



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Science

**Simulation der Wasserstoffabtrennung mittels Membran und Rezyklierung
des Produktgases aus dem MEDEA Plasmacracking Prozess**

Bachelorarbeit
im Studiengang
B.Sc. Umwelttechnik
Verfasst von

Charles-Lennhard Jouvin



18.11.2024

1. Prüfer: Prof. Dr.-Ing.

Torsten Birth-Reichert

HAW Hamburg (CC4E)

2. Prüfer: M.Sc.

Kirsten Esdohr

HAW Hamburg (CC4E)

Inhalt

Inhalt.....	1
Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	5
Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis	6
Abkürzungen	6
Formelzeichen	6
Einheiten.....	7
1. Motivation und Zielstellung.....	8
1.1. Problemstellung.....	8
1.2. Zielstellung der Arbeit.....	9
2. Stand von Wissenschaft und Technik.....	11
2.1. Plasmacracking.....	11
2.1.1 Überblick und Allgemeines.....	11
2.1.2 Funktionsweise der Plasmacracking-Anlage MEDEA	13
2.1.3 Generelle Informationen zum Forschungsprojekt MEDEA.....	15
2.2. Membranen zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen	16
2.3. Kategorisierung von Wasserstoff.....	23
2.4. Simulationssoftware DWSIM	26
3. Vorgehen und Datengrundlage.....	28
3.1. Methodik – Vorgehen und Erläuterung der weiteren Arbeitsweise	28
3.2. Datengrundlage	28
3.2.1 Verwendete Hard- und Software	29
3.2.2 Datengrundlage für die Edukt- und Produktgase sowie Betriebszustände.....	29
3.2.3 Datengrundlage für die Membran	34
4. Praktische Umsetzung der Modellierung.....	38
4.1. Darstellung der Anlage in DWSIM.....	38
4.2. Trennung von Wasserstoff mittels Membran in DWSIM.....	42
4.3. Trennung von Wasserstoff und restlichem Produktgas mittels Membran mit anschließendem Rezyklieren der Restgase	47
5. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse.....	50
5.1. Ergebnisse der Membrantrennung des Wasserstoffs	50
5.2. Ergebnisse einer Wasserstofftrennung mit anschließender Rezyklierung des Restgases	58

5.3. Kritische Auseinandersetzung mit den Ergebnissen und Verbesserungsansätze.....	62
6. Zusammenfassung und Ausblick	65
Literaturverzeichnis	68
Anhang	70
A) Variation der Membranfläche A_1 bei verschiedenen Betriebsparametern.....	70
B) Variation der Membranfläche A_2 bei verschiedenen festen Werten A_1 und verschiedenen Betriebsparametern.....	71
C) Volumen- und Molströme der Rezyklierung, Variierung des Eduktgasvolumenstroms	72
D) Volumen- und Molströme der Rezyklierung, Variierung der Mikrowellenleistung.....	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Übersicht der Problematik und Vorgehensweise.....	10
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Aggregatzustände, mit Plasma (Feng et al., 2022)	11
Abbildung 3: Fließschema der Versuchsanlage (Darstellung der iplas GmbH, 2024), Legende ergänzt	14
Abbildung 4: Schematischer Darstellung einer Kategorisierung von Membranen (Cardoso et al., 2018; Lider et al., 2023)	17
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Siebmechanismus einer porösen Membran (a) und des Lösungs-Diffusions-Mechanismus einer dichten Membran (b) (aus Giorno & Drioli, 2016, S. 1148).....	18
Abbildung 6: Schematische Darstellung von Kapillar- und Hohlfasermodule aus (Melin und Rautenbach, 2007, S. 163)	21
Abbildung 7: Wasserstoffreinheit/Rückgewinnungs-Charakteristiken bei verschiedenen Druckdifferenzen aus (Coker et al., 1998)	22
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Anwendungsfälle	28
Abbildung 9: Darstellung von Prozessgrößen des Plasmacrackingprozesses in Abhängigkeit der Zeit in Grafana.....	33
Abbildung 10: Entwicklung der Temperatur des vorgewärmten Ergases	33
Abbildung 11: Darstellung des Einfluss der Variation von $y^1\text{H}_2$ und $y^2\text{H}_2$ bei einer Druckdifferenz von 2 bar und Temperatur von 280,15 K (Gao et al., 2024)	36
Abbildung 12: Fließschema des Modells der Plasmacrackinganlage in DWSIM	39
Abbildung 13: Stoffmengenanteil von Wasserstoff im Produktgas [mol%], Ergebnis der Berechnung in DWSIM verglichen mit erwarteten Werten bei variierender Leistung	40
Abbildung 14: Abweichung zwischen den erwarteten und in DWSIM berechneten Werten in Abhängigkeit der Leistung	41
Abbildung 15: Stoffmengenanteil von Wasserstoff im Produktgas [mol%], Ergebnis der Berechnung in DWSIM verglichen mit erwarteten Werten bei variierendem Eduktgasvolumenstrom.....	42
Abbildung 16: Fließschema des Plasmacrackingmodells mit Membrantrennung	43
Abbildung 17: Reinheit des Wasserstoffs im Permeat und Massenstrom durch die Membran in Abhängigkeit von der Membranfläche A_1 beim Standardfall von 10 kW, 5 m ³ /h, 200 mbar ..	44
Abbildung 18: Variation von Reinheit und Molstrom durch die Membran	45
Abbildung 19: Anteil des Wasserstoffs im Permeat in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung bei fester Membranfläche A_1 und festem Volumenstrom.....	46
Abbildung 20: Fließbild der Erweiterung der Membrantrennung um eine zweite Membran..	46
Abbildung 21: Fließschema des Rezyklierungsmodells in DWSIM	48
Abbildung 22: Variation von Reinheit und Molströmen des Permeats durch Variation von A_1 bei verschiedenen Volumenströmen und fester Mikrowellenleistung.....	50
Abbildung 23: Variation von Reinheit und Molströmen des Permeats bei verschiedenen Mikrowellenleistungen und festem Eduktgasvolumenstrom	51
Abbildung 24: Wasserstoffanteil im Permeat in Abhängigkeit der verwendeten Membranfläche A_1	52
Abbildung 25: Wasserstoffanteil im Permeat in Abhängigkeit des Molstroms im Retentat	53
Abbildung 26: Verhältnis vom Wasserstoffmolstrom im Permeat und Produktgas aufgetragen über die erreichten Reinheiten.....	54

Abbildung 27: Variation von Reinheiten und Molströme durch Variation der Membranfläche A_2 bei unterschiedlichen Betriebsparametern und verschiedenen Membranflächen A_1	55
Abbildung 28: Volumenströme im Laufe der Iterationen beim Standardfall	59
Abbildung 29: Molströme im Laufe der Iterationen beim Standardfall.....	59
Abbildung 30: Verlauf des Eduktgasvolumenstroms über mehrere Iterationen bei verschiedenen Betriebsparametern.....	60
Abbildung 31: Verlauf des Eduktgasvolumenstroms über mehrere Iterationen bei verschiedenen Mikrowellenleistungen und gleichem Eduktgasvolumenstrom	61

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Tabellarische Übersicht von Plasmen aus (Wolff, 2004).....	12
Tabelle 2: Beispielwerte für Permeabilitäten und Selektivitäten von Matrimid	19
Tabelle 3: Beispielwerte für Permeabilitäten von Mixed Matrix Membranen.....	20
Tabelle 4: Qualitätsanforderungen für Wasserstoff des Typ I, E nach ISO/DIS 14687, Anwendung mit stationären PEM-Brennstoffzellen (DBI, 2020).....	24
Tabelle 5: Qualitätsanforderungen für Wasserstoff der Typen I, A bis III nach ISO/DIS 14687, Anwendungen ohne PEM-Brennstoffzellen (DBI, 2020)	25
Tabelle 6: Qualitätsanforderungen für Wasserstoff nach DVGW und DIN/EN 17124 (DBI, 2020; Deutsches Institut für Normung e.V., 2022)	26
Tabelle 7: Stoffmengenanteile im Produktgas bei verschiedenen Betriebsparametern.....	29
Tabelle 8: Stoffmengenanteile im Eduktgas aus Prüfbericht der Open Grid Europe GmbH ...	30
Tabelle 9: Zusammensetzungen der verwendeten Feed-Gase (Coker et al., 1998; Han et al., 2023).....	35
Tabelle 10: Permeanzen der Verwendeten Membranen (Coker et al., 1998; Han et al., 2023)	35
Tabelle 11: Flächenparameter für die Membran aus (Coker et al., 1998)	36
Tabelle 12: Eigenschaften des von DWSIM berechneten Produktgasgemischs beim definierten Standardfall	39
Tabelle 13: Volumen- und Molströme im Falle einer Rezyklierung beim Standardfall.....	49
Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse der Membrantrennung.....	66
Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse der Rezyklierung hinsichtlich der eingesparten Eduktgasmenge	67
Tabelle 16: Tabellarisch aufgetragene Ergebnisse der Variation von A_1 mit einer Membran..	70
Tabelle 17: Tabellarisch aufgetragene Ergebnisse der Variation von A_2 bei zwei Membranen und unterschiedlichen Werten für A_1	71
Tabelle 18: Volumen- und Molströme im Laufe der Iterationen bei unterschiedlichen Eduktgasvolumenströmen	72
Tabelle 19: Volumen- und Molströme im Laufe der Iterationen bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen.....	73

Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis

Abkürzungen

BHKW	Blockheizkraftwerk
CC4E	Competence Center für Erneuerbare Energien und Energieeffizienz
CH ₄	Methan
C ₂ H ₄	Ethylen
C ₂ H ₆	Ethan
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
GNH	Gasnetz Hamburg GmbH
GPU	Gas permeation unit
H ₂	Wasserstoff
HAW	Hochschule für Angewandte Wissenschaften
KW	Kohlenwasserstoff/Kohlenwasserstoffe
MEDEA	Methan-Dekarbonisierung mittels Mikrowellen-Niedertemperatur-Plasmacracking
NaN	Not a number
PSA	Pressure swing adsorption (Druckwechsel-Adsorption)
SMR	Steam methane reforming (Dampfreformierung)

Formelzeichen

A	Fläche
A _{rel}	Relative Ausbeute
d	Durchmesser
ΔP	Druckdifferenz
ε	Anzahl an Fasern
H	Heizwert
J	Permeabilität
l	Länge
M	Molare Masse
m	Masse
$\dot{m}$	Massenstrom

n	Stoffmenge
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom/Molstrom
η	Wirkungsgrad
T	Temperatur
Q	Permeationsfluss
$\dot{V}$	Volumenstrom
y	Stoffmengenanteil

Einheiten

cm	Zentimeter
cmHg	Zentimeter Quecksilbersäule
GPU	Gas permeation unit
Hz	Hertz
h	Stunde
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kW	Kilowatt
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
mg	Milligramm
mol	Mol
mol%	Molprozent
μmol	Mikromol
P	Leistung
Pa	Pascal
s	Sekunde

1. Motivation und Zielstellung

Vor dem Hintergrund des Klimawandels, welcher laut wissenschaftlichem Konsens hauptsächlich auf den Ausstoß von Kohlendioxid durch die Nutzung fossiler Energieträger zurückzuführen ist, ist es zu einer Priorität geworden, möglichst von fossilen Energien unabhängig zu werden und dadurch den Ausstoß von Kohlendioxid zu senken. Ermöglicht werden soll dies durch erneuerbare Energien, die auf der Nutzung von Sonnenstrahlung, Windkraft, Wasserkraft, Geothermie oder von Biomasse basieren.

Gleichzeitig steigt der Energiebedarf aber langfristig weiter an, besonders durch die immer wichtigere Rolle, die Strom in der Wärmeversorgung und der Mobilität spielen wird (Fraunhofer ISE, 2021). Dazu kommen weitere Herausforderungen, die sich durch die Nutzung erneuerbarer Energieträger ergeben: einerseits die fluktuierende, wetterabhängige und dezentrale Stromerzeugung und andererseits die sich daraus ergebende Frage des Transportes und der Zwischenspeicherung des Stroms. Diese Problematik wird besonders bei Produktionspeaks deutlich, wenn durch eine punktuell starke Sonneneinstrahlung oder viel Wind ein Überschuss an produziertem Strom im Vergleich zur Nachfrage entsteht, was heutzutage häufig zur Abschaltung/Trennung vom Netz der produzierten Anlagen führt, um das Stromnetz nicht zu überlasten. Umgekehrt entsteht die Problematik, dass Strom aus erneuerbaren Quellen ohne Möglichkeit ihn zu speichern nicht jederzeit verfügbar ist, wenn die Nachfrage es verlangt.

Besonders die Herstellung von Wasserstoff aus erneuerbarem Strom hat in diesem Rahmen enorm an Bedeutung gewonnen. Wasserstoff kann im Rahmen der Energiewende vielseitig eingesetzt werden. Der mit Erneuerbaren Energien hergestellte Wasserstoff findet Anwendungen in der Industrie, zum Beispiel in der Stahlindustrie, wo er im Stahlherstellungsprozess Kohle ersetzen kann, oder in der Chemieindustrie, beispielsweise in der Düngemittelherstellung, wo er Wasserstoff ersetzen kann, der bisher hauptsächlich unter hoher CO₂-Erzeugung hergestellt wird. Des Weiteren kann Wasserstoff im Bereich Verkehr und Mobilität eingesetzt werden, wo er in Fahrzeugen mit Brennstoffzellen, zum Beispiel Wasserstoffzügen, eingesetzt werden kann, um Dieselfahrzeuge zu ersetzen, oder zusammen mit CO₂ in klimafreundliche Kraftstoffe für Lkw, Schiffe oder Flugzeuge umgewandelt werden kann. Dazu kommen die Möglichkeiten der Rückverstromung über Brennstoffzellen oder den Einsatz von Wasserstoff in Gaskraftwerken (Bundesregierung, 2023).

Im Forschungsprojekt MEDEA der HAW Hamburg wird ein Prozess zur Herstellung von Wasserstoff aus Methan mithilfe von Plasmacracking erprobt.

1.1. Problemstellung

Im Projekt MEDEA (Methan-Dekarbonisierung mittels Mikrowellen-Niedertemperatur-Plasmacracking) wird Erdgas mithilfe von Mikrowellen-Niedertemperatur-Plasmacracking in Wasserstoff und elementaren Kohlenstoff gespalten. Durch den Prozess wird ein Produktgas erhalten, welches zum Großteil aus Wasserstoff und Methan besteht, sowie der elementare Kohlenstoff in Form von Carbon Black. Bisherige Versuchsdurchführungen und Analysen des Produktgases mittels Gaschromatographie haben gezeigt, dass es einen Wasserstoffanteil von bis zu ca. 30% enthält, sowie ca. 60-70 % Methan und andere Restgase, hauptsächlich weitere Kohlenwasserstoffe wie Ethen (ca. 2,5 – 4 %), Ethylen (ca. 0,16 - 1,52 %), Propan (bis 0,19 %), Isobutan (0,03 %), Acetylen (bis 3,75 %) und 1,3-Butadien (ca. 0,02 – 0,10 %).

Es wurden bereits im Laufe einer vorherigen Arbeit zum Projekt MEDEA Nutzungsmöglichkeiten für das gesamte Produktgas als Brennstoff für verschiedene Anwendungen untersucht, wie z.B. BHKW, Gastherme, Heizkessel, dabei stellt der schwankende Wasserstoffanteil häufig eine Herausforderung dar (Elsner, 2021). Es stellt sich die Frage, wie das Produktgas weiter aufbereitet und dadurch anschließend genutzt werden kann. Die Aufbereitung soll zum Beispiel durch die Trennung von Wasserstoff und Methan erfolgen. Der dadurch erhaltene Wasserstoff mit möglichst hoher Reinheit könnte dann in den typischen Anwendungsbereichen des Wasserstoffs genutzt werden (z.B. Brennstoffzellen, Industrie, BHKW). Darüber hinaus stellt sich die Frage, wie sich eine anschließende Produktgasaufbereitung auf den Gesamtwirkungsgrad des Prozesses auswirkt. Eine weitere Fragestellung ist, ob eine Rezyklierung des Produktgases zur Einsparung an Erdgas, welches als Eduktgas verwendet wird, führen kann. In diesem Kontext können folgende Hypothesen aufgestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden:

- Es ist möglich den Plasmacracking-Prozess um einen Wasserstoff-Trennprozess zu erweitern, um Wasserstoff hohen Reinheitsgrades zu erhalten.
- Durch die Rezyklierung des Methan-Anteils des Produktgases, kann Eduktgas gespart werden

Die Trennung von Wasserstoff aus Gasgemischen spielt bereits bei verschiedenen Verfahren eine Rolle. Dies ist zum Beispiel der Fall im Rahmen der Wasserstoffbeimischung zu Erdgas (Han et al., 2024), der Wiederverwertung von Raffinerie-Restgasen (Gao et al., 2024) oder Kokereigas (Han et al., 2023) und der Aufbereitung von Fossil hergestelltem Wasserstoff (Lider et al., 2023).

1.2. Zielstellung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, mögliche Anwendungsfälle zur Aufbereitung des Produktgases auszuarbeiten, zu vergleichen und zu bewerten. Ein Schwerpunkt liegt dabei einerseits auf der Trennung des Wasserstoffs vom restlichen Produktgas und andererseits auf dem Rezyklieren eines Anteils des Produktgases. Die zwei untersuchten Anwendungsfälle sind folgende:

- Trennung des Wasserstoffs aus dem Produktgas mittels einer Membran
- Trennung des Wasserstoffs aus dem Produktgas mittels Membran mit anschließendem Rezyklieren des restlichen Produktgases zur Wiedereinspeisung in den Prozess

Die Anwendungsfälle sollen in der open-source Simulationssoftware DWSIM modelliert werden. Aus den Ergebnissen dieser Modellierung soll erkenntlich werden, welche Reinheiten und Mengen an Wasserstoff erreicht werden können und was der Energieaufwand einer Trennung, bzw. einer Trennung mit Rezyklierung ist. Hieraus soll sich ein neuer energetischer Wirkungsgrad des Gesamtprozesses ergeben. Basierend auf diesen Daten, soll gewertet werden, ob und unter welchen Bedingungen eine Aufreinigung sinnvoll ist oder auch nicht. Abbildung 1 stellt eine schematische Übersicht dieser Vorgehensweise dar.

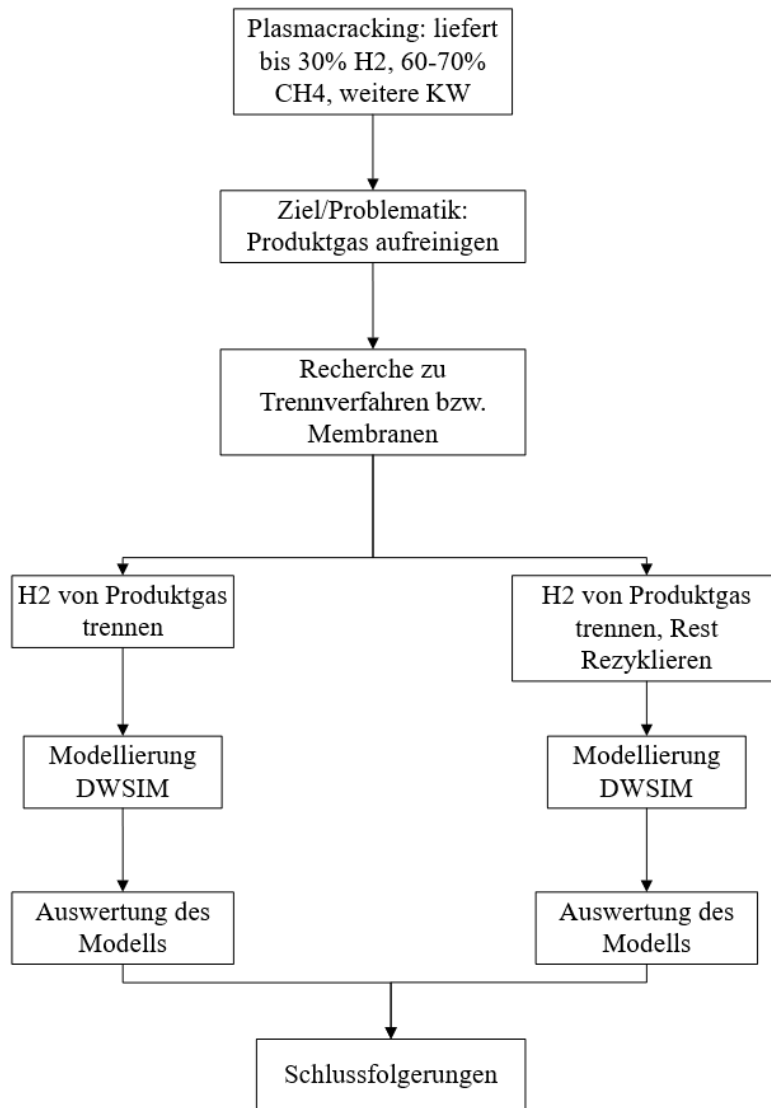


Abbildung 1: Schematische Übersicht der Problematik und Vorgehensweise

2. Stand von Wissenschaft und Technik

In folgendem Kapitel wird der aktuelle Stand der Wissenschaft und Technik in Bezug auf die Arbeit erläutert. Es wird einführend ein Überblick über das Verfahren des Plasmacracking und über das Forschungsprojekt MEDEA gegeben. Im Weiteren werden Trennungsverfahren für Wasserstoff aus Gasgemischen vorgestellt, insbesondere Membranen, sowie die benutzte Simulationssoftware.

2.1. Plasmacracking

In kommendem Abschnitt wird ein Überblick über Plasma, dessen Nutzung im Plasmacrackingprozess des Projektes MEDEA sowie generelle Informationen zum Projekt gegeben.

2.1.1 Überblick und Allgemeines

Plasma gilt als vierter Aggregatzustand, der sich mit steigender spezifischen Enthalpie (Boulos et al., 2023) bzw. Temperatur an die klassischen Aggregatzustände anschließt (Oberreuther, 2004). Bei Plasmen treten gleichzeitig ein bezüglich der Ladung neutrales Gas (Neutralgas), ein generell aus positiven Ionen bestehendes Ionengas und ein Elektronengas auf. Darüber hinaus entstehen Radikale und aktivierte Moleküle, in welchen sich einzelne Elektronen auf höheren Niveaus befinden (Wolff, 2004). Per Definition ist Plasma ein makroskopisches Vielteilchensystem (Wolff, 2004) und ist elektrisch neutral, da negativ geladene Elektronen und, falls vorhanden, negativ geladene Ionen durch positiv geladene Ionen ausgeglichen werden (Boulos et al., 2023). Es enthält jedoch so viele elektrische Ladungen, dass die Systemeigenschaften durch deren elektromagnetische Wechselwirkungen wesentlich bestimmt werden (Oberreuther, 2004).

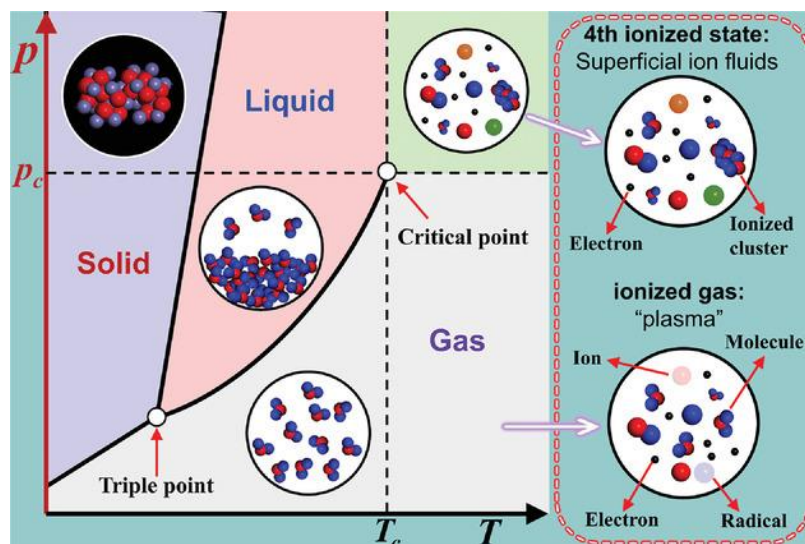


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Aggregatzustände, mit Plasma (Feng et al., 2022)

Eine Klassifikation von Plasmen kann aufgrund der Temperatur sowie der Gleichgewichtseinstellung zwischen den leichten Elektronen und den schweren Ionen und Neutronen erfolgen. So können sie einerseits in Niedrigtemperaturplasmen und Hochtemperaturplasmen, sowie weiter in Gleichgewichtsplasmen und Nicht-Gleichgewichtsplasmen unterteilt werden. Als Hochtemperaturplasma gilt ein Plasma ab einer

Temperatur von größer oder gleich 10^7 K (Wolff, 2004), da diese im Rahmen der dieser Arbeit keine weitere Relevanz haben werden sie hier nicht behandelt

Thermische Niedertemperaturplasmen haben in der Regel Temperaturen von ca. 20.000 K und werden bei hohem elektrischen Stromfluss bei Normaldruck mit elektrischen Prozessen erzeugt (Oberreuther, 2004). Bei ihnen stellt sich aufgrund der daraus resultierenden zahlreichen Stoßprozessen (Oberreuther, 2004) ein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen, Ionen und Neutralgas ein, bei denen die Temperaturen aller Phasen gleich sind ($T_e = T_i = T$, mit T_e der Elektronentemperatur, T_i der Ionentemperatur und T der Gleichgewichtstemperatur). Diese Plasmen haben einen sehr hohen Ionisierungsgrad und enthalten mehrfach ionisierte Moleküle und Atome. Die nötigen hohen Temperaturen sorgen jedoch dafür, dass die Prozesse eine hohe Energiezufuhr benötigen und nicht energie-effizient sind (Wolff, 2004).

Bei Nicht-Gleichgewichtsplasmen besitzen die schweren Teilchen (Ionen, Neutronen) eine niedrigere Temperatur als die Elektronen ($T_e \gg T_i$). Sie können bei Drücken von 10 kPa oder weniger bis hin zu atmosphärischen Druck erzeugt werden (Boulos et al., 2023). Die schweren Bestandteile von Nicht-Gleichgewichtsplasmen haben ca. Raumtemperatur, während die Elektron bei idealen Nicht-Gleichgewichtsplasmen eine Temperatur von 10.000 bis 100.000 °C haben, einem Energiegehalt von 1 bis 10 eV entsprechend (Wolff, 2004). Die Vorteile gegenüber thermischer Plasmen ist der niedrigere Energiebedarf und die Möglichkeit bei vergleichsweise geringen Temperaturen in Gasen physikalische und chemische Reaktionen zu induzieren (Oberreuther, 2004).

Eine tabellarische Darstellung dieser Einordnung kann in Tabelle 1 gefunden werden.

Tabelle 1: Tabellarische Übersicht von Plasmen aus (Wolff, 2004)

Niedrigtemperaturplasma		Hochtemperaturplasma
Gleichgewichtsplasma/ Thermisches Niedertemperaturplasma	Nicht-Gleichgewichtsplasma	
$T_e = T_i = T$	$T_e \gg T_i$	$T_e = T_i \geq 10^7$ K

Plasmatechniken bieten ein großes Potenzial für, unter Anderem, chemische Synthese, Materialmodifikation, Begrenzung von Umweltverschmutzung, Medizinischen Forschung und Energiespeicherung. Im Fall der Methanreformierung kann die Temperatur des Plasmareaktionssystems durch die Regelung der Entladungsparameter und externer Heizung/Kühlung zwischen Raumtemperatur und mehreren hundert Grad angepasst werden, was einer der Hauptgründe dafür ist, dass Plasmatechnologie in diesem Bereich besonders Aufmerksamkeit bekommt. Entladungsparameter enthalten zum Beispiel Frequenz, Druck, Spannung, Leistung, Pulszeit (Feng et al., 2022). Diese Parameter können ebenfalls die Produktion energetischer Ionen durch Ionisierung, die Anregung neutraler Teilchen (Atome, Moleküle) durch Elektronenstöße, Dissoziation und Rekombination neutraler Teilchen sowie Elektron-Ion beeinflussen (Sun et al., 2021).

Wichtige Arten der Plasma-Erzeugung basieren auf der elektrischen Erzeugung und auf der Erzeugung durch Mikro- oder Radiowellen. Zu den elektrischen Erzeugungsarten gehören die Bogenentladung, Glühentladung, Koronaentladung und stille Entladung. Die Bogenentladung erzeugt dabei ein thermisches CECD-Plasma, die drei anderen Niedertemperaturplasmen im

Nicht-Gleichgewicht. Die Glühentladung kann wegen eines hohen Plasmavolumens nur für Niederdruckanwendungen (unterhalb von 10 mbar (Oberreuther, 2004)) eingesetzt werden (Wolff, 2004). Dabei bildet ein schwaches Plasma mit hochenergetischen Elektronen zwischen den Elektroden. Dieses Verfahren ist für chemische Synthesen ungünstig, da aufgrund der geringen Drücke lediglich geringe Stoffströme und ein geringer Umsatz möglich sind (Oberreuther, 2004). Bei der Koronaentladung liegt aufgrund der inhomogenen Elektrodengeometrie ein starkes Feld hoher Elektronendichte an einer Elektronenspitze an. Hierdurch lassen sich Plasmen hoher Elektronendichte bei Atmosphärendruck erzeugen, wobei eine Fahrweise bei Normaldruck möglich ist, was im Up-scaling jedoch begrenzt ist (Oberreuther, 2004; Wolff, 2004). Bei der Dielektrischen Barriereentladung bedeckt ein Dielektrikum mindestens eine der Elektroden. Dadurch lädt sich das Dielektrikum auf und gibt diese Ladung anschließend als Mikroentladungen ab, wobei die Länge der Pulse von Druck, Gaseigenschaften sowie dem eingesetzten Dielektrikum abhängig sind. Diese Technik vereint die Vorteile der Glühentladung und der Koronaentladung durch ein großes Gasvolumen und einen hohen Druck (Umgebungsdruck) (Oberreuther, 2004).

Bei der Mikrowellen-Entladung handelt es sich um eine Hochfrequenz-Entladung, die durch Mikro- oder Radiowellen erzeugt werden kann. Aufgrund der Massenträgheit können die Ionen nicht den schnellen Oszillationen des elektrischen Feldes folgen, stattdessen können jedoch die Elektronen die Energie aufnehmen (Oberreuther, 2004). Im Allgemeinen führen Elektronen in einem Plasma einerseits Driftbewegungen entlang der Elektrischen Feldrichtung aus, sowie eine ungerichtete thermische Bewegung. Bei Verwendung eines Hochfrequenzgenerators ist zu beachten, dass die Energieübertragung ins Plasma erheblich sinkt, wenn die Frequenz der Spannung sehr hoch im Vergleich zur Stoßfrequenz der Elektronen ist, da die Driftbewegungen der Elektronen und das elektrische Wechselfeld dann außer Phase geraten. Die Frequenz des Hochfrequenzgenerators muss also im Vergleich zur Stoßfrequenz der Elektronen klein sein (Wolff, 2004). Für die Plasmaerzeugung gilt, dass umso kürzer die Wellenlänge ist, stärker gebunden können die Elektronen sein, die dadurch angeregt werden (Oberreuther, 2004). Mikrowellengeneratoren (Magnetrons) arbeiten mit Frequenzen zwischen 0,3 und 3000 GHz, wobei die am häufigsten gebrauchten 900 MHz und 2,45 GHz sind. Am üblichsten in allen Haushalts-Mikrowellenöfen und Mikrowellen-Reaktionssystemen auf Labor-Skala ist hierbei die Frequenz von 2,45 GHz. Durch Mikrowellen erzeugtes Plasma gilt als das Verfahren mit der höchsten Methanumwandlungs- und Energieeffizienz (Feng et al., 2022).

