

München, 14.06.2023



Autor:innen: Dr. Kerstin Wiesner-Fleischer
Dr. Günter Schmid
Dr. Erhard Magori
Helmut Eckert

Schlussbericht zum Teilprojekt
„Verbundvorhaben P2X-2: Erforschung, Validierung und Implementierung von
„Power-to-X“-Konzepten – Teilvorhaben J0-2“

Siemens Energy Global GmbH & Co. KG

im Projekt

Kopernikus P2X – Erforschung, Validierung und Implementierung von
„Power-to-X“ Konzepten

Förderkennzeichen: 03SFK2J0-2

Projektlaufzeit: 01.09.2019 – 30.11.2022

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhalt

Teil I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung	3
2. Voraussetzungen	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	4
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5

Teil II. Eingehende Darstellung

1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse.....	6
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	22
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	23
4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	24
5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	27
6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF.....	28

Teil I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Kopernikus P2X Arbeitspaket 2.1a: CO₂-zu-CO Elektrolyse bei Temperaturen unterhalb 100 °C

Das Arbeitspaket zur Niedertemperatur-CO₂-zu-CO-Elektrolyse ist ein Skalierungsforschungsprojekt zur Weiterentwicklung der Gas-zu-Gas-Elektrolyse, bei der mittels Strom aus erneuerbaren Quellen CO₂ in CO umgewandelt wird. Bei der Niedertemperaturelektrolyse von CO₂ handelt es sich um eine „Carbon Capture and Utilization“(CCU)-Technik, bei der der Kohlenstoff nach CO₂-Abscheidung einem weiteren Nutzungszyklus von Kohlenstoff-haltigen Produkten zugeführt wird. Dieser Power-to-X-Prozess kann daher in Zukunft eine wichtige Rolle in der Rohstoffversorgung für kohlenstoffhaltige Produkte spielen.

Die Industrialisierungstauglichkeit der CO₂-zu-CO Elektrolyse hängt entscheidend von ihrem Skalierungsverhalten ab. Die Kernaufgabe des Arbeitspakets liegt damit in der weltweit erstmaligen Skalierung eines Gas-zu-Gas-Elektrolyseurs auf große Elektrolyseflächen > 3000 cm² mit den für die Anwendung notwendigen Betriebsparametern.

Erforderlich sind für einen wirtschaftlichen Betrieb neben einem geeigneten Zelldesign großflächige langzeitstabile Ag-basierte Gasdiffusionselektroden und ein geeigneter Betriebsmodus. Die im Projekt anvisierten Betriebsparameter sollen einen wirtschaftlichen, ressourcenoptimierten Betrieb zeigen. Der Fokus ist auf industrieller Umsetzbarkeit hinsichtlich Zellgröße, Stromdichte in der Elektrolyse, Produktkonzentration und Dauerbetrieb. Die erzielten Betriebsparameter stellen für die Zukunft einen effizienten und klimaschonenden industriellen Prozess in Aussicht.

Roadmap Aktivitäten

Begleitend zu der Technologieentwicklung sollte im Rahmen des Roadmap-Prozesses in der Wertschöpfungskette „Consumer Care“ die Kopplung der CO₂-zu-CO Elektrolyse mit einem Fermentationsprozess zur Produktion von Butanol betrachtet werden. Die Aufgaben der Siemens Energy waren im Rahmen des Roadmapping-Prozesses zum einen die Taskleitung der techno-ökonomische Analyse und im speziellen die Erstellung der techno-ökonomische Analyse zur Wertschöpfungskette der PtX-Synthese von Butanol.

2. Voraussetzungen

Während die Wasserelektrolyse bereits den Schritt zur Industrialisierung genommen hat und sich bereits Fertigungen im GW im Aufbau befinden, ist die Elektrolyse von CO₂ noch im Bereich der Forschung zu sehen. Einige Aspekte, wie beispielsweise Katalysatorentwicklungen und Aufklärung von Reaktions- und Degradationsmechanismen sind hier im Bereich der Grundlagenentwicklung bei Universitäten, andere wie die Skalierung und Langzeitstabilitätsuntersuchungen im Bereich der industriellen Forschung zu sehen.

Im Rahmen des Verbundvorhabens P2X-2 sollte im Arbeitspaket zur Niedertemperatur-CO₂-zu-CO-Elektrolyse aufbauend auf den Ergebnissen aus Phase I ein erster Skalierungsschritt zu einer großen industriellen Elektrolysefläche erfolgen.

Zuvor wurde in Kopernikus P2X Phase I (FKZ 03SFK2J0) bereits die prinzipielle Machbarkeit der CO₂-zu-CO Elektrolyse in Laborelektrolysezellen mit Zellflächen bis zu 300 cm² gezeigt.

Außerdem entstand als Satellitenprojekt aus Kopernikus P2X Phase I auch das Rheticus Projekt (FKZ 03SF0548A und 03SF0574B) zu Aufbau und Betrieb eines Zellstacks (10 Zellen mit 300 cm² Zellfläche) und der Kopplung dieser neuartigen CO₂-zu-CO Elektrolyse mit der von Evonik entwickelten Gasfermentation.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Zeitplan des Projektes zur „CO₂-zu-CO Elektrolyse bei Temperaturen unterhalb 100 °C“ ist in Tabelle 1 dargestellt. Die der Siemens Energy zugeordneten Meilensteine können Tabelle 2 entnommen werden. Zusätzlich sind hier die entsprechenden Meilensteine der Roadmap-Aktivitäten aufgelistet.

Tabelle 1: Übergeordneter Zeitplan des Gesamt-Arbeitspaketes 2.1a und Meilensteine

No.	Arbeitspaket	Projektquartal											
		J1/Q1	J1/Q2	J1/Q3	J1/Q4	J2/Q1	J2/Q2	J2/Q3	J2/Q4	J3/Q1	J3/Q2	J3/Q3	J3/Q4
1	Gasdiffusionselektrode												
	GDE-Herstellung												
	GDE-Charakterisierung												
2	Elektrolysezelle												
	Simulation												
	Betriebsmodus												
	Zellaufbau												
	Zellbetrieb												
	Dauerversuche												
3	Simulation & Elektrolysezelle												
	Simulation												
	Betriebsmodus												
4	GDE CT												
	Tomographietechnik identifiziert												
	Entwicklung Segmentieralgorithmus												
	Bestimmung Materialparameter												
	Materialanalyse												

Tabelle 2: Meilensteinplan der Meilensteine der Siemens Energy Projektarbeiten.

Meilenstein
AP 2.1a CO₂-zu-CO Elektrolyse bei Temperaturen unterhalb 100 °C
Meilenstein 1 M12 (Covestro & Siemens Energy): Zelldesign technische Bauhöhe und Betriebsmodus definiert
Meilenstein 5 M20 (Siemens Energy): Prototyp gebaut und dazugehörige Infrastruktur verfügbar*
Meilenstein 7 M24 (Covestro & Siemens Energy): Zelldesign mit großer Zellfläche (>= 3000 cm ²) in Betrieb*
Meilenstein 12 M39 (Covestro & Siemens Energy): 500 h Dauerbetrieb in Elektrolysezelle mit großer Zellfläche (>=3000 cm ²) erreicht*
Roadmap Subtask 2.3 Techno-ökonomische Analyse
M2.3-1 (Monat 3) Datenübergabe von Ergebnissen aus der ersten Phase
M2.3-2 (Monat 19) Übergabe der Zwischenergebnisse an Task4
M2.3-3 (Monat 32) Übergabe der Endergebnisse an Task4

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Seit der Jahrtausendwende nahm das Interesse an der elektrochemischen Umsetzung von CO₂ zu, wie auch der Review-Artikel von Hori zeigt (Y. Hori, Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes, in: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, pp.89-189.). Auch in den letzten 10 Jahren stiegen die Publikationsaktivitäten zur CO₂-Elektrolyse weiter an. Allerdings sind die meisten Veröffentlichungen weiterhin Grundlagenarbeiten, bei denen vorwiegend der Katalysator,

der Aufbau der Gasdiffusionselektroden, sowie mechanistische Arbeiten im Fokus stehen. Auf eine kontinuierliche Betriebsweise, Langzeitverhalten und vor allem auf die notwendige Skalierung wird kaum Bezug genommen. Die meisten Arbeiten werden mit Elektrolysezellen im unteren cm^2 Maßstab durchgeführt und sind nur von prinzipieller Aussagekraft.

Die Arbeiten zu Kopernikus P2X Phase II knüpfen hier an und zeigen einen ersten Skalierungsschritt mit dem Übergang von typischen Laborelektrolysezellen im Bereich 10 bis 300cm^2 hin zu einer großen Elektrolysezelle. Im nächsten Schritt müsste dann eine Entwicklung entsprechender Zellstapel (Stacks) und künftig auch die Zusammenschaltung mehrerer Stacks zu Arrays und damit hin zu Anlagen im MW-Bereich stattfinden.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das AP2.1a zur CO_2 -zu-CO-Elektrolyse war aufgeteilt in vier Tasks: 1. Gasdiffusionselektrode, 2. Elektrolysezelle, 3. Betriebsmodus Bipolarmembran und Prozesssimulation und 4. GDE-Analytik und Computertomographie. Diese wurden von den Partnern Covestro, Siemens Energy, dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik (AVT.CVT) der RWTH Aachen und dem Helmholtz-Institut Erlangen-Nürnberg HIERN bearbeitet (siehe Grafik zur Zusammenarbeit in Abbildung 1).

