

# 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

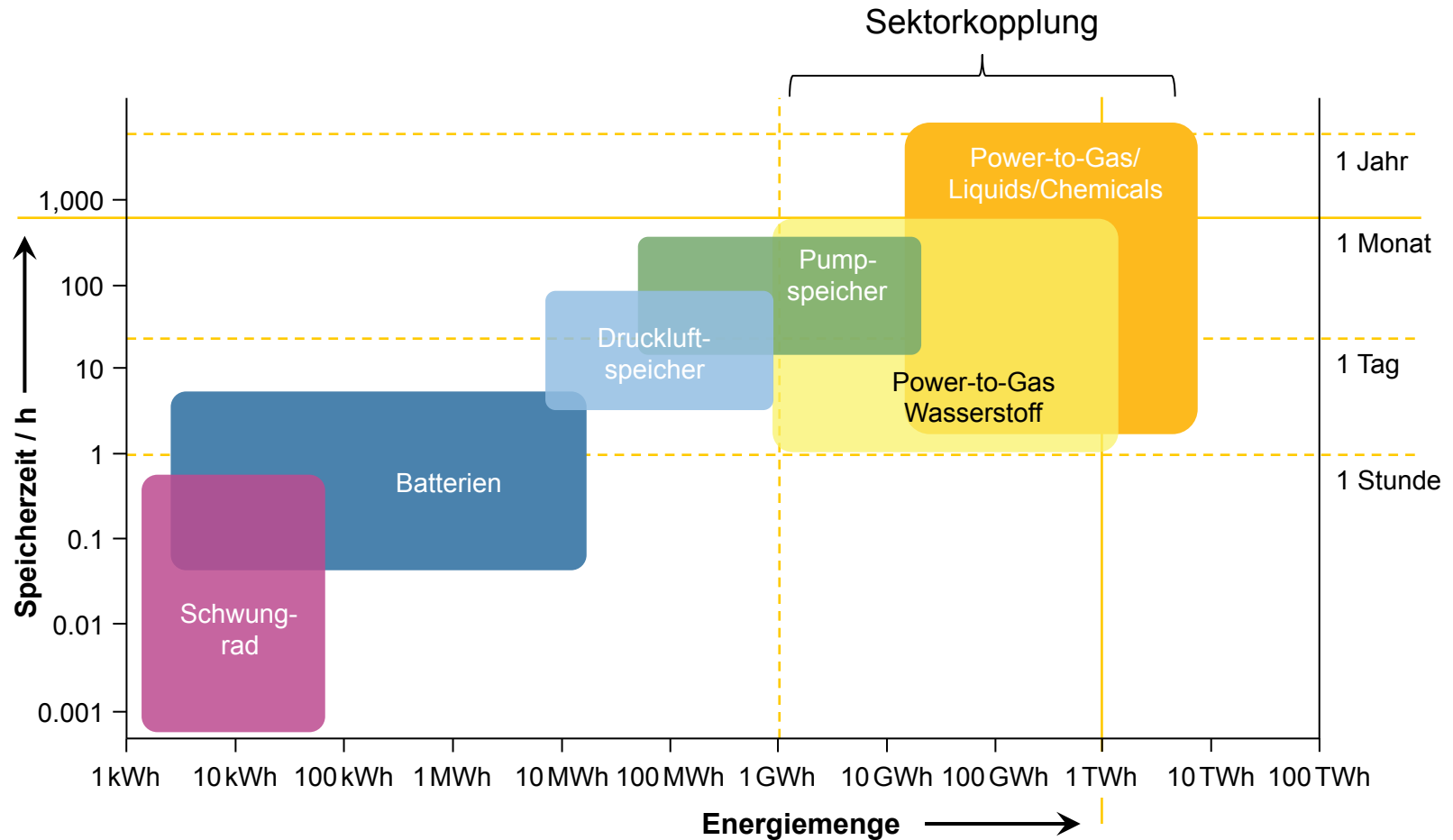
# Übersicht

- 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/m<sup>3</sup>)
- 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

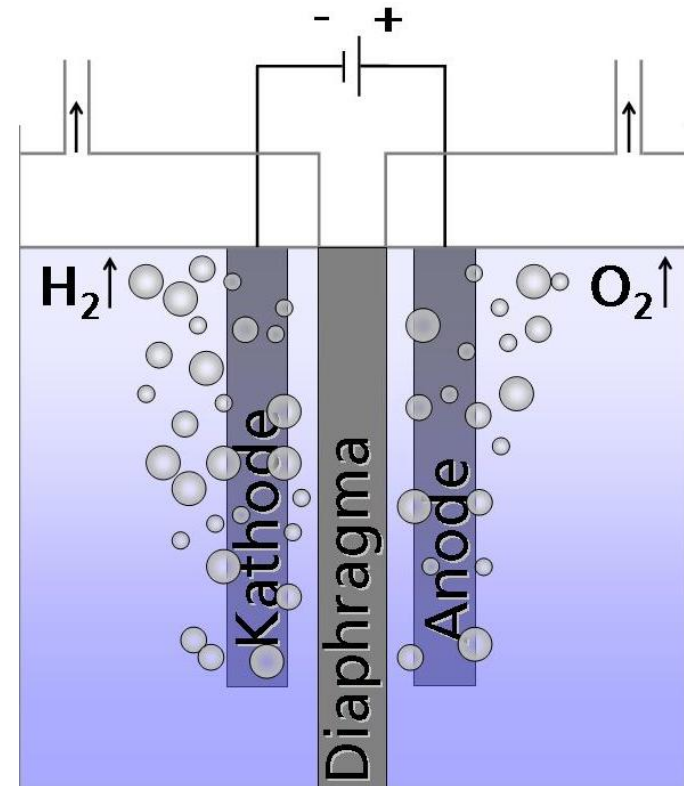
- **Fossile Rohstoffe** (Erdgas, Benzin, Schweröl, Kohle) **(70%)**  
„Steam Reforming“:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}$
- **Chemische Prozesse** (Nebenprodukt) **(25%)**  
Ethylen-Herstellung:  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
- **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  $\text{H}_2\text{O}$ -Spaltung (Forschung)
- Photokatalyse (Grundlagenforschung)

