

Wasserelektrolyse und Synthesegas- prozesse – Schlüsseltechnologien für Energiespeicherung und Sektorkopplung

Dr.-Ing. Andreas Lindermeir

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

10. Niedersächsische Energietage,
Hannover, 7.11.2017



efzn

Energie-Forschungszentrum
Niedersachsen

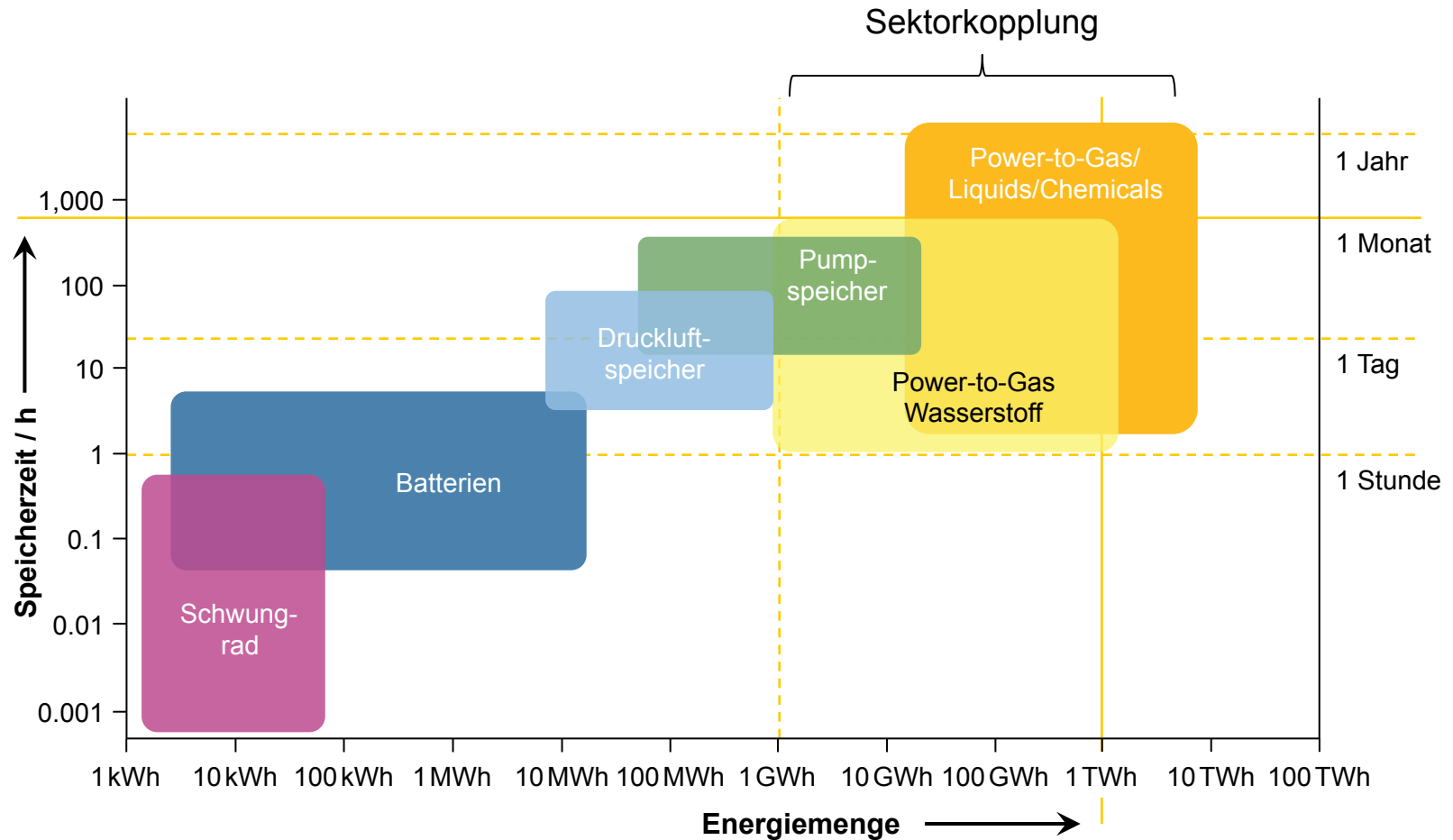
Übersicht

- Wasserstoff als Speichermolekül
- Technologien der Wasserelektrolyse
- Möglichkeiten zur Nutzung von Wasserstoff
- Chemische Umsetzung von Wasserstoff
 - „Power to Gas“ – Methanisierung
 - „Power to Liquids“ – Fischer-Tropsch-Synthese
 - „Power to Chemicals“ – Methanol-Synthese
- Kritische Bewertung



evm.de

Speicherung elektrischer Energie



Basierend auf: Itm-power.com

Wasserstoff



- Ist in Form von Wasser in großen Mengen vorhanden
- Hat die höchste **gravimetrische** Energiedichte aller chemischen Verbindungen (33,3 kWh/kg), Vergleich Diesel ca. 12 kWh/kg
- Im Vergleich zu Erdgas aber nur ein Drittel der **volumetrischen** Energiedichte (3 kWh/m³)
- Ist prinzipiell in allen Bereichen (Strom, Wärme, Verkehr) einsetzbar und flexibel in andere Energieträger umwandelbar
- Besitzt als kleinstes Atom ein großes Diffusionsvermögen
- Kann zur Versprödung von Metallen und Dichtungen führen
- Ist in konventionellen Gaskraftwerken schwierig zu verbrennen
- Ist **sehr energieintensiv** in der Herstellung

Wasserstofferzeugung

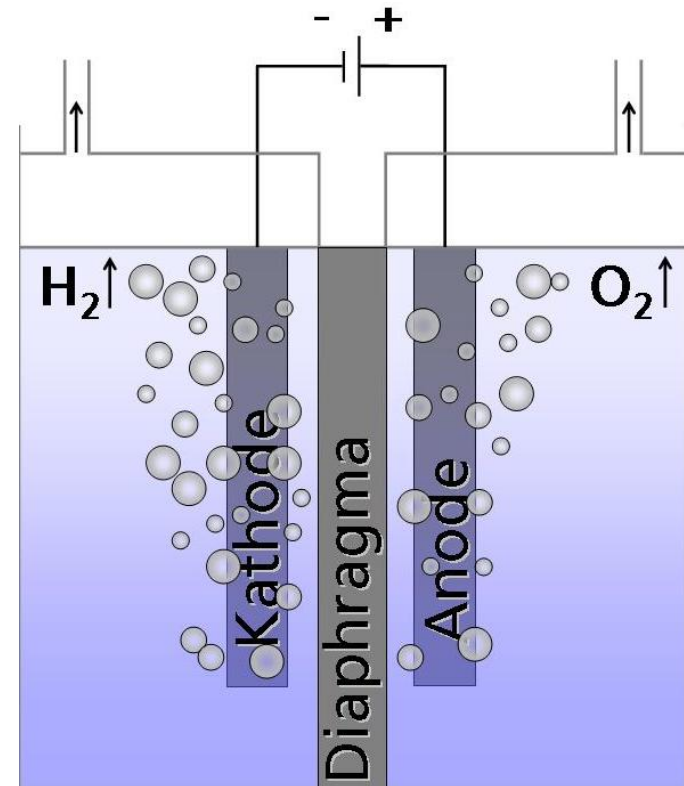
- **Fossile Rohstoffe** (Erdgas, Benzin, Schweröl, Kohle) **(70%)**
„Steam Reforming“: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}$
- **Chemische Prozesse** (Nebenprodukt) **(25%)**
Ethylen-Herstellung: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
- **Elektrolyse** (Nebenprodukt) **(5%)**
Chlor-Herstellung: $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

