



ENERGIE

VERFAHRENS- UND KOMPONENTENTWICKLUNG FÜR POWER-TO-GAS UND POWER-TO-PRODUCTS

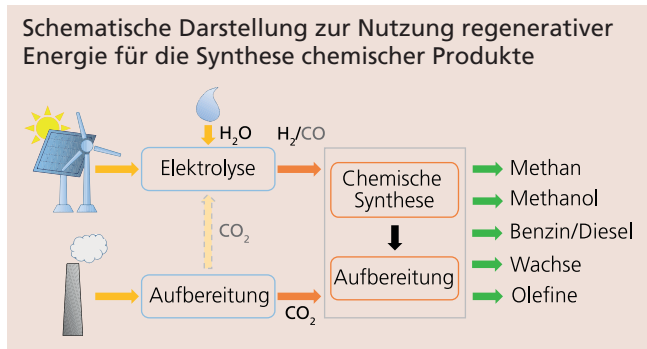
Dr. Matthias Jahn, Dr. Mihails Kusnezoff, Dipl.-Ing. Erik Reichelt, Dr. Stefan Megel

Motivation

Wesentliches Ziel der Energiewende ist der langfristige Umstieg von fossilen auf regenerative Energieträger wie Wind und Sonne. Jedoch sind diese nachhaltigen Quellen nur fluktuativ verfügbar. Somit ist es notwendig, geeignete Technologien zur Speicherung von »Überschussenergie« zu entwickeln. Einige Konzepte basieren auf der Speicherung dieser Energie in chemischen Verbindungen. Dabei können sowohl herkömmliche gasförmige und flüssige Energieträger als auch chemische Wertstoffe die gewünschten Zielprodukte sein. Der dezentrale Anfall der regenerativen Energie bedingt dabei meist dezentrale Verfahrens- und Anlagenkonzepte, die sich in ihren Anforderungen von großskaligen Anlagen deutlich unterscheiden. Die Entwicklung sogenannter Power-to-Gas- und Power-to-Products-Verfahren und der hierfür notwendigen Werkstoffe und Komponenten ist Gegenstand der Forschungstätigkeiten am IKTS.

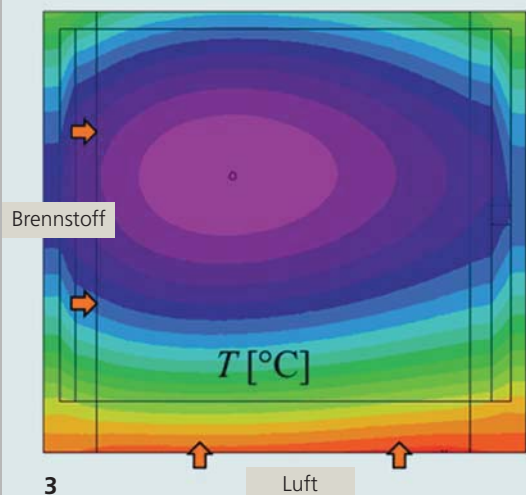
Verfahrenskonzepte

Grundlage aller Konzepte zur Speicherung elektrischer Energie in chemischen Produkten ist die Bereitstellung von Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) bzw. Kohlenstoffdioxid (CO_2). Wasserstoff kann über Elektrolyse aus Wasser gewonnen werden. Dabei stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Neben der etablierten alkalischen Elektrolyse und der PEM-Elektrolyse (Proton Exchange Membrane) ist hier vor allem die Hochtemperaturelektrolyse (SOEC – Solid Oxide Electrolysis Cell) zu nennen. Dieser in der Entwicklung befindliche Prozess weist neben einer höheren Effizienz auch im Hinblick auf das Gesamtkonzept einen weiteren Vorteil auf. Für die Synthese von Kohlenwasserstoffen wird stets eine Kohlenstoffquelle (CO_2) benötigt. Im Gegensatz zu anderen Elektrolyseverfahren erlaubt die SOEC neben der Umsetzung von H_2O auch die Co-Elektrolyse von CO_2 . Auf diesem Weg kann in einem einzelnen Prozessschritt ein für die folgende chemische



