	-439.805	0.000	0.000	0.000
	2700.00	36.359	199.022	170.237	77.720	77.720	-459.639	0.000	0.000	0.000
	2800.00	36.616	200.349	171.289	81.369	81.369	-479.608	0.000	0.000	0.000
	2900.00	36.856	201.638	172.313	85.043	85.043	-499.708	0.000	0.000	0.000
	3000.00	37.089	202.891	173.311	88.740	88.740	-519.934	0.000	0.000	0.000
	3100.00	37.311	204.111	174.285	92.460	92.460	-540.285	0.000	0.000	0.000
	3200.00	37.529	205.299	175.236	96.202	96.202	-560.756	0.000	0.000	0.000
	3300.00	37.740	206.457	176.165	99.966	99.966	-581.344	0.000	0.000	0.000
	3400.00	37.946	207.587	177.072	103.750	103.750	-602.046	0.000	0.000	0.000
	3500.00	38.149	208.690	177.960	107.555	107.555	-622.960	0.000	0.000	0.000
	3600.00	36.348	209.767	178.829	111.380	111.380	-643.783	0.000	0.000	0.000
	3700.00	38.544	210.821	179.679	115.224	115.224	-664.813	0.000	0.000	0.000
	3600.00	38.737	211.851	180.512	119.088	119.088	-685.947	0.000	0.000	0.000
	3900.00	38.928	212.860	181.329	122.971	122.971	-707.182	0.000	0.000	0.000
	4000.00	39.116	213.848	182.129	126.874	126.874	-728.518	0.000	0.000	0.000
	4100.00	39.302	214.816	182.915	130.795	130.795	- 749.951	0.000	0.000	0.000
	4200.00	39.4B5	215.765	183.686	134.734	134.734	-771.480	0.000	0.000	0.000
	4300.00	39.665	216.697	184.443	138.691	138.691	-793.104	0.000	0.000	0.000
	4400.00	39.843	217.610	185.186	142.667	142.667	-814.819	0.000	0.000	0.000
	4500.00	40.017	218.508	185.917	146.660	146.660	-836.625	0.000	0.000	0.000
	4600.00	40.188	219.389	186.635	150.670	150.670	- 858.520	0.000	0.000	0.000
	4700.00	40.355	220.255	187.341	154.697	154.697	- 580.503	0.000	0.000	0.000
	4800.00	40.518	221.107	188.036	158.741	158.741	-902.571	0.000	0.000	0.000
	4900.00	40.676	221.944	188.719	162.801	162.801	-924.723	0.000	0.000	0.000
	5000.00	40.828	222.767	189.392	166.876	166.876	- 946.959	0.000	0.000	0.000

Abbildung A. 1: Thermodynamische Daten für Wasserstoff H_2 [66]

31.999				0)	XYGEN (GAS)				O2 [g]
Phase	т	Cp	s -	-(G-H298)/T	н	H-H298	G	ΔH_{ℓ}	ΔG_{f}	log K ₁
	[K]	[– J / (K mol)]	[— kJ / mol —]	[-]
GAS	298.15	29.376	205.147	205.147	0.000	0.000	-61.165	0.000	0.000	0.000
	300.00	29.385	205.329	205.148	0.054	0.054	-61.544	0.000	0.000	0.000
	400.00	30.106	213.871	206.307	3.025	3.025	-82.523	0.000	0.000	0.000
	500.00	31.091	220.693	208.524	6.084	6.084	-104.262	0.000	0.000	0.000
	600.00	32.089	226.451	211.044	9.244	9.244	-126.626	0.000	0.000	0.000
	700.00	32.981	231.466	213.611	12.499	12.499	-149.528	0.000	0.000	0.000
	800.00	33.734	235.921	216.126	15.836	15.836	-172.901	0.000	0.000	0.000
	900.00	34.364	239.931	218.552	19.241	19.241	-196.697	0.000	0.000	0.000
	1000.00	34.870	243.578	220.875	22.703	22.703	-220.875	0.000	0.000	0.000
	1100.00	35.302	246.922	223.093	26.212	26.212	-245.402	0.000	0.000	0.000
	1200.00	35.667	250.010	225.209	29.761	29.761	-270.251	0.000	0.000	0.000
	1300.00	35.987	252.878	227.228	33.344	33.344	-295.397	0.000	0.000	0.000
	1400.00	36.276	255.555	229.157	36.957	36.957	-320.820	0.000	0.000	0.000
	1500.00	36.543	258.067	231.002	40.598	40.598	-346.503	0.000	0.000	0.000
	1600.00	36.797	250.434	232.768	44.286	44.265	-372.429	0.000	0.000	0.000
	1700.00	37.041	262.672	234.462	47.957	47.957	-398.585	0.000	0.000	0.000
	1800.00	37.278	264,796	236.089	51.673	51.673	-424.959	0.000	0.000	0.000
	1900.00	37.511	266.818	237.653	55.413	55.413	-451.541	0.000	0.000	0.000
	2000.00	37.741	268.748	239.160	59.176	59.176	-478.320	0.000	0.000	0.000
	2100.00	37.969	270.595	240.613	62.961	62.961	-505.288	0.000	0.000	0.000
	2200.00	38.194	272.366	242.017	66.769	66.769	-532.436	0.000	0.000	0.000
	2300.00	38.418	274.069	243.373	70.600	70.600	-559.759	0.000	0.000	0.000
	2400.00	38.638	275.709	244.687	74.453	74.453	-587.248	0.000	0.000	0.000
	2500.00	38.855	277.290	245.959	78.327	78.327	-614.898	0.000	0.000	0.000
	2600.00	39.069	278.818	247.194	82.224	82.224	-642.704	0.000	0.000	0.000
	2700.00	39.277	280.297	248.393	86.141	86.141	-670.660	0.000	0.000	0.000
	2800.00	39.479	281.729	249.558	90.079	90.079	-698.762	0.000	0.000	0.000
	2900.00	39.675	283.118	250.691	94.037	94.037	-727.005	0.000	0.000	0.000
	3000.00	39.862	284.466	251.795	98.013	98.013	-755.384	0.000	0.000	0.000
	3100.00	40.047	285.776	252.870	102.009	102.009	-783.897	0.000	0.000	0.000
	3200.00	40.224	287.050	253.918	106.023	106.023	-812.538	0.000	0.000	0.000
	3300.00	40.395	268.291	254.941	110.054	110.054	-641.306	0.000	0.000	0.000
	3400.00	40.559	289.499	255.940	114.101	114.101	-870.195	0.000	0.000	0.000
	3500.00	40.717	290.677	256.916	118.165	118.165	-899.204	0.000	0.000	0.000
	3600.00	40.868	291.826	257.869	122.245	122.245	-928.330	0.000	0.000	0.000
	3700.00	41.014	292.948	258.802	126.339	126.339	-957.569	0.000	0.000	0.000
	3800.00	41.154	294.044	259.715	130.447	130.447	-986.919	0.000	0.000	0.000
	3900.00	41.290	295.114	260.609	134.569	134.569	-1016.377	0.000	0.000	0.000
	4000.00	41.421	296.161	261.485	138.705	138.705	-1045.941	0.000	0.000	0.000
	4100.00	41.549	297.186	262.343	142.854	142.854	- 1075.608	0.000	0.000	0.000
	4200.00	41.674	298.189	263.185	147.015	147.015	-1105.377	0.000	0.000	0.000
	4300.00	41.797	299.171	264.011	151.188	151.188	-1135.245	0.000	0.000	0.000
	4400.00	41.919	300.133	264.821	155.374	155.374	-1165.211	0.000	0.000	0.000
	4500.00	42.041	301.076	265.616	159.572	159.572	-1195.271	0.000	0.000	0.000
	4600.00	42.164	302.002	266.397	163.782	163.782	- 1225.425	0.000	0.000	0.000
	4700.00	42.288	302.910	267.164	168.005	168.005	- 1255.671	0.000	0.000	0.000
	4800.00	42.414	303.801	267.918	172.240	172.240	- 1286.007	0.000	0.000	0.000
	4900.00	42.543	304.677	268.659	1/6.488	1/6.468	-1316.431	0.000	0.000	0.000
	5000.00	42.676	305.538	269.368	180.748	180.748	-1346.942	0.000	0.000	0.000

Abbildung A. 2: Thermodynamische Daten Sauerstoff O₂ [66]

18.015	.015 WATER									H2O
Phase	т [К]	Cp [S - J / (K mol)	(G-H298)/T]	H [H-H298	G — kJ / mol ·	ΔH_{1}		log K ₁ [—]
LIQ	298.15 300.00 373.15	75.288 75.280 75.946	69.950 70.416 86.881	69.950 69.951 71.713	-285.830 -285.691 -280.170	0.000 0.139 5.660	-306.686 -306.815 -312.590	-285.830 -285.771 -283.456		41.546 41.237 31.520