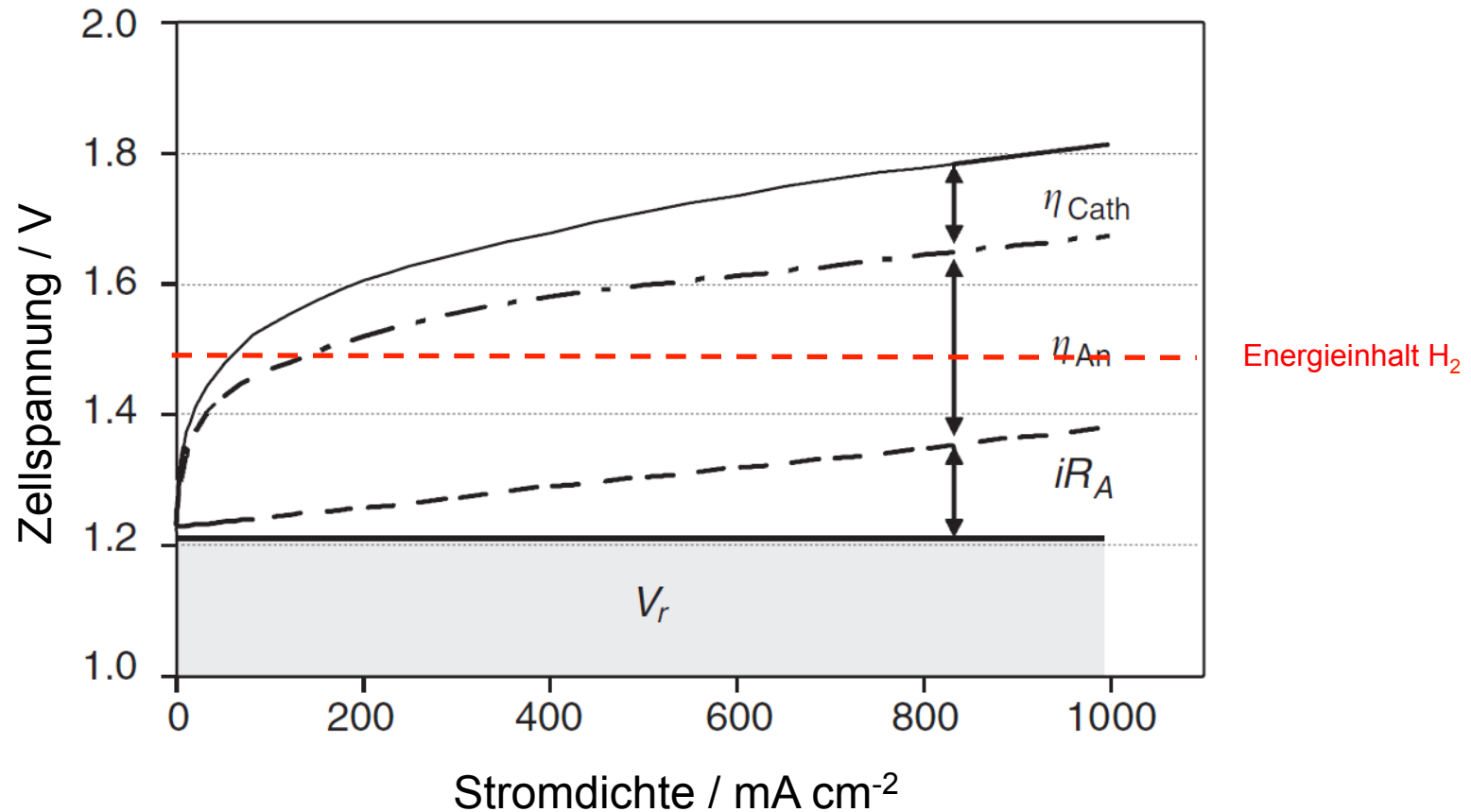
# Wasserelektrolyse

- 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**
- Elektrolisetchnologien
  - Alkalisch (AEL)
  - PEM (PEMEL)
  - Hochtemperatur (SOEC)
- Atmosphärische, Druckelektrolyse



ifam-dd.fraunhofer.de

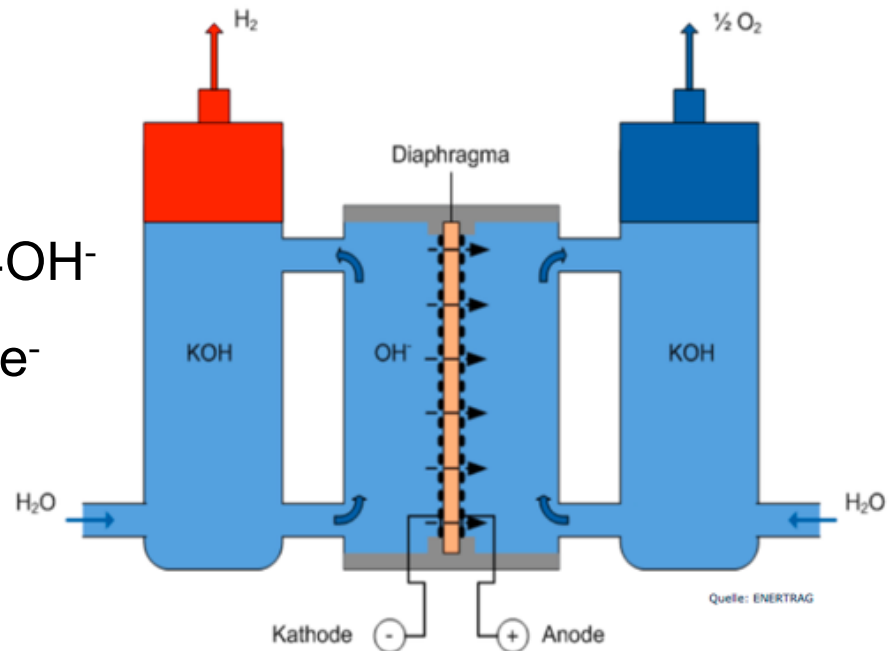
# Spannung x Strom = Leistung



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 m<sup>2</sup>, mehrere Hundert Zellen in Serie („Stack“)
- Seit Jahrzehnten Stand der Technik



