

SOLID OXIDE ELECTROLYZES SYSTEM DEVELOPMENT HOCHTEMPERATURELEKTROLYSE (SOEC): TECHNOLOGIE- UND SYSTEMENTWICKLUNG

Richard SCHAUPERL, David REICHHOLF, Jürgen RECHBERGER¹

Kurzfassung

Hochtemperaturelektrolyse mit Festoxidbrennstoffzellen (SOEC) ist eine Technologie im Power-to-X- Bereich, die im Vergleich zu konkurrierenden Technologien wie Alkali- und PEM-Elektrolyse höchste Wirkungsgrade verspricht ($\eta > 80\%$ im Vgl. zu $\eta_{\text{PEM,Alkali}} \sim 45-65\%$) und damit große Perspektiven bietet. Die hohen Wirkungsgrade begründen sich insbesondere auf thermodynamischen Gegebenheiten, durch die der elektrische Energiebedarf für die Elektrolyse geringer ist als bei herkömmlichen Technologien. Darüber hinaus besteht die einzigartige Möglichkeit Kohlendioxid (CO_2) in die Elektrolyse einzubinden und direkt in Kohlenmonoxid (CO) umzusetzen. Die Systementwicklung hat teilweise noch Grundlagen-, bzw. Demonstrationscharakter, wobei die größten Herausforderungen bei den hohen Temperaturen und der damit verbundenen Systemeffizienzsteigerung und Kostensenkung liegen. Neben der Entwicklung reiner Elektrolysesysteme zur erneuerbaren Herstellung von Wasserstoff, ist auch die Entwicklung reversibler Systeme, die sowohl der Energiespeicherung als auch der elektrischen Energieerzeugung dienen, von großer Bedeutung. Die Bandbreite für den möglichen Einsatz von SOEC-Systemen ist sehr vielfältig und erstreckt sich von der Kopplung mit erneuerbaren elektrischen Energieerzeugern und der hocheffizienten Erzeugung synthetischer Treibstoffe (Diesel, Methanol, DME,...) über dezentrale unabhängige Systeme bis hin zur spezifischen Industrieprozesseinbindung. Hierbei spielen die Schnittstellen zu übergeordneten Prozessen und darauf abgestimmte Systemkomponenten eine essenzielle Rolle. So kann beispielsweise Wärme, z.B. überschüssiger Prozessdampf aus der Industrie, oder anfallende Wärme aus exothermen Syntheseprozessen (katalytisch, oder FT) direkt mit SOEC-System gekoppelt werden. Die Auslegung und Optimierung folgt einem iterativen Entwicklungsprozess, welcher durch Komponenten und Systemsimulationen maßgeblich unterstützt wird.

Keywords

Hochtemperaturelektrolyse; SOEC; Power-to-Gas; Energiespeicher, reversible Systeme rSOC, erneuerbare Energie

¹ AVL List GmbH, Hans List Platz 1, +433167872168, +433167873799, richard.schauperl@avl.com, www.avl.com

1 Einleitung

In Zeiten einer sich wandelnden Energielandschaft, in der großangelegte fluktuierende und stochastische Energieerzeugung durch erneuerbare Erzeuger eine immer wichtigere Rolle spielt, steigt der Bedarf an Energiespeichern, die den damit einhergehenden Anforderungen genügen, immer mehr. Großes Potential steckt in dieser Hinsicht in so genannten Power-to-Gas (PtG) bzw. Power-to-Liquid (PtL) Technologien, welche elektrische Energie in chemische Energie umwandeln und in Form von Gasen oder Flüssigkeiten speichern. Ein Vergleich des Speicherpotentials verschiedener Technologien hinsichtlich Kapazität und Ausspeicherdauer ist in Abb. 1.1 dargestellt.