H20	[g]		WATER (GAS)								
Phase	Т [K]	C _p	S — J / (K mol)	(GH298)/T]	н [H-H298	G kJ / mol -	$\Delta H_{\rm f}$	_	log K ₁ . [—]	
GAS	298.15	33.590	188.959	188.959	-241.826	0.000	-298.164	-241.826		40.053	
	300.00	33.596	189.167	188.960	-241.764	0.062	-298.514	-241.844		39.792	
	400.00	34.261	198.910	190.284	-238.375	3.451	-317.939	-242.847		29.245	
	500.00	35.230	206.656	192.809	-234.902	6.924	-338.230	-243.826		22.891	
	600.00	36.322	213.174	195.673	-231.326	10.500	-359.230	-244.758		18.637	
	700.00	37.494	218.860	198.588	-227.635	14.191	-380.838	-245.633		15.588	
	800.00	38.723	223.947	201.445	-223.825	18.001	- 402.982	-246.444		13.293	
	900.00	39.988	228.580	204.207	-219.889	21.937	-425.612	-247.186		11.503	
	1000.00	41.267	232.860	206.861	-215.827	25.999	-448.687	-247.858		10.066	
	1100.00	42.535	236.853	209.408	-211.636	30.190	-472.174	-248.461		8.888	
	1200.00	43.769	240.607	211.853	-207.321	34.505	- 496.049	-248.998		7.904	
	1300.00	44.943	244.157	214.202	-202.885	38.941	-520.289	-249.475		7.069	
	1400.00	46.055	247.529	216.463	-198.334	43.492	-544.875	-249.895		6.352	
	1500.00	47.091	250.742	218.642	-193.676	48.150	-569.789	-250.266		5.730	
	1600.00	48.050	253.812	220.745	-188.919	52.907	-595.018	-250.593		5.185	
	1700.00	48.934	256.752	222.777	-184.069	57.757	-620.548	-250.882		4.704	
	1800.00	49.747	259.572	224.744	-179.134	62.692	-646.365	-251.139		4.275	
	1900.00	50.496	262.282	226.649	-174.122	67.704	-672.458	-251.369		3.892	
	2000.00	51.185	264.890	228.496	-169.037	72.789	-698.818	-251.576		3.546	
	2100.00	51.821	267.403	230.289	-163.886	77.940	-725.433	-251.763		3.233	
	2200.00	52.407	269.828	232.032	-158.675	83.151	-752.296	-251.935		2.948	
	2300.00	52.947	272.169	233.728	-153.407	88.419	-779.396	-252.093		2.688	
	2400.00	53.445	274.433	235.375	-148.087	93.739	-806.727	-252.241		2.449	
	2500.00	53.904	276.625	236.982	-142.719	99.107	-834.280	-252.381		2.230	
	2600.00	54.329	278.747	238.547	-137.307	104.519	-862.049	-252.515		2.027	
	2700.00	54.722	280.805	240.075	-131.854	109.972	- 890.028	-252.644		1.839	
	2800.00	55.088	282.802	241.565	-126.363	115.463	-918.208	-252.772		1.664	
	2900.00	55.429	284.741	243.021	- 120.837	120.989	-946.586	-252.898		1.502	
	3000.00	55.747	286.625	244.443	-115.278	126.548	-975.155	-253.025		1.350	

Abbildung A. 3: Thermodynamische Daten des Wassers H_2O [66]

16.043				ME	THANE	(GAS)			CH4 [g]
Phase	т	Cp	s -	-(GH298)/T	н	H-H298	G	$\Delta H_{\rm f}$	log K ₁
	[K]	[— J / (K mol)]	[144 - 1 - 144	— kJ / mol –		- [-]
GAS	298.15	35.645	186.214	186.214	-74.873	0.000	-130.393	-74.873	8.892
	300.00	35.707	186.434	186.214	-74.807	0.066	-130.737	-74.930	8.811
	400.00	40.489	197.310	187.665	-71.015	3.858	-149.939	-77.966	5.489
	500.00	46.349	206.968	190.574	-66.676	8.197	-170.160	-80.824	3.418
	600.00	52.232	215.942	194.062	-61.745	13.128	-191.310	-83.331	1.989
	700.00	57.798	224.417	197.798	-56.240	18.633	-213.332	-85.4B0	0.940
	800.00	62.929	232.475	201.633	-50.200	24.673	-236.180	-87.270	0.134
	900.00	67.591	240.160	205.491	-43.870	31.203	-259.814	-88.722	-0.504
	1000.00	71.782	247.503	209.327	-36.698	38.175	-284.200	-89.876	- 1.022
	1100.00	75.523	254.523	213.119	-29.329	45.544	-309.304	-90.773	- 1.451
	1200.00	78.839	261.240	216.852	-21.607	53.266	-335.095	91.454	-1.812
	1300.00	81.764	267.668	220.515	-13.574	61.299	-361.543	-91.954	-2.119
	1400.00	84.333	273.824	224.105	-5.266	69.607	-388.619	-92.304	-2.383
	1500.00	86.583	279.721	227.617	3.282	78.155	-416.299	-92.531	-2.613
	1600.00	88.553	285.373	231.052	12.041	86.914	-444.555	-92.659	-2.815
	1700.00	90.281	290.794	234.407	20.985	95.858	-473.366	-92.706	-2.993
	1800.00	91.808	295.999	237.686	30.091	104.964	-502.707	-92.688	-3.151
	1900.00	93.174	301.000	240.887	39.341	114.214	-532.559	-92.617	-3.293
	2000.00	94.420	305.811	244.014	48.721	123.594	-562.901	-92.504	-3.420

Abbildung A. 4: Thermodynamische Daten des Methans CH₄ [66]

CO2[9]				44.010					
Phase	т	C,	S	-(G-H298)/T	н	H-H298	G	ΔH_{f}		log K ₁
	[K]	[– J / (K mol)]]	[— kJ / mol -		-	[-]
GAS	298.15	37.132	213.770	213.770	-393.505	0.000	- 457.240	- 393.505		69.091
	300.00	37.217	214.000	213.770	-393.436	0.069	- 457.636	-393.506		68.666
	400.00	41.326	225.291	215.282	-389.501	4.004	- 479.618	-393.580		51.535
	500.00	44.625	234.880	218.266	-385.198	8.307	-502.638	-393.666		41.255
	600.00	47.323	243.262	221.748	-380.596	12.909	-526.554	-393.805		34.400
	700.00	49.563	250.731	225.364	-375.749	17.756	-551.260	-393.990		29.501
	800.00	51.434	257.475	228.963	-370.696	22.809	-576.676	-394.198		25.825
	900.00	52.999	263.626	232.478	-365.472	28.033	-602.735	-394.412		22.965
	1000.00	54.308	269.280	235.879	-360.105	33.400	-629.384	-394.626		20.675
	1100.00	55.412	274.509	239.156	-354.617	38.888	-656.577	-394.837		18.801
	1200.00	56.342	279.371	242.307	-349.028	44.477	-684.274	-395.042		17.238
	1300.00	57.130	283.913	245.335	-343.354	50.151	-712.441	-395.242		15.915
	1400.00	57.803	288.172	248.244	-337.606	55.899	-741.047	-395.437		14.780
	1500.00	58.381	292.180	251.041	-331.796	61.709	-770.067	-395.628		13.796
	1600.00	58.883	295.965	253.732	-325.932	67.573	- 799.476	-395.815		12.935
	1700.00	59.321	299.548	256.322	-320.022	73.483	-829.253	-396.000		12.175
	1800.00	59.705	302.950	258.819	-314.070	79.435	-859.379	-396.185		11.499
	1900.00	60.046	306.187	261.228	-308.082	85.423	-889.837	-396.371		10.893
	2000.00	60.349	309.275	263.553	-302.062	91.443	-920.612	-396.561		10.348
	2100.00	60.620	312.226	265.801	-296.013	97.492	-951.688	-396.757		9.855
	2200.00	60.864	315.052	267.976	- 289.939	103.566	-983.053	-396.961		9.406
	2300.00	61.086	317.762	270.082	-283.841	109.664	-1014.694	-397.173		8.996
	2400.00	61.288	320.366	272.124	-277.722	115.783	- 1046.602	-397.394		8.620
	2500.00	61.473	322.872	274.104	-271.584	121.921	-1078.764	-397.627		8.274
	2600.00	61.644	325.286	276.026	-265.428	128.077	-1111.173	-397.870		7.955
	2700.00	61.804	327.616	277.894	-259.256	134.249	-1143.819	-398.126		7.659
	2800.00	61.953	329.866	279.710	-253.068	140.437	-1176.694	-398.393		7.383
	2900.00	62.094	332.043	281.477	-246.865	146.640	-1209.790	-398.673		7.127
	3000.00	62.228	334.150	283.198	-240.649	152.856	-1243.100	-398.965		6.888

Abbildung A. 5: Thermodynamische Daten des Kohlenstoffdioxids CO_2 [66]