[www.enertrag.com](http://www.enertrag.com)



# Alkalische Elektrolyse: Praxisbeispiel



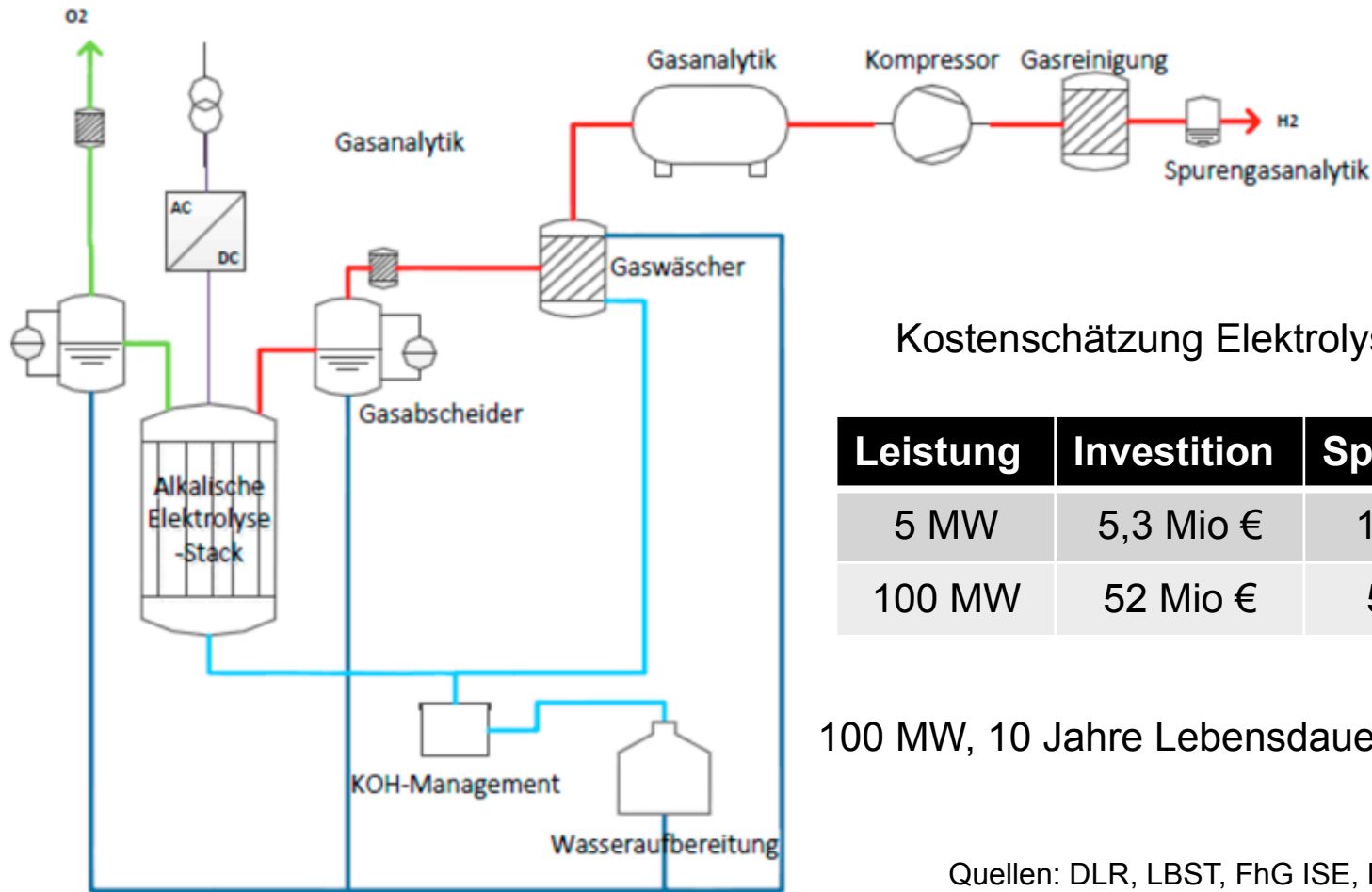
28 Elektrolyseure a  $760 \text{ m}_N^3/\text{h H}_2$  für die Düngemittelherstellung (Zimbabwe)  
Gesamtkapazität von  $21.000 \text{ m}_N^3/\text{h H}_2$ , installiert in den Jahren 1972 – 1974

# Audi/EWE e-gas-Anlage Werlte

- Vortrag Thomas Götze (EWE) Fachforum 1, 8.11.
- 3 Stacks mit insgesamt 6 MW Elektrolyseleistung
- 3 m<sup>2</sup> Elektrodenfläche
- Stromdichte ca. 3 kA/m<sup>2</sup>
- Installiert von Enertrag (Bamag-Technologie)
- Wasserstoff wird nach Zwischenspeicherung zu Methan umgesetzt