Synthese nutzbares Synthesegas aus H_2 und CO hergestellt werden. Die benötigte Quelle für CO_2 kann dabei unterschiedlicher Art sein. Neben Abgasen aus Verbrennungsprozessen wie z. B. in Kraftwerken können auch CO_2 -reiche Abgase aus verschiedenen anderen industriellen Prozessen eingesetzt werden. Besonders in der Stahl- und Zementindustrie fallen solche nutzbaren Abgase an, die jedoch meist einer Aufbereitung und CO_2 -Abtrennung bedürfen. Als vollständig regenerative Kohlenstoffquelle kann CO_2 aus der Luft verwendet werden. Die Abtrennung ist jedoch aufgrund der relativ geringen atmosphärischen Konzentration sehr aufwändig. Wird das CO_2 nicht über eine Co-Elektrolyse in CO gewandelt, kann es auch katalytisch in einer zusätzlichen Prozessstufe gewandelt werden. In einigen chemischen Synthesen kann es auch direkt umgesetzt werden. Zielprodukte können sowohl Methan, welches in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden kann, als auch flüssige Energiespeicher wie Benzin oder Diesel sein. Aber auch Wertprodukte, wie Wachse und Olefine, können mit diesem Ansatz gewonnen werden.

Ein konkretes Verfahrenskonzept ist immer abhängig vom gewünschten Zielprodukt und von der zur Verfügung stehenden CO_2 -Quelle. Je nachdem ist mitunter eine thermische Koppelung einzelner Prozessschritte möglich. Für die meist kleinskaligen dezentralen Anlagen ist eine hohe Wärmeintegration und geschickte Verschaltung verschiedener Teilprozesse von ent-



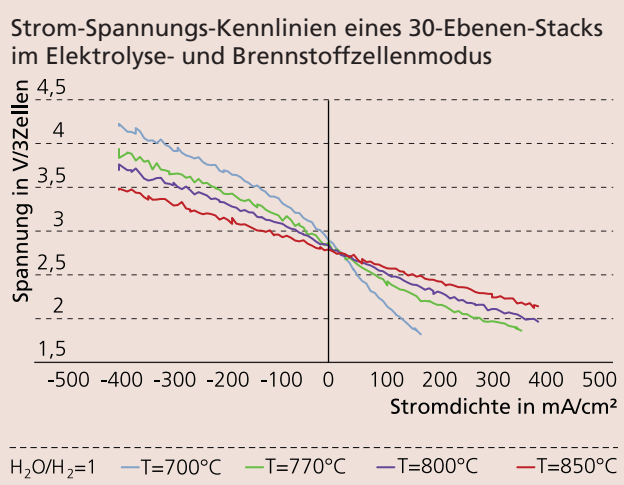
scheidender Bedeutung, da nur so ausreichend hohe Wirkungsgrade zu erreichen sind. So kann z. B. die Abwärme exothermer Synthesestufen zur Verdampfung des in der SOEC benötigten Wassers genutzt werden. Auch die interne Nutzung eventuell auftretender Nebenprodukte beeinflusst die Effizienz der einzelnen Konzepte entscheidend. Um möglichst geeignete Verschaltungen der einzelnen Prozessstufen zu identifizieren, erfolgt die Auslegung der Verfahren auf Basis von Prozesssimulationen. Auch an die Belastbarkeit bei dynamischen Betriebsfällen stellen die dezentralen Anlagen höhere Anforderungen als großindustrielle Prozesse. Dies muss sowohl bei der Entwicklung einzelner Prozessstufen wie der Elektrolyse und der chemischen Synthese als auch bei Werkstoffentwicklung berücksichtigt werden.

