

TECHNISCHE UITGANGSPUNTEN EN RESULTATEN
DEMONSTRATIEPROJECT P2G

Demonstratieproject Power-to-Gas in Rozenburg

TKI Gas – TKI 01015

Rapportnr.: GCS.15.R24613, revisie 0

Datum: 31-05-2015

Auteurs: Harm Vlap, Johan Holstein, Adriaan van der Steen, Lukas Grond



Rapporttitel:	Technische uitgangspunten en resultaten demonstratieproject P2G	DNV GL Oil & Gas GCS/GQT
Projectnaam:	Demonstratieproject Power-to-Gas in Rozenburg	Energieweg 17
Klant:	TKI Gas – TKI 01015	9743 AN
Contactpersoon:	Harm Vlap	Groningen
Datum:	31-05-2015	The Netherlands
Projectnummer:	78100073	Tel: +31 50 700 9700
Organisatie:	GCS/GQT	
Rapportnummer:	GCS.15.R24613, Rev. 0	

Taak en doelstelling:

Een overzicht van de technische uitgangspunten en resultaten van het Power-to-Gas demonstratieproject in Rozenburg

Opgesteld door:



Harm Vlap
Senior Technical Consultant Green Gases

Opgesteld door:

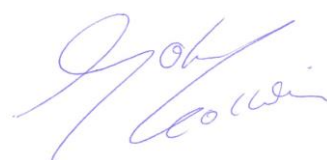


Adriaan van der Steen
Engineer Green Gases

Goedgekeurd door:



Johan Knijp
Head of Section Gas Quality & Transition



Johan Holstein
Technical Consultant Green Gases



Lukas Grond
Engineer Asset Risk Management

Copyright © 2015, KEMA Nederland B.V., Arnhem, Nederland. Alle rechten voorbehouden.

Het is verboden om dit document op enige manier te wijzigen, het opsplitsen in delen daarbij inbegrepen. In geval van afwijkingen tussen een elektronische versie (bijv. een PDF bestand) en de originele door KEMA verstrekte papieren versie, prevaleert laatstgenoemde.

KEMA Nederland B.V. en/of de met haar gelieerde maatschappijen zijn niet aansprakelijk voor enige directe, indirecte, toekomstige of gevolgschade ontstaan door of bij het gebruik van de informatie of gegevens uit dit document, of door de onmogelijkheid die informatie of gegevens te gebruiken.

De inhoud van dit rapport mag slechts als één geheel aan derden kenbaar worden gemaakt, voorzien van bovengenoemde aanduidingen met betrekking tot auteursrechten, aansprakelijkheid, aanpassingen en rechtsgeldigheid.

Dit rapport is tot stand gekomen in samenwerking met de navolgende projectpartners:



SAMENVATTING

In de toekomst zal ons energiesysteem een transitie ondergaan naar een systeem, dat gebaseerd is op duurzame en hernieuwbare energiebronnen. Hernieuwbare energiebronnen zijn vooral van conventionele, fossiele energiebronnen te onderscheiden door hun lage levenscyclus koolstofemissies en hun intermitterend karakter. Door het intermitterende karakter van met name zon- en windenergie zal het matchen van vraag en aanbod van duurzaam opgewekte elektriciteit in toenemende mate een uitdaging gaan vormen en neemt de behoefte aan energieopslag en flexibiliteit van de energie-infrastructuur toe. Bij de inpassing van meer intermitterende duurzame bronnen is de onbalans tussen vraag en aanbod niet zonder meer eenvoudig te ondervangen. Om duurzame elektriciteitsproductie, zo optimaal mogelijk te kunnen faciliteren, wordt gezocht naar mogelijkheden om de overmaat aan duurzame elektriciteitsproductie alternatief in te zetten en/of op te slaan. Power-to-Gas (P2G) is een technologie, die een flexibele operatie en buffering van elektriciteitsoverschotten op korte en lange termijn mogelijk maakt door opslag van elektriciteit in het gasnet.

Vanwege het innovatieve technologische karakter van P2G hebben Stedin, DNV GL, TKI-Gas, Gemeente Rotterdam en Ressor Wonen een demonstratieproject uitgevoerd, waarbij de inzetbaarheid en toepasbaarheid van deze technologie zijn onderzocht. Voorafgaand aan de realisatie zijn de technische ontwerprichtlijnen, procescriteria en uitgangspunten bepaald. Op basis hiervan is de P2G technologie gedemonstreerd in een realistische praktijkomgeving, waarbij alle onderdelen in de waardeketen zijn beschouwd; van productie tot eindgebruik. Met zonnepanelen duurzaam opgewekte elektriciteit is via waterstof en methaan omgezet in synthetisch gas van aardgaskwaliteit en toegepast in een gasgestookte ketel van een nabijgelegen appartementencomplex.

Gedurende de looptijd van het demonstratieproject, heeft de installatie bewezen dat het mogelijk is om op continue basis Power-to-Gas in te zetten voor het nuttig aanwenden van pieken duurzaam opgewekte elektriciteit. Het uiteindelijk geproduceerde synthetisch aardgas kon voldoen aan de specificaties, die gelden voor invoeding op het Nederlandse gasnet.

Tijdens de uitvoering van het project is praktijkinformatie verkregen over de technische haalbaarheid van zowel het totale systeem als van de afzonderlijke systeemcomponenten. Zo is de omzetting van elektriciteit naar waterstof en zuurstof uitgevoerd met een energetisch rendement van 47%¹. De rest van de energie -in de vorm van warmte- kon lokaal niet aangewend worden. Ook bij de katalytische omzetting van waterstof en koolstofdioxide komt warmte vrij, dat eveneens niet kon worden aangewend. Het theoretisch vastgestelde energetisch rendement van dit methaniseringsproces is bepaald op 73%. Uit de energiebalans van het gehele Power-to-Gas systeem is gebleken dat het energetisch rendement 35% is. Naast de optimalisatie van het energetisch rendement is het van belang dat het uitgaande gas voldoet aan de specificaties, die gelden voor invoeding op het gasnet. Om te kunnen invoeden op het Nederlandse distributienet mag het gas maximaal 0,1 mol% waterstof bevatten. De optimale instellingen van het methaniseringsproces zijn dan ook een compromis tussen het hoogst haalbare energetisch rendement en de uitgaande waterstofconcentratie. Voor het maximaliseren van het energetisch rendement is verruiming van de waterstofsamenstelling voor het openbare gasnetwerk benodigd.

¹ Hierbij dient te worden opgemerkt dat gebruik is gemaakt van een elektrolyser, die ca. 10 jaar oud is en die eerder door Stedin is gebruikt voor waterstofbijmenging aan aardgas.



Het gehele Power-to-Gas systeem kan binnen ca. 40 minuten worden opgeschakeld vanuit een stilstaande situatie naar de maximale capaciteit. Hiervoor geldt dat ca. 4 minuten nodig is voor het opstarten van de elektrolyser en ca. 35 minuten voor de methanisering. Het elektriciteitsverbruik van de methanisering is laag ten opzichte van het elektriciteitsverbruik van de elektrolyser. De hoeveelheid elektriciteit, die door het Power-to-Gas systeem wordt verbruikt, is dan ook hoofdzakelijk afhankelijk van de elektriciteitsvraag van de elektrolyser. Hierdoor is de regelsnelheid voor het consumeren van elektriciteit binnen ca. 4 minuten mogelijk.

Tijdens het gehele proces komen diverse productstromen vrij, die tot op heden nog niet nuttig zijn aangewend. Toekomstig onderzoek zal zich kunnen richten op het uitbreiden van het systeem met andere technieken om kringlopen van deze productstromen (proceswater, warmte en zuurstof). Vanuit duurzaamheidsoogpunt is het aan te bevelen om nader onderzoek te verrichten naar de mogelijkheden om water en koolstofdioxide terug te winnen uit de rookgassen van gasgestookte installaties en zo de koolstofkringloop te sluiten.



EXECUTIVE SUMMARY

In the future our energy system will see a transition to a system that is based on sustainable and renewable energy sources. Renewable energy sources are different from conventional fossil energy sources because of their low life-cycle carbon emissions and their intermittent nature. The intermittent nature of solar and wind energy means that matching the supply and demand of sustainably generated electricity will become more of a challenge and there will be a greater need for energy storage and flexibility of the energy infrastructure. When more intermittent sustainable sources are used, the imbalance between supply and demand is no longer easy to absorb. In order to facilitate sustainable electricity production in the best possible way it is needed to look for opportunities to use and/or store the excess of sustainable electricity production. Power-to-Gas (P2G) is a technology that enables flexible operation and buffering of electricity excesses in the short and long term by storing electricity in the gas grid.

Due to the innovative technological nature of P2G, Stedin, DNV GL, TKI Gas, Rotterdam Council and Ressorit Wonen carried out a demonstration project that investigated the use and applicability of this technology. Prior to its realisation, the technical design guidelines, process criteria and principles were determined. They formed the basis for demonstrating P2G technology in a realistic practical environment that considered every element of the value chain - from production to end use. Sustainable electricity that was generated with solar panels was converted into synthetic gas of natural-gas quality via hydrogen and methane and applied in a gas-fired boiler of nearby flat buildings.

During the term of the demonstration project the system proved that it is possible to deploy Power-to-Gas on a continuous basis for the useful application of peaks of sustainably generated electricity. The produced synthetic gas complied with all the specifications that apply to injection into the Dutch gas grid.

During the implementation of the project practical information was obtained about the technical feasibility of the complete system and the individual system components. For example, the conversion of electricity into hydrogen and oxygen was performed with an energetic efficiency of 47%. The remainder of the energy - in the form of heat - could not be used locally. Heat is also released during the catalytic conversion of hydrogen and carbon dioxide, and this could not be used either. The energetic efficiency of this methanation process was set at 73%. The energy balance of the complete Power-to-Gas system demonstrated an energetic efficiency of 35%. Besides optimising the energetic efficiency, it is important that the outgoing gas complies with the specifications that apply to injection into the gas grid. The Dutch distribution network requires gas to contain no more than 0.1 mole% hydrogen. The optimum settings of the methanation process are therefore a compromise between the highest achievable energetic efficiency and the outgoing hydrogen concentration. Maximising the energetic efficiency requires easing the hydrogen specification of the public gas grid.

The entire Power-to-Gas system can be started up from standstill to maximum capacity in approximately 40 minutes. This means that approximately 4 minutes are required to start up the electrolyser and approximately 35 minutes for methanation. The electricity consumption of methanation is low in relation to the electricity consumption of the electrolyser. The amount of electricity that is used by the Power-to-Gas system therefore largely depends on the electricity demand of the electrolyser. This means there is a control speed for electricity consumption within approximately 4 minutes.



The completed process releases several product flows that are not used usefully as yet. Future study could focus on expanding the system with other technologies to obtain cycles for those product flows (process water, heat and oxygen). From a sustainability point of view it is recommended to perform further studies into the possibility of recovering water and carbon dioxide from the flue gases of the gas-fired systems in order to close the carbon cycle.

AFKORTINGENLIJST

Afkorting	Beschrijving
ATEX	ATmosphères EXplosibles, de Europese richtlijnen op het gebied van explosiegevaar onder atmosferische omstandigheden
CH ₄	Methaan
CO ₂	Koolstofdioxide
Cp	Warmtecapaciteit
DCMR	Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond en bevoegd gezag op het gebied van milieu en veiligheid in Rozenburg
GC	Gaschromatograaf
Hazop	Hazard and operability study, ofwel een storingsanalyse
H ₂	Waterstof
H ₂ O	Water
kWh	Kilowattuur
N ₂	Stikstof
Ni	Nikkel
O ₂	Zuurstof
P2G	Power-to-Gas
PED	Pressure Equipment Directive, de richtlijn voor drukapparatuur
PEM	Proton-Exchange Membrane
PV-cel	Fotovoltaïsche cel
RVS	Roestvast staal
SEM-EDX	Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray (rasterelektronenmicroscop en röntgendefractie)
SNG	Synthetic Natural Gas, ofwel aardgassubstituut van een synthetische oorsprong
THT	Tetrahydrothiofeen, ruikstof dan aan (aard)gas wordt toegevoegd voor geurherkenning
TRA	Taak Risico Analyse
ΔH	Vormingswarmte of enthalpie

INHOUDSOPGAVE

1	INLEIDING.....	7
1.1	TKI-Gas Systeemflexibiliteit	7
1.2	Rol van Power-to-Gas	7
1.3	Doelstelling demonstratieproject	8
1.4	Partners	8
1.5	Nadere informatie	9
2	THEORETISCHE ACHTERGRONDEN EN ONTWERPCRITERIA	10
2.1	Productieketen	10
2.2	Elektrolyse	11
2.3	Methanisering	12
2.4	Gasnetinvoeding en eindverbruik	21
2.5	Veiligheid, gezondheid en milieu	22
2.6	Ontwerpcriteria methanisering	24
3	EXPERIMENTELE PROCESUITVOERING	26
3.1	Elektriciteitstoevoer	27
3.2	Elektrolyse	27
3.3	Methanisering en gaskwaliteitsconversie	28
3.4	Veiligheid en risicomitigerende maatregelen	32
3.5	Procescriteria methanisering	34
4	RESULTATEN PRAKTISCHE UITVOERING.....	36
4.1	Elektrolyser	36
4.2	Methanisering	38
4.3	Gehele Power-to-Gas installatie	49
5	CONCLUSIE	52
6	AANBEVELING VOOR POTENTIELE VERVOLGONDERZOEKEN	54
	REFERENTIES.....	55
	BIJLAGE 1 – P&ID METHANISERING	56

1 INLEIDING

In de toekomst zal ons energiesysteem een transitie ondergaan naar een systeem, dat gebaseerd is op duurzame en hernieuwbare energiebronnen. Hernieuwbare energiebronnen zijn vooral van conventionele, fossiele energiebronnen te onderscheiden door hun lage levenscyclus koolstofemissies en hun intermitterend karakter. De duurzame elektriciteitsproductie is sterk afhankelijk van de weersomstandigheden. Door het intermitterende karakter van met name zon- en windenergie zal het matchen van vraag en aanbod van duurzaam opgewekte elektriciteit in toenemende mate een uitdaging gaan vormen en neemt de behoefte aan energieopslag en flexibiliteit van de energie-infrastructuur toe. Hierbij zullen energiedragers te allen tijde beschikbaar moeten zijn. In het winterseizoen is de vraag naar energie vele malen groter dan in de zomer. Tevens is er een afnameprofiel te herkennen, dat ook over een etmaal sterk fluctueert. Om ook in de toekomst aan deze sterk variërende energievraag te kunnen blijven voldoen zullen te allen tijde ook andere energiedragers beschikbaar moeten zijn.

Bij de inpassing van meer intermitterende duurzame bronnen is de onbalans tussen vraag en aanbod niet zonder meer eenvoudig te ondervangen. Om duurzame energieproductie, voornamelijk elektriciteitsproductie, zo optimaal mogelijk te faciliteren, wordt gezocht naar mogelijkheden om de overmaat aan duurzame elektriciteitsproductie alternatief in te zetten en/of op te slaan. Er zijn meerdere technologieën beschikbaar voor de opslag van elektriciteit, die afhankelijk van de hoeveelheid beschikbare elektriciteit, duur van de opslag en geografische omstandigheden kunnen worden toegepast. Enkele voorbeelden zijn: het vliegwiel, batterijen, compressed air energy storage en waterkracht. Elk van deze energie-opslagstechnieken heeft zijn specifieke voor- en nadelen, die afhankelijk zijn van de opslaglocatie, -capaciteit, en -duur.

1.1 TKI-Gas Systeemflexibiliteit

Naast de technologieën, die beschikbaar zijn voor de opslag van in de vorm van elektriciteit, kan de flexibiliteit van het gassysteem worden gebruikt. Om in de toekomst de systeemfunctie van gas optimaal te kunnen inzetten, zijn innovaties nodig. Deze innovaties liggen op het terrein van de technologie, ecologie, business modellen, handel, regulering, maatschappelijke en systeemaspecten. In de hoofdlijn 'Systeemfunctie van gas' van het TKI-Gas staat de vraag centraal welke innovaties mogelijk zijn om het gassysteem optimaal te laten bijdragen aan de transitie naar een duurzame energiehuishouding.

Het TKI Gas heeft als doel om een substantiële bijdrage van groengas aan de duurzame energiehuishouding te realiseren en Nederland een sterke concurrentie- en exportpositie te verschaffen op het gebied van kennis, technologie, innovatie en handel. Binnen de 'Hoofdlijn' Systeemfunctie van Gas staat de vraag centraal welke innovaties benodigd zijn om het gassysteem optimaal te laten bijdragen aan de transitie naar een duurzame energiesysteem.

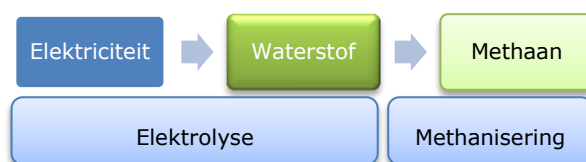
1.2 Rol van Power-to-Gas

Als alternatief voor de conventionele opslagmethoden, kan Power-to-Gas (P2G) een rol spelen door elektriciteit om te zetten in gasvormig waterstof (zie Figuur 1). Bij P2G wordt gebruik gemaakt van elektrolyse, waarmee watermoleculen met behulp van elektriciteit worden ontleed in waterstof en zuurstof. Het waterstof dat bij elektrolyse vrijkomt kan op diverse manieren worden aangewend, zoals direct gebruik in een verbrandingsinstallatie of injectie in het openbare gasnet. De hoeveelheid waterstof, die in het gasnet kan worden geïnjecteerd, wordt gelimiteerd door de gaskwaliteit in het betreffende net en het type gebruikers, die vanuit het net worden beleverd. Mede omdat de huidige Nederlandse (gas)infrastructuur is ingericht voor het gebruik van gas, dat hoofdzakelijk bestaat uit methaan, is de directe toepassing van waterstof niet altijd zonder meer mogelijk. Voor de situaties dat de inzetbaarheid van waterstof is gelimiteerd, kan waterstof met koolstofdioxide worden geconverteerd in methaan.

Dit principe wordt methanisering genoemd en is rond 1910 door Paul Sabatier ontdekt. De waterstof en koolstofdioxide worden hiervoor over een katalysator geleid, waar de omzetting naar methaan en water plaatsvindt (zie Figuur 2).



Figuur 1: Power-to-Gas concept



Figuur 2: Power-to-Gas en methanisering

Ondanks dat de (deel)processen van het Power-to-Gas concept beschikbaar zijn, kent het P2G-concept een nieuwe toepassing als inzet voor regelbare vermogensbelasting ('controllable load'). Power-to-Gas is daarom een slimme technologie, die een flexibele operatie en buffering van energie-overschotten op korte en lange termijn mogelijk maakt. Hierdoor kan Power-to-Gas in de nabije toekomst een schakelfunctie vervullen in het gehele energiesysteem, door het elektriciteitsdomein en het gasdomein aan elkaar te koppelen. De voordelen die Power-to-Gas kan bieden bij de integratie van hernieuwbare (elektriciteits-)bronnen kunnen economisch deels toegerekend worden aan deze technologie. Voor dit project is echter de toepassing van Power-to-Gas als regelbare vermogensbelasting en de economische belangen, die hiermee gemoeid zijn, buiten de scope van het project gelaten.

1.3 Doelstelling demonstratieproject

Het doel van het project was om technische ontwerprichtlijnen, procescriteria en uitgangspunten te ontwikkelen en te demonstreren. Door het project in een realistische praktijkomgeving uit te voeren zijn alle onderdelen in de waardeketen te beschouwen; van productie tot eindgebruik. Onderdeel van de studie is het opstellen van de ontwerprichtlijnen en het vaststellen van de procescriteria. Op basis hiervan is daadwerkelijk een installatie gerealiseerd. Tijdens de demonstratie van de installatie zijn vervolgens de relevante prestatiekenmerken bepaald, die als basis kunnen dienen voor toekomstige P2G installaties en waarmee kan worden aangetoond dat P2G op kleine schaal mogelijk is.

1.4 Partners

Voor het behalen van de doelstelling hebben onderstaande partners op 19 april 2013 een intentieverklaring getekend. Hierbij hebben de partijen de intentie uitgesproken om in Rozenburg (Gemeente Rotterdam) van duurzame elektriciteit, (duurzaam) gas te maken in een P2G installatie. De partners vervullen differente rollen en hebben verschillende doelstellingen.

1.4.1 Stedin

Stedin Netbeheer is als belangrijkste projectpartner en financier aan het P2G project verbonden en heeft daarmee bijgedragen aan de duurzaamheidsdoelstellingen, die zij als netbeheerder nastreeft, zonder aanvullende activiteiten te ontplooiën en kosten te maken buiten de wettelijke taak van de netbeheerder. Stedin heeft de aanleg van benodigde infrastructuur op de locatie verzorgd. Tevens heeft Stedin de leveringszekerheid van het synthetisch (aard)gas aan Ressort Wonen gewaarborgd en is zij toezichthouder op de veiligheid van de P2G-installatie.

1.4.2 DNV GL

Het P2G project wordt geleid door DNV GL (KEMA Nederland B.V.), dat als onafhankelijke technische adviseur wereldwijd actief is in onder andere de olie- en gasindustrie. DNV GL heeft het P2G project technologisch ondersteund met het definiëren van technische ontwerp- en beheersrichtlijnen, het valideren van de gekozen technologie en het borgen van veiligheid-, systeem- en de gaskwaliteitseisen. Hiermee draagt DNV GL bij aan de veilige en effectieve verduurzaming van de gasvoorziening.

1.4.3 TKI Gas

Het project wordt mede gefinancierd door het TKI-Gas. Het P2G project is bij het TKI gas bekend onder referentie TKI01015 en valt binnen de 'Hoofdlijn' Systeemfunctie van Gas.

1.4.4 Gemeente Rotterdam

Gemeente Rotterdam/Rozenburg heeft een terrein ter grootte van 625 m² te beschikking gesteld voor de uitvoering van dit project en heeft ondersteuning verleend in het vergunningentraject.

1.4.5 Ressort Wonen

Ressort Wonen vertegenwoordigt de eindgebruikers door het geproduceerde gas af te nemen in het appartementencomplex aan de Bosseplaat in Rozenburg. Aldaar stelde Ressort Wonen ruimte beschikbaar om meetapparatuur op te stellen voor het project.

1.5 Nadere informatie

Nadere informatie over dit P2G project kan worden gevonden op www.powertogas.nl en op de website van het TKI-gas, www.tki-gas.nl. Op de website van het TKI-gas is tevens informatie te vinden over andere projecten binnen dit programma. Eén van deze projecten is "Exploring the role of Power-to-Gas in the Dutch energy system", waarin is onderzocht welke rol P2G op systeemniveau zou kunnen innemen in de toekomstige Nederlandse energievoorziening.

Daarnaast is ook internationaal veel interesse in het onderwerp. Zo is het North Sea Power to Gas Platform opgericht, dat een samenwerkingsorgaan is met als doel om de levensvatbaarheid en de haalbaarheid van Power-to-Gas in de landen rondom de Noordzee te verkennen. Meer informatie over het platform en de onderzoeken die binnen dit platform worden uitgevoerd is beschikbaar op www.northseapowertogas.com.

2 THEORETISCHE ACHTERGRONDEN EN ONTWERPCRITERIA

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de productieketen van het Power-to-Gas proces en is de impact van de diverse parameters beschreven. De beschreven informatie is deels verkregen vanuit de literatuur en deels vanuit door DNV GL uitgevoerde simulaties en berekeningen, die onderdeel uitmaken van onderhavig project. Op basis van deze informatie zijn de ontwerpcriteria, waaraan de installatie dient te voldoen, opgesteld.