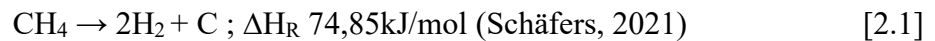
2.1.2 Funktionsweise der Plasmacracking-Anlage MEDEA

Die Plasmacracking-Anlage wird von der iplas GmbH aufgebaut und gestellt. Das Verfahren basiert auf der CYRANNUS-Technologie, die von der iplas GmbH entwickelt wurde.

Bei der Mikrowellenanregung Plasmas nach dem CYRANNUS-Prinzip werden durch einen Hohlleiter Mikrowellen in eine Hohlleiterring eingebracht. Die Mikrowellen einer bestimmten Phase gelangen durch waagerechte Koppelschlitze in einem Quarzglasrezipienten in den Plasmaraum eingebracht. Solche, die keine Schlitze treffen oder vom Plasma reflektiert werden durch einen Zirkulator in eine Wasserlast geleitet, um eine mögliche Zerstörung des Magnetrons durch diese Wellen zu verhindern. Durch einen E/H-Tuner, welcher dem Zirkulator nachgeschaltet ist, ist es möglich die Wellen so einzustellen, dass die Koppelschlitze möglichst gut getroffen werden und wenig Energie im Wasser dissipiert (Wolff, 2004).

Die Vorteile der CYRANNUS-Technologie sind im Fall von CYRANNUS I unter anderem ein besonders homogenes Plasma, eine pulsable Mikrowellensteuerung, große Volumenströme, langzeitstabile, industrielle Einsetzbarkeit und die Skalierbarkeit, bei der CYRANNUS II Plasmaquelle wird ein über die Länge stationäres Plasma durch die Längenskalierung ermöglicht (Schäfers, 2021).

In der Anlage strömt vorgewärmtes Erdgas durch ein Ventil (V1) (vgl. Abbildung 3) in den Reaktor bzw. Plasmaraum. Nach dem CYRANNUS-Verfahren der iplas GmbH wird dort durch die Mikrowellen aus dem 10 kW Magnetron im Reaktor das Plasma erzeugt, die Elektronen im Plasma werden angeregt. Das Plasma löst dabei hochenergetische Elektronenstöße mit den Methan-Molekülen aus, was chemische Reaktionen zur Zerspaltung des CH₄ fördert (Garcia-Villalva et al., 2024). Die auftretende Reaktionsgleichung ist die in Formel [2.1] beschriebene:



Anschließend wird das Gas-Feststoff-Gemisch aus Produktgas und Carbon Black in einen Kerzenfilter geleitet. Dort wird das Carbon Black vom Gasgemisch abgetrennt. Das Produktgas wird am Ende des Prozesses über ein Ventil (V4) abgeleitet. Ventil V2 dient einem Erdgas-Druckstoß, um den Kerzenfilter zu reinigen/entstopfen. Über Ventil V3 ist eine Vakuumpumpe angeschlossen, welche der Evakuierung dient. Ventile V1, V2, V4 müssen währenddessen geschlossen sein.

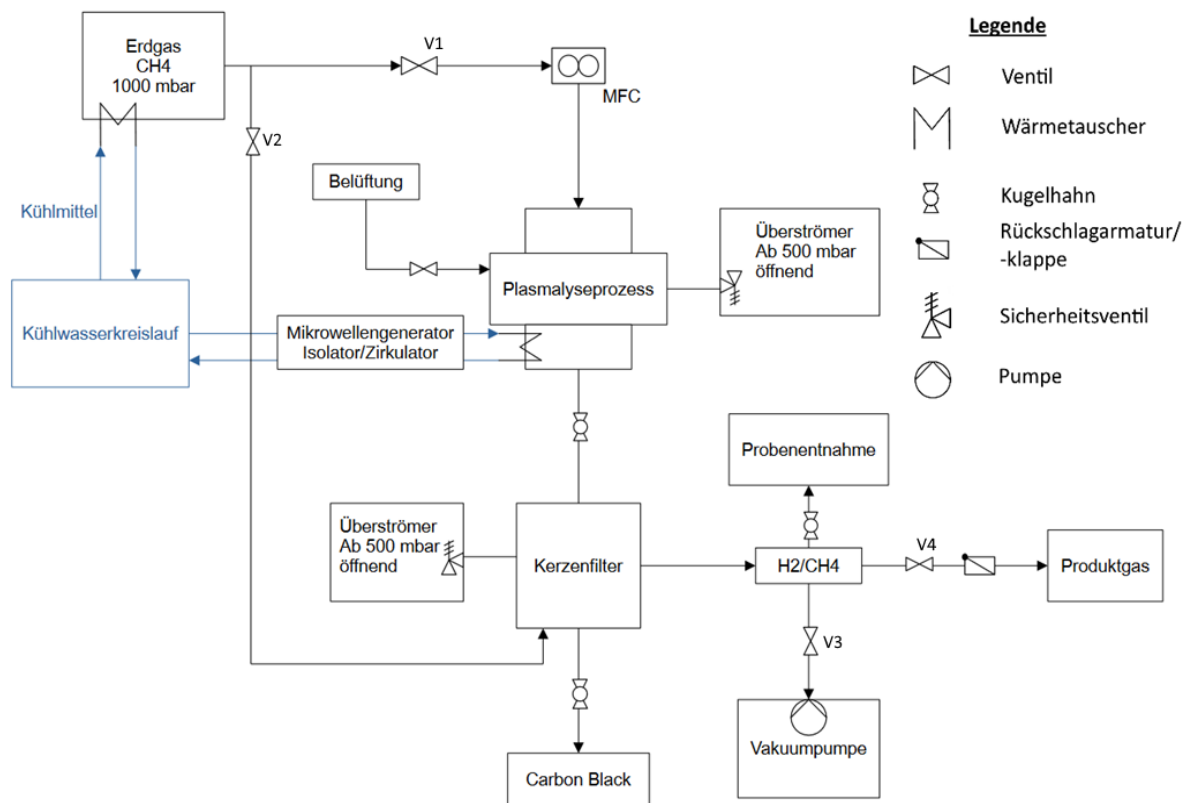


Abbildung 3: Fließschema der Versuchsanlage (Darstellung der iplas GmbH, 2024), Legende ergänzt

Die Anlage ist des Weiteren so ausgelegt, dass die Parameter Mikrowellenleistung, Durchfluss und Druck angepasst werden können. Die Variation dieser Parameter hat wiederum einen Einfluss auf die Menge an erzeugtem Wasserstoff und den Anteil an Wasserstoff im Produktgas, genauer gesagt also auf die Umwandlungseffizienz von Methan zu Wasserstoff.

Diese Umwandlungseffizienz, oder relative Ausbeute, ist dabei ein entscheidendes Merkmal, da sie die Effektivität des Prozesses widerspiegelt und angibt, wie viel des eingesetzten Methans tatsächlich in Wasserstoff umgewandelt wird.

Die Umwandlungseffizienz berechnet sich nach dem Verhältnis der erhaltenen Masse oder Stoffmenge eines Produktes durch die nach Reaktionsgleichung maximal erreichbare Stoffmenge (Hillebrand, 2009, S. 58):

$$\eta_{\text{Umwandlung}} = A_{\text{rel}} = \frac{m}{m_{\text{max}}} \cdot 100 \% = \frac{n}{n_{\text{max}}} \cdot 100 \% \quad [2.2]$$

Es beschreiben hierbei:

m die tatsächliche Masse an erhaltenem Produkt

m_{max} die nach Reaktionsgleichung maximal erreichbare Masse

n die tatsächlich Stoffmenge an erhaltenem Produkt

n_{max} die nach Reaktionsgleichung maximal erreichbare Stoffmenge

Angewandt auf den Plasmacrackingprozess mit Reaktionsgleichung $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ (siehe [2.1]) ergibt sich hier:

$$\eta_{\text{Umwandlung}} = A_{\text{rel}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2}}{\frac{2 \cdot M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CH}_4}} \cdot \dot{m}_{\text{CH}_4}} \cdot 100 \% \quad [2.3]$$

Mit:

M_{H_2} der molaren Masse von Wasserstoff

M_{CH_4} der molaren Masse von Methan

$\dot{m}_{\text{H}_2}$ der Massenstrom an Wasserstoff

$\dot{m}_{\text{CH}_4}$ der Massenstrom an Methan

Die Umwandlungseffizienzen wurden in Rahmen von im Rahmen einer vorherigen Arbeit durchgeführten Messungen unter verschiedenen Bedingungen/Parametern jeweils ausgerechnet und festgehalten (von Hanxleden, 2024). Sie dienen weiter als Grundlage für die spätere Darstellung des Plasmacrackingprozess in der Simulationssoftware DWSIM (vgl. Kapitel 4.1).

2.1.3 Generelle Informationen zum Forschungsprojekt MEDEA

MEDEA ist ein Forschungsprojekt der HAW Hamburg in Kooperation mit der iplas GmbH und dem Gasnetzbetreiber Gasnetz Hamburg GmbH. Ziel des Projektes ist es, den Prototypen einer Mikrowellen-Niedertemperatur-Plasmacracking-Anlage aufzubauen und zu untersuchen, die Methan (CH_4) in Wasserstoff (H_2) und Carbon Black, elementaren Kohlenstoff (C), spaltet (Schäfers, 2021). Ausgelegt ist das Projekt auf drei Jahre, mit offiziellem Start am 01. November 2021.

Die iplas Innovative Plasma Systems GmbH stellt Plasmaquellen und -systemanlagen her und hat zum Beispiel das CYRANNUS®-Prinzip und die Volumen-Plasma-Quelle CYRANNUS® I und II entwickelt. Bei CYRANNUS® I handelt es sich um eine mikrowellenangeregte Plasmaquelle mit unter anderen hohem Druckbereich, großvolumigen und homogenen Plasma, pulsbarer Mikrowellenanregung industrieller Einsetzbarkeit und Skalierbarkeit. CYRANNUS® II dient der Erzeugung langgestreckter, längenskalierbarer und stationärer Plasmen. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes ist die iplas GmbH für den Aufbau der

Plasmacracking-Anlage, die Trennung des Produktgases von den Feststoffen, sowie für mögliche Anpassungen zuständig. Darüber hinaus lieferte die Firma Unterstützung bei der Auslegung der Plasmacracking-Anlage (Schäfers, 2021).

Die Gasnetz Hamburg GmbH (GNH) ist der städtische Gasnetzbetreiber der Stadt Hamburg. Damit ist die Firma auch in der Vorbereitung der Infrastruktur auf steigende Einspeisungen von „grünen Gasen“, wie Bio-Methan oder Wasserstoff tätig. Geplant ist, dass die Plasmacracking-Anlage auf dem Gelände der GNH betrieben werden soll. Die Rolle des Unternehmens umfasst daher die Bereitstellung der nötigen Infrastruktur, wozu Strom-, Kühl-, und Erdgasanschluss zählen. Weiterhin liegt die Zuständigkeit der GNH in der Abführung und sinnvollen Verwertung des Wasserstoffs und der Lagerung und dem Abtransport des Carbon Black (Schäfers, 2021).

Im Kontext des Projekts stellt sich aktuell die Frage, ob und wie das erhaltene Produktgas aufbereitet werden könnte. Die Frage betrifft einerseits die Trennung des Wasserstoffs sowie die Behandlung der daraus entstehenden Nebenprodukte, heißt das Restgas.

2.2. Membranen zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen

Aktuell gibt es hauptsächlich vier bewährte Verfahren zur Trennung von Wasserstoff aus Gasgemischen. Zu diesen zählen Membrantechnik/-separation, Druckwechsel-Adsorption (PSA – Pressure Swing Adsorption), Kryotechnische Verfahren/Destillation und, je nach Quelle, auch die Separation durch Hydrate (Gao et al., 2024) oder durch Metallhydride (Lider et al., 2023). In dieser Arbeit wird die Membrantrennung verwendet, welche in folgendem Kapitel vorgestellt wird.

Membranen als Technologie zur Gasseparation zeichnen sich durch ihre hohe Energieeffizienz, niedrigen Kosten, flexible Struktur und, besonders in diesem Fall, durch ihre Kompatibilität mit Wasserstoff aus. Die Nutzung fortgeschrittener Membrantechnologie soll es zum Beispiel ermöglichen Wasserstoff aus einem Wasserstoffstrom niedrigen Reinheitsgrades und niedrigen Druckes Rückzugewinnen, zu den Nachteilen gehört jedoch zum Beispiel ein vergleichsweise niedriger Fluss (Lider et al., 2023). Bei der Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen durch Membranen können Reinheiten im Bereich von 90 – 99,9% und eine Rückgewinnung an Wasserstoff in einem Bereich von 85 – 95% erreicht werden (Han et al., 2023). Zu den Hauptmerkmalen bei Membranen gehören Permeabilität und Selektivität. Permeabilität steht für den Volumenstrom der durch die Membran strömenden Komponente durch die Flächeneinheit der Membran und durch die Einheit der trans-Membran-Triebkraft. Die Einheit der Permeabilität ist das Barrer, wobei 1 Barrer für $10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$ steht, in SI-Einheiten $3,35 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$. Selektivität beschreibt die Fähigkeit einer Membran die gewünschte Komponente aus einem Gasgemisch zu trennen, sie ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Permeat und Retentat. Dabei ist das Permeat der Anteil, der durch die Membran transportiert wird und Retentat, oder auch Konzentrat, der übrigbleibende Anteil (Lider et al., 2023). Eine weitere, der Permeabilität ähnliche, Eigenschaft ist die Permeanz mit der Einheit GPU (Gas Permeation Unit), mit $1 \text{ GPU} = 10^{-6} \frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$, was in SI-Einheiten $3,35 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$ entspricht. Es gilt dabei, dass je größer die Permeanz ist, desto größer ist die Permeabilität der Komponente (Han et al., 2023).

Membranen zur Trennung von Gasen können hauptsächlich in zwei Kategorien eingeteilt werden: organische bzw. synthetische Materialien (Polymere) und anorganische (Hägg, 2016, S. 850-852), darüber hinaus können auch Mixed-Matrix-Membranen betrachtet werden (Lider et al., 2023). Abhängig von den Materialeigenschaften der Membran und den physischen Eigenschaften der Gase kommen verschiedene Transportmechanismen für die Gastrennung zum Einsatz. Des Weiteren können diese Membranen in poröse und dichte Membranen unterteilt werden. Abbildung 4 bietet eine Darstellung der Kategorisierung von Membranen.

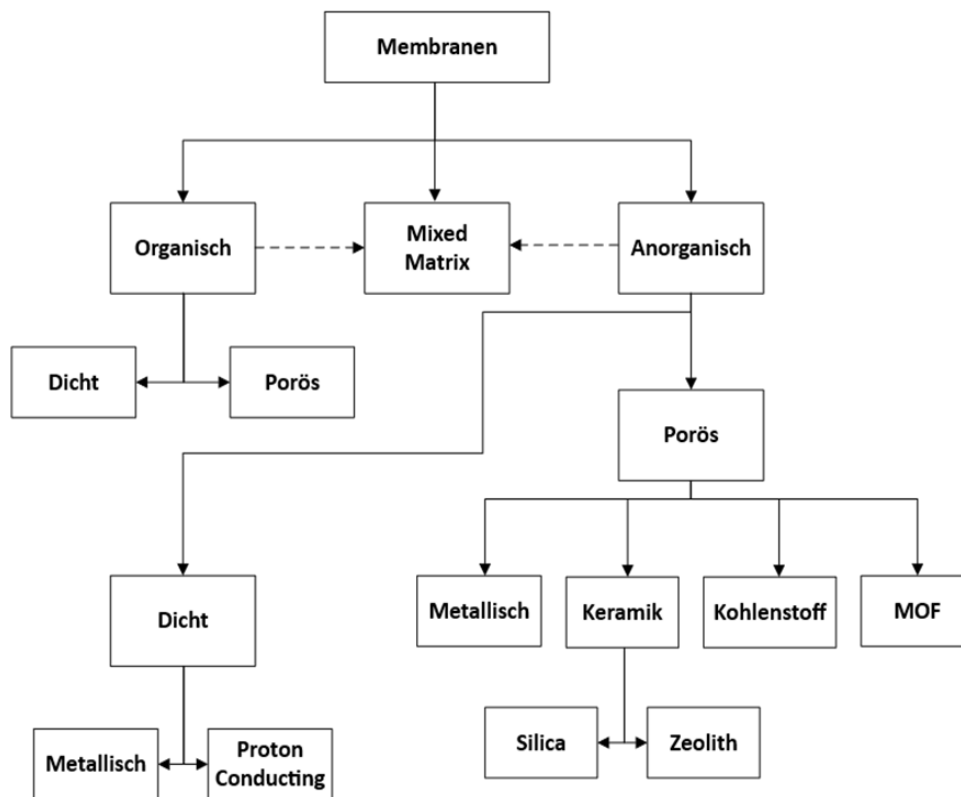


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Kategorisierung von Membranen (Cardoso et al., 2018; Lider et al., 2023)

Poröse Membranen sind eine besonders simple Form von Membranen, die in Hinsicht auf die Art der Trennung einem herkömmlichen Filter ähnelt und bestehen aus einer soliden Matrix in der sich Poren mit Durchmessern von weit unter 1 nm bis über 10 µm befinden (vgl. Abbildung 5) (Giorno und Drioli, 2016, S. 1145-1149). Poröse Membranen können aus Polymeren, Keramik oder Metallen hergestellt werden und werden häufig in der Trennung von Wasserstoff bei niedrigem Drücken und Temperaturen angewendet. Der Vorteil von porösen Membranen ist eine hohe Permeabilität bei niedrigen Kosten (Lider et al., 2023).

Bei dichten Membranen erfolgt der Trennprozess/Transport über Diffusion (vgl. Abbildung 5): die Lösung und Diffusion individueller Moleküle in der nicht-porösen Membranmatrix findet aufgrund der Konzentrationgefälle oder der Differenz des chemischen Potenzials statt. Die Trennung erfolgt aufgrund unterschiedlicher Lösbarkeiten und Diffusivitäten von Komponenten in das Membranmaterial hinein (Giorno und Drioli, 2016, S. 1145-1149). Dichte Metallmembranen, zum Beispiel aus Palladium, haben eine hohe Selektivität für Wasserstoff. Sie werden häufig zur Wasserstofftrennung bei hohen Drücken und Temperaturen benutzt, sind

teurer in der Produktion und haben limitierte chemische und thermische Stabilität (Lider et al., 2023).

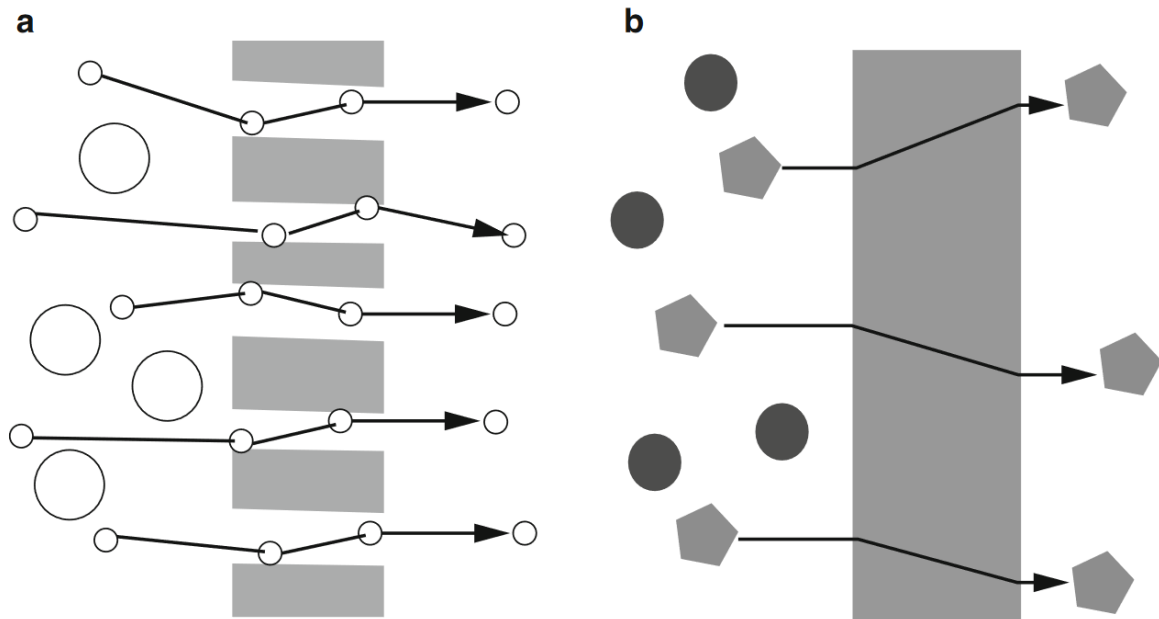


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Siebmechanismus einer porösen Membran (a) und des Lösungs-Diffusions-Mechanismus einer dichten Membran (b) (aus Giorno & Drioli, 2016, S. 1148)

Organische Membranen

Organische bzw. Polymermembranen bieten in Hinsicht auf die Trennung von Wasserstoff die Vorteile eine hohe Energieeffizienz, niedrige Kosten und eine einfache Anwendung zu haben. Organische Membranen gibt es sowohl als poröse sowie als dichte Membranen. Bei porösen Polymermembranen können in Abhängigkeit der Porengröße verschiedene Gastransportmechanismen gleichzeitig beobachtet werden. Dichten Polymermembranen nutzen für den Gastransport einen Lösungs-Diffusions-Mechanismus mit Druck als treibende Kraft. Unter Einwirkung dieser Druckkraft lösen sich permeierende Gasmoleküle in der oberen Phase (hoher Druck) und diffundieren durch die untere Phase der Membran (niedriger Druck) (Lider et al., 2023). Die Diffusion von Molekülen durch homogene dichte Membranen erfolgt nach dem Fick'schen Gesetz durch die freien Volumenelemente oder Leerräume zwischen den Polymerketten, die durch thermische Bewegungen der Polymermoleküle entstehen. Letztere schwanken auf der gleichen zeitlichen Skala in Position und Volumen wie das Molekül permeiert (Giorno und Drioli, 2016, S. 1145-1149). Organische Membranen sind in der Regel auf Betriebstemperaturen zwischen 90 °C und 100 °C ausgelegt, des Weiteren leisten Polymermembranen aggressiven chemischen Umgebungen und hohen Drücken schlecht stand. Letztere können zu Polymerverdichtung, was die Permeabilität verringert würde, oder sogar zum Zusammenbruch von Hohlfasern führen. Die Beziehung zwischen Permeabilität und Selektivität, sowie eine sogenannte „Robeson-Grenze“ (Robeson upper limit auf Englisch) müssen ebenfalls betrachtet werden (Lider et al., 2023). Diese „Robeson-Grenze“ ergibt sich aus der Beziehung zwischen Permeabilität und Selektivität, die von Robeson in zwei Artikeln aus 1991 und 2008 thematisiert wurde. Es konnte darin bestätigt werden, dass sehr selektive Membranen eine schwache Permeabilität haben und sehr permeable Membranen im Gegenzug eine schwache Selektivität. Diese Beziehung kann in einem „Robeson-plot“ dargestellt werden,

die „Robeson-Grenze“ ist hierbei eine empirische Grenze aus der hervorgeht, wie geeignet ein Material für die Gastrennung ist (Carta, 2016, S. 852-855).

Zu den organischen Membranen gehören beispielsweise Matrimid®-Membranen. Diese Polymermembranen werden aus verschiedenen Polyimidharzen, zum Beispiel Matrimid 5218 (3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) und Diaminophenylindan), Kapton oder Matrimid 5292A (4,4-Bismaleimidodiphenylmethan) und weiteren, hergestellt. Die Herstellung erfolgt durch Solventevaporation und Phaseninversion. Matrimid-Membranen, welche es als asymmetrische oder dichte Membranen gibt, können als Flachmembranen oder als Hohlfasermembranen ausgeführt werden (Ismail und Jaafar, 2016, S. 1138–1140).

Matrimid, insbesondere Matrimid 5218, hat relativ hohe Gaspermeabilitätskoeffizienten und Trennfaktoren und wurde ausgiebig auf Gastrennung, Pervaporationsprozesse untersucht (Ismail und Jaafar, 2016, S. 1138–1140). Bei Wasserstoff weist Matrimid eine relativ hohe Permeabilität für Wasserstoff und eine niedrige für Methan, C₂H₆ und C₂H₄ auf, sowie eine generell hohe Selektivität von Wasserstoff gegenüber Methan (Shishatskiy et al., 2006; Moral et al., 2024). Beispielwerte aus für entsprechende Permeabilitäten und Selektivitäten aus verschiedenen Werken wurden in der folgenden Tabelle 2 gesammelt:

Tabelle 2: Beispielwerte für Permeabilitäten und Selektivitäten von Matrimid

	Permeabilität [Barrer]				Selektivität [-]		
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂ /CH ₄	H ₂ /C ₂ H ₆	H ₂ /C ₂ H ₄
Shishatskiy et al., 2006	24	0,22	0,056	0,28	111	⁶ 430	⁴ 85,7
Moral et al., 2024 (eigene Werte)	21	0,8	-	-	26,3	-	-
Moral et al., 2024 (Vergleich andere Werke)	17,5-31,6	0,2-0,3	-	-	83,3-124,8	-	-

Die Schwächen von Matrimid-Membranen liegen bei der der starken Abhängigkeit der Transporteigenschaften von den Betriebsbedingungen wie Druck und Temperatur, welche wahrscheinlich mit Differenzen in der Dichte, und daher auch der freien Volumina, des Polymers selbst zusammenhängen. Geringfügige Bestandteile wie Unreinheiten oder Wasserdampf im Gas können daher erhebliche Auswirkungen auf den Trennungsmechanismus, und damit auf die Trennleistung, haben. Weiter kann die Glasartige Natur des Polymers sowohl zu Plastizierungsphänomenen bei hoher Dampf- bzw. Gasfugazität als auch zu Alterungsphänomenen führen, die ebenfalls die Leistung der Membran über die Zeit verringern. Diese Nachteile limitieren den Einsatz der Membran bei der Gastrennung, jedoch wurden mehrere Ansätze zur Modifikation von Matrimid-Membranen bereits erforscht, welche die Eigenschaften dieser verbessern sollen, um sie an die Anforderungen der Gastrennung anzupassen, insbesondere um die „Robeson-Grenze“ zu überschreiten (Ismail und Jaafar, 2016, S. 1138–1140).

Anorganische Membranen

Anorganische Membranen haben eine hohe chemische sowie thermische Stabilität, anders als organische Membranen können sie bei hohen Temperaturen und Drücken, sowie in Saurer Umgebung, über lange Zeit stabil funktionieren. Jedoch sind sie ebenfalls spröde und teuer, was ihren Einsatz für industrielle Anwendungen großen Maßstabs einschränkt. Für Wasserstofftrennung geeignete Membranen können in metallische Membranen, Keramik-Membranen, Carbon-Membranen und Zeolith-Membranen eingeteilt werden (Lider et al., 2023).

Mixed Matrix Membranen

Um die Separationseigenschaften von Polymermembranen (organische Membranen) zu überschreiten und gleichzeitig die Nachteile von anorganischen Membranen zu vermeiden, ist es möglich anorganische Füllungen auf Nanometer-Ebene in eine Polymermembran einzubringen. Die Rede ist in diesem Fall von einer Mixed Matrix Membran. In dieser Art von Membran wirken zwei oder mehr Gas-Transmissionsmechanismen gleichzeitig und kombinieren so die Vorteile von anorganischen- und Polymermembranen (Lider et al., 2023).

So besteht die Möglichkeit die Separationseigenschaften (Permeabilität und Selektivität) weiter am Beispiel von Matrimid-Membranen durch ZIF-80 und ZIF-90 Zeolitic (Imidazole Frameworks) zu erhöhen (Tabelle 3) (Han et al., 2023).

Tabelle 3: Beispielwerte für Permeabilitäten von Mixed Matrix Membranen

	Permeabilität [Barrer]		Selektivität [-]	ZIF-Ladung [%]
	H ₂	CH ₄	H ₂ /CH ₄	
ZIF-8				
Moral et al., 2024 (eigene Werte)	52,1	1,6	32,6	15
Moral et al., 2024 (Vergleich andere Werke)	31,0-48,7	0,2-0,5	108.2-156,0	10-25
ZIF-90				
Moral et al., 2024 (eigene Werte)	54.2	1,5	36,1	15
Moral et al., 2024 (Vergleich andere Werke)	30	-	-	25

Hohlfasermembranen

Werden Membranen in Prozessen oder anderen Anwendungen genutzt, müssen diese in Modulen verbaut werden. Die drei wichtigsten Modultypen für Gastrennverfahren sind Plattenmodule, Wickelmodule und Hohlfasermodule. Plattenmodulmembranen sind zum Beispiel sehr effektiv bei Pervaporationsanwendungen, sind jedoch aufgrund des geringeren Verhältnis von Fläche zu Volumen weniger verbreitet als Spiralwickelmodule und Hohlfasermembranen (Scholz et al., 2011).

Die Mehrheit der für Gastrennverfahren genutzten Membranen (bis zu 80 % (Balster, 2016, S. 955 - 957)) sind als Hohlfasermembranen ausgeführt, da diese ein hohes Verhältnis von Membranfläche zu Volumen haben. In einem Hohlfasermodule werden die Fasern parallel angeordnet in einer Hülle untergebracht und durch ein Vergussharz mit dem Mantel verbunden, welches die Mantelseite der Module abdichtet. Hohlfasern bestehen aus einer porösen, nichtselektiven tragenden Schicht (etwa 200 μm) und einer aktiven Schicht (<40 nm), dabei ist die aktive Schicht die tatsächliche Membran, muss jedoch aufgrund ihrer niedrigen Dicke von einer dickeren Schicht getragen werden um Druckdifferenzen zwischen der Feed- und Permeatseite standzuhalten (Scholz et al., 2011; Balster, 2016, S. 955 - 957).

Zu den Vorteilen von Hohlfasermembranen gehört, dass sie die größten Packungsdichten sowie Membranfläche-Volumen-Verhältnisse haben und niedrige Produktionskosten haben. Nachteile hingegen sind, dass hauptsächlich laminare Strömungen wenn innendurchströmt möglich sind (schlechter Stoffaustausch), niedrigere Druckresistenz und dass sie Verblockungsanfälliger sind (Melin und Rautenbach, 2007, S. 162 - 167; Balster, 2016, S. 955 - 957).

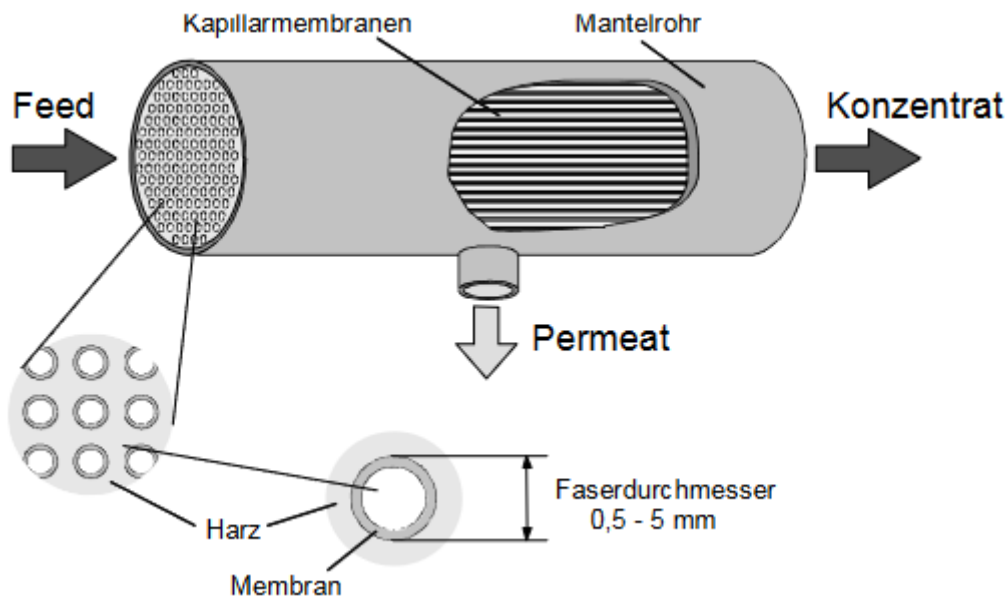


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Kapillar- und Hohlfasermodulen aus (Melin und Rautenbach, 2007, S. 163)

Die Membranfläche einer Hohlfasermembran ergibt sich aus der Anzahl an Fasern, dem Innendurchmesser und der Länge der Fasern (Aziaba et al., 2022). Die Außendurchmesser von Hohlfasern liegen typischerweise im Bereich von 80 bis 500 μm . Abbildung 6 zeigt den Aufbau einer Hohlfasermembran anhand des Beispiels einer Kapillarmembran, diese hat den gleichen Aufbau, jedoch mit größeren Faserdurchmessern (Melin und Rautenbach, 2007, S. 162).