Weitere Verfahren

- Wasser-Elektrolyse (**aktuell << 1%**)
- Biomassevergasung
- Thermische H_2O -Spaltung (Forschung)
- Photokatalyse (Grundlagenforschung)

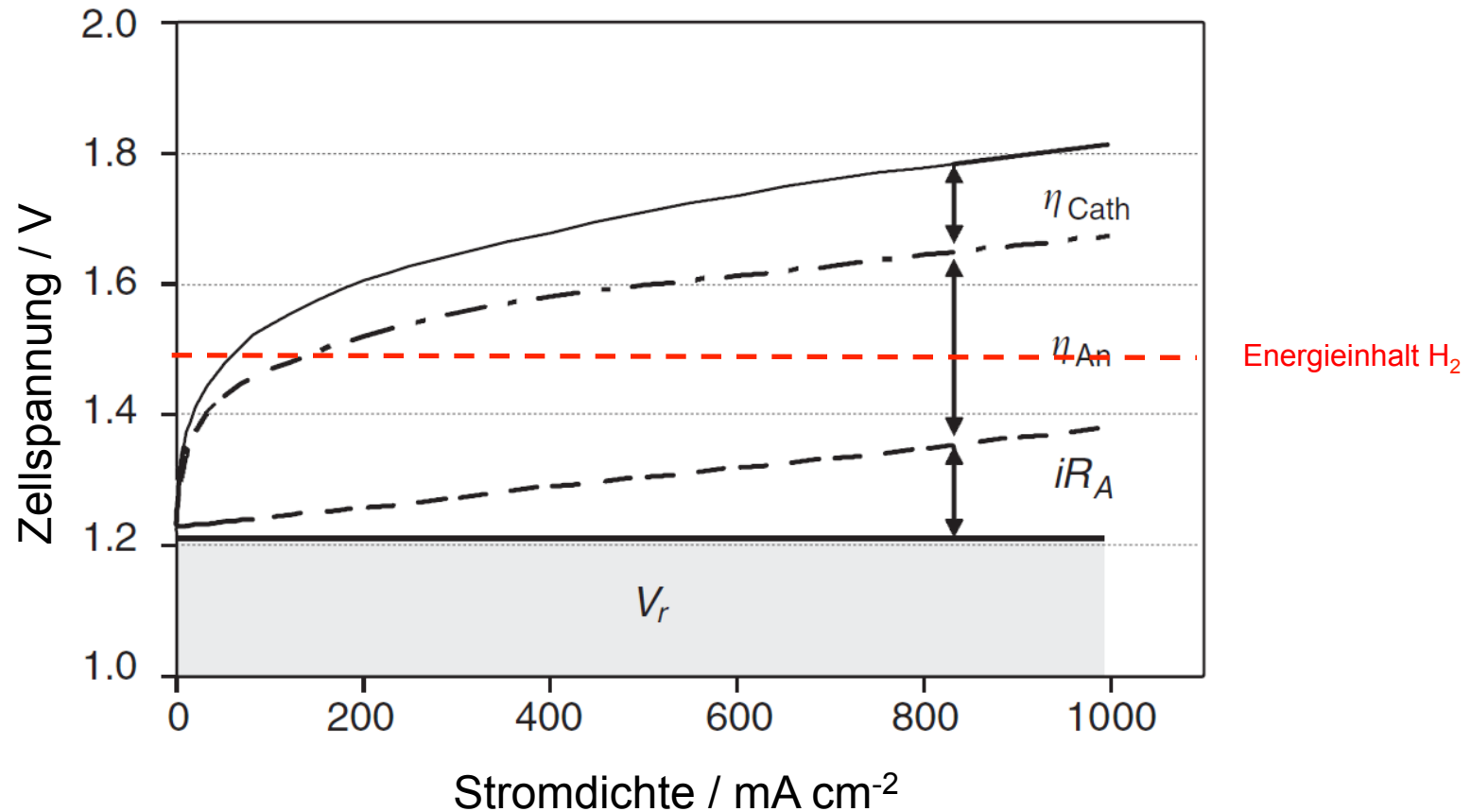
Wasserelektrolyse

- Wasserspaltung durch elektrische Energie: $2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2$
- Theoretischer Energiebedarf 286 kJ/mol oder 143 MJ/kg
- Wirkungsgrade 70 – 80%
- Bei Strompreis von 5 ct/kWh: **2,5 €/kg**
- Elektrolysetechnologien
 - Alkalisch (AEL)
 - PEM (PEMEL)
 - Hochtemperatur (SOEC)
- Atmosphärische, Druckelektrolyse



ifam-dd.fraunhofer.de

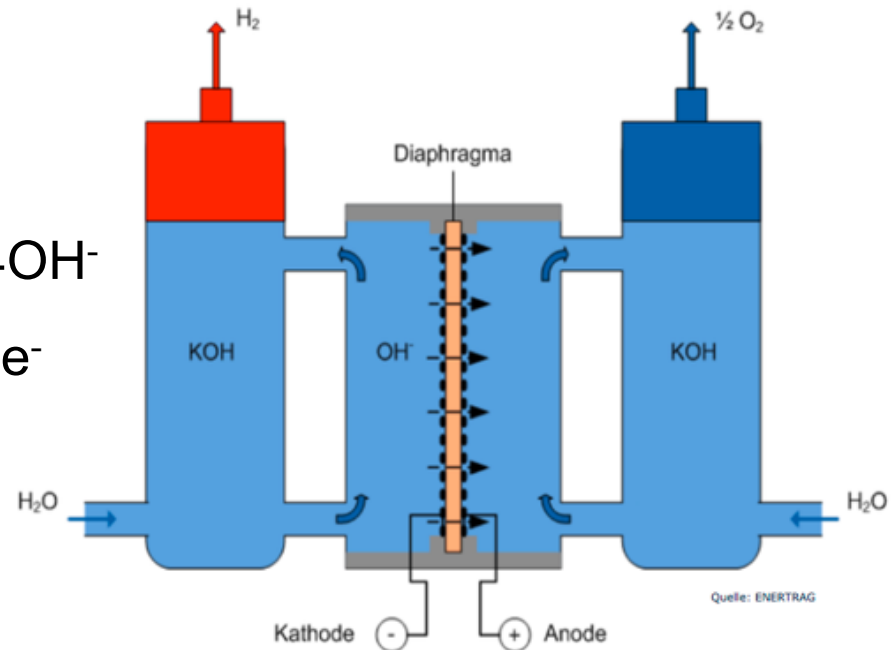
Spannung x Strom = Leistung



Smolinka, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources

Alkalische Elektrolyse: Funktionsprinzip

- Elektrolyt 30-40 Gew.% KOH
- 40-90 °C, 1-30 bar
- Nickelbasierte Elektroden
- Kathode $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$
- Anode $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
- Trennung durch poröses Diaphragma
- Zellgröße bis 3 m², mehrere Hundert Zellen in Serie („Stack“)
- Seit Jahrzehnten Stand der Technik