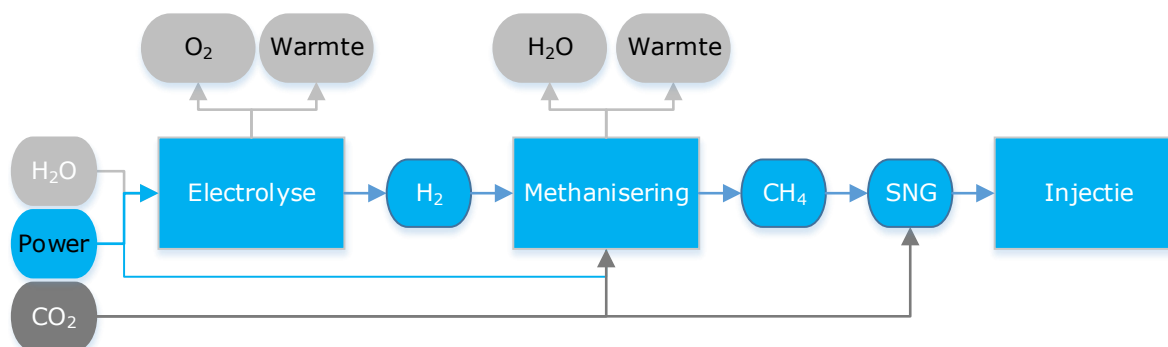
2.1 Productieketen

De productieketen van Power-to-Gas bestaat uit twee technologieën, zijnde 'elektrolyse' en 'methanisering'. Elektrolyse heeft betrekking op de conversie van elektriciteit naar waterstof. Methanisering is de synthetische conversie van waterstof en koolstofdioxide naar methaan.

Vanuit exergetisch- en economisch oogpunt verdient het altijd de voorkeur om duurzaam opgewekte elektriciteit ook als elektriciteit lokaal te gebruiken of af te zetten op het elektriciteitsnet. Echter, wanneer het aanbod groter is dan de vraag en problemen in de elektriciteitssector ontstaan (zoals congestie, negatieve stroomprijzen of fysieke schade) kan de elektriciteit worden omgezet in waterstof. De afzet van waterstof wordt gelimiteerd door economische- en/of technische grenzen en kan worden geconverteerd naar methaan, dat vervolgens op aardgaskwaliteit kan worden gebracht, zodat het volledig uitwisselbaar is met aardgas. De 'merit order' voor Power-to-Gas is dus als volgt:

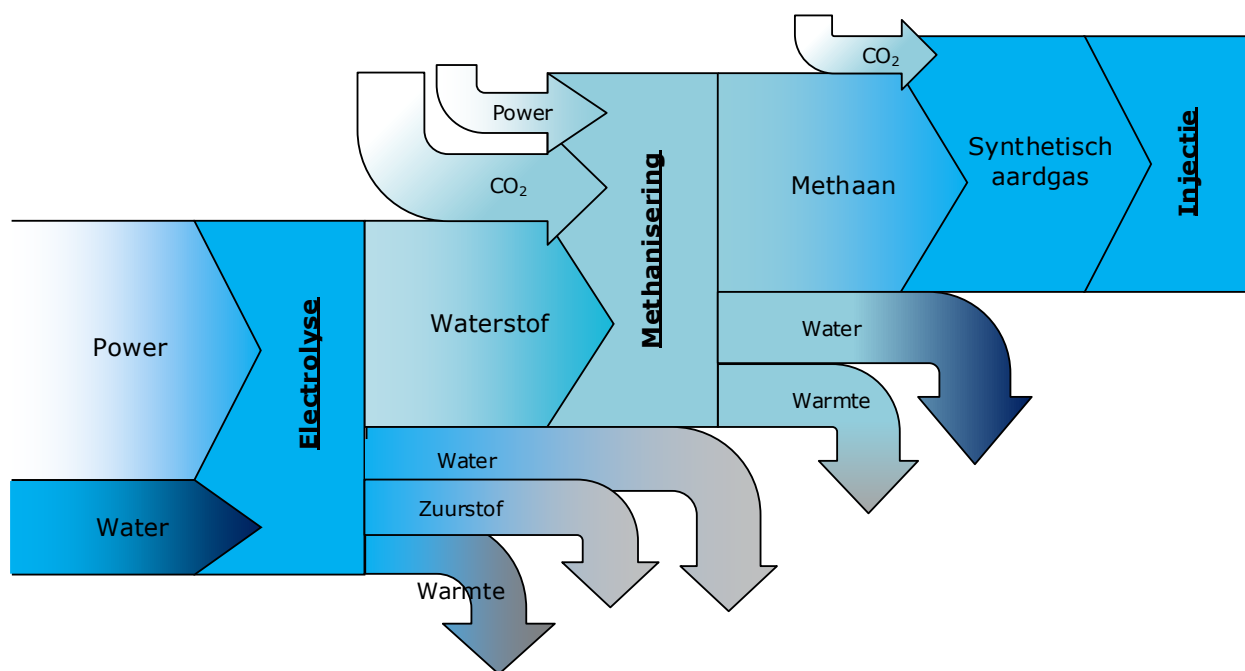
- (1) elektriciteit omzetten naar waterstof en injecteren in gasnet;
- (2) waterstof en koolstofdioxide methaniseren en het gevormde synthetisch gas op aardgaskwaliteit ('Synthetic Natural Gas, SNG) brengen en injecteren in gasnet.

Alle stappen van de Power-to-Gas productieketen zijn weergegeven in Figuur 3.



Figuur 3: Power-to-Gas productieketen

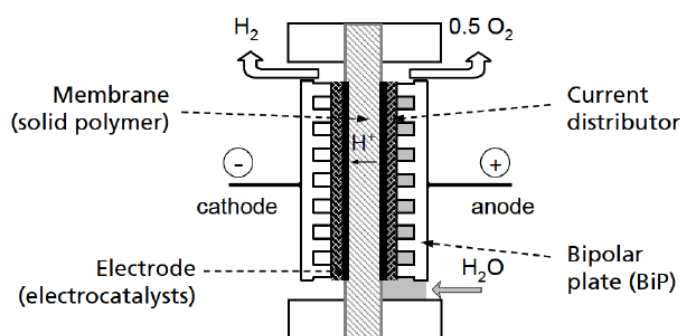
Om meer inzicht te geven in de productstromen van het Power-to-Gas concept is in Figuur 4 een stroomdiagram weergegeven, die de stromen op proportionele basis beschrijft. Hierin zijn de materiaalstromen gevisualiseerd en kan de (massa)efficiëntie van het proces worden afgeschat. Uit het stroomdiagram blijkt dat slechts een gedeelte van de elektriciteit wordt omgezet in waterstof en dat vervolgens weer een deel van de waterstof wordt omgezet in methaan. Het methaan wordt vervolgens gemengd met een kleine stroom koolstofdioxide om te voldoen aan de gaskwaliteitsparameters alvorens het kan worden geïnjecteerd in het gasnetwerk. Bij elektrolyse en methanisering komt warmte vrij, die in het huidige concept thans niet nuttig aangewend kan worden.



Figuur 4: Productstromen in het Power-to-Gas concept

2.2 Elektrolyse

Als eerste stap in de Power-to-Gas productieketen wordt gebruik gemaakt van elektrolyse. Met behulp van elektriciteit worden watermoleculen ontleed in waterstof en zuurstof. In onderhavig project is gebruik gemaakt van Proton-Exchange Membrane (PEM) elektrolyse. De elektrolysecel bestaat uit een (positieve) anode, waar de zuurstofproductie plaatsvindt en een (negatieve) kathode, waar waterstof wordt gevormd. De twee gasvormige componenten worden gescheiden door een proton exchange membraan (PEM), zie Figuur 5. Door de lading van de elektronen ontleedt het water in (negatieve) zuurstof- en (positieve) waterstofionen. De elektroden staan in direct contact met het membraan, waardoor de ionen door het membraan naar de tegengesteld geladen elektrode diffunderen [2].



Figuur 5: Principe van een PEM eletrolysecel [9]

2.2.1 Reactiemechanismen en reactiekinetiek

De chemische deelreacties van de omzetting van elektriciteit naar waterstof en zuurstof zijn gegeven in formules (R.1).



De netto- of overall reactie van het elektrolyseproces is gegeven als:



Uit reactie R.2 volgt dat het een exotherm proces is, waarbij 286 kJ/mol als warmte vrijkomt.

2.3 Methanisering

De tweede stap in de Power-to-Gas productieketen is methanisering, waarbij het waterstof, door toevoeging van koolstofdioxide, wordt omgezet in methaan en water. Het principe is gebaseerd op de Sabatier reactie, waarbij een katalysator benodigd is voor de omzetting naar methaan. Methanisering is een uitontwikkelde technologie, die commercieel op de markt verkrijgbaar is. De technologie wordt echter alleen op grote schaal toegepast in diverse industriële toepassingen.

2.3.1 Reactie

Methanisering is een evenwichtsreactie, waarvan de vergelijking is gegeven als:



Om een volledige omzetting in methaan te kunnen bereiken zijn dan ook meerdere stappen benodigd. Na elke stap wordt het gevormde water verwijderd, om zo te voorkomen dat evenwicht naar links kan verschuiven. Bij de omzetting in methaan wordt 165 kJ/mol aan warmte gevormd.

Naast de ideale reactie (R.3) kunnen ook nevenreacties plaatsvinden, zoals de vorming van koolstofmonoxide (R.4). Het gevormde koolstofmonoxide kan echter ook worden gebruikt voor de omzetting naar methaan, zoals is weergegeven in reactie R.5.



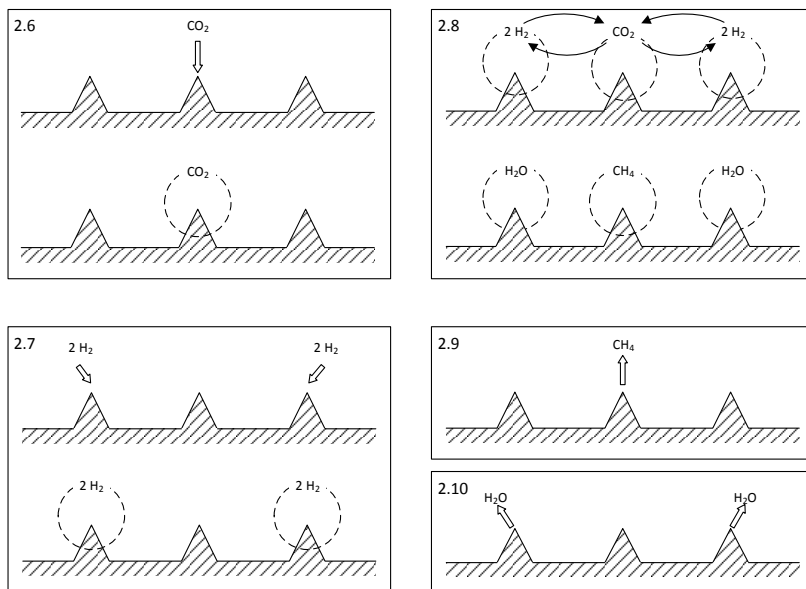
Er wordt verondersteld dat de heterogene, katalytische reacties R.3 t/m R.5 verlopen volgens het Langmuir-Hinshelwood (HS) principe, waarbij de reacties plaats vinden tussen geadsorbeerde actieve deeltjes [3]. Het reactiemechanisme voor deze gasreactie wordt in de reactievergelijkingen R.6 t/m R.10 beschreven. Hierin is S het katalysatoroppervlak.



In Figuur 6 zijn de reacties R.6 t/m R.10 schematisch weergegeven.

▲ Actief deel van het katalysatoroppervlak

/// Niet actief deel van het katalysatoroppervlak



Figuur 6: Schematische weergave van het Langmuir-Hinshelwood principe 12]

De reactanten koolstofdioxide en waterstof zullen adsorberen aan het katalysatoroppervlak (reacties R.6 en R.7). Hier vindt de reactie plaats tussen de geadsorbeerde reactanten, waardoor de reactieproducten methaan en water net zo lang worden gevormd totdat er een evenwicht is bereikt (reactie R.8). De affiniteit van de gevormde reactieproducten tot het katalysatormateriaal is minder dan die van de reactanten, waardoor deze zullen desorberen [1], zoals in weergegeven in reacties R.9 en R.10).

In het begin zal de evenwichtsvergelijking R.8 door de afwezigheid van methaan en water van links naar rechts verlopen, dat wil zeggen dat de reactanten koolstofdioxide en waterstof reageren tot methaan en water. Naarmate de concentraties van methaan en water toenemen, zal de teruggaande reactie ook steeds meer plaats kunnen vinden, waardoor een deel van het gevormde methaan en water weer zal (terug)reageren naar waterstof en koolstofdioxide. Deze omgekeerde reactie zal net zo lang plaatsvinden totdat er een evenwichtssituatie is bereikt.

Bij een evenwichtsreactie zal dan ook geen volledige omzetting van de reactanten kunnen plaatsvinden. Het is echter mogelijk om de ligging van het evenwicht te beïnvloeden, waardoor de vorming van de gewenste producten kan worden bevorderd. Om te voorkomen dat opnieuw waterstof en koolstofdioxide wordt gevormd wordt het water uit het gas verwijderd. Dit wordt gedaan door na elke reactor het gasmengsel te koelen, waardoor het gevormde water zal condenseren en eenvoudig is af te voeren.

2.3.2 Katalysator

Om de reactie te kunnen laten verlopen is een bepaalde hoeveelheid activeringsenergie benodigd. De activeringsenergie is de kleinste hoeveelheid energie, die benodigd is om atomen of moleculen te activeren tot een staat, waarin ze een chemische reactie kunnen ondergaan [7]. Bij het methaniseringsproces wordt een katalysator toegepast om de reactiesnelheid te verhogen en de activeringsenergie te verlagen.

In het geval van een exotherme reactie –zoals het Sabatier proces– zal, nadat de reactie is geactiveerd, de reactie blijven verlopen omdat dit energetisch gunstiger is en wordt meer energie geleverd, dan voor de reactie is benodigd. Een externe warmtebron is dan ook niet meer benodigd.

2.3.2.1 Katalysatorselectie

De geschiktheid en effectiviteit van een katalysator worden bepaald door zowel de katalysator als het dragermateriaal. Het dragermateriaal bestaat vaak uit metaaloxide, vanwege het grote specifieke oppervlak ervan. Een drager met een groot specifiek oppervlak (m^2/kg) bevordert doorgaans de effectiviteit van de katalysator, doordat er per volume-eenheid materiaal grote hoeveelheden katalysator aanwezig zijn. Daarnaast is het dragermateriaal bepalend voor de stabiliteit van de katalysator.

Voor methanisering van koolstofdioxide, koolmonoxide en waterstof wordt doorgaans nikkel ingezet. Daarnaast kunnen ruthenium (Ru), rhodium (Rh), platina (Pt), iridium (Ir), kobalt (Co), ijzer (Fe) en palladium (Pd) worden gebruikt. Op basis van de in de literatuur gevonden informatie wordt onderstaande volgorde van selectiviteit aangehouden voor methanisering van voornamelijk waterstof en koolstofdioxide, waarbij de katalysator met de hoogste specifieke activiteit als eerste genoemd wordt (Ross, 2006)

$\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$

Echter, uit literatuurstudie blijkt ook dat de situatie voor methanisering van koolstofdioxide enigszins afwijkt. Tevens dient opgemerkt te worden dat er verschillende volgorden aangegeven worden. De selectiviteit is daarbij niet alleen afhankelijk van het katalysatormateriaal, maar ook in hoge mate van het dragermateriaal. Dit verklaart mogelijk ook de discrepantie in de verschillende literatuurbronnen. Uit een recente literatuurreview [14] blijkt dat de hoogste methaanproductie verwacht wordt bij de volgende katalysatoren:

$\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ir} \sim \text{Pd}$

Nikkel dient apart benoemd te worden, omdat bovenstaand overzicht gericht is op edelmetalen. Nikkel is minder selectief voor waterstof/koolstofdioxide dan ruthenium en rhodium maar is veel goedkoper. Een nadelige eigenschap van nikkel is echter dat bij lage temperaturen ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$), sneller dan bij de edelmetalen, koolstofafzettingen plaats kan vinden, waardoor het effectief oppervlak afneemt. Ruthenium veroorzaakt in mindere mate koolstofafzetting maar zorgt in hogere mate voor de productie van hogere koolwaterstoffen [13], die niet gewenst zijn voor de effectiviteit van de katalysator.

Samengevat kan gesteld worden dat de genoemde edelmetalen veelal effectiever zijn dan nikkel, echter de afweging tussen effectiviteit en kosten zorgt er veelal voor dat nikkel de meest optimale katalysator is. In dit project en vele andere commerciële processen wordt dan ook nikkel als katalysator gebruikt.

Zuurstof adsorbeert gemakkelijk aan het katalysatoroppervlak, waardoor de effectiviteit afneemt. Bij contact met zuurstof zal het actieve (positief geladen) nikkel een neutrale lading krijgen (oxidatie), waardoor de het reactieve vermogen wordt verlaagd:



Om de effectiviteit van de reactie te verbeteren dient het katalysatoroppervlak dan ook te worden ontdaan van geadsorbeerde zuurstofatomen (oxiden). Deze chemische reductie wordt uitgevoerd door de katalysator te spoelen met een zuurstofarm gas, zoals stikstof of waterstof.



Tijdens de methaniseringsreactie zullen koolstofdioxide en waterstof adsorberen aan het katalysatoroppervlak (reacties R.6 en R.7). Hier vindt de reactie plaats tussen de geadsorbeerde reactanten, waardoor de producten methaan en water gevormd worden (reactie R.8) totdat de situatie in evenwicht is. Gesteld kan worden dat desorptie van de producten plaatsvindt doordat deze minder sterk adsorberen aan het katalysatoroppervlak in verhouding tot de reactanten [1] waterstof en koolstofdioxide.

2.3.2.2 Katalysatordegeneratie

Afname van de katalytische activiteit en selectiviteit over de tijd is een proces dat continue een risico vormt bij de operatie van katalytische processen. Derhalve dient ook bij methanisering rekening te worden gehouden met dit risico. Onvermijdelijk is dat katalysatoren over tijd hun activiteit verliezen door het verval van geactiveerde ionen. Echter zolang dit proces zich gecontroleerd voordoet gebeurt het langzaam en kunnen engineering- en investeringsbeslissingen daarop worden afgesteld. Hoewel normale degradatie onvermijdelijk is, moet onbedoelde onmiddellijke vergiftiging of deactivatie worden voorkomen. In Tabel 1 zijn de mechanismen voor degeneratie en deactivatie weergegeven.

Tabel 1: Degeneratie- en deactivatiemechanismen van katalysatoren

Mechanismen	Type	Beschrijving
Vergiftiging	Chemisch	Chemische adsorptie van moleculen aan de katalysator waardoor het reactieoppervlak van katalysator wordt verkleind.
Vervuiling	Mechanisch	Afzet van reactievloeistoffen en/of vaste stoffen op het reactieoppervlak en de poriën van de katalysator.
Thermische degradatie	Thermisch	Het door hoge temperaturen verliezen van reactieoppervlak, ion-activiteit of aantasten van het supportmateriaal waarop het katalysatormateriaal is aangebracht.
Dampvorming	Chemisch	De productie van vluchtige componenten door een reactie van katalysatormateriaal met gas en daarmee verlies van actief materiaal.
Faseovergangsreacties	Chemisch	Chemische reactie tussen gassen, ontstane vloeistoffen of vluchtige componenten met het katalysator- of supportmateriaal.
Vergruizing	Mechanisch	Verlies van katalytische activiteit door de mechanische beschadiging (vergruizing) van het katalysator- en/of het dragermateriaal.

2.3.3 Waterstofconversie

In het Power-to-Gas concept is het bereiken van een evenwichtssituatie niet van belang, maar is juist de vorming van zo veel mogelijk methaan het uiteindelijke doel. De evenwichtsconstante kan dan ook niet als maat worden gebruikt voor de methaanvorming. Daarom is gebruik gemaakt van een conversiefactor, welke een maat is voor de omzettingsgraad van de reactanten in producten. In dit verslag is de conversie op basis van waterstof als bepalend beschouwd en wordt niet ingegaan op de conversie op basis van koolstofdioxide, omdat waterstof onderdeel is van de hoofdstroom van Power-to-Gas. De conversie wordt berekend volgens:

$$X_{H_2} = \frac{H_{2,in} - H_{2,uit}}{H_{2,in}} * 100\% \quad (F.1)$$

Waarin:

X_{H_2} conversiegraad (%)

$H_{2,in}$ ingaande waterstofconcentratie (mol%)

$H_{2,uit}$ uitgaande waterstofconcentratie (mol%)

2.3.4 Reactiekinetiek en thermodynamica

Om tot een uiteindelijk ontwerp van de installatie te kunnen komen is onderzoek uitgevoerd naar de reactiekinetiek. Hierbij is gerekend met de evenwichtsreactie, zoals in vergelijking R.3 is weergegeven. De evenwichtsconstante voor de reactie is gegeven als:

$$K_p = \frac{X_{H_2O}^2 \cdot X_{CH_4}}{X_{CO_2} \cdot X_{H_2}^4} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-2} \quad (F.2)$$

Waarin:

- K_p evenwichtsconstante (-)
 X_n concentratie van de afzonderlijke componenten (mol%)
 P werkdruk (kPa)
 P_0 atmosferische druk (101,325 kPa)

Uit de evenwichtsconstante is niet direct af te leiden dat deze afhankelijk is van de temperatuur. Uit literatuuronderzoek is echter gebleken dat de procestemperatuur wel degelijk van invloed is op de reactiekinetiek. Vanuit de literatuur is bekend dat ongewenste nevenreacties kunnen optreden bij temperaturen $<150^\circ\text{C}$ en $>700^\circ\text{C}$ [8]. In het lage temperatuurbereik kan het giftige nikkeltetracarbonyl worden gevormd, terwijl bij temperaturen boven 700°C teervorming ontstaat door ontleding van methaan. Het gevormde teer kan het katalysatormateriaal vervuilen, waardoor de efficiëntie van de katalysator daalt [6].

Op basis van de evenwichtsreactie, die is gegeven in vergelijking R.3, is het theoretisch energetisch rendement van de methanisering te bepalen:

$$\eta = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_p} = \frac{4 \cdot \Delta H_{r,H_2} + \Delta H_{r,CO_2}}{\Delta H_{p,CH_4} + 2 \cdot \Delta H_{p,H_2O}} \quad (F.3)$$

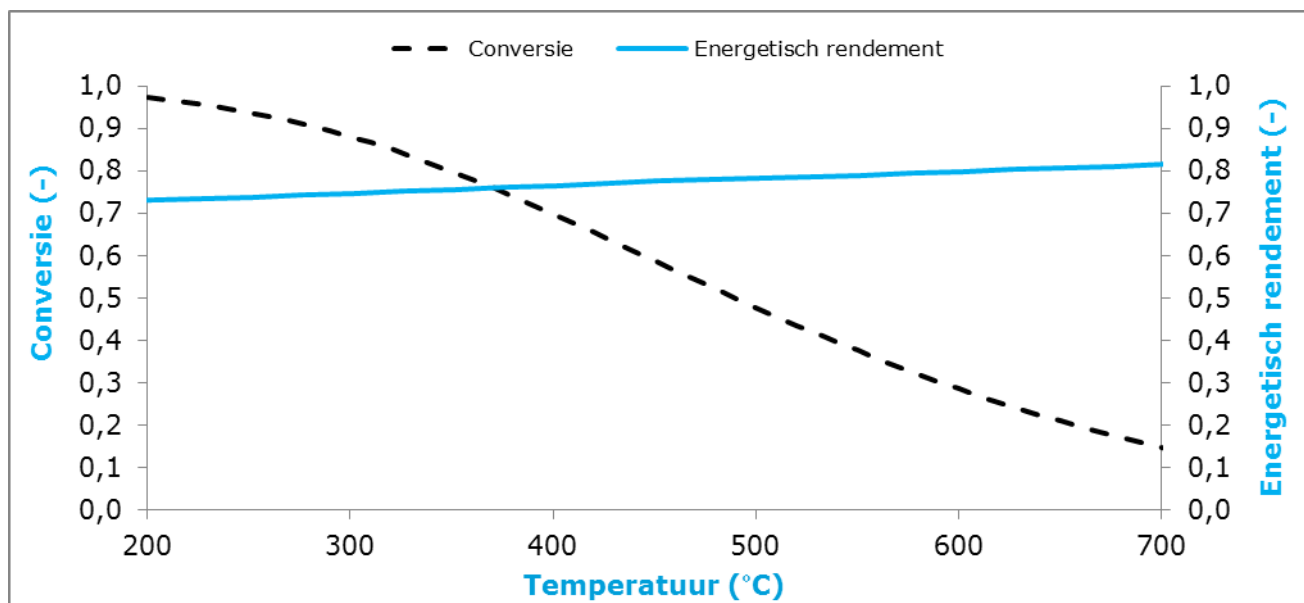
Waarin:

- η energetisch rendement
 ΔH_r vormingswarmte van de reactanten (bij 298K en 101,325 kPa: $\Delta H_{r,H_2} = -0$ KJ/mol en $\Delta H_{r,CO_2} = -393,5$ KJ/mol)
 ΔH_p vormingswarmte van de producten (bij 298K en 101,325 kPa: $\Delta H_{p,CH_4} = -74,87$ KJ/mol en $\Delta H_{p,H_2O} = -241,82$ KJ/mol)

Onder standaardcondities (101,325 KPa en 298 K) en op basis van een chemisch evenwicht betekent dit dat het maximaal theoretisch rendement van de methanisering 70% kan bedragen. Het maximaal theoretisch rendement van de methanisering is echter afhankelijk van de Cp warmtecapaciteit (C_p) van de producten, volgens:

$$\Delta H_{p,298K} = \int C_p \cdot dT \quad (F.4)$$

Uit de formule volgt dat de warmtecapaciteit van methaan en water veranderen als functie van de temperatuur van de producten. In Figuur 7 is dit grafisch weergegeven.