Stoff	Form-	M g/mol	R k1/kgK	$c_{ m p}^0$ bzw. $c_{ m p}$	$H^{f\square}$ k.I/mol	S [□] I/mol K	G^{\Box} k.I./mol
	art	g/ mor	KJ/ Kg IX	Ko/Kg K	K5/IIO	3/110/1X	K5/ IIIOI
0	g	15,9994	0,51967	1,3696	249,18	161,059	201,16
O_2	g	31,9988	0,25984	0,9181	0	205,152	-61,166
н	g	1,00794	8,24897	20,622	217,998	114,717	183,795
H_2	g	2,01588	4,12449	14,304	0	130,680	-38,962
OH	g	17,0073	0,48888	1,7576	47,52	189,395	-8,95
H_2O	fl	18,0153	0,46152	4,1819	-285,84	69,93	-306,69
H_2O	g	18,0153	0,46152	1,8646	-241,83	188,835	-298,13
He	g	4,002602	2,07727	5,1932	0	126,153	-37,613
Ne	g	20,1797	0,41202	1,0300	0	146,328	-43,628
Ar	g	39,948	0,20813	0,5203	0	154,846	-46,167
Kr	g	83,80	0,09922	0,2480	0	164,085	-48,922
Xe	g	131,293	0,06333	0,1583	0	169,685	-50,592
F_2	g	37,99680	0,21882	0,8239	0	202,791	-60,462
HF	g	20,00634	0,41559	1,4564	-273,3	173,779	-325,1
Cl_2	g	70,906	0,11726	0,4788	0	223,081	-66,512
HCl	g	36,461	0,22804	0,7991	-92,31	186,902	-148,03
S	fe	32,065	0,25930	0,7095	0	32,054	-9,557
S	g	32,065	0,25930	0,7383	277,17	167,829	227,13
S_2	g	64,130	0,12965	0,5068	128,6	228,17	60,57
SO_2	g	64,064	0,12978	0,6219	-296,8	248,22	-370,8
H_2S	g	34,081	0,24396	1,0049	-20,6	205,81	-81,96
Ν	g	14,0067	0,59361	1,4840	472,7	153,301	427,0
N_2	g	28,0134	0,29681	1,0396	0	191,609	-57,128
NO	g	30,0061	0,27709	0,9965	90,25	210,76	27,41
NO_2	g	46,0055	0,18073	0,7938	33,10	240,04	-38,47
N_2O	g	44,0128	0,18891	0,8700	82,05	219,96	16,47
NH ₃	g	17,0305	0,48821	2,0921	-45,94	192,77	-103,41
C	fe	12,0107	0,69226	0,7091	0	5,74	-1.711
C	g	12,0107	0,69226	1,7350	716,7	158,10	669,5
CO	g	28,0101	0,29684	1,0404	-110.53	197.660	-169.46
CO_2	g	44,010	0,18892	0,8438	-393,51	213,785	-457,25
CH_4	g	16,042	0,51829	2,185	-74,87	186,25	-130,40

Abbildung A. 6: Molare Massen der für den PtG-Prozess relevanten Stoffe [67]

Stoff	Chem. Zeichen	<i>M</i> kg/kmol	H _o MJ/kg	H _o * MJ/kmol	<i>H</i> _o ^{**} MJ/m _n ³	H _u MJ/kg
Kohlenstoff (amorph)	С	12	32,8	393,5	17,6	32,8
Schwefel	S	32	9,25	297	13,2	9,25
Wasserstoff	H_2	2	142,2	286	12,8	120,3

		М	ρ							Ho	Hu
Stoff	Summen- formel		bei 15 °C 1.01 bar	В	estand	teile	in Vo	1%			8
5001		kg/kmol	kg/m	CH ₄	C_aH_b	CO	CO ₂	H ₂	N_2	MJ/kg	MJ/kg
Methan	CH ₄	16,04	0,657	100	-	-	<u> </u>	-	-	55,50	50,01
Acetylen	C ₂ H ₂	26,04	1,074	-	100	-	_	-	573	49,91	48,22
Propan	C ₃ H ₈	44,10	1,801	-	100		-	_	-	50,35	46,35
Butan	C4H10	58,12	2,370	-	100		-	-		49,50	45,72
Kohlenmonoxid	CO	28,01	1,146	-	-	100	-	-	-	10,10	10,10
Leuchtgas I	-	11,2	0,462	32	4	8	2	51	3	49,66	44,32
Leuchtgas II	-	11,0	0,450	23	2,5	13	2	56	3,5	43,64	38,80
Koksofengas	-	11,85	0,486	29	4	8	2	50	7	44,37	39,63
Wassergas	-	15,9	0,652	1	-	42	5	49	3	18,05	16,57
Gichtgas	-	28,2	1,150	-	-	28	8	4	60	3,53	3,46

Abbildung A. 7: Brennwerte des Wasserstoffs H_2 und des Methans CH_4 [68]

Gas	Formel	Dichte (ϱ_N) unter Normalverhältnissen $10^3 \cdot \varrho_N (\text{gml}^{-1})$ lg				
Acetylen	C ₂ H ₂	1,1709	06852			
Ammoniak	NH ₃	0,7714	88728			
Chlor	Cl ₂	3,220	50786			
Chlorwasserstoff	HCl	1,6391	21461			
Kohlendioxyd	CO ₂	1,9768	29597			
Kohlenoxyd	$\begin{array}{c} CO\\ CH_4\\ s^{\frac{1}{2}}O_2\\ O_2 \end{array}$	1,2500	09691			
Luft		1,2929 ¹)	11157			
Methan		0,7168	85540			
Normalgas (ideal)		0,044615	64948			
Sauerstoff		1,42895	15502			
Schwefeldioxyd	SO ₂	2,9263	46632			
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	1,5392	18730			
Stickstoff	N ₂	1,2505	09708			
Stickstoffoxyd	NO	1,3402	12717			
Distickstoffoxyd	N ₂ O	1,9780	29623			
Wasserstoff	H ₂	0,089870	95 361			

Abbildung A. 8: Dichte des CH_4 , H_2 , CO_2 und O_2 [69]

Table 1Compositions and properties of test gases.

	Natural gas (100% NG)	Low calorific gas I (4% N2)	Low calorific gas II (8% N2)	Pure methane (CH ₄)
CH ₄	92.93	89.29	85.64	100
C2H6	5.34	5.13	4.92	0
C_3H_8	1.07	1.03	0.98	0
i-C ₄ H ₁₀	0.22	0.21	0.20	0
n-C ₄ H ₁₀	0.28	0.27	0.26	0
i-C ₅ H ₁₂	0.01	0.01	0.01	0
n-C ₅ H ₁₂	0	0	0	0
N ₂	0.15	4.06	7.98	0
Specific gravity (-)	0.599	0.613	0.628	0.557
Higher heating value (MJ/kg)	49.49	46.43	43.50	50.05
Wobbe index (MJ/kg)	63.94	59.30	54.90	67.06

Abbildung A. 9: Brennwert von Erdgas [55]

A.2 Berechnungen

A.2.1 Berechnung der idealen Anlagen

A.2.1.1 Berechnung des idealen BHKWs

Massenberechnung

Annahme: Für die weitere Berechnung wird davon ausgegangen, dass das BHKW bei Volllast läuft und dabei eine elektrische Leistung von $P_{el,Volllast,BHKW} = 16kW$ und eine thermische Leistung von $P_{th,Volllast,BHKW} = 36kW$ hat.

Bei $P_{el,BHKW} = 1 kWh$ ergibt sich: $P_{th,BHKW} = \frac{1 kWh}{16 kW} \cdot 36 kW = 2,247 kWh$

$$\rightarrow P_{\text{ges,BHKW}} = P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}} = 3,247 \text{ kWh}$$

Mit der molaren Masse von Methan $M_{CH_4} = 0,016 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ wird die Reaktionsenthalpie umgerechnet:

$$\Delta H_{R}^{0} = \frac{-802 \frac{kJ}{mol CH_{4}}}{0,016 \frac{kg CH_{4}}{mol CH_{4}} \cdot 3600 \frac{h}{s}} = -13,924 \frac{kWh}{kg CH_{4}}$$

Daraus lässt sich die Masse an Methan ableiten, welche zur Erzeugung von 1kWh elektr. Leistung benötigt wird:

$$\mathbf{m}_{CH_4} = \frac{3,247 \text{ kWh}}{13,924 \text{ kWh}} = \mathbf{0}, \mathbf{233 \text{ kg}}$$
$$\mathbf{n}_{CH_4} = \frac{0,233 \text{ kg}}{0,016 \text{ kg}} = 14,56 \text{ mol}$$

Über die Molmassen der anderen Stoffe und der Molanteile, lässt sich nun auch die Masse der anderen Stoffe berechnen:

$$\mathbf{m_{O_2}} = \frac{2 \mod O_2}{1 \mod CH_4} \cdot 14,56 \mod CH_4 \cdot 0,032 \frac{\log O_2}{\mod O_2} = \mathbf{0},\mathbf{932 \ kg}$$
$$\mathbf{m_{CO_2}} = \frac{1 \mod CO_2}{1 \mod CH_4} \cdot 14,56 \mod CH_4 \cdot 0,044 \frac{\log CO_2}{\mod CO_2} = \mathbf{0},\mathbf{641 \ kg}$$
$$\mathbf{m_{H_2O}} = \frac{2 \mod H_2O}{1 \mod CH_4} \cdot 14,56 \mod CH_4 \cdot 0,018 \frac{\log H_2O}{\mod H_2O} = \mathbf{0},\mathbf{524 \ kg}$$

Enthalpieberechnung:

Für die Enthalpieberechnung wird eine Standardtemperatur von $T_{ein} = 25$ °C und eine Ausgangstemperatur von $T_{aus} = 500$ °C angenommen [70] [33].