Bei Membranen besteht ein Zusammenhang zwischen dem Fluss bzw. Massenstrom durch die Membran und der verwendeten Membranfläche sowie der Druckdifferenz zwischen Permeat und Feed, wie es die Massentransfergleichung beschreibt (Han et al., 2023):

$$dQ = J \cdot \Delta P \cdot dA \quad [2.4]$$

Hier stehen:

Q für den Permeationsfluss

ΔP für die Druckdifferenz

A für die Membranfläche

J für die Permeabilität

Daraus ergibt sich, dass eine größere Membranfläche und/oder eine größere Druckdifferenz einem größeren Fluss durch die Membran, und damit einer größeren Menge an Wasserstoff im Permeat, entspricht.

Wiederum besteht ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Rückgewinnung, auch Ausbeute, an Wasserstoff und der Reinheit des Wasserstoff im Permeat, wie es bei Coker (1998) deutlich wird.

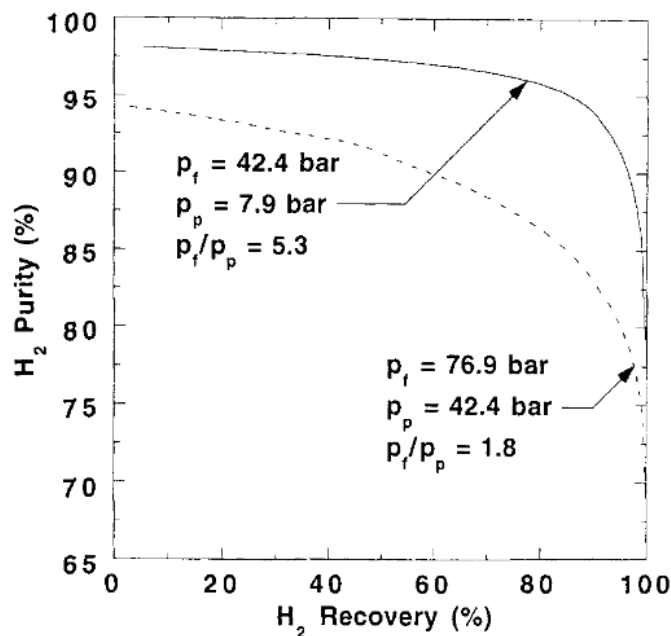


Abbildung 7: Wasserstoffreinheit/Rückgewinnungs-Charakteristiken bei verschiedenen Druckdifferenzen aus (Coker et al., 1998)

In Abbildung 7 wird deutlich, dass eine höhere Rückgewinnung zu einer niedrigeren Reinheit führt, steigt die Rückgewinnung so sinkt die Reinheit des erhaltenen Wasserstoffs. Die Rückgewinnung ist jedoch eine Größe, die der Menge an abgetrennten Wasserstoff im Vergleich zur Menge im Feed entspricht, somit bedeutet ein größerer Fluss durch die Membran auch eine höhere Rückgewinnung. Dies bedeutet, dass eine größere Membranfläche und der daraus folgende größere Fluss durch die Membran mit niedrigen Reinheiten einhergeht. Der Einfluss der Membranfläche auf die Reinheit ist somit bei der Wahl einer Fläche zu berücksichtigen.

Bei Coker (1998) sowie bei Han (2023) werden Hohlfasermembranen zur Trennung von Wasserstoff von methanhaltigen Gasgemischen modelliert. Bei Coker (1998) wird eine Membran modelliert, dessen Permeanzen denen einer Polysulfone-Membran entsprechen. Das Gasgemisch, aus dem der Wasserstoff gefiltert wird, entsteht im Laufe der Hydrodesulfurierung, einem Prozess in Raffinerien, bei dem in Mineralöl-Zwischenprodukten durch Kontakt mit Wasserstoff der Anteil an Sulfur, Stickstoff, Metallen, Asphalten und Kohlenstoff reduziert wird. Der Exzess-Wasserstoff ist das hier betrachtete Gasgemisch. Es ist zusammengesetzt aus 65 % Wasserstoff, 21 % Methan, 2,5 % Ethylen, 8 % Ethan und 3,5 % Propan (Coker et al., 1998).

Im Fall von Han (2023) werden drei Membranen im Rahmen eines Prozesses zur Wasserstoffgewinnung aus Kokereigas verwendet, welcher Membrantrennung, Pressure Swing Adsorption (PSA) und Steam Methane Reforming (SMR - Dampfreformierung) kombiniert. Die Simulation des Prozesses läuft in der Software UniSim Design ab. Wie auch in dieser Arbeit wird dort dem Programm, welchem Darstellungsmöglichkeiten für Membranen fehlen, ein Membran-Modell hinzugefügt (vgl. Kapitel 2.4 und 3.2.3). Bei den modellierten Membranen handelt es sich dabei um PRISM® Membrane Separator mit Polyimid Hohlfasermembranen. Die Membranen arbeiten unter verschiedenen Bedingungen und Gaszusammensetzungen. Durch die erste Membran wird das Kokereigas mit einem Anteil von 55,60% Wasserstoff und 24,35% Methan gespeist, die übrigen Anteile im Gas sind leichte Kohlenwasserstoffe bis C₃, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffmono und -dioxid (Han et al., 2023).

Diese Membranen sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften weiter in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

2.3. Kategorisierung von Wasserstoff

Wasserstoff kann auf Basis seiner Reinheit in verschiedene Kategorien eingestuft werden, die in unterschiedlichen Anwendungen Nutzen finden. Zur Klassifizierung gibt es insbesondere verschiedene Normen, welche den Wasserstoff nach unterschiedlichen Qualitätsanforderungen und dazugehörigen Nutzungsmöglichkeiten einstufen.

Es gibt zur Kategorisierung von Wasserstoff die DIN EN 17124 und ISO/DIS 14687 bezüglich der Nutzung von Wasserstoff als Kraftstoff und mit PEM-Brennstoffzellen-Anwendungen, sowie das Arbeitsblatt DVGW G 260 des DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.). Neben dem Wasserstoffanteil werden hier weitere Anforderungen in Bezug auf Verunreinigungen bzw. Begleitstoffe wie zum Beispiel Methan, Sauerstoff, Schwefel und weitere Stoffe gestellt. Grund dafür ist, dass bereits geringe Mengen an Verunreinigungen zur Beschädigung von Brennstoffzellen führen können (DBI, 2020).

Die ISO/DIS 14687 Hydrogen fuel quality — Product specification spezifiziert die minimalen qualitativen Eigenschaften von Wasserstoff als Kraftstoff für die Nutzung in Fahrzeugen und stationären Anwendungen (International Organization for Standardization, 2019). Tabelle 4 und Tabelle 5 beinhalten die entsprechenden Qualitätsanforderungen.

In Bezug auf die Nutzung des Wasserstoffs dieser Kategorien gilt (International Organization for Standardization, 2019; DBI, 2020):

- Typ I, E, Kat. 1: Wasserstoffbasierter Kraftstoff, hocheffiziente/Schwachstromanwendungen
- Typ I, E, Kat. 2: Wasserstoffbasierter Kraftstoff, Starkstrom-Anwendungen
- Typ I, E, Kat. 3: Gasförmiger Wasserstoff, Starkstrom-/Hocheffiziente Anwendungen

Tabelle 4: Qualitätsanforderungen für Wasserstoff des Typ I, E nach ISO/DIS 14687, Anwendung mit stationären PEM-Brennstoffzellen (DBI, 2020)

Parameter	ISO/DIS 14687 Typ I, E		
	Kat. 1	Kat. 2	Kat. 3
Wasserstoff	> 50 %	> 50 %	> 99,9 %
Nicht H ₂ -Gase	< 50 %	< 50 %	< 0,1 %
Wasser	Keine Kondensation unter Umgebungsbedingungen		
Nicht-Methan-KW	< 10 µmol/mol	< 2 µmol/mol	< 2 µmol/mol
Methan	< 5 %	< 1 %	< 100 µmol/mol
Sauerstoff	< 200 µmol/mol	< 200 µmol/mol	< 50 µmol/mol
Helium, Stickstoff, Argon	< 50 %	< 50 %	300 µmol/mol
Kohlendioxid			2 µmol/mol
Kohlenmonoxid	10 µmol/mol	10 µmol/mol	0,2 µmol/mol
Schwefel	0,004 µmol/mol	0,004 µmol/mol	0,004 µmol/mol
HCHO	3 µmol/mol	0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
HCOOH	10 µmol/mol	0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
Ammoniak	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol
Halogenverbindungen	0,05 µmol/mol	0,05 µmol/mol	0,05 µmol/mol
Nebel, Staub, Flüssigkeit	< 1 mg/kg	< 1 mg/kg	< 1 mg/kg
Größe der Teilchen	< 75 µm	< 75 µm	< 75 µm

Bezüglich möglicher Anwendungen der in Tabelle 5 eingetragenen Wasserstofftypen gilt hier (International Organization for Standardization, 2019; DBI, 2020) :

- Typ I, A: Gasförmiger Wasserstoff, Verbrennungsmotoren für Transport, städtische/industrielle Verbrennungsanwendungen (z.B. Boiler, Heizer)
- Typ I, B: Gasförmiger Wasserstoff, industrieller Kraftstoff für Strom- und Wärmeerzeugung, außer PEM-Brennstoffzellen-Anwendungen
- Typ I, C: Gasförmiger Wasserstoff, Bodenunterstützungssysteme Luft- und Raumfahrt, außer PEM-Brennstoffzellen-Anwendungen
- Typ II, C: Flüssiger Wasserstoff, Lust- und Raumfahrt Bord-Antrieb und elektrischer Energiebedarf, off-road Fahrzeuge
- Typ III: Slush, Lust- und Raumfahrt Bord-Antrieb und elektrischer Energiebedarf

Tabelle 5: Qualitätsanforderungen für Wasserstoff der Typen I, A bis III nach ISO/DIS 14687, Anwendungen ohne PEM-Brennstoffzellen (DBI, 2020)

Parameter	ISO/DIS 14687				
	Typ I, A	Typ I, B	Typ I, C	Typ II, C	Typ III
Wasserstoff	> 98 %	> 99,9 %	> 99,995 %	> 99,995 %	> 99,995 %
Nicht H ₂ -Gase	20000 μmol/mol	1000 μmol/mol	50 μmol/mol	50 μmol/mol	
KW gesamt inkl. Methan	< 100 μmol/mol	Keine Kondensation	Summe < 9 μmol/mol	Summe < 9 μmol/mol	
Wasser	Summe < 1,9 μmol/mol	< 1 %			
Stickstoff		400 μmol/mol			
Sauerstoff		100 μmol/mol	Summe < 1 μmol/mol	Summe < 1 μmol/mol	
Argon		Entfällt			
Helium			39 μmol/mol	39 μmol/mol	
Kohlendioxid			Summe < 1 μmol/mol	Summe < 1 μmol/mol	
Kohlenmonoxid	1 μmol/mol				
Schwefel	2 μmol/mol	10 μmol/mol			
Quecksilber		0,004 μmol/mol			
Schwebeteilchen	Kein Staub, Sand, Dreck, Öl	Abstimmung zwischen Lieferant und Verbraucher			

Die DIN EN 17124 legt fest, welche Qualitätseigenschaften Wasserstoff haben muss, um an Wasserstofftankstellen als Kraftstoff für die Nutzung bei Fahrzeugen mit PEM-Brennstoffzellen verwendet werden zu können. Die darin festgelegte Reinheit beträgt 99,97 mol% Wasserstoff. Insgesamt dürfen Nicht-Wasserstoff-Gase nicht die Konzentration von 300 $\mu\text{mol/mol}$ überschreiten. Weiter sind maximale Konzentrationen für einzelne Verunreinigungen spezifiziert (Deutsches Institut für Normung e.V., 2022). Die Anforderungen der DIN/EN 17124 entsprechen denen des ISO/DIS 14687 Typen I/II Qualität D.

Ebenso legt der DVGW Regelwerke mit Qualitätsanforderungen für Gas fest, darunter für Wasserstoff (DBI, 2020). So ist die DIN 17124 ebenfalls Teil des DVGW-Regelwerks „Gas“ (Deutsches Institut für Normung e.V., 2022). Darüber hinaus legt der DVGW im Arbeitsblatt DVGW G 260 Qualitätsanforderungen für zwei weitere Wasserstoffklassen fest: die Gruppen A und D. Die Anforderungen nach DVGW G 260 sowie DIN EN 17124 werden in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Qualitätsanforderungen für Wasserstoff nach DVGW und DIN/EN 17124 (DBI, 2020; Deutsches Institut für Normung e.V., 2022)

Parameter	DVGW G 260 Gruppe A	DVGW G 260 Gruppe D	DIN EN 17124 ISO/DIS 14687 (Typ I/II D)
Wasserstoff	$\geq 98 \%$	$\geq 99,7 \%$	$\geq 99,7 \%$
Nicht H ₂ -Gase			300 $\mu\text{mol/mol}$
Wasser	200 bzw. 50 mg/m ³	5 $\mu\text{mol/mol}$	5 $\mu\text{mol/mol}$
Nicht-Methan-KW		2 $\mu\text{mol/mol}$	2 $\mu\text{mol/mol}$
Methan		100 $\mu\text{mol/mol}$	100 $\mu\text{mol/mol}$
Sauerstoff	10 ppm/1 mol%	5 $\mu\text{mol/mol}$	5 $\mu\text{mol/mol}$
Helium		300 $\mu\text{mol/mol}$	300 $\mu\text{mol/mol}$
Stickstoff		300 $\mu\text{mol/mol}$	300 $\mu\text{mol/mol}$
Argon		300 $\mu\text{mol/mol}$	300 $\mu\text{mol/mol}$
Kohlendioxid	1,5 / 4 mol%	2 $\mu\text{mol/mol}$	2 $\mu\text{mol/mol}$
Kohlenmonoxid	0,1 mol%	0,2 $\mu\text{mol/mol}$	0,2 $\mu\text{mol/mol}$
Schwefel	10 mg/m ³	0,004 $\mu\text{mol/mol}$	0,004 $\mu\text{mol/mol}$
HCHO		0,2 $\mu\text{mol/mol}$	0,2 $\mu\text{mol/mol}$
HCOOH		0,2 $\mu\text{mol/mol}$	0,2 $\mu\text{mol/mol}$
Ammoniak		0,1 $\mu\text{mol/mol}$	0,1 $\mu\text{mol/mol}$
Halogenverbindungen		0,05 $\mu\text{mol/mol}$	0,05 $\mu\text{mol/mol}$
Nebel, Staub Flüssigkeit		1 mg/kg	1 mg/kg
Flüchtiges Gesamtsilizium	0,3 oder 1,0 mgSI/m ³		

Wasserstoff der Gruppe A wäre nicht geeignet um für PEM-Brennstoffzellen konzipierte Wasserstofftankstellen zu versorgen, mit Wasserstoff der Gruppe D hingegen ist dies möglich (DBI, 2020). Mögliche Einsatzgebiete Wasserstoffs der Gruppe A wären beispielsweise Industrielle Feuerungsanlagen, z.B. in den Bereichen Glas, Keramik, Stahl oder Papier (DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH).

2.4. Simulationssoftware DWSIM

Prozesssimulation kann im Rahmen der Auslegung technischer Prozesse viele Relevante Funktionen übernehmen und ist ein vergleichsweise kostengünstiges Werkzeug für die Bereich Auslegung, Betrieb und Optimierung der Verfahrenstechnik. Sie bietet die Möglichkeit einzelne Arbeitsschritte und die Ergebnisse vollständiger Prozesse vorherzusagen, unter der Bedingung, dass Modelle verfügbar sind. Weiter ermöglicht Prozesssimulation die Anwendung von Sensitivitätsanalysen sowie multivariater Optimierung und ermöglicht im Vergleich zu experimentellen Arbeiten eine relativ schnelle Versuchsplanung (Aziaba et al., 2022).

Die Simulation von Prozessen mit Membranen, darunter mit Membranen zur Trennung von Wasserstoff aus Gasgemischen, wurde bereits in verschiedenen Arbeiten behandelt. Verschiedene Möglichkeiten und Programme der Simulation beinhalten zum Beispiel die Software UniSim Design (Han et al., 2023), Aspen Plus oder Hysys, DWSIM (Aziaba et al., 2022) oder numerische Simulationsmodelle (Gao et al., 2024).

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Software DWSIM benutzt, die als eine kompetitive open-source Alternative zu anderen Prozess-Simulationsprogrammen wie Aspen Plus gilt (Aziaba et al., 2022).

3. Vorgehen und Datengrundlage

In folgendem Kapitel werden das methodische Vorgehen, die Datengrundlagen sowie die Umsetzung der Modellierung erläutert. Es soll einen Überblick darüber verschaffen, welche Daten verwendet werden und wie diese in die Modellierung eingebaut werden sowie welche Annahmen hierfür getroffen werden müssen.

3.1. Methodik – Vorgehen und Erläuterung der weiteren Arbeitsweise

Im weiteren Verlauf werden die Anwendungsfälle für die Simulationen sowie die Herangehensweise konkretisiert. Bei den Anwendungsfällen handelt es sich erstens um die Trennung des Wasserstoffs vom restlichen Produktgas mittels einer Membran, der erhaltene Wasserstoff und die Restgase, bestehend aus Methan und weiteren Kohlenwasserstoffen (vgl. 3.2.2), könnten in diesem Szenario beispielsweise separat gespeichert werden. Der zweite Anwendungsfall verläuft anfangs identisch mit dem ersten, heißt Trennung des Wasserstoffs vom Produktgas mittels Membran. Als nächstes werden jedoch die Restgase rezykliert und dem Feed beigemischt, um den Prozess ein weiteres Mal zu durchlaufen.

Zur Simulation der Membran können zwei Herangehensweisen in Betracht gezogen werden. Die erste ist die Nutzung eines externen, für DWSIM entwickelten Membran-Modells, welches dem Programm als Add-on hinzugefügt werden kann. Die zweite basiert auf der Ausführung einer Annäherung an eine Membran mit DWSIM-eigenen Mitteln und Literaturwerten.

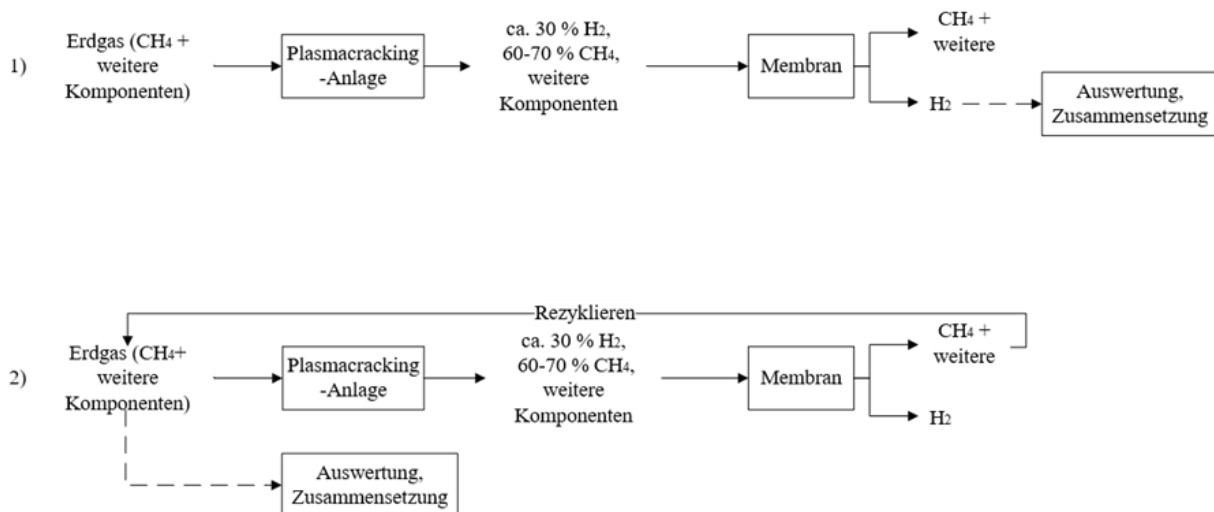


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Anwendungsfälle

3.2. Datengrundlage

In folgendem Kapitel werden die für die Simulation genutzte Datengrundlage und Quellen erläutert. Dabei wird einerseits die Grundlage für die Zustände (Drücke, Volumenströme, Temperaturen) im Plasmacrackingprozess, ebenso wie Eigenschaften zur Simulation der Membran, z.B. verschiedene Permeanzen und Membranfläche, dargelegt.

3.2.1 Verwendete Hard- und Software

Software und Programme wurden auf einem MEDION ERAZER P67015 mit einem Intel® Core™ i5-10400 Prozessor und 16 GB RAM, sowie dem Betriebssystem Windows 10 betrieben. Visual Basic Code wurde mit Visual Studio 2019 ausgeführt und DWSIM wurde in der Version 8.8.0 verwendet.

3.2.2 Datengrundlage für die Edukt- und Produktgase sowie Betriebszustände

Datengrundlage Produktgas

Als Grundlage für den Input der Simulation sollen reelle Daten von dem Plasmacracking-Prozess dienen. Es wurde bereits die Zusammensetzung des Produktgases mithilfe einer Gaschromatographie bestimmt. Ergebnisse dieser Untersuchung liegen vor. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde zudem beispielsweise untersucht, welche Einflüsse verschiedene Betriebsparameter für Mikrowellenleistung, Durchfluss und Druck auf die Zusammensetzung des Produktgases haben. Es kann dabei festgestellt werden, dass eine höhere Mikrowellenleistung zu einem höheren Anteil an Wasserstoff im Produktgas führt, ein höherer Durchfluss jedoch zu einem niedrigeren Wasserstoffgehalt. Ein wesentlicher Einfluss des Druckes konnte entgegen den Erwartungen noch nicht festgestellt werden (von Hanxleden, 2024). Die Stoffmengenanteile einer beispielhaften Probe werden in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Stoffmengenanteile im Produktgas bei verschiedenen Betriebsparametern

Gas	Stoffmengenanteil [mol-%]
	10 kW, 5 m³/h, 200 mbar
Wasserstoff H ₂	35,10
Methan CH ₄	56,71
Ethan C ₂ H ₆	1,74
Ethylen C ₂ H ₄	0,90
Propan C ₃ H ₈	0,09
Iso-Butane C ₄ H ₁₀	0,01
Acetylen C ₂ H ₂	5,06
1,3-Butadien C ₄ H ₆	0,03
C ₆ +	0,08

Die Gaszusammensetzung bei 10 kW Leistung, 5 m³/h Durchfluss und 200 mbar Druck wird von hier an und im Rahmen der Nachbildung des Prozesses in DWSIM als Standardfall betrachtet, da es der höchste erreichbare Stoffmengenanteil an Wasserstoff im Produktgas unter den Proben war.

Die weiteren Messergebnisse aus den Probeentnahmen und Messungen, im Zusammenhang mit den daraus berechneten Umwandlungseffizienzen dienen dazu das Produktgas bei verschiedenen Betriebsparametern darzustellen. Hier verwendet werden zusätzlich zum Standardfall zwei Messreihen: eine Messreihe mit variabler Leistung sowie eine mit variablem Eduktgasvolumenstrom. Die erste Messreihe beinhaltet Werte bei einem konstanten Eduktgasvolumenstrom von 8 m³/h, einem konstanten Überdruck von 500 bar und variiert die Leistung von 5 kW bis 10 kW in 1 kW-Schritten. Die zweite beinhaltet Werte bei einer konstanten Leistung von 10 kW, einem Überdruck von 200 bar und variierenden

Eduktgasvolumenströmen von 5 bis 15 m³/h in 1 m³/h-Schritten, nicht enthalten sind jedoch die Werte für 11 und 13 m³/h. Es wurden diese Messreihen gewählt, da bei diesen die größten Wasserstoffmengen im Produktgas anfielen.

Datengrundlage Eduktgas

Die Zusammensetzung des Eduktgases kann einem Auszug eines Prüfberichts der Open Grid Europe GmbH entnommen werden und wird in der Tabelle 8.

Tabelle 8: Stoffmengenanteile im Eduktgas aus Prüfbericht der Open Grid Europe GmbH

Gas	Stoffmengenanteil [mol-%]
Kohlenstoffdioxid	<0,0250
Stickstoff	0,0704
Sauerstoff	<0,0100
Helium	<0,0030
Wasserstoff	<0,0020
Methan	94,8974
Ethan	4,5109
Propan	0,3527
n-Butan	0,0750
i-Butan	0,0866
n-Pentan	0,0010
i-Pentan	0,0036
Neo-Pentan	0,0016
Hexane	0,0006
Heptane	0,0003
Oktane	<0,0001
Nonane	<0,0001
Dekane + höhere Kohlenwasserstoffe	<0,0001
Benzol	<0,0001
Toluol	<0,0001
Xylole	<0,0001

Fortlaufend werden im Rahmen der Simulation der Membrantrennung eine vereinfachte Reaktionsgleichung für das Plasmacracking sowie vereinfachte Edukt- und Produktgase verwendet: für das Eduktgas wird eine Zusammensetzung aus 100 % Methan angenommen und für das Produktgas eine Zusammensetzung aus Methan und Wasserstoff.

Aufgrund der Abläufe im Plasma finden grundsätzlich mehrere Reaktionen statt (vgl. Kapitel 2.1.1). Die wichtigste Reaktion hier ist die Spaltung von Methan in Wasserstoff und elementaren Kohlenstoff $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ (vgl. Kapitel 2.1.2). Welche weitere Reaktionen auftreten können, kann aufgrund der Zusammensetzung der Edukt- und Produktgase erahnt werden, als Nebenprodukt enthaltene Gase wie Acetylen können hierbei Hinweise auf zusätzliche Reaktionen geben. So deutet zum Beispiel der Anteil an Acetylen im Produktgas darauf hin, dass auch die Reaktion $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ stattfinden könnte (Yao et al., 2001). Ethan hingegen wird weniger. Um den Anteil dieser Reaktion an der Gesamtumwandlung zu bestimmen, wären allerdings Messungen des Volumen- oder Massenstroms des Produktgases erforderlich, um den Wasserstoffanteil aus den verschiedenen Reaktionen zu ermitteln. Bei Mengenberechnungen von Stoffen in Gasgemischen wird der Durchfluss benötigt (Wiegand,

2022, S. 621-622). Da solche Messdaten jedoch nicht vorliegen, lässt sich der Beitrag der Acetylenbildung nicht sicher bestimmen, gleiches gilt für weitere mögliche Reaktionen, die im Plasma stattfinden könnten.

Aufgrund dieser Unsicherheiten wird daher die vereinfachte Reaktionsgleichung für die Plasmareaktion $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ verwendet, da sie den dominierenden Mechanismus zur Wasserstoffproduktion darstellt. Der Anteil der Nebenreaktionen ist aufgrund der fehlenden Messdaten aktuell nicht bekannt, daher wird angenommen, dass die in geringen Mengen vorhandenen Nebenreaktionen, einschließlich der Reaktion zur Bildung von Acetylen, keinen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtumwandlungseffizienz haben. Diese Vereinfachung stimmt im Übrigen mit den Annahmen überein, die bereits im Rahmen der getätigten Messungen zur Berechnung der Wirkungsgerade getroffen wurden. Es wurde angenommen, dass die Veränderung des Produktstoffmengenstroms im Vergleich zum Eduktgasstoffmengenstrom nur durch die Bildung von Wasserstoff erfolgt, sowie, dass Wasserstoff sich ausschließlich aus Methan bildet. Somit wird die Annahme getroffen, nur in geringen Bestandteilen vorhandenen Gase zu vernachlässigen und das Eduktgas als reines Methan zu betrachten.

Im Eduktgas sind neben Methan (94,8974 mol%) nur geringfügig weitere Bestandteile enthalten, mit 4,5109 % hat Ethan den zweitgrößten Anteil am Eduktgas, weitere überschreiten nicht 1 %. Weiter nimmt Ethan aufgrund der ideal dargestellten Plasmareaktion $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ nicht an der Reaktion teil und spielt auch im weiteren Verlauf keine übergeordnete Rolle.

Gleiches gilt für das Produktgas. Bis auf Methan und Wasserstoff, welche gemeinsam 91,81 % des Gasanteils im betrachteten Standardfall ausmachen, sind die weiteren Bestandteile des Produktgases jeweils nur in geringen Mengen vorhanden. Acetylen entsteht im Plasma als größtes Nebenprodukt und erreicht 5,06 %, Ethan erreicht 1,74 % und weitere bleiben unter 1 %.

Die genutzten Membranen haben eine hohe Selektivität von Wasserstoff gegenüber anderen Gasen, insbesondere Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Methan, Ethylen und Ethan. Zu Permeanzen, Permeabilitäten und Selektivitäten der Membranen in Bezug auf Acetylen gab es in der genutzten Literatur keine Informationen (vgl. Kapitel 2.2 und 3.2.3), es ist jedoch zu erwarten, dass diese der Größenordnung anderer Kohlenwasserstoffe entspricht. Aufgrund der hohen Selektivität von Wasserstoff gegenüber diesen Gasen und dem hohen Anteil an Methan wird bei der Trennung hauptsächlich letzteres mit Wasserstoff in Konkurrenz stehen, während für die weiteren C_{2+} Kohlenwasserstoffe vernachlässigbar kleine Anteile im Permeat zu erwarten sind, weshalb sie eine untergeordnete Rolle spielen.

Das Vernachlässigen der genannten Stoffe hat auch hinsichtlich der Rezyklierung eine Bedeutung. Wie bereits erwähnt derzeit nicht nachweisbar welche Reaktionen außer $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ im Plasma stattfinden und weiter unbekannt welchen Reaktionen Acetylen im Rahmen einer Rezyklierung unterläge. Das Ignorieren von Acetylen in der Membrantrennung und bei der vereinfachten Darstellung des Plasmas würde bei der Rezyklierung des Retentats zu einer ständigen Anreicherung an Acetylen im Prozess führen, was wahrscheinlich unrealistisch wäre.

Durch die Vereinfachung ist es nötig die Anteile an Methan und Wasserstoff anzupassen, sodass das Verhältnis das gleiche bleibt. Die neuen Stoffmengenanteile berechnen sich aus:

$$y_{H_2,produkt} = \frac{y_{H_2,alt}}{y_{CH_4,alt} + y_{H_2,alt}} \cdot 100 \quad [3.1]$$

Mit den Werten aus dem gewählten Standardfall (vgl. Tabelle 7) ergibt sich:

$$y_{H_2,produkt} = \frac{35,10 \%}{56,71 \% + 35,10 \%} \cdot 100 = 38,23 \% \quad [3.2]$$

Analog ergibt sich für den neuen Methanstoffanteil:

$$y_{CH_4,produkt} = \frac{y_{CH_4,alt}}{y_{CH_4,alt} + y_{H_2,alt}} \cdot 100 = \frac{56,71 \%}{56,71 \% + 35,10 \%} \cdot 100 = 61,77 \% \quad [3.3]$$

Datengrundlage der Prozessbedingungen

Weiter sind für das Modell die Prozessbedingungen wichtig, dabei handelt es sich um die Temperaturen, Massenströme und Drücke an verschiedenen Stellen im gesamten Prozess. Als Quelle hierfür dienen in der Software Grafana hinterlegte Daten, bei der diese Zustände während des Betriebs gesammelt und graphisch dargestellt werden. In der Plasmacrackinganlage verbaute Sensoren nehmen die Daten auf und übermitteln sie anschließend an einen Server des CC4E, wo sie von Grafana verarbeitet und dargestellt werden.