www.enertrag.com

Alkalische Elektrolyse: Praxisbeispiel



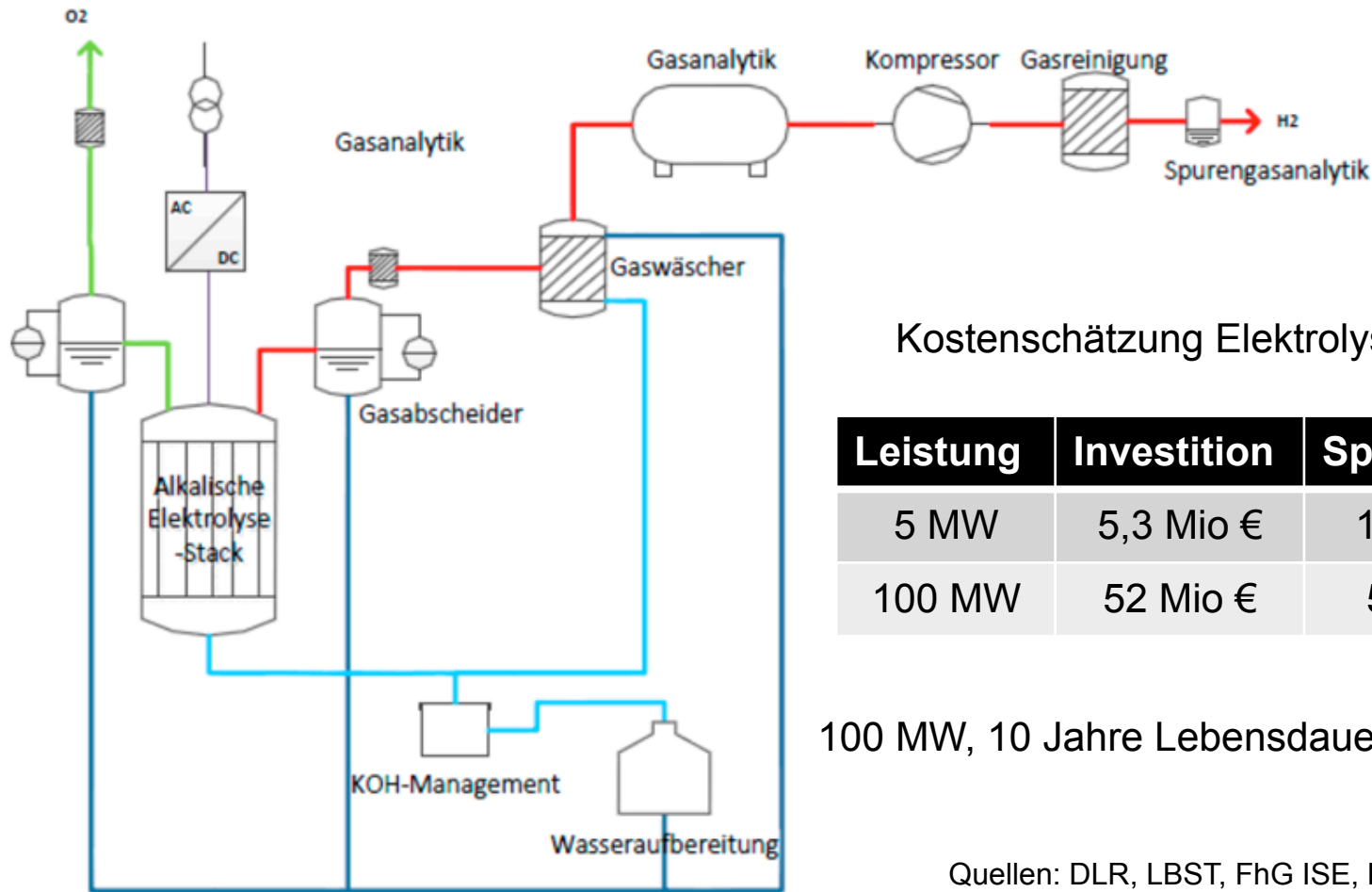
28 Elektrolyseure a $760 \text{ m}_N^3/\text{h H}_2$ für die Düngemittelherstellung (Zimbabwe)
Gesamtkapazität von $21.000 \text{ m}_N^3/\text{h H}_2$, installiert in den Jahren 1972 – 1974

Audi/EWE e-gas-Anlage Werlte

- Vortrag Thomas Götze (EWE) Fachforum 1, 8.11.
- 3 Stacks mit insgesamt 6 MW Elektrolyseleistung
- 3 m² Elektrodenfläche
- Stromdichte ca. 3 kA/m²
- Installiert von Enertrag (Bamag-Technologie)
- Wasserstoff wird nach Zwischenspeicherung zu Methan umgesetzt



Alkalische Elektrolyse: Anlagenkonzept



Kostenschätzung Elektrolyseanlage

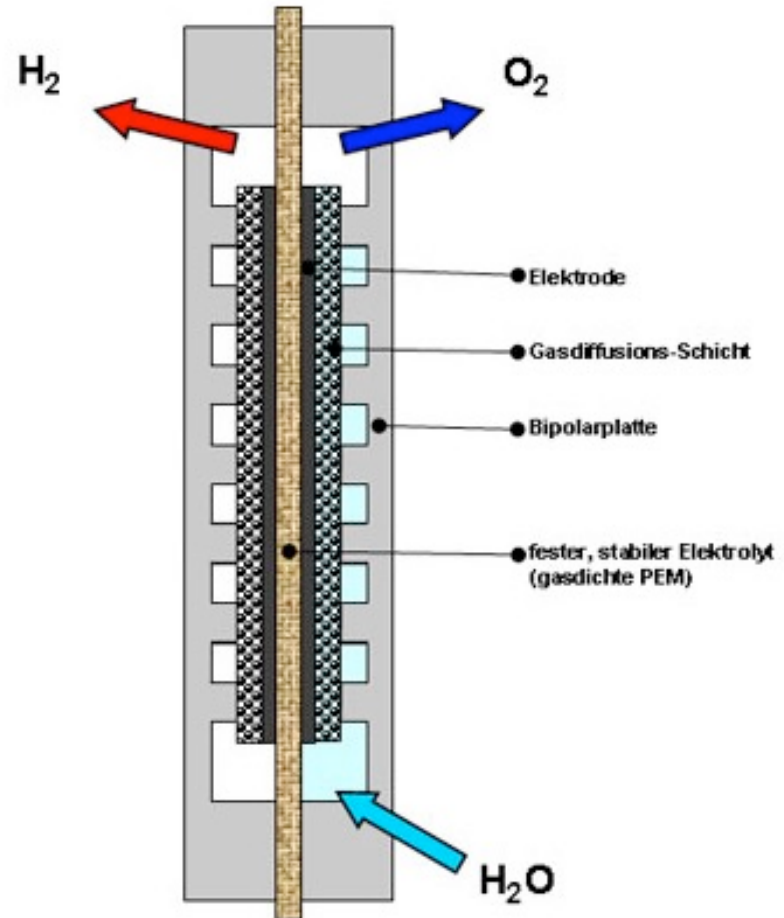
Leistung	Investition	Spez. Kosten
5 MW	5,3 Mio €	1070 €/kW
100 MW	52 Mio €	520 €/kW