# Alkalische Elektrolyse: Anlagenkonzept



Kostenschätzung Elektrolyseanlage

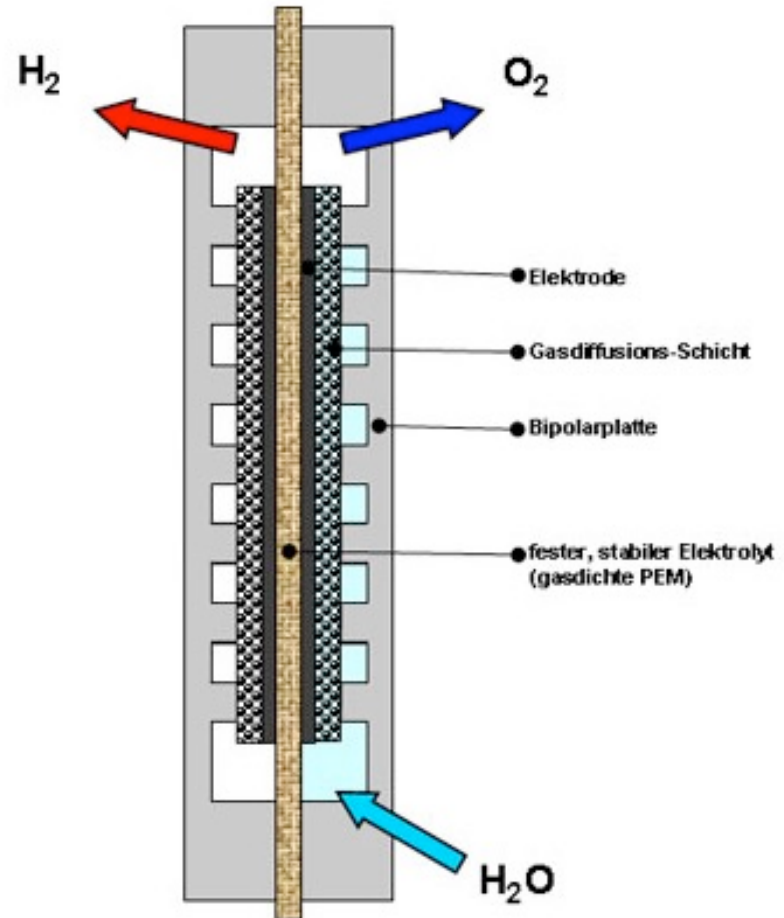
Leistung	Investition	Spez. Kosten
5 MW	5,3 Mio €	1070 €/kW
100 MW	52 Mio €	520 €/kW

100 MW, 10 Jahre Lebensdauer: **0,3 € / kg H<sub>2</sub>**

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](http://www.industry.siemens.com)



# PEM-Elektrolyse: Praxisbeispiel

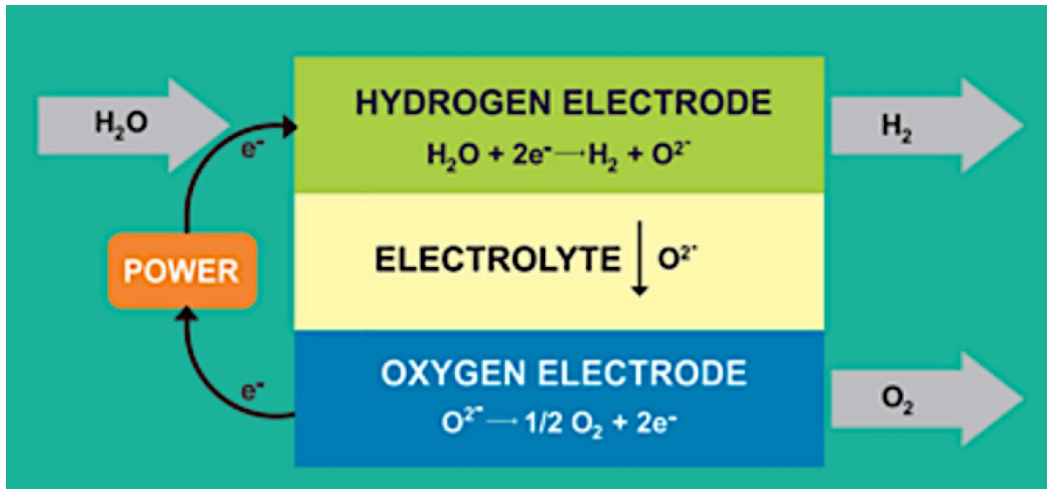


[www.industry.siemens.com](http://www.industry.siemens.com)

## Siemens Silyzer 200

- Stackleistung 1,25 MW
- Druck bis 35 bar
- H<sub>2</sub>-Produktion 225 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>
- 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/](http://www.h2epower.net/technology/)

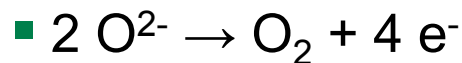
- 700 – 1000 °C
- 1 – 30 bar
- Reversibel betreibbar (Rückverstromung)

- 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:  $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$

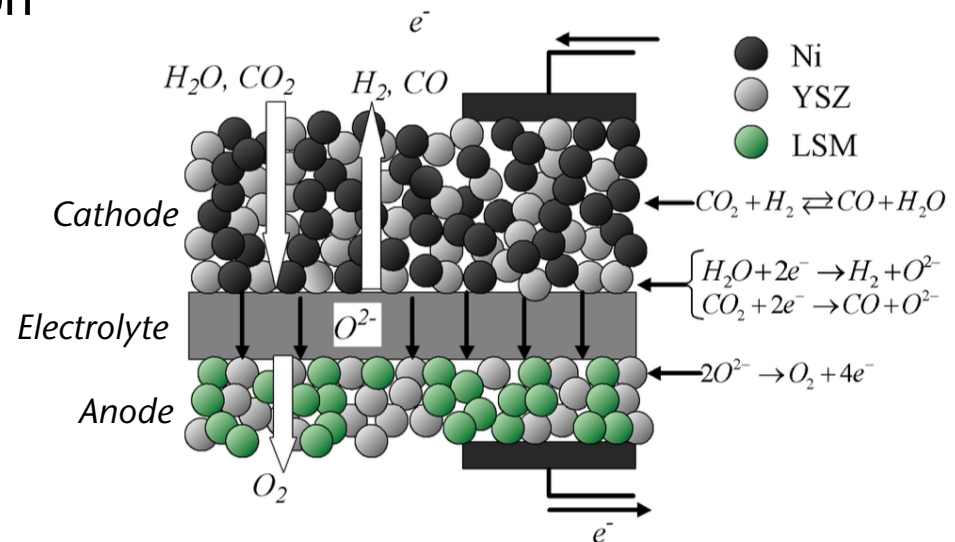
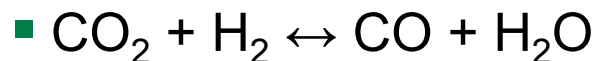
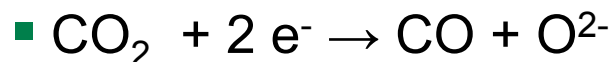
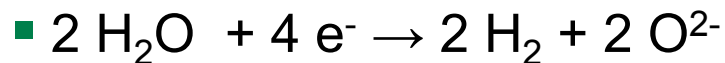
# Option: Co-Elektrolyse von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>