Figuur 7: Theoretisch rendement en conversie uitgezet tegen de temperatuur

Het theoretisch energetisch rendement van de evenwichtsreactie kan stijgen van 73% bij 200°C tot 81,5% bij 700°C, naar mate de temperatuur van de producten methaan en water toenemen. De conversie neemt echter af bij een stijgende temperatuur. Het zogenaamde 'Break Even Point' tussen beide factoren bevindt zich bij een systeemtemperatuur van 377°C. Deze temperatuur geldt als het optimum, waarbij het hoogste energetisch rendement en de hoogste conversie kan worden bereikt.

2.3.4.1 Temperatuurinvloed

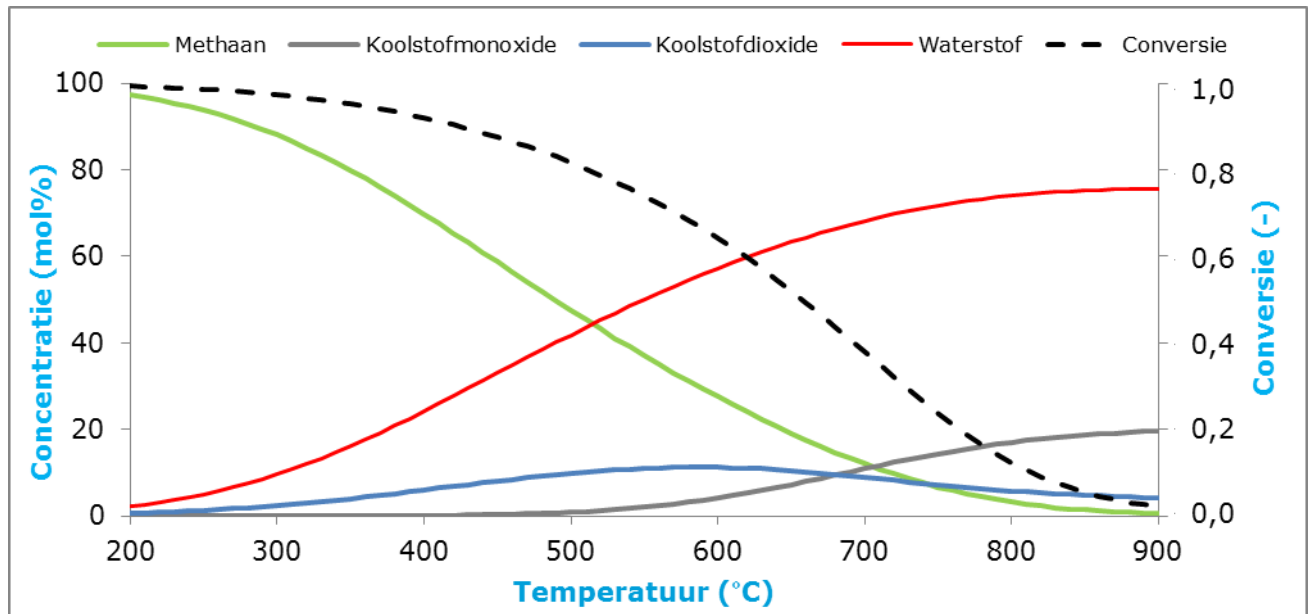
De reactiekinetiek is sterk afhankelijk van de temperatuur, waarbij de methaanconcentratie afneemt bij een hogere temperatuur. De relatie tussen de waterstofomzetting en de temperatuur voor een adiabatische reactor, waarbij geen warmte-uitwisseling met de omgeving optreedt, is weergegeven in Tabel 2. Hierin wordt de conversie van waterstof en koolstofdioxide beïnvloedt door de toename van de reactieproducten methaan en water, bij een toenemende temperatuur. Dit wordt veroorzaakt door de toename van de warmtecapaciteit van methaan en water, waardoor bij een toenemende temperatuur de conversiegraad afneemt [10]. In Tabel 2 zijn enkele voorbeelden van deze temperatuusafhankelijkheid weergegeven.

Tabel 2: Warmtecapaciteit (C_p , in $\text{KJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) van de reactieproducten, bij verschillende temperaturen

Component	C_p bij 400 K	C_p bij 800 K
Methaan	40	63
Water	34	39

Naast inzicht in het verloop van de evenwichtsreactie onder invloed van temperatuur, geeft Figuur 8 ook inzicht in de vorming van eventuele nevenproducten en eventuele afzetting daarvan op de katalysator. Het is relevant dit te beschouwen, omdat daarmee de efficiëntie van het proces en de kwaliteit en effectiviteit van het katalysatormateriaal kunnen worden beïnvloed. In de figuur is gevisualiseerd dat de koolmonoxideconcentratie in het productgas toeneemt bij toenemende temperatuur. Dit is een indicatie voor een onvolledige conversie en kan een indicator zijn voor afzetting van teer (koolstof) op de

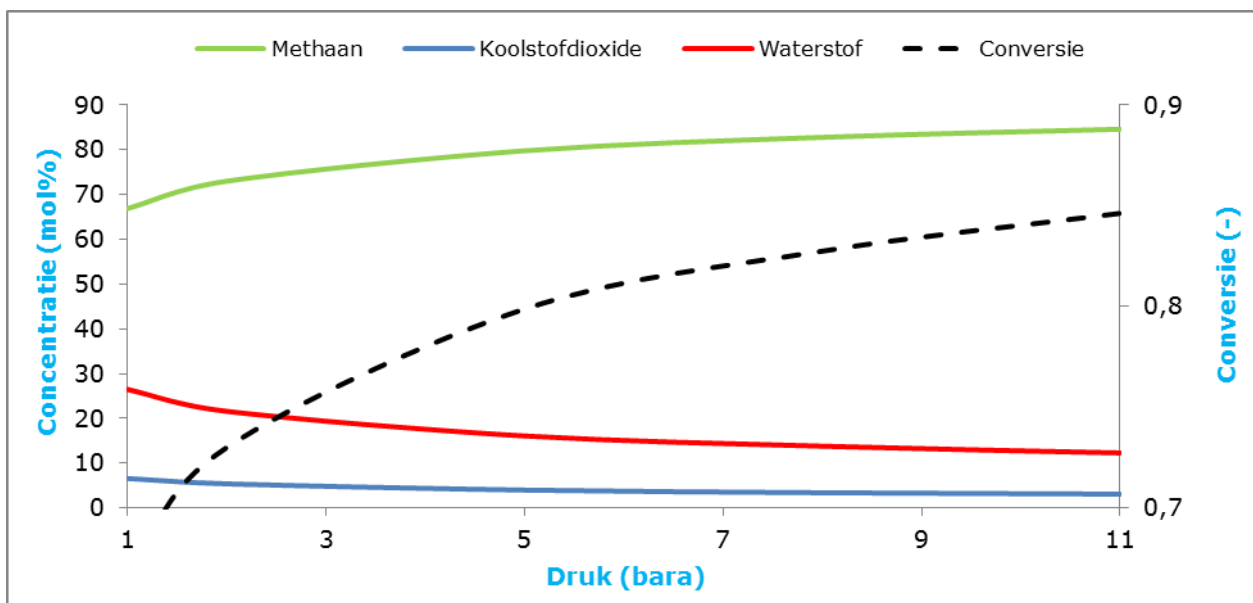
katalysator, ten gevolge van dissociatie van koolstof en zuurstof bij hoge temperaturen. Uit de uitgevoerde reactiekinetieksimulatie voor de verschillende scenario's is gebleken dat het optimale temperatuurbereik 200-250°C is, waarbij een zo hoog mogelijke conversie kan worden bereikt. Hierbij dient te worden opgemerkt dat het energetisch rendement buiten beschouwing is gelaten.



Figuur 8: Concentratieverhouding van het uitgaande gas als functie van de temperatuur

2.3.4.2 Drukinvloed

Theoretisch gezien verschuift het evenwicht van reactie R.3 bij een toenemende druk naar rechts, waardoor meer producten (methaan en water) worden gevormd. Dit volgt eveneens uit formule F.2, waarin de drukafhankelijkheid van de reactie is beschreven in de term (P/P_0) . Uit de uitgevoerde reactiekinetieksimulatie voor de verschillende scenario's is eveneens gebleken dat een hogere conversie wordt bereikt bij verhoging van de druk. Deze drukafhankelijkheid is weergegeven in Figuur 9, waarin grafisch is te zien dat bij gelijkblijvende omstandigheden de methaanconcentratie toeneemt en de concentraties van de reactanten afnemen, bij verhoging van de druk. De druk wordt dus gelimiteerd door de materiaalspecificaties.

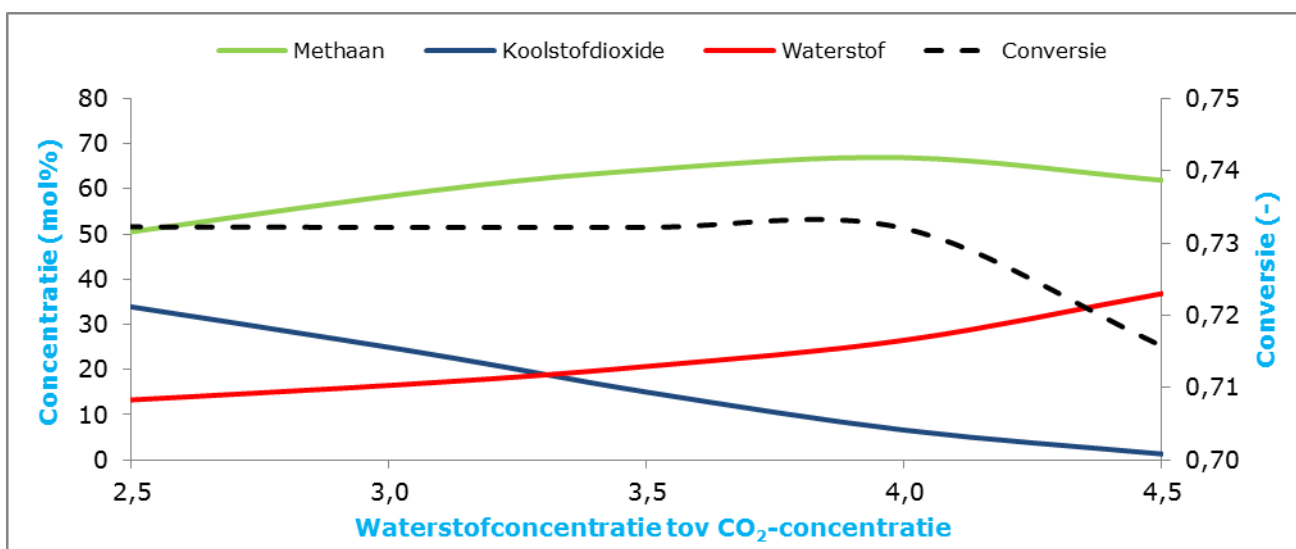


Figuur 9: Concentratieverhouding als functie van de druk

2.3.4.3 Invloed waterstof/koolstofdioxideratio

De theoretische molverhouding tussen waterstof en koolstofdioxide is 4:1 (ofwel 4). Bij een kleinere verhouding (<4) is er een overmaat aan koolstofdioxide aanwezig en bij een grotere verhouding (>4) is waterstof in overmaat aanwezig.

Uit formule F.3 is te herleiden dat door een overmaat koolstofdioxide de reactietemperatuur afneemt en overmaat waterstof de reactietemperatuur verhoogt. Indien in de berekende conversie geen rekening wordt gehouden met ingaande en uitgaande concentratie waterstof zal met name bij een overmaat waterstof een te lage conversie wordt behaald. Een overmaat koolstofdioxide heeft tot gevolg dat er een te hoge conversie wordt berekend. In Figuur 9 is de conversie weergegeven waarbij geen rekening is gehouden met verdunning van de ingaande en uitgaande gasstromen door verdunning ten gevolge van de in de overmaat aanwezige component.

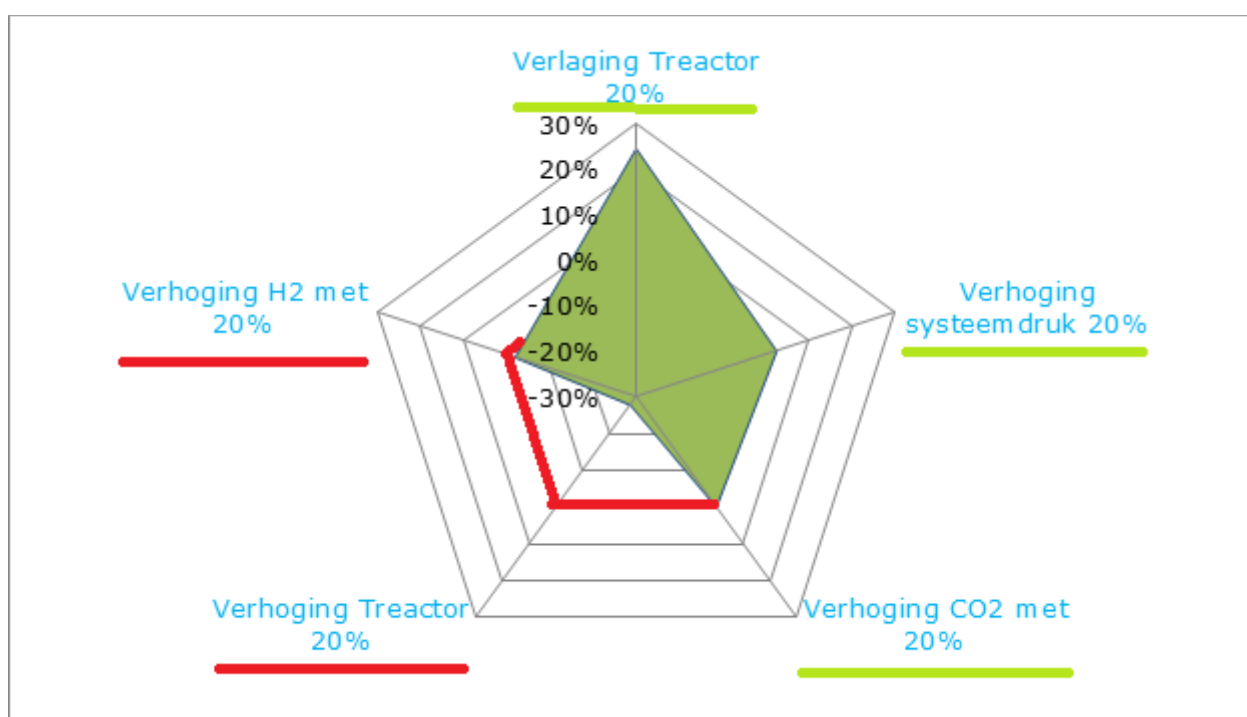


Figuur 10: Invloed waterstof/koolstofdioxideratio

2.3.4.4 Gevoeligheidsanalyse op de reactiekinetiek

Uit voorgaande subparagrafen is gebleken diverse parameters invloed hebben op evenwichtsreactie en dus concreet op de methaanproductie. De invloed van alle parameters is echter niet even groot. Op basis van de bepaalde invloeden is daarom een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd, waaruit de mate, waarin de betreffende parameter bijdraagt, kan worden bepaald. Voor de referentiesituatie is uitgegaan van een reactortemperatuur van 350°C, een druk van 1 bara en een molverhouding tussen waterstof en koolstofdioxide van 4:1. Deze gevoeligheidsanalyse is weergegeven in Figuur 11, waarbij alle parameters 20% zijn gevarieerd.

Uit de analyse is gebleken dat de verlaging van de reactortemperatuur het meest positieve effect heeft ten opzichte van de referentiesituatie. Verhoging van het waterstofgehalte -bij een gelijkblijvend koolstofdioxidegehalte- en de verhoging van de reactortemperatuur hebben een negatieve invloed op de waterstofconversie.



Figuur 11: Gevoeligheidsanalyse reactiekinetiek

2.4 Gasnetinvoeding en eindverbruik

Voor een veilig-, duurzaam- en ongemoeid gastransport en -distributie is de borging en bewaking van de gaskwaliteit van essentieel belang. Door strenge kwaliteitseisen te stellen aan de gas, dat in het openbare netwerk wordt ingevoerd, kan de veiligheid worden gewaarborgd. In de invoedingsvoorwaarden is onder andere opgenomen dat de invoeding van gas automatisch gestaakt dient te worden wanneer het gas niet aan de gestelde eisen voldoet. Op deze wijze komt alleen on-spec gas in het net terecht en is de veiligheid van zowel het net als van de eindgebruikers geborgd. De eisen waaraan het in te voeren gas moet voldoen zijn vastgelegd in de Ministeriële Regeling t.b.v. gassamenstelling, als additie van de Gaswet van het Ministerie van Economische Zaken [11]. De van toepassing zijnde eisen vanuit deze Regeling voor het Power-to-Gas project zijn weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3: Eisen m.b.t. de gassamenstelling

Parameter	Waarde	Eenheid
Wobbe-index*	44,10 – 44,41	MJ/m ³ (n)
Zuurstofgehalte	≤ 0,5	mol%
Koolstofdioxidegehalte	≤ 10,3	mol%
Waterstofgehalte	≤ 0,1	mol%
Koolstofmonoxide	≤ 0,23	mol%
Waterdauwpunt	≤ -10	°C (bij 8 barg)

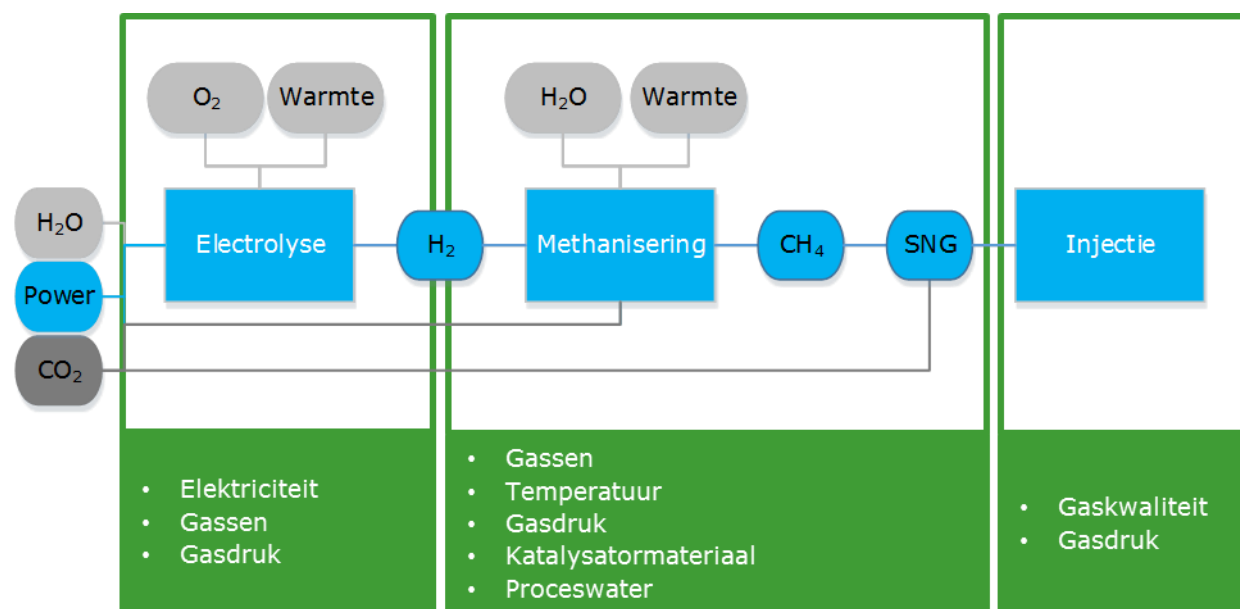
* De ondergrens van de Wobbe is gelimiteerd, omdat het koolstofdioxidegehalte hoger is dan 8%.

2.5 Veiligheid, gezondheid en milieu

Voor een succesvolle implementatie van Power-to-Gas is het, naast de technische aspecten, van essentieel belang dat de installatie voldoet aan alle eisen ten aanzien van gezondheid, veiligheid en milieu en dat de risico's, die een dergelijke installatie met zich mee brengt, voldoende beheerst zijn.

2.5.1 Risico-identificatie

De risico's komen voornamelijk voort uit procescondities (temperatuur en druk), de aanwezigheid van brandbare gasen (waterstof en methaan), mogelijk verstikkende gasen (koolstofdioxide en koolstofmonoxide), nikkelhoudend katalysatormateriaal en het werken met hoge elektrische spanning. Tevens dient het in te voeren gas te voldoen aan alle specificaties (gaskwaliteit en druk), die in de MR gassamenstelling door de beheerder van het netwerk zijn gesteld. In Figuur 12 zijn alle risico's schematisch weergegeven. In deze paragraaf wordt per procesonderdeel ingegaan op de belangrijkste procesrisico's.

**Figuur 12: Geïdentificeerde systeemrisico's**

Voor het mitigeren van de risico's zijn de systeemcomponenten afzonderlijk beschouwd, maar is daarnaast ook in beschouwing genomen welke invloed de systeemcomponenten op elkaar uitoefenen. Alle risico's kunnen tijdens de ontwerpfase worden geïdentificeerd door een storingsanalyse ("Hazard and Operability", kortweg Hazop) en/of een Taak Risico Analyse (TRA) uit te voeren. Vervolgens wordt

voor elk risico, het effect, de kans dat deze op kan treden bepaald. Aan de hand van deze informatie kan worden bepaald of er beheersmaatregelen dienen te worden genomen.

Deze kunnen bestaan uit:

- hardwarematige aanpassingen, zodat kan worden voorkomen dat de ongewenste situatie kan optreden;
- het meten van de betreffende parameter, waarna vervolgens softwarematig wordt gecheckt of de vooraf bepaalde grenswaarden niet worden overschreden. Indien de grenswaarden wel worden overschreden, dient een zogenaamde veiligheidsprocedure in werking gesteld te worden, waarbij de installatie onder gecontroleerde omstandigheden wordt uitgeschakeld.

Voor de Power-to-Gas installatie –zowel als geheel als voor de procesonderdelen- is beoordeeld dat de installatie en de componenten (drukvaten, leidingen of installaties) niet vallen onder de Pressure Equipment Directive (PED) 97/23/EG, omdat het interne volume in combinatie met de druk voldoende laag is. NEN1010 (installatie laagspanningsinstallaties), NEN3140 (bedrijfsvoering laagspanningsinstallaties) en ATEX (explosieveiligheid) normeringen zijn wel van toepassing.

2.5.1.1 Elektrolyser

De elektrolyser wordt bedreven op hoog vermogen en dient overeenkomstig de NEN-1010 richtlijnen te worden aangesloten. Bij elektrolyse worden waterstof en zuurstof onder hoge druk (ca. 10-15 barg) gevormd. Waterstof is een brandbaar gas en zuurstof sterk corrosief en brand bevorderend. De installatie dient te worden geclassificeerd conform de ATEX-richtlijnen. Bij de samenbouw dient met deze classificatie rekening te worden gehouden, door gebruik te maken van onderdelen die of voldoen aan deze klasse of op voldoende afstand van de elektrolyser zijn geplaatst. Tevens dient de ruimte te zijn voorzien van de benodigde gasdetectie-apparatuur.

2.5.1.2 Methanisering

De risico's voor de methanisering zijn in vergelijking tot de elektrolyser meer divers. Zo kunnen de druk en temperatuur hoger worden dan waarvoor het systeem gespecificeerd en gecertificeerd is. Eveneens bestaat er kans op lekkage van zowel methaan, waterstof als koolstofdioxide die brandbaar, dan wel verstikkend zijn. Tevens bevat het proces zware metalen (katalysator).