100 MW, 10 Jahre Lebensdauer: **0,3 € / kg H₂**

Quellen: DLR, LBST, FhG ISE, KBB 2015

PEM-Elektrolyse: Funktionsprinzip

- Protonenleitende Polymermembran als Elektrolyt
- 50-80 °C, 1 - >50 bar
- Edelmetallbasierte Elektroden (Ir, Pt)
- Kathode $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$
- Anode $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$
- Zellgröße deutlich $< 1 \text{ m}^2$, Stackbauweise
- Module mit einigen MW Leistung kommerziell verfügbar



www.industry.siemens.com

PEM-Elektrolyse: Praxisbeispiel

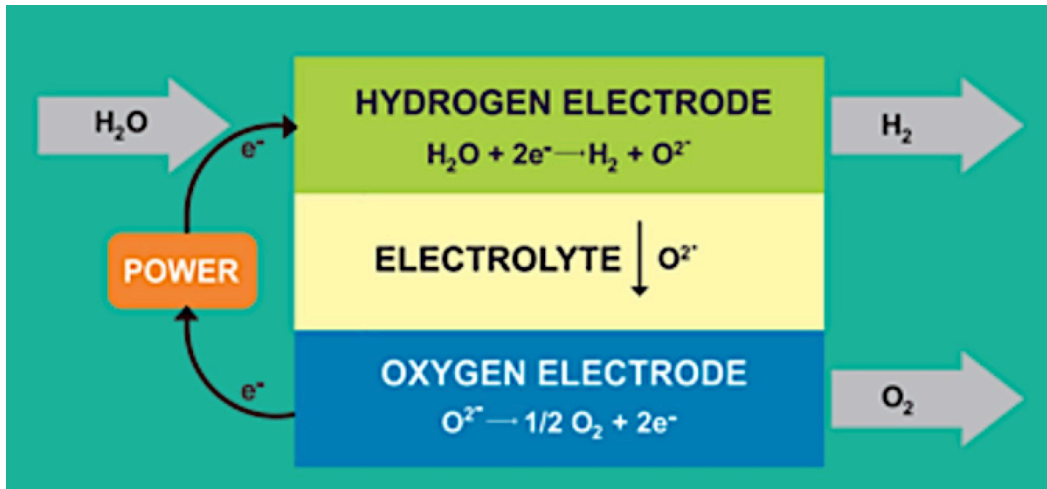


www.industry.siemens.com

Siemens Silyzer 200

- Stackleistung 1,25 MW
- Druck bis 35 bar
- H₂-Produktion 225 Nm³ h⁻¹
- Reinheit > 99,5%
- Gesamtabmessungen 6,3 x 3,1 x 3,0 m
- Systemwirkungsgrad 65 – 70%
- Lebensdauer > 80000 h

HT-Elektrolyse: Funktionsprinzip



www.h2epower.net/technology/

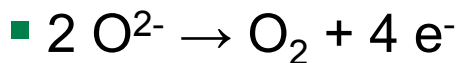
- 700 – 1000 °C
- 1 – 30 bar
- Reversibel betreibbar (Rückverstromung)

- Sauerstoffionenleitende Membran als Elektrolyt
- Elektroden auf Basis von Nickel (Kathoden) und Perowskitkeramiken (Kathode)
- Kathode: $2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{O}^{2-}$
- Anode: $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$

Option: Co-Elektrolyse von H₂O und CO₂

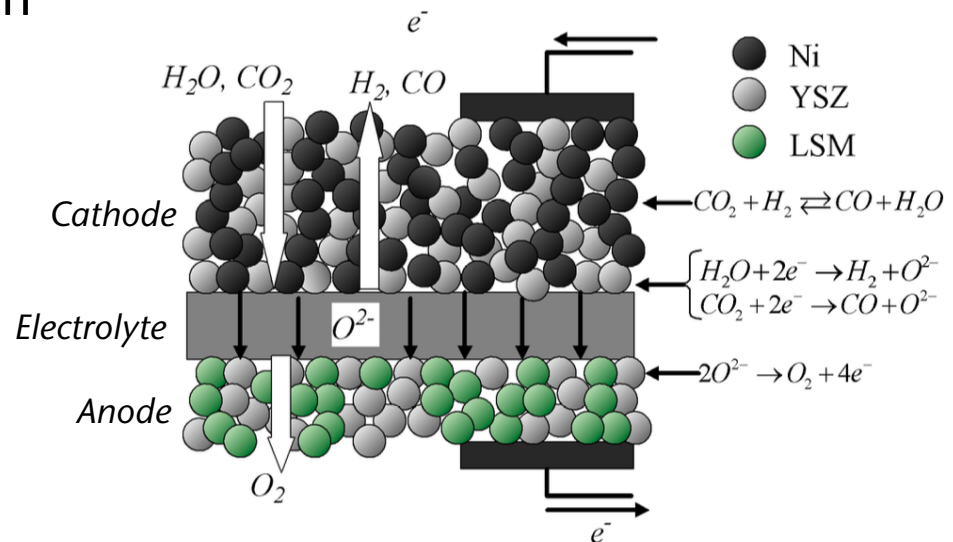
- Gleichzeitige Umsetzung von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid
- Herstellung von „Synthesegas“ (H₂ + CO)

Anodenreaktion



Kathodenreaktionen

- $2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 2 H_2 + 2 O^{2-}$
- $CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO + O^{2-}$
- $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$