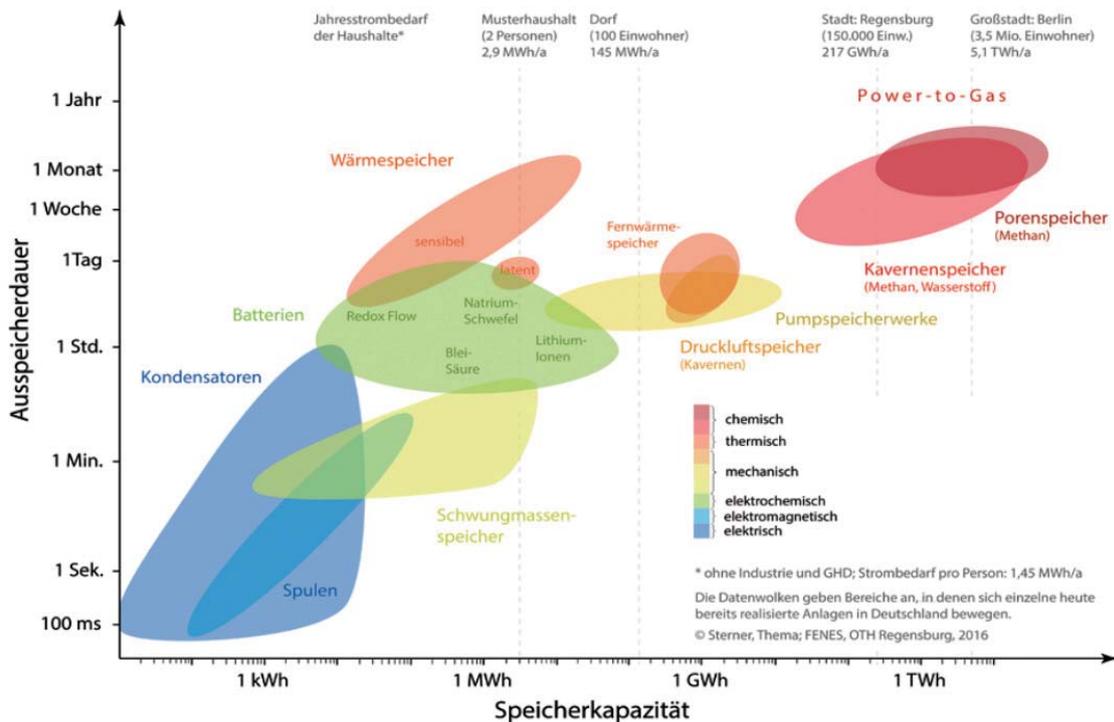


Abb. 1.1 Speicherpotential und Entladedauer verschiedener Speichertechnologien [1]

Eine der vielversprechenden Power-to-Gas Technologien ist die Hochtemperaturelektrolyse, die mit Hilfe von elektrischer Energie und Festoxidbrennstoffzellen (SOFC/EC) als Energiewandler, sowohl Wasser in seiner dampfförmigen Form, als auch Kohlendioxid (CO_2) aufspalten kann. Die direkte Aufspaltung von CO_2 stellt im Vergleich zu anderen Elektrolysetypen (Alkali, PEM) eine Besonderheit dar. Die so erzeugten gasförmigen Medien (Wasserstoff H_2 , Kohlenmonoxid CO) können einerseits direkt gespeichert, oder zum Beispiel über reversible Hochtemperaturbrennstoffzellensysteme (rSOC) wieder rückverstromt werden, andererseits aber auch zu synthetischen Kraftstoffen (katalytische Methanisierung, oder FT) weiterverarbeitet und als transportierbare Energieträger verwendet werden. So hergestellte kohlenstoffhaltige Kraftstoffe sind durch die Charakteristik der Erzeugung CO_2 -neutral. Darüber hinaus stellt die Möglichkeit der Verwendung bestehender großflächig etablierter Infrastruktur wie das Erdgasnetz einen großen Vorteil dar. Auch in der direkten Integration von SOEC und rSOC-Systemen in bestehende großindustrielle Prozesse findet sich ein breites Anwendungsfeld. Potentielle Wirkungsgrade können für die SOEC-Technologie

mit über 80 % für die Wasserstoffherzeugung beziffert werden, was jedoch stark vom jeweiligen Anwendungsfall, den vorhandenen Rahmenbedingungen und Betriebspunkten (Lastkurven) abhängt.

2 Systementwicklung

Wie in der Einleitung erwähnt, gibt es eine Vielzahl an möglichen Anwendungsgebieten für die SOEC-bzw. die rSOC- Technologie. Am wesentlichsten sind Anwendungen im Energiespeicher- und Industrieprozessbereich, wo eine direkte Einbindung einer SOEC-Anlage in das bestehende System zu besseren Gesamtsystemeffizienzen führt. Für rSOC-Systeme gibt es darüber hinaus Ambitionen für Spezialanwendungen wo das System je nach Betriebsphase speicherbare Gase erzeugt bzw. diese verstromt. Als Beispiel seien eigenstartfähige Segelflugzeuge genannt, wie später in Kapitel 3 mit dem Projekt „AuRora - FFG#850459“ gezeigt wird.

2.1 Herausforderungen und Ziele in der Systementwicklung

Der Fokus in der Systementwicklung liegt auf der Effizienz des Gesamtsystems und damit einhergehend im Besonderen auf dem Wärmeerhalt und der Wärmenutzung im System.

Schlüsselkomponente eines jeden SOEC-Systems ist der sogenannte Stack (in der Batterietechnologie z.B. Pack genannt), bei dem - je nach Leistungsgröße - mehrere einzelne Zellen zu einem Stapel zusammengeschaltet sind. Ein Stack besteht grundsätzlich aus den einzelnen aktiven Zellen und Interkonnektoren, welche die Zellen räumlich trennen, gasdicht voneinander isolieren und darüber hinaus den Stromfluss im Stack sicherstellen. Die Funktionsweise einer einzelnen SOFC/EC-Zelle ist grundlegend in Abb. 2.1 und ein Stackaufbau schematisch in Abb.2.2 dargestellt.