Die dort verfügbaren Daten sind Mikrowellenleistung, der Volumenstrom des Eduktgases, der Druck, die Temperaturen an drei Stellen in der Plasmakammer, die verschiedenen Temperaturen des Kühlwassers, die Abwärme im Wasserkühlkreis, der Wasserfluss und die Temperaturen des Wassereinlass und -auslass, Temperatur des vorgewärmten Eduktgases mit dazugehöriger Leistung, Drücke von Plasmakammer und Kerzenfilter sowie Prozesszeit. Da es sich um reale Daten handelt und diese bei verschiedenen Betriebsparametern gesammelt wurden, variieren sie teilweise stark. Es gilt die sinnvollsten Daten für die Simulation zu benutzen und falls nötig Annahmen zu treffen oder gegebenenfalls die Daten der zu variieren. Ein Beispiel für die Darstellung der Mikrowellenleistung und des Eduktgas Volumenstroms bietet Abbildung 9.

Um geeignete Daten für die Simulation als Basis zu verwenden, wird ein Zeitraum gesucht, in dem der Reaktor über längere Zeit unter stabilen/konstanten Bedingungen betrieben wurde, sodass relevante Prozessgrößen über einen bestimmten Zeitraum hinweg möglichst konstant geblieben sind oder nur minimale Schwankungen aufweisen, bzw. sich über die Zeit einem Wert nähern. Ein solches Verhalten kann beispielsweise dort festgestellt werden, wo die Anlage über den Zeitraum um 15:15 und 16:15 bei konstanter Mikrowellenleistung von 8 kW, konstantem Volumenstrom an Eduktgas von 8 m³/h und konstantem Druck von 1,5 bar betrieben wurde.

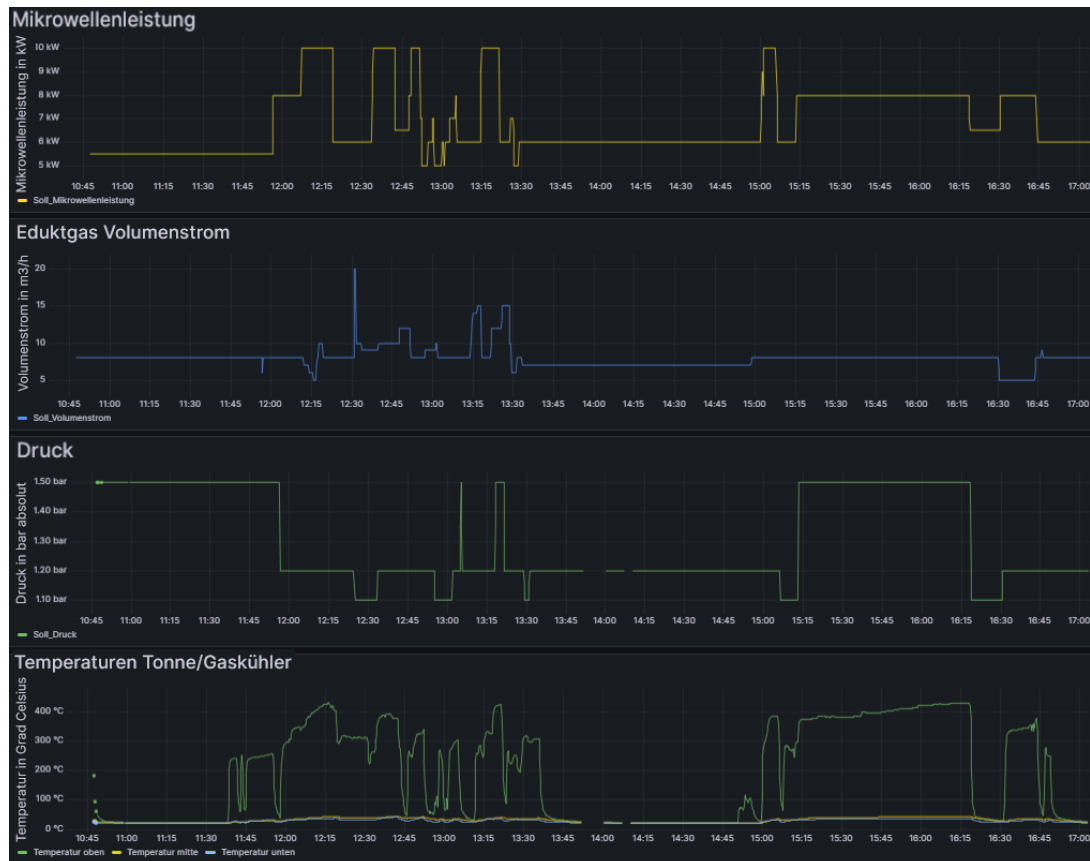


Abbildung 9: Darstellung von Prozessgrößen des Plasmacrackingprozesses in Abhängigkeit der Zeit in Grafana

An gleicher Stelle ist ebenfalls bei der Temperatur im oberen Gaskühler eine verhältnismäßig geringe Veränderung zu erkennen, die einem Anstieg von ca. 62°C entspricht, ausgehend von etwa 370°C bis auf 432°C. Die Temperaturen in der Mitte und unten in der Plasmakammer bleiben nahezu konstant, bei zwischen 33 und 42°C mittig sowie zwischen 30 und 36,4°C unten.

Durch die Vorwärmung des Eduktgases wird ein Anstieg der Temperatur des letzteren von 15,9°C auf 20°C verzeichnet (vgl. Abbildung 10). Die Drücke in der Gaskühler und im Kerzenfilter bleiben konstant bei 1,5 bar.

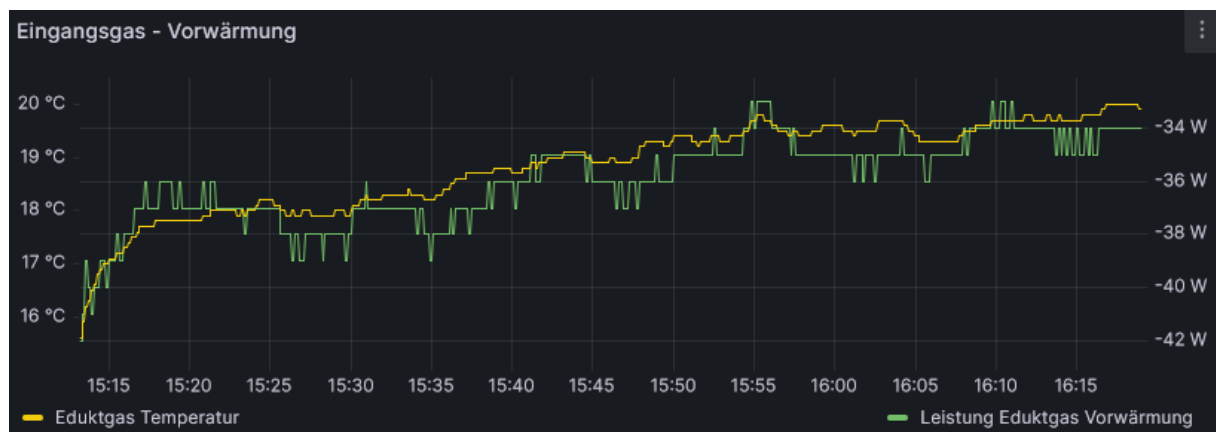


Abbildung 10: Entwicklung der Temperatur des vorgewärmten Ergases

Da die Plasmareaktion und der Prozess in DWSIM stark vereinfacht sind, ist der Einfluss von Temperatur und Drücken vergleichsweise gering, insbesondere auf die vom Conversion

Reactor berechneten Stoffmengenanteile von Wasserstoff und Methan. Zudem gab es nur für den einen erläuterten Fall Werte eines konstanten Betriebs über längere Zeit. Daher reicht es aus, Werte für diese Prozessbedingungen festzulegen und diese bei den verschiedenen Betriebseinstellungen von Leistung und Volumenstrom beizubehalten. Angepasst werden jedoch Mikrowellenleistung und Eduktgasvolumenstrom, da diese entscheidend sind.

3.2.3 Datengrundlage für die Membran

DWSIM bietet keine Darstellungsmöglichkeiten für Membranen an, bietet jedoch grundsätzlich die Möglichkeit es um solche zu ergänzen. Mit dieser Problematik beschäftigt sich ein Artikel des Instituts für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften der TU Wien zum Entwurf eines Gaspermeations- und Pervaporationsmembranmodells für ein Open Source Prozesssimulationstool, bei welchem es sich um DWSIM handelt. Es wird darin ein Membranmodell erstellt, welches DWSIM hinzugefügt werden kann. Das Membranmodell basiert auf dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Da der Quellcode zur Installation des Modells im Artikel vollständig verfügbar ist, wird eine einfache Implementierung in DWSIM ermöglicht. Im Vergleich mit experimentellen Daten zeigt das Modell eine angemessene Vorhersageleistung (Aziaba et al., 2022), aufgrund dessen wird im Rahmen dieser Arbeit das Membran Modell der TU Wien genutzt.

Eine Alternative zur Nutzung des Membran-Modells ist eine Vereinfachung der Membran mit dem DWSIM-eigenen Compound Separator. In diesem kann für jeden Stoff ausgewählt werden, welcher Anteil aus dem Zufluss (Feed) abgetrennt werden soll. Die Einheiten, in denen die Angaben gemacht werden können, sind der prozentuale Anteil des Mol- oder Massenstroms oder ein konkreter Mol- oder Massenstrom. Der Compound Separator hat zwei Ausgangsströme, einer beinhaltet die abgetrennten Stoffe, Äquivalent des Permeat, der andere die Zurückbleibenden, Äquivalent des Retentat bei der Membran. Die Schwierigkeit bei der Nutzung dieses stark vereinfachten Modells ist, dass die Mengen bzw. Anteile an abgetrennten Stoffen im Vorhinein bekannt sein müssen, und zwar für alle Stoffe, die möglicherweise durch die Membran Permeieren, in diesem Fall Wasserstoff und Methan. Eine Möglichkeit dies durchzuführen wäre eine Annahme für den Wert der Rückgewinnung an Wasserstoff basierend auf der Literatur zu treffen.

Da das Ziel ist eine möglichst realitätsnahe Darstellung einer Membran zu haben, die die Trennung basierend auf den Betriebsparametern und Eigenschaften der Membran berechnet, wird in erster Linie das Membranmodell von Aziaba (2022) verwendet.

Die benötigten Daten zur Simulation der Membran mit dem im Artikel der TU Wien bereitgestellten Unit Operator sind:

- die Permeanz in SI-Einheiten
- der Permeat-seitige (und damit auch Feed-seitige) Druck
- die Fläche der Membran, berechnet aus:
 - o dem inneren Durchmesser der Hohlfasern
 - o der Länge der Hohlfasern
 - o der Anzahl an Fasern in der Membran
- die Anzahl an Zellen in der Membran

da die Membran in der Simulation als Hohlfasermembran ausgeführt ist.

Als Datengrundlage für die Trenneigenschaften und Betriebsbedingungen der Membran werden die Werte von Coker (1998) und Han (2023) verwendet.

Die Permeanzen der Membranen sowie die Zusammensetzungen der in Verbindung mit den Membranen verwendeten Gase (vgl. Kapitel 2.2) werden in den Tabellen 9 und 10 aufgelistet.

Tabelle 9: Zusammensetzungen der verwendeten Feed-Gase (Coker et al., 1998; Han et al., 2023)

Komponente	Zusammensetzung [mol-%]	
	Coker et al., 1998	Han et al., 2023
Wasserstoff - H ₂	65	55,60
Methan - CH ₄	21	24,35
Ethan - C ₂ H ₄	2,5	1,60
Ethylen - C ₂ H ₆	8	0,40
Propen - C ₃ H ₆		0,20
Propan - C ₃ H ₈	3,5	0,14
Sauerstoff - O ₂		0,56
Stickstoff - N ₂		8,75
Kohlenstoffmonoxid - CO		6,26
Kohlenstoffdioxid - CO ₂		2,14

Es fällt dabei auf, dass die verwendeten Gase einen wesentlich höheren Wasserstoffgehalt als im Produktgas des MEDEA-Prozesses haben. Dies ist insofern relevant, da in weiterer Literatur ein Einfluss des Wasserstoffanteils im Feed auf den Wasserstoffgehalt im Permeat festgestellt werden konnte. Untersucht wurde die Simulation der Wasserstoffrückgewinnung aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen mit einer Hydrat-Membran Kombinationsmethode, in diesem Rahmen wurde eine Membran simuliert und die Wasserstoffanteile im Feed ($y^1\text{H}_2$) und Permeat ($y^2\text{H}_2$) variiert. Durchgeführt wurde die Variation bei einer Druckdifferenz von 2 bar und einer Temperatur von 280,15 K.

Tabelle 10: Permeanzen der Verwendeten Membranen (Coker et al., 1998; Han et al., 2023)

Komponente	Permeanz [GPU]	
	Coker et al., 1998	Han et al., 2023
Wasserstoff - H ₂	100	80
Methan - CH ₄	2,86	0,85
Ethan - C ₂ H ₄	3,03	0,80
Ethylen - C ₂ H ₆	2,00	0,80
Propen - C ₃ H ₆		0,75
Propan - C ₃ H ₈	1,89	0,75
Sauerstoff - O ₂		6,0
Stickstoff - N ₂		1,0
Kohlenstoffmonoxid - CO		1,0
Kohlenstoffdioxid - CO ₂		25
Wasser - H ₂ O		400

In Abbildung 11 ist die Kurve von $y^2\text{H}_2$ über $y^1\text{H}_2$ aufgetragen. Erkennbar ist der starke Anstieg des Wasserstoffgehaltes im Permeat bei steigendem Wasserstoffgehalt im Feed, wobei die Kurve sich zum Ende hin abflacht. Die graphische Darstellung verdeutlicht, dass

Membrantrennung bei wasserstoffreichen Gasgemischen Wasserstoff mit hoher Reinheit liefern kann, diese bei wasserstoffarmen Gasgemischen jedoch deutlich niedriger ausfällt (siehe Abbildung 11) (Gao et al., 2024). Die in dieser Arbeit verwendeten Feed-Gase, die den Produktgasen entsprechen, fallen mit Wasserstoffanteilen bis zu 35,10 % dabei tendenziell in die wasserstoffarme Kategorie.

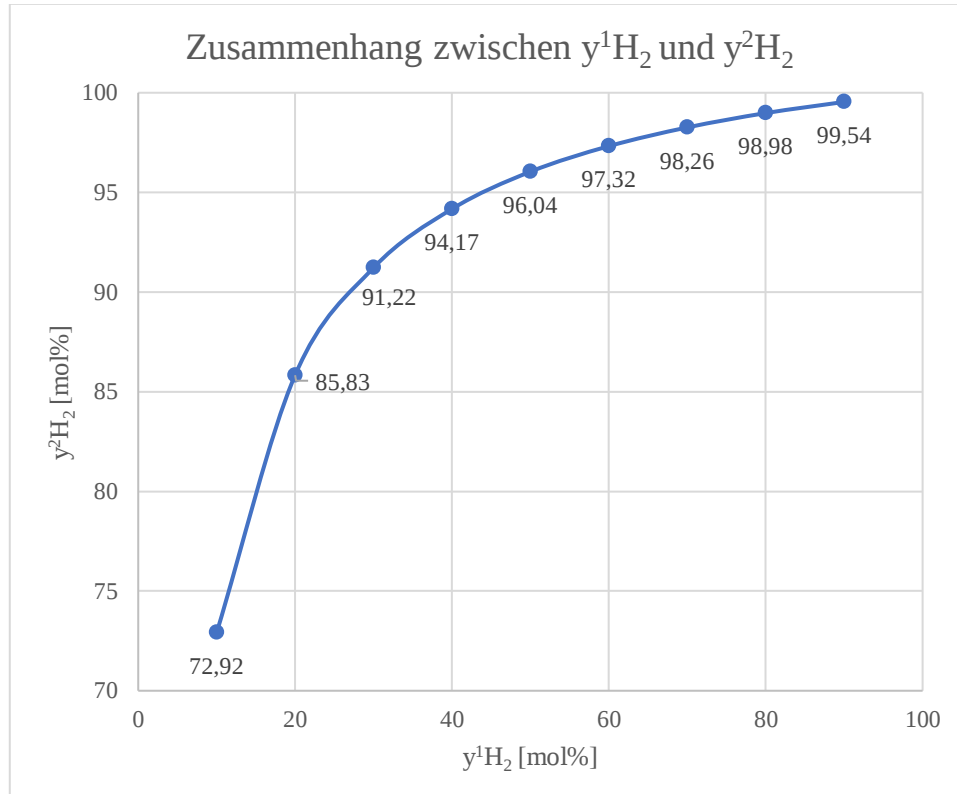


Abbildung 11: Darstellung des Einfluss der Variation von $y^1\text{H}_2$ und $y^2\text{H}_2$ bei einer Druckdifferenz von 2 bar und Temperatur von 280,15 K (Gao et al., 2024)

Für den feed- und permeatseitigen Druck wurden bei Coker (1998) einerseits 42,4 bar Feeddruck und 7,9 bar Permeatdruck mit einem Druckverhältnis von 5,3 verwendet, sowie 76,9 bar Feeddruck und 42,4 bar Permeatdruck mit einem Druckverhältnis von 1,8. Dabei ergab sich, dass ein höheres Druckverhältnis zu einer Größeren Reinheit im Permeat und zu einer höheren Wasserstoffrückgewinnung führt.

Bei Han (2023) beträgt der Permeatdruck aller Membranen 1,5 bar, was bei einem Feed/Permeat-Druckverhältnis von 20 zu ausreichenden Ergebnissen führte. Dies entspräche einem Feed-Druck von 30 bar.

In Bezug auf die Membranfläche wurden folgende in Tabelle 11 aufgelisteten Werte von Coker (1998) bei einem Feed-Volumenstrom von 283,2 m³(STP)/h verwendet:

Tabelle 11: Flächenparameter für die Membran aus (Coker et al., 1998)

Faser Außendurchmesser d_A [μm]	300
Faser Innendurchmesser d_I [μm]	150
Faserlänge l_{fiber} [m]	1
Faser Pot Länge l_P [m]	0,1
Anzahl an Fasern ϵ	500.000

Aktive Membranfläche A [m²]	377
-----------------------------	-----

Die Membranfläche ergibt sich hier aus:

$$A = \pi \cdot d_A \cdot (l_{\text{fiber}} - 2 \cdot l_p) \cdot \epsilon \quad (\text{Coker et al., 1998}) \quad [3.4]$$

Sie unterscheidet sich damit leicht von der von (Aziaba et al., 2022) für das Membranmodell verwendeten, was bei Vergleichen zu beachten wäre:

$$A = \pi \cdot d_l \cdot l_{\text{fiber}} \cdot \epsilon \quad (\text{Aziaba et al., 2022}) \quad [3.5]$$

Han (2023) verwendet verschiedene Membranflächen in Größenordnungen von 10.000 bis 17.000 m² und von 1000 bis 3000 m², bei Volumenströmen, die nicht immer bekannt sind. Die erste Membran im dort Modellierten Prozess interagiert mit einem Volumenstrom an Kokereigas von 40.000 Nm³/h und hat vorgeschlagene Flächen von 10.000, 12.000 und 14.000 m² (Han et al., 2023). Zu den Eigenschaften der Hohlfasern wurden jedoch keine Angaben gemacht, da aber zu erwarten wäre, dass sie in der gleichen Größenordnung sind und zuletzt hauptsächlich die Gesamtfläche der Membran zählt, werden im Rahmen der Arbeit allgemein die Angaben zu den Hohlfasern aus Coker (1998) auf die Membran von Han (2023) angewendet.

Basierend auf diesen Daten und in Abhängigkeit von der gewählten Membran werden für die Modellierung entsprechende Annahmen getroffen: genutzt werden hier als Grundlage für die Membran die Permeanzen aus Han (2023), als Berechnungsbasis zur Berechnung der Membranfläche dienen zur Orientierung die Werte zu Hohlfasern von Coker (1998), die Berechnung der Membranfläche erfolgt zuletzt mit der Formel nach Aziaba (2022), da diese im Membranmodell verwendet wird.

4. Praktische Umsetzung der Modellierung

In diesem Kapitel wird darauf eingegangen, wie eine Membrantrennung auf die Ergebnisse des Plasmacracking in DWSIM angewendet werden kann. In einem ersten Schritt wird hierfür die Plasmacrackinganlage vereinfacht in DWSIM dargestellt. Anschließend wird die Anwendung der Membran auf das Produktgas eingebracht. Zuletzt wird das Rezyklieren des Retentat zur Einsparung an Eduktgas umgesetzt.

4.1. Darstellung der Anlage in DWSIM

In DWSIM wird ein neues Projekt erstellt, dabei müssen die Komponenten (vorhandene Stoffe) und „Property Packages“ deklariert werden. Als Komponenten werden alle Stoffe hinzugefügt, die im Projekt auftauchen, darunter neben Methan, Kohlenstoff und Wasserstoff zum Beispiel auch Propan, Stickstoff und Sauerstoff. In der Konfiguration des Projekts muss Kohlenstoff noch als „forced solid“ deklariert werden, damit es im Laufe der Modellierung nicht zu Fehlern kommt.

Den Anfang des Modells bildet ein Materialstrom für das Eduktgas, in den Einstellungen des Stroms werden in den „Stream Conditions“ Zusammensetzung, Druck, Temperatur und Massen- bzw. Volumenstrom definiert. Gewählt werden ein Volumenstrom von 5 m³/h (standardfall), eine Temperatur von 15,4°C und ein Druck von 1,50 bar. Um die Vorwärmung des Eduktgases darzustellen, wird ein Heizmodul benutzt, worin die Zieltemperatur, ein Wirkungsgrad und, falls nötig, ein Druckverlust angegeben werden.

Zur Nachbildung des Plasmacracking-Prozesses wird der Conversion Reactor von DWSIM verwendet. Um diesen nutzen zu können müssen die ablaufenden Reaktionen in den Einstellungen des Projektes als „Conversion Reactions“ hinterlegt werden, hier wird die vereinfachte Reaktionsgleichung $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ (vgl. Kapitel 3.2.2) hinzugefügt. Zusätzlich zur Reaktionsgleichung muss in den Parametern der „Conversion Reaction“ die Umwandlungseffizient in Prozent oder als Funktion in Abhängigkeit der Temperatur angegeben werden. Es wird die Umwandlungseffizienz von Methan zu Wasserstoff von 22,25 % eingetragen, die bei einem Durchfluss von 5 m³/h, einer Mikrowellenleistung von 10 kW und einem Überdruck von 200 mbar auftritt, dabei handelt es sich um die höchste festgestellte Umwandlungsrate, die damit dem in Kapitel 3.2.2 ausgewählten Standardfall entspricht. In den Einstellungen des Reaktors stehen verschiedene Berechnungsparameter zur Auswahl, darunter der Berechnungsmodus, hier wird „Define Outlet Temperature“ ausgewählt, da die Temperatur des Gases nach Reaktion bekannt ist. Es eignet sich beispielsweise 401°C, da diese Temperatur mittig von den im Reaktor erreichten liegt (vgl. Kapitel 3.2.2, Abbildung 9). Diese kann ggf. mit einem Druckverlust angegeben werden, was hier nicht der Fall ist.

DWSIM berechnet zwei Ausgangsströme aus dem Reaktor, einer beinhaltet die Gaskomponenten nach der Reaktion und wird somit „Produktgase“ betitelt, der andere den festen Kohlenstoff. Da das Gemisch aus Gasen und Kohlenstoff jedoch noch weitere Schritte durchlaufen muss, konkret eine Kühlung im Reaktor und eine Abscheidung des Kohlenstoffs mithilfe eines Filters, werden die beiden Produktströme aus dem Reaktor-Modul mithilfe eines Stream-mixers vorerst wieder zusammengeführt.

Um die Kühlung des Gasgemisches, die im Reaktor stattfindet, darzustellen, wird ein Wärmetauscher verwendet. Bei den Eingangs- und Ausgangsströmen ist neben dem

Gasgemisch auch ein Strom an Kühlflüssigkeit anzugeben. Da es sich bei der MEDEA-Anlage um Wasser und Kühlmittel handelt, wird an dieser Stelle auch Wasser angegeben, dies hat jedoch eine relativ geringe Relevanz für das Modell. In den Einstellungen wird die Option zur Berechnung der Temperatur der austretenden Kühlflüssigkeit gewählt, da dies ermöglicht, die gewünschte Temperatur des austretenden Gas-Kohlenstoff-Gemischs als Basis der Berechnung anzugeben.

Das abgekühlte Produktgemisch aus Produktgas und festem Kohlenstoff durchläuft im nächsten Schritt einen Kerzenfilter, der den Kohlenstoff abscheidet (vgl. Kapitel 2.1.2, Abbildung 3). Hier wird das DWSIM-Modul „Solids Separator“ verwendet. Eingestellt wird dabei eine Separationseffizienz von 100 %, da kein Kohlenstoff im Produktgas aufzufinden ist. Zwei Stoffströme entspringen dem Solids Separator, einer enthält den festen Kohlenstoff, der andere das Produktgas. Der gesamte Prozess wird in Abbildung 12 dargestellt.

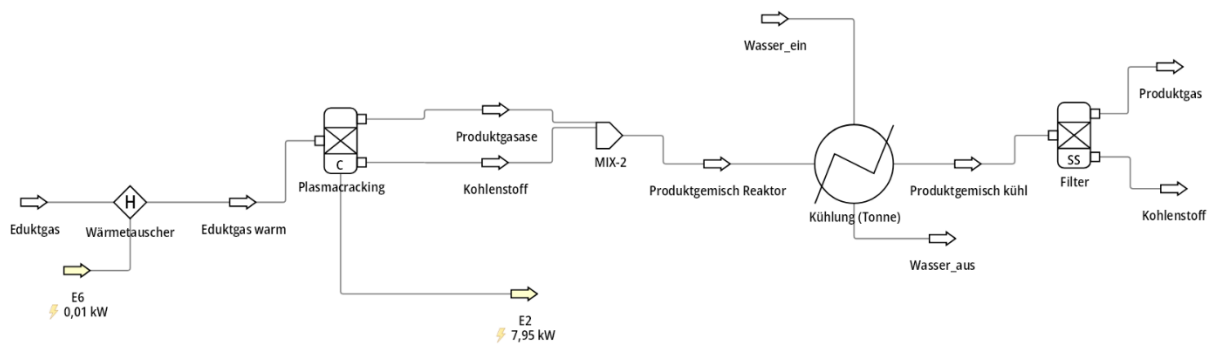


Abbildung 12: Fließschema des Modells der Plasma crackinganlage in DWSIM

Die von dem Modell ausgegebenen Werte für das Produktgas beim definierten Standardfall von 10 kW Mikrowellenleistung, 5 m³/h an Eduktgas und 200 mbar Überdruck mit einer Umwandlungseffizienz von 22,25 % werden in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Eigenschaften des von DWSIM berechneten Produktgasgemischs beim definierten Standardfall

Stoffmengenanteil Methan [Mol%]	63,60
Stoffmengenanteil Wasserstoff [Mol%]	36,40
Molstrom [mol/h]	383,51
Volumenstrom [m ³ /h]	6,54

Im Vergleich zu den basierend auf den Messungen ausgerechneten Werten (vgl. Kapitel 3.2.2) fällt dabei eine leichte Abweichung auf. Der relative bzw. prozentuale Fehler ergibt sich aus dem absoluten Fehler durch den Stoffmengenanteil im vereinfachten Produktgas. Der prozentuale Fehler für Wasserstoff ergibt sich zu:

$$\text{prozentualer Fehler } H_2 = \frac{\Delta y_{H_2, \text{sim}}}{y_{H_2, \text{prod}}} \cdot 100 \% = \frac{38,23 \% - 36,40 \%}{38,23 \%} \cdot 100 \% = -4,79 \% [4.1]$$

So ergibt sich für Methan:

$$\text{prozentualer Fehler } CH_4 = \frac{\Delta y_{CH_4, \text{sim}}}{y_{CH_4, \text{prod}}} \cdot 100 \% = \frac{61,77 \% - 63,60 \%}{61,77 \%} \cdot 100 \% = -2,96 \% [4.2]$$

Gleiches kann mit den Werten der Datenreihe zur Variation der Mikrowellenleistung von 5 – 10 kW bei einem Eduktgasvolumenstrom von 8 m³/h und Überdruck von 500 mbar unternommen werden und liefert folgende Ergebnisse, graphisch dargestellt in Abbildung 13.

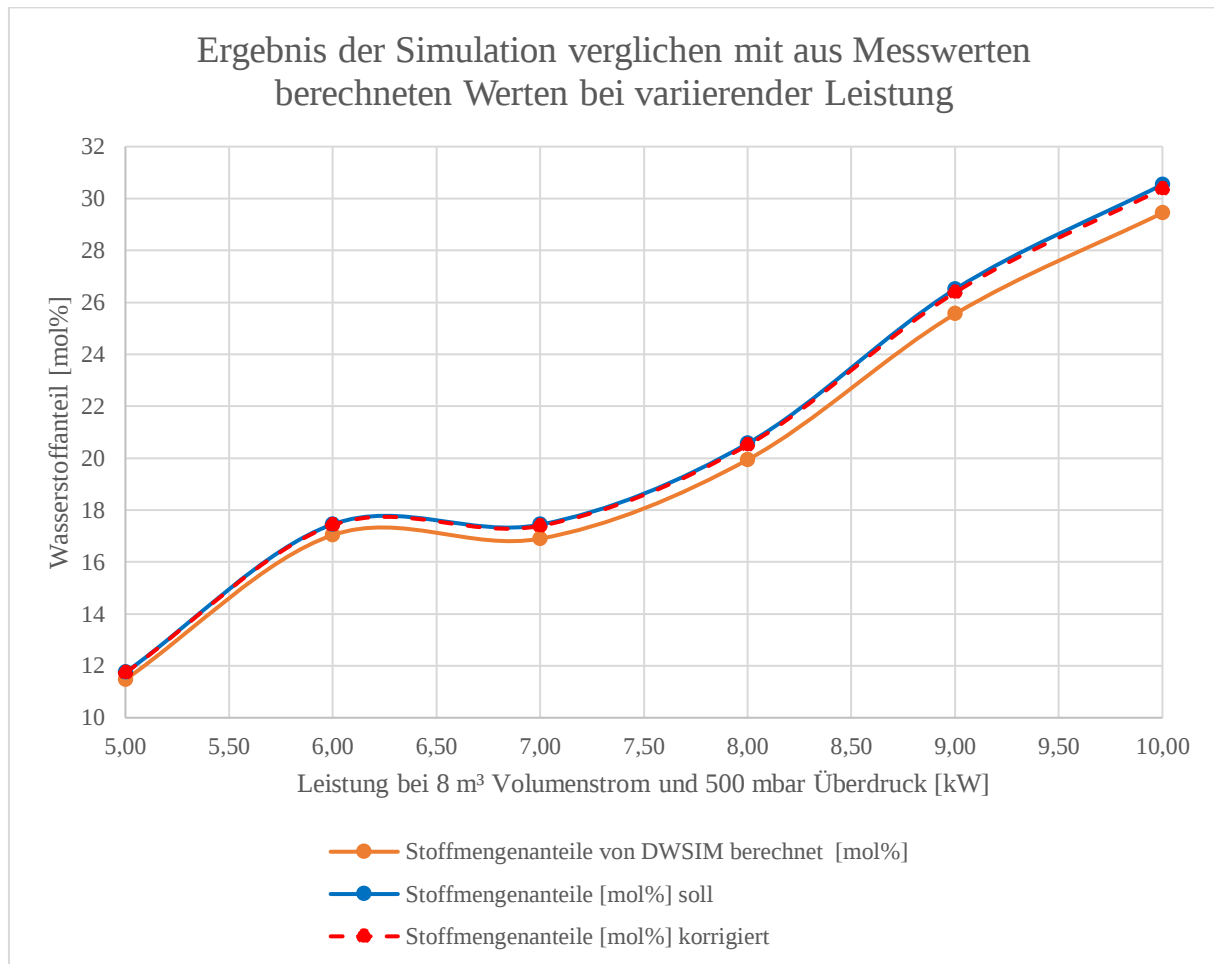


Abbildung 13: Stoffmengenanteil von Wasserstoff im Produktgas [mol%], Ergebnis der Berechnung in DWSIM verglichen mit erwarteten Werten bei variierender Leistung

Auffällig ist eine mit steigender Leistung steigende Differenz zwischen den erwarteten, auf den Messungen basierenden, Werten und den tatsächlich von DWSIM berechneten Werten. Je höher die Leistung wird, desto größer wird ebenfalls der Abstand zwischen den in DWSIM berechneten Stoffmengen an Wasserstoff und den zuvor auf Basis der Messwerte berechneten Sollwerten.