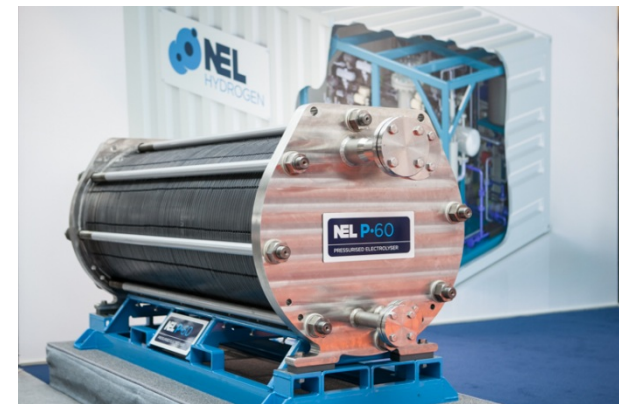
www.pdf.semanticscholar.org/

Vergleich Elektrolisetechnologien

- Hochtemperatur / Festoxid (SOEC)
 - Forschungsstadium
 - Langfristig sehr interessant
- PEM-Elektrolyse
 - > 10 MW angekündigt für 2019
 - Verfügbarkeit Iridium-Katalysator?
- Alkalische Elektrolyse
 - Erprobte Technologie
 - Preiswertere Materialien
 - Gute Entwicklungsmöglichkeiten

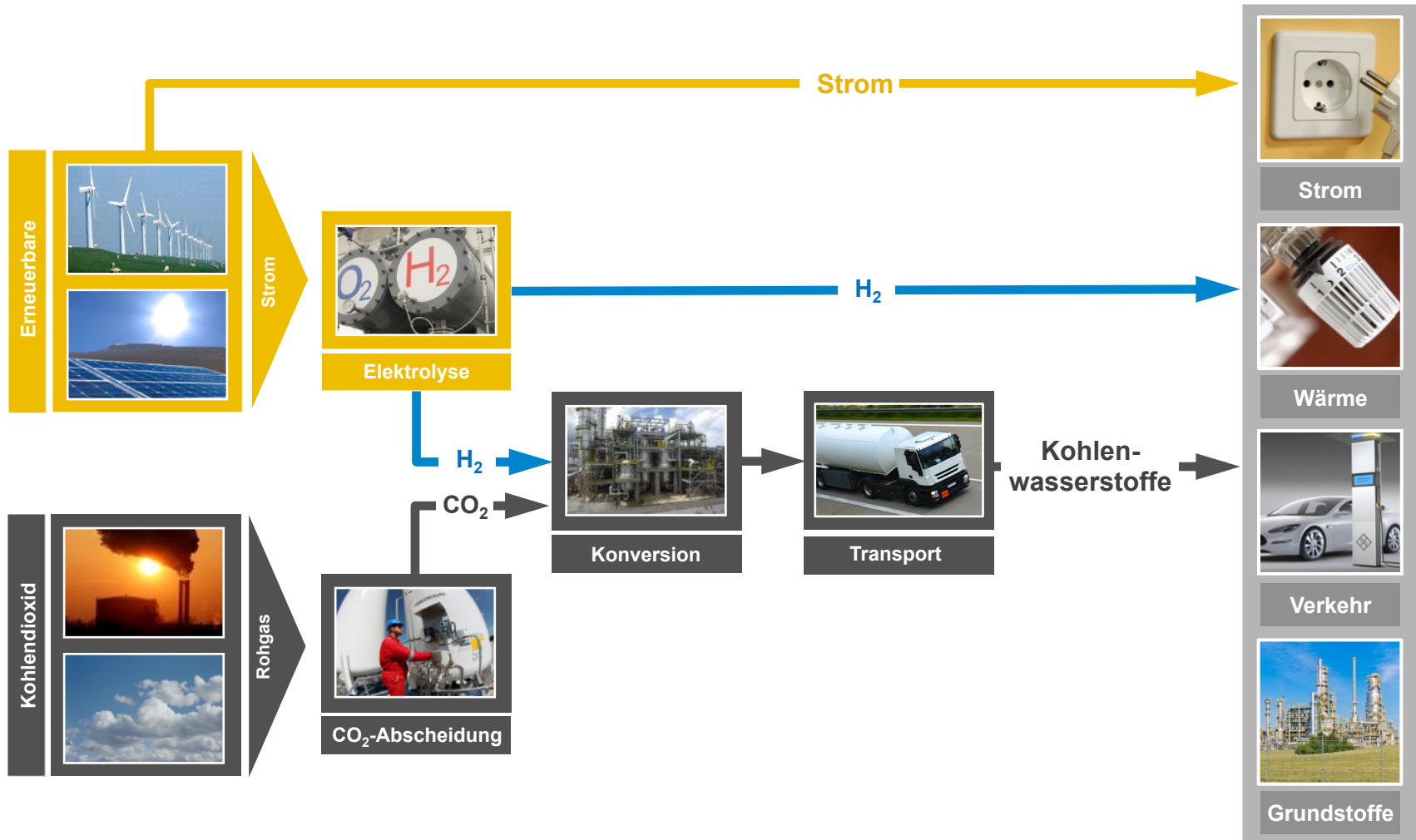


siemens.com



Nel-hydrogen.com

Power to ? – Power, Heat, Gas, Liquid



Übersicht

- Wasserstoff als Speichermolekül
- Technologien der Wasserelektrolyse
- Möglichkeiten zur Nutzung von Wasserstoff
- Chemische Umsetzung von Wasserstoff
 - „Power to Gas“ – Methanisierung
 - „Power to Liquids“ – Fischer-Tropsch-Synthese
 - „Power to Chemicals“ – Methanol-Synthese
- Kritische Bewertung



evm.de

Potenziale von CO₂-Quellen

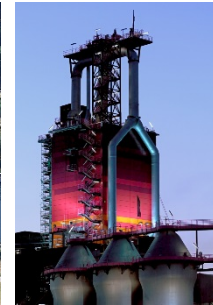


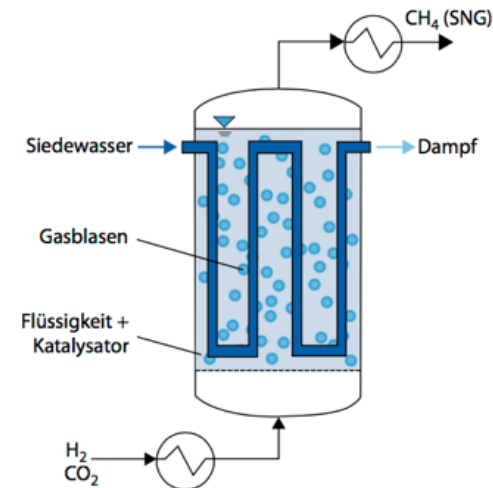
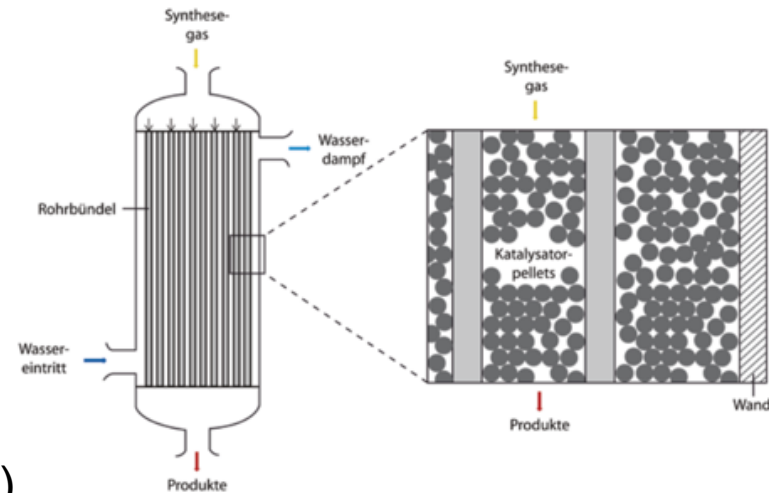
Foto: © Martina Nolte, Lizenz: Creative Commons by-sa-3.0 de