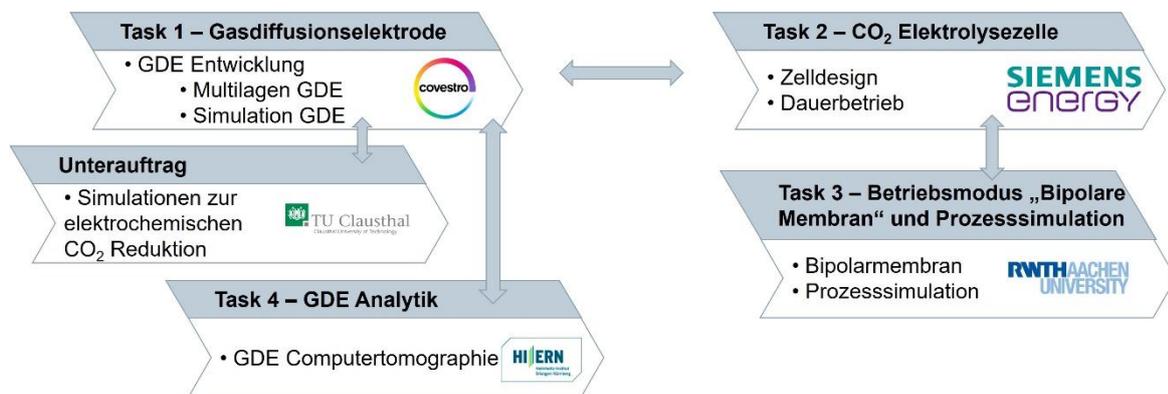


Abbildung 1: Zusammenarbeit der Partner des AP2.1a CO_2 -zu-CO Elektrolyse bei Temperaturen unterhalb 100 °C

Vom Partner Covestro wurden Gasdiffusionselektroden für den Elektrolyseur entwickelt und charakterisiert. Begleitend wurden Simulationen zur elektrochemischen CO_2 -Reduktion durch die TU Clausthal durchgeführt. Die Analysesystematik für Gasdiffusionselektroden mittels Computertomographie wurde vom Partner HI-ERN etabliert. Die Methodenentwicklung diente der Erstellung eines Digitalen Zwillings einer Gasdiffusionselektrode zur Vorhersage von Struktur- und Transporteigenschaften. Siemens Energy entwickelte die große Elektrolysezelle und den Betriebsmodus für wirtschaftlichen Dauerbetrieb mit niedriger CO_2 -Entwicklung an der Anode. Vom Forschungspartner RWTH wurden Simulationen zur wirtschaftlichen Betriebsführung der CO_2 -zu-CO-Elektrolyse (Optimierung der Gasführung in der Elektrolysezelle) durchgeführt. Des Weiteren wurden das Potential von bipolaren Membranen (BPMs) für die CO_2 -Reduktion von der RWTH untersucht.

Im Rahmen der Roadmap Aktivitäten wurde mit den Partnern (DLR, KIT-ITAS und AVT-FVT) des Task 2 Nachhaltigkeitsanalysen Subtask 2.3 die Techno-ökonomische Analyse in gemeinschaftlicher Arbeit durchgeführt. Bei der Erstellung der TÖA zur Wertschöpfungskette der PtX-Synthese von Butanol arbeitete Siemens Energy außerdem zusammen mit dem ifeu Institut (Durchführung der LCA) und dem Technologiepartner Evonik. Des Weiteren berichtete Siemens Energy als Leitung der TÖA regelmäßig auf den Treffen des Reflexionsgremiums über die Inhalte und Fortschritte der Arbeiten in Subtask 2.3. Hier und insbesondere beim Verfassen der Roadmap fand ein enger Austausch mit den anderen Task-Leitungen (Dechema, TUM, OTH, RWTH-LTT, IZES) der Roadmap statt.

Teil II. Eingehende Darstellung

1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Arbeitspaket 2.1a: CO₂-zu-CO Elektrolyse bei Temperaturen unterhalb 100 °C

In Kopernikus P2X Phase II Arbeitspaket 2.1a „CO₂-zu-CO-Elektrolyse bei Temperaturen unterhalb 100°C“ wurde die Niedertemperatur CO₂-zu-CO-Elektrolyse weiterentwickelt. Bei dem AP2.1a handelt es sich um ein Skalierungsforschungsprojekt zur direkten stofflichen Verwertung von CO₂ in einem elektrochemischen Prozess zur Herstellung von Kohlenmonoxid, eines der wichtigsten Intermediate der chemischen Industrie.

Die in Projektphase II anvisierten Betriebsparameter sollen einen wirtschaftlichen, ressourcenoptimierten Betrieb eines CO₂-zu-CO-Elektrolyseurs zeigen und damit einen Beitrag zur Energiewende liefern. Der Fokus ist auf industrieller Umsetzbarkeit hinsichtlich Zellgröße, Stromdichte in der Elektrolyse, Produktkonzentration und Dauerbetrieb (siehe Zielparameter in Tabelle 3).

Tabelle 3: Zielparameter der skalierten CO₂-zu-CO Elektrolysezelle.

Zielparameter CO ₂ -zu-CO Elektrolyse	
Zellabmessungen	0,25 – 0,35 m und 1,00 – 1,40 m ^{*)}
Aktive Zellfläche	2500 – 4900 cm ²
Zellspannung	< 4 V
Stromdichte	≥ 300 mA/cm ²
FE _{CO}	> 80 %
CO Konz. Produktgas	> 25 %
CO ₂ Konz. in O ₂	< 10 %
Betriebstemperatur	> 60°C
Lebensdauer System	> 5000 h ^{**)}

**) ursprünglich hohe Zelle geplant, nach Meilensteinänderungsantrag Fokus auf große Zellfläche*

****) Aufgrund der Projektlaufzeit beschränkt sich die Zellfläche der langlaufenden Experimente auf 300 cm². für die große Elektrolysezelle ist gemäß Meilensteinplanung ein Dauerbetrieb über 500h vorgesehen*

Das AP2.1a war dazu aufgeteilt in vier Tasks: 1. Gasdiffusionselektrode, 2. Elektrolysezelle, 3. Betriebsmodus Bipolarmembran und Prozesssimulation und 4. GDE-Analytik und Computertomographie. Diese wurden von den Partnern Covestro, Siemens Energy, dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik (AVT.CVT) der RWTH Aachen und dem Helmholtz-Institut Erlangen-Nürnberg HIERN bearbeitet.

Im Folgenden werden die erzielten technischen Ergebnisse der Siemens Energy in Task 2 eingehend beschrieben.

Task [2]: Elektrolysezelle (Siemens Energy)

Hauptaufgaben der Siemens Energy im Task 2 sind die Untersuchung des Betriebsmodus und die Entwicklung der Elektrolysezelle. Außerdem die Durchführung von Dauerversuchen zum Test der Langzeitstabilität.

Subtask [2.1] Simulation

Im Projektantrag war ursprünglich eine Elektrolysezelle mit industrieller Bauhöhe (1-1,4 m) geplant. In den Arbeiten zu Zelldesign und Zellaufbau wurde eine geeignete elektrochemische Zelle in voller industrieller Bauhöhe vollständig konstruiert und die Konstruktion auf Einsatztauglichkeit fluidisch und

mechanisch bestätigt. Durch den Einsatz angepasster Stützstrukturen könnte die Zelle sowohl für Fallfilm als auch als Taschenzelle betrieben werden (vgl. Abbildung 2).

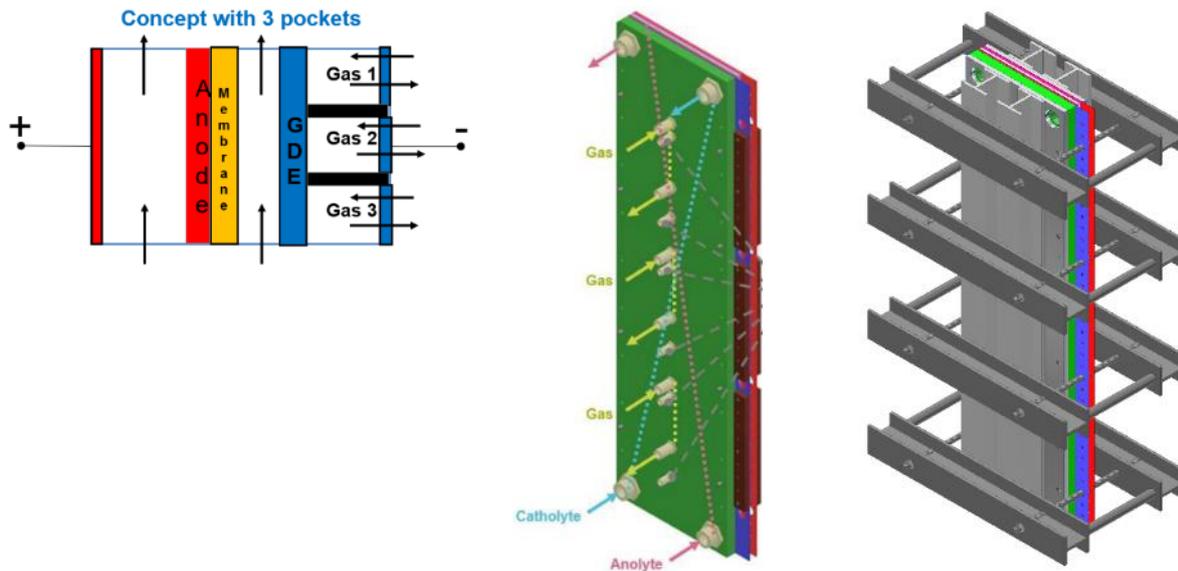


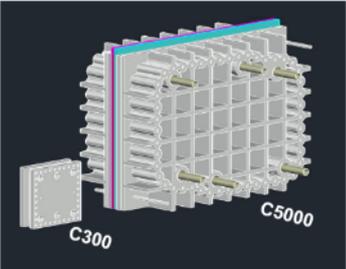
Abbildung 2: Hohe Zelle als Schema und im umgesetzten Design mit Stützstrukturen, geeignet für Betriebsmodus Fallfilm oder Taschenzelle.

