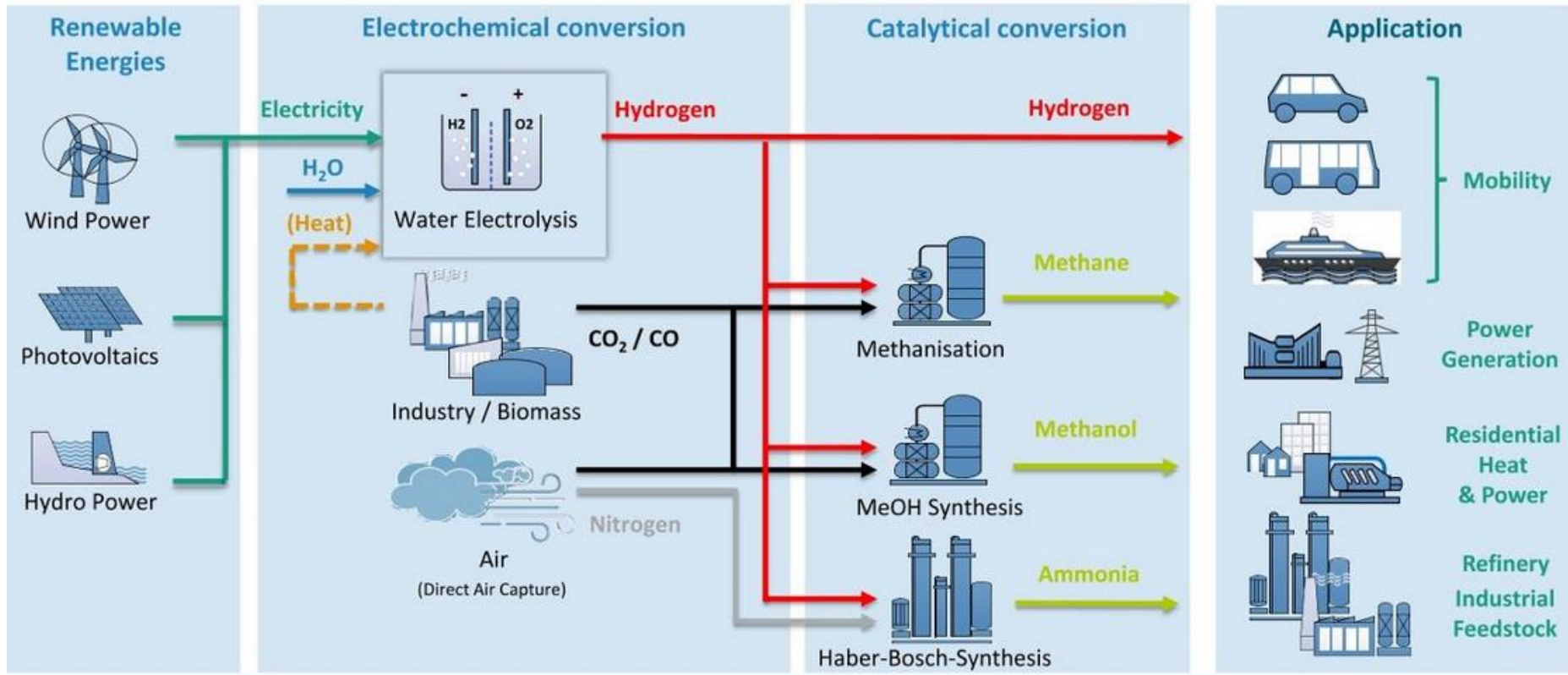


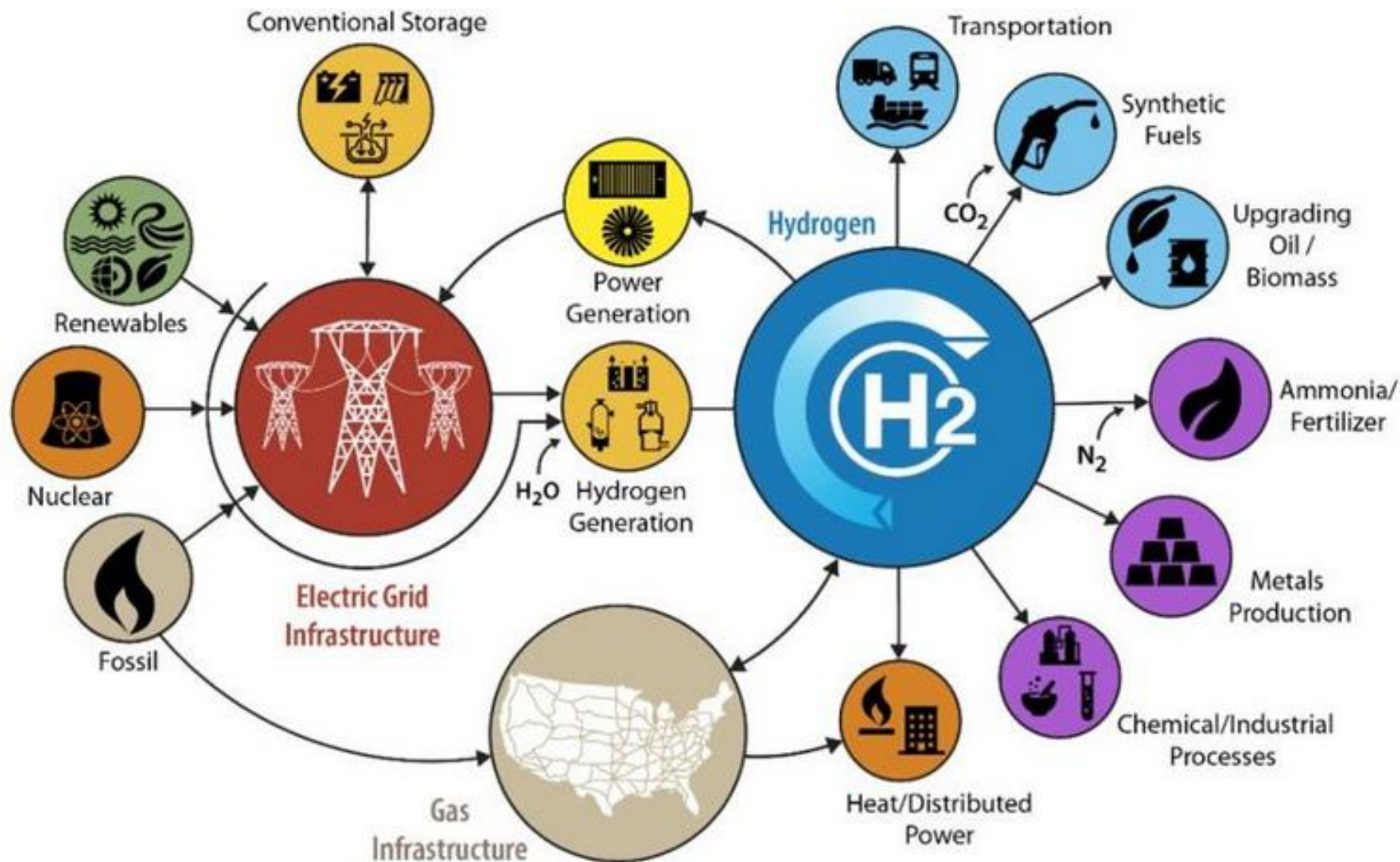
**Herstellung von Chemikalien durch Elektrodenreaktionen,
d.h. Umwandlung von elektrischer in chemische Energie**

Hier speziell elektrochemische Herstellung von H₂ und Kraftstoffen („Power to X“)

Themen:

- Wasserstofftechnologie
- Grundlagen der Elektrolyse
- alkalische Elektrolyse von Wasser
- PEM-Elektrolyse von Wasser
- Hochtemperatur-Elektrolyse
- Herstellung synthetischer Kraftstoffe





Global Trade of Renewable Energies

Import of PtX Products from Regions with high Potential of Photovoltaics and Wind

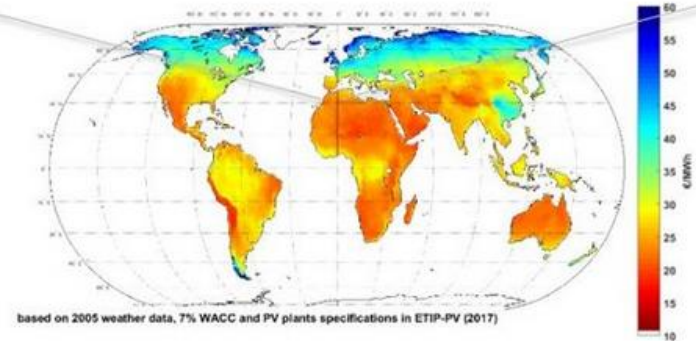
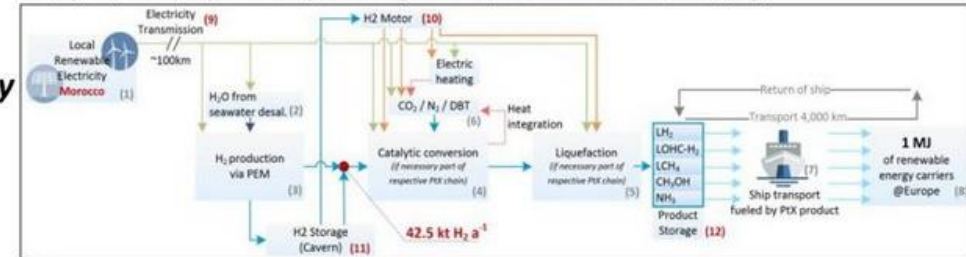
“Hydrogen is today enjoying unprecedented momentum. The world should not miss this unique chance to make hydrogen an important part of our clean and secure energy future.”

Executive Director Dr Fatih Birol, International Energy Agency

Which PtX Energy Carriers are qualified for the international Transport over large distances?

- Methanol, Ammonia, Liquid Hydrogen, LOHC*
- High load hours of operation are mandatory for excellent business cases

Exemplified system layout for a 100% defossilised large-scale PtX production in morocco (incl. shipping)

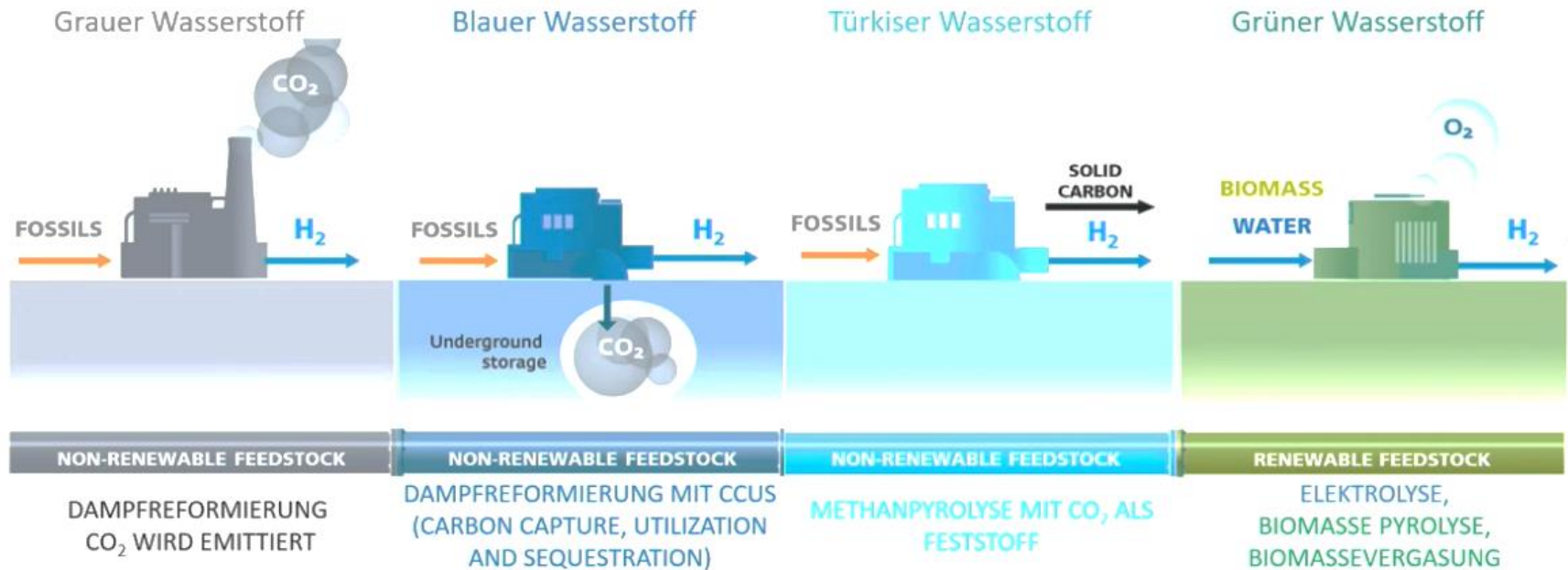


Source: Hank et al. 2020 - Energy efficiency and economic assessment of imported energy carriers based on renewable electricity