Het methaniseringsproces wordt bedreven in het temperatuurbereik 200–500°C, waarbij de temperatuur plaatselijk op de katalysator kan oplopen tot 700°C. Binnen dit temperatuurbereik ligt de ontstekingstemperatuur van waterstof, waardoor er bij aanwezigheid van zuurstof in het proces een verhoogd risico bestaat op zelfontbranding. Het toevoegen van zuurstof dient dan ook voorkomen te worden.

Wanneer de Sabatier reactie niet stoichiometrisch verloopt of binnen het juiste temperatuurbereik wordt bedreven, bestaat de kans op het vormen van nevenproducten, zoals koolstofmonoxide, hogere koolwaterstoffen en nikkelcarbonyl. De vorming van deze componenten kan leiden tot verstopping van de reactoren en gevaarlijke situaties bij blootstelling.

Het tijdens de reactie gevormde water kan sporen nikkel bevatten. De concentratie van dit zware metaal mag de norm voor lozing op het riool niet overschrijden. Tevens dient de temperatuur van het te lozen water te voldoen aan de eisen voor lozing op het riool.

De installatie dient te worden geclassificeerd conform de ATEX-richtlijnen. Bij de samenbouw dient met deze classificatie rekening te worden gehouden, door gebruik te maken van onderdelen die of voldoen aan deze klasse of op voldoende afstand van de elektrolyser zijn geplaatst. Tevens dient de ruimte te zijn voorzien van de benodigde gasdetectie-apparatuur.

De methanisering wordt bedreven op elektrisch vermogen en dient overeenkomstig de richtlijnen uit NEN-1010 te worden aangesloten.

2.5.1.3 Injectie in het gasnet

Om de veiligheid van het gastransport en –distributie te kunnen garanderen, dient het uitgaande gas te voldoen aan de specificaties, zoals zijn vermeld in Tabel 4. Hiertoe dient de gassamenstelling van de gespecificeerde parameters continu te worden gemeten of berekend. Het systeem dient te zijn uitgerust met een voorziening, waarmee het mogelijk is om de invoeding onmiddellijk te staken, indien één of meerdere parameters buiten de grenswaarden ligt.

Het systeem dient te zijn voorzien van een drukkewaking, zodat kan worden voorkomen dat de maximale druk van het leidingnet wordt overschreden.

2.5.2 Afvalbeheer en emissies

Bij een normale bedrijfsvoering van de P2G installatie zijn er geen emissies naar de lucht te verwachten. Bij calamiteiten dient het gas, dat in de installatie aanwezig is, kortstondig te worden afgeblazen. Het tijdens de reactie gevormde water (proceswater) wordt afgevoerd als afvalwater op het riool. Dit water kan sporen aan zware metalen bevatten. Tevens is de temperatuur van het af te voeren water gelimiteerd op 25°C. Om de hierbij aanwezige risico's te kunnen beheersen en te voldoen aan de eisen voor lozing, dient de proceswaterkwaliteit en –temperatuur te worden bewaakt. Er vinden geen emissies naar de bodem plaats en het geluidsniveau is lager dan 40 dB.

Het katalysatormateriaal, dat in de reactoren aanwezig, is bevat het zware metaal nikkel en moet worden ingezameld door een gespecialiseerd bedrijf.

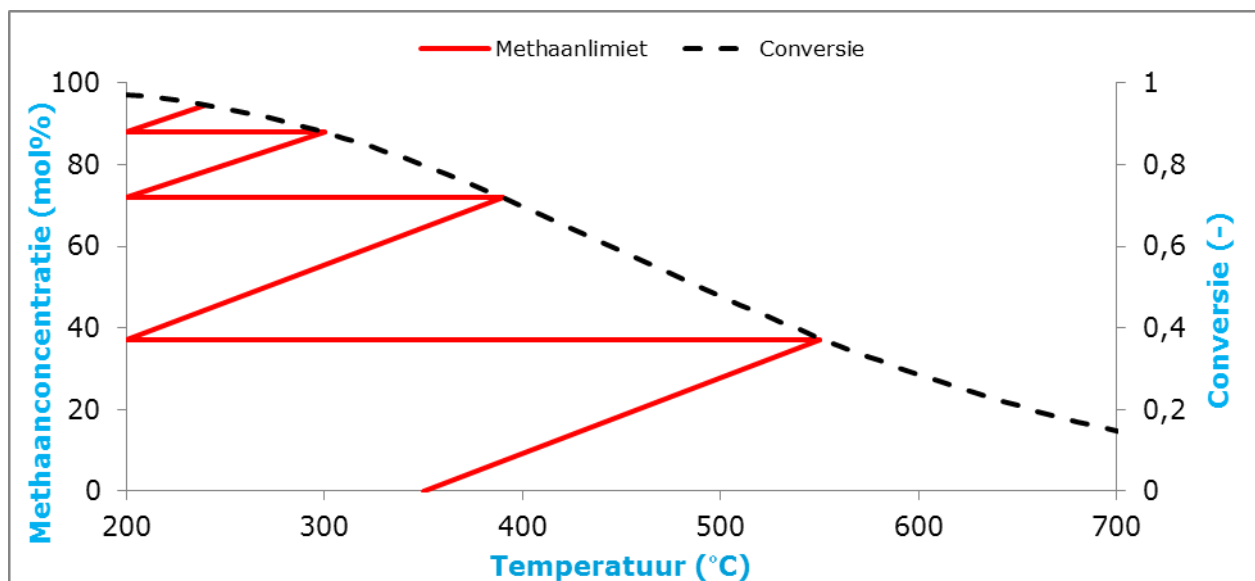
2.6 Ontwerpcriteria methanisering

Voor een succesvolle implementatie zijn de ontwerpcriteria voor methanisering en invoeding vastgesteld op basis van de gememoreerde theoretische achtergrond- en veiligheidscriteria. Deze zijn samengevat weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4: Ontwerp- en procescriteria methanisering en invoeding

Parameter	Waarde	Eenheid
Temperatuurbereik	150 – 700	°C
Optimale temperatuur	377	°C
Temperatuurbereik katalysator	150 – 700	°C
Molverhouding H ₂ :CO ₂	4:1	mol/mol
Wobbe-index	44,10 – 44,41	MJ/m ³ (n)
Zuurstofgehalte	≤ 0,5	mol%
Koolstofdioxidegehalte	≤ 10,3	mol%
Waterstofgehalte	≤ 0,1	mol%
Koolstofmonoxidegehalte	≤ 0,23	mol%
Waterdauwpunttemperatuur	≤ -10	°C (bij 8 barg)

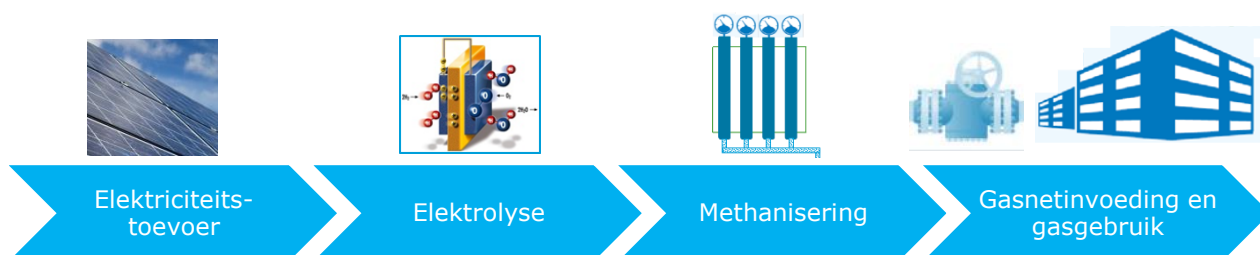
Om tot een zo hoog mogelijke methaanproductie te kunnen komen worden vier vastbed reactoren voorzien. In Figuur 13 is de methaanconcentratie uitgezet tegen de temperatuur, waarbij de stijgende methaanconcentratie optreedt in één reactor totdat het evenwicht is bereikt. Het gas wordt vervolgens afgekoeld tot de omgevingstemperatuur, opnieuw voorverwarmd en in de daaropvolgende reactor gebracht.



Figuur 13: Methaanvormingsproces per reactor uitgezet tegen de reactortemperatuur in het methaniseringssysteem bij een systeemdruk van 1 bara, waarbij de ingaande methaanconcentratie in de eerste reactor 0 mol% bedraagt

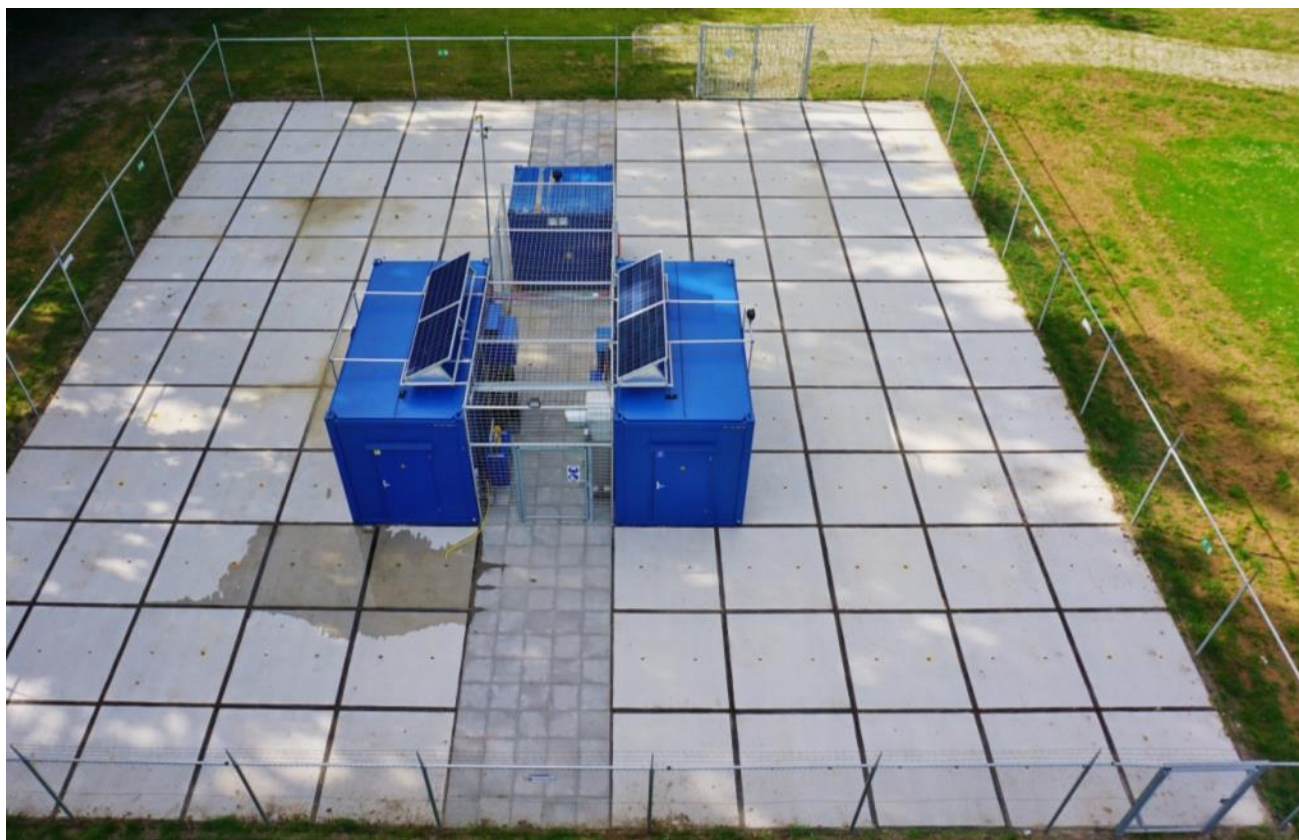
3 EXPERIMENTELE PROCESUITVOERING

In dit hoofdstuk is de gerealiseerde installatie beschreven en zijn de diverse systeemcomponenten nader behandeld. Voor de beschrijving van de systeemcomponenten is een opdeling gemaakt in een viertal paragrafen, zoals is weergegeven in Figuur 14. Tevens zijn de risico-mitigerende maatregelen nader omschreven.



Figuur 14: Schematische weergave systeemcomponenten

De gehele installatie is opgebouwd in een drietal containers. De eerste container bevat het elektrolyse gedeelte. In de tweede container vindt de methanisering plaats en wordt het gas op de juiste specificaties gebracht. In de derde container zijn twee opslagtanks geplaatst, die zijn gevuld met koolstofdioxide.



Figuur 15: Overzicht gehele installatie

3.1 Elektriciteitstoevoer

De elektrolyser wordt deels gevoed met elektriciteit, die is opgewekt met fotovoltaïsche cellen (zonnepanelen), die op het dak van de containers liggen. Omdat het opgewekt elektrisch vermogen niet voldoende is om aan de gehele elektrische vraag te voldoen, wordt ook groene stroom uit het elektriciteitsnet betrokken.

3.2 Elektrolyse

Voor het project is gebruik gemaakt van een commercieel verkrijgbare elektrolyser, die eerder door Stedin is ingezet in een project op Ameland [5].

De Hogen® S-40, serie II elektrolyser is in staat om waterstof te genereren met een theoretische zuiverheid van 99,9995%, <5 ppm water en < 1 ppm zuurstof. De elektrolyse is gebaseerd op de PEM technologie, waarbij een membraanpolymeer zorgt voor de splitsing van waterstof en zuurstof in de stack (Figuur 17). De netto waterstofproductiecapaciteit is 1,05 Nm³/uur of 2,27 kg/dag. Het waterverbruik is 9,93 kg water/kg waterstof. Het theoretische gasenergetische rendement van de elektrolyser bedraagt 46,7%. De elektriciteitsconsumptie is 8,3 kWh/Nm³ waterstof.

Tabel 5: Karakteristieken Hogen® S40 elektrolyser [4]

Parameter elektrolyser	Waarde
Elektrisch vermogen	8,3 kWe
Maximale output gas flow	1,1 Nm ³ /uur
Maximale output gas flow	2,27 kg/24 uur
Nominale output gas druk	13,8 barg
Elektriciteitsconsumptie	8,3 kWh/Nm ³ H ₂
Waterinput flow	0,94 L/uur
Waterstofzuiverheid	99,9995%
Warmtegeneratie	4,3 kW
Energetisch rendement	46,7 %

Voor elektrolyse worden eisen gesteld aan de geleidbaarheid van het ingaande water. De geleidbaarheid wordt bepaald door de aanwezigheid van het aantal ionen en zouten en is bepalend voor het rendement van de elektrolyser. Om continu aan de waterkwaliteitseisen te kunnen voldoen is een separaat waterdeïonisatiesysteem in het de installatie opgenomen (Figuur 18). De vereiste geleidbaarheid (EC) volgens de technische specificaties van de PEM elektrolyser is <1 µS/cm. De fabrikant adviseert echter een EC <0,1 µS/cm, om zo een hogere efficiency te behalen en een langere levensduur van de PEM componenten te kunnen garanderen.



Figuur 16: Elektrolyser



Figuur 17: PEM stack in elektrolyser



Figuur 18: Waterdeïonisatiesysteem

Het geproduceerde waterstof is verzadigd met water en wordt daarom intern gedroogd, met behulp van een pressure swing adsorber (PSA). De mate van droging afhankelijk is van de druk in het systeem. Om deze reden wordt de druk in de elektrolyser op een niveau van ca. 13,8 bar gehouden.

De output aan waterstof is onderhevig aan schommelingen in druk en volume. Deze worden hoofdzakelijk veroorzaakt door het schakelen van de PSA-drogers. Om druk- en flowvariaties te minimaliseren zijn achter de elektrolyser twee buffervaten, met een watervolume van 6,7 liter, geplaatst.

3.3 Methanisering en gaskwaliteitsconversie

De chemische methanisering is een samenbouw van verschillende systeemcomponenten, waarbij vier vast-bed reactoren het hart van het systeem vormen, zie Figuur 19 en 20. De reactoren zijn elektrisch (bij)verwarmd door middel van verwarmingslinten. Het tijdens de reactie gevormde proceswater is van de gasfase gescheiden met behulp tegenstroom water/gas platenwarmtewisselaars, die benedenstreams de reactoren zijn geplaatst. Het gecondenseerde proceswater is vervolgens afgevoerd via condenspotten. Door te koelen in de warmtewisselaars is het gas in temperatuur teruggebracht. Van de uitgaande vloeistofstroom (proceswater) is de zuurgraad (pH) en geleidbaarheid (EC) en temperatuur (T) gemeten, om zo eventuele verbanden te kunnen detecteren tussen de degradatie van het katalysatormateriaal en het reactiewater.



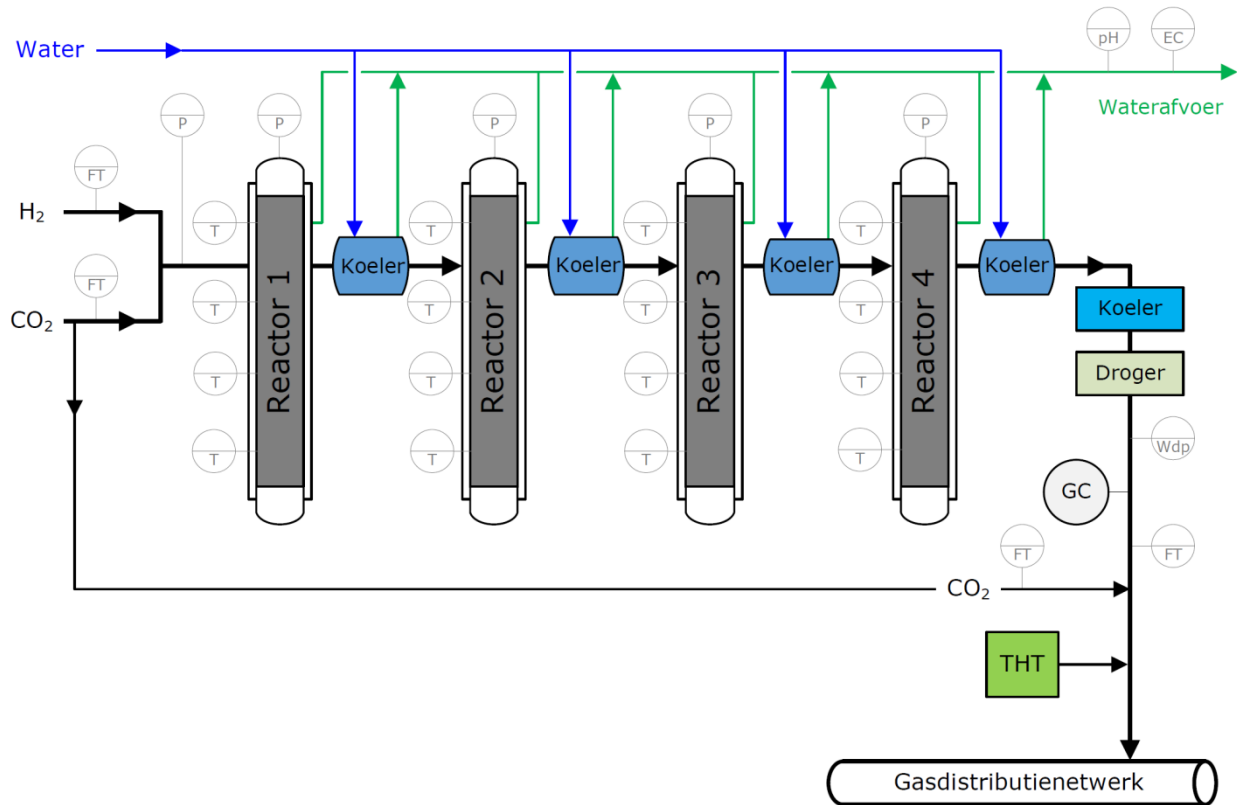
Figuur 19: Reactoren van methanisering



Figuur 20: Methaniseringsinstallatie

Na de reactoren is het gas gedroogd tot de specificaties van het openbare gasnetwerk en is het gasdebiet en –samenstelling gemeten. Aan de hand van de gassamenstelling en debiet is vervolgens de

hoeveelheid bij te mengen koolstofdioxide berekend, die is benodigd om aan de Wobbecriteria te kunnen voldoen. Als laatste is tetrahydrothiofeen (THT) aan het gas toegevoegd, om het dezelfde karakteristieke geur te geven als aardgas. In Figuur 19 is het gehele proces schematisch weergegeven. In Bijlage 1 is een meer gedetailleerd Proces & Instrumentatie Diagram (P&ID) van de methanisering weergegeven. Hierin zijn de verscheidene onderdelen te onderscheiden.



Figuur 21: Schematische weergave van de methanisering en gaskwaliteitsconversie

Legenda:

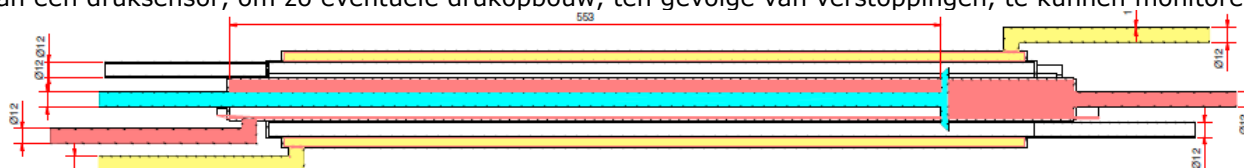
FT	Flowtransmitter
P	Druksensor
T	Temperatuursensor
pH	Zuurgraadmeter
EC	Elektrische geleidbaarheidsmeter
Wdp	Waterdauwpuntsensor (vochtigheid)
GC	Gaschromatograaf t.b.v. gaskwaliteitsmeting
THT	Odorisatie

Tabel 6: Karakteristieken methanisering

Parameter methanisering	Waarde
Aantal reactoren	4
Elektrisch vermogen reactorverwarming	2 kW/reactor
Maximale materiaalt temperatuur	750 °C
Maximale systeemdruk	15 bar
Reactorvolume	1,06 L
Totaal reactorvolume van 4 reactoren	4,2 L

De gastoevoer is geregeld met behulp van massa-flow meters, die worden gestuurd op het flowsignaal van waterstof, dat vrijkomt bij elektrolyse. De gastoevoer van koolstofdioxide is gestuurd op basis het waterstofsignaal en de gewenste waterstof/koolstofdioxide-ratio.

Elke reactor is opgebouwd uit een drietal buizen, waarin het fijngemalen katalysatormateriaal zich in de binnenste buis (Figuur 22, wit) bevindt. De binnen- (Figuur 22, rood) en buitenmantel (Figuur 22, geel) zijn bedoeld om het katalysatormateriaal eventueel te kunnen koelen. Verwarming van de reactor vindt plaats met behulp van 4 verwarmingslinten, die in de mantelbuizen zijn geplaatst, zodat deze niet in aanraking kunnen komen met het brandbare gasmengsel. Het ingaande gas (Figuur 22, blauw) komt in de binnenste buis in de reactor, waar het gas reeds voorverwarmd is. De temperatuurgradiënt van het katalysatormateriaal is gemeten op 20%, 40%, 60% en 80% van de buislengte. Elke reactor is voorzien van een druksensor, om zo eventuele drukopbouw, ten gevolge van verstoppingen, te kunnen monitoren.



Figuur 22: Zijaanzicht van de reactoren

De reactoren zijn gemaakt van RVS 316L, omdat dit materiaal een hoge bestendigheid heeft tegen hoge temperaturen en corrosie door water. De specificaties van de reactoren zijn weergegeven in Tabel 7.

Tabel 7: Karakteristieken reactoren

Omschrijving		
Hoogte	580	mm
Buitendiameter1	60,3	mm
Wanddikte1	1,7	mm
Buitendiameter2	33,4	mm
Reactorvolume	1,06	L
Totaal reactorvolume	4,22	L

De vier reactoren zijn gevuld met verschillende soorten commercieel verkrijgbare katalysatormateriaal. Omdat de temperatuur van de reactie toeneemt bij een toenemende waterstof- en koolstofdioxideconcentratie, is gekozen voor katalysatormateriaal met verschillende nikkeloxide (NiO)gehaltes. De uiteindelijke keuze is een compromis geweest tussen de omzettingsgraad en de temperatuur, zodat de reactoren kunnen worden bedreven binnen de grenzen van de materiaalspecificaties.

Het nikkelgehalte in de eerste reactor is het laagst, om er zo voor te zorgen dat in de eerste reactor door de temperatuurverhoging de temperatuureisen niet worden overschreden. Omdat in de eerste reactor de waterstof- en koolstofdioxideconcentraties het hoogst zijn, wordt daardoor de meeste warmte gegenereerd. De gekozen nikkelgehaltes op de reactor zijn een compromis tussen de maximale exotherme reactietemperatuur en de materiaalspecificaties van de reactoren.