- Gleichzeitige Umsetzung von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid
- Herstellung von „Synthesegas“ (H<sub>2</sub> + CO)

## Anodenreaktion



## Kathodenreaktionen



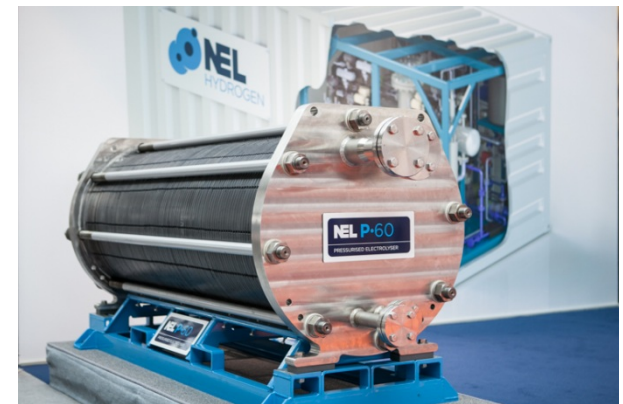
[www.pdf.semanticscholar.org/](http://www.pdf.semanticscholar.org/)

# 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



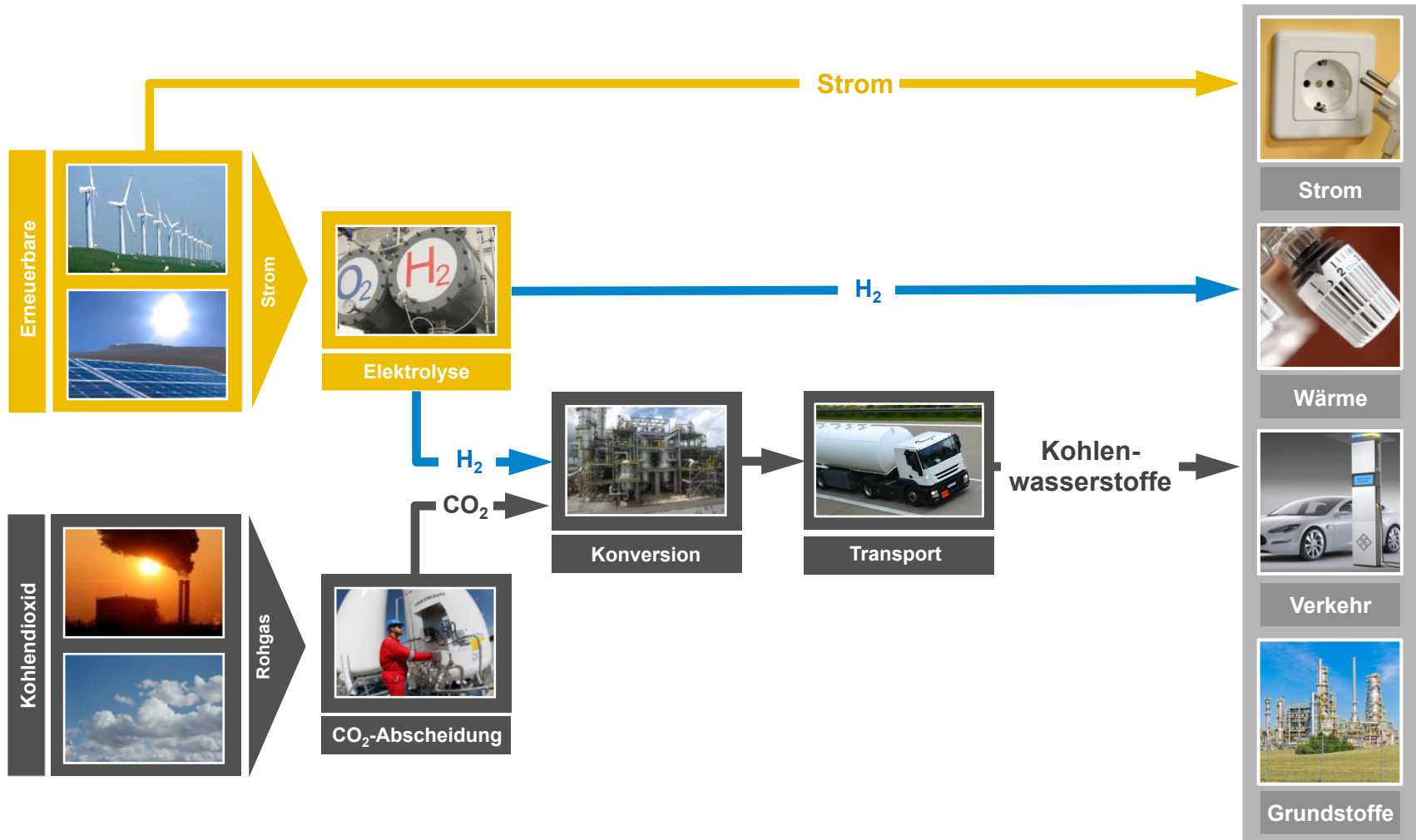
siemens.com



Nel-hydrogen.com



# Power to ? – Power, Heat, Gas, Liquid



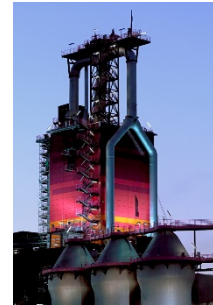
# Übersicht

- 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 CO<sub>2</sub>-Quellen

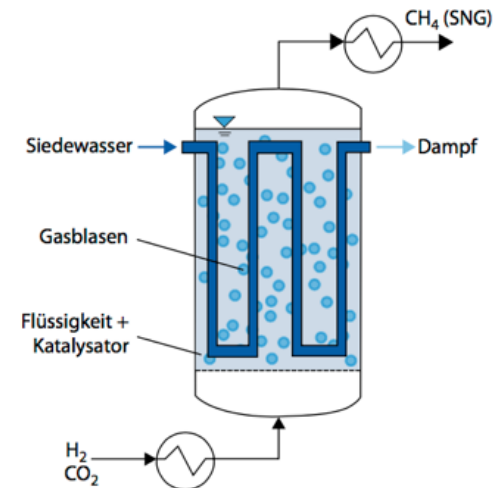
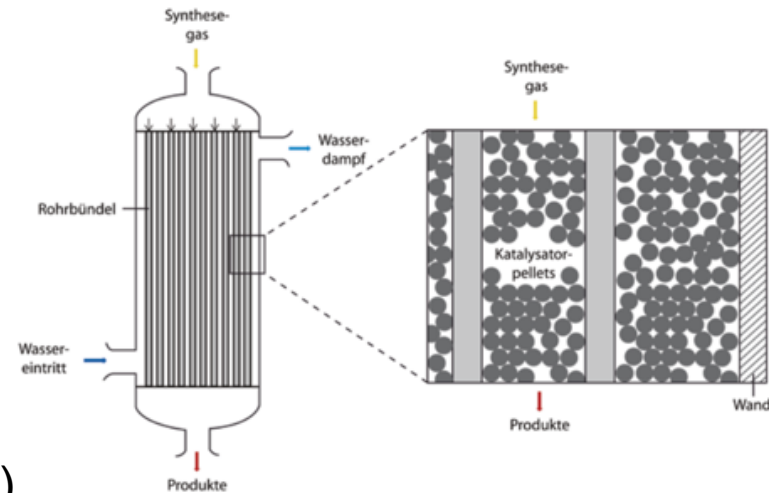


CO <sub>2</sub> -Quelle	Jährlicher CO <sub>2</sub> -Volumenstrom in Mio. Nm <sup>3</sup> /a	Aufnahmepotential für überschüssige el. Energie in TWh/a	Klimaneutral