*LOHC: Liquid Organic Hydrogen Carriers

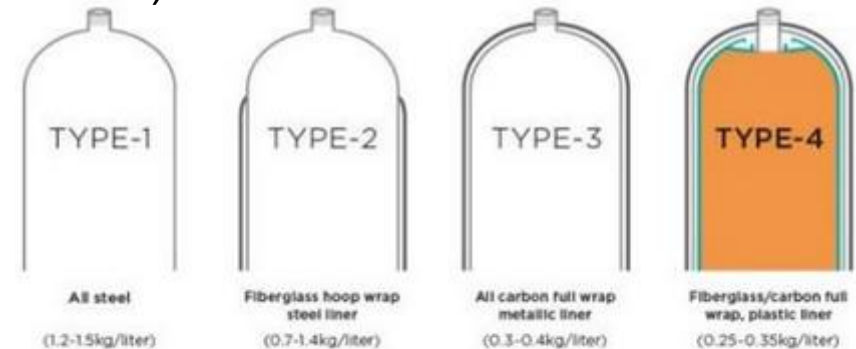
H₂ Erzeugung:

- Konventionell: chemische Reformierung von Kohlenwasserstoffen (partielle Oxidation, Dampfreformierung, ...) → CO Verunreinigungen
Aufreinigung durch katalytische selektive CO Oxidation zu CO₂ (→ 5 ppm CO)
- Elektrolyse von H₂O → H₂ hoher Reinheit (CO frei)
- Mikrobiologische Herstellung aus Biomasse
- Fotokatalytische Herstellung aus Wasser (z.B. an TiO₂)



H₂ Speicherung:

- Überdruck-Gastanks (z.Z. favorisiert, bei 350 bar <1 kWh/kg inkl. Tank)
- Metallhydrid-Tanks (hohe Sicherheit, langsame Betankung)
- Flüssigwasserstoff-Tanks (20 K → aufwändig, hohe Energiedichte von bis 2 kWh/kg inkl. Tank)
- Probleme:
 - hohe Flüchtigkeit von H₂ (H₂ Diffusion)
 - Sicherheit (entzündbar in weitem Konz. bereich)
- Infrastruktur:
 - Tankstellen notwendig
 - Flottenbetrieb einfacher



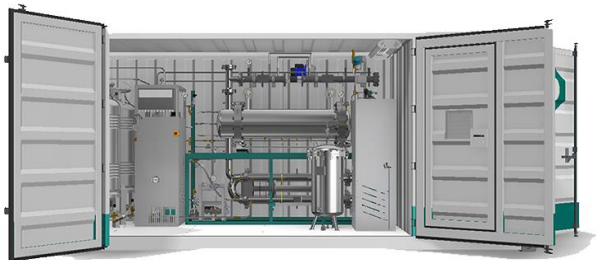
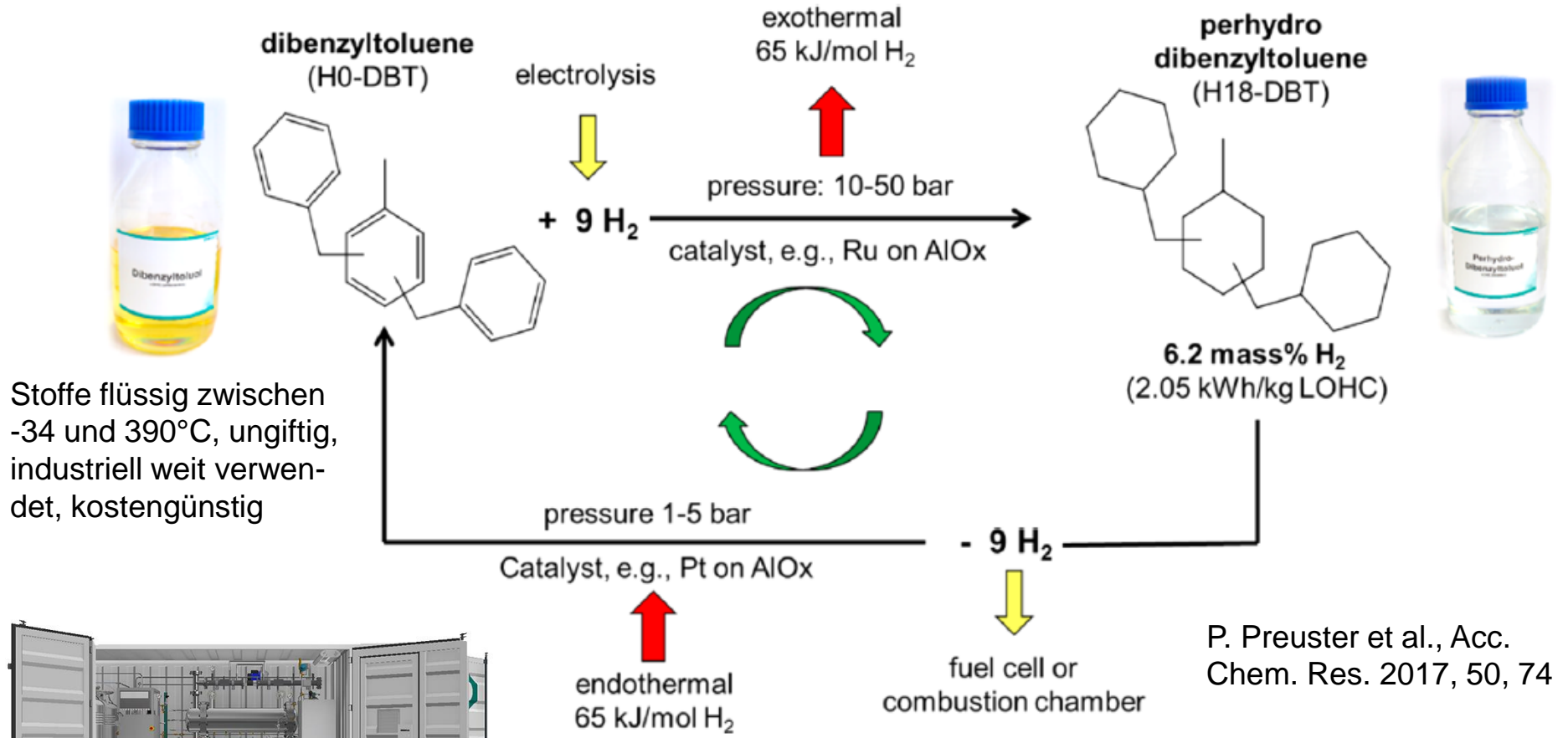
Hexagon



9 / 7 H₂ Prozessierung und Speicherung

H₂ Speicherung über Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs):

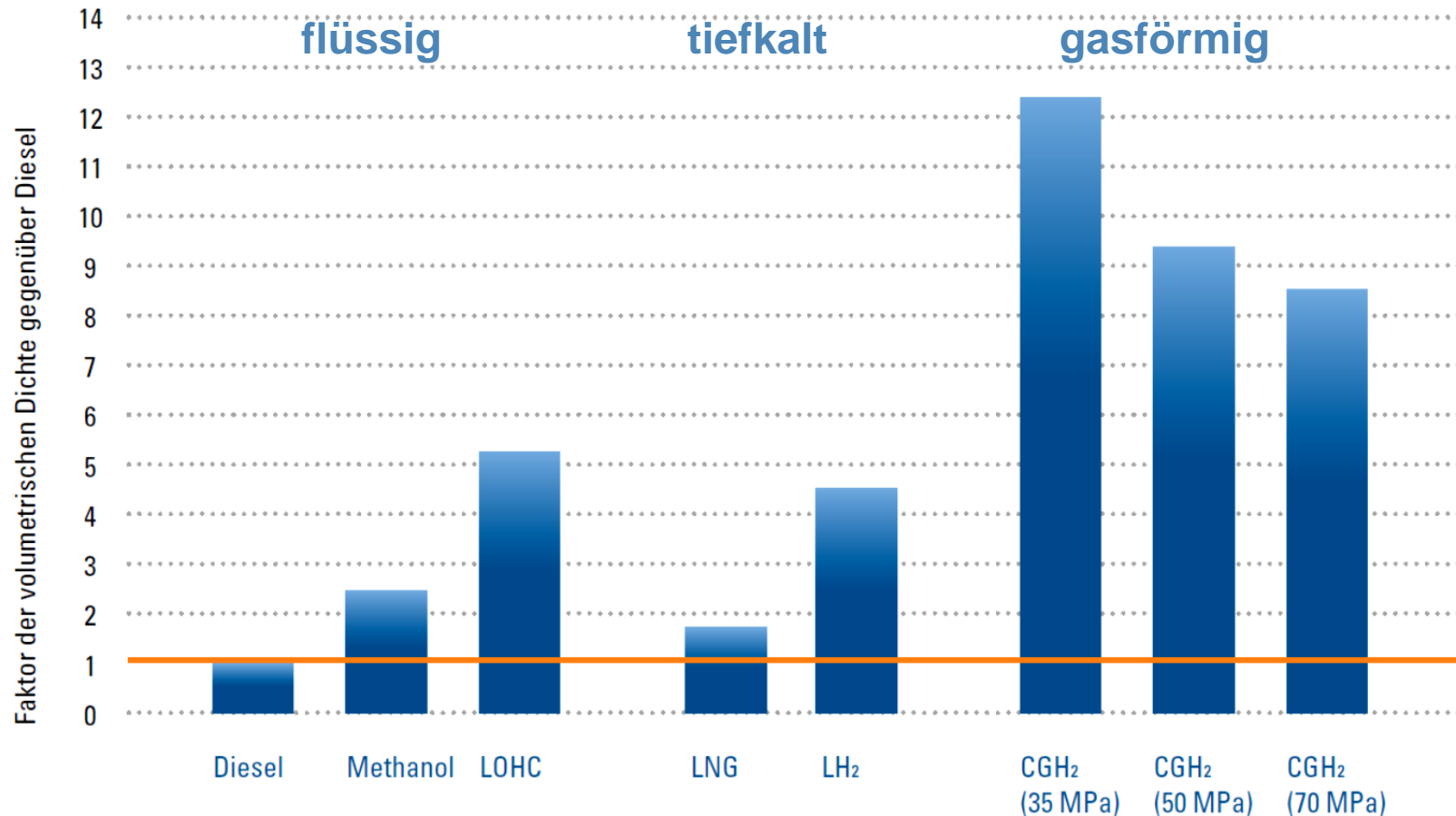
Speicherung von Wasserstoff durch chemische Bindung in Molekülen über katalytische Hydrierung/Dehydrierung



www.hydrogenious.net

Weiterentwicklungen:
Verringerung des Wärmeeinsatzes, direct-LOHC-FCs

Speicherung von H₂ auch in kleineren Molekülen möglich, z.B. Methanol, Ammoniak



Anode:

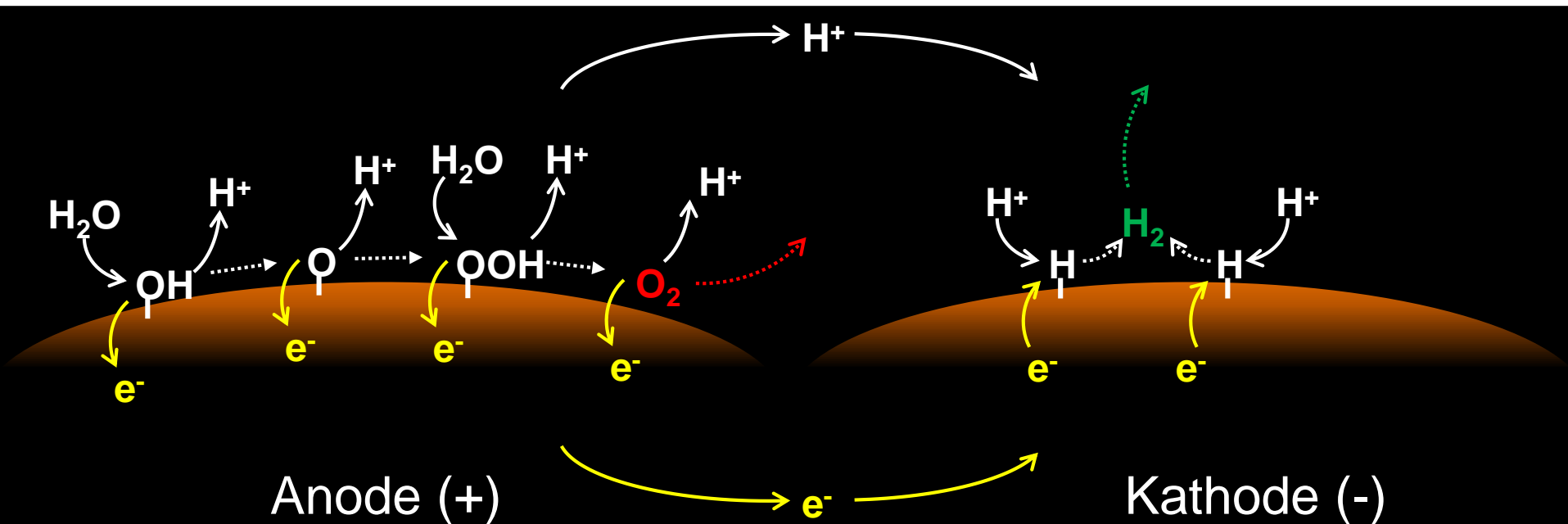
Sauerstoff-Entwicklung (OER)

- Saurer Elektrolyt:
 $3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$
 - Alkalischer Elektrolyt:
 $2 \text{OH}^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
- $U_0 = 1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ ($\eta \approx 400 \text{ mV}$)
 $U_{\text{KI}} > U_0 \rightarrow$ Elektrode immer Oxid

Kathode:

Wasserstoff-Entwicklung (HER)

- Saurer Elektrolyt:
 $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$
 - Alkalischer Elektrolyt:
 $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$
- $U_0 = 0 \text{ V}_{\text{RHE}}$



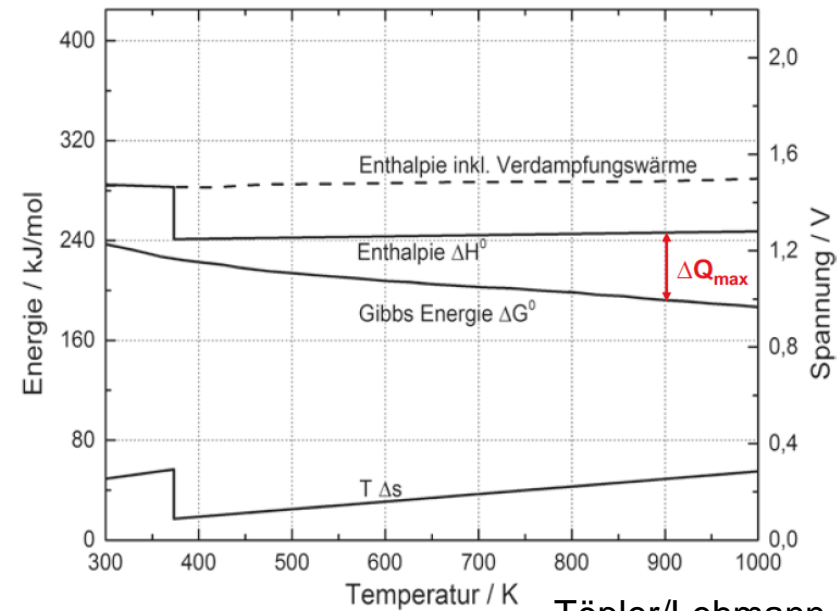
9 / 10 Theoretische Zellenspannungen

Die Zerlegung von Wasser erfordert thermodynamisch die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = \Delta G_R + T \cdot \Delta S_R$ wobei $T \cdot \Delta S_R$ in Form von Wärmeenergie eingebracht werden kann, ΔG_R muss als elektrische Arbeit geleistet werden →

- Minimale elektrische Zellspannung ($T \cdot \Delta S_R$ als Wärme zugeführt):
 $U_{rev} = \Delta G_R / nF = 237,2 \text{ kJmol}^{-1}/2F = 1,23 \text{ V}$ unter Standardbedingungen

- $T \cdot \Delta S_R$ als elektrische Energie eingebracht
 → thermo-neutrale Spannung:
 $U_{rev} = \Delta H_R / nF = 285,9 \text{ kJmol}^{-1}/2F = 1,48 \text{ V}$
 unter Standardbedingungen

- Liegt Wasser gasförmig vor, muss statt dem „Brennwert“ ΔH_R der „Heizwert“ $H_u = \Delta H_R - \Delta H_{\text{Verdampfung}}$ verwendet werden.



Töpler/Lehmann

	ΔH_R (kJ mol ⁻¹)	V_{th} (V)	ΔG_R (kJ mol ⁻¹)	V_{rev} (V)
Flüssiges Wasser bei 298.15 K	285.9	1.48	237.2	1.23
Wasserdampf bei 373.15 K	242.6	1.26	225.1	1.17
Wasserdampf bei 1273.15 K	249.4	1.29	177.1	0.92

Spannungswirkungsgrad, engl. <i>voltage efficiency</i>	$\eta_U = \frac{U_0}{U(I)} \approx \frac{1,23 \text{ V}}{E_{\text{Anode}} + E_{\text{Kathode}} + IR_e} < 1$
Thermischer Wirkungsgrad engl. <i>thermal efficiency</i>	$\eta_T = \frac{U_H}{U(I)} \approx \frac{1,48 \text{ V}}{U(I)}$
Stromausbeute, engl. <i>current efficiency</i> FARADAY-Wirkungsgrad, engl. <i>faradic efficiency</i>	$\eta_I = \frac{Q}{Q_F} = \frac{I}{I_F} = zF \frac{\dot{n}(\text{H}_2)}{I}$ $\dot{n}(\text{H}_2) = \text{Produktionsrate H}_2 \text{ in mol/s}$
Elektrischer Wirkungsgrad, engl. <i>overall cell (stack) efficiency</i>	$\eta = \eta_U \eta_I$
Energieausbeute, engl. <i>energy (conversion) efficiency</i> : brennwertbezogene Gasproduktion pro elektrische Leistung P a) Flüssigwasser-Elektrolyse: b) Hochtemperatur-Elektrolyse: c) Dampfelektrolyse:	$\eta_H = \frac{\Delta H^0 \cdot \dot{n}(\text{H}_2)}{P} = \frac{285,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{P} \frac{\dot{m}(\text{H}_2)}{2 \cdot 1,008 \text{ g mol}^{-1}}$ $\eta_H = \frac{\Delta H^0 \cdot \dot{n}(\text{H}_2)}{P + \dot{Q}} = \frac{285,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{(P + \dot{Q})} \frac{\dot{m}(\text{H}_2)}{2 \cdot 1,008 \text{ g mol}^{-1}}$ $\eta_H = \frac{H_u \cdot \dot{n}(\text{H}_2)}{P + \dot{Q}} = \frac{241,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{(P + \dot{Q})} \frac{\dot{m}(\text{H}_2)}{2 \cdot 1,008 \text{ g mol}^{-1}}$
Energieaufwand der Wasserspaltung (je kg oder m ³ Gas)	$\eta_P = \frac{P}{\dot{m}(\text{H}_2)} \text{ oder } \eta_P = \frac{P}{\dot{V}(\text{H}_2)}$

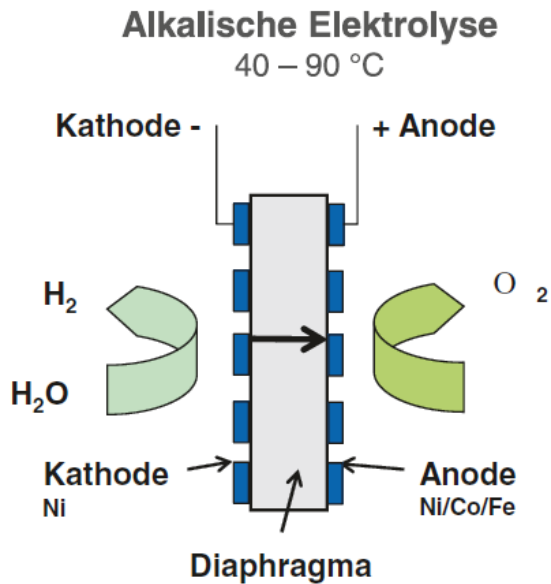
(kann bei Wärmeaufnahme >1 werden!)