Tabel 8: Karakteristieken katalysatormaterialen

	KAT-A*	KAT-B*	KAT-C*
	Reactoren 1+2	Reactor 3	Reactor 4
Actieve componenten	Nikkeloxide (11%)	Nikkeloxide (33-39%)	nikkeloxide (54%)
Dichtheid (g/cm ³)	1,0	1,2	1,05
Regulier temperatuurbereik (°C)	Max. 850	180 – 550	230 – 650
Regulier drukbereik (bar)	Max. 40	20 – 300	20 – 60
Space velocity hour ⁻¹	2.000	3.000 – 20.000	

* Er zijn geen specifieke klant- of typegegevens genoemd van het katalysatormateriaal, omdat dit concurrentiegevoelige informatie is en DNV GL zich dient te houden aan een geheimhoudingsplicht met de leverancier(s).

Voor het waarborgen van de gaskwaliteit en om de prestaties van de methanisering kunnen monitoren is de gaskwaliteit continu gemeten. Dit is gedaan met een gaschromatograaf, waarmee de concentraties van de navolgende componenten zijn bepaald:

- methaan (CH₄);
- koolstofdioxide (CO₂);
- koolstofmonoxide (CO);
- waterstof (H₂);
- stikstof (N₂);
- zuurstof (O₂).

Daarnaast is het waterdauwpunt gemeten met behulp van een waterdauwpuntsensor.

Het geproduceerde gas is ingevoerd op een 30 mbarg leiding, die speciaal hiervoor is aangelegd tussen de P2G-locatie en een nabijgelegen appartementencomplex, alwaar het gas wordt aangewend voor het verwarmen van het complex. De leiding wordt beheerd door Stedin. Het betreft hier geen openbaar net, maar om een veilige toepassing van het geleverde gas te kunnen garanderen zijn de specificaties voor het openbare distributienet aangehouden. Door tegen deze specificaties te testen zijn de uitkomsten ook te gebruiken voor toekomstige invoedingen op het openbare net.

Uit de Tabel 4 blijkt dat het waterstofgehalte in het in te voeren gas <0,1 mol% dient te zijn, waardoor het dus noodzakelijk is om –voor dit project- met een waterstof/koolstofdioxide ratio te werken die kleiner is dan 4. (zie paragraaf 2.6) Om aan de Wobbe-specificatie te kunnen voldoen, dient –uitgaande van 100% methaan in het uitgaande mengsel- 10,0-10,3 mol% koolstofdioxide te worden toegevoegd. Om deze redenen is gekozen voor een ratio van ca. 3,8, waarbij er dus een overmaat van ca. 5 mol% koolstofdioxide in het ingaande gasmengsel aanwezig is. Vervolgens is de gaskwaliteit na de reactoren gemeten en nog ca. 5 mol% koolstofdioxide toegevoegd.

3.4 Veiligheid en risicomitigerende maatregelen

In de navolgende (sub)paragrafen zijn de zaken, die betrekking hebben op de veiligheid van- en rondom de installatie nader uitgewerkt. Hierbij is een opdeling gemaakt tussen zaken die voor de gehele installatie gelden en zaken die betrekking hebben op de specifieke systeemcomponenten.

3.4.1 Algemeen

Programmable Logic Computer

Centraal in het beheersen van de installatie is de Programmable Logic Controller (PLC). De PLC leest data uit van de sensoren en meetinstrumenten in de procesinstallatie. Er zijn in de PLC grenswaarden vastgelegd op basis waarvan de PLC een alarm genereert. Bij onder- of overschrijding wordt automatisch de veiligheidsprocedure in werking gesteld, waardoor van een (mogelijk) onveilige situatie weer een veilige situatie gecreëerd wordt.

Veiligheidsprocedure

Tijdens de veiligheidsprocedure wordt de waterstof- en koolstofdioxidetoevoer direct gestopt en wordt de verwarming van de reactoren uitgeschakeld. De gasuitvoer wordt eveneens gestaakt. De methaniseringsinstallatie wordt vervolgens gespoeld met stikstof, om zo het in de reactoren aanwezige waterstof via een spueleiding veilig te kunnen wegspoelen. Hiervoor is de installatie voorzien van zogenaamde 'normally open' kleppen voor stikstof en van 'normally closed' kleppen voor waterstof en koolstofdioxide.

Opstartprocedure

Om het systeem veilig op te kunnen starten is een opstart- en vrijgaveprocedure opgesteld. In de opstartprocedure staat stapsgewijs beschreven welke handelingen verricht moeten worden om zowel de waterstofgenerator als de methanisering op te starten. In de vrijgaveprocedure is een checklist gegeven, waarna, indien aan alle voorwaarden is voldaan, het geproduceerde gas wordt ingevoerd. De opstartprocedure wordt deels manueel en deels automatisch uitgevoerd, omdat dit gekoppeld is met de sensoren en meetsystemen in het proces.

Keuring

De gehele installatie is op de veiligheidsaspecten gekeurd door een onafhankelijke derde partij. Hierbij is onder andere bekeken of de procesonderdelen voldoen aan de zoneringsklasse, waarin deze zijn geplaatst.

Druk

Van alle gasvoerende delen (o.a. reactoren en leidingen) is getoetst of wordt voldaan aan de Pressure Equipment Directive (PED) 97/23/EG. Alle gasvoerende delen zijn geleverd, danwel getest op minimaal 5/3 keer de maximale operationele druk.

De uitgaande leiding van zowel de elektrolyser als de methaniseringsunit zijn voorzien van een overdrukbeveiliging. De druk in het gasnet is geborgd door plaatsing van een zogenaamde HAS-kast (hogedruk aansluitingset), waarvan de maximale druk is afgesteld op 32 mbar.

Explosieveiligheid

Apparatuur, die is opgesteld in de nabijheid van gasvoerende procesonderdelen, is geschikt voor toepassing in deze zone en heeft de juiste ATEX (explosieveilig/ontstekingsbronvrij) certificering. Alle niet-ATEX-apparatuur is toegepast op voldoende afstand van de gasvoerende onderdelen, waarbij meervoudige ventilatie van de ruimte is toegepast.

Gaslekkage

De LEL-meters, ten behoeve van het detecteren van (algemene) gaslekkages, staan ingesteld op 0,4% gas in lucht, overeenkomend met 10% van de LEL-waarde. Voor het detecteren van waterstoflekkages zijn aparte sensoren geplaatst, die staan afgesteld op 250 ppm.

Koolstofdioxide is zwaarder dan lucht en werkt verstikkend. Om deze reden mag de container, waarin de koolstofdioxide opslag plaatsvindt, alleen betreden worden met een koolstofdioxidesensor die dient als persoonlijk beschermingsmiddel.

Ruimteventilatie

De capaciteit van ruimteventilatie in de gasvoerende ruimtes is zo ontworpen en ingesteld dat een bepaald lekdebiet voldoende kan worden weg geventileerd, waardoor de lekvracht niet kan resulteren in een atmosfeer, die de LEL drempelwaarde overschrijdt. De ventilatiegraad is bepaald op basis van de lekvracht en een capaciteitsberekening volgens NEN-EN-IEC 60079-10-1. De ruimteventilatie is op basis van een hypothetisch lekdebiet van 0,35 g/s en een veiligheidswaarde van 50% LEL is voor de waterstofcontainer vastgesteld op minimaal 1800 m³/uur, welke gelijk staat aan een verversinggraad van 126 keer het ruimtevolumen per uur. Voor de methaniseringscontainer is de minimale verversingsgraad berekend op 132. Na detectie van gasuitstroom worden de gasstromen geblokkeerd, maar draaien de ventilatoren nog 30 minuten door, alvorens deze worden softwarematig worden uitgeschakeld. Hierdoor kan worden voorkomen dat de ruimtes moeten worden betreden terwijl deze nog vol staan met gas.

Ruimteverwarming

Om bevrozing te kunnen voorkomen is een ruimteverwarmingssysteem geïnstalleerd. Dit is geschikt voor toepassing in een gasvoerende ruimte en treedt in werking als de ruimtetemperatuur lager wordt dan 5°C. De elektrische voeding van de installatie is aangesloten via een apart voedingscircuit, zodat kan worden voorkomen dat het verwarmingssysteem buiten werking wordt gesteld als de installatie wordt uitgezet en bevrozing kan optreden.

Locatie

Het terrein rondom de installatie is afgeschermd met een hekwerk. Voor de installatie is het risicoprofiel berekend. De afstand tussen de daadwerkelijke installatie en het hekwerk is dusdanig, dat alle risicocontouren binnen de locatie vallen.

3.4.2 Elektrolyse

De elektrolyser is commercieel verkregen en voldoet aan alle criteria om te kunnen worden toegepast in een gasvoerende zone. Wel is aandacht besteed aan de praktische implementatie van deze systeemcomponent in de totale opstelling. Zo zijn door de uitgaande procesdruk van de elektrolyser van 13,8 bar flowvariëaties geminimaliseerd door twee buffervaten in het systeem op te nemen met een watervolume van 6,7 liter. De uitgaande leiding is voorzien van een overdrukbeveiliging, die is ingesteld op 8 barg, zodat kan worden voorkomen dat de druk in het systeem hoger wordt dan de maximaal toegestane systeemdruk.

3.4.3 Methanisering

De risico's in het methaniseringsproces komen hoofdzakelijk voort uit de aanwezigheid van een combinatie van brandbare en mogelijk verstikkende gassen, hoge temperaturen en verhoogde drukken. Tevens bevat het proces zware metalen en berust het op chemische reacties.

Temperatuur

Het methaniseringsproces wordt bedreven in een temperatuurrange van 200 – 500°C, waarbij de katalysatortemperatuur plaatselijk in met name de eerste reactor kan oplopen tot 700°C. Binnen deze temperatuurrange ligt de ontstekings temperatuur van waterstof. Dit betekent dat er bij aanwezigheid van zuurstof in de reactoren een verhoogd risico bestaat op zelfontbranding of zelfexplosie. Aanwezig van zuurstof in het proces dient dan ook voorkomen te worden. Om deze reden dient, voorafgaand aan het opwarmen van de reactoren, net zo lang te worden gespoeld met waterstof en/of koolstofdioxide tot dat er geen zuurstof meer in het systeem aanwezig is.

Bij een katalysatortemperatuur onder de 150°C bestaat het risico van vorming van nikkercarbonyl. Bij katalysatortemperaturen boven 700°C kan teer worden gevormd, waardoor verstopping van de reactoren kan optreden. Om te bewaken dat de temperatuur van de reactoren niet wordt over- of onderschreden, wordt deze continu bewaakt. Tevens wordt de druk in zowel de separate reactoren als in het gehele systeem continu bewaakt.

Katalysatormateriaal

Het nikkelhoudende katalysatormateriaal dient te aller tijde behandeld te worden als chemisch afval. Tijdens de reactie wordt (proces)water gevormd, dat op het riool wordt geloosd. Dit proceswater kan sporen nikkel bevatten, maar mag worden geloosd, omdat de maximaal te lozen vracht metalen 25 kg per jaar bedraagt en deze waarde nooit kan worden overschreden. De geleidbaarheid van het te lozen proceswater wordt continu gemonitord. Een verandering in geleidbaarheid is gebruikt als indicatie voor de lozing van katalysatormateriaal en/of koolwaterstoffen, maar geeft verder geen inzicht in de oorzaak en aard van de verontreiniging.

Gaskwaliteit

Om te voorkomen dat er gas wordt ingevoed dat tot risico's bij de eindgebruiker kan leiden, is de compositie met een meetfrequentie van 2 minuten gaschromatografisch gemeten. Bij onder- en/of overschrijding van de grenswaarden, zoals deze zijn opgenomen in de Ministeriële Regeling Gassamenstelling (Tabel 4), wordt de invoeding automatisch gestaakt.

Lozing proceswater

Ter controle op de kwaliteit van het te lozen water worden de geleidbaarheid en zuurgraad continu gemeten. Tevens wordt de temperatuur van het water gemonitord.

3.5 Procescriteria methanisering

Op basis van de in de paragrafen 2.6 en 3.4 omschreven voorwaarden is een lijst opgesteld van procescriteria, waarop continu wordt gecontroleerd. Indien de grenswaarden worden onder- of overschreden, treedt de veiligheidsprocedure in werking, waarbij de installatie onder gecontroleerde omstandigheden wordt uitgeschakeld. De relevante procescriteria zijn weergegeven in Tabel 9.

Tabel 9: Bedrijfscondities waarbinnen het proces dient te opereren

Parameter	Bedrijfsconditie	Eenheid
Elektrolyser		
Gasdetectie, onderste explosiegrens (LEL)	$\leq 0,4$	% gas/lucht
Gasdetectie, waterstof	≤ 250	ppmV
Storing elektrolyser	0 *	
Methanisering en gasbehandeling		
Gasdetectie, onderste explosiegrens (LEL)	$\leq 0,4$	% gas/lucht
Gasdetectie, waterstof	≤ 250	ppmV
Ingaande waterstoftlow	0,5-2,5	m ³ (n)/h
Ingaande koolstofdioxide flow	$\geq 0,1$	m ³ (n)/h
Waterstof/koolstofdioxide verhouding	3-5	
Ingaande druk	≤ 9	bara
Druk reactoren	≤ 8	barg
Temperatuur reactoren	200-550	°C
Temperatuur warmtewisselaars	< 25	°C
Waterstofconcentratie (na methanisering)	$\leq 0,5$	mol%
Koolstofdioxideconcentratie (na methanisering en voor bijmenging)	≤ 8	mol%
Methaanconcentratie (na methanisering)	≥ 90	mol%
Koolstofmonoxideconcentratie (na methanisering)	$\leq 0,23$	mol%
Zuurstofconcentratie (na methanisering)	$\leq 0,1$	mol%
Stikstofconcentratie (na methanisering)	$\leq 0,5$	mol%
Status gaschromatograaf	95-105 **	mol%
Wobbe (na methanisering)	$\geq 47,0$	MJ/m ³ (n)
Wobbe (na koolstofdioxidebijmenging)	44,10-44,41	MJ/m ³ (n)
Status THT	0 *	
Status gasdroger	0 *	
Waterdauwpunt	-10	°C @ 8 bara

*) 0=vrijgave/in werking, 1=storing

**) op basis van de ongenormeerde som van de componenten

4 RESULTATEN PRAKTISCHE UITVOERING

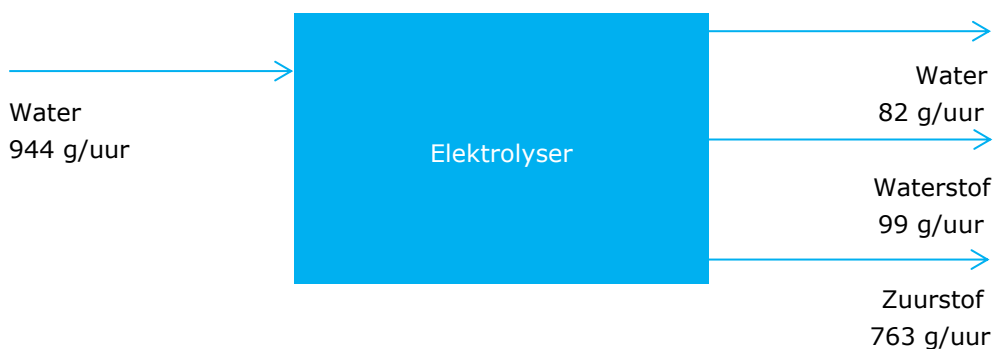
In dit hoofdstuk zijn de resultaten en de daarop gebaseerde berekeningen opgetekend. Voor het weergegeven van de resultaten is een onderscheid gemaakt tussen de elektrolyser, de methanisering en de gehele Power-to-Gas installatie, welke weergegeven zijn in verschillende paragrafen in dit hoofdstuk.

4.1 Elektrolyser

4.1.1 Massabalans

De elektrolyser ontleedt water in waterstof en zuurstof door middel van een elektrochemische reactie, waarvoor elektriciteit wordt verbruikt. Daarbij wordt niet al het water omgezet en wordt een gedeelte van het water gerecirculeerd voor hergebruik.

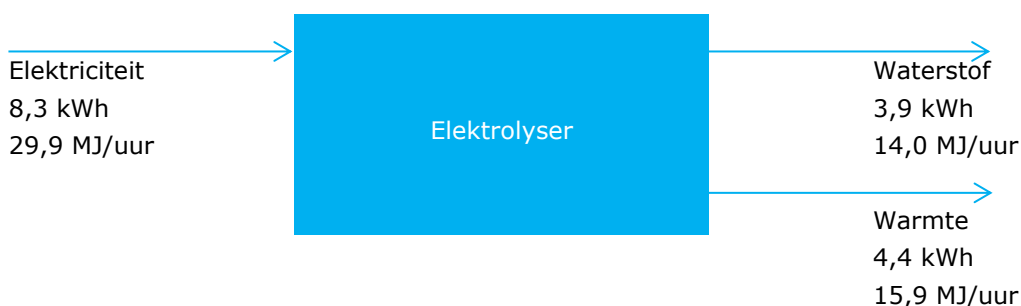
De massabalans is opgesteld op basis van operationele data die is verkregen bij een constant, maximaal bedrijf van de elektrolyser. Uit de data blijkt dat de ratio van waterstof/ingand water 1:10 is en dat 8,7% van het water niet verbruikt wordt in de elektrolyser. De massabalans van de elektrolyser is in Figuur 23 weergegeven.



Figuur 23: Massabalans elektrolyser²

4.1.2 Energetisch rendement en energiebalans

Op basis van operationeel verkregen data, is bij een constant, maximaal bedrijf de energiebalans opgesteld. Per 8,3 kWh aan elektriciteit wordt 3,9 kWh zuivere waterstof gevormd. Hieruit blijkt dat het energetisch rendement van de elektrolyser 47% is. Het operationele energetisch rendement in de praktijk nagenoeg gelijk aan het rendement in de fabrieksopgave, zie paragraaf 3.2.



Figuur 24: Energiebalans elektrolyser (op basis van calorische bovenwaarde, Hs)

² Theoretisch bepaald, op basis van Hogen Installation/Operation instructions S40 II series

4.1.3 Verontreinigingen

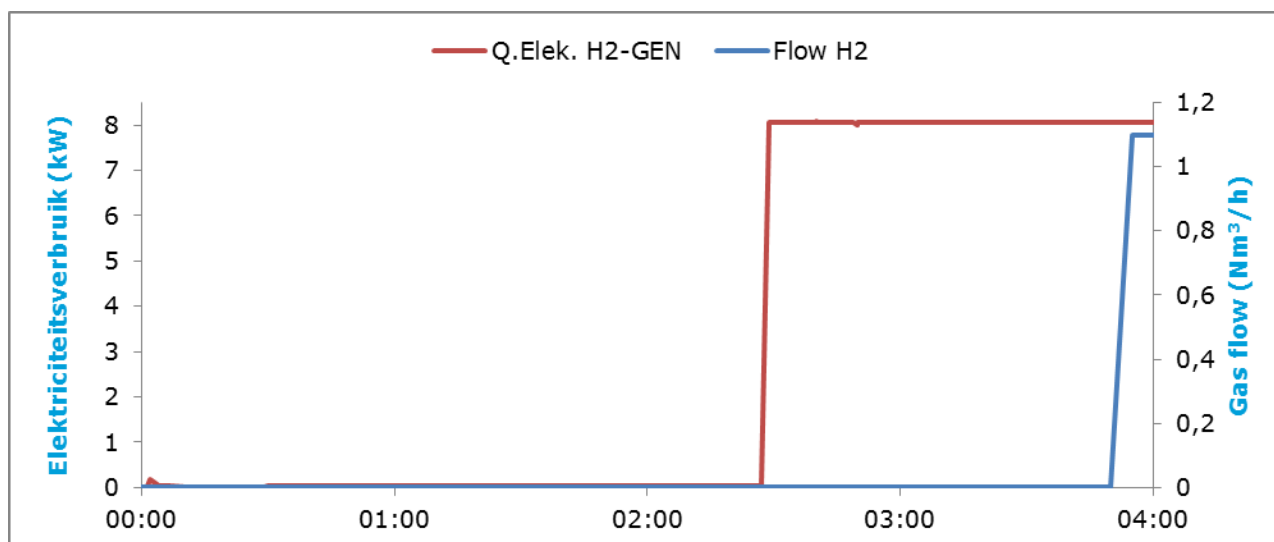
Om de negatieve effecten van verontreinigingen in het waterstof, dat als invoer voor de methanisering wordt gebruikt te mitigeren, is de gaskwaliteit van het waterstof vastgesteld. Het gemeten zuurstofgehalte is <5 ppm. Het watergehalte is <50 ppm. Deze concentraties zijn voldoende laag, waardoor er geen negatieve effecten op het methaniseringsproces zijn te verwachten.

4.1.4 Opstarttijd

Om te kunnen bepalen hoe snel de elektrolyser kan worden ingezet als flexibel energieconversiesysteem is de opstarttijd van de elektrolyser gemonitord. De opstartprocedure kent een drietal fasen:

1. Interne vrijgave. Na het opstarten worden diverse veiligheidschecks uitgevoerd, teneinde een juiste en veilige werking van het apparaat te kunnen garanderen. Het doorlopen van deze controles duurt 2,5 minuten, waarbij het elektriciteitsverbruik nagenoeg nihil is;
2. Opstart PEM. Na het doorlopen van de interne controles wordt de PEM cel opgestart en stijgt het opgenomen elektrisch vermogen naar 8,3 kW. Gedurende deze fase vindt drukopbouw in het systeem plaats. Deze druk is nodig om een juiste werking van de PSA-droger te kunnen garanderen. Er wordt nog geen waterstof geproduceerd, dat kan worden gebruikt voor de methanisering. Het doorlopen van deze fase duurt ca. 1,3 minuten;
3. Normaal bedrijf. Nadat de interne druk is opgelopen tot de gewenste waarde, wordt aangevangen met de levering van waterstof. Binnen enkele seconden is de maximale waterstofflow bereikt. Het elektriciteitsverbruik bij normaal bedrijf is 8,3 kW.

Grofweg kan worden gesteld dat de elektrolyser binnen 4 minuten na opstart waterstof produceert. De maximale elektriciteitsvraag wordt echter al bereikt na 2,5 minuten. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de gebruikte elektrolyser binnen 2,5 minuten kan worden ingezet om een elektrisch vermogen van maximaal 8,3 kW af te nemen.

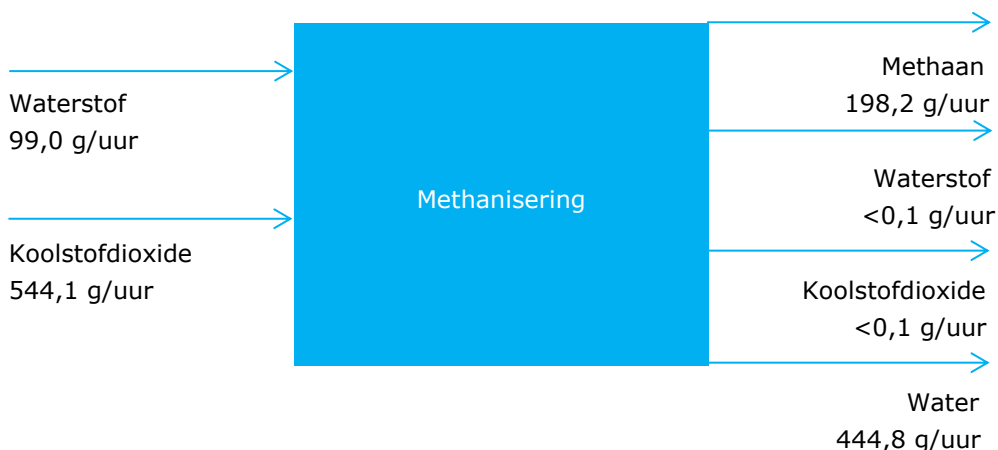


Figuur 25: Opstarttijd elektrolyser

4.2 Methanisering

4.2.1 Massabalans

De methanisering synthetiseert waterstof en koolstofdioxide tot methaan en water. Onder praktijkomstandigheden is gebleken dat de synthese niet volledig verloopt in de vier reactoren en daarom fracties waterstof en koolstofdioxide in het productgas aanwezig zijn. De massabalans voor stoichiometrisch omstandigheden (waterstof:koolstofdioxide=4:1) van de methanisering is weergegeven in Figuur 26.