Abscheidung aus Umgebungsluft	unbegrenzt	unbegrenzt	ja
herkömmliche Biogasanlagen	3.000	61	ja
Biogasanlagen mit Biomethaneinspeisung	160	3	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

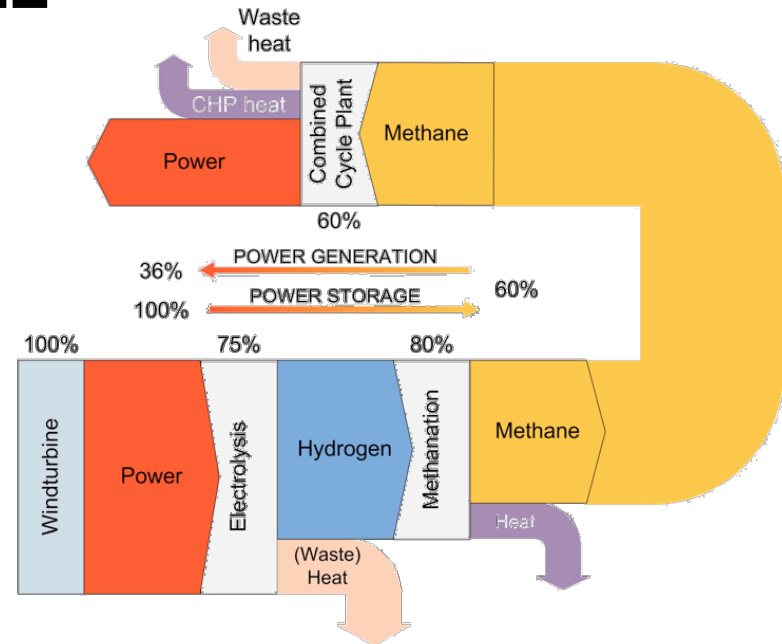
# Methanisierung: Effizienz

## Kettenwirkungsgrad

- Power-to-Gas: ca. 60 %
- Power-to-Gas-to-Power: ca. 36 %
- Kompressionsaufwand
- Energieaufwand CO<sub>2</sub>-Abtrennung

## Potenziale zur Effizienzsteigerung

- Hochtemperatur-Dampfelektrolyse zur H<sub>2</sub>-Erzeugung
- Rückverstromung mit Brennstoffzellen
- Abwärmenutzung (KWK, CO<sub>2</sub>-Abtrennung)



M. Sterner



# Methanisierung: Demonstrationsanlagen



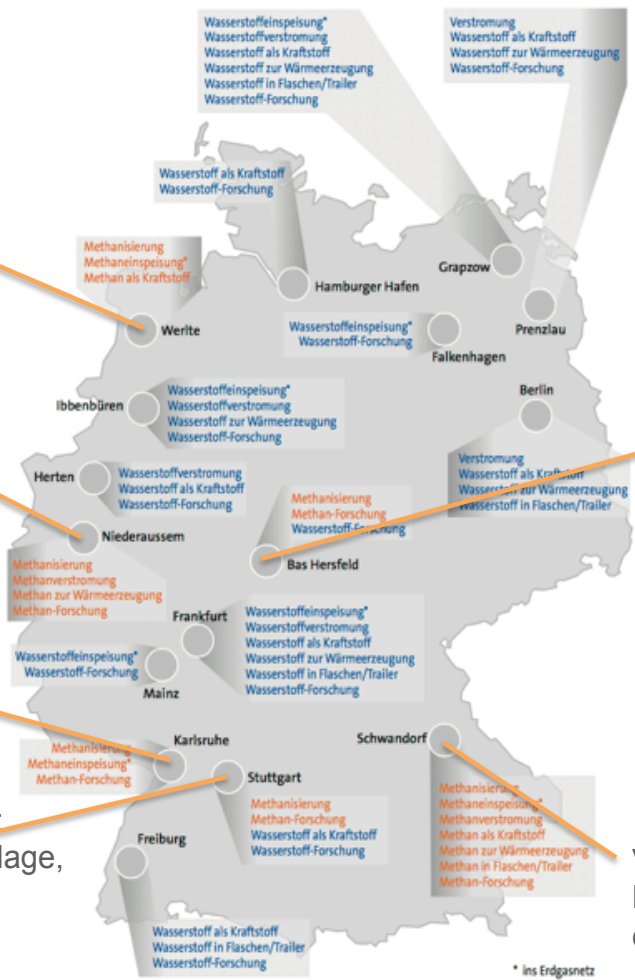
Audi, EWE:  
CO<sub>2</sub> aus  
Biogasanlage,  
6.000 kW<sub>el</sub>