9 / 12 **Elektrolyse von Wasser**

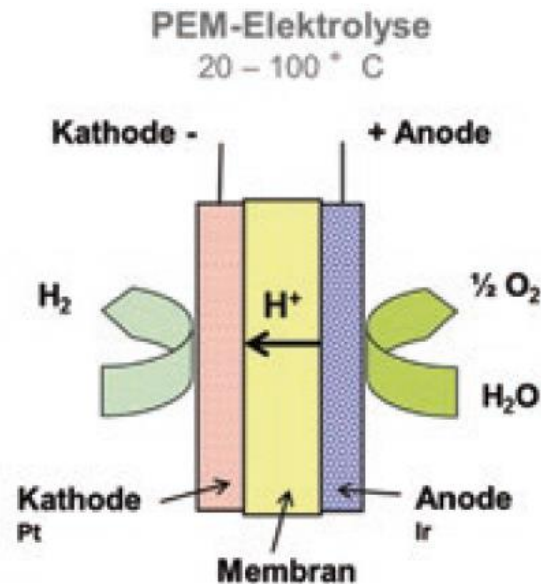
CO₂-neutrale Erzeugung von H₂ aus Wasser („Power to hydrogen“):

- Für Brennstoffzellen
- Einspeisung in das Erdgasnetz (bis 10%)
- Lastausgleich für Stromnetz

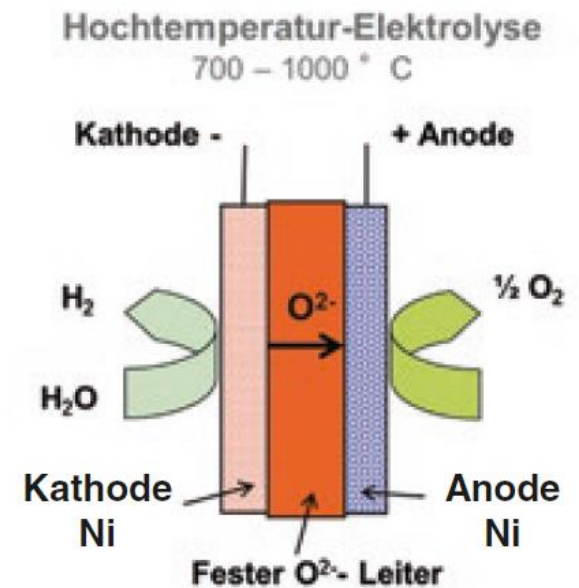
Typen von Elektrolyseuren:



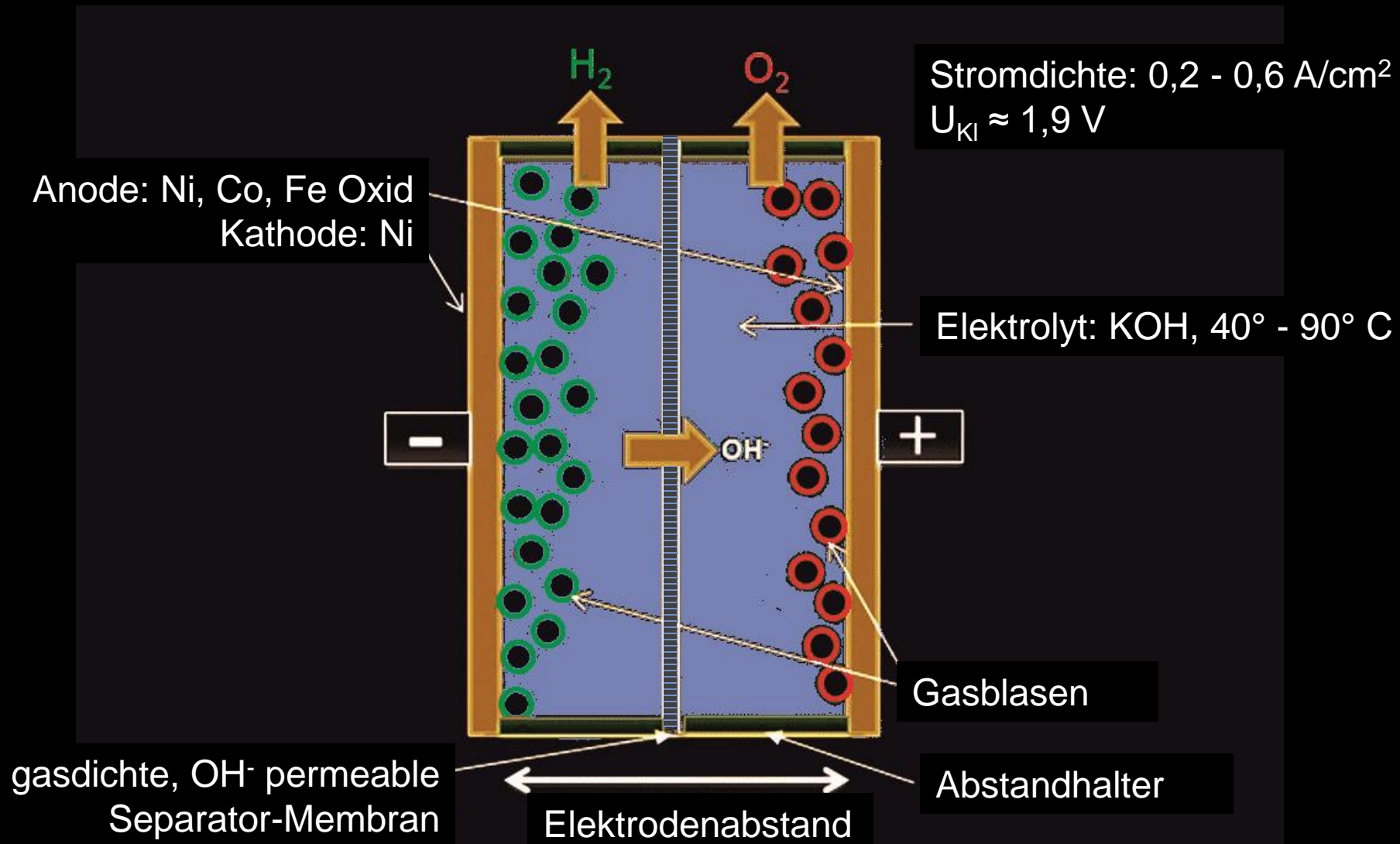
Seit ≈ 100 Jahren



Seit ≈ 25 Jahren



In Entwicklung



9 / 14 Alkalische Elektrolyse

Technische Varianten:

- Drucklos betrieben (1 bar)
- Druckelektrolyseur (30 bar)



30 bar / 760 m³/h / 3.6 MW

Laufzeit \approx 90000 h, dann Austausch von Elektroden, Membran
Aufwändige Gasreinigung notwendig

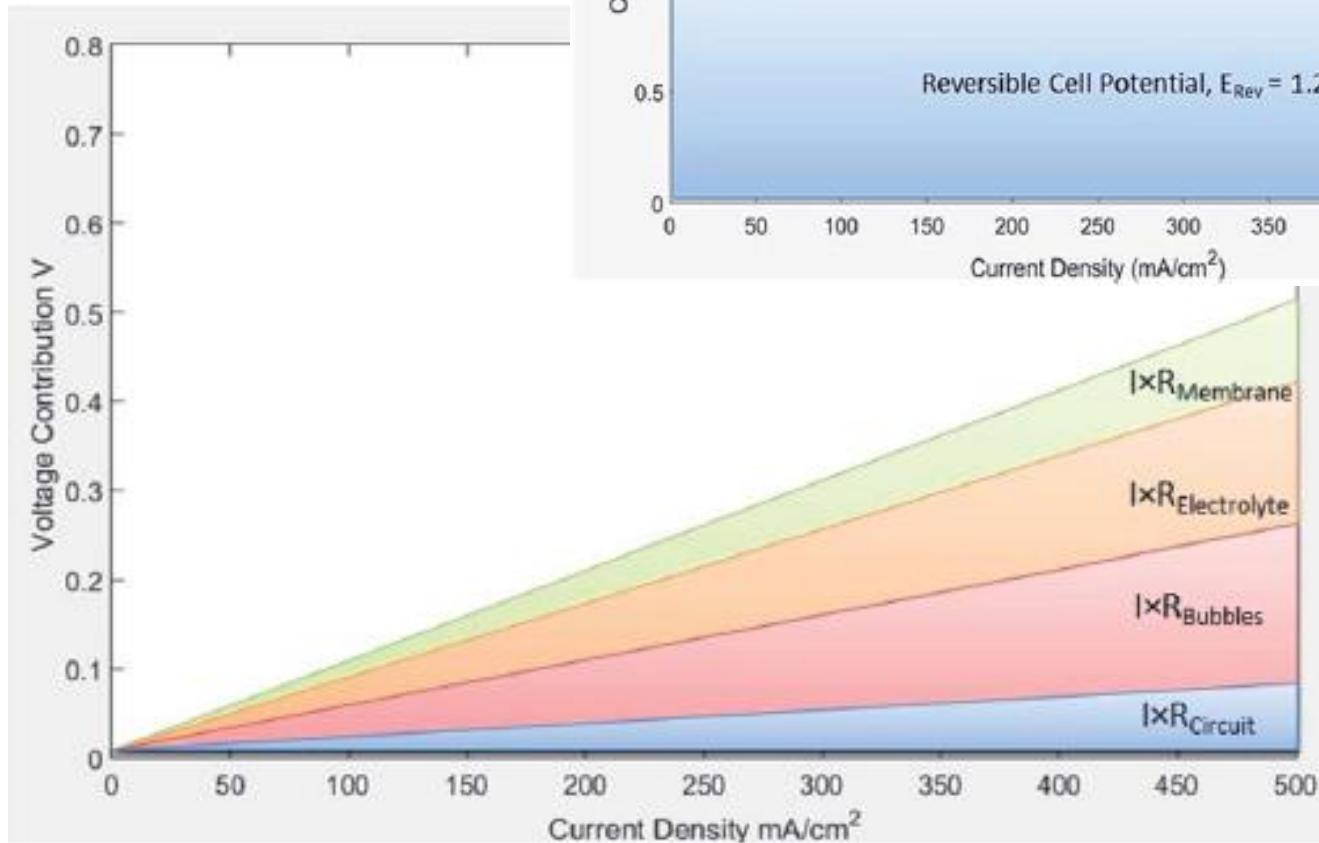
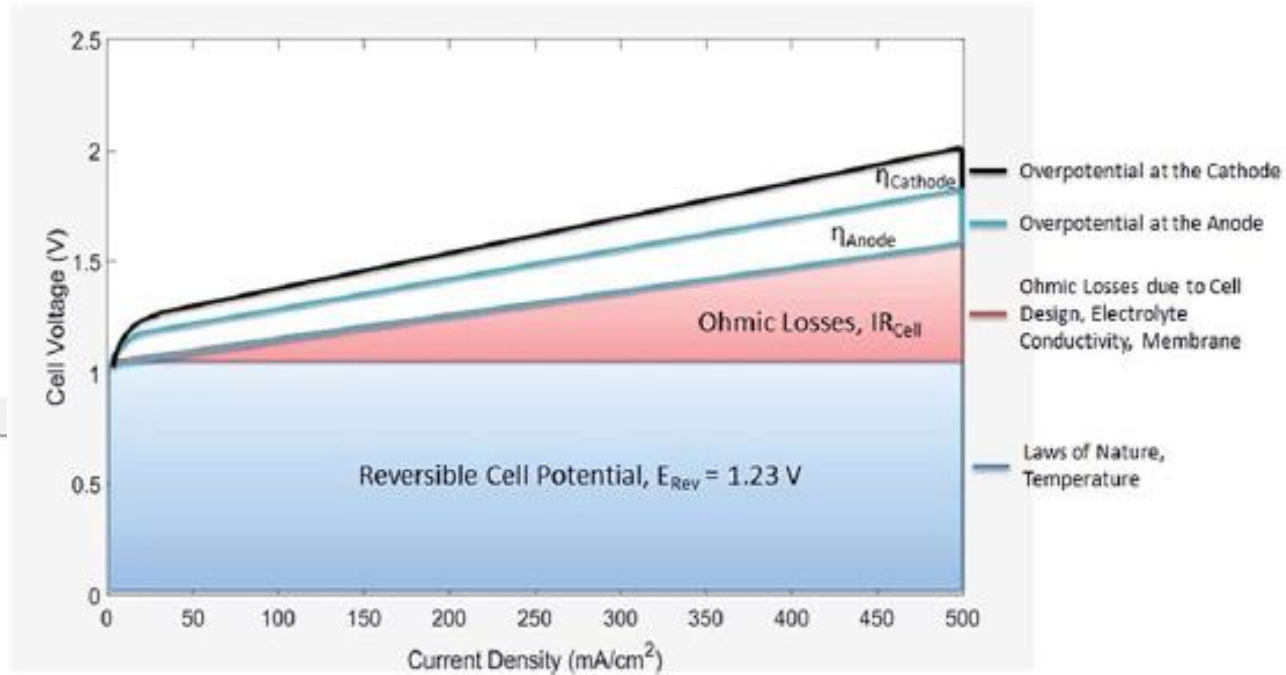
Töpler/Lehmann