Hinsichtlich des Betriebsmodus erweist sich im Projektverlauf die Realisierung des 1/2 MEA Konzepts mit den daraus resultierenden betriebstechnischen Rahmenbedingungen aus dem Projektvorschlag für die Skalierungen eines autark arbeitenden CO₂-zu-CO-Elektrolyseurs als zielführend (vgl. Subtask 2.2). Damit verbunden ist eine Gasentstehung im Katholytspalt. Hierbei wäre ein Betrieb unter Druck notwendig, der jedoch ursprünglich nicht im Vorhabensumfang enthalten ist.

Im Projekt wurde daraufhin eine Entscheidungsmatrix aufgestellt, die zur Risikobeurteilung möglicher Designvarianten dient und eine Abschätzung ermöglicht, inwiefern diese die Wahrscheinlichkeit erhöhen, technisch im Projekt das Gesamtziel zu realisieren. Aufgrund der Risiken einer hohen Zelle (Konzepte 1 und 2) wurde in Absprache mit den Partnern beschlossen, im weiteren Projektverlauf eine breite Zelle gemäß dem Konzept 3 „1/2MEA gap horizontal“ zu realisieren. Dies bedingt eine Änderung der Meilensteine hin zu großer Zellfläche (>= 3000 cm²) ohne explizit hohe Bauhöhe zu fordern. Damit wird die Zelle technisch mit allen Anforderungsparametern gleichzeitig realisiert, zudem kann die Zellenfläche von 0,3m² auf 0,5m² erhöht und zusätzlich ein möglicher Druckbetrieb im Projektrahmen realisiert werden (siehe Abbildung 3).

FOKUS AUF GROSSE ZELLFLÄCHE
 → KONZEPT 3 „1/2MEA GAP HORIZONTAL“

- > Konzept 1: „1/2MEA + Fallfilm“
- > Konzept 2: „1/2MEA + gap vertikal“
- > Konzept 1 und 2 beinhalten Betriebsmodus 1/2MEA, Betrieb drucklos
- > Konzept 3: „1/2MEA + gap horizontal“
- > Konzept 3 ermöglicht Option Druckbetrieb für eine Gas-im-Spalt-Lösung und CO₂-freie Anode
- > Konzept 3 erhöht die Wahrscheinlichkeit, technisch im Projekt das Gesamtziel zu realisieren
- > Entscheidung für Konzept 3; Änderungen der Meilensteine hin zu großer Zellfläche (>= 3000 cm²) ohne explizit hohe Bauhöhe zu fordern. Zusätzlich wird ein Druckbetrieb bei 5 bar mit internem Manifold realisiert.



Kopernikus 1
C300
Aktive Fläche: 300 cm²
Leistung: 0,315 kW

Kopernikus 2
C5000
Aktive Fläche: 5000 cm²
Leistung: 5,25 kW

Abbildung 3: Meilensteinänderung hin zu großer Zellfläche. Vorschlag für eine Realisierung der Projektziele, ohne explizit eine hohe Bauhöhe vorzugeben.

Basierend auf der Entscheidung für das Zellkonzept „1/2MEA + gap horizontal“, welches einen wirtschaftlichen Betrieb mit niedriger CO₂-Entwicklung an der Anode und niedriger Zellspannung

ermöglicht, wurde das Design für die große Elektrolysezelle mit Elektrodenfläche 5000 cm² fertig gestellt (vgl. Abbildung 4) und mit Simulationen auf homogenen Fluss aller Medien (CO₂-Versorgung, Elektrolytfluss) geprüft (vgl. Abbildung 5). Mit Hilfe von 3D CAD Modell geplant wurde zusätzlich auch der zum Betrieb des skalierten CO₂-zu-CO-Elektrolyseurs geeignete Teststand (siehe Abbildung 6).

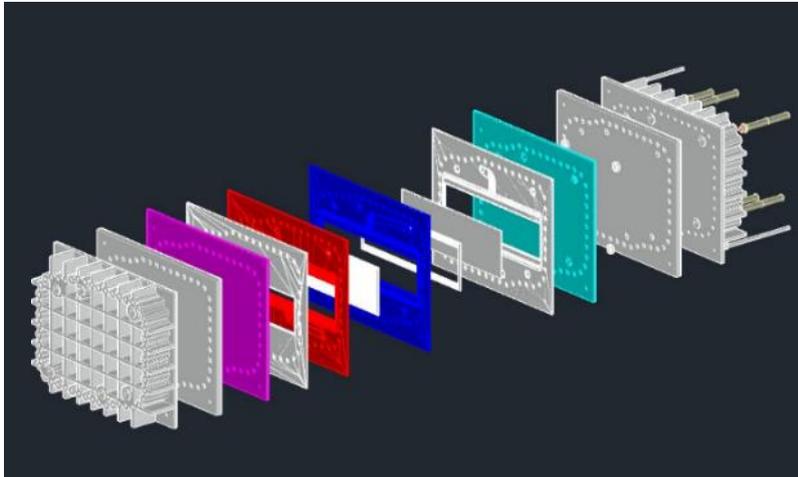


Abbildung 4: CAD Design der Zellkomponenten der großen Elektrolysezelle mit Elektrodenfläche 5000 cm² (C5000).

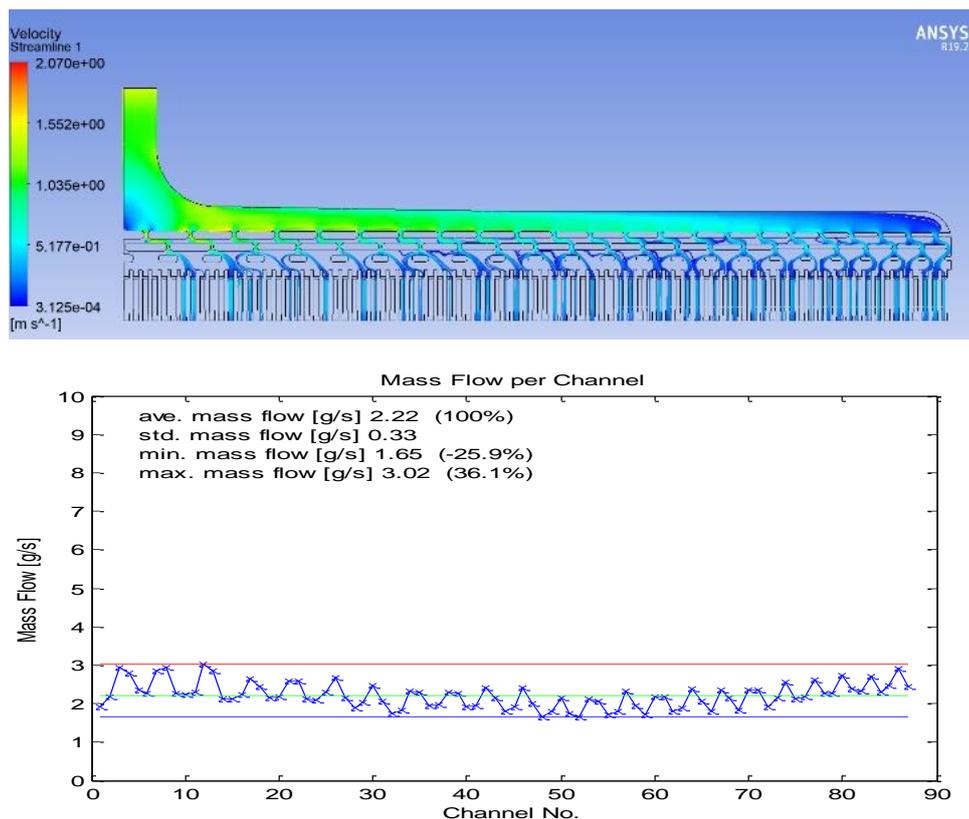


Abbildung 5: CFD Simulation. Homogener Fluss aller Medien (CO₂ Versorgung, Elektrolytfluss) in der Elektrolysezelle.

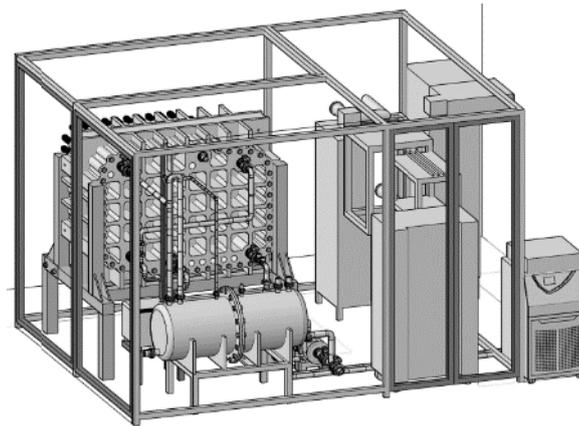


Abbildung 6: 3D CAD Modell des Teststands mit eingebauter Elektrolysezelle.