CO ₂ -Quelle	Jährlicher CO ₂ -Volumenstrom in Mio. Nm ³ /a	Aufnahmepotential für überschüssige el. Energie in TWh/a	Klimaneutral
Abscheidung aus Umgebungsluft	unbegrenzt	unbegrenzt	ja
herkömmliche Biogasanlagen	3.000	61	ja
Biogasanlagen mit Biomethaneinspeisung	160	3	ja
Bioethanolanlagen	295	6	ja
Kläranlagen	unbekannt	unbekannt	ja
Fossile Verbrennungsprozesse	unbekannt	unbekannt	nein
Stahlindustrie	8.430	172	nein
Zementindustrie	5.000	94	nein
Chemische Industrie	7.880	161	nein

Quelle: S. Hey

Methanisierung: Grundlagen

- Sabatier Prozess
 - $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Wassergas-Shift-Nebenreaktion
 - $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- Stark exotherm (–160 bis –200 kJ/mol)
→ Wärmenutzung
- 300 – 500°C, bis 50 bar
- Katalysator: Ni (Ru)
- Reaktor Technologien:
 - Festbettreaktor
 - Drei-Phasen-Reaktor



Quelle: M. Sterner, Energiespeicher

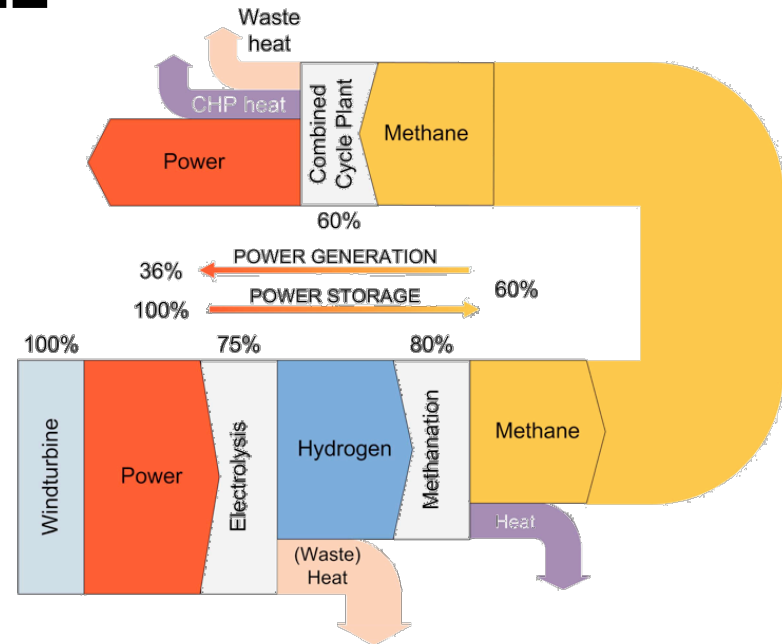
Methanisierung: Effizienz

Kettenwirkungsgrad

- Power-to-Gas: ca. 60 %
- Power-to-Gas-to-Power: ca. 36 %
- Kompressionsaufwand
- Energieaufwand CO₂-Abtrennung

Potenziale zur Effizienzsteigerung

- Hochtemperatur-Dampfelektrolyse zur H₂-Erzeugung
- Rückverstromung mit Brennstoffzellen
- Abwärmenutzung (KWK, CO₂-Abtrennung)



M. Sterner

Methanisierung: Demonstrationsanlagen



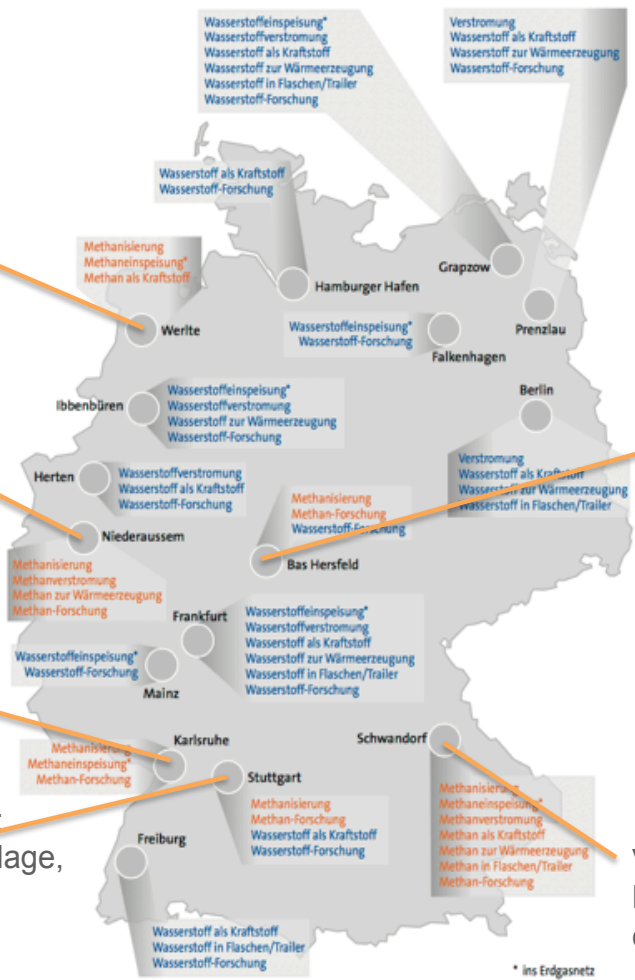
Audi, EWE:
CO₂ aus
Biogasanlage,
6.000 kW_{el}

RWE:
CO₂ aus Braunkohlen-
kraftwerken, max. 300 kW_{el}

KIT:
Kopplung HT-Elektrolyse und
Methanisierung für > 85 %
Effizienz, 30-60 kW_{CH4}



ZSW Stuttgart:
Forschungsanlage,
250 kW_{el}



Fraunhofer IWES:
Direkte Methanisierung von
Biogas ohne CO₂-Abtrennung,
25 kW_{el}