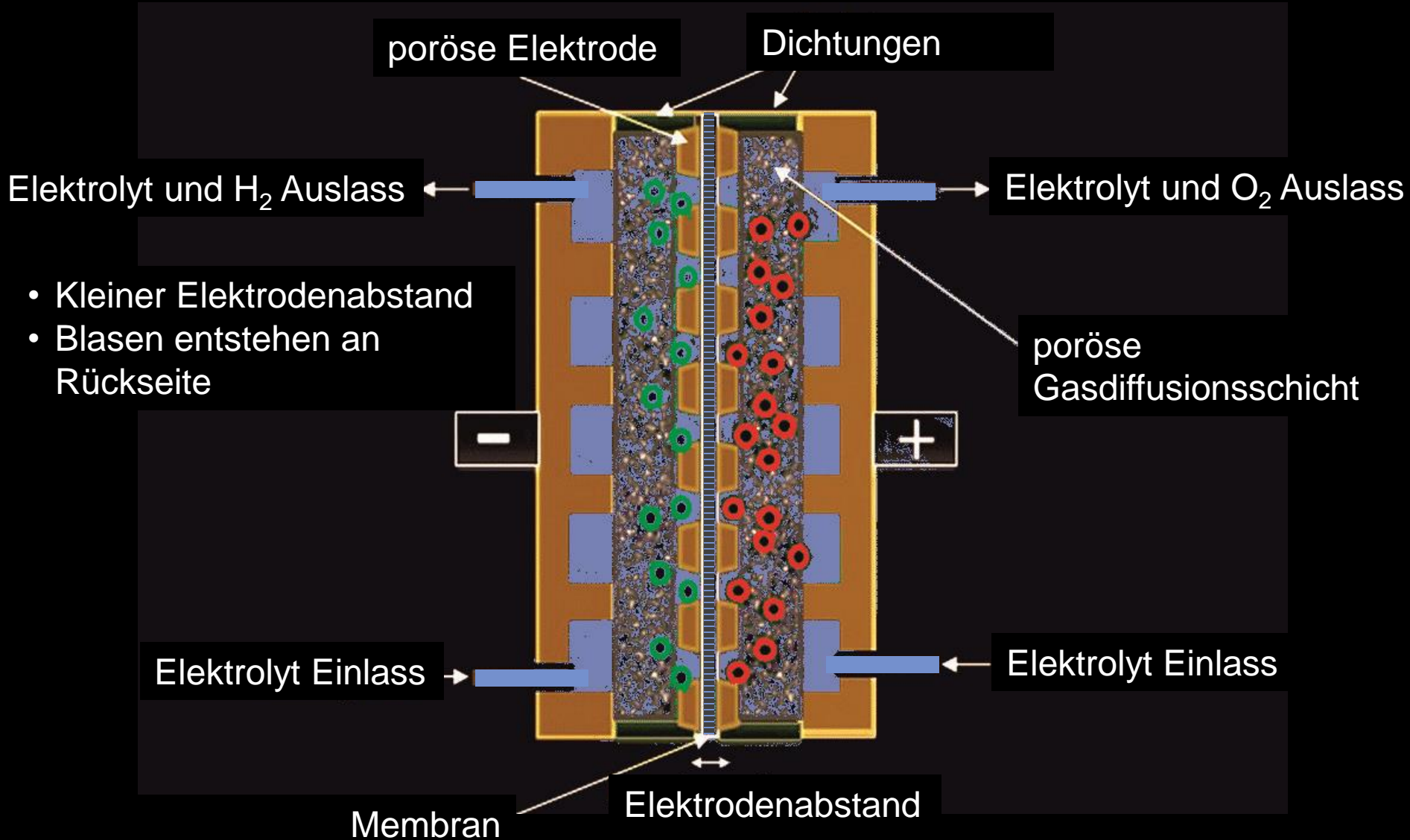
9 / 15 Alkalische Elektrolyse

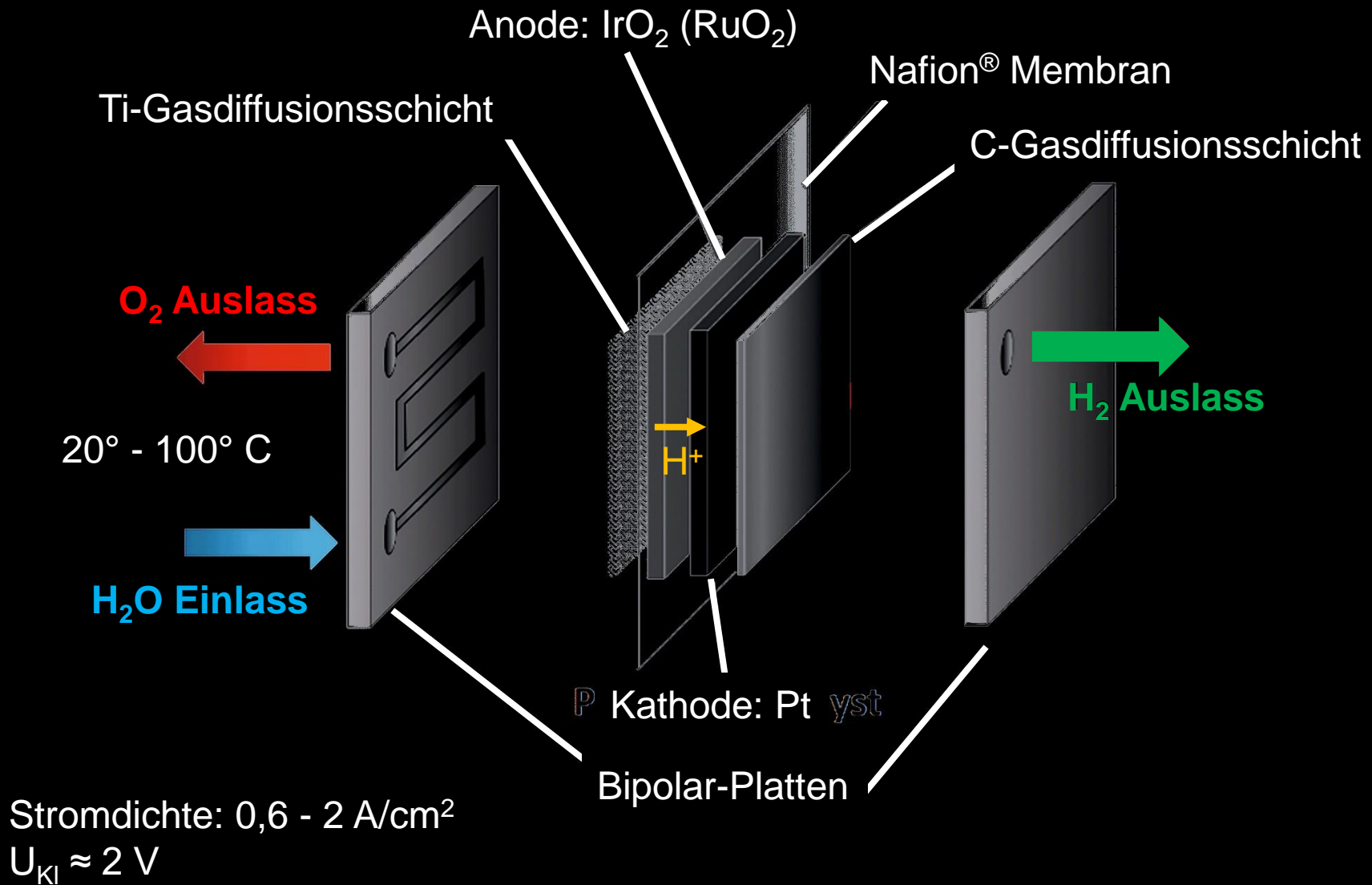
Begrenzende Faktoren:

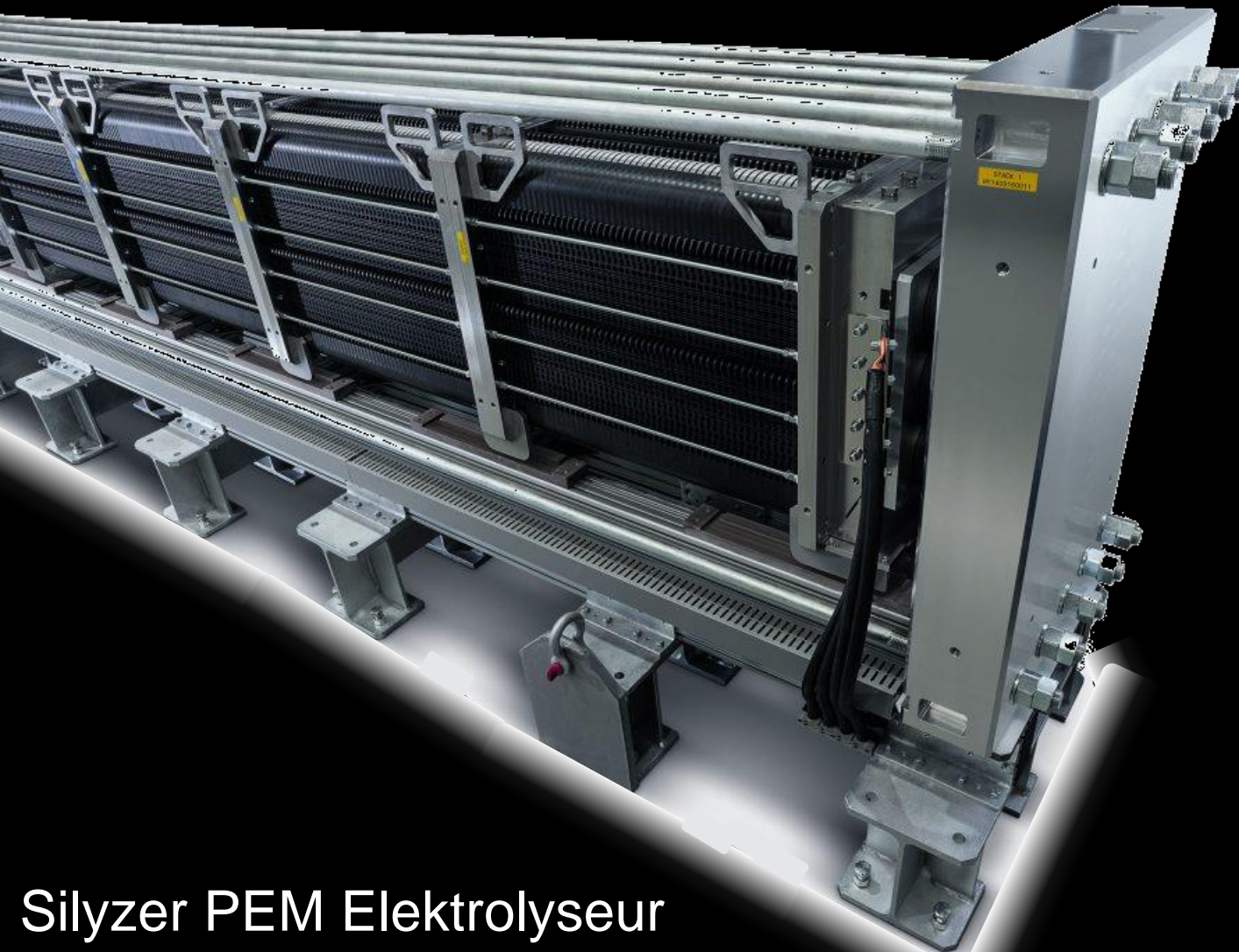
- Überspannungen
- Ohmsche Verluste →
 - Elektrolyt
 - Gasblasen
 - Membran