Der Anstieg der Abweichung zwischen den Werten in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung wird insbesondere in Abbildung 14 klar.

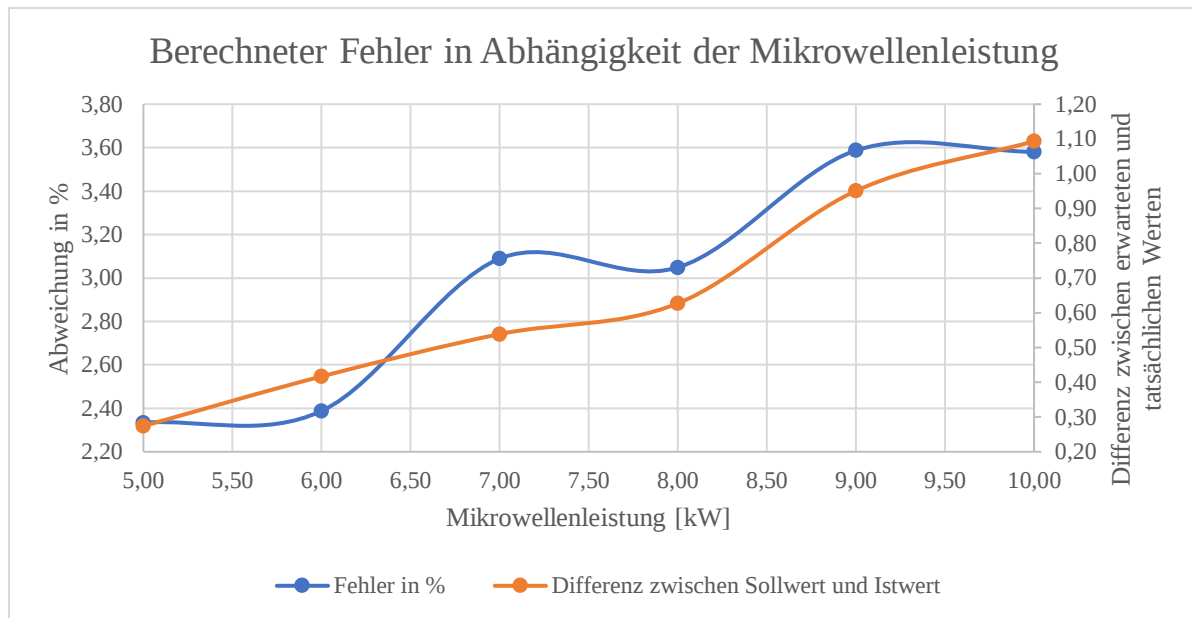


Abbildung 14: Abweichung zwischen den erwarteten und in DWSIM berechneten Werten in Abhängigkeit der Leistung

Sowohl die Differenz als auch der Fehler in Prozent zeigen den Anstieg in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung auf. Beide Kurven haben einen ähnlichen Verlauf, wobei die Kurve des Fehlers ausgeprägter scheint. Diese Ergebnisse passen zu der in Abbildung 13 beobachteten Abweichung zwischen Sollwerten und tatsächlich vom Conversion Reactor berechneten Werten.

Um der Differenz entgegenzuwirken, ist es also nötig, die für den Conversion Reactor verwendete Umwandlungseffizienz anzupassen:

$$\eta_{\text{Umwandlung,neu}} = \eta_{\text{Umwandlung}} \cdot \frac{y_{\text{H}_2,\text{soll}}}{y_{\text{H}_2,\text{ist}}} \quad [4.3]$$

Bei einer Mikrowellenleistung von 10 kW ergibt sich dies zu:

$$\eta_{\text{Umwandlung,neu}} = \eta_{\text{Umwandlung}} \cdot \frac{y_{\text{H}_2,\text{soll}}}{y_{\text{H}_2,\text{ist}}} = 17,26 \% \cdot \frac{30,54 \text{ mol}\%}{29,44 \text{ mol}\%} = 17,91 \% \quad [4.4]$$

Die mit der neuen Umwandlungseffizienz berechneten Werte werden ebenfalls in Abbildung 13 dargestellt (rote Kurve) und sind nahezu deckungsgleich mit den erwarteten Werten.

Analog kann das gleiche für eine Messreihe mit Variation des Eduktgasvolumenstroms bei konstanter Mikrowellenleistung von 10 kW und konstantem Überdruck von 200 mbar durchgeführt werden, dargestellt in Abbildung 15.

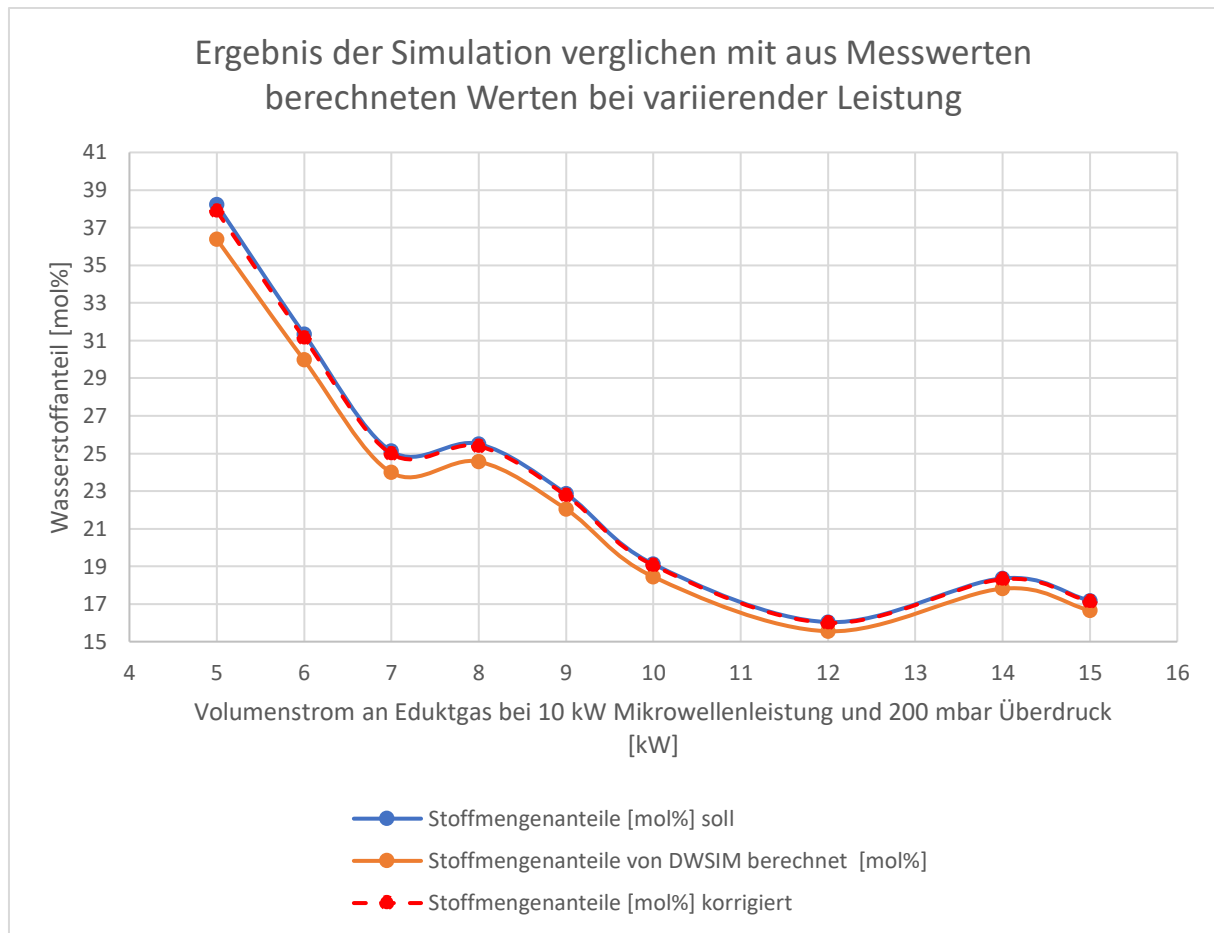


Abbildung 15: Stoffmengenanteil von Wasserstoff im Produktgas [mol%], Ergebnis der Berechnung in DWSIM verglichen mit erwarteten Werten bei variierendem Eduktgasvolumenstrom

Erneut steht die hier rot gekennzeichnete Kurve für die mit angepasster Umwandlungseffizienz von DWSIM Berechneten Werte. Auch in diesem Fall sind die Werte nach Korrektur nahezu deckungsgleich mit den Sollwerten.

In beiden Fällen ist erkennbar, dass die Abweichung bei steigendem Wasserstoffgehalt bzw. bei steigender Umwandlungseffizienz zunimmt. Die Korrektur ermöglicht hierbei die erwarteten Werte zu erreichen.

4.2. Trennung von Wasserstoff mittels Membran in DWSIM

Der Membran-UO wurde entsprechend den Anweisungen im Artikel von Aziaba (2022) mithilfe von Visual Studio 2019 installiert und DWSIM hinzugefügt.

Da eine Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat hergestellt werden muss, wird zu Beginn ein Verdichter hinzugefügt, der das Produktgas auf den für die Membran nötigen Druck verdichtet. In den Einstellungen des Verdichters muss ein adiabater Wirkungsgrad angegeben werden, dieser hat zwar keinen Einfluss auf das Verhalten oder den erlangten Druck, wird aber zur Berechnung der Leistung des Verdichters verwendet. Als ein für Verdichter üblicher Wert wird hier zum Beispiel 75% angegeben (Tzimas et al., 2003). Anschließend kann bereits die Membran beigelegt werden und an den aus dem Verdichter tretenden Strom geknüpft werden.

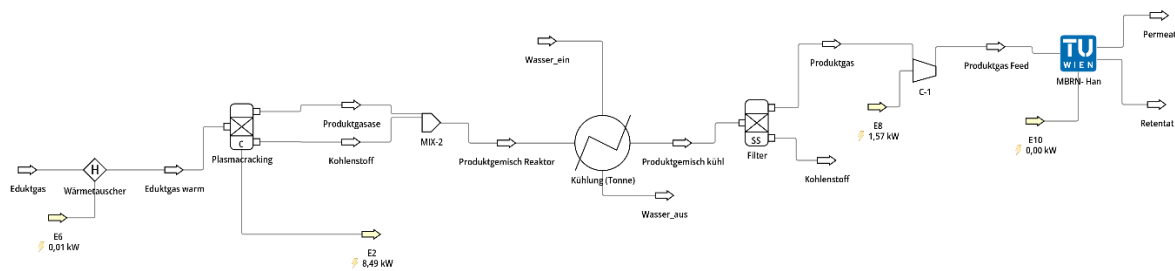


Abbildung 16: Fließschema des Plasma crackingmodells mit Membrantrennung

Es werden für Druckdifferenz und Permeanzen die Werte aus Han (2023) verwendet. Konkret bedeutet dies ein feedseitigen Druck von 30 bar und permeatseitigen Druck von 1,5 bar. Die Permeanzen in GPU müssen für das Membranmodell jedoch noch in SI-Einheiten umgewandelt werden, heißt $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$.

Für die Dimensionierung der Hohlfasern werden die Werte von Coker (1998) zur Orientierung verwendet, über die Gesamtfläche der Membran bestimmt anschließend die gewählte Anzahl an Fasern. Letztendlich ist die Relevanz dieser Größen begrenzt, da für die Berechnung die Gesamtfläche der Membran am wichtigsten ist. Die gesamte Membranfläche wird fortan als A_1 bezeichnet.

Nun kann die Membranfläche A_1 variiert werden, um den Einfluss auf Reinheit und Massenstrom des Permeats festzustellen und daraufhin die Nützlichsten Werte für eine Fläche zu identifizieren. Als Variation werden für die Membranfläche A_1 folgende Werte verwendet: $4,00 \text{ m}^2 - 3,37 \text{ m}^2 - 3,00 \text{ m}^2 - 2,00 \text{ m}^2 - 1,01 \text{ m}^2 - 0,50 \text{ m}^2 - 0,25 \text{ m}^2 - 0,125 \text{ m}^2 - 0,07 \text{ m}^2$.

Basierend auf dieser Variation können die daraus folgenden Molströme im Permeat und Retentat sowie die dazugehörigen Wasserstoffanteile festgehalten und graphisch dargestellt werden. Mehrere graphische Darstellungen sind hierbei möglich, so können für einen Betriebszustand der Molstrom und die Reinheit über den Membranflächen aufgetragen werden (Abbildung 17). Es kann auch direkt die Reinheit über dem Molstrom aufgetragen werden (Abbildung 18), was einen übersichtlicheren Vergleich bei mehreren Betriebsparametern ermöglicht (vgl. Kapitel 5.1). Weiter kann bei einer festen Membranfläche beispielsweise der Einfluss der Mikrowellenleistung auf die Reinheit im Permeat aufgezeigt werden (Abbildung 19).

Die gespeicherten Werte, die in den Grafiken abgebildet sind, sind ebenfalls im Anhang A) tabellarisch aufgetragen einzusehen.

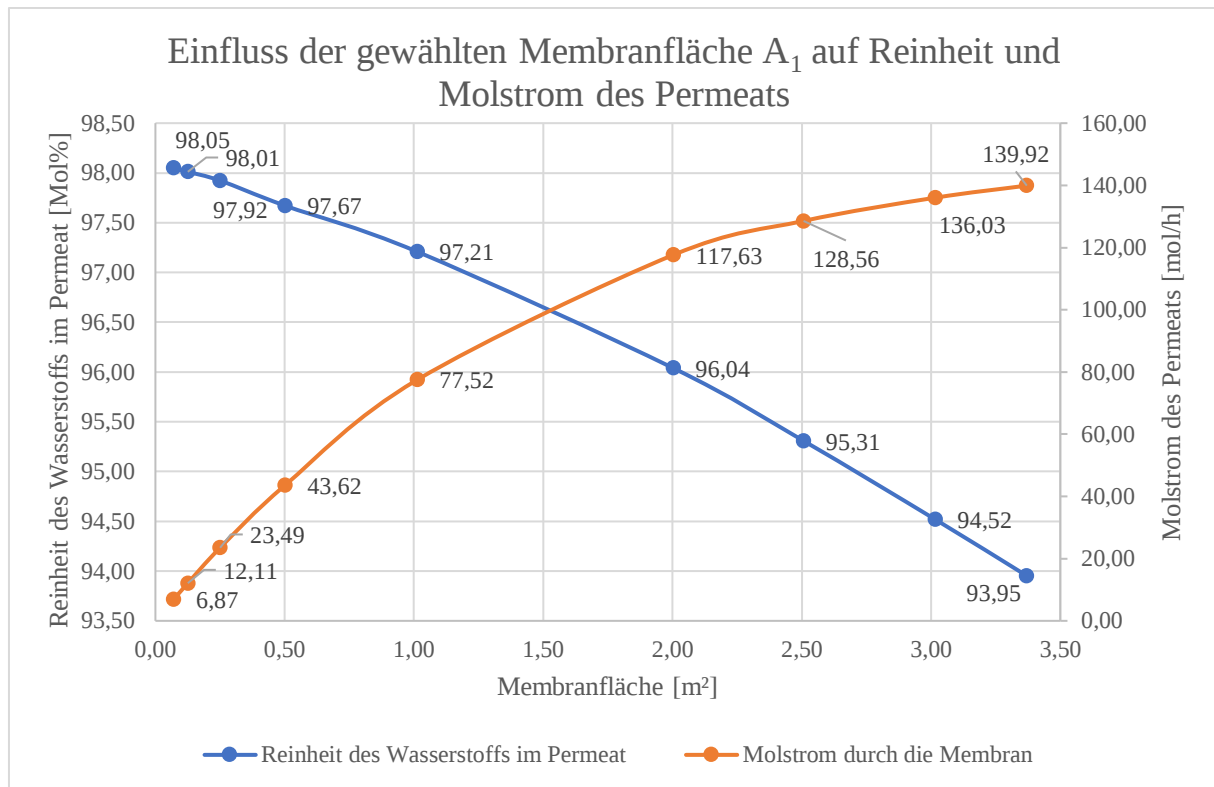


Abbildung 17: Reinheit des Wasserstoffs im Permeat und Massenstrom durch die Membran in Abhängigkeit von der Membranfläche A_1 beim Standardfall von 10 kW, 5 m^3/h , 200 mbar

In Abbildung 17 ist der Zusammenhang, der zwischen Molstrom und Reinheit in Abhängigkeit der Membranfläche besteht, deutlich sichtbar. Mit steigender Membranfläche steigt auch der Molstrom des Permeats, gleichzeitig sinkt der Anteil des Wasserstoffs.

Die Ergebnisse können weiter als Variation der Reinheit gegenüber des Molstroms aufgetragen werden (vgl. Abbildung 18).

Der Zusammenhang zwischen den Parametern Membranfläche, Molstrom und Reinheit wird darin wie folgt deutlich: eine größere Membranfläche bedeutet einen größeren Molstrom, jedoch mit Einbußen bei der Reinheit, bei kleineren Membranflächen wird der Molstrom geringer, dafür die Reinheit aber höher. Es ist dem zu entnehmen, dass bei der Wahl der Membranfläche eine Abwägung zwischen erzielter Reinheit und Ausbeute an Wasserstoff nötig ist. Der Zusammenhang kann für weitere Betriebsparameter (Mikrowellenleistung, Eduktgasvolumenstrom, Überdruck) graphisch dargestellt werden, um im weiteren Verlauf einen Vergleich dieser in Hinsicht auf die erzielbaren Reinheiten und Molströme zu ermöglichen (vgl. Kapitel 5.1).

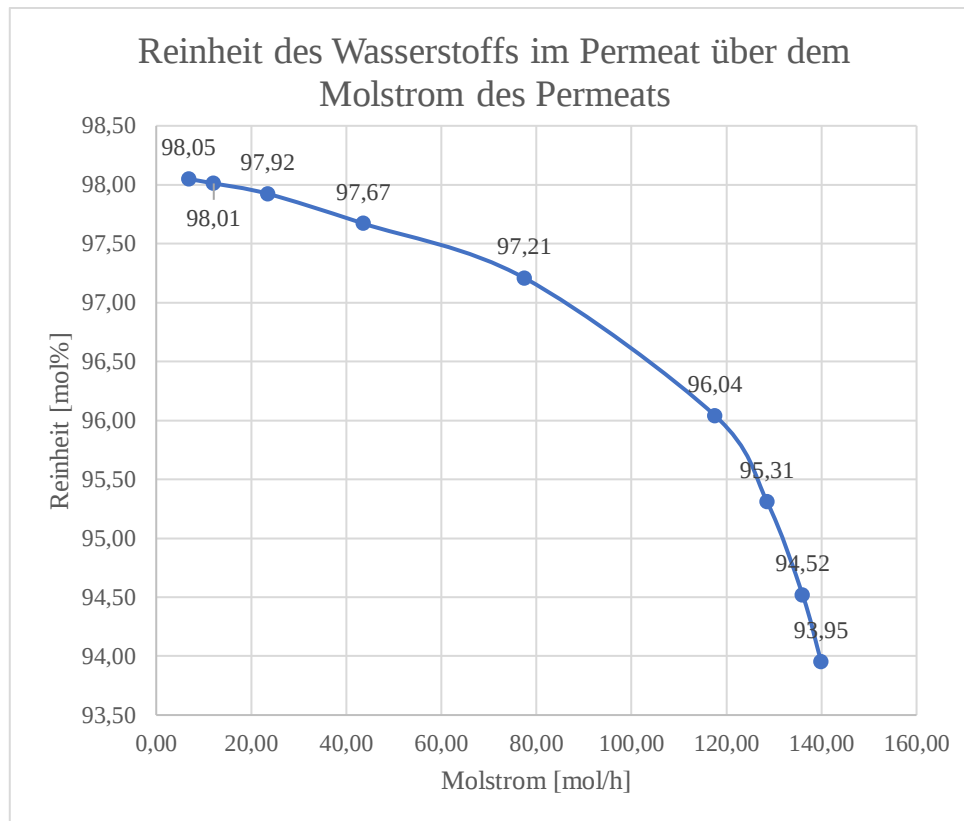


Abbildung 18: Variation von Reinheit und Molstrom durch die Membran

Eine weitere Betrachtungsweise ist die Veränderung des Wasserstoffanteils im Permeat in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung bei festem Volumenstrom und fester Membranfläche A_1 . Abbildung 19 stellt dies dar, bei einem Volumenstrom von $8 \text{ m}^3/\text{h}$ und einer Membranfläche von $A_1 = 1,46 \text{ m}^2$.

Man erkennt in Abbildung 19 einen Anstieg der Reinheit bei steigender Mikrowellenleistung. Der Anstieg ist das Resultat des steigenden Wasserstoffanteils im Produktgas bei höheren Mikrowellenleistungen, welcher bei gleichbleibender Membranfläche zu einem größeren Wasserstoffanteil im Permeat führt.

Es ist eine Erkenntnis, dass die erreichbare Reinheit begrenzt ist (vgl. Kapitel 5.1), ein Grund hierfür ist die Abhängigkeit der Reinheit des Wasserstoffs im Permeat von dem Stoffmengenanteil von Wasserstoff im Feed (vgl. Kapitel 3.1), hier das Produktgas.

Weitere Ergebnisse und daraus folgende Erkenntnisse werden in Kapitel 5.1 behandelt.

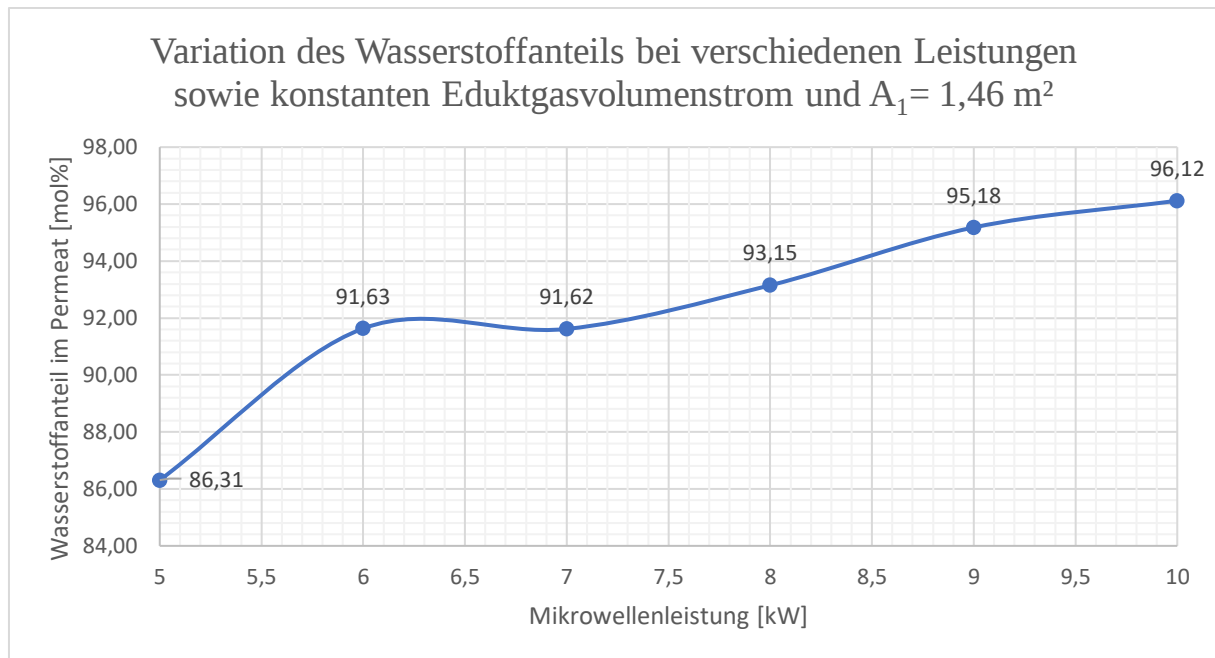


Abbildung 19: Anteil des Wasserstoffs im Permeat in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung bei fester Membranfläche A_1 und festem Volumenstrom

Um höhere Reinheiten zu erreichen, wäre eine Möglichkeit die Nutzung von zwei hintereinander geschalteten Membranen, die zweite Membran würde dabei auf das Permeat angewendet werden. Es wird, um die zweite Membran verwenden zu können, das Permeat aus der Membran erneut auf 30 bar verdichtet. Aufgrund der geringeren Molströme werden in der zweiten Membran um ein vielfaches kleinere Membranflächen A_2 verwendet. Das Permeat der ersten Membran wird erneut auf 30 bar verdichtet und anschließend in die zweite Membran (MBRN-Han1) geführt. Das dazugehörige Fließschema ist in Abbildung 20 dargestellt.

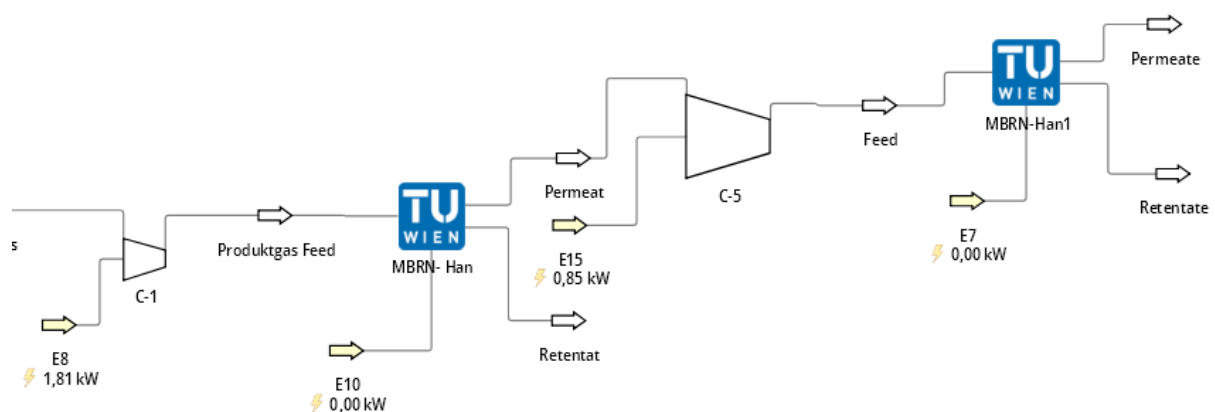


Abbildung 20: Fließbild der Erweiterung der Membrantrennung um eine zweite Membran

Auch im Fall von zwei Membranen ist es möglich eine Reinheit/Molstrom-Darstellung zu erstellen, um die Ergebnisse der Membrantrennung mit zwei Membranen untereinander und mit den Ergebnissen der Membrantrennung mit nur einer Membran zu vergleichen (siehe Kapitel 5.1).

4.3. Trennung von Wasserstoff und restlichem Produktgas mittels Membran mit anschließendem Rezyklieren der Restgase

Um das Restgas im Retentat, welches hauptsächlich aus Methan und Restanteilen von Wasserstoff besteht, nicht ungenutzt zu lassen und um Eduktgas zu sparen, kann es durch eine Rezyklierung wiederverwendet werden. Der hier vorgeschlagene Ansatz ist die Rückführung des Retentats und das Mischen des letzteren mit frischem Eduktgas in solcher Weise, dass der eintretende Volumenstrom konstant bleibt. Ein Fließschema des gesamten Plasmacrackingprozesses mit Rezyklierung wird in Abbildung 21 dargestellt.

Um dies umzusetzen, wird in einem ersten Schritt das Retentat auf 1,5 bar entspannt, sodass es sich bei gleichem Druck wie das Eduktgas befindet. In DWSIM kann hierfür erneut ein Verdichter genutzt werden, bei dem als Ziel-Druck 1,5 bar angegeben wird. Durch die Entspannung wird das Gas sehr stark runtergeköhlt, weshalb der Verdichter noch um ein Heizmodul ergänzt wird, dieses bringt das Retentat auf die gleiche Temperatur wie das Eduktgas, hier 15,4°C. In einer realen Umsetzung einer Rezyklierung könnte in Betracht gezogen werden zum Aufwärmen des Restgases ebenfalls den Gaskühler zu verwenden, der am Anfang des Plasmacrackingprozesses genutzt wird.

Die Rezyklierung des entspannten Gases kann mit dem Recycle-Block umgesetzt werden. Dieser wird mit einem „Quellstrom“, hier das aufgewärmte Restgas, und einem „Zielstrom“, der hier anschließend mit dem Eduktgas vermischt wird, verbunden und überträgt den Zustand des Quellstroms auf den Zielstrom, heißt $\dot{V}$. Dies tut er über mehrere Iterationen, bis es zur Konvergenz kommt. Konvergenz bedeutet in diesem Fall, dass der Quellwert und der Zielwert mit einer bestimmten Toleranz gleich sind. Der resultierende Zielstrom, in den die Werte vom Retentat übertragen werden, wird hier „Recycle“ genannt. Dem Volumenstrom des Recycle-Stroms wird als Anfangswert 0 m³/h gegeben.

Der Recycle-Strom und der Eduktgasstrom werden nun am Anfang des Prozesses mit einem Stream-Mixer zusammengeführt und ergeben so den „Eduktgemisch“ benannten Stoffstrom. Um den Eduktgasstrom so an den Recycle-Strom anzupassen, dass sie gemeinsam einen festgelegten Volumenstrom konstant halten, wird ein weiterer Logik-Block von DWSIM, der „Specification Block“ verwendet.

Im Specification Block wird ein Quellobjekt mit einer Quelleigenschaft zusammen mit einem Zielobjekt mit einer bestimmten Zieleigenschaft ausgewählt. Die Zieleigenschaft kann daraufhin als Funktion von der Quelleigenschaft definiert werden. Quelleigenschaft ist hier der Volumenstrom des Recycle-Stroms, Zieleigenschaft ist der Volumenstrom des Eduktgases. Die eingetragene Formel lautet:

$$\dot{V}_{\text{Eduktgas}} = \dot{V}_{\text{Gemisch}} - \dot{V}_{\text{Recycle}} \quad [4.5]$$

Dabei muss $\dot{V}_{\text{Gemisch}}$ ein konstanter Zahlenwert sein, im Rahmen des gewählten Standardfalls wäre dies zum Beispiel 5 m³/h. Es wird also nach Formel [4.5] jederzeit der Eduktgasvolumenstrom so neu berechnet, dass er gemeinsam mit dem Recyclevolumenstrom den vorgegebenen Wert von $\dot{V}_{\text{Gemisch}}$ ergibt.