Zur eingehenderen Untersuchung des Druckbetriebes wurden im Labor weitere Untersuchungen mit Labor-Elektrolysezellen mit Zellfläche 300 cm^2 durchgeführt. Hier wurde eine spezielle Zelle mit Höhe der GDE von 30 cm verwendet, da diese in der Höhe der großen Elektrolysezelle entspricht (siehe Abbildung 7 mit Design der Zelle und dem Größenvergleich zu der Zelle mit 5000 cm^2). Außerdem wurde für diese Messungen ein größerer Laborteststand auf Druckbetrieb ($1\text{-}5 \text{ bar}$) umgerüstet, d.h. alle Messplatzkomponenten auf diesen Druckbereich ausgelegt. Abbildung 8 zeigt den schematischen Aufbau des Messplatzes.

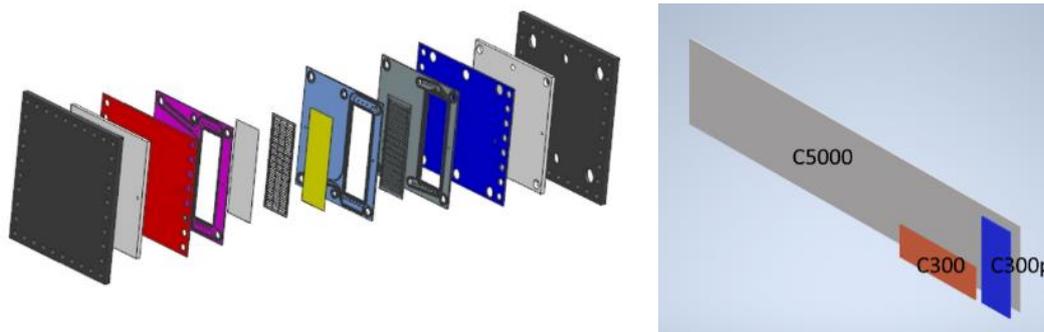


Abbildung 7: CAD Design der Zellkomponenten der 30 cm hohen Zelle mit Elektrodenfläche 300 cm^2 (C300p) und Größenvergleich der Elektrolysezellen mit 5000 cm^2 und in den zwei verwendeten Varianten (Standard und für die Druckversuche) mit 300 cm^2 .

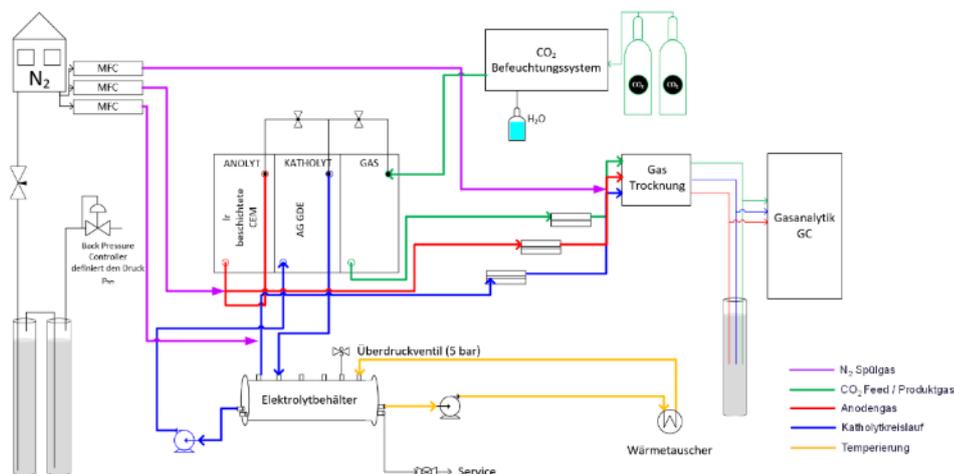


Abbildung 8: Schematischer Aufbau des Messplatzes zum Betrieb von Labor-Elektrolysezellen mit 300 cm^2 Zellfläche unter Druck ($1\text{-}5 \text{ bar}$).

Subtask [2.2] Betriebsmodus

In diesem Subtask wurde vor allem die Zielsetzung verfolgt, einen stabilen Betriebsmodus zu finden, der eine niedrige CO_2 -Entwicklung an der Anode (<10%) bei einer gleichzeitig niedrigen Spannung ($\sim 4\text{V}$) ermöglicht. Eine CO_2 Entstehung an der Anode ist ein verlustreicher -Prozess, der aus dem Betrieb mit gemischten Elektrolyten resultiert und minimiert werden soll. Im sogenannten 1/2 MEA -Betriebsmodus wurden die Sauerstoff- und CO_2 -Entwicklung räumlich getrennt. Dazu wurde die Betriebsweise mit $\frac{1}{2}$ Membrane-Electrode-Assembly (MEA) Zellstrukturen schrittweise in kleinen (aktive Zellfläche 10 cm^2) und größeren (300 cm^2) Labor-Elektrolysezellen entwickelt. Abbildung 9 zeigt schematisch den Zellaufbau mit 1/2MEA-Betriebsmodus und die ablaufenden Reaktionen. In diesem Betrieb entsteht CO_2 im Katholytspalt.

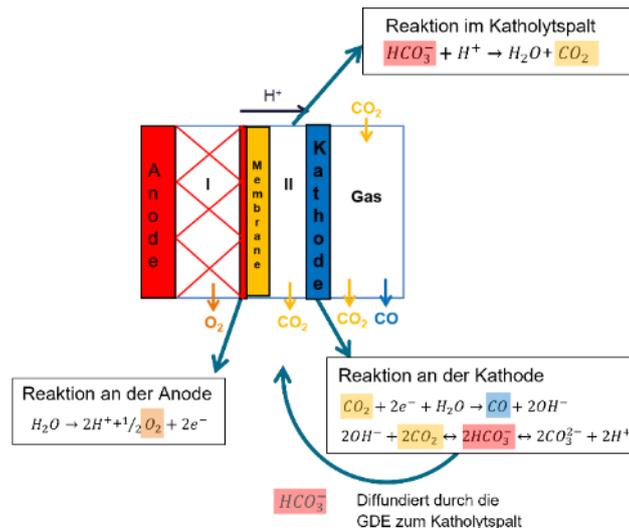


Abbildung 9: Schematischer Aufbau mit Betriebsweise nach 1/2MEA-Konzept.

In den Labor-Elektrolysezellen (300 cm^2) wurden Detailuntersuchungen zur Bestimmung aller Gaskonzentrationen und somit zur kompletten Bilanzierung der Gasflüsse durchgeführt. Die Experimente wurden bei 60°C durchgeführt. Die Stromdichte betrug 200 mA/cm^2 . Als Anode diente eine Ir-beschichtete Kationenaustauschmembran (vergleichbar dem Anoden-Membran-Aufbau der PEM-Elektrolyse). Als Katholyt wurde 2M KHCO_3 verwendet.

Abbildung 10 zeigt die ermittelten Gaskonzentrationen. Der etablierte Betriebsmodus garantiert eine Erfüllung der Zielparameter für geringe CO_2 -Konzentration an der Anode (<10%) und CO -Produktgaskonzentration im Gasraum (>25%). Die komplette Bilanzierung der Gase zeigt auch wie erwartet die im Katholytspalt entstehenden Gasmengen.

Nachdem diese Betriebsweise erfolgreich die Anforderungen niedrige CO_2 -Entwicklung an der Anode (<10%) und niedrige Spannung ($\sim 4\text{V}$) sicherstellen kann, wurde sie daraufhin auch in die große Elektrolysezelle integriert.

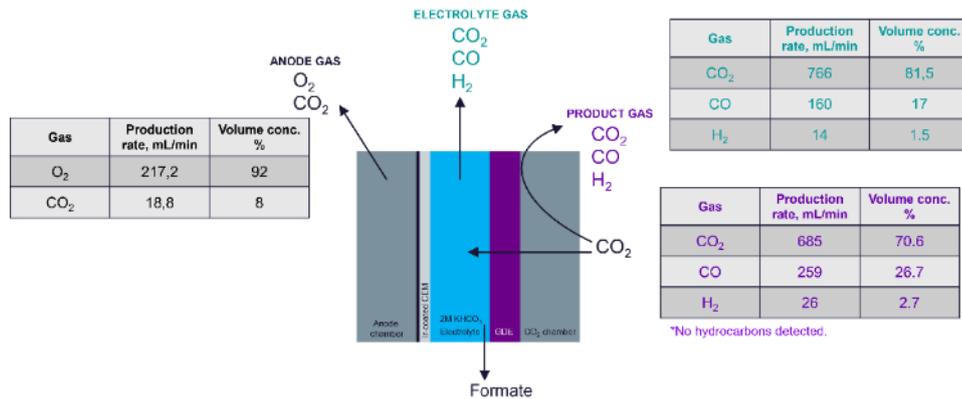


Abbildung 10: Detaillierte Untersuchungen zur CO₂ Konzentration an der Anode und zur Bilanzierung der Gase im Betriebsmodus ½MEA.

Des Weiteren wurde in Subtask 2.2 auch die mögliche Akkumulation von flüssigen Nebenprodukten der Elektrolyse im Katholyt weiter untersucht. In geringen Konzentrationen wird an Ag-Gasdiffusionselektroden auch Formiat gebildet. Bei längerer Versuchsdauer kann sich dieses im Katholyt anreichern. Daher wurde die Konzentrationsüberwachung von Formiat mittels NMR und eine katalytische Aufreinigung des Elektrolyten für Dauerversuche etabliert.