Für die Berechnung der Enthalpie ist die mittlere spezifische Wärmekapazität $\bar{c_p}|_{25^{\circ}C}^{500^{\circ}C}$ für die Produktgase zu ermitteln. Es wird nämlich angenommen, dass die Edukte eine Temperatur von 25 °C aufweisen und deshalb die Temperaturdifferenz bei $\Delta T = 0$ K liegt.

$$c_{p_{H_2O_{(g)},25^{\circ}C}} = 33,590 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$c_{p_{H_2O_{(g)},500^{\circ}C}} = \left(37,494 + \left(\frac{38,723 - 37,494}{100 \text{ K}}\right) \cdot 73,15 \text{ K}\right) \frac{J}{\text{mol K}} = 38,393 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c_p}|_{25^{\circ}C}^{500^{\circ}C}|_{H_2O_{(g)}} = \frac{33,590 \frac{J}{\text{mol K}} + 38,393 \frac{J}{\text{mol K}}}{2} = 35,992 \frac{J}{\text{mol K}} = 5,554 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}}$$

$$c_{p_{CO_{2},25^{\circ}C}} = 37,132 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$c_{p_{CO_{2},500^{\circ}C}} = \left(49,563 + \left(\frac{51,434 - 49,563}{100 \text{ K}}\right) \cdot 73,15 \text{ K}\right) \frac{J}{\text{mol K}} = 50,932 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c_{p}}|_{25^{\circ}C}^{500^{\circ}C}|_{CO_{2}} = \frac{37,132 \frac{J}{\text{mol K}} + 50,932 \frac{J}{\text{mol K}}}{2} = 44,032 \frac{J}{\text{mol K}} = 2,780 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}}$$

$$H_{H_2O_{(g)}} = 0,524 \text{ kg} \cdot 5,554 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 475 \text{ K} = 0,138 \text{ kWh}$$

$$H_{CO_2} = 0,641 \text{ kg} \cdot 2,780 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 475 \text{ K} = 0,085 \text{ kWh}$$

$$H_{CH_4} = 0,233 \text{ kg} \cdot \left(55500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} + 6,181 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K}\right) = 3,592 \text{ kWh}$$

$$H_{O_2} = 0,932 \text{ kg} \cdot 2,552 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K} = 0 \text{ kWh}$$

$$Q_{Abwärme} = (1 \text{ kWh} + 2,247 \text{ kWh}) - (3,592 \text{ kWh} + 0,138 \text{ kWh} + 0,085 \text{ kWh})$$

$$= 0,568 \text{ kWh}$$

A.2.1.2 Berechnung der idealen biologischen Methanisierung

Durch die Berechnung der Masse an Methan $m_{CH_4} = 0,233$ kg, welche für die Erzeugung von 1 kWh produzierter elektrischer Energie nötig ist, können nun die Massen und Enthalpien der Stoffe, welche bei der Methanisierung vorhanden sind, berechnet werden. Bei der idealen Methanisierung wird davon ausgegangen, dass der Umsetzungsgrad des Wasserstoffs und des Kohlenstoffdioxids bei 100% liegt, also im Produktgasstrom nur Methan enthalten ist.

Massenberechnung

$m_{CH_{4},aus} = 0,233 \text{ kg}$

Bei der Erzeugung des Methans werden in etwa 5 Ma.-% Biomasse erzeugt. Nun muss herausgefunden werden, wie groß der gesamte Anteil an Methan ist, der erzeugt werden muss, um die 0,233 kg für das BHKW liefern zu können und der Rest für die Biomasse aufgebraucht wird.

 $\mathbf{m}_{\text{Biomasse}} + \mathbf{m}_{\text{CH}_{4},\text{aus}} = \mathbf{m}_{\text{CH}_{4},\text{gesamt}} = \frac{\mathbf{m}_{\text{CH}_{4}}}{1 - 0.05} = \frac{0.233 \text{ kg}}{0.95} = \mathbf{0}, \mathbf{245 \text{ kg}}$

 $m_{Biomasse} = 0,245 \text{ kg} - 0,233 \text{ kg} = 0,012 \text{ kg}$

T

 $n_{CH_4,gesamt} = \frac{0,245 \text{ kg}}{0,016 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 15,31 \text{ mol}$

 $\mathbf{m}_{\mathbf{H}_{2}} = \frac{4 \text{ mol } \mathbf{H}_{2}}{1 \text{ mol } \mathbf{CH}_{4}} \cdot 15,31 \text{ mol } \mathbf{CH}_{4} \cdot 0,002 \frac{\text{kg } \mathbf{H}_{2}}{\text{mol } \mathbf{H}_{2}} = \mathbf{0}, \mathbf{122 } \text{ kg}$

$$\mathbf{m}_{\mathbf{CO}_2} = \frac{1 \mod \mathbf{CO}_2}{1 \mod \mathbf{CH}_4} \cdot 15,31 \mod \mathbf{CH}_4 \cdot 0,044 \frac{\mathrm{kg} \, \mathrm{CO}_2}{\mathrm{mol} \, \mathrm{CO}_2} = \mathbf{0},\mathbf{674} \, \mathrm{kg}$$

$$\mathbf{m}_{\text{H}_{2}\mathbf{0}} = \frac{2 \text{ mol } \text{H}_{2}\text{ 0}}{1 \text{ mol } \text{CH}_{4}} \cdot 15,31 \text{ mol } \text{CH}_{4} \cdot 0,018 \frac{\text{kg } \text{H}_{2}\text{ 0}}{\text{mol } \text{H}_{2}\text{ 0}} = \mathbf{0},\mathbf{551} \text{ kg}$$

Enthalpieberechnung

Die Betriebstemperatur der biologischen Methanisierung liegt im Durchschnitt bei $T_{aus} = 55^{\circ}C$. Es wird angenommen, dass die Edukte (H_2 und CO_2) die Anlage mit der Standardtemperatur $T_{ein} = 25^{\circ}C$ betreten, weshalb die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten nur für die Produktgase berechnet werden müssen:

$$c_{p_{H_2O_{(1)},25^{\circ}C}} = 75,288 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$c_{p_{H_2O_{(1)},55^{\circ}C}} = \left(75,280 + \left(\frac{75,946-75,280}{73,15\text{ K}}\right) \cdot 28,15\text{ K}\right) \frac{J}{\text{mol K}} = 75,536 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c_p}|_{25^{\circ}C_{H_2O_{(1)}}}^{55^{\circ}C} = \frac{75,288 \frac{J}{\text{mol K}} + 75,536 \frac{J}{\text{mol K}}}{2} = 75,412 \frac{J}{\text{mol K}} = 1,164 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}}$$

$$c_{p_{CH_{4},25^{\circ}C}} = 35,645 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$c_{p_{CH_{4},55^{\circ}C}} = \left(35,707 + \left(\frac{40,489 - 35,707}{100 \text{ K}}\right) \cdot 28,15 \text{ K}\right) \frac{J}{\text{mol K}} = 37,053 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c_{p}}|_{25^{\circ}C_{CH_{4}}}^{55^{\circ}C} = \frac{35,645 \frac{J}{\text{mol K}} + 37,053 \frac{J}{\text{mol K}}}{2} = 36,349 \frac{J}{\text{mol K}} = 6,311 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{H_2} &= 0,122 \text{ kg} \cdot \left(142200 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} + 4,005 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K}\right) = 4,819 \text{ kWh} \\ \mathbf{H}_{CO_2} &= 0,674 \text{ kg} \cdot 2,344 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K} = \mathbf{0} \text{ kWh} \\ \mathbf{H}_{CH_4,\text{gesamt}} &= 0,245 \text{ kg} \cdot \left(55500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} + 6,311 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 30 \text{ K}\right) = 3,782 \text{ kWh} \\ \mathbf{H}_{CH_4} &= 0,233 \text{ kg} \cdot \left(55500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} + 6,311 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 30 \text{ K}\right) = 3,596 \text{ kWh} \\ \mathbf{H}_{Biomasse} &= 3,782 \text{ kWh} - 3,596 \text{ kWh} = \mathbf{0},\mathbf{186} \text{ kWh} \\ \mathbf{H}_{H_2\mathbf{0}_{(1)}} &= 0,551 \text{ kg} \cdot 1,164 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 30 \text{ K} = \mathbf{0},\mathbf{019} \text{ kWh} \\ \mathbf{Q}_{Abwärme} &= 4,819 \text{ kWh} - (3,782 \text{ kWh} + 0,019 \text{ kWh}) = \mathbf{1},\mathbf{018} \text{ kWh} \end{aligned}$$

A.2.1.3 Berechnung der idealen Elektrolyse

Nun können auch die Massen und Enthalpien der Stoffe der Elektrolyse bestimmt werden, da $m_{H_2} = 0,116 \text{ kg}$ nun bekannt ist. Bei der idealen Elektrolyse wird ebenfalls davon ausgegangen, dass der Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,Elektrolyse} = 100\%$ ist.