Abbildung 21: Fließschema des Rezyklierungsmodells in DWSIM

Wird die Berechnung in DWSIM nun gestartet, wird die Rezyklierung bis zur Konvergenz, heißt bis Quellwert und Zielwert („Restgase entspannt“ und „Recycle“ in Abbildung 21) des Recycle-Blocks gleich sind, berechnet. Die Mol- und Volumenströme von Wasserstoff, Restgasen (30 bar), Restgasen (1,5 bar) und Eduktgas während der Iterationen können mithilfe eines Skripts direkt in DWSIM aufgenommen und tabellarisch festgehalten werden. Die gespeicherten Werte und daraus entstehenden graphischen Darstellungen werden in Kapitel 5.2 dargestellt. Tabelle 13 stellt beispielhaft die aufgezeichneten Werte für den Standardfall dar. Der Begriff „Wasserstoff“ steht hier für das Permeat und der Begriff „Restgase“ für das Retentat.

Tabelle 13: Volumen- und Molströme im Falle einer Rezyklierung beim Standardfall

Iteration	Wasserstoff [m ³ /h]	Restgase [m ³ /h]	Restgase entspannt [m ³ /h]	Frishes Eduktgas [m ³ /h]
1	5,80	0,53	3,97	5,00
2	5,80	0,53	3,97	5,00
3	6,24	0,50	3,75	1,03
4	6,21	0,50	3,76	1,25
5	6,22	0,50	3,76	1,24
Iteration	Wasserstoff [mol/h]	Restgase [mol/h]	Restgase entspannt [mol/h]	Frishes Eduktgas [mol/h]
1	138,27	248,75	248,75	313,71
2	138,27	248,75	248,75	313,71
3	147,74	235,33	235,33	64,85
4	147,21	236,09	236,09	78,28
5	147,24	236,05	236,05	77,52

In Tabelle 13 wird bereits ein starker Rückgang des Volumens an frischem Eduktgas festgestellt, sowie ein leichter Anstieg der Menge an Wasserstoff. Eine genauere Betrachtung und Interpretation der Ergebnisse, sowie ein Vergleich mit anderen Betriebsparametern findet in Kapitel 5.2 statt.

5. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

In folgendem Kapitel werden die Ergebnisse des Kapitels 4 erläutert und gewertet. Zunächst werden die erreichten Reinheitsgrade und die Mengen des Wasserstoffs analysiert, um die Leistungsfähigkeit der Membrantrennung bei verschiedenen Betriebsbedingungen zu bewerten. Anschließend wird auf energetische Aspekte, die sich aus der Anwendung des Verdichters und der Aufrechterhaltung der Druckdifferenz ergeben, und anfallenden Kosten in Verbindung mit einer Membran eingegangen (vgl. Kapitel 5.1).

Weiter wird der Nutzen einer Rezyklierung der Restgase bzw. des Retentats diskutiert, da dies zur Effizienz des Gesamtsystems beitragen soll und die Einsparung sowie effektivere Nutzung des Eduktgases ermöglichen soll. Es wird die Auswirkung auf den Eduktgasverbrauch erläutert (vgl. Kapitel 5.2).

5.1. Ergebnisse der Membrantrennung des Wasserstoffs

Wie bereits im Kapitel 4.2 anhand des in Kapitel 3.2.2 definierten Standardfall vorgeführt (hier in Abbildung 22 orange dargestellt), können für die verschiedenen Betriebsparameter die Membranflächen A_1 variiert werden, um Kurven der Reinheit über den Molströmen zu erhalten. Dies ermöglicht einen Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Betriebsparameter in Hinsicht auf die durch eine Membrantrennung erreichbaren Reinheiten und Mengen an Wasserstoff. Der Lesbarkeit halber werden die Kurven für die verschiedenen Eduktgasvolumenströme bei konstanter Mikrowellenleistung und die Kurven für verschiedene Mikrowellenleistungen bei konstantem Eduktgasvolumenstrom getrennt voneinander dargestellt.

In Abbildung 22 wird die beschriebene Variation der Membranfläche A_1 bei verschiedenen Eduktgasvolumenströmen bei einer Mikrowellenleistung von 10 kW durchgeführt.

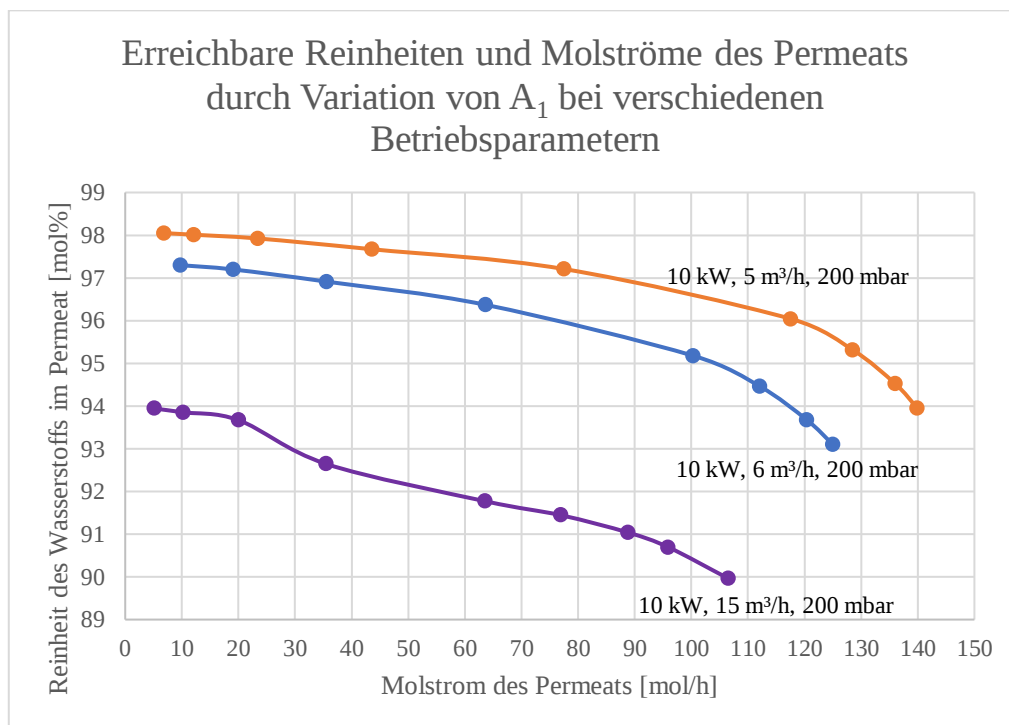


Abbildung 22: Variation von Reinheit und Molströmen des Permeats durch Variation von A_1 bei verschiedenen Volumenströmen und fester Mikrowellenleistung

Es ist in der Abszisse der Molstrom des Permeats abzulesen, der dazugehörige Wert auf der Ordinate sagt aus, welcher Wasserstoffanteil in % im Permeat vorhanden ist, so ergibt die Multiplikation von beiden Werten den Molstrom an Wasserstoff im Permeat. Mit steigendem Volumenstrom an Eduktgas kann eine Verschiebung der Kurve nach links und nach unten im Graphen festgestellt werden, was für geringere Mengen an Wasserstoff steht sowie für niedrigere erreichbare Reinheiten im Permeat.

Abbildung 23 zeigt die Variation von Reinheit und Molstrom durch die Variation der Membranfläche A_1 , bei einem festem Eduktgasvolumenstrom und verschiedenen Mikrowellenleistungen.

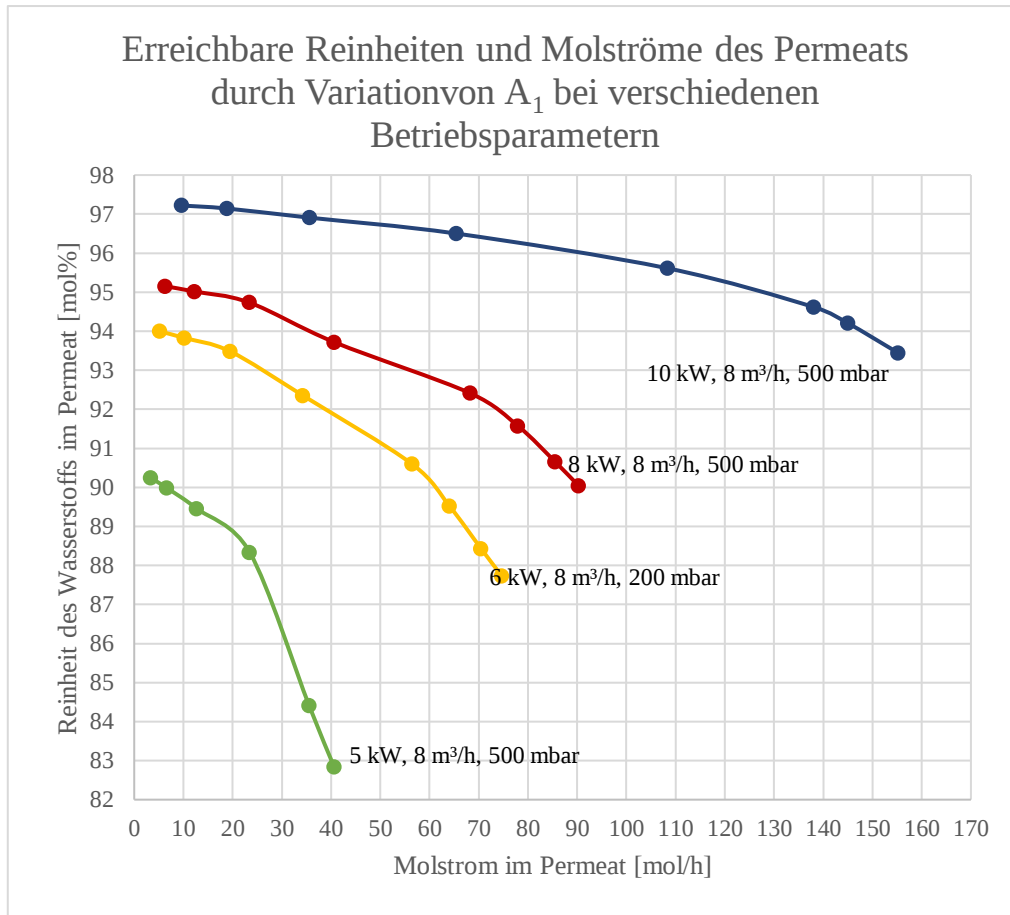


Abbildung 23: Variation von Reinheit und Molströmen des Permeats bei verschiedenen Mikrowellenleistungen und festem Eduktgasvolumenstrom

Auch hier wird eine Verschiebung nach links-unten der Kurven festgestellt, in diesem Fall bei sinkender Mikrowellenleistung.

Bei niedrigeren Mikrowellenleistungen sowie bei höheren Volumenströmen an Eduktgas wird eine Verschiebung der Kurve nach links-unten festgestellt. Da mit steigendem Eduktgasvolumenstrom und sinkender Mikrowellenleistung bekannterweise auch der Wasserstoffanteil im Produktgas sinkt, und aufgrund des Zusammenhangs zwischen Reinheit und Molstrom (vgl. Kapitel 2.2) sowie zwischen Reinheit und Wasserstoffanteil im Feed der Membran (vgl. Kapitel 3.2.2), liegen die erreichten Werte im Rahmen dessen, was erwartet werden konnte.

An dieser Stelle fehlt jedoch die Information, für welche Membranflächen die Ergebnisse erzielt wurden. Diese wird in Abbildung ergänzt, die erzielten Reinheiten werden hier über der Membranfläche A_1 aufgetragen.

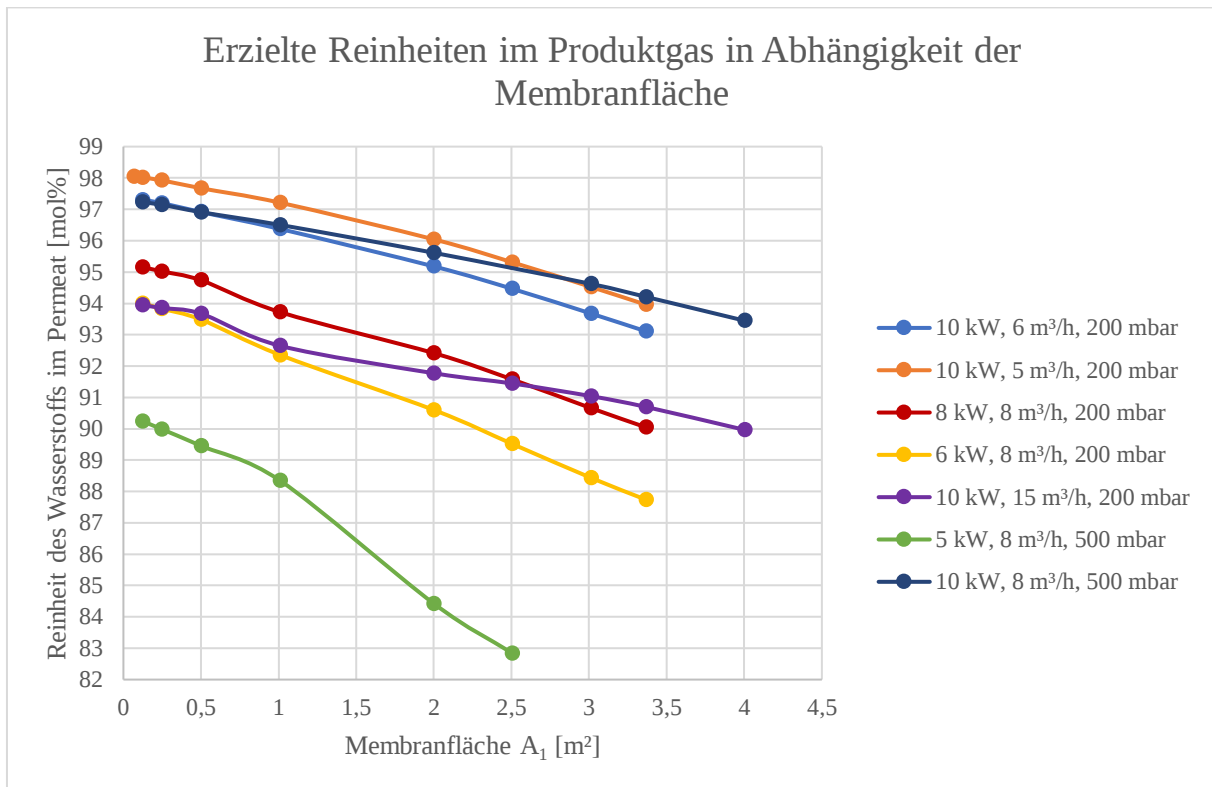


Abbildung 24: Wasserstoffanteil im Permeat in Abhängigkeit der verwendeten Membranfläche A_1

Abbildung 24 hat aufgrund des Zusammenhangs zwischen Membranfläche und Molstrom, demzufolge der Molstrom von der Membrangröße abhängig ist (vgl. Kapitel 2.2), eine starke Ähnlichkeit mit Abbildung 22 und Abbildung 23. Der Einfluss, den die Wahl der Membranfläche auf das Ergebnis hat, wird hierdurch weiter verdeutlicht: bei Wahl einer größeren Membranfläche (von 2,5 bis 4 m²) werden größere Mengen an Permeat erhalten (40 – 160 mol/h), jedoch mit vergleichsweise geringen Wasserstoffanteilen (83 % bis 95 %). Wird eine kleinere Membranfläche (z.B. 0,12 m²) verwendet, können zwar höhere Wasserstoffanteile im Permeat erreicht werden (90 – 98 %), jedoch nimmt der Molstrom an Permeat drastisch ab (3,4 – 9,6 mol/h). Eine größere Membranfläche erlaubt mehr Durchfluss durch die Membran, dabei geraten jedoch ebenfalls größere Mengen an Methan ins Permeat, was sich negativ auf die Wasserstoffreinheit auswirkt.

Die höchsten Reinheiten werden wie erwartet beim Standardfall erreicht, da dieser den größten Wasserstoffanteil im Produktgas hat, lediglich bei diesem wird die 98 %-Marke überschritten, was nach DVGW G 260 einer Reinheit der Gruppe A entspräche. Jedoch wäre dieser Wasserstoff aufgrund der damit verbundenen geringen Membranfläche nur in geringen Mengen verfügbar. Bei Reinheiten ab 95 mol% kann der gewonnene Wasserstoff in Kategorie 1 des Typs I, Qualität E nach ISO/DIS 14687 eingeordnet werden. Dies gilt da der Wasserstoffanteil über 50 % liegt und der Anteil an Methan unter 5 %. Dies ist der Fall in vier Fällen: bei 8 kW, 8 m³/h, 500 mbar, bei 10 kW, 8 m³/h, 500 mbar, bei 10 kW, 6 m³/h, 200 mbar und beim Standardfall. Die Bedingungen waren jedoch jeweils nur in bestimmten Fällen bei vergleichsweise geringen Membranflächen und somit mit entsprechend geringen Molströmen.

Relevant kann ebenfalls der Anteil am Wasserstoff im Retentat, heißt der nicht vom Produktgas abgetrennte Wasserstoff, sein. Um diesen zu quantifizieren und graphisch darzustellen, stehen mehrere Herangehensweisen zur Verfügung. Eine Möglichkeit dies darzustellen ist, wie beim Permeat, den Stoffmengenanteil von Wasserstoff gegenüber dem Molstrom im Retentat aufzutragen (siehe Abbildung 25).

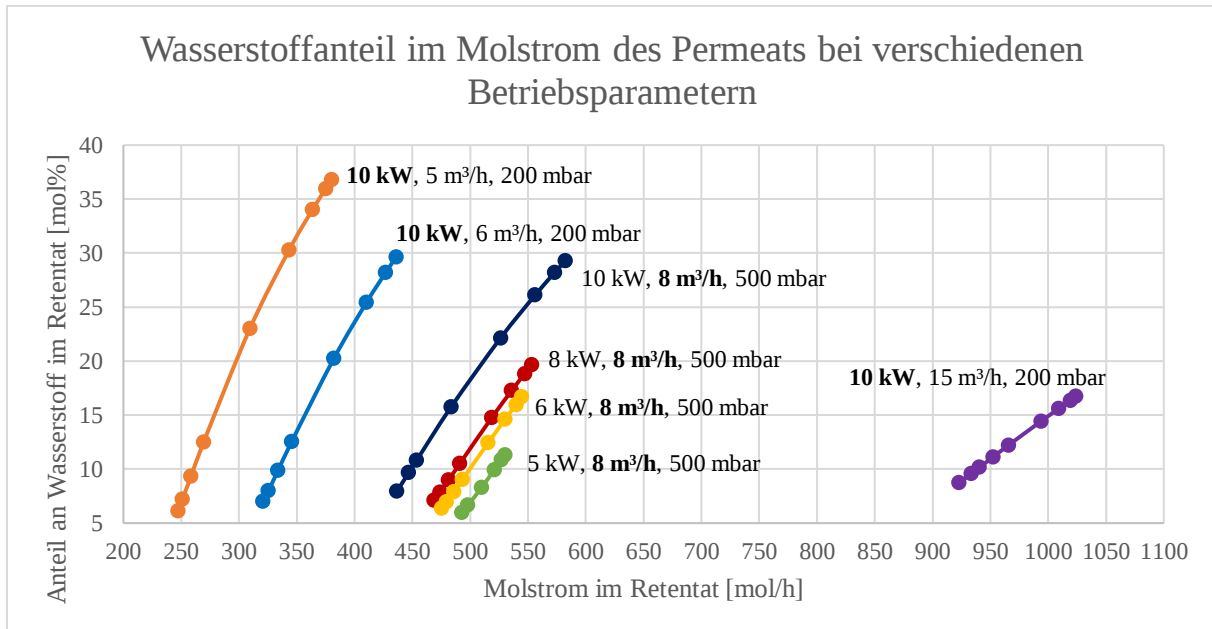


Abbildung 25: Wasserstoffanteil im Permeat in Abhängigkeit des Molstroms im Retentat

Wie in den vorherigen Abbildungen besteht ein starker Einfluss von Mikrowellenleistung und Eduktgasvolumenstrom auf die Platzierung der Kurven. Der Eduktgasvolumenstrom ist hier besonders einflussreich, da das daraus entstehende Produktgas mehrheitlich aus Methan besteht und eines Großteils von diesem deshalb im Retentat bleibt, sowie ein Rest an nicht abgetrennten Wasserstoff. Ein höherer Volumenstrom an Eduktgas bedeutet ein größeren Volumenstrom an Produktgas, welches mehrheitlich im Retentat bleibt. Der Anteil an verlorenem Wasserstoff im Retentat steigt mit dem Molstrom, so wird bei geringen Molströmen zwischen 6 % und 8 % Wasserstoff im Retentat festgestellt und bei hohen Volumenströmen 10 % bis hin zu über 35 %, was in etwa den Anteilen an Wasserstoff im Produktgas entspräche. Grund dafür ist, dass die Punkte mit niedrigen Molströmen denen aus Abbildung 22, Abbildung 23 Abbildung 24 entsprechen, wo hohe Membranflächen verwendet wurden, daraus folgend wurden hohe Permeatströme erreicht und der meiste Wasserstoff abgetrennt. Die Punkte mit hohen Retentat-Molströmen wiederum entsprechen den Punkten, wo besonders kleine Membranflächen verwendet wurden, dort wurden geringe Mengen an Permeat erreicht und viel Wasserstoff wurde nicht abgetrennt. Die Kurven sind also im Vergleich mit denen aus vorherigen Abbildungen verkehrt herum zu lesen, in dem Sinne, dass die verwendete Membranfläche von links nach rechts abnimmt.

Eine weitere Möglichkeit ist, den Zusammenhang zwischen der erreichten Reinheit des Wasserstoffs und die Ausbeute an Wasserstoff bezogen auf das Produktgas aufzuzeigen, indem die Reinheit über dem Verhältnis von Wasserstoff im Permeat zum gesamten Wasserstoff im

Produktgas aufgetragen wird, sodass deutlich wird, welche Mengen an Wasserstoff bei welchen Reinheiten tatsächlich erreicht werden können.

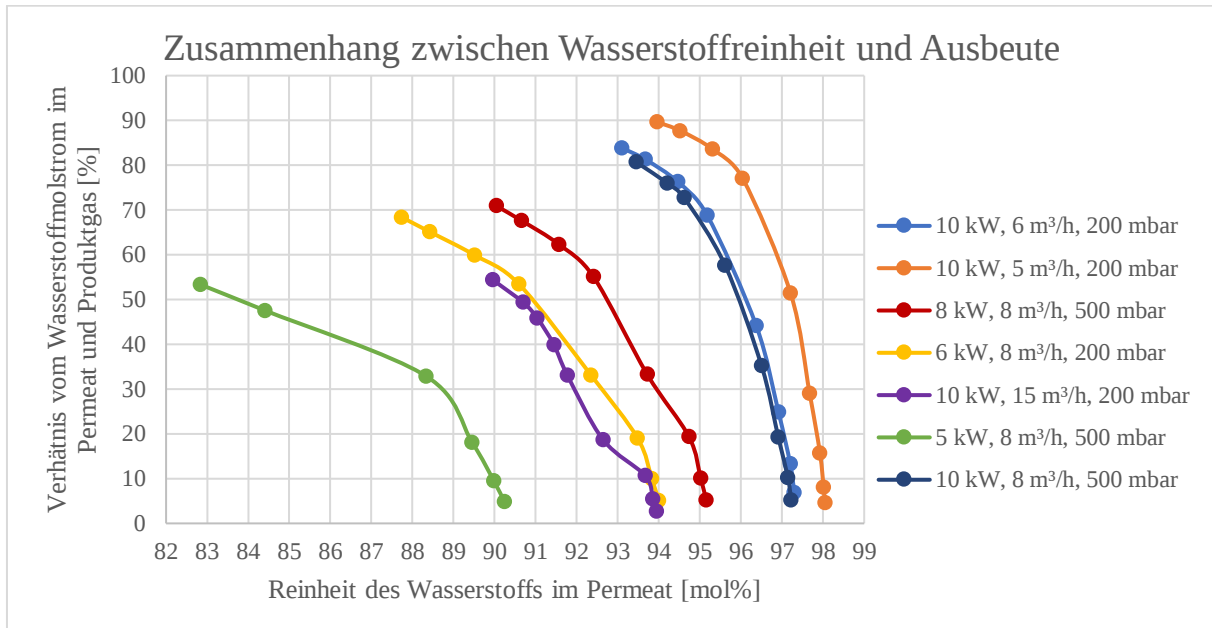


Abbildung 26: Verhältnis vom Wasserstoffmolstrom im Permeat und Produktgas aufgetragen über die erreichten Reinheiten

In Abbildung 26 kann für die verschiedenen Betriebsparameter abgelesen werden, welche Ausbeute an Wasserstoff bei welcher Reinheit erreicht werden kann. Die Ausbeute steht hier für das Verhältnis von durch die Membran abgetrennten Wasserstoff durch den gesamten Wasserstoff im Produktgas.

Es entsteht so für die unterschiedlichen Betriebsparameter und Membranflächen ein Gesamtbild der erreichbaren Reinheiten und Wasserstoffmengen, sowie der tatsächlichen Ausbeute und Verluste. Zum Beispiel: für den Standardfall von 10 kW Mikrowellenleistung, 5 m³/h Eduktgas und 200 mbar Überdruck kann in Abbildung 26 abgelesen werden, dass für die maximale Ausbeute an Wasserstoff, rund 90 %, eine Reinheit von 94 % erreicht wird. Abbildung 22 liefert für diese Reinheit einen Permeatmolstrom von ca. 140 mol/h, was einem Wasserstoffmolstrom von $140 \text{ mol/h} \cdot 94 \% = 131,6 \text{ mol/h}$ entspricht. Die Membranfläche, bei der diese Ausbeute erzielt wurde, ist nach Abbildung 24 $A_1 = 3,37 \text{ m}^2$. Abbildung 25 wäre zuletzt der Verlust an Wasserstoff zu entnehmen.

Alle Ergebnisse der Membrantrennung mit einer Membran sind ebenfalls im Anhang A) tabellarisch dargestellt.

Bei der Nutzung von zwei Membranen kann Ebenfalls eine Grafik der Reinheiten über den Molströmen aufgestellt werden, um die erreichbaren Ergebnisse zu veranschaulichen. Es wurden hier für unterschiedliche Betriebsparameterkombinationen, den Standardfall 10 kW – 5 m³/h – 200 mbar, 8 kW – 8 m³/h – 500 mbar, 10 kW – 6 m³/h – 200 mbar und 5 kW – 8 m³/h – 500 mbar die Membranfläche der zweiten Membran A_2 variiert und die Reinheiten über den Molströmen aufgetragen. Dies wurde einerseits für eine Membranfläche der ersten Membran von $A_1 = 3,37 \text{ m}^2$ (Abbildung 27: gestrichelte Linien) und anschließend für eine Fläche von $A_1 = 1,68 \text{ m}^2$ (Abbildung 27: durchgezogene Linien) durchgeführt.

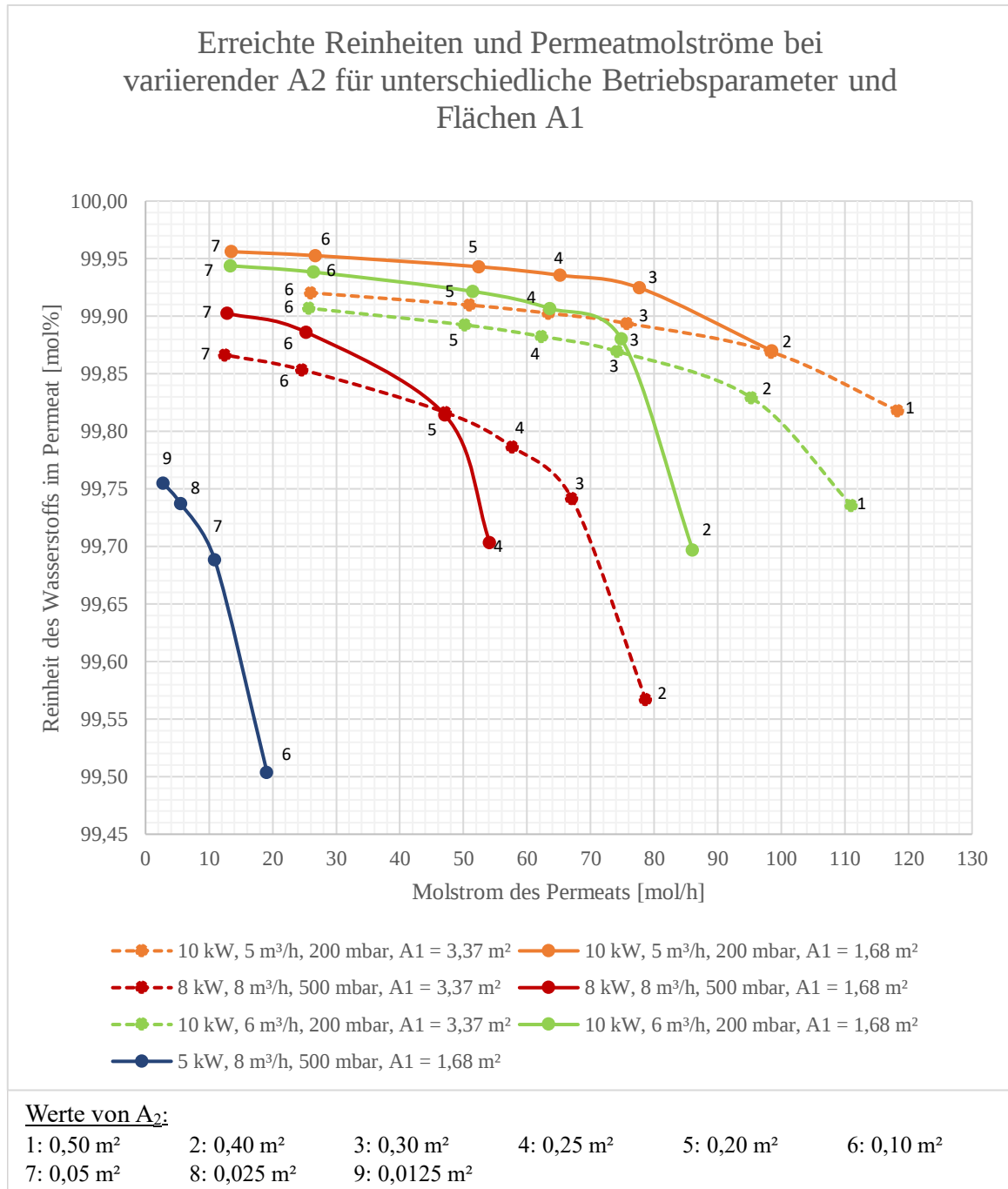


Abbildung 27: Variation von Reinheiten und Molströme durch Variation der Membranfläche A₂ bei unterschiedlichen Betriebsparametern und verschiedenen Membranflächen A₁

Es kann hier festgestellt werden, dass die gestrichelten Linien anfangs unter den durchgezogenen Linien verlaufen, bis sie diese kreuzen, von diesem Punkt an verlaufen sie über den durchgezogenen, heißt mit größeren Reinheiten und Molströmen. Bei den durchgezogenen Linien wurde eine halb so große Membranfläche A₁ wie bei den gestrichelten im Zusammenspiel mit der zweiten Membran verwendet, was bedeutet, dass sie mit höheren anfänglichen Reinheiten im Feed bei niedrigeren Molströmen betrieben wurden. Dies erklärt den früheren Einbruch bei den aufgezeichneten Molströmen des zweiten Permeats. Es fällt ebenfalls auf, dass bei den unterschiedlichen Betriebsparametern unterschiedlich viele Messpunkte sind und, dass in einem Fall die Membranfläche A₁ = 3,37 m² nicht verwendet

wurde. Grund hierfür sind die Grenzen des Membranmodells, welches abhängig von dem Molstrom und dem Wasserstoffanteil im Feed ab gewissen Membranflächen Fehlermeldungen in Form von „Not a Number“ für die Permeat- und Retentateigenschaften ausgibt (vgl. Kapitel 5.3). Dies ist zum Beispiel der Fall bei 5 kW, 8 m³/h, 500 mbar und der Membranfläche A₁ = 3,37 m².