Subtask [2.3] Zellaufbau

Die in Subtask 2.1 designte große Elektrolysezelle C5000, sowie der dazugehörige Teststand wurden konstruiert, gefertigt und in Betrieb genommen (siehe Abbildung 11). Implementiert wurden auch die erforderlichen Sicherheitskonzepte (HAZOP Analyse, Betriebsanweisungen).

Zentrale Kernelemente des aufgebauten Teststands zur Durchführung eines sicheren, stabilen Betriebes sind:

- Der gesamte Teststand befindet sich in einer Einhausung mit einer Absaugung.
- Der Innenraum der Einhausung hat eine separate Gasüberwachung und soll im Betriebsfall nicht betreten werden.
- Die Bedienung der Stromquelle ist von außerhalb der Einhausung möglich.
- Die CO₂-Versorgung erfolgt von außerhalb des Gebäudes über Flaschenbündel.
- CO wird nach Messung der Produktgaskonzentration zerstört (katalytische Nachverbrennung).
- Ein Tisch für Zellaufbau wurde installiert und ein geeignetes Konzept für Handling (Heben und Drehen) der Zelle mit Hilfe eines Kranes etabliert.
- 15 Messpunkte (Temperatur, pH, Druck, Leitfähigkeit) wurden installiert für kontinuierliches Monitoring und Prozesskontrolle.
- Die Messung der Zusammensetzung des Produktgases erfolgt mittels Gasanalytoren (CO₂- und CO-Bestimmung mittels IR-Messung; Messung des H₂-Gehaltes mit einem thermischen Sensor).
- Alle Komponenten haben eine Druckstabilität von mindestens 6bar absolut. Überdruckventile sichern die Anlage ab.
- Die Auslegungstemperatur der Anlage liegt bei 60°C.
- Die Auslegungstromdichte der Zelle beträgt 300mA/cm². Das entspricht einem maximalen Gesamtstrom von 1500A.



Abbildung 11: Teststand mit Elektrolysezelle C5000.

Ergänzend wurde für weiterführende Untersuchungen zum Druckbetrieb ein Messplatz und eine geeignete Elektrolysezelle mit Elektrolysefläche 300 cm^2 entsprechend Konzeption und Simulation aus Subtask 2.1 aufgebaut (siehe Abbildung 12). Der Messplatz ermöglicht einen Betrieb der Elektrolyse bei 1-5 bar, 60°C und Stromdichte 300 mA/cm^2 . Die Messplatzsteuerung ist teil-automatisiert. Sensoren für Temperatur- und Drucküberwachung und eine Gasanalyse mittels GC dienen der eingehenderen Untersuchung des Druckbetriebs. Auch hier wurden die entsprechenden erforderlichen Sicherheitskonzepte (HAZOP Analyse, Betriebsanweisungen) erstellt und implementiert.

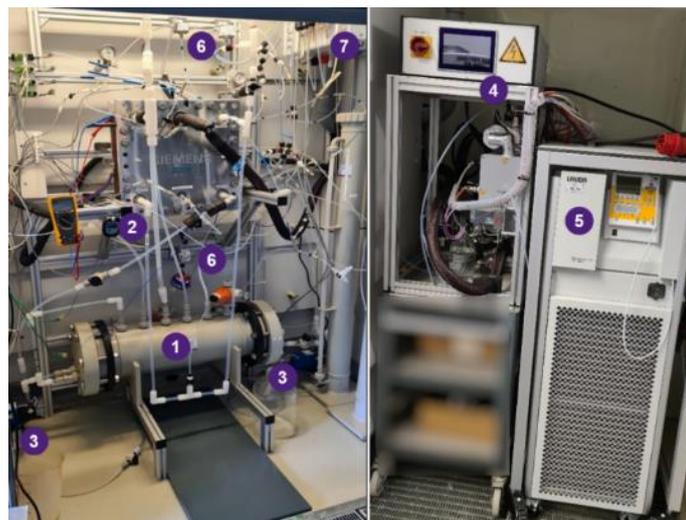


Abbildung 12: Teststand mit Elektrolysezelle mit Zellfläche 300 cm^2 unter Druckbetrieb (1-5 bar). 1 - Elektrolytbehälter, 2 - Wärmetauscher, 3 - Pumpen, 4 - Verdampfersystem zur Gasbefeuchtung, 5 - Thermostat, 6 - Druckregler, 7 - Gastrocknung.

Subtask [2.4] Zellbetrieb

Nach Fertigstellung des Test-Stands und der 5000 cm^2 Elektrolysezelle wurden in einer ersten Anlaufphase die Handhabung des neuen Teststands, Auf- und Abbau der großen Zelle, sowie Einbau in den Teststand etabliert. Anschließend wurden Parametervariationen (insbesondere hinsichtlich der Stromdichte) und Versuche über einige Tage durchgeführt.

Diese zeigen exzellente Performance: es werden Faradayeffizienzen $>90\%$ erreicht, die Zellspannung liegt bei $\sim 4\text{V}$ im angestrebten Betriebsbereich $200\text{-}300 \text{ mA/cm}^2$ (siehe Abbildung 13) und die erzielte Produktgasqualität liegt bei $\sim 30 \text{ Vol}\% \text{ CO}$ und $2 \text{ Vol}\% \text{ H}_2$ bei Betrieb mit Stromdichte von 200 mA/cm^2 bei $\sim 60^\circ\text{C}$ und 5bar Druck (siehe Abbildung 13). Es zeigt sich, dass beim Hochskalieren von 10 über 300 hin zu 5000 cm^2 Zellfläche eine gute Übertragbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

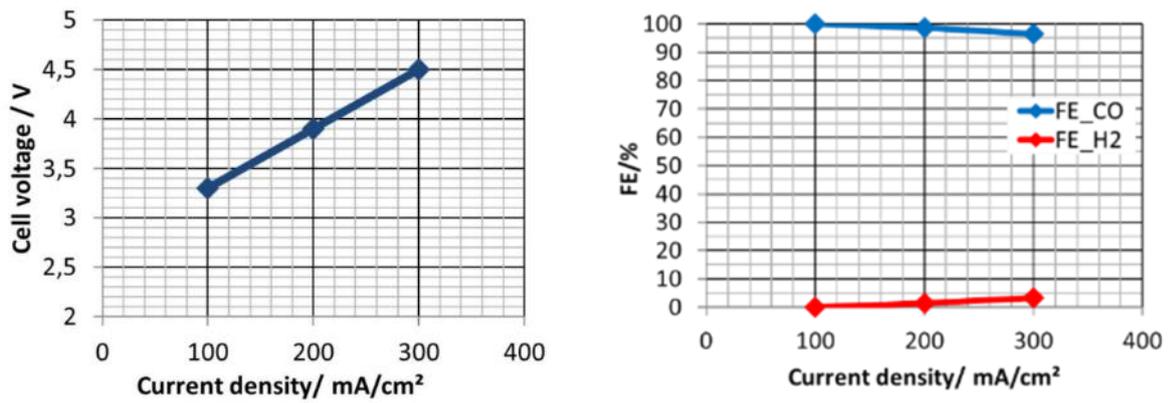


Abbildung 13: Untersuchungen zur Abhängigkeit der Zellspannung (links) und der Faradayeffizienz (rechts) von der Stromdichte.

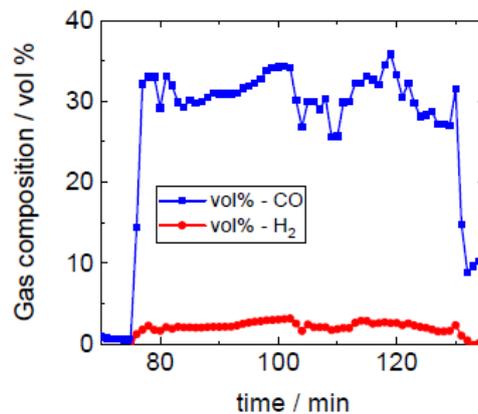


Abbildung 14: Bestimmung der Produktgasqualität bei Betrieb der großen Elektrolysezelle C5000 bei Stromdichte 200mA/cm² und 5bar Druck.

Mit dem Versuchsaufbau für Druckbetrieb gemäß Abbildung 8 und Abbildung 12 wurde die Inbetriebnahme durchgeführt und Ergebnisse in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, Stromdichte und λ (CO₂-Überschuß) ermittelt. Insbesondere wurde auf möglichst lange Betriebsdauer abgezielt. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Parameter der jeweiligen Versuche zusammengefasst.

Tabelle 4: Übersicht über die durchgeführten Versuche mit der hohen Druckzelle (aktive Fläche Höhe300mm x Breite100mm) und ausgewählte Ergebnisse für Gaskonzentrationen aus den jeweiligen Zellenkammern (Gasseite, Kathodenspalt, Anodenseite; magenta für 200mA/cm², rot für 300mA/cm²)

Versuch	Kommentar	Druck/bar	Temperatur	Polarisationskurve	100mA	200mA	300mA	Gasanalyse		Gasanalyse Anode
					Langzeit	Langzeit	Langzeit	Gasseite der GDE	Kathodenspalt	
0	8h Inbetriebnahme, FE unabhängig zu Systemdruck	1;2;3;(4)	40°C			7h		41% CO 3% H2		
1	2 Tage Inbetriebnahme und Temperaturvariation	2,8	40°C-55°C			53h		61% CO 9% H2		
2	3Tage 300mA/cm², Gasanalyse auf Kathode erweitert	2,8	55°C	ja		20h	50h	47% CO 9,5% H2	10% CO 2% H2	
3	8 Tage Ende durch Anlagenprobleme	2,8	55°C	ja	70h	130h	5h	33,2% CO 4,8% H2	5,1% CO 1,3% H2	90%-95% O2

Die Versuche im Einzelnen:

Versuch „0“

Ziel: Erstmalige Etablierung des Druckbetriebes an der hohen 300cm² Zelle.