Massenberechnung

 $m_{H_2} = 0, 122 \text{ kg}$

$$H_2 0 \leftrightarrow \frac{1}{2} 0_2 + H_2 \qquad \Delta H_R^0 = +285,83 \frac{kJ}{\text{mol CH}_4} [71]$$

$$1 \text{mol} \qquad \frac{1}{2} \text{mol} \qquad 1 \text{mol}$$

$$n_{H_2} = \frac{0.122 \text{ kg}}{0.002 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 61 \text{ mol}$$

$$\mathbf{m_{0_2}} = \frac{\frac{1}{2} \text{ mol } 0_2}{1 \text{ mol } H_2} \cdot 61 \text{ mol } H_2 \cdot 0.032 \frac{\text{kg } 0_2}{\text{mol } 0_2} = \mathbf{0}, \mathbf{976 \text{ kg}}$$

$$\mathbf{m_{H_20}} = \frac{1 \text{ mol } H_20}{1 \text{ mol } H_2} \cdot 61 \text{ mol } H_2 \cdot 0.018 \frac{\text{kg } H_20}{\text{mol } H_20} = \mathbf{1}, \mathbf{098 \text{ kg}}$$

Es wird angenommen, dass die Elektrolyse bei Umgebungstemperatur läuft. Damit gilt $T_{ein} = T_{aus} = 25$ °C. Da somit $\Delta T = 0$ K ist, muss die mittlere spezifische Wärmekapazität nicht ermittelt werden.

Enthalpieberechnung

$$H_{H_2} = 0,122 \text{ kg} \cdot \left(142200 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} + 4,005 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K}\right) = 4,819 \text{ kWh}$$
$$H_{H_2O_{(1)}} = 1,098 \text{ kg} \cdot 1,164 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K} = 0 \text{ kWh}$$
$$H_{O_2} = 0,976 \text{ kg} \cdot 2,552 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K} = 0 \text{ kWh}$$

Da der Umwandlungsgrad des Wassers bei $\eta_{U,H_2O,Elektrolyse} = 100\%$ liegt bzw. der Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,Elektrolyse} = 100\%$ beträgt, tritt kein Wasser aus der Elektrolyse aus. Damit ergibt sich: $H_{H_2O_{(1)},aus} = 0kWh$. Außerdem entsteht keine Abwärme $Q_{Abwärme}$, da der Prozesswirkungsgrad bei der Elektrolyse genauso groß ist wie der energetische Wirkungsgrad.

 $\eta_{\text{Prozess,Elektrolyse}} = \eta_{\text{energetisch,Elektrolyse}} = 100\% \rightarrow \mathbf{Q}_{\text{Abwärme}} = \mathbf{0} \text{ kWh}$ Daraus folgt für die elektrische Leistung:

 $\mathbf{P}_{el.ELektrolyse} = 4,819 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh} = \mathbf{4}, \mathbf{819} \text{ kWh}$

A.2.1.4 Berechnung der idealen DAC-Anlage

Bei der idealen DAC-Anlage wird angenommen, dass der Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,DAC} = 100\%$ ist, also genauso viel Energie aufgewendet wird, wie für das Prozessziel, den CO₂ zu binden und wieder von dem Adsorptionsmittel zu lösen, nötig ist.

Massenberechnung

Massenanteil von Kohlenstoffdioxid in der Luft: 417 ± 20 ppm $\approx 0.0417\%$ [53]

$$m_{CO_2} = 0,674 \text{ kg}$$

 $\begin{array}{rcl} \text{CO}_2 &+& 2 \ \text{RNH}_2 &\leftrightarrow & \text{RNHCOO}^- + \ \text{RNH}_3^+ & \Delta \text{H}_R^0 = -0.354 \ \frac{\text{kWh}}{\text{kg CO}_2} \\ 1 \ \text{mol} & 2 \ \text{mol} & 1 \ \text{mol} & 1 \ \text{mol} \end{array}$

 $\mathbf{m}_{\text{Luft,ein}} = 0,674 \text{ kg CO}_2 \cdot \frac{100\%}{0,0417\%} = \mathbf{1616}, \mathbf{307 kg}$

Es wird angenommen, dass das komplette CO_2 aus der einströmenden Luft adsorbiert wird. Daraus folgt:

 $m_{Luft.aus} = 1616,307 \text{ kg} - 0,674 \text{ kg} = 1615,633 \text{ kg}$

Zudem wird angenommen, dass kein Wasserdampf, an dem Adsorptionsmittel, adsorbiert wird:

 $m_{H_20} = 0 \; kg \; \rightarrow \; H_{H_20} = 0 \; kWh$

Enthalpieberechnung

$$c_{p_{CO_{2},25^{\circ}C}} = 37,132 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$c_{p_{CO_{2},100^{\circ}C}} = \left(37,217 + \left(\frac{41,326 - 37,217}{100 \text{ K}}\right) \cdot 73,15 \text{ K}\right) \frac{J}{\text{mol K}} = 40,223 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c_{p}}|_{25^{\circ}C}^{100^{\circ}C}|_{CO_{2}} = \frac{37,132 \frac{J}{\text{mol K}} + 40,223 \frac{J}{\text{mol K}}}{2} = 38,678 \frac{J}{\text{mol K}} = 2,442 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}}$$

$$H_{CO_{2}} = 0,674 \text{ kg} \cdot 2,442 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 75 \text{ K} = 0,012 \text{ kWh}$$

Die benötigte thermische Energie für die Desorption lässt sich mittels der Reaktionsenthalpie zwischen dem CO_2 und dem Adsorptionsmittel bestimmen. Bei der idealen DAC-Anlage wird davon ausgegangen, dass die thermische Energie genauso groß sein muss, wie die Reaktionsenthalpie, um das CO_2 von dem Adsorptionsmittel zu lösen.

$$\mathbf{P_{th,DAC}} = 0,674 \text{ kg CO}_2 \cdot 0,354 \frac{\text{kWh}}{\text{kg CO}_2} = \mathbf{0}, \mathbf{239 \text{ kWh}}$$

Für die Adsorption wird angenommen, dass die elektrische Leistung bei $P_{el,DAC} = 0.3 \frac{kWh}{kg CO_2}$ liegt, wie es in der Literatur beschrieben ist.

$$P_{el,DAC} = 0,673 \text{ kg CO}_2 \cdot 0,3 \frac{\text{kWh}}{\text{kg CO}_2} = 0,202 \text{ kWh}$$

 $\mathbf{Q}_{Abwarme,DAC} = (0,239 \text{ kWh} + 0,202 \text{ kWh}) - 0,012 \text{ kWh} = \mathbf{0}, 429 \text{ kWh}$

A.2.1.5 Berechnung der gesamten idealen PtG-Anlage

Hier werden lediglich die Summen der Energie- und Massenströme berechnet.

Energiebilanz:

 $\begin{aligned} \mathbf{Q}_{Abwärme,PtG} &= \mathbf{Q}_{Abwärme,DAC} + \mathbf{Q}_{Abwärme,Elektrolyse} + \mathbf{Q}_{Abwärme,Methanisierung} + \\ \mathbf{Q}_{Abwärme,BHKW} &= 0,429 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh} + 1,018 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh} = \mathbf{1}, \mathbf{447} \text{ kWh} \end{aligned}$

 $\mathbf{H}_{\mathbf{H_2O},\mathbf{aus}} = \mathbf{H}_{\mathbf{H_2O},\mathbf{aus},\mathbf{DAC}} + \mathbf{H}_{\mathbf{H_2O},\mathbf{aus},\mathbf{Elektrolyse}} + \mathbf{H}_{\mathbf{H_2O},\mathbf{aus},\mathbf{Methanisierung}} + \mathbf{H}_{\mathbf{H_2O},\mathbf{aus},\mathbf{BHKW}}$

= 0 kWh + 0 kWh + 0,019 kWh + 0,138 kWh = 0,157 kWh

Massenbilanz:

 $\mathbf{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{aus}} = m_{\text{H}_2\text{O},\text{aus},\text{DAC}} + m_{\text{H}_2\text{O},\text{aus},\text{Elektrolyse}} + m_{\text{H}_2\text{O},\text{aus},\text{Methanisierung}} + m_{\text{H}_2\text{O},\text{aus},\text{BHKW}}$ $= 0 \text{ kg} + 0 \text{ kg} + 0.551 \text{ kg} + 0.524 \text{ kg} = \mathbf{1}, \mathbf{075 \text{ kg}}$

A.2.2 Berechnung der realen Anlagen

A.2.2.1 Berechnung des realen BHKWs

Als Annahme gilt weiterhin (wie schon bei der Berechnung des ideale BHKWs), dass das BHKW bei Volllast betrieben wird und dabei $P_{el,Volllast,BHKW} = 16kW$ und $P_{th,Volllast,BHKW} = 36kW$ beträgt. Bei einer produzierten elektrischen Leistung von $P_{el,BHKW} = 1$ kWh ergibt sich:

 $P_{\text{th,BHKW}} = \frac{1 \text{ kWh}}{16 \text{ kW}} \cdot 36 \text{ kW} = 2,247 \text{ kWh}$