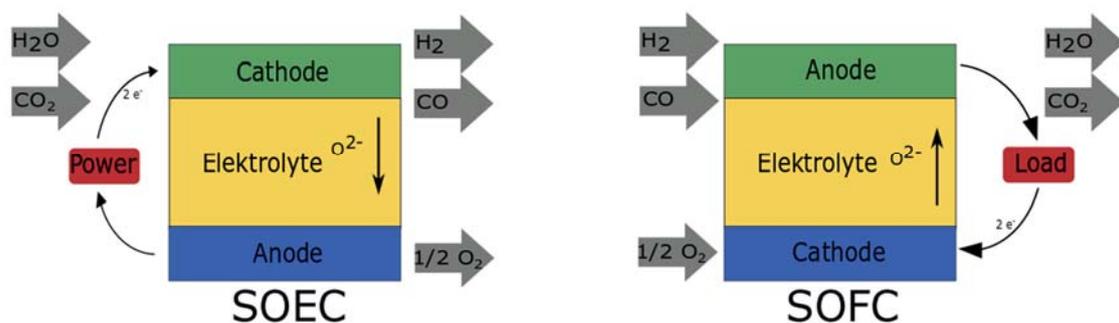


Abb. 2.1 Funktionsweise einer SOFC/EC-Elektrolysezelle in beiden Betriebsfällen

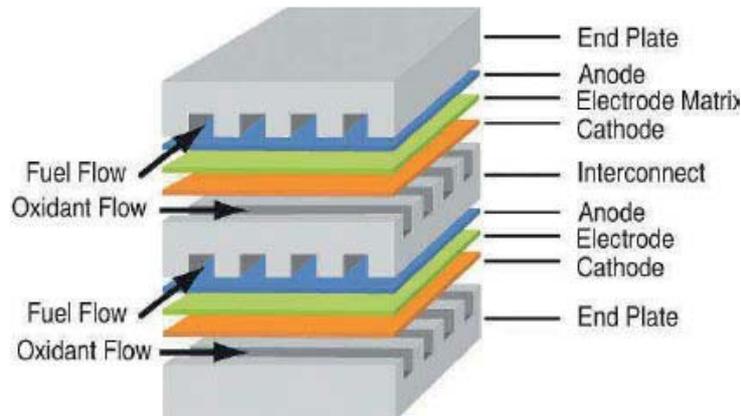


Abb.2.2 Schematischer Aufbau Brennstoffzellenstack [2]

Im Elektrolysebetrieb muss dem Stack eine elektrische Leistung aufgeprägt werden, welche die Aufspaltung von H_2O und CO_2 zu H_2 und O_2 bzw. CO und O_2 erzwingt. Die Gesamtreaktionen können für Wasser- und Kohlendioxidelektrolyse getrennt betrachtet wie folgt geschrieben werden:



bzw.



Im Brennstoffzellenbetrieb wird umgekehrt chemische Energie in Form eines Brenngases (H_2 , CO , CH_4) an der Brennstoffseite zur Verfügung gestellt, welche direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Im einfachsten Fall der Verstromung von Wasserstoff lautet die Gesamtreaktion



Im Gegensatz zu anderen Arten von Energiewandlern (wie z.B. Verbrennungskraftmaschinen), ist dieser Vorgang nicht an den Carnot-Wirkungsgrad gebunden, was viel höhere Wirkungsgrade ermöglicht. Die Umsetzung der teilnehmenden Gase erfolgt getrennt auf Anoden- bzw. Kathodenseite jeder Zelle, was eine technisch bedingte Notwendigkeit darstellt. Brennstoffseite und Luftseite müssen also gasdicht getrennt voneinander geführt sein. Diese Anforderung beeinflusst das Systemdesign maßgeblich und führt zu zwei gesondert zu betrachtenden Medienführungen.

Die gesamte am Stack eingebrachte bzw. gezogene Leistung kann mit der Formel für die elektrische Leistung

$$P_{el} = I * U_{ges}(I) \quad \text{Gl. 2-4}$$

berechnet werden, wobei I der Strom durch den Stack und $U_{ges}(I)$ die gesamte Spannung am Stack ist. Die Spannung hängt dabei direkt vom elektrischen Strom ab, der durch den Stack fließt. Im Elektrolysebetrieb werden die Spannungsverluste mit steigenden Strömen höher, wodurch auch die für die Elektrolysereaktionen aufgewendete Leistung steigt (siehe Gl. 2-4). Umgekehrt werden die elektrischen Produktleistungen durch die, über die Stromstärke steigenden Spannungsverluste im Stromerzeugungsbetrieb, vermindert. Dies verdeutlicht die

Spannungs-Stromkennlinie in Abb. 2.3, wo die Stromdichte im negativen Bereich für Elektrolysebetrieb und Stromdichten im positiven Bereich für Brennstoffzellen bzw. Stromerzeugungsbetrieb stehen. Je nach Betriebsfall erhöht oder vermindert sich die tatsächliche Zellspannung ausgehend von der thermodynamischen Idealzellspannung, bei der keine Zellbelastung stattfindet - der sogenannten Nernstspannung (oder auch open-circuit-voltage OCV).