RWE:  
CO<sub>2</sub> aus Braunkohlen-  
kraftwerken, max. 300 kW<sub>el</sub>

KIT:  
Kopplung HT-Elektrolyse und  
Methanisierung für > 85 %  
Effizienz, 30-60 kW<sub>CH4</sub>



ZSW Stuttgart:  
Forschungsanlage,  
250 kW<sub>el</sub>



Fraunhofer IWES:  
Direkte Methanisierung von  
Biogas ohne CO<sub>2</sub>-Abtrennung,  
25 kW<sub>el</sub>

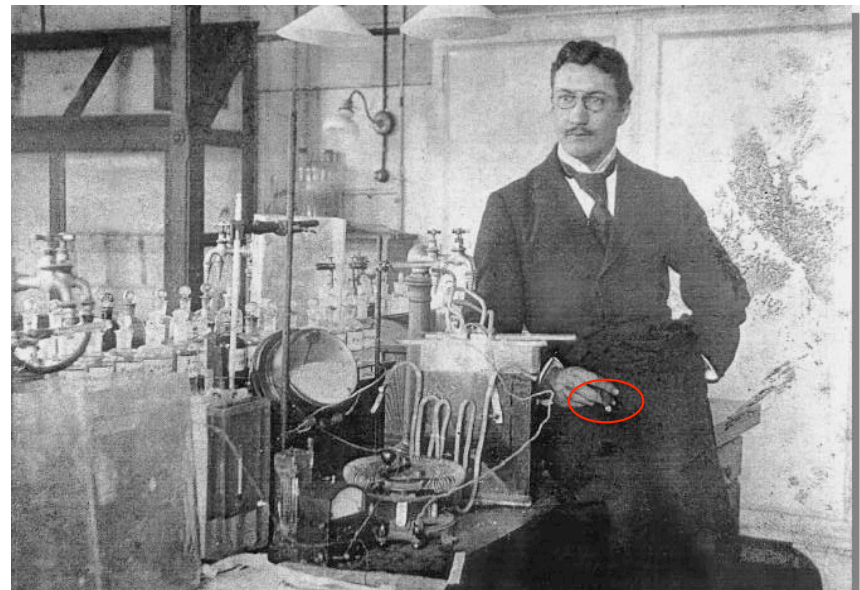


Viessmann:  
Biologische Methanisierung  
direkt im Fermenter, 110 kW<sub>el</sub>

DVWG

# Fischer-Tropsch-Synthese: Grundlagen

- Bildung von  $\text{CH}_2$ -Bausteinen:  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-) + \text{H}_2\text{O}$
- Aufbau längerer Kettiger KWSt aus  $\text{CH}_2$ -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  $\text{CO}_2$  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:  $45 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/d Erdgas aus Offshore-Gasfeld
- Produkte: Wachse, Diesel, Kerosin, Naphtha
- Output: 140.000 b/d GtL
- Baukosten: ca. 24 Mrd. US\$



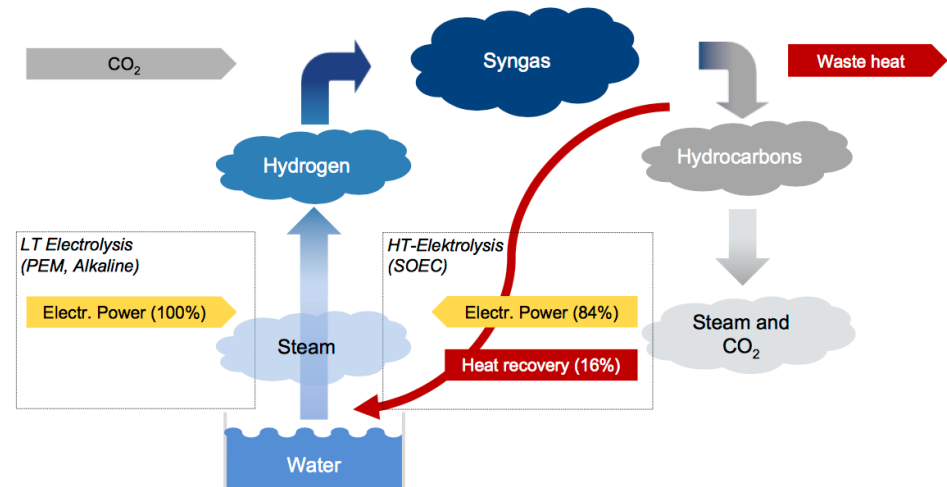
<http://www.ingworldnews.com>  
<http://www.chemicals-technology.com/>  
<http://www.nogtec.com>



# Fischer-Tropsch-Synthese: Sunfire Prozess

- HT-Druckelektrolyse zur H<sub>2</sub>-Herstellung
- Umwandlung von CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> 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<sub>el</sub> seit Ende 2014 in Betrieb
- Produktionsmengen ca. 1 bl/d
- Kraftstofftests bei Audi AG