Elektrolyse

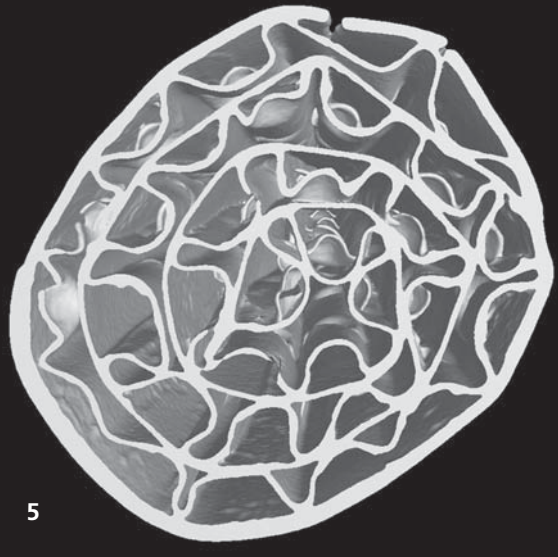
Der Hochtemperatur-Elektrolyseur (SOEC), auch als Festoxid- oder oxidkeramische Elektrolysezelle bekannt, verfügt über ein beachtliches Wirkungsgradpotential bei der Wasserstoffgewinnung. Durch die direkte und gut steuerbare Umwandlung von elektrischer in chemische Energie des Wasserstoffs bei gleichzeitiger Wärmeproduktion und dadurch Kompensation der endothermen Wasserzerlegung birgt eine SOEC das Potential für sehr hohe Wirkungsgrade bei der Wasserstoffherzeugung (nahe 98 %). Durch den Betrieb bei hohen Temperaturen ($T = 700\text{ °C} - 1000\text{ °C}$) ist es möglich den Widerstand der Zelle erheblich zu senken und Pt-freie Katalysatoren in den Elektroden einzusetzen. Der Aufbau eines SOEC-Moduls ist dem der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) sehr ähnlich. Dadurch ist es möglich, diese Module abwechselnd als Elektrolyseur und Brennstoffzelle zu betreiben. Dies erlaubt z. B. je nach den aktuellen Anforderungen die Speicherung von Energie aus dem Netz oder deren Einspeisung in das Netz. Für die Kopplung mit chemischen Prozessen, wie z. B. die Synthese von Kraftstoffen, bietet sich darüber hinaus der Vorteil, dass die Abwärme exothermer Prozessstufen für die Verdampfung des Wassers genutzt werden und so die Wärmeintegration des Gesamtprozesses verbessert werden kann. Im Gegensatz zur alkalischen Elektrolyse und zur PEM-Elektrolyse gibt es bei der Hochtemperatur-Elektrolyse vor allem im Bereich der Langzeitstabilität noch Entwicklungsbedarf. In diesem Punkt unterscheidet sich die SOEC bisher noch von der Hochtemperaturbrennstoffzelle, die bereits auf einem kommerzialisierbaren Entwick-

lungsstand angelangt ist. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen einer SOEC ist es möglich, dass die effiziente Wasserzerlegung auch in Anwesenheit weiterer Gasbestandteile direkt an der Anode der SOEC durchgeführt werden kann, weil die SOEC-Anode katalytisch aktive Komponenten wie z. B. Nickel beinhaltet. Durch die örtliche Kopplung endothermer Wasser-Elektrolyse und exothermer elektrochemischer Verlustleistung der Zelle wird das Kühlen der Elektrolysezelle, was z. B. im Fall der PEM-Elektrolyse einen zusätzlichen großen Luftstrom durch die Zelle erfordert, stark vereinfacht. Weiterhin ist die elektrische Energie, die für die Wasserzerlegung bei 800 °C notwendig ist, im Vergleich zur bei Raumtemperatur benötigten Energie geringer. Diese Tatsache ist thermodynamisch begründet und wurde experimentell nachgewiesen.