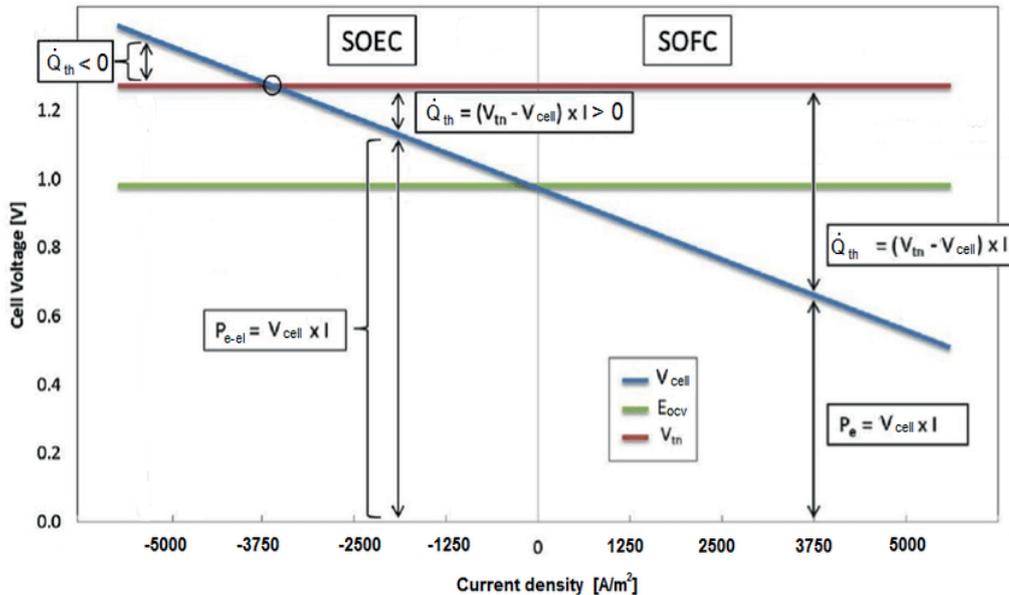


Abb.2.3 UI-Kennlinie einer SOC-Zelle im FC bzw. EC Betrieb [3]

Da der keramische Festoxidelektrolyt nur bei sehr hohen Temperaturen zwischen 650 und 1000°C Sauerstoffionen leiten kann, muss der Stack im Betrieb auf diesem Temperaturniveau gehalten werden. Zusätzlich dürfen die Temperaturgradienten und die Druckunterschiede im Stack nicht zu hoch sein um eine mechanische Beschädigung der sehr dünnen Keramikzellen zu vermeiden. Dies bedeutet, dass die Gase am Einlass bereits dem geforderten Temperaturniveau genügen müssen, also eine Vorheizung notwendig ist. Generell stellt die thermische Regelbarkeit von SOEC/FC-Systemen eine Kernthematik in der Entwicklung und eine große Herausforderung dar. Dies kommt insbesondere bei reversiblen Systemen zum Tragen, da einerseits im Stromerzeugungsbetrieb (FC) am Stack exotherme Reaktionen ablaufen und damit ein signifikanter Wärmeeintrag stattfindet und andererseits im Elektrolysebetrieb endotherme Reaktionen ablaufen, die eine signifikante Wärmesenke am Stack darstellen. Diese Charakteristika werden durch die auftretenden Spannungsverluste, welche sich wiederum in Wärmeeinträge am Stack niederschlagen, im FC-Betrieb verstärkt bzw. im EC-Betrieb abgeschwächt. Dies bedeutet, dass bei einer Gesamtbetrachtung des Stacks im FC-Betrieb immer eine Wärmequelle und im EC-Betrieb je nach Betriebspunkt eine Wärmesenke oder eine Wärmequelle vorliegt. Um den Stack auf einer möglichst konstanten Temperatur zu halten muss die Kühlung entsprechend geregelt werden, was primär über die Luftzufuhr erfolgt. Dies kommt insbesondere bei Teillastpunkten und Umschaltvorgängen zum Tragen. Die Wärmemenge, die dabei über das Kühlmedium Luft am Stack gezielt abgeführt wird, stellt aus Systemsicht noch keinen Verlust dar, sofern sie im System erhalten

bleibt. Tatsächliche Systemverluste sind die Summe aller an die Umgebung abgegebenen und somit verpufften Wärmemengen bzw. Energien. Dies geschieht einerseits durch Wärmestrahlung und Konvektion, als auch direkt durch nicht genutzte Wärmemengen im Abgas, wie schematisch in Abb. 2.5 dargestellt.