Figuur 26: Massabalans methanisering, bij stoichiometrische omstandigheden

Deze massabalans is opgesteld op basis van operationele data, die is verkregen bij een constant bedrijf van de methanisering.

Uit de data blijkt dat de massaverhouding van de waterstofconsumptie, in relatie tot de methaanproductie 1:2,0 is. Het grootste deel van de ingaande massa wordt omgezet in water. Circa 30% van de uitgaande massa is methaan. Circa 70% van de totale uitgaande massa is water. Deze uitgaande massastroom is 47% van de waterbehoefte van elektrolyser, waardoor hergebruik mogelijk is.

Zoals is beschreven in de paragrafen 2.4 en 3.3 is het methaniseringssysteem opgebouwd uit 4 reactoren. Om inzicht te krijgen in de werking van de separate reactoren is een massabalans per reactor opgesteld. Deze is weergegeven in Tabel 10.

Tabel 10: Massabalans per reactor

Reactoren	1	2	3*	4*
Waterstof, in [g/uur]	99,0	6,5	0,3	0,4
Koolstofdioxide, in [g/uur]	544,1	35,7	1,4	2,3
Methaan, in [g/uur]	0,0	185,1	198,4	197,4
Water, in [g/uur] **	0,0	3,9	4,0	5,1
Waterstof, uit [g/uur]	6,5	0,4	0,1	0,1
Koolstofdioxide, uit [g/uur]	35,7	2,3	0,3	0,0
Methaan, uit [g/uur]	185,2	197,4	198,3	198,2
Water, uit [g/uur]	415,6	31,2	5,4	6,9

* De resultaten voor reactor 3 en 4 zijn verkregen door de uitgaande gasstroom te gebruiken van reactor 2.

** Na warmtewisselaar van de voorgaande reactor

Tevens is de waterstofconversiegraad -per reactor- berekend (zie formule F.1).

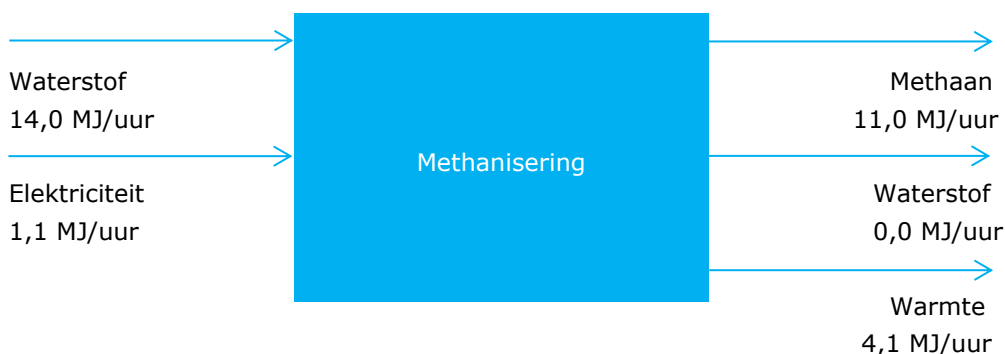
Tabel 11: Conversiegraad per reactor bij stoichiometrische omstandigheden

Parameter	1	1+2	1+2+3	1+2+4
Waterstofconversie [%]	89,5	99,3	99,9	100,0
Ingaande molverhouding $H_2:CO_2$	4,0:1	4,0:1	4,0:1	4,0:1

Door de vorming van methaan neemt de waterstof/koolstofdioxide-belasting in de volgende reactor af, waardoor de conversiegraad toeneemt. Tevens is het nikkelgehalte op de katalysator in de laatste twee reactoren hoger, omdat door de lagere belasting de maximale reactortemperatuur niet de materiaalspecificaties overschrijdt.

4.2.2 Energiebalans

Voor het opstellen van de energiebalans zijn de energiestromen van de methanisering, onder praktijkcondities gemeten, zoals weergegeven in Figuur 27. Hierbij is het overall energetisch rendement gedefinieerd als het percentage van de totale energie dat het systeem in gaat en nuttig gebruikt wordt voor de conversie tot methaan. Uit de energiebalans blijkt dat het overall energetisch rendement 73% bedraagt en dus 27% energieverlies in de vorm van warmte optreedt.



Figuur 27: Energiebalans methanisering (op basis van calorische bovenwaarde, H_s)

Het gasenergetisch rendement is gedefinieerd als het percentage van de energie dat als gas het systeem ingaat en als methaan het systeem verlaat. Het gasenergetisch rendement bedraagt 79%, waaruit blijkt dat circa 21% van het gas wordt omgezet in warmte.

Daarnaast is op basis van de energiebalans ook het specifiek elektriciteitsverbruik bepaald. Hierbij is het specifiek elektriciteitsverbruik gedefinieerd als het aantal kWh elektriciteit nodig om 1 Nm³ methaan te produceren. Het specifiek elektriciteitsverbruik voor de methanisering bedraagt 1,1 kWh/Nm³ methaan.

Tabel 12: Resultaten energiebalans

Parameter	Waarde
Specifiek elektriciteitsverbruik [kWh/Nm ³ methaan]	1,1
Overall energetisch rendement [%]	73
Gasenergetisch rendement [%]	79
Energieverbruik opstart [kWh]	1,6
Energieverbruik CO ₂ -bijmenging [kWh]	0,2
Energieverbruik normaal bedrijf [kWh]	0,3

4.2.2.1 Energetisch rendement per reactor

Om inzicht te krijgen in de werking van de afzonderlijke reactoren is gelijk aan de gehanteerde werkwijze in paragraaf 4.2.2 in Tabel 13 een energiebalans per reactor opgesteld. Hierbij is het gasenergetisch rendement gedefinieerd als het percentage van de energie, dat als gas de reactor in gaat en in de reactor verlaat, in de vorm van methaan en waterstof.

Tabel 13: Energiebalans overzicht (op basis van calorische bovenwaarde, Hs)

Parameter	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4*
Waterstof, ingaand [MJ/uur]	14,0	0,9	0,0	0,1
Methaan, ingaand [MJ/uur]	0,0	10,3	11,0	11,0
Waterstof, uitgaand [MJ/uur]	0,9	0,1	0,0	0,0
Methaan, uitgaand [MJ/uur]	10,3	11,0	11,0	11,0
Gasenergetisch rendement [%]	79,8	98,3	99,7	99,9

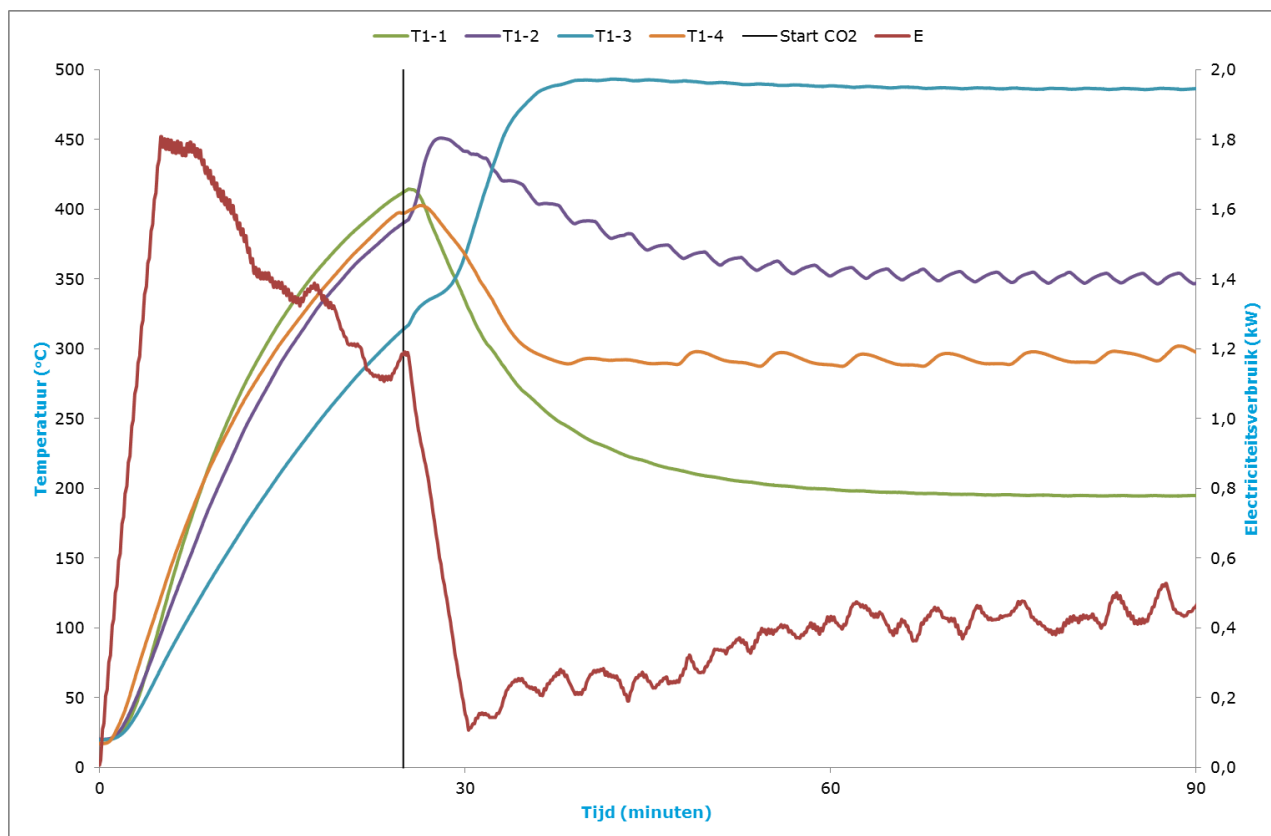
* De resultaten voor reactor 3 en 4 zijn verkregen door de uitgaande gasstroom te gebruiken van reactor 2.

4.2.3 Warmteverdeling reactoren

Zoals reeds is beschreven in paragraaf 3.3, is de warmteverdeling in de reactoren op vier verschillende hoogten gemeten. Op deze manier is inzicht verkregen in de gebieden van de reactoren, waar de warmteontwikkeling groter is ten opzichte van andere plekken en of zogenaamde hotspots optreden in het katalysatormateriaal. Omdat het een exotherme reactie betreft is het aannemelijk dat in gebieden met de hoogste temperaturen de hoogste omzetting van waterstof en koolstofdioxide naar methaan en water plaatsvindt.

De grote verscheidenheid in het temperatuurverloop in de verschillende reactoren, zowel bij opstart als onder normale omstandigheden, is voor reactor 1 weergegeven in Figuur 28 en voor reactor 3 in Figuur 29. In de figuren is ook het totale elektriciteitsverbruik van de methanisering uitgezet tegen de tijd.

De resultaten voor reactor 2 zijn vergelijkbaar met die van reactor 1 en die van reactor 4 zijn vergelijkbaar met reactor 3 en derhalve niet grafisch weergegeven.

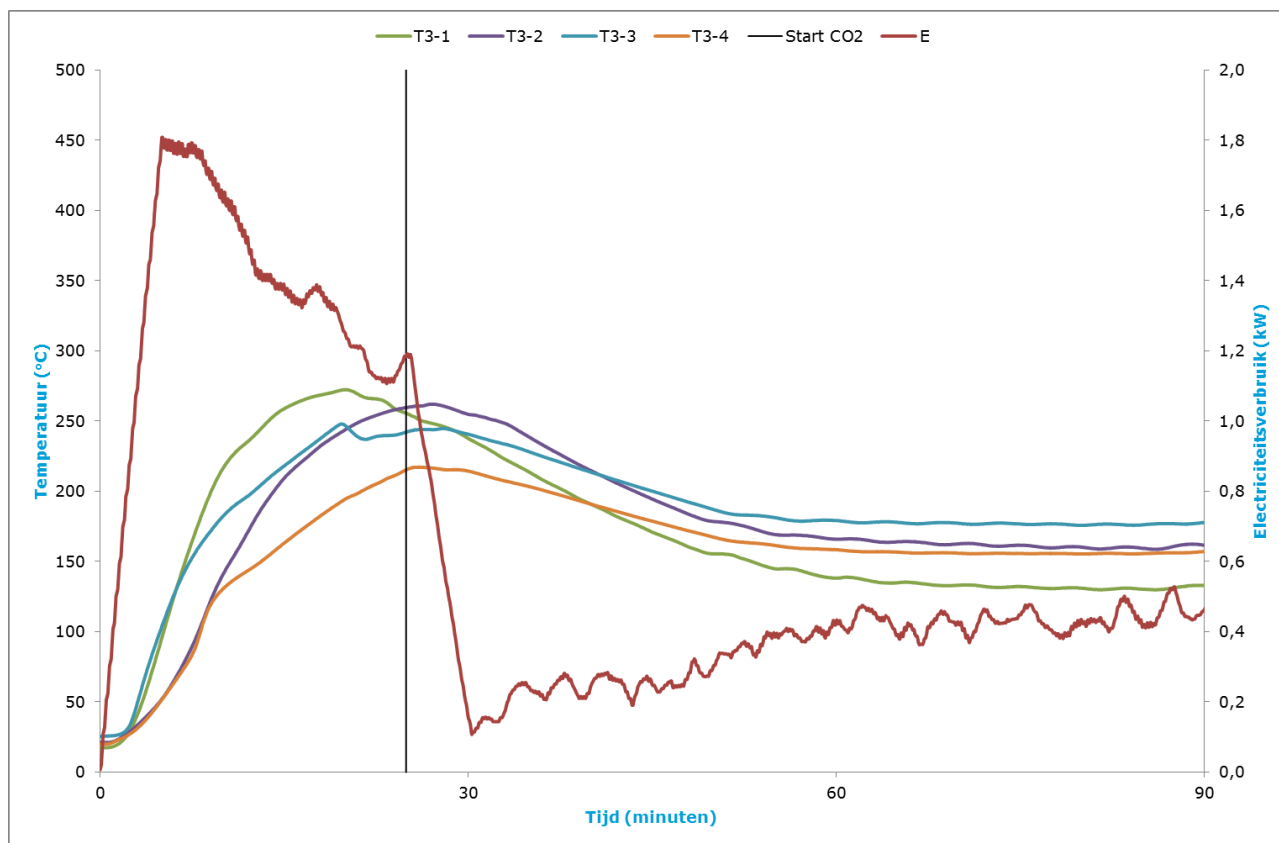


Figuur 28: Temperatuurverloop in reactor 1 en elektriciteitsverbruik (van gehele installatie), bij een gemiddelde systeemdruk van 2,26 bara en de setpoints voor voorwarmen $T=350^{\circ}\text{C}$ en na start toevoeging CO_2 $T=300^{\circ}\text{C}$.

Uit de figuur blijkt er in de reactor een grote temperatuurgradiënt is waargenomen, waarbij de hoogste temperatuur is gemeten bij temperatuursensor 3, op de plaats waar 75% van het katalysatormateriaal is gebruikt voor de reactie. De temperatuur op dit punt stijgt van ca. 300°C (door het opwarmen) naar ca. 490°C . De andere temperaturen dalen na het opwarmen naar lagere waarden. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de omzettingsreactie alleen ter hoogte van temperatuursensor 3 plaatsvindt.

Het elektrisch (door)verwarmen van de reactor geschiedt omdat de katalysator op het eerste meetpunt teveel afkoelt, waarschijnlijk veroorzaakt door contact met het relatief koude ingaande gas.

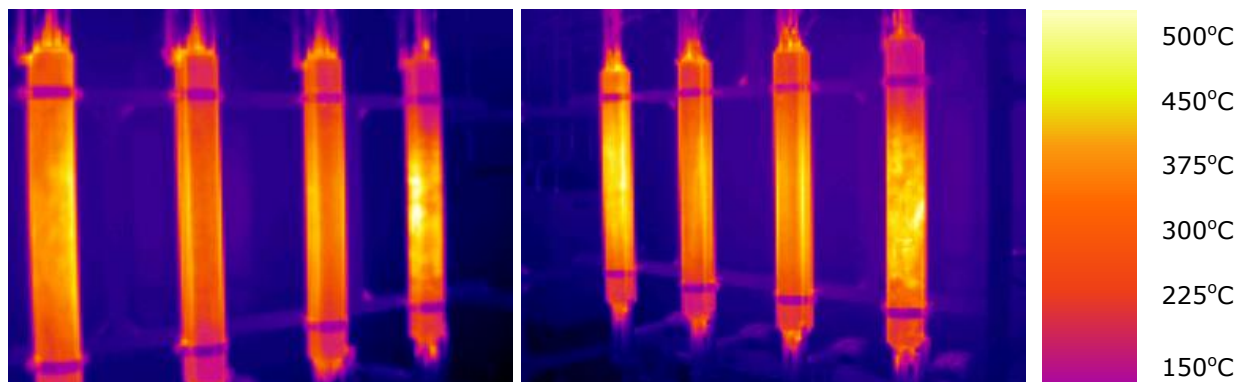
Het elektriciteitsverbruik is in een stabiele situatie ongeveer 25% van het piekverbruik bij de opstart, waaruit geconcludeerd kan worden dat nog slechts op één van de vier plaatsen in de reactor bijverwarmd wordt. Eventuele hotspots zijn niet aangetoond.



Figuur 29: Temperatuurverloop in reactor 3 en elektriciteitsverbruik (van gehele installatie), bij een gemiddelde systeemdruk van 2,26 bara en de setpoints voor voorwarmen $T=250^{\circ}\text{C}$ en na start toevoeging CO_2 $T=200^{\circ}\text{C}$.

Het beeld voor reactor 3 is niet vergelijkbaar met dat van reactor 1. Reden hiervoor is dat de hoeveelheid waterstof en koolstofdioxide beperkt is, waardoor de temperatuur tijdens de reactie slechts weinig oploopt. Om de vorming van nikkelcarbonyl te voorkomen, is de minimale temperatuur op 150°C ingesteld, waardoor de reactor continu wordt bijverwarmd.

De resultaten van Figuur 28 en Figuur 29 zijn te herleiden naar de beelden van een infraroodcamera die zijn gemaakt van de reactoren in continue operatie. De warmste plaatsen hebben de lichtste kleuren en zijn zichtbaar in het midden van de reactoren.



Figuur 30: Warmtebeelden reactoren

4.2.4 Gevoeligheid van conversiegraad

Om meer inzicht in de methanisering te krijgen zijn zeventwintig experimenten uitgevoerd, waarbij de systeemdruk, de waterstof/koolstofdioxide-verhouding en de gebruikte reactorcombinaties (en daardoor het nikkelgehalte) gevarieerd zijn. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 14.

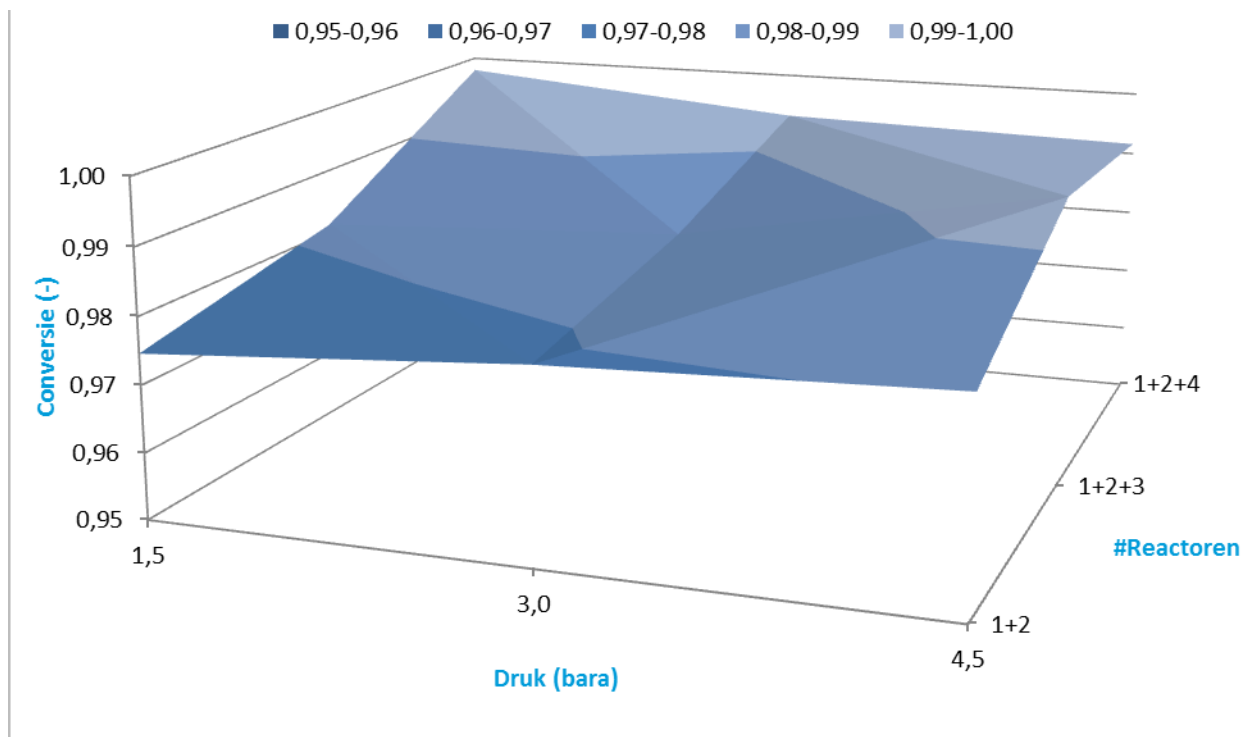
Tabel 14: Gevarieerde parameters

Grootheid	Gevarieerde instellingen		
Druk (bara)	1,5	3,0	4,5
Molverhouding H ₂ :CO ₂	3,6:1	4:1	4,4:1
Gebruikte reactoren (Nikkelgehalte van de katalysator)	1+2 (11%+33-39%)	1+2+3 (11% + 2x 33-39%)	1+2+4 (2x11%+54%)

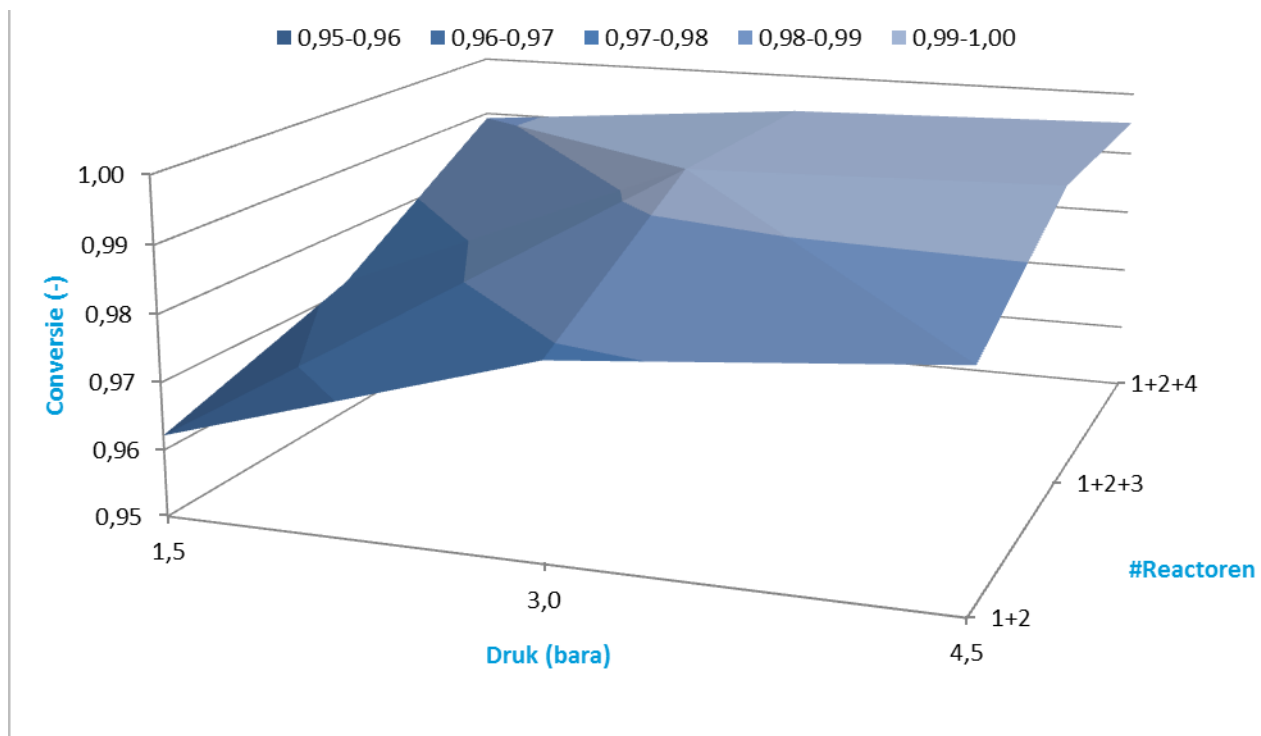
In Figuur 31 is de conversie weergegeven als functie van de druk en de gebruikte reactoren, bij een waterstof/koolstofdioxide-verhouding van 4:1. Hierin is te zien dat naarmate de druk toeneemt de conversie ook stijgt. Ook neemt de conversie toe bij een toename van het nikkelgehalte.