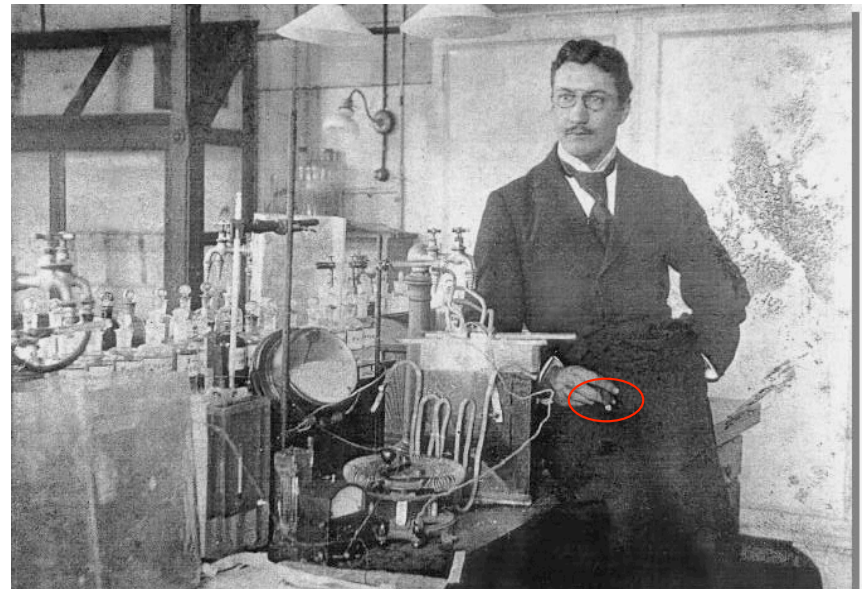


Viessmann:
Biologische Methanisierung
direkt im Fermenter, 110 kW_{el}

DVWG

Fischer-Tropsch-Synthese: Grundlagen

- Bildung von CH_2 -Bausteinen: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-) + \text{H}_2\text{O}$
- Aufbau längerer Kettiger KWSt aus CH_2 -Bausteinen (ähnlich Polymerisation)
- Stark exotherm
- Katalysator: Co (Fe)
- 200 – 300°C, 20 – 40 bar
- 3-phasiges Reaktionssystem
- Reaktion funktioniert nur mit CO
- Bei Nutzung von CO_2 vorherige reverse Wassergas-Shift-Reaktion:
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad (T > 800^\circ\text{C})$
- Aber: Nicht selektiv
→ breites Produktspektrum unterschiedlicher Kettenlängen



Fischer-Tropsch-Synthese heute



Pearl-Gtl-Plant (Quatar)

- Weltweit größte Fischer-Tropsch-Anlage
- 24 Reaktoren mit je 29.000 Innenrohren
- Input: 45×10^6 m³/d Erdgas aus Offshore-Gasfeld
- Produkte: Wachse, Diesel, Kerosin, Naphtha
- Output: 140.000 b/d GtL
- Baukosten: ca. 24 Mrd. US\$

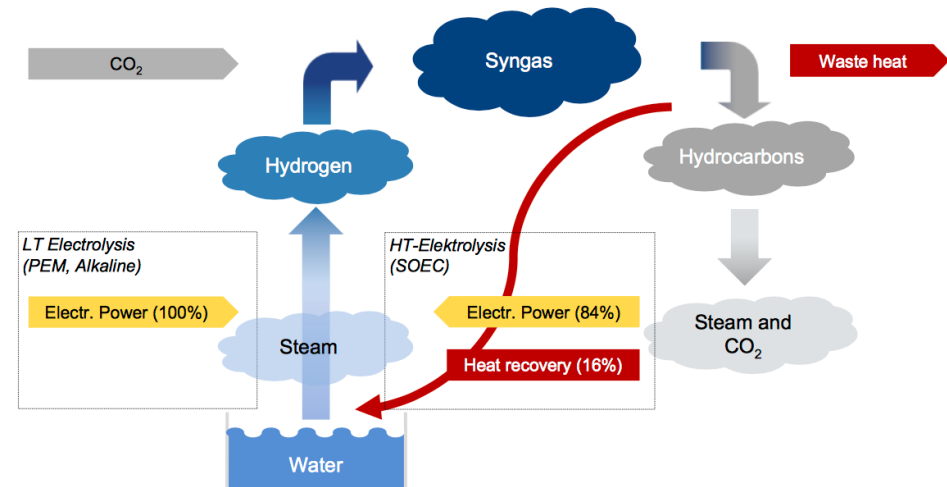


<http://www.ingworldnews.com>
<http://www.chemicals-technology.com/>
<http://www.nogtec.com>

Fischer-Tropsch-Synthese: Sunfire Prozess

- HT-Druckelektrolyse zur H₂-Herstellung
- Umwandlung von CO₂ mit H₂ zu Synthesegas (ca. 900 °C)

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$$
- Wärmerückführung zur Dampferzeugung
- FT-Synthese zur Kraftstoffherstellung (BlueCrude®)
- Kettenwirkungsgrad ca. 70 %
- Pilotanlage für 150 kW_{el} seit Ende 2014 in Betrieb
- Produktionsmengen ca. 1 bl/d
- Kraftstofftests bei Audi AG