Über die Volumenkonzentration der Gase kann mittels der jeweiligen Dichten die Massenkonzentration bestimmt werden:

$c_{CH_4} = 74,427 \%$	$\varrho_{\rm CH_4} = 0,7168 \ \frac{\rm kg}{\rm m^3}$
c _{H2} = 16,520 %	$\varrho_{H_2} = 0,0899 \ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$c_{CO_2} = 10,014 \%$	$\varrho_{CO_2} = 1,9768 \ \frac{kg}{m^3}$
c ₀₂ = 0,009 %	$\varrho_{0_2} = 1,4289 \ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

74,427 % · 0,7168 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ = 0,5335 kg 16,520 % · 0,0899 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ = 0,0149 kg 10,014 % · 1,9768 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ = 0,1980 kg 0,009 % · 1,4289 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ = 0,0001 kg 0,5335 kg + 0,0149 kg + 0,1980 kg + 0,0001 kg = 0,7465 kg

$$\beta_{CH_4} = \frac{0,5335 \text{ kg}}{0,7465 \text{ kg}} = 71,467 \%$$

$$\beta_{H_2} = \frac{0,0149 \text{ kg}}{0,7465 \text{ kg}} = 1,996 \%$$

$$\beta_{CO_2} = \frac{0,1980 \text{ kg}}{0,7465 \text{ kg}} = 26,524 \%$$

$$\beta_{O_2} = \frac{0,0001 \text{ kg}}{0,7465 \text{ kg}} = 0,013 \%$$

Da lediglich das CH_4 und das H_2 eine Enthalpie aufweisen, werden nun für die weitere Berechnung die Massenanteile zwischen diesen beiden Gasen ermittelt:

$$Massenanteil_{CH_4} = \frac{71,467 \%}{71,467 \% + 1,996 \%} = 97,283 \%$$

Massenanteil_{H₂} =
$$\frac{1,996 \%}{71,467 \% + 1,996 \%}$$
 = 2,717 %
→ m_{H₂} = $\frac{2,717 \%}{97,283 \%}$ m_{CH₄} = 0,0279 · m_{CH₄}

Über den energetischen Wirkungsgrad lässt sich nun die Masse an $\rm CH_4$ bestimmen:

$$\begin{split} \eta_{\text{energetisch,BHKW}} &= \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{H_{\text{CH}_4} + H_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{m_{\text{CH}_4} \cdot H_{\text{O,CH}_4} + m_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{O,H}_2}} \\ &\to m_{\text{CH}_4} \cdot H_{\text{O,CH}_4} + 0,0279 \cdot m_{\text{CH}_4} \cdot H_{\text{O,H}_2} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{\eta_{\text{energetisch,BHKW}}} \\ &\to (H_{\text{O,CH}_4} + 0,0279 \cdot H_{\text{O,H}_2}) \cdot m_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{\eta_{\text{energetisch,BHKW}}} \\ &\to m_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{el,BHKW}} + P_{\text{th,BHKW}}}{\eta_{\text{energetisch,BHKW}} \cdot (H_{\text{O,CH}_4} + 0,0279 \cdot H_{\text{O,H}_2})} \\ &\to m_{\text{CH}_4} = \frac{1 \text{ kWh} + 2,247 \text{ kWh}}{99,979\% \cdot (55500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1h}{3600\text{s}} + 0,0279 \cdot 142200 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1h}{3600\text{s}})} \\ &\to m_{\text{CH}_4} = 0,197 \text{ kg} \end{split}$$

$$\mathbf{m}_{\text{H}_2} = 0,0279 \cdot \mathbf{m}_{\text{CH}_4} = 0,0279 \cdot 0,197 \text{ kg} = \mathbf{0},005 \text{ kg}$$

 $\mathbf{m}_{\text{gesamt}} = (0,197 \text{ kg} + 0,005 \text{ kg}) \cdot \frac{100\%}{71,467\% + 1,996\%} = 0,275 \text{ kg}$

$$\begin{split} \mathbf{m_{CO_2}} &= 26{,}524~\%~\cdot~0{,}275~\mathrm{kg} = \mathbf{0}{,}\mathbf{073}~\mathrm{kg} \\ \mathbf{m_{O_2}} &= 0{,}013~\%~\cdot~0{,}275~\mathrm{kg} \approx \mathbf{0}{,}\mathbf{000}~\mathrm{kg} \end{split}$$

Mittels der Massen und den Brennwerten, können nun die Enthalpien der Stoffe bestimmt werden. Da davon ausgegangen wird, dass das Gas das BHKW bei Umgebungstemperatur erreicht, sind nur die brennbaren Gase (CH_4 und H_2) von Bedeutung:

$$H_{CH_4} = 0,197 \text{ kg} \cdot 55500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} = 3,037 \text{ kWh}$$
$$H_{H_2} = 0,005 \text{ kg} \cdot 142200 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} = 0,198 \text{ kWh}$$

Es finden folgende Reaktionen bei der Verbrennung statt:

$$\begin{array}{rcl} H_2 & + & \displaystyle\frac{1}{2}O_2 & \leftrightarrow & H_2O \\ & 1 mol & \displaystyle\frac{1}{2}mol & 1 mol \end{array} \end{array} \Delta H^0_R = & -241 \; \displaystyle\frac{kJ}{mol \; CH_4} \; [51, \, S. \, 4220] \\ \end{array}$$

Über diese Reaktionen können durch die Molverhältnisse die Massen der Abgase ($H_2O \ \mbox{Ind} \ CO_2$) und des O_2 bestimmt werden:

$$M_{CH_{4}} = 16,042 \frac{g}{mol}$$

$$M_{H_{2}} = 2,016 \frac{g}{mol}$$

$$M_{CO_{2}} = 44,010 \frac{g}{mol}$$

$$M_{H_{2}O} = 18,015 \frac{g}{mol}$$

$$M_{O_{2}} = 31,999 \frac{g}{mol}$$

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} = \frac{197 \text{ g}}{16,042 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 12,280 \text{ mol}$$
$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{5 \text{ g}}{2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,480 \text{ mol}$$

$$\mathbf{m}_{0_{2}} = \frac{n_{0_{2}}}{1 \mod CH_{4}} \cdot n_{CH_{4}} \cdot M_{0_{2}} + \frac{n_{0_{2}}}{1 \mod H_{2}} \cdot n_{H_{2}} \cdot M_{0_{2}}$$

$$= \frac{2 \mod 0_{2}}{1 \mod CH_{4}} \cdot 12,280 \mod \cdot 31,999 \frac{g}{mol} + \frac{\frac{1}{2} \mod 0_{2}}{1 \mod H_{2}} \cdot 2,480 \mod \cdot 31,999 \frac{g}{mol} = \mathbf{0},\mathbf{826 kg}$$

$$\mathbf{m}_{CO_{2}} = \frac{n_{CO_{2}}}{1 \mod CH_{4}} \cdot n_{CH_{4}} \cdot M_{CO_{2}} + m_{CO_{2},ein}$$

$$= \frac{1 \mod CO_{2}}{1 \mod CH_{4}} \cdot 12,280 \mod \cdot 44,010 \frac{g}{mol} + 0,073 \ \mathrm{kg} = \mathbf{0},\mathbf{613 kg}$$

$$\mathbf{m}_{H_{2}O} = \frac{n_{H_{2}O}}{1 \mod CH_{4}} \cdot n_{CH_{4}} \cdot M_{H_{2}O} + \frac{n_{H_{2}O}}{1 \mod H_{2}} \cdot n_{H_{2}} \cdot M_{H_{2}O}$$

$$= \frac{2 \mod H_{2}O}{1 \mod CH_{4}} \cdot 12,280 \mod \cdot 18,015 \frac{g}{mol} + \frac{1 \mod H_{2}O}{1 \mod H_{2}} \cdot 2,480 \mod \cdot 18,015 \frac{g}{mol} = \mathbf{0},\mathbf{487 kg}$$

Schließlich können die Enthalpien des H_2O und des CO_2 und die Abwärme bestimmt werden. Dabei werden die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten aus Kapitel A.2.1.1:

$$H_{H_20} = 0,487 \text{ kg} \cdot 5,554 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 475 \text{ K} = 0,128 \text{ kWh}$$
$$H_{C0_2} = 0,613 \text{ kg} \cdot 2,780 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 475 \text{ K} = 0,081 \text{ kWh}$$