Für alle getesteten Betriebszustände wurden 99 % Reinheit überschritten, was die Einstufung als Wasserstoff nach Typ I, Qualität E, Kategorie 2 nach ISO/DIS 14687 ermöglicht, da hierdurch der Wasserstoffanteil über 50 % und der Methananteil unter 1 % liegt. Erreicht wird damit auch die Einstufung in Gruppe A nach DVGW G 260, welche einen Wasserstoffanteil von 98 % vorsieht.

Nicht erreicht wurden der Typ I, A bis D und Typ I, E Kategorie 3 nach ISO/DIS 14687 sowie die Anforderungen nach DIN EN 17124. Zwar werden Reinheiten von 98 % bzw. 99,9 % in bestimmten Fällen überschritten, was den Anforderungen an den Wasserstoffanteil der Typen I, A, bzw. B und E Kategorie 3 entspräche, jedoch wird die Grenze von 100 µmol/mol an Kohlenwasserstoffen insgesamt bzw. Methan überschritten, was hier ein Ausschlusskriterium darstellt. Für das Erreichen der Anforderungen der DIN EN 17124 wäre eine Reinheit von 99,97 % nötig, die hier ebenfalls nicht gegeben ist.

Aus den Normen ergibt sich, dass der erhaltene Wasserstoff als Wasserstoffbasierter Kraftstoff in stationären PEM-Brennstoffzellen-Anwendungen mit Hocheffizienz-, Schwachstrom, und Starkstromanwendungen genutzt werden könnte, sowie die Nutzung in industriellen Feuerungsprozessen möglich wäre. Im Bereich der Luft- und Raumfahrt sowie in der Mobilität mit PEM-Brennstoffzellen-Fahrzeugen ist der hier erhaltene Wasserstoff nicht geeignet.

Es ist insgesamt eine deutliche Verbesserung der Reinheit festzustellen, die Reinheiten sind wie erwartet höher und in mehr Fällen werden von Normen festgelegte Kategorien erreicht. Eine effektive Nutzung von Membranen bietet sich aufgrund dieser Ergebnisse insbesondere für Betriebsparameter mit hohem Wasserstoffanteil im Produktgas unter Verwendung möglichst hoher Werte für A₁ und A₂ an.

Die tabellarisch aufgetragenen Ergebnisse der Membrantrennung mit zwei Membranen sind im Anhang B) zu finden.

Die Nutzung von Membranen kann ebenfalls von einem energetischen Blickwinkel betrachtet werden. Während die Nutzung der Membran selbst keine Energie benötigt, werden jedoch Verdichter gebraucht, um das Produktgas auf den von den Membranen benötigten Druck zu bringen. Auf Basis der von den Verdichtern benötigten Energie, die dem Gesamtenergieverbrauch hinzugefügt wird, kann der energetische Wasserstoffwirkungsgrad neu berechnet werden. Der energetische Wirkungsgrad berechnet sich aus den Massenströmen von Eduktgas und Wasserstoff, der elektrischen Leistung des gesamten Plasmacrackingprozess und den Heizwerten von Eduktgas und Wasserstoff (Marquardt, 2022), wie es bereits für den Plasmacrackingprozess ohne Membrantrennung im Rahmen einer vorherigen Arbeit zum Projekt MEDEA durchgeführt wurde (von Hanxleden, 2024). Die Berechnung wird für den Standardfall mithilfe der Formel [5.1] von Marquardt (2022) durchgeführt.

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{H_2}}{P_{el} + \dot{m}_E \cdot H_E} \quad [5.1]$$

Mit:

$\dot{m}_{H_2}$ dem Massenstrom an Wasserstoff im Produktgas

H_{H_2} dem Heizwert von Wasserstoff

$\dot{m}_E$ dem Massenstrom an Eduktgas, hier Methan

H_E dem Heizwert vom Eduktgas, hier Methan

P_{el} der elektrischen Leistung des Plasmacrackingprozesses

P_{el} setzt sich zusammen aus der gesamten Leistung, die das Plasmacracking benötigt und der Leistung der neu hinzugekommenen Verdichter. Für den Plasmacrackingprozess ohne Membran ergibt sich P_{el} aus der Leistung des Magnetrons durch dessen Wirkungsgrad von 66 % und den weiteren Verbrauchern des Prozesses, die gemeinsam eine Leistung von 1,8 kW haben (von Hanxleden, 2024; Muegge GmbH). Da es sich um den Standardfall handelt beträgt die Leistung des Magnetrons 10 kW. Die Heizwerte von Wasserstoff und Methan werden Stephan (2017) entnommen, wo sie entsprechend der DIN 51850 aufgetragen sind (Stephan et al., 2017). Die Massenströme von Wasserstoff im Produktgas und von Methan im Eduktgas werden DWSIM entnommen.

Zunächst wird der energetische Wirkungsgrad des vereinfachten Prozesses in DWSIM berechnet:

$$\eta_{Standard} = \frac{0,295 \frac{kg}{h} \cdot 33,33 \frac{kWh}{kg}}{16,90 kW + 5,033 \frac{kg}{h} \cdot 13,89 \frac{kWh}{kg}} \cdot 100 = 11,44 \% \quad [5.2]$$

Zum Vergleich, unter realen Bedingungen wurde dieser in der genannten vorherigen Arbeit zu 8,25 % berechnet (von Hanxleden, 2024).

Nun kann der Wirkungsgrad für die Membrantrennung berechnet werden, diesmal mit den Leistungen der Verdichter. Die Berechnung wird durchgeführt für eine Membranfläche von $A_1 = 3,37 \text{ m}^2$ und $A_2 = 0,50 \text{ m}^2$, da unter diesen Bedingungen der größten Menge an Wasserstoff erhalten wird. Der Berechnung von DWSIM mit einem adiabaten Wirkungsgrad von 75 % zufolge betragen diese $P_{Verdichter,1} = 1,59 \text{ kW}$ und $P_{Verdichter,2} = 1,32 \text{ kW}$. Diese werden nun der Leistung des Plasmacracking addiert. Der Massenstrom von Wasserstoff wird erneut DWSIM entnommen, diesmal aus dem Permeat der zweiten Membran.

$$\eta_{Membran} = \frac{0,238 \frac{kg}{h} \cdot 33,33 \frac{kWh}{kg}}{16,90 kW + 1,59 kW + 1,32 kW + 5,033 \frac{kg}{h} \cdot 13,89 \frac{kWh}{kg}} \cdot 100 = 8,84 \% [5.3]$$

Der neu berechnete Wirkungsgrad sinkt deutlich im Vergleich zum vorherigen, da die benötigte Leistung des Gesamtsystems einerseits gestiegen ist, die Menge an erhaltenem Wasserstoff jedoch durch die Membran gesunken ist.

Zuletzt kann ein Vergleich der erhaltenen Reinheiten mit Werten aus der Literatur getätigt werden. Die von Coker (1998) erreichten Werte, bereits in Abbildung 7 dargestellt, konnten durch die Nutzung von zwei hintereinander geschalteten Membranen, was zu Reinheiten von

über 99 mol% geführt hat, übertroffen werden (Coker et al., 1998). In der Arbeit von Han (2023) konnten Reinheiten von 99,999 mol% erzielt werden, um diese zu erreichen wurde jedoch eine Kopplung von Membrantrennung und Separation mit Hydraten verwendet (Han et al., 2023). Die Trennung mit zwei Membranen, wie sie hier durchgeführt wurde, kam nicht an diese Ergebnisse heran.

Zwischenergebnis für die Membrantrennung

Für die Trennung von Wasserstoff aus dem Produktgas mittels Membranen kann folgendes festgehalten werden:

- Die höchsten Reinheiten und Molströme an Wasserstoff werden für die Betriebsparameter erhalten, die die höchsten Wasserstoffanteile im Produktgas enthalten
- Die erreichbaren Reinheiten und Molströme sind darüber hinaus von der gewählten Membranfläche abhängig, dabei erlaubt eine größere Membranfläche mehr Durchfluss, was jedoch mit Einbußen bei der Reinheit einhergeht, geringere Membranflächen erlauben höhere Reinheiten bei kleineren Molströmen
- Bei Nutzung einer Membran sind maximal Reinheiten um 98 % erreichbar, jedoch ausschließlich beim Standardfall und mit sehr geringen Molströmen, in den meisten Fällen erlaubt dies keine Einhaltung der Qualitätsvorschriften verschiedener Normen, was die Nutzungsmöglichkeiten des abgetrennten Wasserstoffs stark einschränkt
- Die Nutzung von zwei hintereinander geschalteten Membranen erlaubt deutlich höhere Reinheiten über 99 % bei geringeren Molstrom- bzw. Mengeneinbußen, durch die höheren Reinheiten werden für alle getesteten Betriebsparameter Normen erreicht, nach denen eine Nutzung des erhaltenen Wasserstoff möglich ist
- Die Wasserstoffabtrennung bietet sich insbesondere bei möglichst hohen Werten von A_1 und A_2 , bei Wasserstoffreichem Produktgas an
- Durch die Nutzung von Membranen sinkt der energetische Wirkungsgrad des Gesamtsystems

5.2. Ergebnisse einer Wasserstofftrennung mit Anschließender Rezyklierung des Restgases

Im folgendem werden die Ergebnisse einer Rezyklierung der Restgase betrachtet. Die Rezyklierung wird hier größtenteils unabhängig von der Membrantrennung, mit einem Fokus auf die Erdgaseinsparung betrachtet.

Wie bereits im Kapitel 4.3 erwähnt können hier die Mol- und Volumenströme für mehrere Betriebseinstellungen aufgezeichnet werden. Zunächst wird für den Standardfall der tabellarisch festgehaltene Verlauf der Volumen- und Molströme im Laufe der durchgeführten Iterationen graphisch dargestellt. Abbildung 28 zeigt dabei den Verlauf der Volumenströme von Eduktgas, Wasserstoff (Permeat), des Restgases bei Austritt aus der Membran (Retentat) und des Restgases nach Entspannung von 30 bar auf 1,5 bar auf. Die hier gewählte Membranfläche beträgt konstant $A_1 = 3,20 \text{ m}^2$. In Abbildung 29 wird analog der Verlauf der Molströme von Permeat, Retentat und Eduktgas dargestellt.

Aller Ergebnisse der Rezyklierung sind im Anhang C) und D) tabellarisch dargestellt.

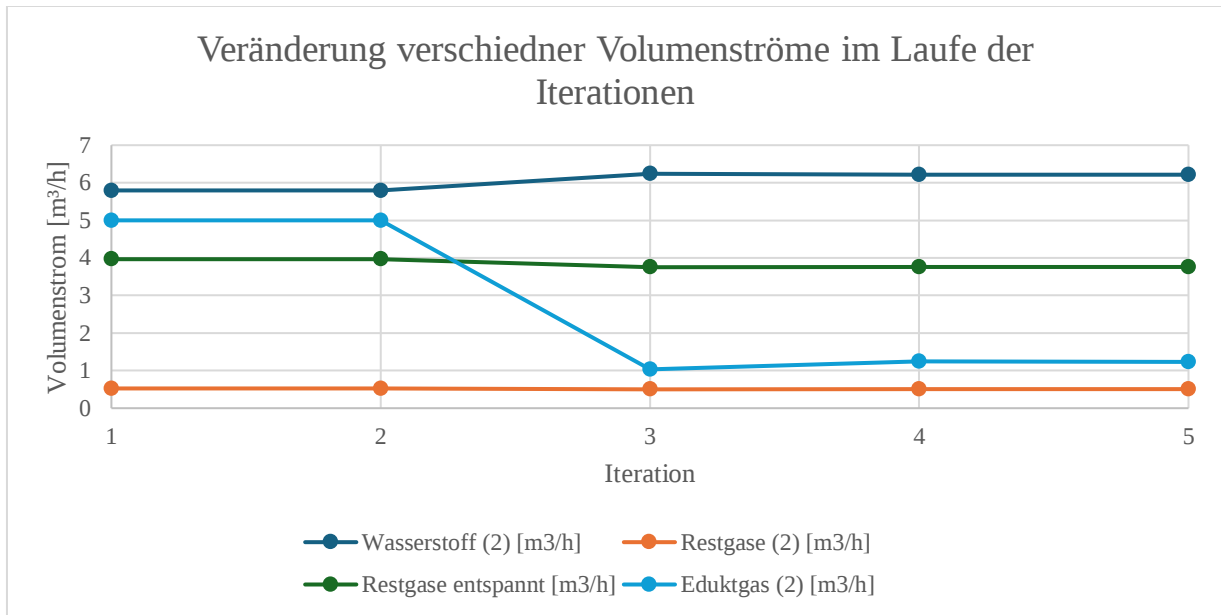


Abbildung 28: Volumenströme im Laufe der Iterationen beim Standardfall

Ab der zweiten Iteration sinkt der Eduktgasvolumenstrom deutlich von 5 m³/h auf 1,03 m³/h, von der dritten auf die vierte Iteration ist anschließend ein leichter Anstieg auf 1,25 m³/h erkennbar. Dies geht einher mit einer leichten Absenkung des Restgasvolumenstroms von der zweiten auf die dritte Iteration (besonders erkennbar anhand des auf 1,5 bar entspannten Volumenstroms) und einem leichten Anstieg des Wasserstoffvolumenstroms von 5,80 m³/h auf 6,21 m³/h. Abbildung 29 bildet die gleichen Informationen als Molströme ab.

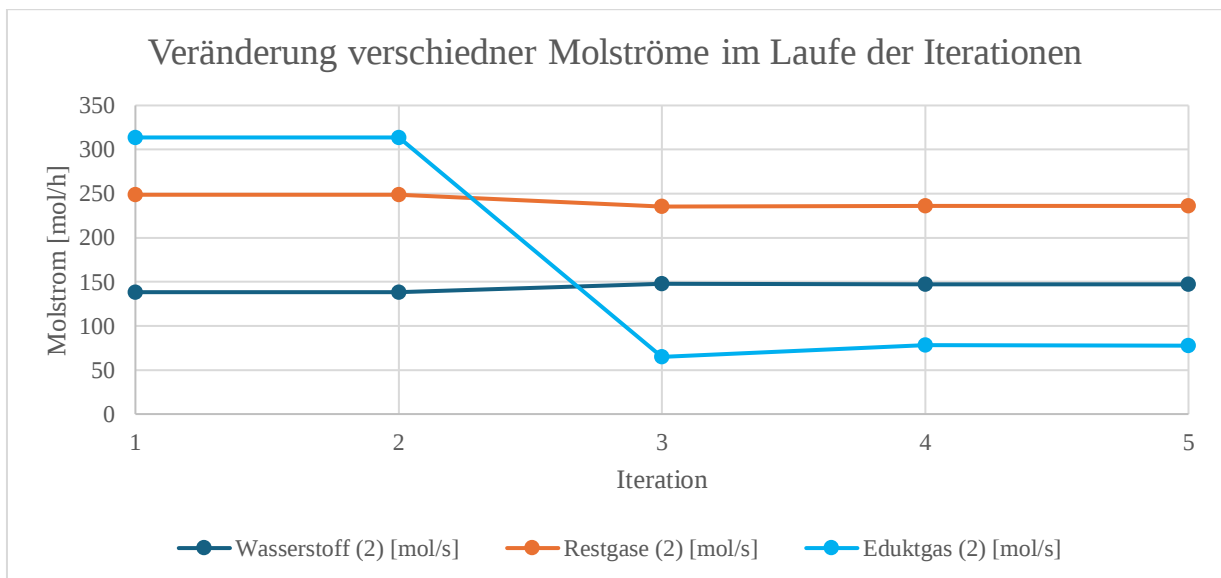


Abbildung 29: Molströme im Laufe der Iterationen beim Standardfall

Auch hier wird die Minderung von 313,71 auf 64,85 mol/h und der leichte erneute Anstieg des Eduktgases auf 78,28 mol/h deutlich, ebenso wie der Anstieg an Wasserstoff (bzw. Permeat). Deutlicher als in Abbildung 28 ist hier die leichte Abnahme an Restgas zu erkennen.

Ein möglicher Grund für den erneuten Anstieg an Eduktgasvolumenstrom ab der dritten Iteration ist der Wasserstoff im Retentat, der von der Membran nicht abgetrennt wurde. Wie in Kapitel 5.1 festgestellt wurde, befinden sich nach der Abtrennung des Wasserstoff mit der Membran noch Restbestände an Wasserstoff im Retentat und werden somit während der Rezyklierung rückgeführt. Im Conversion Reactor, der vereinfacht die Plasmacrackingreaktion darstellt, wird Wasserstoff jedoch nicht berücksichtigt (vgl. Kapitel 3.2.2), was zu einer Steigerung des Wasserstoffgehalts im Produktgas führt. Der Wasserstoffanteil im Retentat beträgt 6,55 %, im Produktgas beträgt dieser im ersten Iterationsschritt, der dem Zustand ohne Rezyklierung entspricht, 37,88 % und im fünften Iterationsschritt beträgt er 40,38 %. Die Folge ist ein leicht steigender Permeatstrom, ein leicht sinkender Retentatstrom und daraus folgend ein leichter Anstieg des frischen Eduktgasstroms, der mit dem Retentat gemischt wird.

Zum Vergleich der Einsparung an Eduktgas bei unterschiedlichen initialen Eduktgasvolumenströmen können als nächstes die Verläufe unter verschiedenen Betriebsparametern aufgezeigt werden. Bei einer Membranfläche von $A_1 = 3,20 \text{ m}^2$ und den Betriebsparametern 10 kW – 5 m³/h – 200 mbar (Standardfall), 10 kW – 8 m³/h – 500 mbar, 10 kW – 9 m³/h – 500 mbar und 10 kW, 15 m³/h, 200 mbar wurden in Abbildung 30 die Volumenströme des Eduktgases vor Mischung mit dem Rezyklat dargestellt.

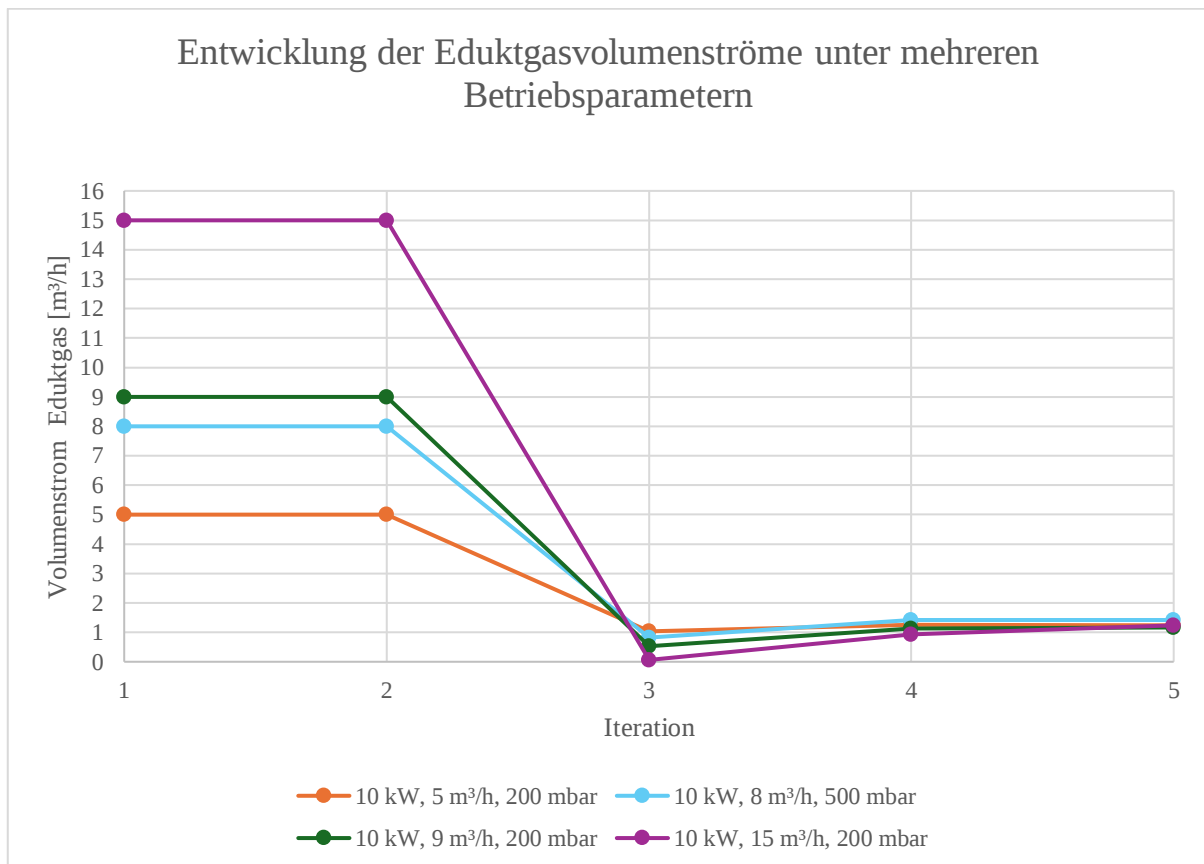


Abbildung 30: Verlauf des Eduktgasvolumenstroms über mehrere Iterationen bei verschiedenen Betriebsparametern

Für die unterschiedlichen Betriebsparameter ist das Muster erkennbar, dass ab der dritten Iteration der Volumenstrom an Eduktgas erheblich sinkt und anschließend, wie bereits für den Standardfall festgestellt, wieder leicht ansteigt. Es fällt dabei auf, dass je höher der Anfangsvolumenstrom an Eduktgas ist, desto tiefer sinkt der Eduktgasvolumenstrom bei der dritten Iteration, bevor er erneut ansteigt. Bei allen dargestellten Betriebsparametern stellt sich

ab der vierten Iteration ein Volumenstrom um 1 m³/h ein, ohne wesentlichen Einfluss des Volumenstroms. Durch DWSIM wurden bei den verschiedenen Betriebsparametern eine unterschiedliche Anzahl an Iterationen durchgeführt, bei den Betriebsparametern mit 9 m³/h und 15 m³/h Volumenstrom war es jeweils eine Iteration mehr als bei den übrigen, um ein einheitliches Bild zu erstellen, wurden alle Parameter manuell auf die gleiche Anzahl an Iterationen gebracht.

Es wurde das gleiche Vorgehen für eine Variation der Leistung bei einem konstantem Volumenstrom von 8 m³/h verwendet, die Ergebnisse sind in Abbildung 31 aufgetragen.

Es kann hier ein deutlicher Zusammenhang zwischen gewählter Mikrowellenleistung und dem Endvolumen an frischem Eduktgas festgestellt werden. Je höher die Leistung ist, desto höher ist der Endwert des Eduktgasvolumenstroms. Wie auch in Abbildung 30 erreicht der Eduktgasvolumenstrom seinen Endwert gegen die vierte Iteration und auch hier bewegt sich dieser Wert um die 1 m³/h, auch der Anstieg nach dem Knick der dritten Iteration wird hier beobachtet.

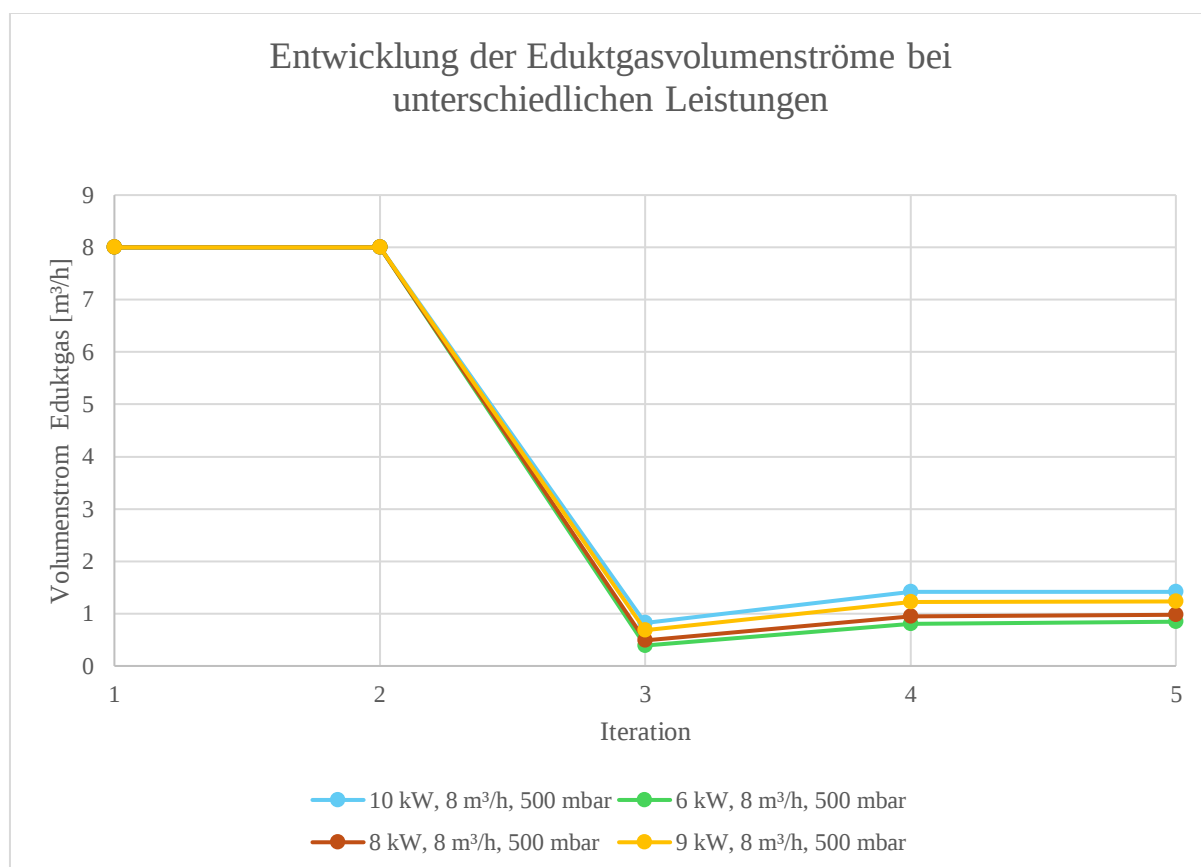


Abbildung 31: Verlauf des Eduktgasvolumenstroms über mehrere Iterationen bei verschiedenen Mikrowellenleistungen und gleichem Eduktgasvolumenstrom

Da hier lediglich die Mikrowellenleistung als Parameter variiert wurde, ist davon auszugehen, dass der Anteil an Wasserstoff im Produktgas den Haupteinfluss auf die eingesparte Menge an frischem Eduktgas hat. Die ergibt Sinn, da sich bei einem größeren Wasserstoffanteil eine geringere Menge an Methan im Produktgas befindet und somit weniger Retentat rezykliert wird.

Es kann als nächstes die eingesparte Menge an Eduktgas am Beispiel des Standardfalls wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{Edukt, ohne Rezyklierung}} - \dot{n}_{\text{Edukt, mit Rezyklierung}} \\ = 313,71 \text{ mol} - 77,52 \text{ mol} = 236,19 \text{ mol} \end{aligned} \quad [5.4]$$

Die Prozentuale Einsparung ergibt sich anschließend zu:

$$\begin{aligned} \text{Einsparung in \%} &= \frac{\dot{n}_{\text{Edukt, ohne Rezyklierung}} - \dot{n}_{\text{Edukt, mit Rezyklierung}}}{\dot{n}_{\text{Edukt, ohne Rezyklierung}}} \cdot 100 \% \\ &= \frac{313,71 \text{ mol} - 77,52 \text{ mol}}{313,71 \text{ mol}} \cdot 100 \% = 75,29 \% \end{aligned} \quad [5.5]$$

Es werden so beim Standardfall ab dem Moment, wo sich ein Gleichgewicht einstellt, in der DWSIM Berechnung die vierte Iteration, 75,29 % Eduktgas gespart.

Sogleich werden durch die Rezyklierung am Beispiel des Standardfalls 3,75 m³/h gespart, sobald sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Da sich in allen Fällen ein Eduktgasvolumenstrom im Bereich von 1 m³/h einstellt, steigt die eingesparte Menge auch mit steigendem anfänglichen Eduktgasvolumenstrom.

Zwischenergebnis für die Rezyklierung

- Durch eine Rezyklierung des Retentats mit Mischung von Retentat und frischem Eduktgas lässt sich grundsätzlich frisches Eduktgas einsparen
- In allen Fällen wurde ein Endwert für den Volumenstrom an frischem Eduktgas im Bereich von 1 m³/h beobachtet
- Die Menge an gespartem Eduktgas steigt mit dem ursprünglich verwendeten Volumenstrom an Eduktgas
- Eine höhere Mikrowellenleistung resultiert in weniger eingespartem Eduktgas, da mehr Wasserstoff im Produktgas vorhanden ist und damit weniger Retentat anfällt als unter gleichen Bedingungen und niedrigerer Mikrowellenleistung
- Im Standardfall konnte somit eine Einsparung an 75,29 % des frischen Eduktgases erzielt werden

5.3. Kritische Auseinandersetzung mit den Ergebnissen und Verbesserungsansätze

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist verschiedenes zu beachten und anzumerken. Zunächst handelt es sich bei der Darstellung des Plasmacrackingprozesses in DWSIM nicht um eine Simulation, sondern um eine vereinfachte Nachbildung des Prozesses bei bereits existierenden Messergebnissen. Da während den Probenahmen des Produktgases, die als Basis für diese Arbeit genutzt werden, keine Volumen- oder Massenströme gemessen werden konnten, ist es nicht möglich die Stoffmengen der Stoffe im Produktgas genau zu quantifizieren und diese auf die verschiedenen im Plasma auftretenden Reaktionen zurückzuführen. Dies wären unter anderem wichtige Informationen für eine mögliche Simulation gewesen. Es wurden daher die vereinfachenden Annahmen getroffen, dass das Eduktgas ausschließlich aus Methan besteht,

das Produktgas ausschließlich aus Methan und Wasserstoff besteht und, dass die einzige auftretende Reaktion die Spaltung von Methan in Wasserstoff und Carbon Black $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ ist, da diese die Hauptreaktion ist. Weitere Bestandteile (z.B. Ethan, Acetylen) und Reaktionen wurden vernachlässigt (vgl. Kapitel 3.2.2).

Damit sind beispielsweise Vorhersagen der Ergebnisse weiterer denkbarer Betriebsparameter, unter verschiedenen Bedingungen oder mit anderen Eduktgasen ausgeschlossen und es können lediglich bereits gemessene Ergebnisse nachgebildet werden. Daraus folgend sind die Mengen bzw. Massenströme grundsätzlich andere als unter realen Bedingungen, was unter anderem Auswirkungen auf den berechneten energetischen Wirkungsgrad hat.

Um das Plasmacracking-Modell in DWSIM zu verbessern, wären zusätzliche Messungen notwendig. Einerseits wären Messungen der Volumen- oder Massenströme des Produktgases notwendig, was es ermöglichen würde die Wasserstoffanteile aus den verschiedenen im Plasma auftretenden Reaktionen (z.B. Acetylenbildung, Verbrauch von Ethan) genau zu bestimmen (vgl. Kapitel 3.2.2). Damit ließen sich die Anteile der verschiedenen Reaktionsgleichungen (z.B. $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$) an der Gesamtreaktion im Plasma bestimmen. Es wäre somit möglich für die verschiedenen Reaktionsgleichungen die entsprechenden Umwandlungseffizienzen berechnen und diese wiederum im Conversion Reactor von DWSIM zu verwenden.

Es wurde bereits erwähnt, dass die nur in geringen Mengen vorhandenen Bestandteile im Produktgas vernachlässigt werden. Dies hat auch eine Bedeutung für die Rezyklierung: da diese Bestandteile, bei denen es sich um Kohlenwasserstoffe handelt, von den Membranen zum Großteil abgetrennt werden sollen, würden sie ebenfalls rezykliert werden. Wie diese sich im Plasma verhalten würden, ist derzeit jedoch unbekannt. Daher wäre es von Bedeutung Messungen bei verschiedenen Eduktgasgemischen durchzuführen, die neben dem ursprünglichen Eduktgas auch Stoffe aus dem Produktgas (Wasserstoff, Acetylen) in unterschiedlichen Anteilen enthalten, um festzustellen, wie diese sich im Falle einer Rezyklierung im Plasma verhalten würden.