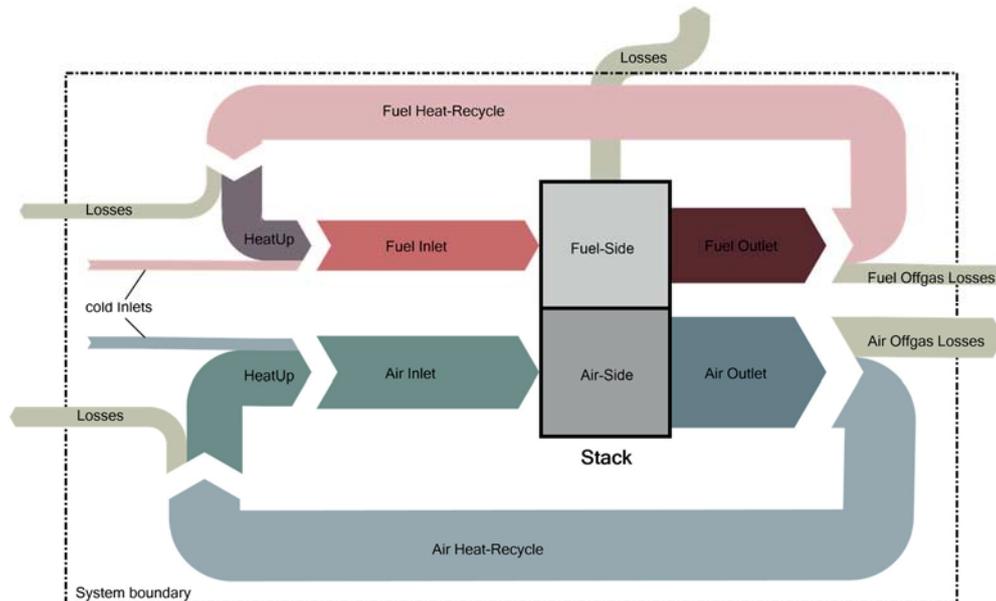


Abb.2.5 Grundlegende Energieflüsse eines Brennstoffzellensystems mit Wärmerecycling (Bsp.)

Idealerweise geben die Medien vor dem Verlassen des Systems die enthaltene Wärmeenergie im maximalen möglichen Umfang (begrenzt durch die Umgebung) an das System ab. Dies wird durch das Zusammenspiel der Anlagenperipherie (balance-of-plant BoP) angestrebt, in dem die einzelnen Systemkomponenten genau aufeinander abgestimmt werden.

Einfluss des Anwendungsfalles

Die Architektur eines Brennstoffzellensystems oder Elektrolysesystems wird generell vom konkreten Anwendungsfall und dem Standort beeinflusst. Wird das System direkt in einen übergeordneten Prozess integriert, so sind dessen nutzbare Energiepotentiale im zu integrierenden System zu berücksichtigen. Ziel ist der optimale Gesamtsystembetrieb. Mögliche Prozesseinbindungsschnittstellen können für ein SOEC-, oder rSOC-System insbesondere die Auskopplungspunkte von Abwärme und Prozessdampf sein. Die Bereitstellung der Wärme für die Verdampfung des notwendigen Wassers im Elektrolysebetrieb bzw. für die Dampfreformierung im Brennstoffzellenbetrieb (z.B. bei Methan als Brennstoff) stellt einen wesentlichen Punkt im Energiemanagement dar. Kann der Prozessdampf direkt aus einem übergeordneten Prozess verwendet werden, entfällt der energieaufwändige Verdampfungsprozessschritt im System. Wird das System jedoch autark ausgeführt, muss die Aufheizung der Prozessströme als auch die Energie zur Erzeugung des Prozessdampfes für die Elektrolyse direkt aus dem System stammen und zusätzlich durch die Umwandlung höherwertiger chemischer oder elektrischer Energie erfolgen. Wie oben beschrieben, befindet sich im FC-Betrieb aufgrund der exothermen Reaktionen am Stack mehr Wärmeenergie innerhalb des Systems, weshalb grundsätzlich ein Energieüberschuss vorherrscht und damit auch die Verdampfungsenergie abgedeckt werden kann, bzw. auch eine direkte Rezyklierung des brennstoffseitigen Abgases mit erhöhtem

Produktwasserdampfgehalt erfolgen kann. Im Gegensatz dazu kann die notwendige Verdampfungsenergie im Elektrolysebetrieb nur durch zusätzlich eingebrachte Energie gedeckt werden, was eine Reduktion des Systemwirkungsgrades zur Folge hat. Aus diesem Grund sind höchste Wirkungsgrade für SOEC-Elektrolysesysteme bei Einbindung in übergeordnete Prozesse mit Wärmeüberschuss möglich (>80%). Wirkungsgrade autarker unabhängiger Systeme (stand-alone) liegen grundsätzlich etwas darunter (>75%).