Ergebnis:

Abbildung 15 zeigt: Durch die Erhöhung des Betriebsdruckes konnte erwartungsgemäß die Zellenspannung abgesenkt werden. Bei den gewählten Parametern 40°C und 200mA/cm² wurde durch Verdreifachung des Druckes eine Absenkung der Zellenspannung um 175mV erreicht. Dies wird in erster Linie durch die Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten begründet, da die entstehenden CO₂-Blasen im Spalt um Faktor 3 verkleinert wurden.

Der Zeitverlauf der Messung ist in Abbildung 16 dargestellt.

1. Schritt 1000mBar -2000mBar Verbesserung 100mV
2. Schritt 2000 – 3000mBar Verbesserung 70mV
3. 3000mBar-4000mBar, hier zeigten sich Probleme mit der Einheit zur CO₂-Versorgung/Gasbefeuchtung bei 4000mBar.

Der Betrieb bis 3000mBar ist für weitere Versuche zugänglich, für höhere Drücke sind vorher Änderungen der Gasversorgung nötig. Um den Zeitrahmen nicht zu gefährden werden die weiteren Versuche auf 3000mBar beschränkt.

Das Blasenvolumen: 1 → 0,5 → 0,33 wirkt sich erwartungsgemäß aus.

Die Energieeffizienz steigert sich hier um 4,3% (von 1000mBar auf 3000mBar). Bei höheren Stromdichten ist ein entsprechend größerer Vorteil zu erwarten, da mit der Stromdichte das freigesetzte Gasvolumen bzw. Blasenanteil steigt.

Ein messbarer Einfluss des Druckes auf die FE war nicht feststellbar (konstante CO-Produktkonzentration, FE>90%).

Zelle und Prüfstand arbeiten stabil bis 3000mBar die erste Inbetriebnahme war somit erfolgreich.

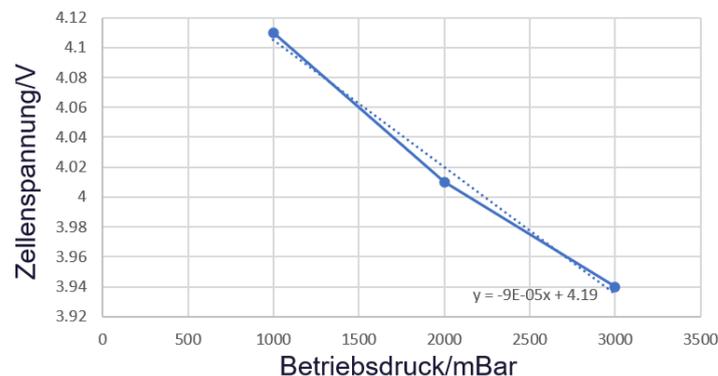


Abbildung 15: Absenkung der Klemmenspannung an der Zelle durch Erhöhung des absoluten Betriebsdruckes von 1bar (Atmosphäre) auf 3 bar.

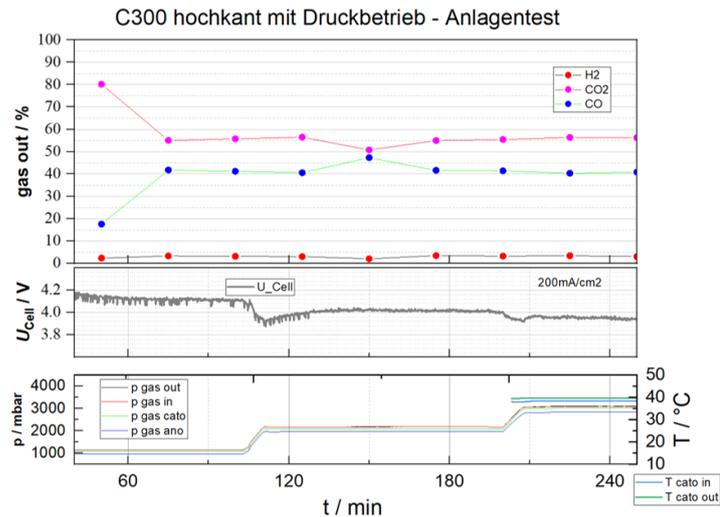


Abbildung 16: Zeitverlauf von Versuch „0“ mit den erfassten Messgrößen.

Versuch „1“

Ziel: In Versuch 1 sollte weitere Betriebserfahrung bei 3bar gesammelt werden und die Betriebstemperatur gesteigert werden.

Ergebnis:

Durch die Steigerung der Temperatur konnte erneut die Zellenspannung abgesenkt werden, obwohl das Volumen der freigesetzten Gase sich erhöht. Die Zellenspannung wurde hier von 4,25V auf 3,84V abgesenkt, was einer Effizienzsteigerung um 11% entspricht.

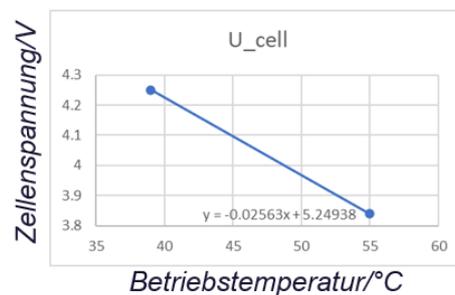


Abbildung 17: Einfluss der Temperatur auf die Zellenspannung.

Versuch „2“

Ziel: Betrieb mit erhöhter Temperatur(55°C) und Variation der Stromdichte von 200mA/cm² auf 300mA/cm² sowie Polarisationskurve also U/I Kennlinie der Zelle bis 90A. Bilanzierung der Stoffströme.

Ergebnis:

Abbildung 18 zeigt die Kennlinie der Zelle.

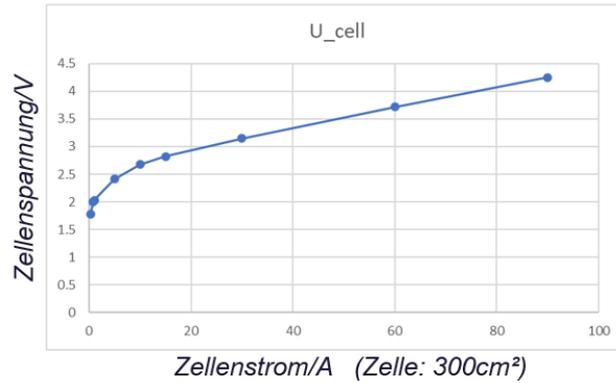


Abbildung 18: Kennlinie der Zelle bei 56°C und 2800mBar

Abbildung 19 zeigt die Auswertung der Gasflüsse aus Kathodenraum und Gasraum im Zeitverhalten. Wie erwartet besitzt der Kathodengasstrom einen hohen Anteil an CO₂, welches wie erläutert an der 1/2MEA, also der Trennmembran zum Anodenraum aus Hydrogencarbonat freigesetzt wird. Während der Betrieb bei 200mA/cm² im Messzeitraum konstant war, ergab sich ein Degradationsverhalten bei 300mA/cm² für den Gasraum, während der CO-Fluss im Kathodenraum angestiegen ist. Die Auswertung ergibt dabei eine nahezu konstante Faraday-Effizienz für CO. Das bedeutet die CO-Produktion verlagert sich hier Richtung Kathodenraum („gap“). Die Auswertung ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Auswertung der Gasflüsse und Vergleich mit der theoretischen Erwartung, Angabe von λ-Werten. Die durch die elektrische Ladungsmenge erwartete Gasmenge an CO und Wasserstoff („Theory“) wurde im Rahmen der Messgenauigkeit (<5%) gut wiedergefunden.

	Strom	CO	H2	CO-gap	H2 gap	CO_sum	H2_sum	CO+H2_sum	Theory-sum CO+H2	FE CO %	CO2-gas	CO2_gap	CO2 total	CO2_in	Lambda- measured	Lambda theory
Einheit	A	sccm	sccm	sccm	sccm	sccm	sccm	sccm	sccm	%	sccm	sccm	sccm	sccm	[1]	[1]
	60	273	31.5	85	9	358	40.5	398.5	418	89.8	0	705	-	2000	5.0	4.8
	90	352	70	155	30.4	507	100.4	607.4	627	83.5	326	1305	1631	2138	3.5	3.4
	90	285	61	225	45	510	106	616	627	82.8	372	1140	1512	2022	3.3	3.2

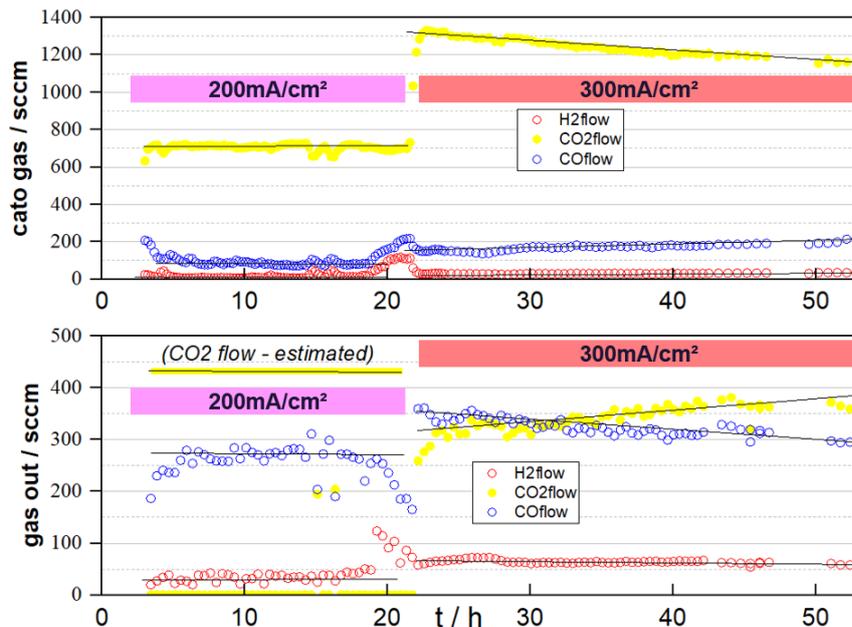


Abbildung 19 Versuch „2“ Messung der Partial-Gasflüsse aus dem Kathodenraum und Gasraum (Rückseite der „GDE“ = Gasdiffusionselektrode/Kathode) der Zelle. Hinweis: Aufgrund fehlender Auswertung ist der CO2 Wert für 200mA/Gasraum durch Schätzung ergänzt.