Vorteilhafter noch als die Weiterentwicklung des existierenden Modells wäre hingegen die Entwicklung einer tatsächlichen Simulation des Plasmas. Eine Simulation könnte zum Beispiel in Hinblick auf die Ergebnisse des Plasmacrackings realistischere Verläufe für die verschiedenen Betriebsparameter liefern, sowie variierende Ergebnisse statt sich stets wiederholenden. Somit wäre ebenfalls die Untersuchung der Membran unter realitätsnäheren Umständen möglich.

Ein weiterer Aspekt sind die Grenzen des verwendeten Membranmodells, welches unter bestimmten Bedingungen Fehlermeldungen in Form von „NaN“ (not a number) im Permeat und Retantat ausgab, insbesondere bei geringen Wasserstoffanteilen oder niedrigen Volumen- bzw. Molströmen in Verbindung mit höheren Membranflächen. Ein Beispiel kann der Betriebspunkt 5 kW, 8 m³/h, 500 mbar sein: das Produktgas hat bei diesem einen Molstrom von 533,48 mol/h und einen Wasserstoffgehalt von 11,83 %. Bis zu einer Membranfläche von $A_1 = 2,50 \text{ m}^2$ konnte das Membranmodell unter diesen Bedingungen verwendet werden, bei einer Fläche von 3,00 m² werden bereits alle Variablen des Permeats und des Retentats als „NaN“ ausgegeben. Ein möglicher Grund für auftretende Fehlermeldungen bei Verwendung des Membranmodells ist, dass sich die von Aziaba (2022) veröffentlichte Version des Modells nicht in einem „perfekt ausprogrammierten Zustand“ befindet (K. Aziaba, persönliche Kommunikation, 01.09.2024) und dass vor allem in Grenzbereichen numerische Berechnungen

mit Schwierigkeiten verbunden sein können. So können zum Beispiel nur in geringen Mengen vorhandene Stoffe im Feed, die in der Berechnung zu sehr kleinen Zahlenwerten führen können, bereits ein Problem für das Modell darstellen (K. Aziaba, persönliche Kommunikation, 05.09.2024). Die Membran wurde für bestimmte Einzelfälle deshalb nicht verwendet und generell waren die einsetzbaren Membranflächen in Abhängigkeit des eingesetzten Feeds nach oben begrenzt. Dadurch ist die Anzahl an Versuchspunkten begrenzt und möglicherweise unvollständig.

Eine Verbesserungsmöglichkeit könnte daher hier eine genauere Betrachtung des Quellcodes des Membranmodells sein, verbunden mit einer Fehlersuche und einer möglichen Behebung der Probleme.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In folgendem Kapitel wird zuletzt zusammengefasst, welche Ergebnisse und Schlüsse aus dieser Arbeit zu ziehen sind. Im Anschluss wird im Ausblick behandelt, welche nächsten Schritte basierend auf diesen Ergebnissen folgen können.

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung der Wasserstoffabtrennung aus dem Produktgas des MEDEA-Plasmacracking-Prozesses durch den Einsatz einer Membran, sowie mit der Rezyklierung der daraus entstehenden Restgase zur Eduktgaseinsparung. Das Ziel bestand darin, die Machbarkeit und den Nutzen der Wasserstofftrennung aus dem Produktgas und der Restgas-Rezyklierung zu bewerten. Hierfür wurde zunächst eine vereinfachte, auf Messdaten basierende Nachbildung des Plasmacracking-Prozesses in DWSIM erstellt und mit einem Membranmodell verbunden. Dies ermöglichte es, die Membrantrennung bei verschiedenen Betriebsparametern zu analysieren und Rückschlüsse auf die Einflüsse verschiedener Parameter zu ziehen.

Ein wichtiger Bestandteil der Arbeit war somit die Betrachtung der Hauptfaktoren, die die Effizienz, beziehungsweise die Ergebnisse, der Wasserstoffabtrennung beeinflussen, wie die Membranfläche und Betriebsparameter wie Volumenstrom des Eduktgases und Mikrowellenleistung. Daraus ergab sich, welche Mengen und Reinheiten an Wasserstoff unter verschiedenen Bedingungen erreichbar sind. Die Ergebnisse zeigten, dass die höchsten Reinheiten und Molströme für die Betriebsparameter erhalten werden, die die größten Wasserstoffanteile im Produktgas haben, dabei handelt es sich um jene, die die höchsten Mikrowellenleistungen bei niedrigen Eduktgasvolumenströmen haben. Ebenfalls spielten die genutzte Membranfläche und die Anzahl an Membranen eine entscheidende Rolle. Generell galt für die Membrantrennung, dass für hohe Membranflächen die Durchflussmenge und somit die Wasserstoffausbeute stieg, jedoch auf Kosten der Reinheit.

Durch eine Membrantrennung mit einer Membran sind bereits Wasserstoffreiche Gase mit 82 % bis 94 % Wasserstoffgehalt erreichbar. Jedoch fallen sie nur in einigen bestimmten Fällen, bei denen meist der erhaltene Molstrom sehr gering ist, in die von Normen vorgeschriebenen Kategorien, aus denen sich der tatsächliche Nutzen dieser Gase bestimmen lässt. Durch die Membrantrennung mittels zweier Membranen, sind bereits deutlich höhere Reinheiten für den erhaltenen Wasserstoff möglich. In allen getesteten Fällen, inklusive denen mit den niedrigsten Wasserstoffanteilen im Produktgas, wurden Reinheiten von über 99 % erzielt.

In Tabelle 14 werden die Ergebnisse der Membrantrennung bezüglich der Spanne an erreichten Reinheiten sowie der Einordnung in von Normen festgelegten Kategorien festgehalten. Der Eintrag „Nein“ bedeutet in der Tabelle, dass bei einem Betriebspunkt, unabhängig von der gewählten Membranfläche, eine Norm in keinem Fall erfüllt wurde. „Ja“ wird dann verwendet, wenn bei allen getesteten Membranflächen die Norm erfüllt wurde. „Bedingt“ wird dann eingetragen, wenn die Norm unter bestimmten Bedingungen erfüllt wurde, jedoch nicht in allen Fällen, in der Regel wurde die Norm hier dann erfüllt, wenn vergleichsweise geringe Membranflächen gewählt wurden und die resultierenden Molströme niedrig waren.

Was den Nutzen des Abgetrennten Wasserstoffs anbelangt ergibt sich aus der Einteilung in die Normen, dass eine Nutzung als Wasserstoffbasierter Kraftstoff in stationären PEM-Brennstoffzellen-Anwendungen mit Hocheffizienz-, Schwachstrom, und Starkstromanwendungen möglich wäre, sowie die Nutzung in industriellen

Feuerungsprozessen. Eine Nutzung für PEM-Brennstoffzellen in Fahrzeugen sowie in Anwendungen, die höhere Qualitätsanforderungen haben (z.B. der Bereich der Luft- und Raumfahrt) ist unter den hier getesteten Bedingungen nicht möglich.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse der Membrantrennung

Betriebsparameter	Erreichbare Reinheiten des Wasserstoffs [mol%]	ISO/DIS 14687 Typ I, Qualität E, Kat. 1	ISO/DIS 14687 Typ I, Qualität E, Kat. 2	DVGW G 260 Gruppe A	Höhere Anforderungen z.B. DIN EN 17124
1 Membran					
10 kW, 5 m ³ /h, 200 mbar	93,95 – 98,05	Bedingt	Nein	Bedingt	Nein
10 kW, 6 m ³ /h, 200 mbar	93,10 – 97,30	Bedingt	Nein	Nein	Nein
10 kW, 15 m ³ /h, 200 mbar	89,96 – 93,94	Nein	Nein	Nein	Nein
10 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	93,44 – 97,22	Bedingt	Nein	Nein	Nein
8 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	90,04 – 95,15	Bedingt	Nein	Nein	Nein
6 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	87,73 – 93,99	Nein	Nein	Nein	Nein
5 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	82,84 – 90,24	Nein	Nein	Nein	Nein
2 Membranen					
10 kW, 5 m ³ /h, 200 mbar	99,82 - 99,96	Ja	Ja	Ja	Nein
8 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	99,57 - 99,90	Ja	Ja	Ja	Nein
10 kW, 6 m ³ /h, 200 mbar	99,70 - 99,94	Ja	Ja	Ja	Nein
5 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	99,50 - 99,75	Ja	Ja	Ja	Nein

Es wurde anschließend das Gesamtmodell aus Plasmacracking und Membrantrennung um eine Rezyklierung erweitert und diese ebenfalls bei verschiedenen Betriebsparametern getestet.

Die Untersuchung der Rezyklierung ergab, dass eine Rezyklierung des Retentats in der Tat zu einer erheblichen Einsparung an frischem Eduktgas führen kann. Die möglichen Einsparungen lagen in einem Bereich von 75,23 % bis zu 91,78 % des ursprünglichen Volumenstroms.

Es wurde weiter festgestellt, dass insbesondere die Mikrowellenleistung einen Einfluss auf den Endwert des Volumenstroms an frischen Eduktgas hatte, während auch bei Starken unterschieden im ursprünglichem Eduktgasvolumenstrom der Endvolumenstrom geringe Unterschiede aufwies. Die Ergebnisse der Rezyklierung in Hinsicht auf die erzielte Einsparung sind in Tabelle 15 eingetragen.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse der Rezyklierung hinsichtlich der eingesparten Eduktgasmenge

Betriebsparameter	Eingesparte Menge an frischem Eduktgas [m ³ /h]	Anteil an gespartem frischem Eduktgas [%]
10 kW, 5 m ³ /h, 200 mbar	3,76	75,23
10 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	6,59	82,32
10 kW, 9 m ³ /h 200 mbar	7,83	86,96
10 kW, 15 m ³ /h, 200 mbar	13,77	91,78
6 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	7,15	89,44
8 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	7,03	87,82
9 kW, 8 m ³ /h, 500 mbar	6,76	84,55

Ausblick

Es sind im Laufe dieser Arbeit verschiedene Elemente behandelt worden, die einer Nachbereitung stattgeben könnten.

Zum einen wäre es für die Zukunft hilfreich, Messungen der Volumen- und Massenströme des Produktgas bei den unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu tätigen. Damit wäre es möglich die Massenströme, insbesondere von Wasserstoff, im Produktgas zu bestimmen. Mit letzteren wäre es anschließend möglich, den Wasserstoff, sowie weitere Bestandteile des Produktgases, einfacher weiteren im Plasma auftretenden Reaktionen zuzuweisen, dazu gehören zum Beispiel die Bildung von Acetylen oder der Verbrauch von Ethan.

Auf Basis davon könnte als nächstes das Plasmacracking-Modell in DWSIM, welches mithilfe des Conversion Reactor umgesetzt wurde, ergänzt und verbessert werden. Es könnte ebenfalls in einem nächsten Schritt durch eine vollständige Simulation ersetzt werden, woraus sich ein realistischeres Verhalten ergeben würde, welches nicht auf bereits vorhandene Messwerte beschränkt ist.

Das verwendete Membranmodell könnte ebenfalls genauer betrachtet und möglicherweise verbessert werden. Daraufhin wäre es möglich die Membran unter mehr Bedingungen zu untersuchen und eine größere Anzahl an Messpunkten zu erhalten. Insbesondere das Trennverhalten bei geringen Feed-Volumenströmen oder geringen Wasserstoffanteilen im Feed braucht weiterer untersuchungen.

Zuletzt könnte mit Blick auf eine mögliche Rezyklierung im Testbetrieb der Plasmacrackinganlage das verwendete Eduktgas variiert werden, zum Beispiel durch die Nutzung von Wasserstoff und verschiedenen Methan/Wasserstoff-Gemischen, wie das Produktgas selbst. Daraus ließe sich das Verhalten dieser Stoffe im Plasma ableiten, insbesondere mit Blick auf Wasserstoff auf Acetylen. Es ließe sich daraus herleiten, welche Rolle diese bei der Rezyklierung spielen könnten, zum Beispiel ob sie diese positiv oder negativ beeinflussen könnten. Das Plasmacracking-Modell oder die entsprechende Simulation könnten um diese Erkenntnisse erweitert werden.

Literaturverzeichnis

- Aziaba, K., C. Jordan, B. Haddadi und M. Harasek (2022), Design of a Gas Permeation and Pervaporation Membrane Model for an Open Source Process Simulation Tool, *Membranes* 12 (12), 1186.
- Balster, J. (2016), Hollow Fiber Membrane Module, in: Drioli, E. und L. Giorno (Hrsg.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 955–957.
- Boulos, M.I., P.L. Fauchais und E. Pfender (2023), The Plasma State, in: Boulos, M.I., P.L. Fauchais und E. Pfender (Hrsg.), *Handbook of Thermal Plasmas*, Springer International Publishing, Cham, 3–55.
- Bundesregierung (2023), Wasserstoff – Energieträger der Zukunft, <https://www.bundesregierung.de/breg-de/schwerpunkte/klimaschutz/wasserstoff-technologie-1732248>, abgerufen am 22.6.2024.
- Carta, M. (2016), Gas Separation, in: Drioli, E. und L. Giorno (Hrsg.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Berlin, Heidelberg, 852–855.
- Coker, D.T., B.D. Freeman und G.K. Fleming (1998), Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors, *AIChE Journal* 44 (6), 1289–1302.
- DBI (2020), Wasserstoffqualitätsanforderungen | Anforderungen der ISO/DIS 14687 bzw. DIN EN 17124 an die verschiedenen Wasserstoffqualitäten und Auswirkungen hinsichtlich H₂- und H₂-Gemischtransport sowie resultierende Vermarktungs- und Einsatzmöglichkeiten für Gasversorger.
- DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, H₂-Rein | H₂-Kurzstudie: Wasserstoffqualität in einem gesamtdeutschen Wasserstoffnetz.
- Deutsches Institut für Normung e.V. (2022), DIN EN 17124:2022-12, Wasserstoff als Kraftstoff - Produktfestlegung und Qualitätssicherung für Wasserstoffbetankungsanlagen zur Abgabe gasförmigen Wasserstoffs - Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Fahrzeuge; Deutsche Fassung EN 17124:2022.
- Elsner, B.I. (2021), Anlagenkonzept zur Dekarbonisierung des Erdgases.
- Feng, J. et al. (2022), Plasma-Assisted Reforming of Methane, *Advanced Science* 9 (34), 2203221.
- Fraunhofer ISE (2021), Wege zu einem klimaneutralen Energiesystem Update Klimaneutralität 2045.
- Gao, J. et al. (2024), Experiment and dynamic simulation of hydrogen recovery from hydrogen-containing gas mixtures via hydrate-membrane coupling method, *Fuel* 357, 129744.
- Garcia-Villalva, R., M. Biset-Peiró, A. Alarcón, C. Bacariza, S. Murcia-López und J. Guilera (2024), Comparison of methane reforming routes for hydrogen production using dielectric barrier discharge plasma-catalysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 59, 1367–1375.
- Giorno, L. und E. Drioli (2016), Membrane (Definition, Function, Structure), in: Drioli, E. und L. Giorno (Hrsg.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1145–1149.
- Hägg, M.-B. (2016), Gas Permeation: Permeability, Permeance, and Separation Factor, in: Drioli, E. und L. Giorno (Hrsg.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Berlin, Heidelberg, 850–852.
- Han, G., W. Lee, M.-K. Kim, J.W. Lee und Y.-H. Ahn (2024), Hydrogen separation from hydrogen-compressed natural gas blends through successive hydrate formations, *Chemical Engineering Journal* 483, 149409.

- Han, X. et al. (2023), Optimization of the hydrogen production process coupled with membrane separation and steam reforming from coke oven gas using the response surface methodology, *International Journal of Hydrogen Energy* 48 (67), 26238–26250.
- von Hanxleden, N. (2024), Untersuchung des Betriebs einer Mikrowellen-Niedertemperatur-Plasmacracking-Anlage zur Optimierung der maximalen Wasserstoffausbeute.
- Hillebrand, U. (2009), Stöchiometrie: eine Einführung in die Grundlagen mit Beispielen und Übungsaufgaben, Springer-Lehrbuch, 2., durchges. Aufl Auflage, Springer, Berlin Heidelberg.
- International Organization for Standardization (2019), ISO 14687:2019(en) Hydrogen fuel quality — Product specification.
- Ismail, A.F. und J. Jaafar (2016), Matrimid® Membranes, in: Drioli, E. und L. Giorno (Hrsg.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1138–1140.
- Lider, A. et al. (2023), Materials and techniques for hydrogen separation from methane-containing gas mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy* 48 (73), 28390–28411.
- Marquardt (2022), Prozesskettenanalyse der Wasserstofferzeugung mittels Methanpyrolyse und Festoxid-Wasserelektrolyse.
- Melin, T. und R. Rautenbach (2007), *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*; mit 76 Tabellen, *Chemische Technik/Verfahrenstechnik*, 3., aktualisierte und erweiterte Auflage Auflage, Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Moral, G., A. Ortiz, D. Gorri und I. Ortiz (2024), Hydrogen recovery from industrial waste streams using Matrimid®/ZIF mixed matrix membranes, *International Journal of Hydrogen Energy* 51, 210–224.
- Muegge GmbH, Datenblatt: MW-Stromversorgung MX010KD-154KL_P.
- Oberreuther, T. (2004), Plasmaaktivierte und katalysatorfreie Herstellung von Synthesegas aus Kohlendioxid und Erdgas, *Berichte aus der Verfahrenstechnik*, Shaker, Aachen.
- Schäfers (2021), Teilvorhabenbeschreibung MEDEA.
- Scholz, M., M. Wessling und J. Balster (2011), Chapter 5. Design of Membrane Modules for Gas Separations, 125–149.
- Shishatskiy, S., C. Nistor, M. Popa, S.P. Nunes und K.V. Peinemann (2006), Polyimide Asymmetric Membranes for Hydrogen Separation: Influence of Formation Conditions on Gas Transport Properties, *Advanced Engineering Materials* 8 (5), 390–397.
- Stephan, P., K. Schaber, K. Stephan und F. Mayinger (2017), *Thermodynamik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Sun, X. et al. (2021), Advance in Using Plasma Technology for Modification or Fabrication of Carbon-Based Materials and Their Applications in Environmental, Material, and Energy Fields, *Advanced Functional Materials* 31 (7), 2006287.
- Tzimas, E., C. Filiou, S.D. Peteves, J.-B. Veyret, und European Commission (2003), *Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective*, Publications Office, Luxembourg.
- Wiegler, G. (2022), Durchflusssmesstechnik, in: Wiegler, G., *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 621–672.
- Wolff, C. (2004), Untersuchungen zum reaktionstechnischen Potenzial der plasmaaktivierten Reaktion von Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffen, *Berichte aus der Verfahrenstechnik*, Shaker, Aachen.
- Yao, S., A. Nakayama und E. Suzuki (2001), Acetylene and hydrogen from pulsed plasma conversion of methane, *Catalysis Today* 71 (1–2), 219–223.

Anhang

A) Variation der Membranfläche A_1 bei verschiedenen BetriebsparameternTabelle 16: Tabellarisch aufgetragene Ergebnisse der Variation von A_1 mit einer Membran

kW	m³/h	mbar	mol/h Produktgas	mol% Produktgas	A_1	mol% H2 Permeat	mol% Retentat	mol/h Permeat	mol/h Retentat	mol/h H2 Permeat	mol/h H2 Retentat	Verhältnis Permeat/Re tentat
10	6	200	445,85	31,13	3,37	93,10	6,99	124,99	320,86	116,37	22,43	83,84
					3,02	93,67	7,99	120,44	325,41	112,82	25,99	81,28
					2,51	94,46	9,86	112,09	333,76	105,88	32,92	76,28
					2,00	95,18	12,52	100,39	345,46	95,55	43,25	68,84
					1,01	96,37	20,26	63,68	382,17	61,37	77,43	44,22
					0,50	96,91	25,41	35,66	410,19	34,56	104,24	24,90
					0,25	97,20	28,18	19,09	426,76	18,56	120,25	13,37
					0,13	97,30	29,64	9,82	436,03	9,55	129,25	6,88
10	5	200	387,02	37,88	0,07	98,05	36,80	6,87	380,15	6,73	139,89	4,59
					0,13	98,01	35,94	12,11	374,91	11,87	134,75	8,09
					0,25	97,92	34,00	23,49	363,53	23,00	123,62	15,69
					0,50	97,67	30,29	43,62	343,40	42,61	104,01	29,06
					1,01	97,21	23,03	77,52	309,50	75,35	71,27	51,39
					2,00	96,04	12,49	117,63	269,39	112,97	33,65	77,05
					2,51	95,31	9,32	128,56	258,46	122,53	24,09	83,57
					3,02	94,52	7,19	136,03	250,99	128,58	18,04	87,69
					3,37	93,95	6,14	139,92	247,10	131,46	15,16	89,66
8	8	500	559,26	20,50	3,37	90,04	7,11	90,29	468,97	81,30	33,36	70,91
					3,02	90,65	7,83	85,54	473,72	77,55	37,11	67,63
					2,51	91,57	8,99	77,98	481,28	71,41	43,24	62,28
					2,00	92,41	10,49	68,32	490,94	63,13	51,52	55,06
					1,01	93,72	14,75	40,71	518,55	38,15	76,50	33,28
					0,50	94,73	17,26	23,40	535,86	22,17	92,49	19,33
					0,25	95,02	18,84	12,21	547,05	11,61	103,05	10,12
					0,13	95,15	19,66	6,26	553,00	5,96	108,70	5,19
6	8	500	549,82	17,42	3,37	87,73	6,37	74,66	475,15	65,50	30,26	68,40
					3,02	88,43	6,98	70,49	479,33	62,33	33,43	65,09
					2,51	89,51	7,90	64,09	485,72	57,37	38,39	59,91
					2,00	90,59	9,04	56,48	493,34	51,17	44,60	53,43
					1,01	92,35	12,43	34,32	515,50	31,69	64,07	33,10
					0,50	93,48	14,62	19,53	530,28	18,26	77,51	19,06
					0,25	93,83	15,97	10,20	539,61	9,57	86,19	10,00
					0,13	93,99	16,68	5,23	544,58	4,92	90,85	5,14
10	15	200	1029,28	17,13	4,01	89,96	8,72	106,54	922,74	95,84	80,47	54,36
					3,37	90,69	9,57	95,96	933,32	87,03	89,29	49,36
					3,02	91,04	10,15	88,82	940,46	80,86	95,46	45,86
					2,51	91,44	11,13	76,95	952,33	70,37	105,95	39,91
					2,00	91,77	12,21	63,64	965,64	58,40	117,91	33,12
					1,01	92,64	14,43	35,53	993,75	32,91	143,40	18,67
					0,50	93,67	15,61	20,03	1009,25	18,76	157,56	10,64
					0,25	93,85	16,36	10,24	1019,04	9,61	166,71	5,45
					0,13	93,94	16,74	5,19	1024,09	4,88	171,44	2,77
5	8	500	533,48	11,83	2,51	82,84	5,97	40,62	492,85	33,65	29,44	53,34
					2,00	84,41	6,65	35,52	497,96	29,98	33,11	47,53
					1,01	88,33	8,30	23,48	510,00	20,74	42,35	32,87
					0,50	89,45	9,93	12,75	520,73	11,41	51,68	18,08
					0,25	89,98	10,84	6,66	526,82	5,99	57,10	9,50
					0,13	90,24	11,32	3,42	530,06	3,08	60,01	4,89
10	8	500	591,81	30,37	4,01	93,44	7,95	155,22	436,59	145,04	34,70	80,69
					3,37	94,20	9,65	145,03	446,78	136,62	43,12	76,01
					3,02	94,62	10,82	138,10	453,70	130,67	49,07	72,70
					2,00	95,61	15,74	108,41	483,40	103,65	76,09	57,67
					1,01	96,50	22,14	65,52	526,29	63,22	116,52	35,17
					0,50	96,91	26,11	35,63	556,17	34,53	145,21	19,21
					0,25	97,14	28,18	18,83	572,98	18,29	161,45	10,18
					0,13	97,22	29,27	9,62	582,18	9,35	170,39	5,20

B) Variation der Membranfläche A_2 bei verschiedenen festen Werten A_1 und verschiedenen Betriebsparametern

Tabelle 17: Tabellarisch aufgetragene Ergebnisse der Variation von A_2 bei zwei Membranen und unterschiedlichen Werten für A_1

kW	m ³ /h	mbar	A1	mol% H2 Permeat	mol/h Permeat	A2	mol% H2 Permeat 2	mol% H2 Retentat 2	mol/h Permeat 2	mol/h Retentat 2
10	5	200	3,37	91,81	139,92	0,50	99,82	61,75	118,36	21,56
						0,40	99,87	79,89	98,48	41,44
						0,30	99,89	86,94	75,73	64,19
						0,25	99,90	89,02	63,42	76,50
						0,20	99,91	90,54	50,97	88,95
						0,10	99,92	92,59	26,03	113,89
			1,68	96,44	107,25	0,40	99,87	57,58	98,55	8,70
						0,30	99,92	87,25	77,75	29,49
						0,25	99,94	91,00	65,26	41,99
						0,20	99,94	93,08	52,48	54,77
						0,10	99,95	95,27	26,78	80,47
						0,05	99,96	95,93	13,49	93,76
8	8	500	3,37	90,04	90,29	0,40	99,57	25,44	78,68	11,60
						0,30	99,74	62,04	67,05	23,23
						0,25	99,79	72,79	57,69	32,60
						0,20	99,82	79,34	47,18	43,10
						0,10	99,85	86,37	24,60	65,69
						0,05	99,87	88,46	12,49	77,80
			1,68	92,83	60,42	0,25	99,70	33,40	54,15	6,26
						0,20	99,81	68,13	47,10	13,32
						0,10	99,89	87,75	25,27	35,14
						0,05	99,90	90,91	12,87	47,54
10	6	200	3,37	93,10	124,99	0,50	99,74	40,26	111,05	111,05
						0,40	99,83	71,48	95,33	95,33
						0,30	99,87	83,22	74,19	74,19
						0,25	99,88	86,36	62,34	62,34
						0,20	99,89	88,54	50,23	50,23
						0,10	99,91	91,34	25,73	25,73
			1,68	95,55	90,21	0,40	99,70	9,35	86,07	85,82
						0,30	99,88	74,43	74,86	74,61
						0,25	99,91	85,11	63,64	63,39
						0,20	99,92	89,73	51,50	51,25
						0,10	99,94	93,73	26,44	26,19
						0,05	99,94	94,79	13,35	13,10
5	8	500	1,68	82,94	27,46	0,10	99,50	45,08	19,11	16,09
						0,05	99,69	71,96	10,88	7,86
						0,03	99,74	78,70	5,54	2,53
						0,01	99,75	81,03	2,81	0,21

C) Volumen- und Molströme der Rezyklierung, Variierung des Eduktgasvolumenstroms

Tabelle 18: Volumen- und Molströme im Laufe der Iterationen bei unterschiedlichen Eduktgasvolumenströmen

10 kW, 5 m³/h, 200 mbar					10 kW, 9 m³/h, 200 mbar				
Iteration	Wasserstoff (2) [m³/h]	Restgas (2) [m³/h]	Restgas entspannt [m³/h]	Eduktgas (2) [m³/h]	Iteration	Wasserstoff (2) [m³/h]	Restgas (2) [m³/h]	Restgas entspannt [m³/h]	Eduktgas (2) [m³/h]
1	5,80	0,53	3,97	5,00	1,00	4,27	1,08	8,47	9,00
2	5,80	0,53	3,97	5,00	2,00	4,27	1,08	8,47	9,00
3	6,24	0,50	3,75	1,03	3,00	5,60	1,02	7,88	0,53
4	6,21	0,50	3,76	1,25	4,00	5,71	1,01	7,83	1,12
5	6,22	0,50	3,76	1,24	5,00	5,72	1,01	7,82	1,17
Iteration	Wasserstoff (2) [mol/h]	Restgas (2) [mol/h]	Restgas entspannt [mol/h]	Eduktgas (2) [mol/h]	Iteration	Wasserstoff (2) [mol/h]	Restgas (2) [mol/h]	Eduktgas (2) [mol/h]	
1	138,27	248,75	248,75	313,71	1,00	106,01	531,21	564,67	
2	138,27	248,75	248,75	313,71	2,00	106,01	531,21	564,67	
3	147,74	235,33	235,33	64,85	3,00	136,92	493,87	33,18	
4	147,21	236,09	236,09	78,28	4,00	139,54	490,73	70,49	
5	147,24	236,05	236,05	77,52	5,00	139,71	490,53	73,63	
10 kW, 8 m³/h, 500 mbar					10 kW, 15 m³/h, 200 mbar				
Iteration	Wasserstoff (2) [m³/h]	Restgas (2) [m³/h]	Restgas entspannt [m³/h]	Eduktgas (2) [m³/h]	Iteration	Wasserstoff (2) [m³/h]	Restgas (2) [m³/h]	Restgas entspannt [m³/h]	Eduktgas (2) [m³/h]
1	5,82	0,93	7,18	8,00	1,00	3,68	1,88	14,94	15,00
2	5,82	0,93	7,18	8,00	2,00	3,68	1,88	14,94	15,00
3	7,10	0,87	6,59	0,82	3,00	5,61	1,80	14,06	0,06
4	7,11	0,87	6,58	1,41	4,00	6,28	1,77	13,77	0,94
5	7,11	0,87	6,58	1,42	5,00	6,45	1,76	13,69	1,23
Iteration	Wasserstoff (2) [mol/h]	Restgas (2) [mol/h]	Eduktgas (2) [mol/h]		Iteration	Wasserstoff (2) [mol/h]	Restgas (2) [mol/h]	Eduktgas (2) [mol/h]	
1	141,74	450,07	501,93		1,00	92,66	936,62	941,12	
2	141,74	450,07	501,93		2,00	92,66	936,62	941,12	
3	170,35	412,90	51,58		3,00	92,66	936,62	3,94	
4	170,66	412,50	88,75		4,00	138,47	881,57	58,83	
5	170,66	412,50	89,15		5,00	154,17	863,02	77,34	

D) Volumen- und Molströme der Rezyklierung, Variierung der Mikrowellenleistung

Tabelle 19: Volumen- und Molströme im Laufe der Iterationen bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen

6 kW, 8 m³/h, 500 mbar				
Iteration	Wasserstoff (2) [m ³ /h]	Restgase (2) [m ³ /h]	Restgase entspannt [m ³ /h]	Eduktgas (2) [m ³ /h]
1,00	2,89	0,96	7,61	8,00
2,00	2,89	0,96	7,61	8,00
3,00	3,83	0,91	7,20	0,39
4,00	3,93	0,91	7,16	0,80
5,00	3,93	0,91	7,16	0,84
8 kW, 8 m³/h, 500 mbar				
Iteration	Wasserstoff (2) [m ³ /h]	Restgase (2) [m ³ /h]	Restgase entspannt [m ³ /h]	Eduktgas (2) [m ³ /h]
1,00	3,53	0,95	7,51	8,00
2,00	3,53	0,95	7,51	8,00
3,00	4,56	0,90	7,06	0,49
4,00	4,64	0,90	7,03	0,94
5,00	4,64	0,90	7,02	0,97
9 kW, 8 m³/h, 500 mbar				
Iteration	Wasserstoff (2) [m ³ /h]	Restgase (2) [m ³ /h]	Restgase entspannt [m ³ /h]	Eduktgas (2) [m ³ /h]
1,00	4,85	0,94	7,32	8,00
2,00	4,85	0,94	7,32	8,00
3,00	6,03	0,88	6,78	0,68
4,00	6,07	0,88	6,76	1,22
5,00	6,08	0,88	6,76	1,24