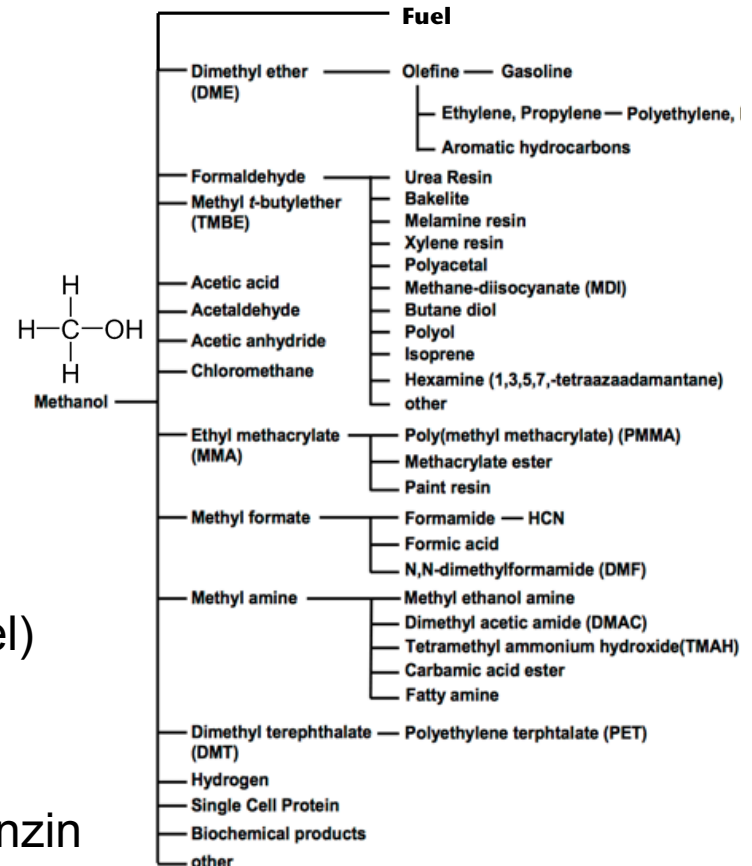


Sunfire

# Methanol: Eigenschaften

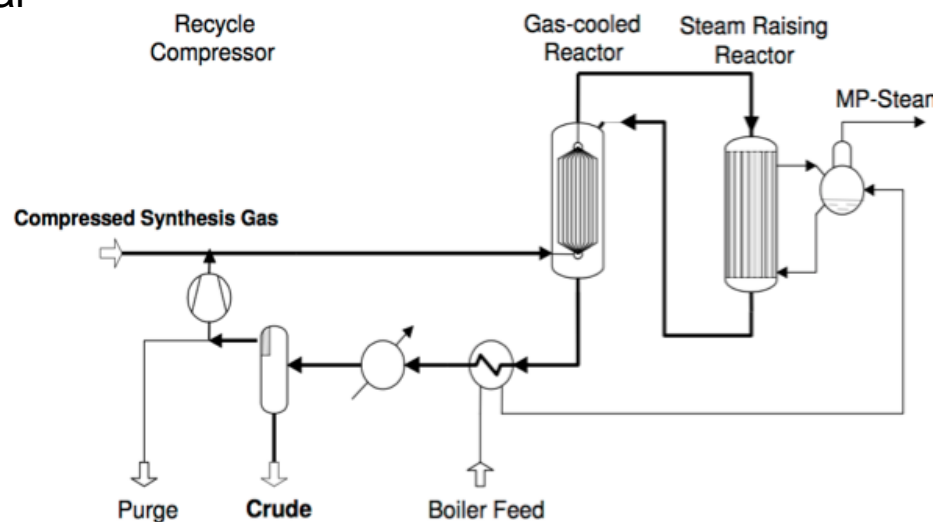
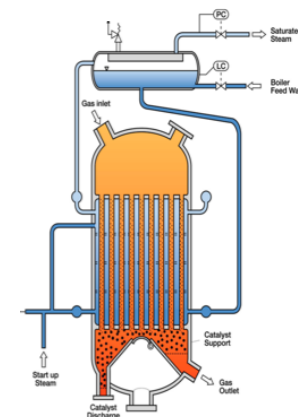
## Methanol (CH<sub>3</sub>OH)

- 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

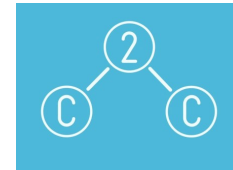
- aus Synthesegas (H<sub>2</sub> und CO):  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>:  $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 
  - Beide Varianten exotherm → Wärmeabfuhr
  - Gleichgewichtslimitiert (limitierter 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

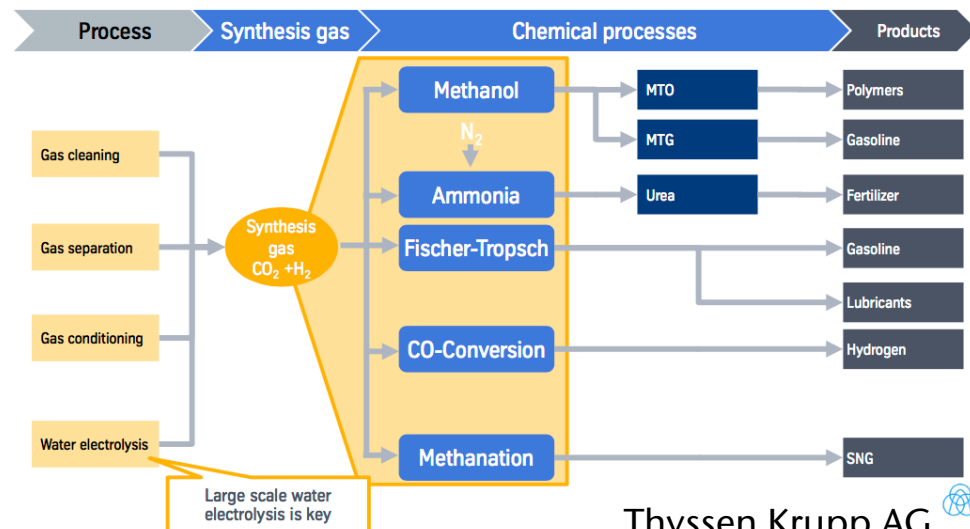
- Stahlindustrie verursacht ca. 6 % des deutschen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes
- Nutzung von Hüttengasen zur Erzeugung von Erdölersatz für die Chemieindustrie
- 18 Projektpartner (Chemie-/Stahl-/Energiewirtschaft, Forschungsinstitute)
- Investvolumen (Phase 1): 84 Mio. EUR, davon 62 Mio. EUR Förderung
- Gesamtinvest bis 2025: 100 Mio. EUR
- Kommerzielle Umsetzung: ca. 1 Mrd. EUR



Bestandteile der unterschiedlichen Hüttengase im Stahlwerk

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

Quelle: Angaben der thyssenkrupp AG



# Viele Optionen – und offene Fragen...

- Power-to-Gas/Liquids/Chemicals
- CO<sub>2</sub>-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!**