Werkzeuge in der Systementwicklung

Unerlässlich für die Entwicklung solcher komplexen Systeme, in denen eine Vielzahl an Faktoren Einfluss nehmen, sind Simulationswerkzeuge. Komponenten- und Systemsimulationen bieten die Möglichkeit groß angelegte Parameterstudien durchzuführen und geben Einschätzungen zu Wirkungsgraden, Voll- und Teillastverhalten. Sie bieten mit ihren Ergebnissen die Grundlage für die Komponenten- und Systemauslegung.

3 Projekte im Hochtemperaturelektrolysebereich bei AVL

AVL beschäftigt sich seit 2002 mit SOFC Brennstoffzellentechnologie. Es wurde kontinuierlich ein Entwicklungsteam von 80 Personen und eine Testinfrastruktur aufgebaut. Da SOFC und SOEC identisch aufgebaut sind (dieselben oder sehr ähnlich Materialien, derselbe Stackaufbau,...) können zwischen den bisherigen Arbeiten zu SOFC sehr hohe Synergien genutzt werden. Im Jahr 2013 wurde bei AVL das erste Entwicklungsprojekt zur Systemgestaltung von SOEC Anlagen durchgeführt.

3.1 HydroCell

Mit dem ersten Projekt „HydroCell“ (2013-2016, FFG#838770) erfolgte ein erfolgreicher Funktionsnachweis der SOEC-Technologie in Form eines 5 kW_{el} Proof-of-Concept (PoC) Systems (siehe Abb. 3.1). Hierbei wurden zwei grundlegende Konzeptsystemaufbauten hinsichtlich der BoP- Komponenten untersucht. Die durchgeführten Messungen dienten neben dem Funktionsnachweis der Hardware auch der Validierung der weiterentwickelten Simulationsplattform, welche für Elektrolyseanwendungen adaptiert und ausgebaut wurde.

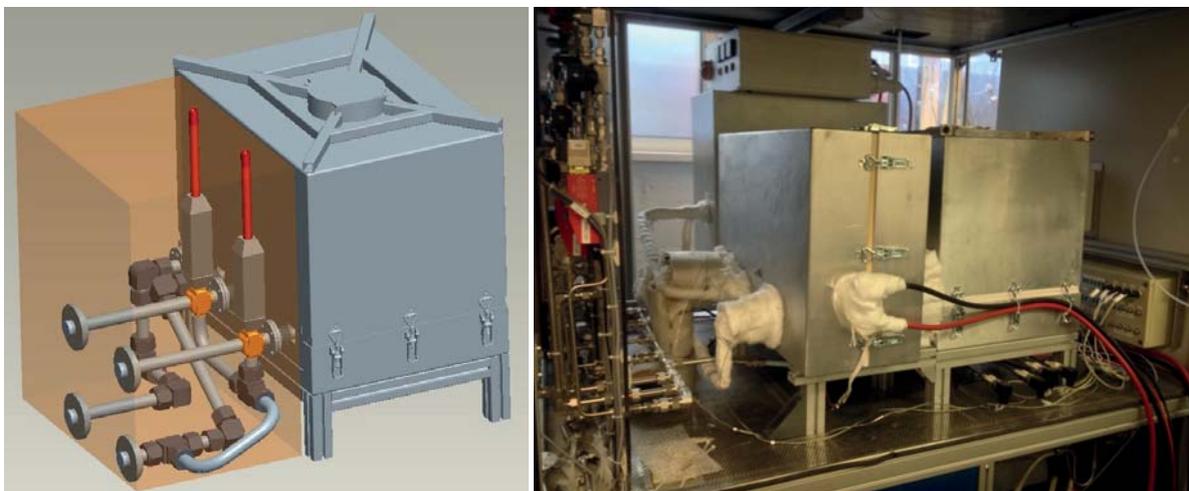


Abb. 3.1 PoC Aufbau im „HydroCell“ Projekt

Die Versuche beschränkten sich in diesem Projekt auf reine Wasser- bzw. Dampfelektrolyse, wobei mit der Annahme direkt Prozessdampf verwenden zu können, Systemwirkungsgrade (bis Produktgas LHV) über 80% gezeigt werden konnten (siehe Ergebnisse Abb. 3.2).