A.2.2.2 Berechnung der realen biologischen Methanisierung

Durch die Berechnung des idealen BHKWs sind die Massen des Produktgases der Mechanisierung bereits bekannt. Da die Methanisierung bei einer Temperatur von $T_{Prozess} = T_{aus} = 55 \text{ }^{\circ}C$ betrieben wird, können für die Stoffe im Produktgas die Enthalpien berechnet werden. Dafür sind noch die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten $\overline{c_p}|_{25^{\circ}C_{CO_2}}^{55^{\circ}C}$, $\overline{c_p}|_{25^{\circ}C_{O_2}}^{55^{\circ}C}$ und $\overline{c_p}|_{25^{\circ}C_{H_2}}^{55^{\circ}C}$ zu berechnen:

$$c_{p_{CO_{2},25^{\circ}C}} = 37,132 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$c_{p_{CO_{2},55^{\circ}C}} = \left(37,217 + \left(\frac{41,326 - 37,217}{100 \text{ K}}\right) \cdot 28,15 \text{ K}\right) \frac{J}{\text{mol K}} = 38,374 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c_{p}}|_{25^{\circ}C_{CO_{2}}}^{55^{\circ}C} = \frac{37,132 \frac{J}{\text{mol K}} + 38,374 \frac{J}{\text{mol K}}}{2} = 37,753 \frac{J}{\text{mol K}} = 0,239 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}}$$

$$c_{p_{O_{2},25^{\circ}C}} = 29,376 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$c_{p_{O_{2},55^{\circ}C}} = \left(29,385 + \left(\frac{30,106-29,385}{100 \text{ K}}\right) \cdot 28,15 \text{ K}\right) \frac{J}{\text{mol K}} = 29,588 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c_{p}}|_{25^{\circ}C_{O_{2}}}^{55^{\circ}C} = \frac{29,376 \frac{J}{\text{mol K}} + 29,588 \frac{J}{\text{mol K}}}{2} = 29,482 \frac{J}{\text{mol K}} = 0,256 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}}$$

$$c_{p_{H_{2},25^{\circ}C}} = 28,836 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$c_{p_{H_{2},55^{\circ}C}} = \left(28,849 + \left(\frac{29,182 - 28,849}{100 \text{ K}}\right) \cdot 28,15 \text{ K}\right) \frac{J}{\text{mol K}} = 28,943 \frac{J}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c_{p}}|_{25^{\circ}C_{H_{2}}}^{55^{\circ}C} = \frac{28,836 \frac{J}{\text{mol K}} + 28,943 \frac{J}{\text{mol K}}}{2} = 28,890 \frac{J}{\text{mol K}} = 4,012 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{CH_4} &= \mathbf{m}_{CH_4} \cdot \left(\mathbf{H}_{0,CH_4} + \bar{c_p} |_{25^{\circ}C_{CH_4}}^{55^{\circ}C} \cdot \Delta T \right) \\ &= 0,197 \text{ kg} \cdot \left(55500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} + 0,631 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 30 \text{ K} \right) = \mathbf{3}, \mathbf{041} \text{ kWh} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\mathbf{H}_{2},\mathbf{aus}} &= \mathbf{m}_{\mathrm{H}_{2},\mathrm{aus}} \cdot \left(\mathbf{H}_{\mathrm{O},\mathrm{H}_{2}} + \bar{c_{\mathrm{p}}}|_{25^{\circ}\mathrm{C}_{\mathrm{H}_{2}}}^{55^{\circ}\mathrm{C}} \cdot \Delta \mathrm{T}\right) \\ &= 0,005 \text{ kg} \cdot \left(142200 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg}} \cdot \frac{1\mathrm{h}}{3600\mathrm{s}} + 4,012 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{kWh}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{K}} \cdot 30 \mathrm{ K}\right) = \mathbf{0}, \mathbf{198} \mathrm{ \, \mathbf{kWh}} \\ \mathbf{H}_{\mathbf{C0}_{2},\mathbf{aus}} &= \mathbf{m}_{\mathrm{C0}_{2},\mathrm{aus}} \cdot \left(\mathbf{H}_{\mathrm{O},\mathrm{C0}_{2}} + \bar{c_{\mathrm{p}}}|_{25^{\circ}\mathrm{C}_{\mathrm{C0}_{2}}}^{55^{\circ}\mathrm{C}} \cdot \Delta \mathrm{T}\right) \\ &= 0,073 \mathrm{ \, kg} \cdot \left(0 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg}} \cdot \frac{1\mathrm{h}}{3600\mathrm{s}} + 0,239 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{kWh}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{K}} \cdot 30 \mathrm{ \, K}\right) = \mathbf{0}, \mathbf{001} \mathrm{ \, \mathbf{kWh}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\mathbf{0}_{2}} &= \mathbf{m}_{\mathbf{0}_{2}} \cdot \left(\mathbf{H}_{\mathbf{0},\mathbf{0}_{2}} + \overline{c_{p}} |_{25^{\circ}C_{\mathbf{0}_{2}}}^{55^{\circ}C} \cdot \Delta \mathbf{T} \right) \\ &= 0,000 \text{ kg} \cdot \left(0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} + 0,256 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 30 \text{ K} \right) = \mathbf{0}, \mathbf{000} \text{ kWh} \end{aligned}$$

Wie bei der realen biologischen Methanisierung wird angenommen, dass das Massenverhältnis zwischen produzierten CH₄ und produzierter Biomasse bei 20:1 liegt.

$$\mathbf{m}_{\text{Biommasse}} = 5 \% \cdot \mathbf{m}_{\text{CH}_{4}} = 5 \% \cdot 0,197 \text{ kg} = \mathbf{0}, \mathbf{010} \text{ kg}$$

Auch die Annahme, dass der Brennwert derselbe ist, besteht weiterhin:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{Biommasse}} &= \mathbf{m}_{\text{Biommasse}} \cdot \left(\mathbf{H}_{\text{O,Biomasse}} + \bar{c_{p}} |_{25^{\circ}\text{C}}^{55^{\circ}\text{C}} \right) \\ &= 0,010 \text{ kg} \cdot \left(55500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} + 0,631 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 30 \text{ K} \right) = \mathbf{0}, \mathbf{154} \text{ kWh} \end{aligned}$$

Am TEC wird der Volumenstrom des Produktgases, sowie des produzierten Wassers nicht gemessen, weshalb die Berechnung stöchiometrisch erfolgen muss. In der Theorie werden dabei die Eduktgase, H_2 und CO_2 , in einem Volumenverhältnis von 4:1 dem System hinzugefügt. Bei der Anlage am TEC liegt das Volumenverhältnis bei etwa 2,5:1. In der Literatur wurde ein geringeres Volumenverhältnis als 4:1 noch nicht dokumentiert, weshalb die Berechnung in dieser Arbeit mit einem Volumenverhältnis von 4:1 fortgeführt wird.

Über die stöchiometrische Gleichung kann mittels der molaren Masse M das Massenverhältnis zwischen dem CH₄ und dem H₂O ermittelt werden:

4 H₂: 4 mol
$$\cdot$$
 0,002 $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ = 0,008 kg
CO₂: 1 mol \cdot 0,044 $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ = 0,044 kg

CH₄: 1 mol · 0,016
$$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$
 = 0,016 kg
2 H₂O: 2 mol · 0,018 $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ = 0,036 kg
4 H₂ + CO₂ ↔ CH₄ + 2H₂O
0,008 kg 0,044 kg 0,016 kg 0,036 kg

Mit den ermittelten Massen können nun die einzelnen Massenverhältnisse berechnet werden, über diese können im weiteren Verlauf die fehlenden Massen bestimmt werden.

Massenverhältnis_{H2O/CH4} =
$$\frac{0,036 \text{ kg}}{0,016 \text{ kg}}$$
 = 2,25 $\frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg CH}_4}$
Massenverhältnis_{H2,ein/CH4} = $\frac{0,008 \text{ kg}}{0,016 \text{ kg}}$ = 0,5 $\frac{\text{kg H}_2}{\text{kg CH}_4}$
Massenverhältnis_{CO2,ein/CH4} = $\frac{0,044 \text{ kg}}{0,016 \text{ kg}}$ = 2,75 $\frac{\text{kg CO}_2}{\text{kg CH}_4}$

 $\mathbf{m}_{\mathbf{H_20}} = \text{Massenverhältnis}_{\mathbf{H_2O/CH_4}} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{CH_4}}$

$$= 2,25 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg CH}_4} \cdot 0,197 \text{ kg} = 0,443 \text{ kg}$$

 $\mathbf{m}_{\mathbf{H}_{2},\mathbf{ein}} = \text{Massenverhältnis}_{\mathbf{H}_{2},\mathbf{ein}/\mathbf{CH}_{4}} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{CH}_{4}} + \mathbf{m}_{\mathbf{H}_{2},\mathbf{aus}}$

=
$$0.5 \frac{\text{kg H}_2}{\text{kg CH}_4} \cdot 0.197 \text{ kg} + 0.005 \text{ kg} = 0.104 \text{ kg}$$

 $\mathbf{m}_{CO_2,ein} = Massenverhältnis_{CO_2,ein/CH_4} \cdot m_{CH_4} + m_{CO_2,aus}$

$$= 2,75 \frac{\text{kg CO}_2}{\text{kg CH}_4} \cdot 0,197 \text{ kg } + 0,073 \text{ kg } = 0,615 \text{ kg}$$

Über die Massen lassen sich nun die restlichen Enthalpien berechnen:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\mathbf{H_20}} &= 0,443 \text{ kg} \cdot 1,164 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 30 \text{ K} = \mathbf{0}, \mathbf{015 \text{ kWh}} \\ \mathbf{H}_{\mathbf{H_2,ein}} &= 0,104 \text{ kg} \cdot \left(142200 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} + 4,005 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K}\right) = \mathbf{4}, \mathbf{108 \text{ kWh}} \\ \mathbf{H}_{\mathbf{C0_2,ein}} &= 0,615 \text{ kg} \cdot 2,344 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 0 \text{ K} = \mathbf{0} \text{ kWh} \end{aligned}$$