Zero gap design







2.2 MW
30 bar
400 m³ H₂ / h
(40 kg H₂ / h)

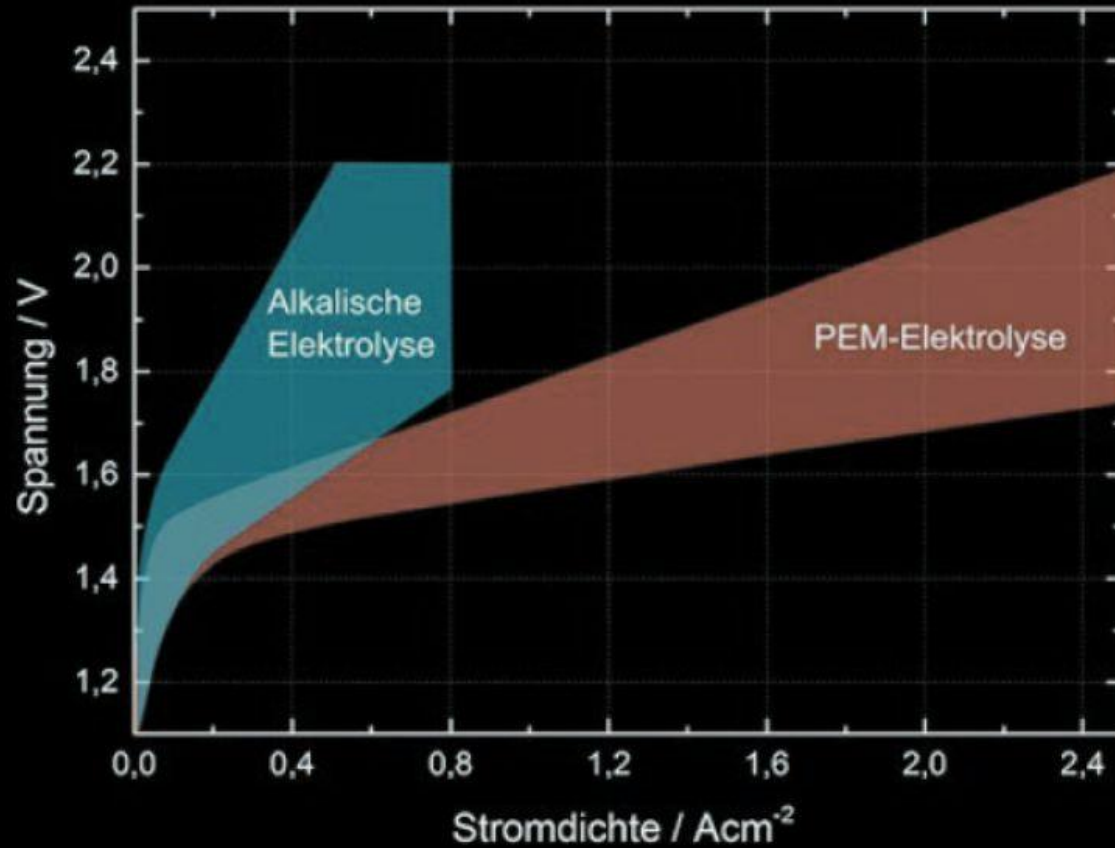
Laufzeit ≈ 20000 -
50000 h

Silyzer PEM Elektrolyseur

Quelle: Siemens



August 2019: 2.4 MW PEM Elektrolyseur im Industriepark
Brunsbüttel mit Wasserstofftankstelle (9.50 € /kg)



Vorteile alkalische Elektrolyse

- geringere Investitionskosten
- hohe Langzeitstabilität

Vorteile PEM Elektrolyse

- hohe Ströme
 - weiter Lastbereich
 - schnelle Lastwechsel
- Besser für Lastausgleich bei fluktuierender elektrischer Energie

Festoxid-Elektrolysezellen (SOEC)

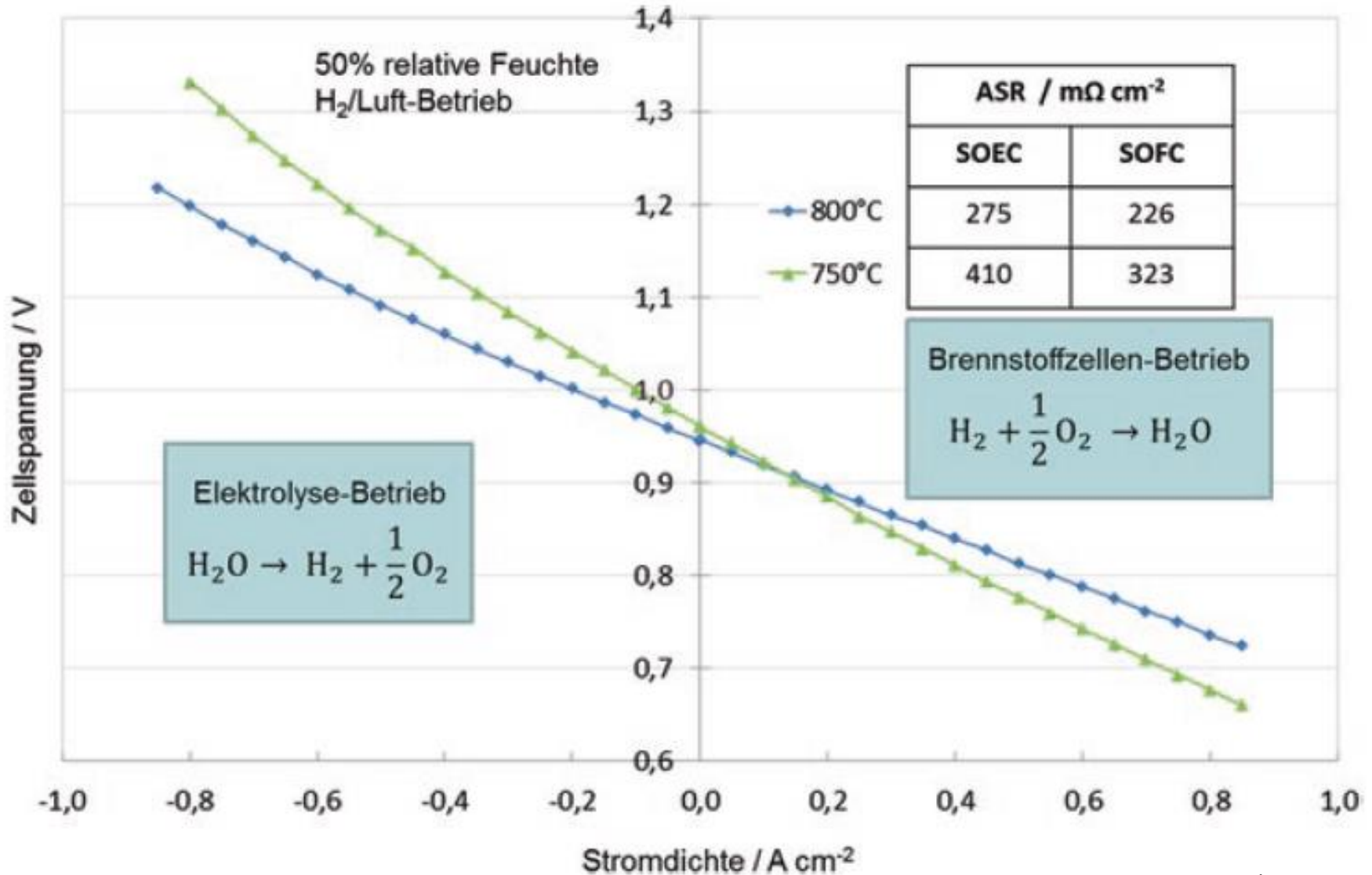
- Aufbau ähnlich wie SOFC
- Thermodynamisch vorteilhaft, Teil der Energie kann thermisch eingebracht werden
- Schnelle Kinetik
- Hoher Wirkungsgrad
- Verwendet Wasserdampf oder Wasserdampf/CO₂ (→ Synthesegas für Kraftstoffe)

SUNFIRE-HYLINK HL40

Rated electrical power _{AC}	150 kW
Load variation (H ₂ output)	0% ... 125%
Electric efficiency _{AC} based on LHV	82%
Specific electric energy _{AC}	3.7 kWh/Nm ³
H ₂ production	40 Nm ³ /h
H ₂ pressure (after compression)	10 bar (g)
H ₂ purity (after gas cleaning)	99.999 Vol.-% Atm. dew point temperature: -60 °C
Steam input	Saturated steam: 150 °C; 3 bar (g); Mass Flow: 40 kg/h



Reversibler Betrieb als SOEC/SOFC möglich



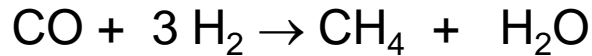
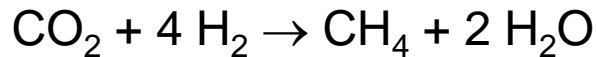
Umwandlung von CO₂ und H₂ in organische Moleküle

Anwendungen:

- Grundchemikalien für chemische Industrie (Erdölersatz)
- synthetische Kraftstoffe (→ Luftfahrt, Schifffahrt)

1) Methanisierung („Power to Methan“)

Umwandlung von elektrolytischem H₂ und CO₂ zu Methan über Sabatier Reaktion an Übergangsmetallkatalysatoren (Ni) bei 200°-400° C



2) Herstellung flüssiger Kraftstoffe („Power to Liquid“)

- Herstellung von Synthesegas (H₂ + CO) über reverse water shift Reaktion, dann damit Fischer-Tropsch Synthese (→ Mischung aus Alkanen, Alkenen, Alkoholen)
- Methanolsynthese aus CO₂ und H₂

Gewinnung von CO₂ Gas

Aus konzentrierten Quellen:

- Biogasaufbereitung ($\approx 2 \cdot 10^9$ kg/Jahr)
- Abgase von Biogasverbrennung ($\approx 15 \cdot 10^9$ kg/Jahr)
- Industrielle Prozesse ($\approx 20 \cdot 10^9$ kg/Jahr, selbst nach optimaler Reduktion des industriellen CO₂ Ausstoßes)

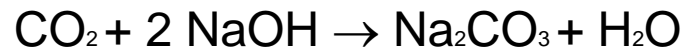
Methoden:

- Gaswäsche (mit Monoethanolamin, K₂CO₃, ≈ 4 MJ/kg CO₂)
- In Biogasaufbereitungsanlagen bereits enthalten

Aus Luft:

- ZSW (8-12 MJ/kg CO₂):

CO₂-Absorption in NaOH:



Austreiben des CO₂:



Regenerierung über Elektrodialyse: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$