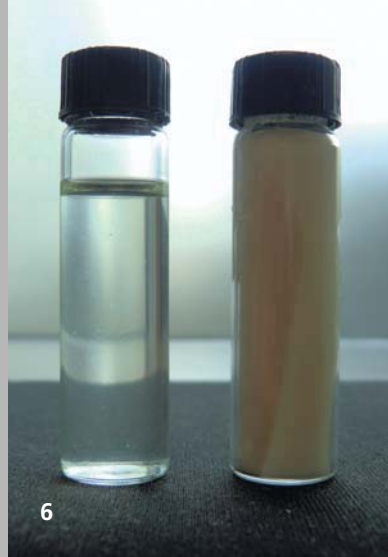
Die Herausforderung der bisher im Vergleich zum Brennstoffzellenbetrieb höheren Degradation wird derzeit von Wissenschaftlern in den USA (Ceramtec, Inc.) [1] und Europa (Haldor Topsoe A/S) [2] angegangen. Die Degradation aller Stack-Komponenten unter Wasserdampf ist weitestgehend noch uner-



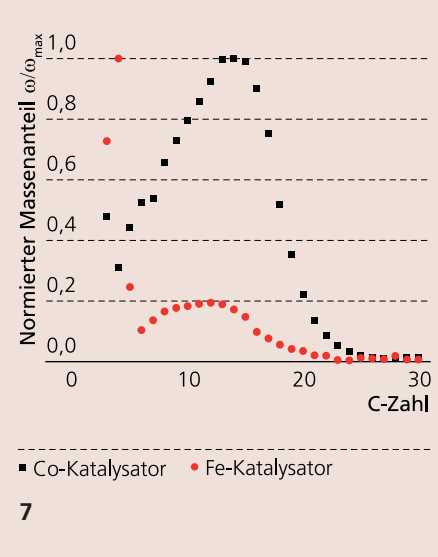
- 1 30-Ebenen-CFY-Stack in Transportvorrichtung.
- 2 Laboranlage zur Methanisierung und Fischer-Tropsch-Synthese.
- 3 Temperaturverteilung in einer Hochtemperatur-Elektrolysezelle.
- 4 Mk351-Interkonnektoren mit Schutzschicht aus Entwicklung mit Plansee SE.



5



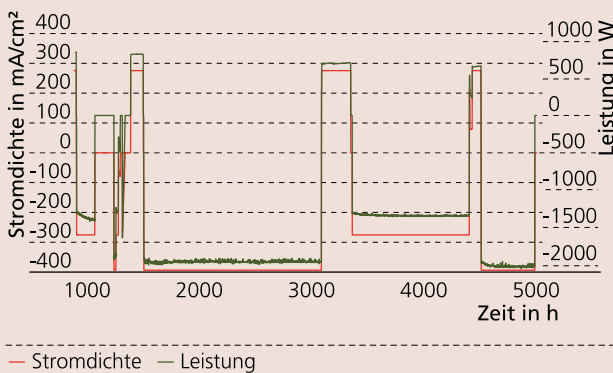
6



7

ENERGIE

Langzeittest eines 30-Ebenen CFY-Stack im Elektrolysebetrieb



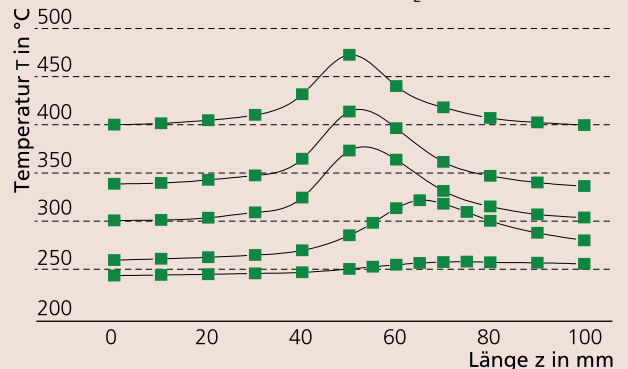
forscht. Da allerdings zu erwarten ist, dass alle weiteren Komponenten des gegenwärtigen SOFC-Moduls in diesem Betriebsmodus den Belastungen standhalten können, konzentrieren sich die Forschungsaktivitäten auf die Zellentwicklung. Ein weiteres Entwicklungsziel ist die Darstellung eines stabilen Betriebs unter erhöhtem Druck. Bei der Entwicklung der Zellen kann dabei auf umfangreiche Erfahrungen aus dem Bereich der SOFC-Entwicklung zurückgegriffen werden. Seit 1998 wird am IKTS ein planarer Stack (sog. CFY-Stack) für die Anwendung im SOFC-Bereich entwickelt und hat gegenwärtig eine kommerzielle Reife erreicht. Auf Basis dieser Plattform werden zurzeit SOEC-taugliche Stacks entwickelt. Dabei werden Zellen auf der Basis von dünnen ZrO_2 -basierten Elektrolyten eingesetzt.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine sehr geringe Langzeitdegradation. Verantwortlich dafür ist eine sehr homogene Temperaturverteilung im Stack, die im thermoneutralen Betriebspunkt erreicht wird. Unter diesen Bedingungen wird im Stack durch Strom genau so viel Wärme produziert wie für die Wasserdampferzeugung notwendig ist. Die Betriebsbedingungen für diesen Punkt können mittels Simulation vorhergesagt und später im Betrieb eingestellt werden. Das Simulationsmodul bildet einen wesentlichen Baustein für die Integration von Stacks in SOEC-Systeme. Es ist durchaus möglich, die Stacks im leicht exothermen Betriebspunkt zu betreiben. Dabei wird ein Überschuss an Wärme produziert. Dies kann für das Erreichen eines hochintegrierten Gesamtprozesses von Vorteil sein.