Tijdens het uitvoeren van de experimenten is gebleken dat een waterstof/koolstofdioxide-verhouding van 4,4:1 in de praktijk niet bruikbaar is gebleken, omdat er na de reactie een te hoge concentratie (>0,5 mol%) waterstof aanwezig was.

In Figuur 32 is de conversie weergegeven als functie van de systeemdruk en het nikkelgehalte, bij een waterstof/koolstofdioxide-verhouding van 3,6:1. Zoals te zien is in Figuur 32, is in vergelijking met een waterstof/koolstofdioxide-verhouding van 4:1 (Figuur 31) de variatie in de bepaalde conversies groter. Uit de grafiek is te concluderen dat een verhoogde druk, in combinatie met een hoger nikkelgehalte, resulteert in een hogere conversie.



Figuur 31: Overall waterstofconversie als functie van de druk en bij verschillende reactoren met verhouding 4:1 waterstof:koolstofdioxide



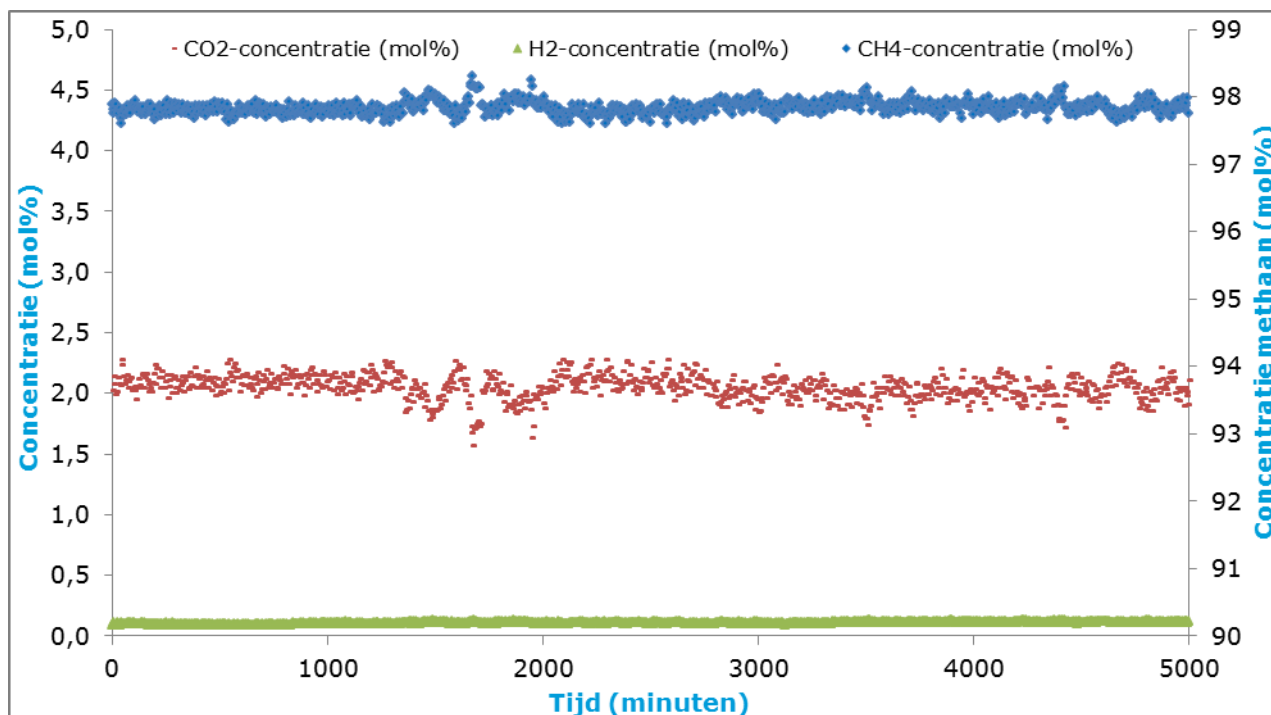
Figuur 32: Overall waterstofconversie als functie van de druk en bij verschillende reactoren met verhouding 3,6:1 waterstof:koolstofdioxide

4.2.5 Variatie gassamenstelling

Voor het bepalen van de stabiliteit van de uitgaande gassamenstelling is een duurttest uitgevoerd. Gedurende 5040 minuten (84 uren) zijn 1008 metingen uitgevoerd. De stabiliteit van de gassamenstelling is weergegeven in Figuur 33. Uit de figuur is op te maken dat de gassamenstelling over de meetperiode relatief constant is. Uit de analyse van de meetgegevens, zoals is weergegeven in Tabel 15, blijkt dat de relatieve spreiding in de CO_2 -concentratie het grootst is. De variatie op Wobbe is bepaald op $0,04 \text{ MJ/m}^3(\text{n})$, bij een 95% betrouwbaarheidsinterval.

Tabel 15: Resultaten variatie (waterstof/koolstofdioxide-ratio=3,9:1)

Parameter	CH_4 (mol%)	CO_2 (mol%)	H_2 (mol%)	Wobbe ($\text{MJ/m}^3(\text{n})$)
Gemiddelde meetwaarde	97,840	2,039	0,108	51,44
Standaarddeviatie	0,010	0,102	0,009	0,02
95% betrouwbaarheidsinterval	0,020	0,203	0,018	0,04



Figuur 33: Variatie van de uitgaande gassamenstelling

4.2.6 Effecten van variërende waterstoftoevoer

Het effect van variërende waterstofdebieten op het energetisch gasrendement en de conversie is onderzocht. Voor het bepalen van de effecten zijn experimenten uitgevoerd door het waterstofdebiet te variëren tussen 0,5 en 2,5 m³(n)/h.

Uit de resultaten blijkt dat de reactoren voldoende gedimensioneerd zijn om 2,5 m³(n)/h aan waterstof te kunnen converteren in methaan. Wel wordt de maximale temperatuur (550 °C) in reactor 1 overschreden, ten gevolge van de toenemende waterstofcapaciteit. Voor continubedrijf, bij deze flow, dient de eerste reactor dan ook te worden gekoeld, om teervorming te kunnen voorkomen.

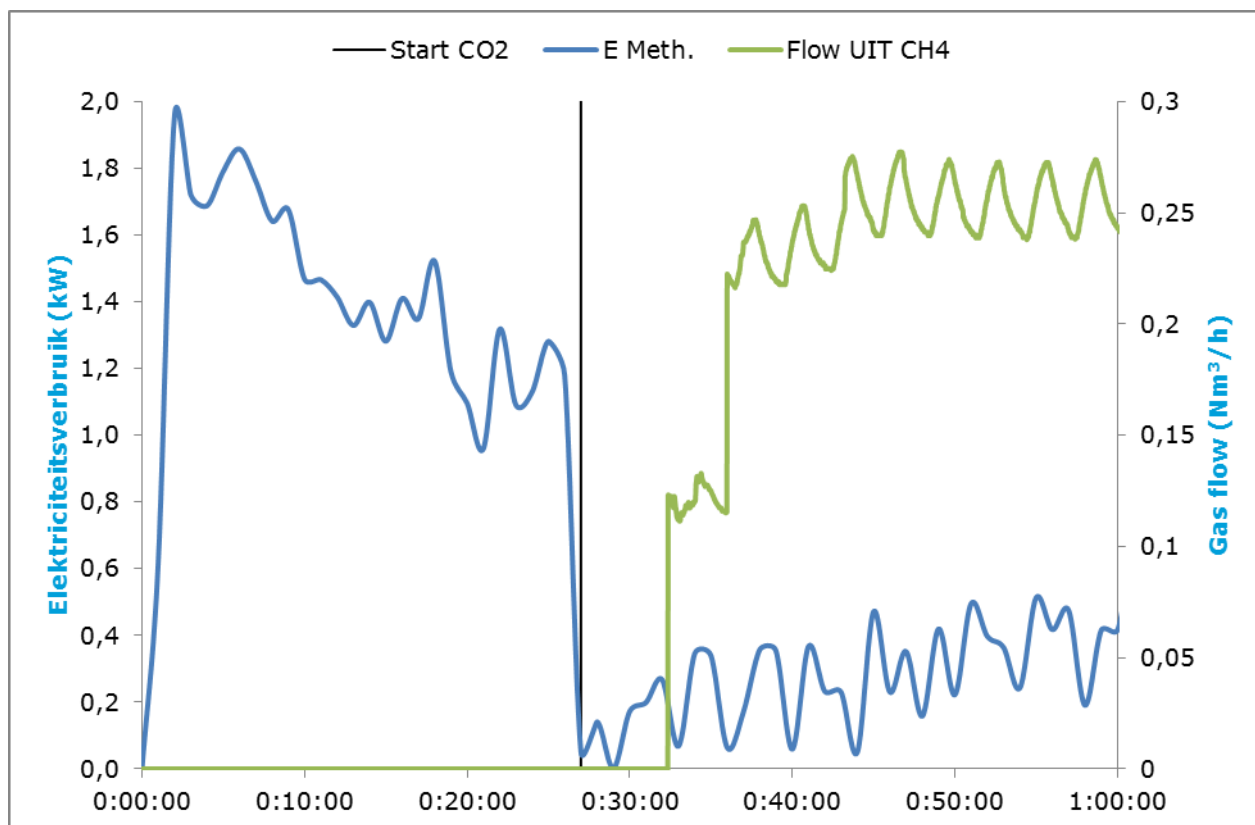
Het overall energetisch rendement neemt af bij de inzet van meerdere reactoren. Dit is het gevolg van de afnemende waterstof- en kooldioxideconcentratie in de reactoren 2,3 en 4, waardoor de warmteontwikkeling, ten gevolge van het exotherme proces, minder is en er om de vorming van nikkelcarbonyl tegen te gaan moet worden bijverwarmd.

Bij een toenemend waterstofdebiet neemt de temperatuur in de reactoren toe, met als gevolg dat de conversie afneemt.

4.2.7 Opstarttijd

Om te kunnen bepalen hoe snel het methaniseringsproces kan worden ingezet als flexibel energieconversiesysteem is de opstarttijd bepaald. De opstartprocedure kent een drietal fasen:

1. Opstart. Om de reactie op gang te kunnen brengen, worden de reactoren opgewarmd tot ca. 300°C. het opwarmen duurt ca. 27 minuten, waarbij de elektriciteitsvraag 1,5 kW is;
 2. Koolstofdioxidetoevoer. Nadat de reactoren voldoende zijn opgewarmd wordt de koolstofdioxidetoevoer geopend en zal langzaam de methaanproductie op gang komen. Dit proces is na 10 minuten stabiel, waarbij de elektriciteitsvraag ca. 0,2 kW is;
 3. Normaal bedrijf. Het proces draait onder stabiele condities. De gemiddelde elektriciteitsvraag is 0,3 kW.
- In Figuur 34 is het gehele proces weergegeven.



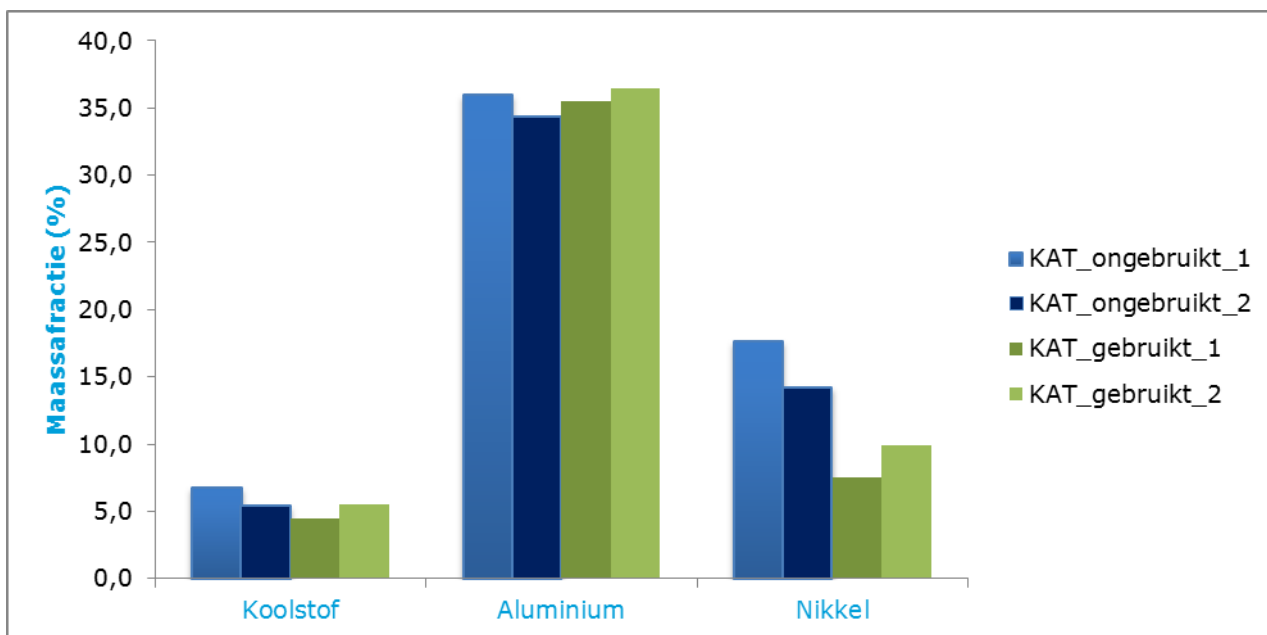
Figuur 34: Opstarttijd methanisering

4.2.8 Veroudering katalysatormateriaal

Voor het vaststellen van de veroudering van het katalysatormateriaal zijn diverse methoden gebruikt. Zo zijn de zuurgraad en de geleidbaarheid van het gecondenseerde reactiewater gemeten. Gedurende de periode dat de installatie heeft gedraaid is geen significante verandering in zowel de zuurgraad als de geleidbaarheid waargenomen.

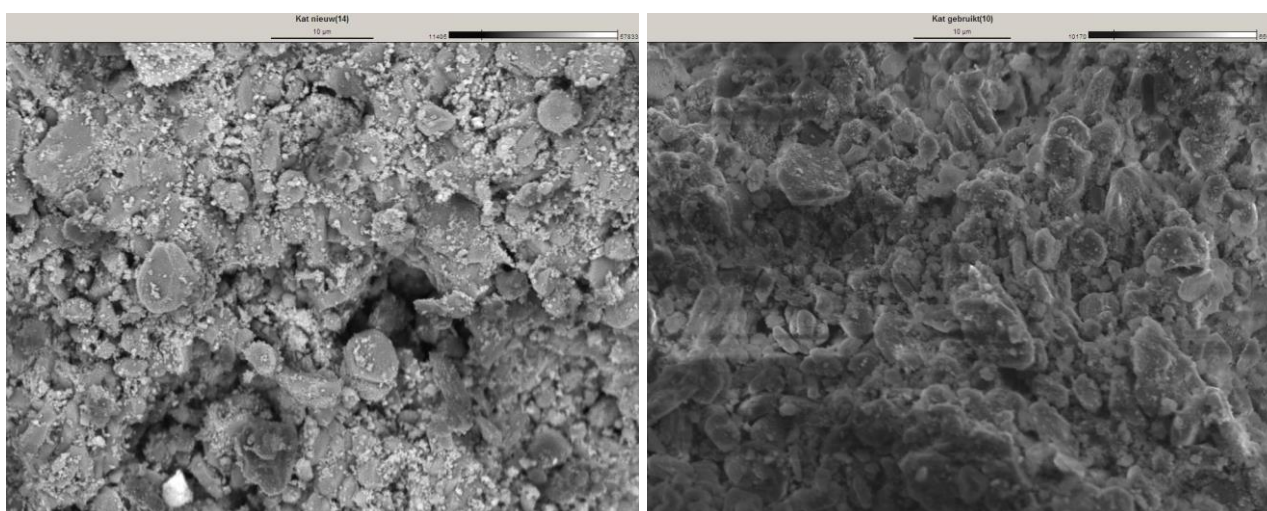
Tevens is het katalysatormateriaal uit reactoren 1 en 2 op elementenbasis geanalyseerd met behulp van een rasterelektronenmicroscop (SEM). De massafracties van de verschillende metalen zijn bepaald middels röntgendefractie (EDX).

Hiervoor is gemeten aan zowel ongebruikt als gebruikt katalysatormateriaal. Het gebruikte katalysatormateriaal is circa 250 uren gebruikt in het proces en heeft een waterstofdoorzet gehad van totaal 260 Nm³. Tijdens deze metingen is de maximale temperaturen meerdere malen overschreden.

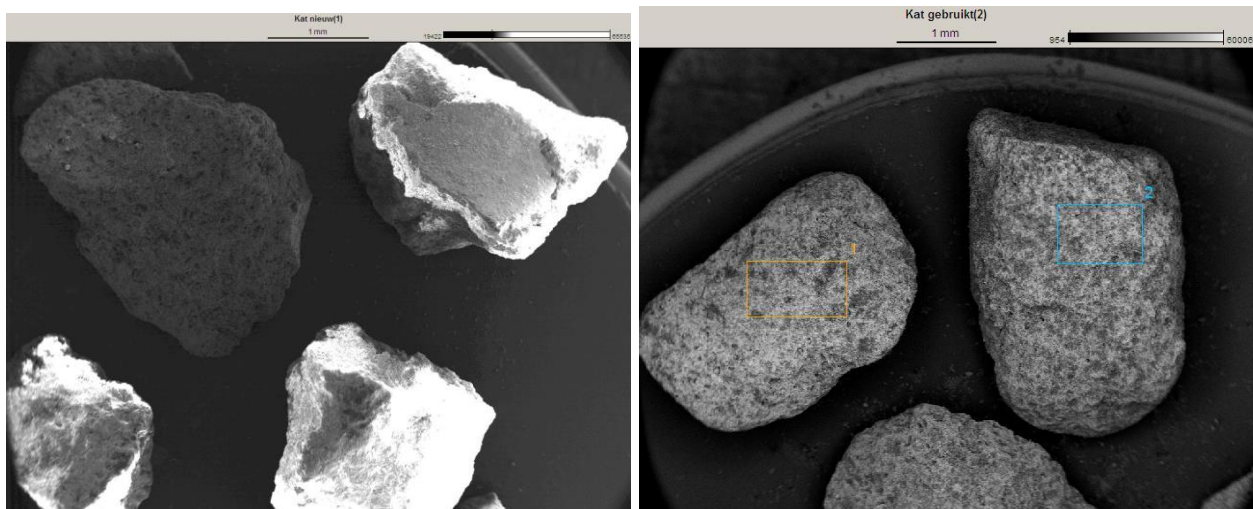


Figuur 35: Resultaten SEM-EDX analyse

De resultaten, die zijn samengevat in Figuur 35, tonen aan dat er geen significante verschillen zijn waargenomen op het katalysatormateriaal voor koolstof- en aluminiumgehalte. Uit het feit dat het koolstofgehalte gelijk is voor het ongebruikte en het gebruikte katalysatormateriaal, kan worden geconcludeerd dat geen er koolstofafzetting (of teerophoping) heeft plaatsgevonden in de reactor. Het aluminium is het dragermateriaal van de katalysator en wordt door het gebruik niet aangetast. Door het gebruik van het katalysatormateriaal is het nikkelgehalte wel afgenomen. Het nikkelgehalte is door het gebruik gemiddeld 45% afgenomen. Dit is hoogstwaarschijnlijk het gevolg van het veranderen van de materiaalvorm na de eerste maal verwarmen. Het is niet te verwachten dat het nikkelgehalte in de tijd in dergelijke mate zal afnemen, waardoor het katalysatormateriaal een beperkte levensduur heeft. Dit wordt onderbouwd door de resultaten gedurende het project. Figuren 37 en 38 geven ter illustratie de SEM-beeldopnamen.



Figuur 36: SEM-beeldopnamen van ongebruikt (links) en gebruikt (rechts) materiaal



Figuur 37: SEM-beeldopnamen van ongebruikt (links) en gebruikt (rechts) materiaal

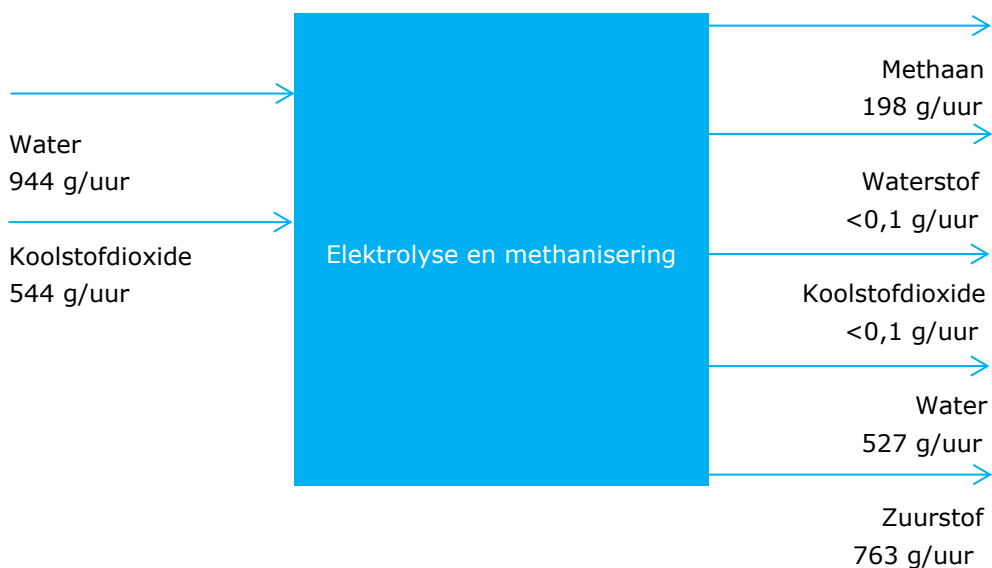
De SEM-EDX opnamen, zoals weergegeven in Figuur 37, zijn gemaakt met een 'Secondary Electron' detector en met een 'Backscattered Electron' detector. De afbeeldingen die zijn gemaakt met de 'Secondary Electron' detector geven vooral een beeld van de driedimensionale structuur van het materiaal. In de afbeeldingen die zijn gemaakt met de 'Backscattered Electron' detector worden vooral de verschillen in chemische samenstellingen geaccentueerd, waarbij de donkere gebieden relatief veel lichte elementen bevatten en de lichtere gebieden vooral zware elementen. De beeldopnamen laten zien dat de metallische glans van het ongebruikte materiaal verdwenen is op het gebruikte materiaal. Dit bevestigt de resultaten van de SEM-EDX dat de nikkelgehaltes op het gebruikte materiaal zijn afgenomen.

4.3 Gehele Power-to-Gas installatie

Door de resultaten uit 5.1 en 5.2 samen te voegen is informatie verkregen over de karakteristieken van het geïntegreerde Power-to-Gas systeem dat bestaat uit het elektrolysesysteem en methaniseringsysteem.

4.3.1 Massabalans

De massabalans van het geïntegreerd Power-to-Gas systeem is weergegeven in Figuur 38. Deze massabalans is opgesteld bij normaal bedrijf.



Figuur 38: Massabalans Power-to-Gas systeem bij stoichiometrische omstandigheden

Uit de resultaten blijkt dat 13% van de ingaande massa wordt omgezet in methaan. 51% van de uitgaande massa is zuurstof, die niet aangewend wordt. De voor de conversie benodigde koolstofdioxide is ca. 2,7 keer de massa van het gevormde methaan.

4.3.2 Energiebalans

De energiebalans van het totale systeem is weergegeven in Figuur 39.