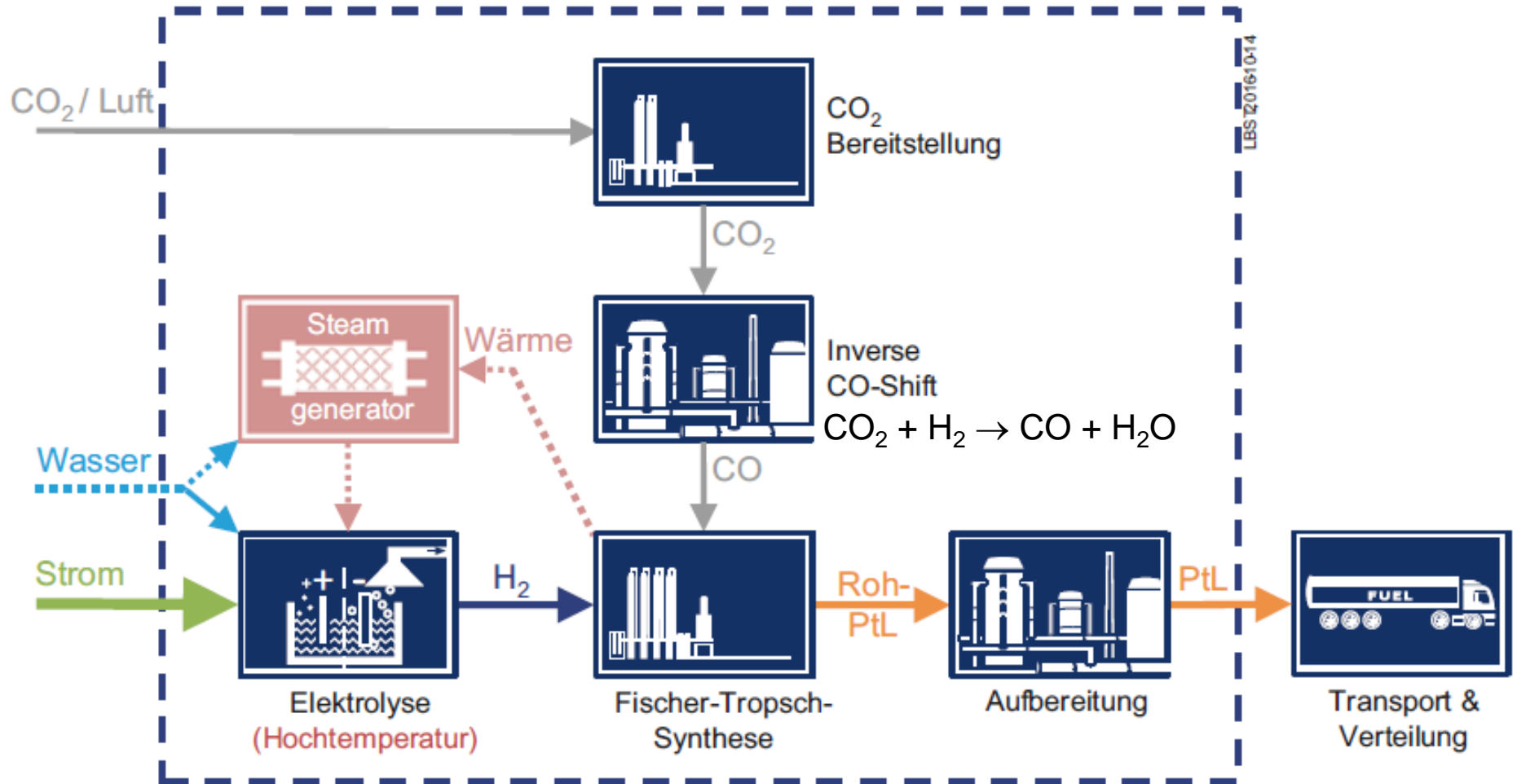
- PARC (7 MJ/kg CO₂):

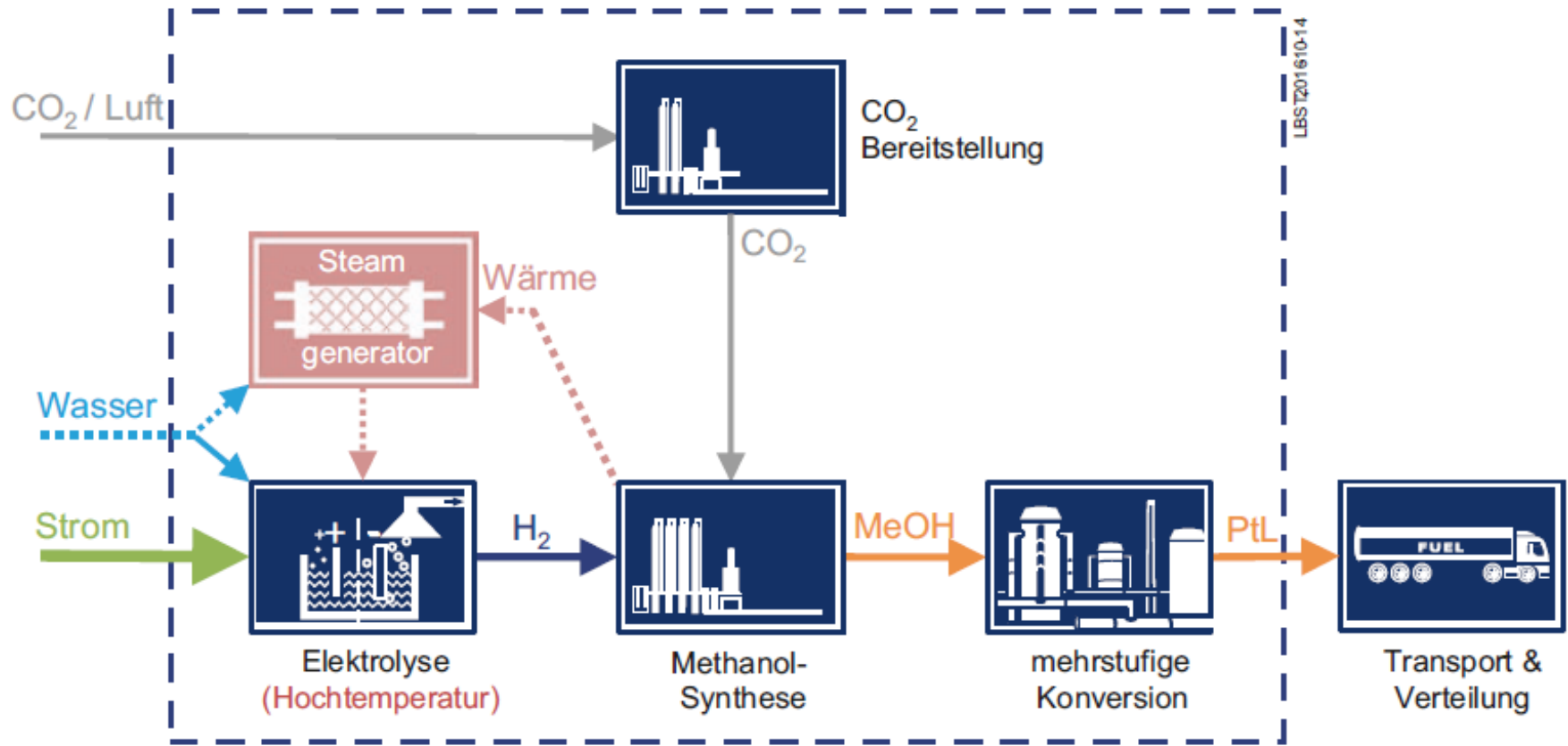
CO₂-Absorption : $\text{CO}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



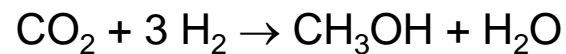
Elektrodialyse : $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{KOH}$







LBST201610-14



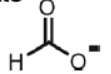















Elektrolyse in CO₂ haltiger Lösung

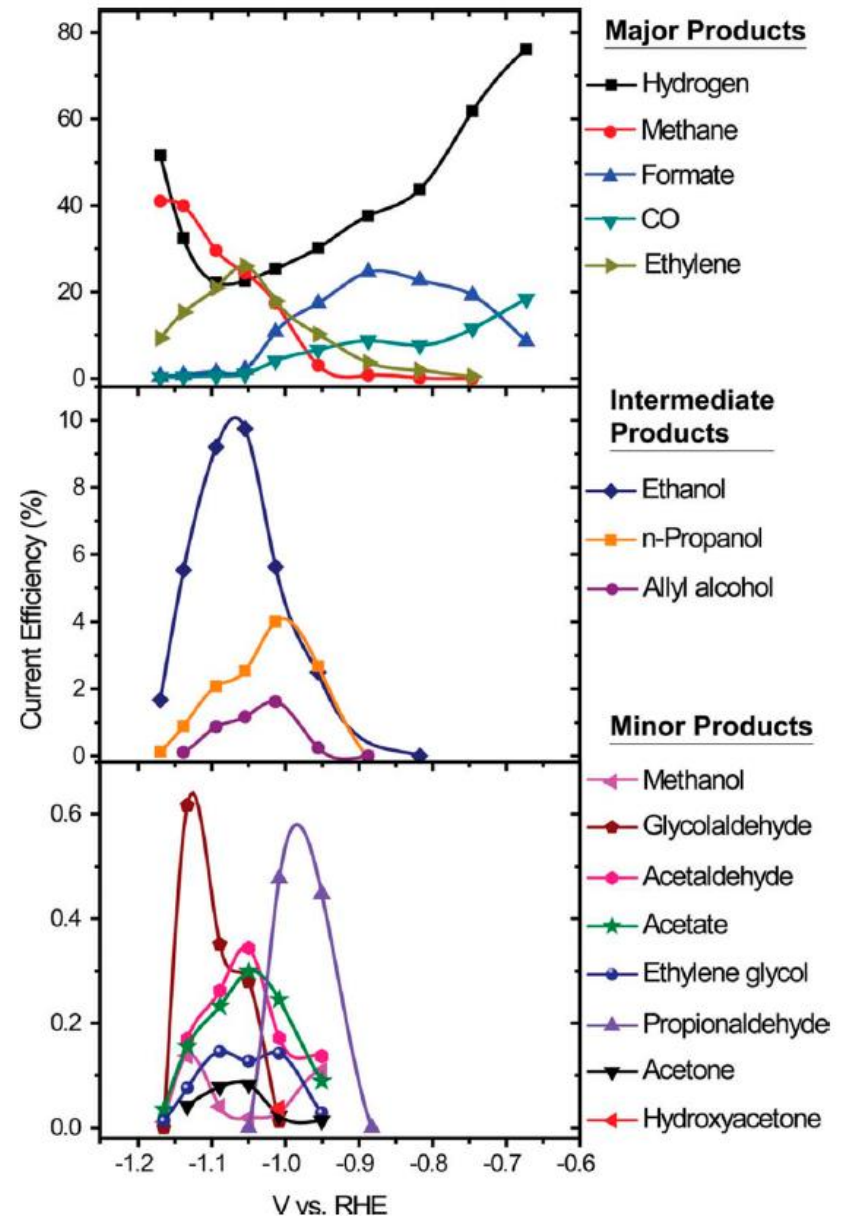
- CO₂RR immer parallel zu HER ($U_0 \approx -1$ V)
- Stark abhängig von Elektrodenmaterial, Potential, Elektrolyt (pH):
 - viele Metalle nur HER
 - Ag: Produktion von Synthesegas
 - Cu: Synthese von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen

Group 1		CO ₂ Electrocatalysts										Group						Group 18
1																		2
H 1s												← Group →						He 1s ²
1.0079	Group 2											13	14	15	16	17		
3	4											5	6	7	8	9	10	
Li 2s ¹	Be											B	C	N	O	F	Ne	
6.941	9.012											10.81	12.011	14.0067	15.999	18.998	20.179	
11	12											13	14	15	16	17	18	
Na	Mg	← Group →										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
22.989	24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	26.982	28.086	30.974	32.06	35.453	39.948	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
39.098	40.08	44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.69	63.546	65.39	69.72	72.59	74.922	78.96	79.904	83.8	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
85.468	87.62	88.906	91.224	92.906	95.94	98	101.07	102.906	106.42	107.868	112.41	114.82	118.71	121.75	127.6	126.905	131.29	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
132.905	137.33	138.906	178.49	180.948	183.85	186.207	190.2	192.22	195.08	196.967	200.59	204.383	207.2	208.98	209	210	222	

- Große Produktvielfalt
- Produktverteilung abhängig von U, pH
- Anteil bezogen auf umgesetzten Strom („current efficiency“, CE)