Chemische Synthesen

Im Bereich der chemischen Synthesen werden insbesondere die Methanisierung und die Fischer-Tropsch-Synthese betrachtet. Die Anwendung neuer strukturierter keramischer Katalysatorträger steht in beiden Fällen im Fokus der aktuellen Untersuchungen. Diese auf keramischer Folientechnologie basierenden Strukturen erlauben eine gezielte Einstellung des Verweilzeitverhaltens und die Reduzierung von Temperaturgradienten und Hotspots. Die Trägerstrukturen zeichnen sich dadurch aus, dass Stoff- und Wärmetransporteigenschaften gegenüber bisher untersuchten Waben und Pelletschüttungen verbessert werden können. Insbesondere bei Mehrphasenreaktionen wie der Fischer-Tropsch-Synthese haben Stoff- und Wärmetransport einen entscheidenden Einfluss auf die Produktselektivitäten. Da aus dem typischen Produktgemisch der Fischer-Tropsch-Synthese nur bestimmte Fraktionen als Zielprodukte gewünscht sind, ist das gezielte Einstellen der Selektivität von entscheidender Bedeutung. Bei den Untersuchungen zur Anwendung der neuartigen Trägerstrukturen für die Fischer-Tropsch-Synthese stehen insbesondere Wachse sowie kurzkettige Olefine als Zielprodukte im Fokus. Beide Produkte sind im Gegensatz zu Methan und Diesel bzw. Benzin nicht nur stoffliche Energiespeicher, sondern auch wichtige Zwischen- und Endprodukte der chemischen Industrie, die bisher aus Rohöl gewonnen werden. Im Vergleich zu fossilen Produkten weisen z. B. die synthetischen Wachse neben ihrer nachhaltigen Produktion auch weitere vorteilhafte Eigenschaften auf. So sind sie frei von aromatischen und polyzyklischen Verbindungen und daher besonders für die Anwendung in der Kosmetikindustrie geeignet [3].

Temperaturprofile für verschiedene Eintrittstemperaturen bei der Methanisierung mit H_2/CO