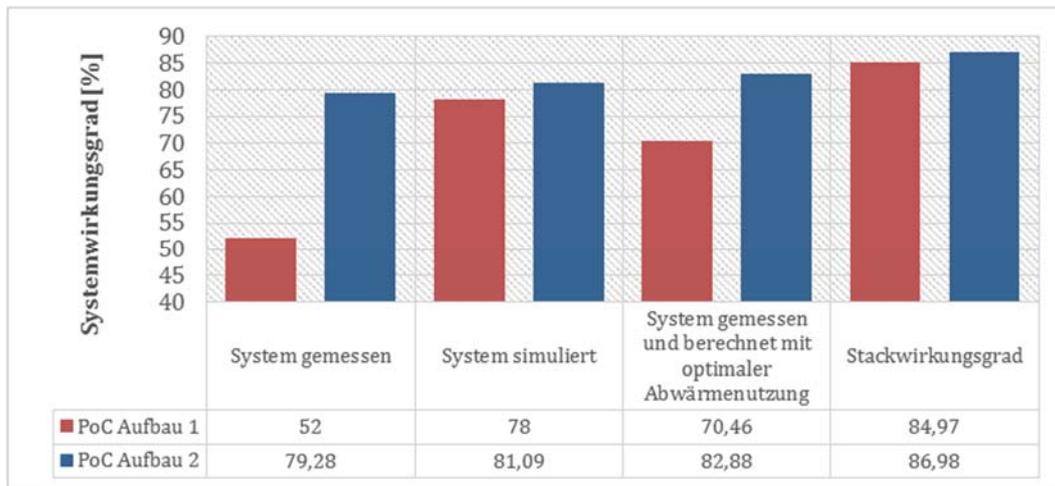


Abb. 3.2 Ergebnisse aus Simulation und Messungen für beide PoC-Systemarchitekturen gegenübergestellt

3.2 AuRora

Im Projekt „AuRora“ (2016-2018, FFG#850459) wurde an die vorhergehenden Entwicklungen angeknüpft und ein autarkes reversibles System mit Hochtemperatur SOC-Brennstoffzellen als Konzept für eigenstartfähige Segelflugzeuge entwickelt. Befindet sich das Flugzeug nicht in Betrieb, sondern geparkt am Boden, kann mittels Elektrolyse, der für den Start notwendige Treibstoff – Wasserstoff/Methan – erzeugt werden. Im Betrieb wird dieser direkt im Flugzeug wieder rückverstromt und sorgt für die elektrische Energiebereitstellung beim Startvorgang. Aus dem 33 kW_{el} Gesamtkonzept wurde ein 1,5 kW_{el} (FC) PoC-System abgeleitet, das sich aktuell im Aufbau befindet. Mit der erfolgten Weiterentwicklung werden Wasserelektrolyse-, Co-Elektrolyse mit Wasser und Kohlendioxid und integrierter katalytischer Methanisierung, sowie Brennstoffzellenbetrieb mit verschiedenen Treibstoffen wie Wasserstoff und Methan ermöglicht. Es werden im autarken System Wirkungsgrade >70% im Elektrolysebetrieb und >55% im Brennstoffzellenbetrieb erzielt. Wesentliche Abhängigkeiten des Systemwirkungsgrades ergeben sich aus dem Temperaturniveau am Stack, der Rezirkulationsrate und der Wasserumsetzungsrate (Steam-Conversion-Rate SC). Abb.3.4 zeigt den Wirkungsgradverlauf für EC-Betrieb in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate und der SC-Rate. Es zeigt sich, dass hohe Rezirkulationsverhältnisse und hohe SC-Raten im Systembetrieb anzustreben sind. Bei SC-Raten höher als 70% zeichnen sich in allen untersuchten Fällen Wirkungsgrade über 70% ab, wobei mit steigender Rezirkulationsrate Werte bis über 80% erreicht werden können. Insbesondere mit zunehmender Ausreifung der Stacktechnologie werden in Zukunft noch höhere Wirkungsgrade möglich sein.

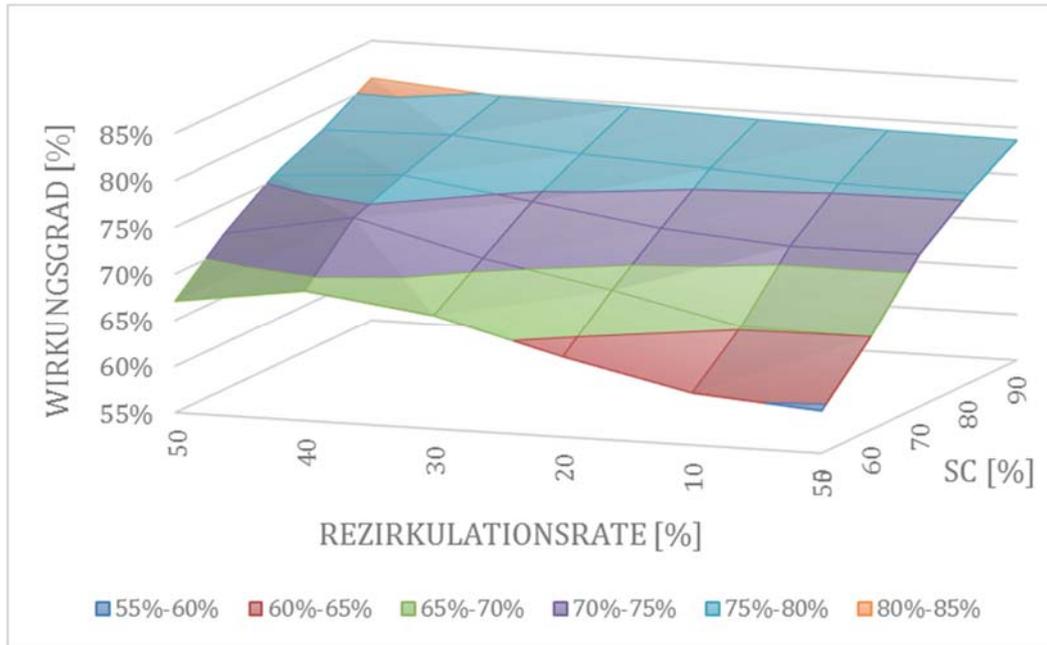


Abb. 3.3 Ermittelte Systemwirkungsgrade in Abhängigkeit von SC und Rezirkulationsrate