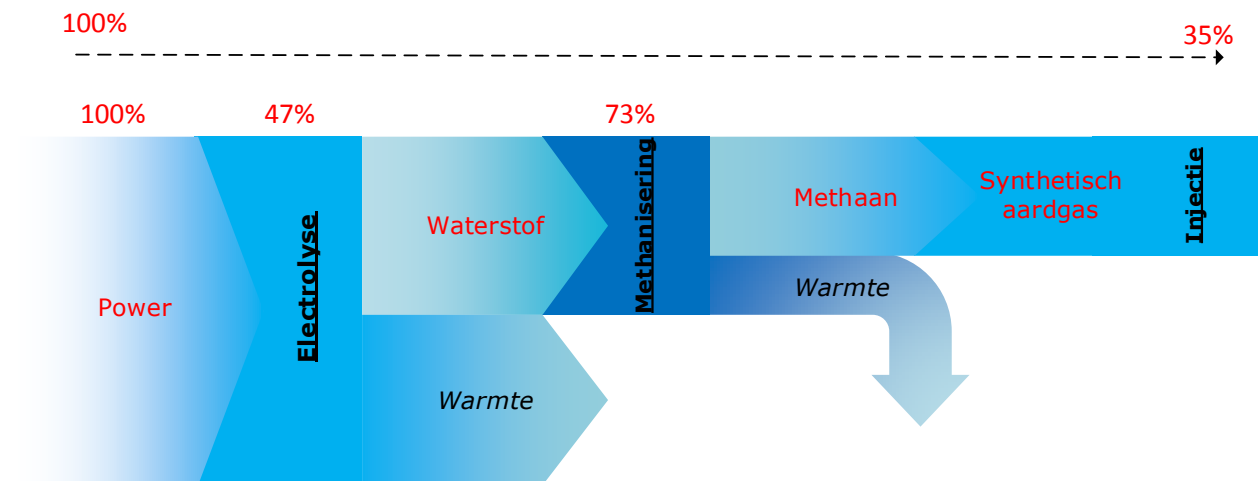
Figuur 39: Energiebalans Power-to-Gas systeem

Uit de weergegeven energiebalans van het gehele Power-to-Gas systeem blijkt een overall energetisch rendement 35% is. Het specifiek elektriciteitsverbruik van het systeem is daardoor 31,2 kWh/Nm³ methaan.

Tabel 16: Resultaten energiebalans P2G systeem

Parameter	Waarde
Specifiek elektriciteitsverbruik [kWh/Nm ³ methaan]	31,2
Energetisch rendement elektrolyser [%]	47
Energetisch rendement methanisering [%]	73
Overall energetisch rendement [%]	35

De energiebalans is gevisualiseerd in onderstaand Figuur 40, waarbij de stromen proportioneel zijn weergegeven op basis van de energiestromen. Hieruit blijkt dat het energieverlies grotendeels optreedt in de vorm van warmte.



Figuur 40: Energiebalans Power-to-Gas systeem

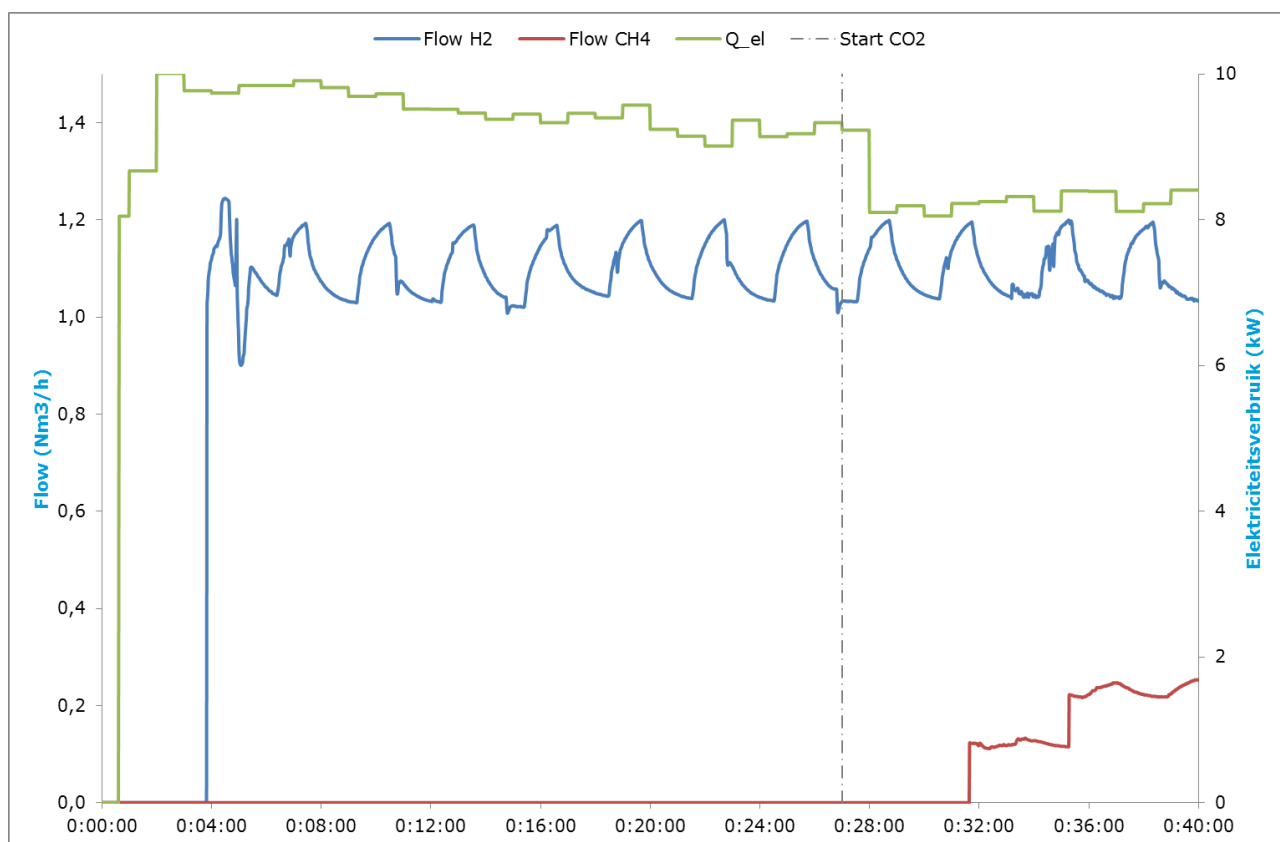
4.3.3 Opstarttijd

De opstarttijd en energievraag van het gehele Power-to-Gas systemen is bepaald op basis van de informatie uit de paragrafen 4.1.4 en 4.2.7. De resultaten zijn samengevat weergegeven in Tabel 17 en gevisualiseerd in Figuur 41.

Zoals uit de figuur blijkt is het gehele systeem binnen 41 minuten operationeel. Het elektriciteitsverbruik van de methanisering is laag ten opzichte van het elektriciteitsverbruik van de elektrolyser. Tevens is de elektriciteitsvraag van de methanisering kortstondig hoog ten gevolge van het opwarmen van de reactoren. De hoeveelheid elektriciteit die door het Power-to-Gas systeem wordt verbruikt, is dan ook alleen afhankelijk van de elektriciteitsvraag van de elektrolyser.

Tabel 17: Opstarttijden en elektriciteitsverbruik

Parameter	Elektriciteitsverbruik (kWh)	Tijd per fase (minuten)	Starttijd (minuten)
Elektrolyser			
Interne vrijgave	0	3	0
Opstart PEM	8,3	1	3
Normaal bedrijf	8,3		4
Methanisering			
Opstart	1,6	27	4
CO ₂ -bijmenging	0,2	10	31
Normaal bedrijf	0,3		41



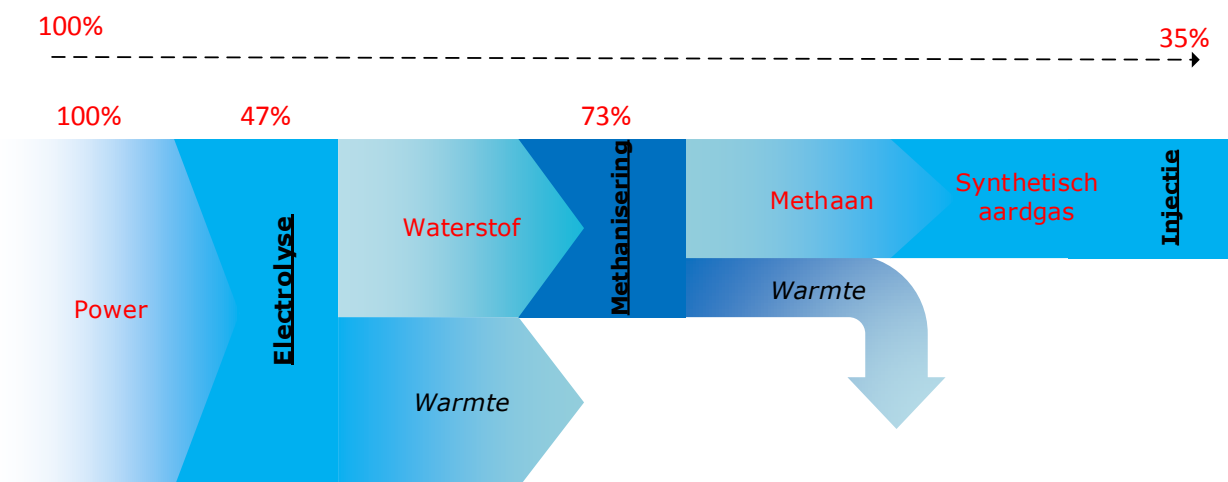
Figuur 41: Opstarttijd van het gehele Power-to-Gas systeem

5 CONCLUSIE

Door de projectpartners is het eerste Nederlandse Power-to-Gas project gerealiseerd. Hiervoor is de (deels) met zonnepanelen opgewekte elektriciteit in eerste instantie omgezet in waterstof, dat vervolgens met koolstofdioxide is geconverteerd naar methaan. Het geproduceerde methaan is op de Nederlandse aardgaskwaliteit gebracht en gebruikt in een gasgestookte verbrandingsketel in een nabijgelegen appartementencomplex.

Voorafgaand aan de bouw van de installatie is studie gedaan naar de invloed van de diverse procesparameters op de conversie van waterstof naar methaan en het energetisch rendement. Tevens zijn de veiligheidsrisico's, de eisen van het uitgaande gasmengsel en de milieuaspecten in kaart gebracht. Op basis van de verkregen informatie zijn de ontwerp- en procescriteria, waaraan de installatie dient te voldoen, opgesteld. In de installatie zijn de diverse veiligheidsvoorzieningen geïmplementeerd. Tevens zijn de benodigde proces- en gaskwaliteitsmetingen ingebouwd. Risicomitigatie heeft plaatsgevonden door de grenswaarden van de gemeten parameters continu te monitoren en bij onder- of overschrijdingen de installatie, op een gecontroleerde wijze, uit te schakelen.

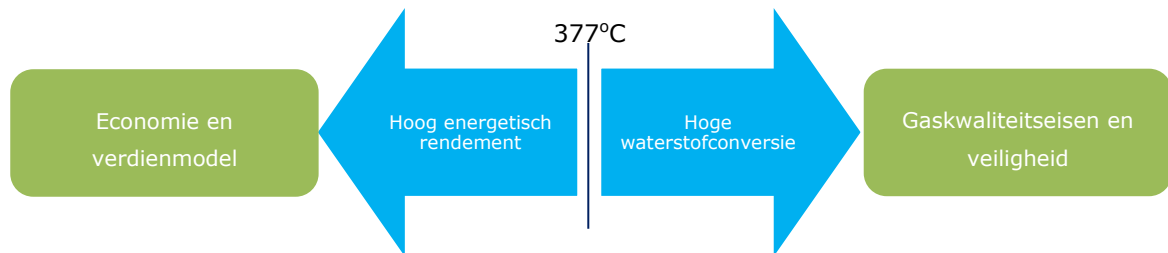
Tijdens de uitvoering van het project is praktijkinformatie verkregen over de technische haalbaarheid van zowel het totale systeem als van de afzonderlijke systeemcomponenten. Zo is de omzetting van elektriciteit naar waterstof en zuurstof uitgevoerd met een energetisch rendement van 47%. De rest van de energie -in de vorm van warmte- kon lokaal niet aangewend worden. Ook bij de katalytische omzetting van waterstof en koolstofdioxide komt warmte vrij, dat eveneens niet kon worden aangewend. Het vastgestelde energetisch rendement van dit methaniseringsproces is bepaald op 73%. Uit de energiebalans van het gehele Power-to-Gas systeem is gebleken dat het energetisch rendement 35% is, zoals is weergegeven in Figuur 42.



Figuur 42: Energiebalans van het Power-to-Gas systeem

Naast de optimalisatie van het energetisch rendement is het van belang dat het uitgaande gas voldoet aan de specificaties, die gelden voor invoeding op het gasnet. Om te kunnen invoeden op het Nederlandse distributienet mag het gas maximaal 0,1 mol% waterstof bevatten. De optimale temperatuur van het methaniseringsproces is dan ook een compromis tussen het hoogst haalbare energetisch rendement en de uitgaande waterstofconcentratie.

Uit theoretische berekeningen is gebleken dat het energetisch rendement van de methanisering maximaal 70-78% kan bedragen. Het vastgestelde energetisch rendement is bepaald op 73%. Het theoretisch berekende optimum (met inachtneming van de waterstofsificatie) ligt bij een systeemtemperatuur van 377°C, zoals is weergegeven in Figuur 43. Voor het maximaliseren van het energetisch rendement is verruiming van de waterstofsificatie voor het openbare gasnetwerk benodigd.



Figuur 43: Temperatuurafhankelijk systeemconfiguratie methanisering

Het gehele Power-to-Gas systeem kan binnen ca. 40 minuten worden opgeschakeld vanuit een stilstaande situatie naar de maximale capaciteit. Hiervoor geldt dat ca. 4 minuten nodig is voor het opstarten van de elektrolyser en ca. 35 minuten voor de methanisering. Het elektriciteitsverbruik van de methanisering is laag ten opzichte van het elektriciteitsverbruik van de elektrolyser. De hoeveelheid elektriciteit, die door het Power-to-Gas systeem wordt verbruikt, is dan ook hoofdzakelijk afhankelijk van de elektriciteitsvraag van de elektrolyser. Hierdoor is de regelsnelheid voor het consumeren van elektriciteit binnen ca. 4 minuten mogelijk.

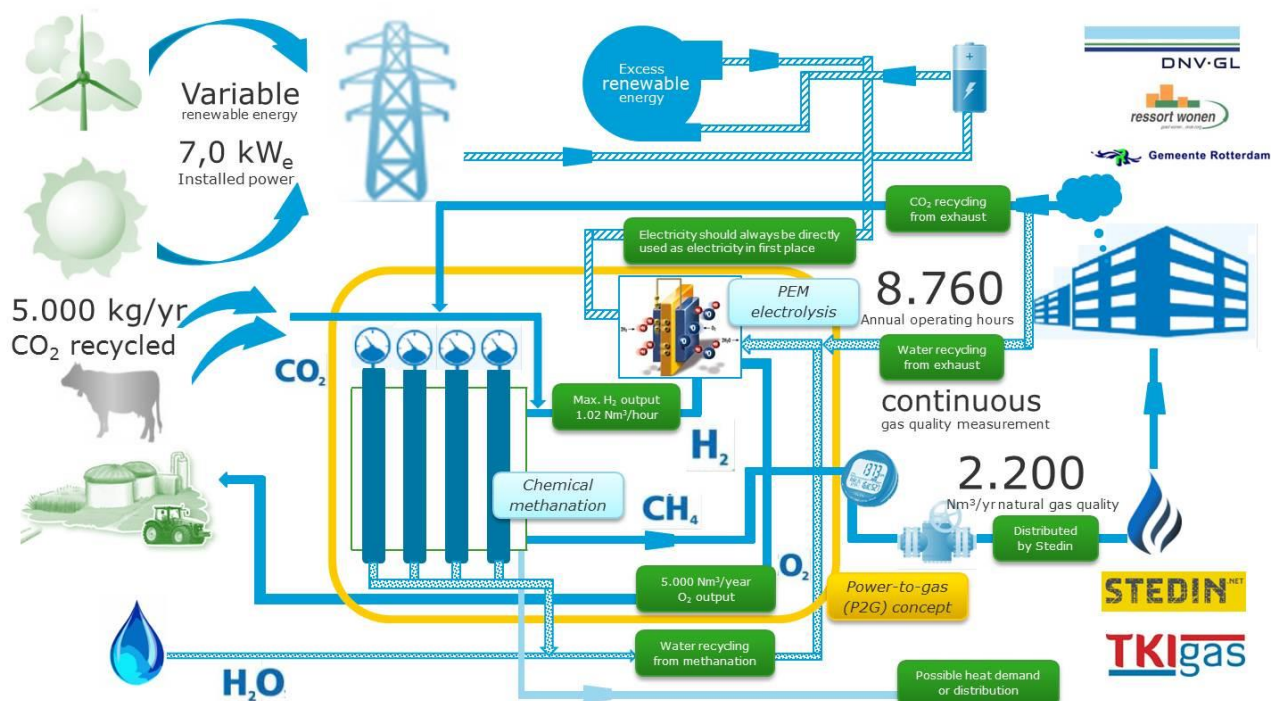
Gedurende de looptijd van het demonstratieproject, heeft de installatie bewezen dat het mogelijk is om op continue basis Power-to-Gas in te zetten voor het nuttig aanwenden van pieken duurzaam opgewekte elektriciteit. Het uiteindelijk geproduceerde synthetisch aardgas voldeed aan de specificaties, die gelden voor invoeding op het Nederlandse gasnet.

6 AANBEVELING VOOR POTENTIELE VERVOLGONDERZOEKEN

Uit onderhavig onderzoek is gebleken dat Power-to-Gas, met voldoende leveringszekerheid, kan worden gebruikt voor energieopslag in het gasnet.

Tijdens het gehele proces komen diverse productstromen vrij, die tot op heden nog niet nuttig zijn aangewend. Toekomstig onderzoek zal zich kunnen richten op het uitbreiden van het systeem met andere technieken om kringlopen van deze productstromen (proceswater, warmte en zuurstof).

Vanuit duurzaamheidsoogpunt is het aan te bevelen om nader onderzoek te verrichten naar de mogelijkheden om water en koolstofdioxide terug te winnen uit de rookgassen van gasgestookte installaties en zo de koolstofkringloop te sluiten, zoals is weergegeven in Figuur 44.



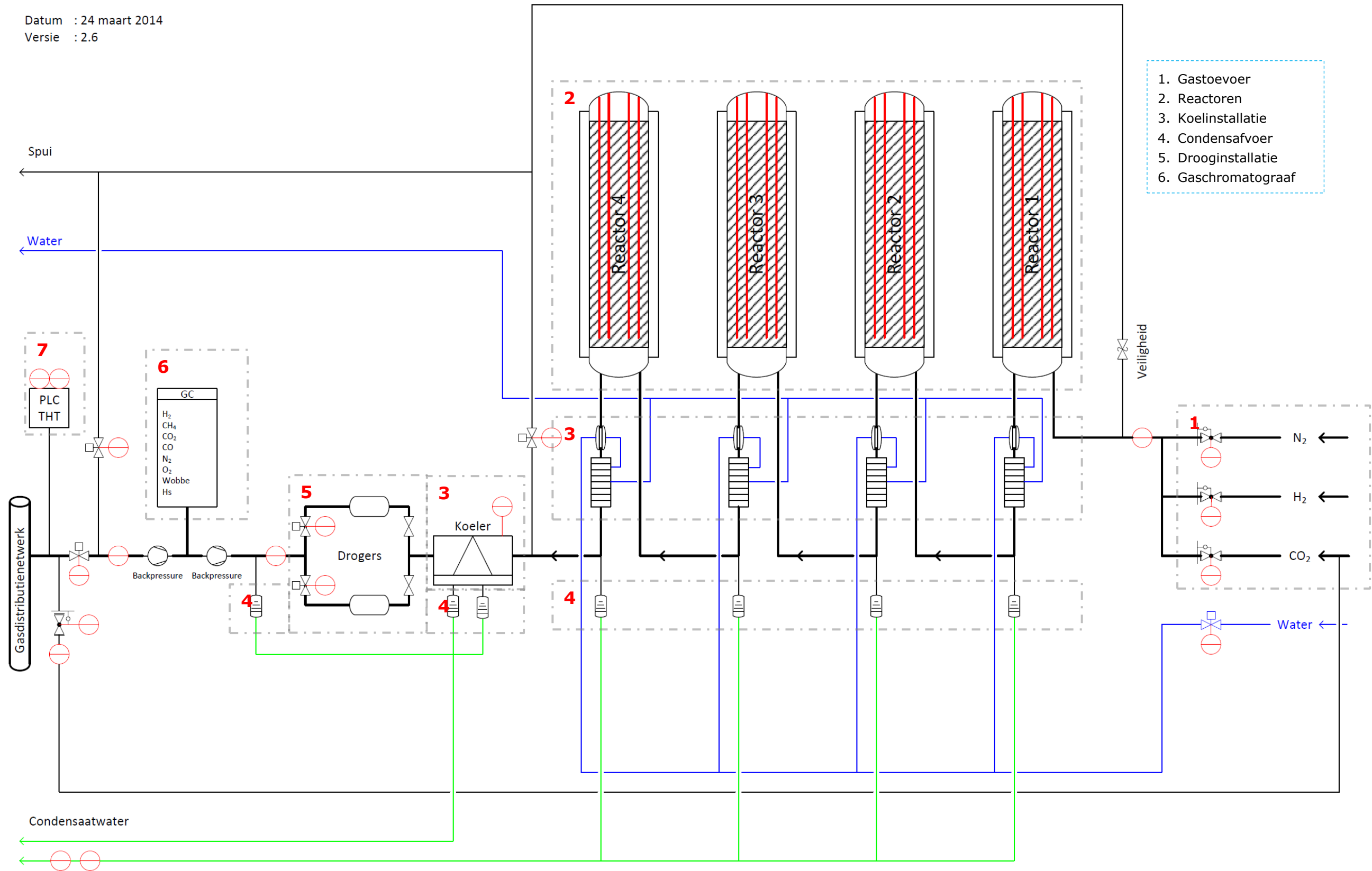
Figuur 44: Potentieel toekomstige systeemconfiguratie

REFERENTIES

- 1 Deutschmann, Knozinger, Kochloefl, Turek, (2009) Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, §2.1.1
- 2 DNV KEMA (2013) System Analysis Power-to-Gas Technology Review.
- 3 Gordon D. Weatherbee, Calvin H. Bartholomew. (1982) Journal of Catalysis, Volume 77, Issue 2, Pages 460–472
- 4 Hogen Installation/Operation instructions S40 II series
- 5 Kiwa (2012) Waterstof in aardgas op Ameland
- 6 Kopyscinski et al. (2011) Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part II, Modeling and sensitivity study, Chemical Engineering Science, 66, 1612–1621
- 7 Modern Language Association (MLA), (2015). "Activation energy", Dictionary.com Unabridged. Random House, Inc.
- 8 Pedersen, K., Skov, A, en Rostrup, J.R. (geen datum). Catalytic aspects of high temperature methanation. Haldor Topsoe Research Laboratories
- 9 Smolinka, (2011) „Stand und Entwicklungspotential der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien. NOW study performed by Fraunhofer ISE and FCBAT.
- 10 Turns, Stephen (2011) An Introduction to Combustion: Concepts and Applications.
- 11 Regeling Gaskwaliteit (2014). Bijlage 2, Bedoeld In Artikel 1 en Artikel 2, Tweede Lid, van de Regeling Gaskwaliteit. Publicatie op 21 juli 2014 in de Staatscourant.
- 12 Scott Fogler, H. (2006) Elements of Chemical Reaction Engineering
- 13 Ross, J.R.H. (2006). Metal Catalysed Methanation and Steam Reforming.
- 14 Potocnik, P. (2010b). Natural Gas. Chapter 5: Sudiro, M. & Bertuccio, A., pages 105 – 126. ISBN 978-953-307-112-1.

BIJLAGE 1 – P&ID METHANISERING

Datum : 24 maart 2014
Versie : 2.6



Figuur 45: P&ID Chemische methanisering

OVER DNV GL

Gedreven door onze doelstelling het veiligstellen van leven, bezit en het milieu (safeguarding life, property and the environment), stelt DNV GL organisaties in staat om de veiligheid en duurzaamheid van hun bedrijf te bevorderen. Door de combinatie van toonaangevende technische en operationele expertise, risicomethodologie en diepgaande kennis van de industrie, stellen wij onze klanten in staat hun besluiten en maatregelen te nemen met vertrouwen en zekerheid. We investeren voortdurend in onderzoek en collaboratieve innovatie om onze klanten en de samenleving te voorzien van operationele en technologische vooruitzichten.