Dieses Beispiel demonstriert, dass die Konzepte zur Nutzung von Überschussstrom auch die Herstellung von Produkten hoher wirtschaftlicher Bedeutung ermöglichen. Für die gezielte Produktion von Wachsen werden Co-basierte Katalysatoren eingesetzt. Zur Steigerung der Reduzierbarkeit und der Aktivität wird z. B. Ru verwendet. Kurzkettige Olefine stellen ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie dar. Für die Synthese werden promotierte Fe-Katalysatoren genutzt. Da hohe Ausbeuten an Olefinen eine geringe Verweilzeit und ein enges Verweilzeitenspektrum erfordern, eignen sich die neuen Träger in besonderem Maße für die Übertragung des bisher industriell genutzten Wirbelschichtverfahrens auf Festbettreaktoren. Die Identifizierung geeigneter Katalysatorsysteme ist ein wesentlicher Bestandteil der Arbeiten zur Olefinsynthese. Für die Methanisierung werden verschiedene Ni-basierte Katalysatorsysteme präpariert und getestet. Im Fokus steht dabei insbesondere die Nutzung von CO_2 aus der Luft bzw. aus Abgasströmen für die Synthese von CH_4 . Da in der vorgelagerten Elektrolyse neben H_2 auch CO aus CO_2 bereitgestellt werden kann, erfolgen die Messungen sowohl mit CO_2 als auch mit CO . Aufgrund der im Vergleich höheren Exothermie bei der Methanisierung mit CO wird für die Bewertung der Trägerstrukturen diese Reaktion herangezogen. Die Katalysatoren werden dabei in Pulverform eingesetzt oder über Washcoating-Prozesse auf die strukturierten Träger aufgebracht. Über die Messung von Temperaturprofilen wird der Einfluss der Strukturen auf den Wärmetransport im Bett beurteilt.

Entwicklungsstand und aktuelle Forschungsarbeit

Basierend auf den in der Vergangenheit durchgeführten Entwicklungsarbeiten im Bereich der SOFC wurde eine Hochtemperatur-Elektrolysezelle erfolgreich aufgebaut und getestet. Die aktuellen Arbeiten konzentrieren sich auf den Stackaufbau, die Reduktion von CO_2 zu CO und auf die Verbesserung der Langzeitstabilität. Im Bereich der chemischen Synthesen wurden neue keramische Katalysatorträger entwickelt und getestet. Den Schwerpunkt der aktuellen Arbeiten bilden die Untersuchungen zur Steigerung der Selektivität für hochwertige Zielprodukte wie Wachse und Olefine. Zur Systemauslegung wurde ein Prozessmodell auf Basis von Matlab/Simulink erstellt, welches Prognoserechnungen für unterschiedliche Prozesskonzepte ermöglicht und somit eine Effizienzbewertung erlaubt. Für die Nutzbarmachung von Kohlendioxid aus der Luft als

Kohlenstoffquelle gibt es noch weiteren Entwicklungsbedarf, um das Verfahren wirtschaftlich darstellen zu können. Da es durch die Kopplung von Hochtemperaturolektrolyse und Fischer-Tropsch-Synthese möglich ist sowohl alternative Kraftstoffe als auch Basischemikalien herzustellen, eröffnet sich durch das Verfahrenskonzept ein sehr großes Anwendungsgebiet zum Einsatz von Überschussstrom aus regenerativen Energien für chemische Synthesen. Dabei können je nach Einsatzgebiet kundenspezifische Lösungen erarbeitet werden.

Leistungs- und Kooperationsangebot

- Entwicklung von anwendungsangepassten Verfahrenskonzepten und Reaktoren
- Prozess- und Reaktorsimulation
- Innovative keramische Trägerstrukturen für den Einsatz in Synthesereaktionen
- Katalysatorentwicklung und -screening
- Hochtemperatur-Elektrolysezellen, -Stacks und -Module
- Auslegung und Bau von Reaktoren und Pilotanlagen

Quellen

- [1] S. Elangovan, J. Hartvigsen, D. Larsen, I. Bay, F. Zhao, ECS Transactions, 35 (1) 2875-2882 (2011)
- [2] M. Petitjean, M. Reytier, A. Chatroux, L. Bruguière, A. Mansuy, H. Sassoulas, S. Di Iorio, B. Morel, J. Mougín, ECS Transactions, 35 (1) 2905-2913 (2011)
- [3] M. Bekker, N. R. Louw, V. J. Jansen van Rensburg, J. Potgieter, International Journal of Cosmetic Science, 35 (1) 99-104 (2013)

5 Computertomographische Aufnahme einer keramischen Folienstruktur.

6 Flüssige und wachsförmige Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese.

7 Produktzusammensetzung bei der Fischer-Tropsch-Synthese.

8 Katalysatorpräparation.

9 Stackeinbau in Fügemaschine.