Versuch „3“

Ziel: Längere Versuchsdauer bei konstanten Bedingungen, die aus den Versuchen „0“, „1“ und „2“ ermittelt sind.

Ergebnis:

Ein stabiler Betrieb erfolgte über 70h mit 100mA/cm² und weitere 70h mit 200mA/cm² (siehe Abbildung 24 in Subtask 2.5). Danach führten Schwierigkeiten mit Druckreglern zu Instabilitäten und leichter Degradation der Zelle. Nach 140h wurden deshalb noch Versuche mit nochmal erhöhter Temperatur und Strömen bis 300mA unternommen und Gasseitig-, Kathodenspalt- und Anoden-gas für detaillierte Bilanzierungen bestimmt. Abbildung 20 zeigt die U-I-Kennlinie (Polarisationskurve).

Mit Versuch „3“ wurde die Messreihe abgeschlossen.

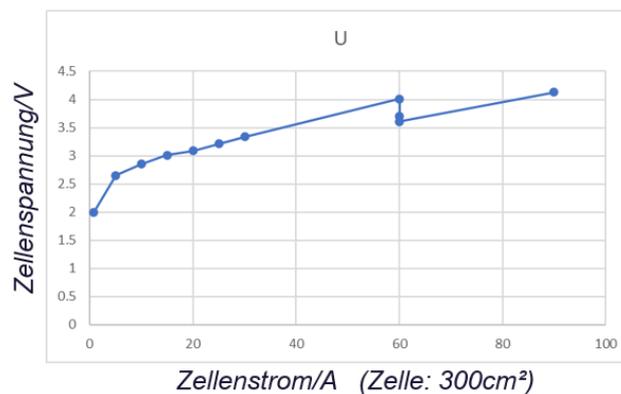


Abbildung 20: Polarisationskurve, bis 60A mit 50°C und bei 60A Steigerung auf 53°C. Bester Messwert 3,61V. 90A bei 53°C 4,13V.

Subtask [2.5] Dauerversuche

Das Hauptziel in diesem Subtask ist die Erforschung von Degradationsmechanismen in Bezug auf die CO₂-zu-CO Elektrolyse im Langzeitbetrieb und die Implementierung entsprechender Verbesserungen. In den Dauerversuchen werden vielversprechende Elektrodenvarianten auf ihre Langzeitstabilität hin untersucht. Die dazu aufgebauten Dauerversuchsplätze garantieren durch Automatisierung und kontinuierliche Datenerfassung (u.a. Produktgasanalyse, Zellspannung, Temperatur, Druck, Elektrolytfluss) einen wartungsarmen Betrieb.

In Elektrolysezellen mit 10 cm² Zellfläche wurden eine Reihe von Dauerversuchen über Zeiträume bis 1000 h durchgeführt. Abbildung 21 zeigt eines dieser Experimente. Dargestellt ist die Faraday-Effizienz für CO als Produktgas über die Zeit. Diese Variante der Ag-Gasdiffusionselektrode zeigt eine tendenziell abnehmende FE-CO beginnend bei >80% hin zu ca. 50% im Zeitraum 1000h. Zum besseren Verständnis der vorliegenden Degradationseffekte wurde diese Gasdiffusionselektrode nach Beendigung des Experiments an den Partner HI-ERN zur Analyse gegeben. Untersuchungen ergaben, dass Ablagerung eine Einschränkung des Transports in der Elektrode bewirken.

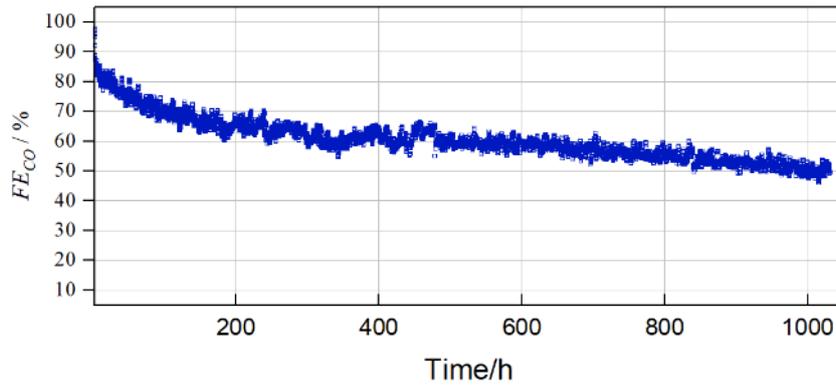


Abbildung 21: Untersuchungen zur Langzeitstabilität einer Ag-GDE bei Betrieb mit 300 mA/cm^2 . Dauerversuch durchgeführt mit einer Elektrolysezelle mit 10 cm^2 Zellfläche.

Für die Dauerversuche wurden neben den Elektrolysezellen mit 10 cm^2 Zellfläche auch vermehrt Elektrolysezellen mit 300 cm^2 Zellfläche verwendet, da hier auch verstärkt Aspekte zur Hochskalierung untersucht werden können. Abbildung 22 zeigt exemplarisch einen Dauerversuch bei 200 mA/cm^2 durchgeführt mit einer Elektrolysezelle mit 300 cm^2 Zellfläche. Über $> 1000 \text{ h}$ kann eine gleichbleibende Produktgasqualität mit ca. 30% CO im Produktgas erreicht werden.

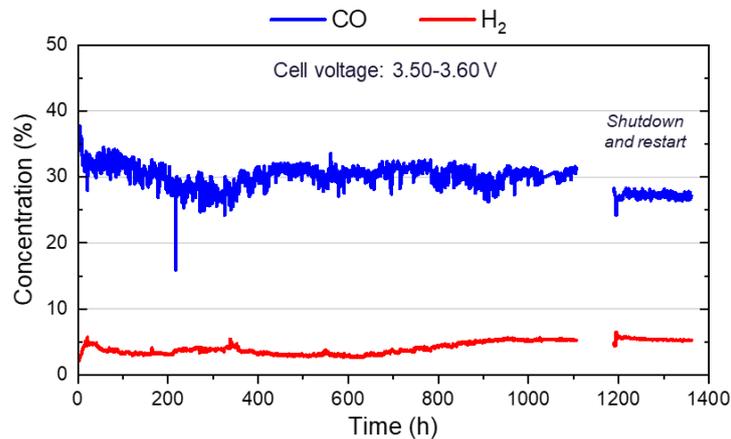


Abbildung 22: Untersuchungen zur Langzeitstabilität einer Ag-GDE bei Betrieb mit 200 mA/cm^2 . Messung der Produktgasqualität im Dauerversuch. Dauerversuch durchgeführt mit einer Elektrolysezelle mit 300 cm^2 Zellfläche.

Dauerversuche wurden auch mit Druckbetrieb mit der Zelle 300p durchgeführt. Abbildung 23 zeigt einen stabilen Betrieb über jeweils 3 Tage bei 100 mA/cm^2 und anschließend bei 200 mA/cm^2 .

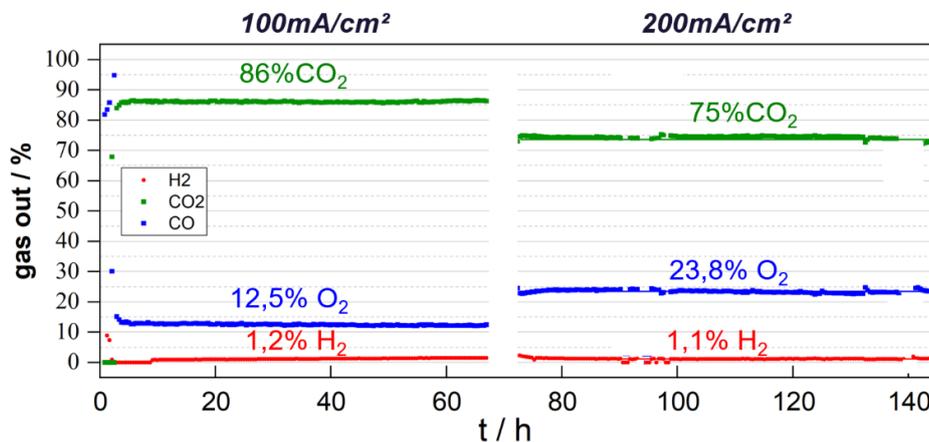


Abbildung 23: Untersuchungen zur Langzeitstabilität einer Ag-GDE bei Betrieb mit 200 mA/cm^2 . Und 300 mA/cm^2 unter Druckbetrieb (3 bar). Durchgeführt mit einer Elektrolysezelle mit 300 cm^2 Zellfläche.