Über das berechnete Verhältnis zwischen elektrischer Leistung $P_{el,Methanisierung}$ der Methanisierung und dem einströmenden H₂, welche Verhältnis_{Pel/mH2} = 114,824 $\frac{kWh}{kg H_2}$ kann die elektrische Leistung berechnet werden.
$\mathbf{P}_{el,Methanisierung} = Verhältnis_{P_{el/m_{H_2,ein}}} \cdot m_{H_2,ein}$

= 114,824
$$\frac{\text{kWh}}{\text{kg H}_2} \cdot 0,104 \text{ kg} = 11,942 \text{ kWh}$$

 $Q_{Abwärme} = H_{H_2,ein} + P_{el,Methanisierung} - H_{H_2,aus} - H_{CH_4} - H_{CO_2,aus} - H_{Biommasse} - H_{H_2O}$ = 4,108 kWh + 11,942 kWh - 0,198 kWh - 3,041 kWh - 0,001 kWh - 0,154 kWh

-0,015 kWh = 12,641 kWh

A.2.2.3 Berechnung des idealen Elektrolyseurs

Durch die Wirkungsgradberechnung des idealen Elektrolyseurs ist der energetische Wirkungsgrad bekannt und beträgt $\eta_{\text{energetisch, Elektrolyse}} = 76,982$ %. Über die, in der Berechnung der realen Methanisierung, ermittelte Enthalpie des H₂, kann die elektrische Leistung $P_{el, ELektrolyse}$ bestimmt werden.

 $\eta_{\text{energetisch,Elektrolyse}} = \frac{H_{H_2}}{P_{\text{el,ELektrolyse}}}$ $\rightarrow P_{\text{el,ELektrolyse}} = \frac{H_{H_2}}{\eta_{\text{energetisch,Elektrolyse}}} = \frac{4,108 \text{ kWh}}{76,982 \%} = 5,336 \text{ kWh}$

Wie schon bei der idealen Elektrolyse wird angenommen, dass das komplette Wasser $\rm H_2O$ in $\rm O_2$ und $\rm H_2$ umgewandelt wird.

H₂0 ↔
$$\frac{1}{2}O_2$$
 + H₂
1mol $\frac{1}{2}$ mol 1mol
n_{H₂} = $\frac{0,104 \text{ kg}}{0,002 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 52 \text{ mol}$
m_{0₂} = $\frac{\frac{1}{2} \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } \text{H}_2} \cdot 52 \text{ mol } \text{H}_2 \cdot 0,032 \frac{\text{kg } O_2}{\text{mol } O_2} = 0,832 \text{ kg}$
m_{H₂0} = $\frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{H}_2} \cdot 52 \text{ mol } \text{H}_2 \cdot 0,018 \frac{\text{kg } \text{H}_2\text{O}}{\text{mol } \text{H}_2\text{O}} = 0,936 \text{ kg}$

Auch bei dem realen Prozess wird angenommen, dass die Elektrolyse bei Umgebungstemperatur läuft. Damit gilt $T_{ein} = T_{aus} = 25$ °C. Da somit $\Delta T = 0$ K ist, muss die mittlere spezifische Wärmekapazität nicht ermittelt werden und das H_20 und das O_2 weisen keine Enthalpie auf.

 $Q_{Abwarme} = P_{el,ELektrolyse} - H_{H_2} = 5,336 \text{ kWh} - 4,108 \text{ kWh} = 1,228 \text{ kWh}$

A.2.2.4 Berechnung der realen DAC-Anlage

In der Berechnung für die reale Methanisierung wurde eine Masse an CO_2 von $m_{CO_2,ein} = 0,615 \text{ kg}$ berechnet. Zudem hat die Wirkungsgradberechnung ergeben, dass der Prozesswirkungsgrad bei $\eta_{Prozess,DAC} = 2,215 \%$ und der energetische Wirkungsgrad bei $\eta_{energetisch,DAC,Desorption} = 0,115 \%$ liegt.

Die Enthalpie des CO_2 kann mittels der mittleren spezifischen Wärmekapazität $\bar{c_p}|_{25^{\circ}C}^{100^{\circ}C}|_{CO_2}$, welche bereits für die ideale DAC-Anlage berechnet wurde, ermittelt werden.

$$\mathbf{H_{CO_2}} = \mathbf{m_{CO_2,ein}} \cdot \bar{c_p} |_{25^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} \cdot \Delta T = 0,615 \text{ kg} \cdot 2,442 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{kg K}} \cdot 75 \text{ K} = \mathbf{0}, \mathbf{011 \text{ kWh}}$$

Über die Formel für den Prozesswirkungsgrad kann die thermische Leistung der Desorption bestimmt werden.

$$\eta_{\text{Prozess,DAC,Desorption}} = \frac{\Delta H_{\text{R,DAC}}^{0} \cdot m_{\text{CO}_{2}}}{P_{\text{th,DAC}}}$$

$$\rightarrow \mathbf{P_{th,DAC}} = \frac{\Delta H_{R,DAC}^{0} \cdot m_{CO_2}}{\eta_{Prozess,DAC,Desoprtion}} = \frac{0,354 \frac{kWh}{kg CO_2} \cdot 0,615 \text{ kg}}{2,215 \%} = 9,829 \text{ kWh}$$

Die elektrische Leistung des Adsorptionsprozesses kann über den ermittelten Prozesswirkungsgrad $\eta_{Prozess,DAC,Adsorption}$ der Adsorption berechnet werden.

$$\eta_{\text{Prozess,DAC,Adsorption}} = \frac{P_{\text{el,ideal,DAC,Adsorption}}}{P_{\text{el,DAC}}}$$
$$\rightarrow P_{\text{el,DAC}} = \frac{P_{\text{el,ideal,DAC,Adsorption}}}{\eta_{\text{Prozess,DAC,Adsorption}}} = \frac{0.3 \text{ kWh}}{8,614 \%} = 3,483 \text{ kWh}$$

Mittels des Prozesswirkungsgrades der Adsorption $\eta_{Prozess,DAC,Adsorption}$ kann zudem die Masse an Luft $m_{Luft,ein}$ bestimmt werden, welche das System durchströmt.

$$\mathbf{m}_{Luft,ein} = \mathbf{m}_{CO_2} \cdot \frac{100\%}{\text{Massenanteil}_{CO_2} \cdot \eta_{\text{Prozess,DAC,Adsorption}}}$$

= 0,615 kg CO₂ \cdot \frac{100\%}{0,0417\% \cdot \cdot

 $m_{Luft,aus} = 17121,200 \text{ kg} - 0,615 \text{ kg} = 17120,585 \text{ kg}$

Zur Vereinfachung wird weiterhin angenommen, dass kein Wasserdampf $\rm H_2O$ an dem Adsorptionsmittel adsorbiert wird.

 $\mathbf{Q}_{Abwarme} = (9,829 \text{ kWh} + 3,483 \text{ kWh}) - 0,011 \text{ kWh} = \mathbf{13},\mathbf{301} \text{ kWh}$

A.2.2.5 Berechnung der gesamten realen PtG-Anlage

Hier werden lediglich die Summen der Energie- und Massenströme berechnet.

 $\mathbf{Q}_{Abwärme,PtG} = \mathbf{Q}_{Abwärme,DAC} + \mathbf{Q}_{Abwärme,Elektrolyse} + \mathbf{Q}_{Abwärme,Methanisierung} + \mathbf{Q}_{Abwärme,Methanisierung}$

 $Q_{Abwarme,BHKW} = 13,301 \text{ kWh} + 1,228 \text{ kWh} + 12,641 \text{ kWh} + 0 \text{ kWh} = 27,170 \text{ kWh}$

 $\mathbf{H}_{\text{H}_{2}\text{O},\text{aus}} = \mathbf{H}_{\text{H}_{2}\text{O},\text{aus},\text{DAC}} + \mathbf{H}_{\text{H}_{2}\text{O},\text{aus},\text{Elektrolyse}} + \mathbf{H}_{\text{H}_{2}\text{O},\text{aus},\text{Methanisierung}} + \mathbf{H}_{\text{H}_{2}\text{O},\text{aus},\text{BHKW}}$

= 0 kWh + 0 kWh + 0,015 kWh + 0,128 kWh = 0,143 kWh

 $\mathbf{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{aus}} = m_{\text{H}_2\text{O},\text{aus},\text{DAC}} + m_{\text{H}_2\text{O},\text{aus},\text{Elektrolyse}} + m_{\text{H}_2\text{O},\text{aus},\text{Methanisierung}} + m_{\text{H}_2\text{O},\text{aus},\text{BHKW}}$ $= 0 \text{ kg} + 0 \text{ kg} + 0.443 \text{ kg} + 0.487 \text{ kg} = \mathbf{0}, \mathbf{930} \text{ kg}$

Erklärung zur selbstständigen Bearbeitung einer Abschlussarbeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Ort

Datum

Unterschrift im Original