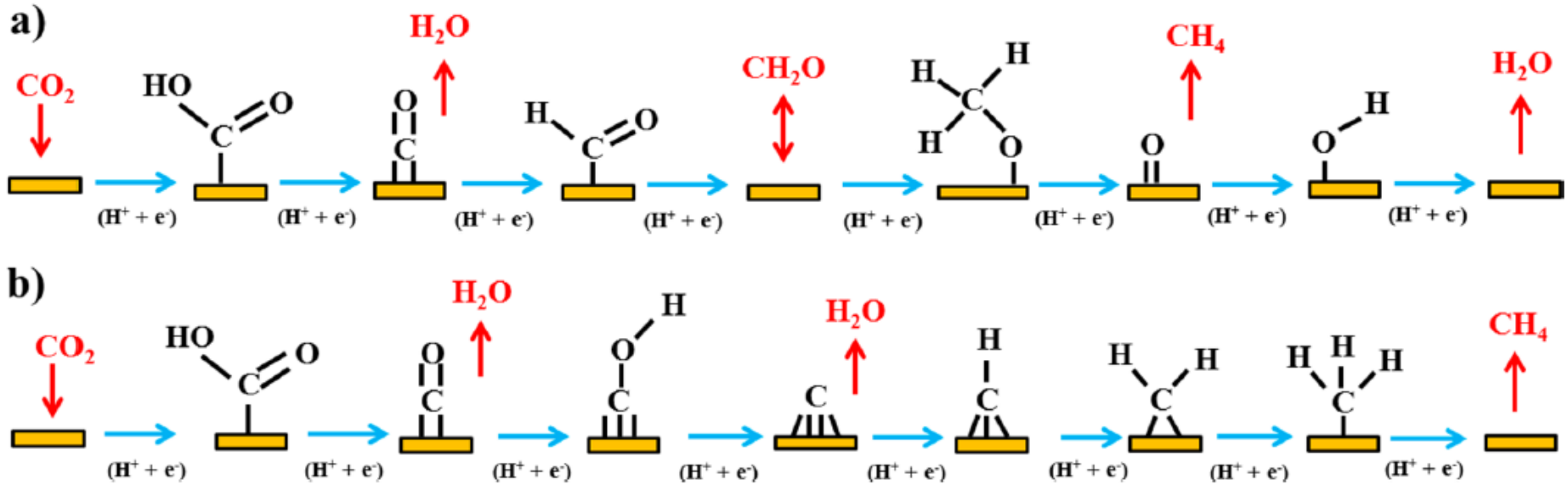
Table 1 Products of CO₂ reduction along with the number of electrons needed to produce each one and its standard reduction potential at pH 6.8. Products shown in green appear in only a few past studies, and products shown in blue are reported here for the first time

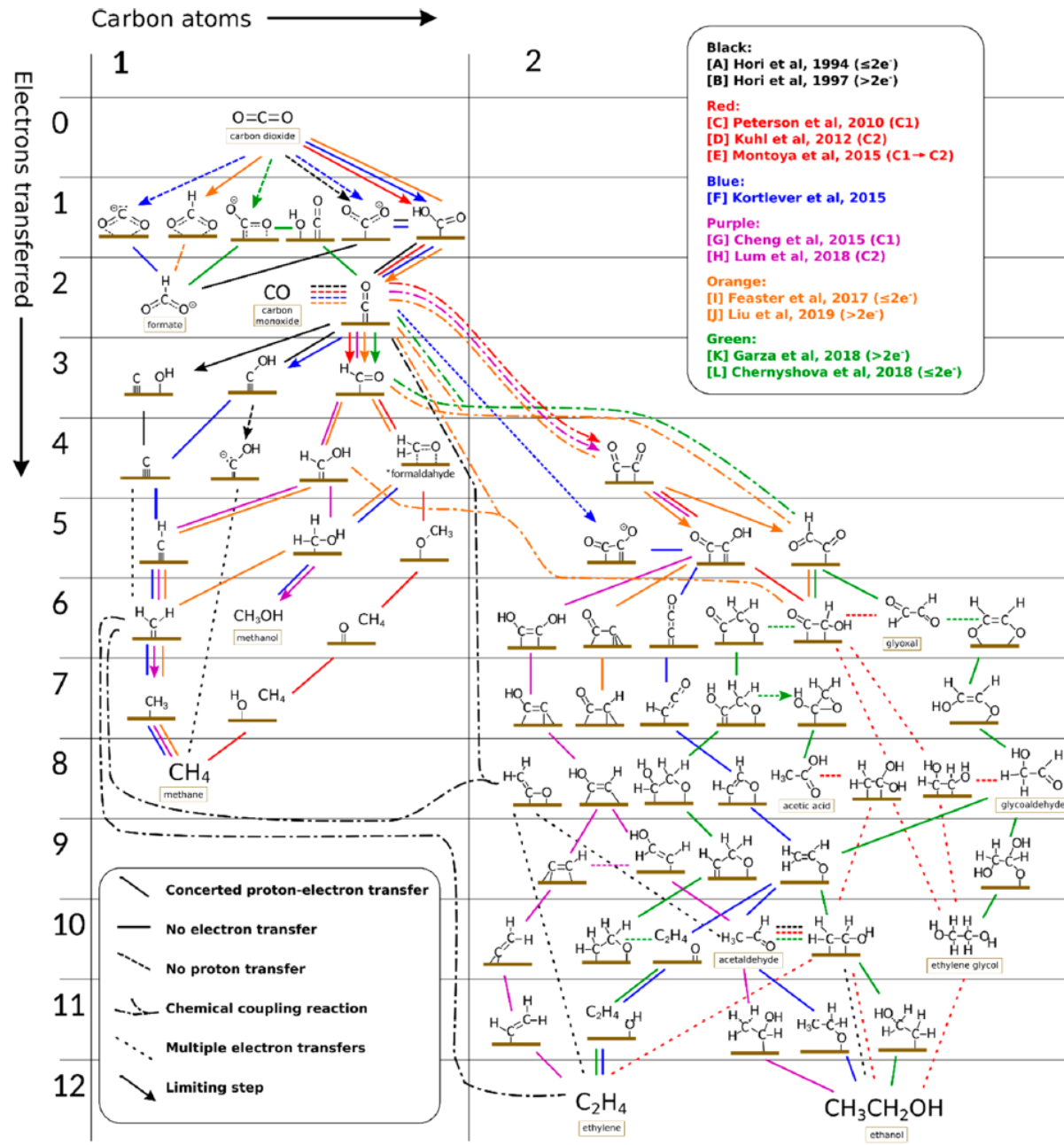
Product	# e ⁻	E	Product	# e ⁻	E
Formate 	2	-0.02	Acetaldehyde 	10	0.05
Carbon monoxide 	2	-0.10	Ethanol 	12	0.09
Methanol 	6	0.03	Ethylene 	12	0.08
Glyoxal 	6	-0.16	Hydroxyacetone 	14	0.46
Methane 	8	0.17	Acetone 	16	-0.14
Acetate 	8	-0.26	Allyl alcohol 	16	0.11
Glycolaldehyde 	8	-0.03	Propionaldehyde 	16	0.14
Ethylene glycol 	10	0.20	1-Propanol 	18	0.21



Mechanismus:

- Adsorption als Formate
- Bildung von CO (zentrales Zwischenprodukt)
- Weitere Reaktionen





Vorgeschlagene
Reaktionspfade

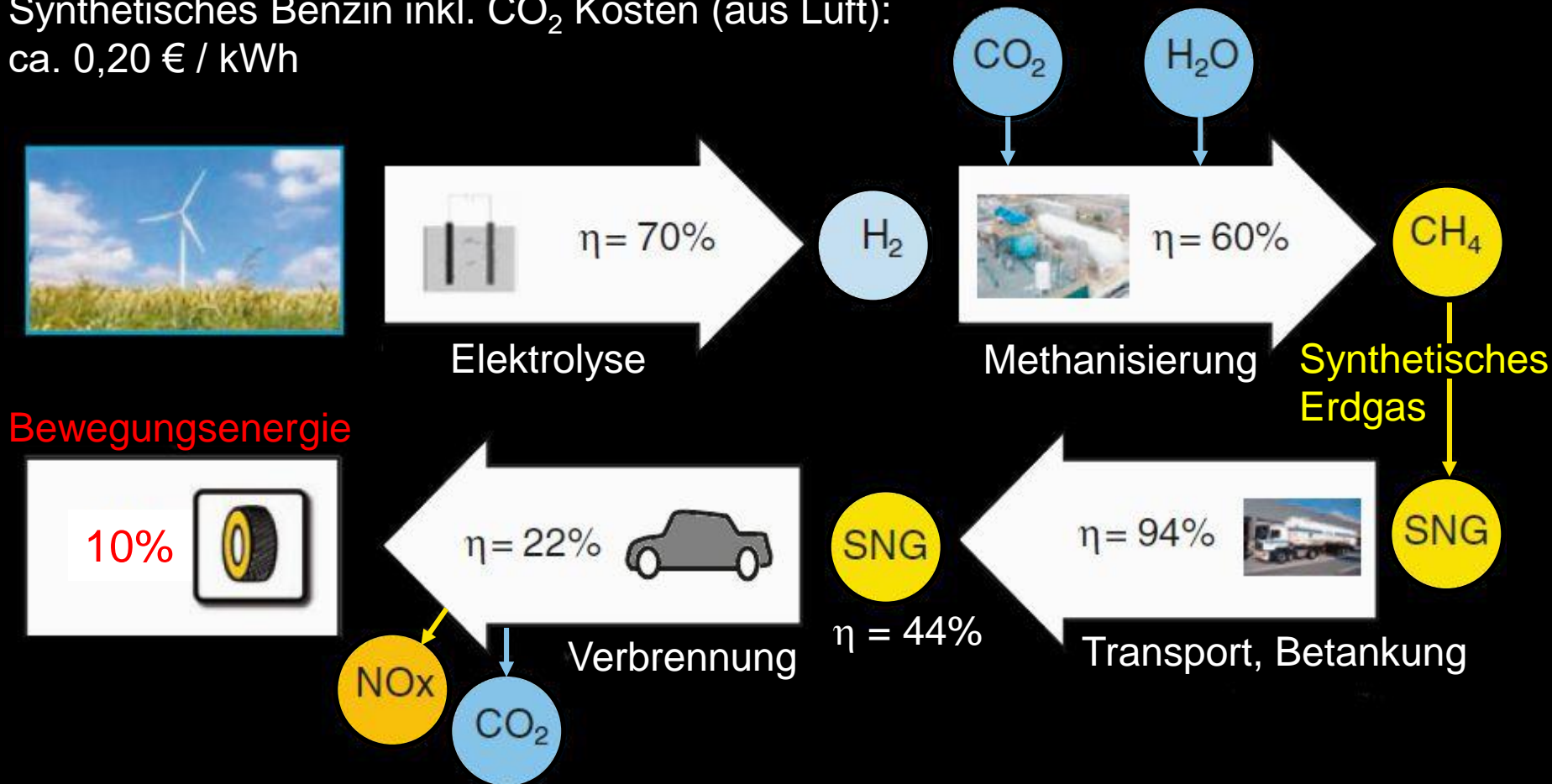
Kostenüberlegungen:

Herstellungskosten konventionelles Benzin: ca. 0,07 € / kWh

Stromkosten: ca. 0,06 € / kWh (Stromerzeugung) + 0,03 € / kWh (Stromnetz)

Synthetisches Benzin inkl. CO₂ Kosten (aus Luft):

ca. 0,20 € / kWh



Biomethanol aus Island (seit 2013)

Svartsengi Geothermiekraftwerk (→ Strom, CO₂) + Elektrolyse + Methanolsynthese