3.3 HydroMetha

Im Projekt „HydroMetha“ (2018-2021, FFG#860947) liegt der Fokus der Entwicklung im großindustriellen Energiespeicherbereich. Mittels Co-Elektrolyse (H_2O+CO_2) und integrierter katalytischer Methanisierung wird CO_2 -neutrales Methan erzeugt, das je nach Anwendungsfall direkt in Prozessen weiterverwendet, oder in die vorhandene Infrastruktur eingespeist werden kann. Die anfallende Wärme aus dem exothermen Syntheseprozess der katalytischen Methanisierung wird direkt im SOEC-System eingekoppelt, wie Abb.3.4 schematisch darstellt. Ein Demonstrationssystem im Leistungsbereich von 10 kW_{el} (EC) wird für einen konkreten Anwendungsfall ausgelegt und aufgebaut um die Funktionalität und das Wirkungsgradpotential in einem realen eigenständigen System nachzuweisen.

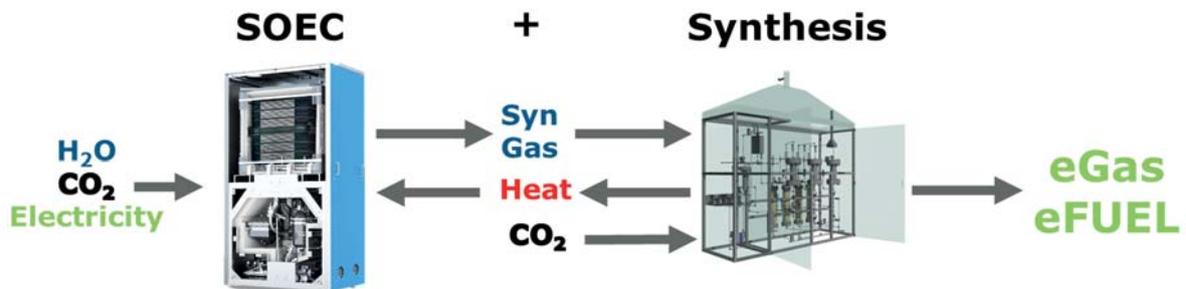


Abb. 3.4 SOEC-Elektrolyse gekoppelt mit Methansynthese

4 Zusammenfassung und Ausblick

Unter steigendem Umweltbewusstsein befindet sich die Energie- und Prozesslandschaft im Umbruch. Erneuerbare Technologien mit ausreichender Funktion, Flexibilität und Speicherkapazität liegen im Fokus internationaler Forschung und Entwicklung. In diesem Kontext eröffnen sich mit der Entwicklung von SOEC-Elektrolyseuren und reversiblen SOC Systemen vielversprechende Möglichkeiten hierin einen Beitrag zu leisten. Ob in der Einbindung bisher ungenutzter Prozessenergie, autarkem Systembetrieb oder einer direkten Kopplung von Elektrolyse mit Syntheseprozessen - die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten mit signifikantem Wirkungsgradvorteil (bis >80%) gegenüber anderen Technologien zeigen das große Potential der Hochtemperaturelektrolyse. Auf dem Weg zur ausgereiften Technologie gilt es zahlreiche Herausforderungen zu meistern. In erster Linie betrifft dies die Weiterentwicklung des Stacks, welcher maßgeblich für die Performance jedes Brennstoffzellensystems ist. Darüber hinaus muss für jeden Anwendungsfall eine ideale Systemarchitektur und Regelungstechnik entwickelt werden. Hierbei müssen die Systemgröße auf wirtschaftlich relevante Ausmaße skaliert und die Kosten gesenkt werden.

5 Danksagung

Großer Dank gilt der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft FFG, die zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsprojekte im Bereich der Hochtemperaturelektrolyse fördert. So wird ein wesentlicher Beitrag zur Entwicklung der SOEC-Technologie in Österreich geleistet, der ohne dieser Förderung in diesem Umfang nicht möglich wäre.

6 Literatur

- [1]. **Sterner und Stadler.** *Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration.* s.l. : Springer, 2017.
- [2]. **Eziashi, J. J., et al.** Measuring Cr Volatility From Ferritic Stainless Steels: Novel and Conventional. *ECS Transactions.* 2013, Bd. 50.
- [3]. **Di Giorgio, Paolo und Desideri, Umberto.** Potential of Reversible Solid Oxide Cells as Electricity Storage System. *Energies.* 2016, Bd. 9, 662.