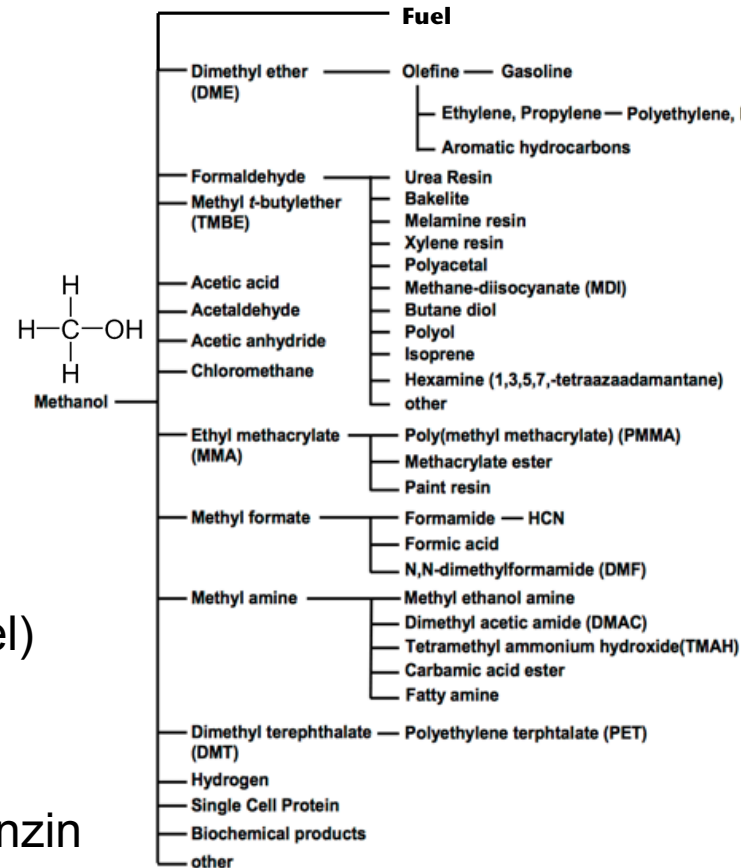


Sunfire

Methanol: Eigenschaften

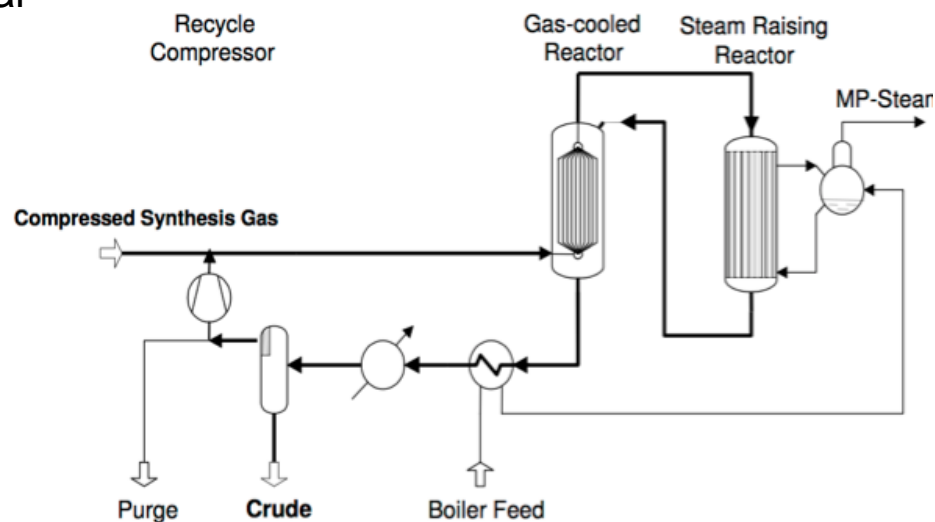
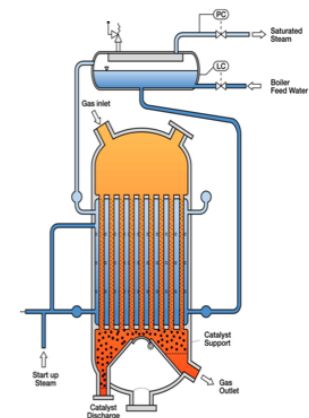
Methanol (CH₃OH)

- eine der meisthergestellten organischen Chemikalien (60 Mio. t/a)
- breite Nutzung als
 - Kraftstoff
 - Energieträger
 - chemischer Grundstoff
- mittlere Energiedichte (ca. 50% von Diesel)
- Ausgangskemikalie für Herstellung von Formaldehyd, MTBE, DME, Essigsäure
- Methanol-to-Gasoline (MTG): DME zu Benzin
- Methanol-to-Olefin (MTO): DME zu Ethen/Propen
- ersetzt als Reinkraftstoff LNG oder LPG
- Brennstoff für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen



Methanol-Synthese: Grundlagen

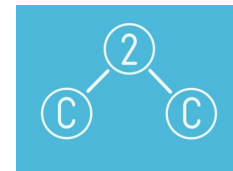
- aus Synthesegas (H₂ und CO): $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- aus H₂ und CO₂: $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
 - Beide Varianten exotherm → Wärmeabfuhr
 - Gleichgewichtslimitiert (limitierter Umsatz) → Eduktgasrecycling
 - 220 bis 400°C, 50 bar bis 300 bar
 - Katalysator: Zn, Cr, Cu
- Hochdruck-Synthese
 - 250 – 350 bar, 320 – 380°C
 - geringe Methanolausbeute
 - schwierige Temperaturführung
 - heute nicht mehr verwendet
- Mitteldruck-Synthese
 - 100 – 250 bar, ca. 300 °C
- Niederdruck-Synthese (Stand-der-Technik)
 - 50 – 100 bar, 220 – 280°C
 - hohe MeOH-Selektivität



AirLiquide

Methanol-Synthese: Projekt Carbon2Chem

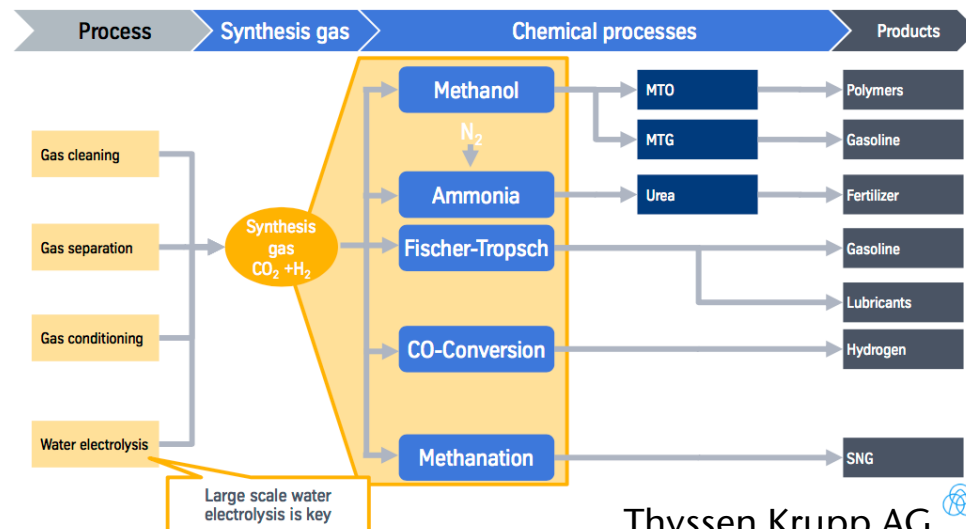
- Stahlindustrie verursacht ca. 6 % des deutschen CO₂-Ausstoßes
- Nutzung von Hüttengasen zur Erzeugung von Erdölersatz für die Chemieindustrie
- 18 Projektpartner (Chemie-/Stahl-/Energiewirtschaft, Forschungsinstitute)
- Investvolumen (Phase 1): 84 Mio. EUR, davon 62 Mio. EUR Förderung
- Gesamtinvest bis 2025: 100 Mio. EUR
- Kommerzielle Umsetzung: ca. 1 Mrd. EUR



Bestandteile der unterschiedlichen Hüttengase im Stahlwerk

	Kokereigas	Hochofengas	Konvertergas
Stickstoff (N ₂)	5 %	49 %	14 %
Wasserstoff(H ₂)	61 %	4 %	4 %
Kohlenmonoxid (CO)	6 %	25 %	65 %
Kohlendioxid (CO ₂)	2 %	23 %	17 %
Sonstiges (auch Spurenelemente)	26 %	>0 %	> 0 %

Quelle: Angaben der thyssenkrupp AG



Viele Optionen – und offene Fragen...

- Power-to-Gas/Liquids/Chemicals
- CO₂-Quelle: Preis, „grün“ vs. „grau“, Aufwand für Aufbereitung
- Prozesskopplung
 - Temperatur und Druck – Energetische Integration
 - Nutzen von Nebenprodukten (Sauerstoff, KWSt, Wärme)
- Fluktuierende elektrische Energie
 - Interne Speicherung vs. dynamischer Anlagenbetrieb
- Bedarf für Weiterentwicklung und Optimierung
 - Materialien, Katalysatoren, Reaktoren, Gesamtkonzepte...
- Geschäftsmodelle und politische Rahmenbedingungen

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!