Mit der 5000 cm² Elektrolysezelle wurden ebenfalls Langzeitexperimente bei Stromdichten von 200-300 mA/cm² durchgeführt. Abbildung 24 zeigt exemplarisch die Produktgasqualität und die Zellspannung bei einer Versuchsdauer von 500h bei 200 mA/cm² Stromdichte. Die Zellspannung bleibt über die Versuchszeit konstant bei 4V, die Konzentration an CO im Produktgas ist > 30Vol%. Mit der großen Elektrolysezelle lässt sich eine konstante Menge an CO von ~0.4 Nm³/h produzieren. Auch die Langzeitergebnisse zeigen die gute Übertragbarkeit beim Hochskalieren.

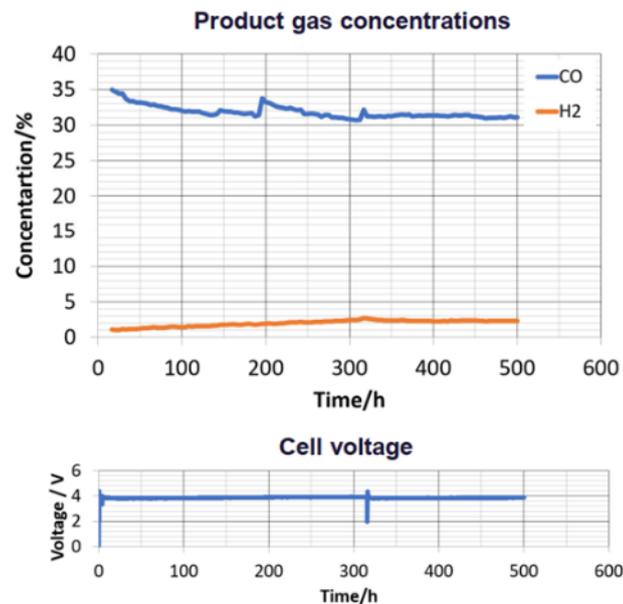


Abbildung 24: Untersuchungen zur Langzeitstabilität einer Ag-GDE bei Betrieb mit 200 mA/cm². Messung der Produktgasqualität und Zellspannung im Dauerversuch. Dauerversuch durchgeführt mit der großen Elektrolysezelle mit 5000 cm² Zellfläche.

Ergebnisse des Roadmapping-Prozesses

Task 2: Nachhaltigkeitsanalysen

Subtask 2.3: Techno-ökonomische Analyse

Siemens Energy war als Taskleitung des Subtask 2.3 Techno-ökonomische Analyse verantwortlich für die Einbringung der Ergebnisse der TÖA in die Roadmap des Kopernikus P2X Projektes.

Im Speziellen war Siemens Energy auch verantwortlich für die Erstellung der TÖA zur Wertschöpfungskette „Consumer Care“. Die techno-ökonomische Analyse der Wertschöpfungskette „Consumer Care“ betrachtet die Wertschöpfungskette des P2X-Pfades zur Produktion von Butanol. Zugrunde gelegt wird dabei eine technische Anlage mit einer Kapazität von 20.000 t Butanol pro Jahr am Standort Deutschland. Dabei ist eine Kernkomponente der Prozesskette der in AP2.1a entwickelten CO₂-zu-CO-Elektrolyseur. Die Betrachtungen des P2X-Pfades zur Produktion von Butanol erfolgte in Zusammenarbeit mit dem ifeu Institut (Durchführung der LCA) und in Absprache mit Evonik als weiterem Technologiepartner.

Die Ergebnisse der Analyse können den im Laufe des Projektes veröffentlichten Dokumenten Roadmap 3.0 und Roadmap 4.0 entnommen werden. Diese sind über die Homepage der Kopernikus-Projekte als Download unter <https://www.kopernikus-projekte.de/projekte/p2x/#roadmaps> verfügbar.

Zusammenfassung und Ergebnis der Meilensteine

Die Industrialisierungstauglichkeit der CO₂-zu-CO Elektrolyse hängt entscheidend von ihrem Skalierungsverhalten ab. Das Ziel dieses Projektes zur Niedertemperatur-CO₂-zu-CO-Elektrolyse war daher die Skalierung eines Gas-zu-Gas-Elektrolyseurs auf große Elektrolyseflächen > 3000 cm².

Gezeigt werden konnten im Rahmen der Projektlaufzeit die erfolgreiche Skalierung zu größerer Zellfläche C300 → C5000 und der stabile Betrieb (>1000h) mit einer CO-Konzentration im Produktgas ~30 Vol% bei einer Stromdichte von 200 mA/cm² bei 60°C. Der entwickelte Betriebsmodus ermöglicht eine niedrige CO₂-Entwicklung an der Anode (<10%) und eine Zellspannung im angestrebten Bereich der Zielparameter von etwa 4V. Der Langzeitbetrieb bei noch höheren Stromdichten über Versuchszeiten > 1000 h ist weiterhin Forschungsgegenstand, da sich hier mehr Degradationseffekte zeigen. Die Zielparameter aus Tabelle 3 wurden somit knapp erreicht.

Der Projektplan konnte weitgehend eingehalten werden.

Die Meilensteine aus dem Projektantrag (siehe Tabelle 2) wurden sowohl für AP2.1a, als auch für Subtask 2.3 der Roadmap erreicht. Aufgrund der Risiken einer hohen Zelle wurde im Projektverlauf beschlossen, auf eine Skalierung der Zellhöhe im Rahmen des Projektes zu verzichten und eine breite Zelle zu realisieren. Dies bedingte eine Änderung der Meilensteine (Nr. 5, 7 und 12) hin zu großer Zellfläche (>=3000 cm²) ohne explizit hohe Bauhöhe zu fordern.

Tabelle 6: Meilensteinabgleich.

Meilenstein		Status
Task 2.1a CO₂-zu-CO Elektrolyse bei Temperaturen unterhalb 100 °C		
Meilenstein 1 M12 (Covestro & Siemens Energy): Zelldesign technische Bauhöhe und Betriebsmodus definiert	Konzepte zum Zelldesign wurden entwickelt (Optionen für Betriebsmodus 1/2MEA Fallfilm, 1/2MEA gap vertikal, 1/2MEA horizontal). Zur Designauswahl wurden Simulationen durchgeführt und das Zellkonzept „1/2MEA + gap horizontal“ für die Skalierung ausgewählt. Der Betriebsmodus 1/2MEA erwies sich in ersten Tests als erfolgreich und wird im hochskalierten Design umgesetzt.	Meilenstein wurde erreicht
Meilenstein 5 M20 (Siemens Energy): Prototyp gebaut und dazugehörige Infrastruktur verfügbar*	Die große Elektrolysezelle und der zugehörige Teststand wurden gebaut und stehen zur Verfügung.	Meilenstein wurde erreicht
Meilenstein 7 M24 (Covestro & Siemens Energy): Zelldesign mit großer Zellfläche (>= 3000 cm ²) in Betrieb*	Die Inbetriebnahme ist erfolgt.	Meilenstein wurde erreicht
Meilenstein 12 M39 (Covestro & Siemens Energy): 500 h Dauerbetrieb in Elektrolysezelle mit großer Zellfläche (>=3000 cm ²) erreicht*	In der großen Elektrolysezelle konnte ein Dauerbetrieb über 500h bei 200 mA/cm ² Stromdichte gezeigt werden. Die Produktgaskonzentration an CO bleibt stabil bei > 30Vol%.	Meilenstein wurde erreicht

Roadmap Subtask 2.3 Techno-ökonomische Analyse		
M2.3-1 (Monat 3) Datenübergabe von Ergebnissen aus der ersten Phase	Datenübergabe ist erfolgt	Meilenstein wurde erreicht
M2.3-2 (Monat 19) Übergabe der Zwischenergebnisse an Task4	Erstellung der Beiträge der TÖA zur Roadmap 3.0	Meilenstein wurde erreicht
M2.3-3 (Monat 32) Übergabe der Endergebnisse an Task4	Erstellung der Beiträge der TÖA zur Roadmap 4.0	Meilenstein wurde erreicht

* Meilenstein nach Änderung auf große Zellfläche

Insgesamt ist die Niedertemperatur-CO₂-zu-CO-Elektrolyse eine Erfolgsgeschichte der ersten Skalierungsschritte in den Kopernikus-Projekten P2X Phase I und II bis hin zur Elektrolysezelle mit 5000 cm² Zellfläche und den Kopernikus Partner-Projekten Rheticus I und II mit dem Betrieb eines 10er-Stacks mit 300 cm² Zellen und der Kopplung an einen Fermentationsprozess.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist ein Demonstrationsvorhaben jedoch aufgrund hoher Investitionskosten bei hohem Risiko noch nicht durchführbar. Für einen weiteren Ausbau und vor allem eine Skalierung im Sinne eines Demonstrationsprojektes müssten auch zusätzliche Forschungsfragen, insbesondere im Bereich der Energieeffizienz bzw. Gesamtsystemeffizienz geklärt werden. Auch die im Projektantrag ursprünglich geplante Skalierung in der Zellhöhe müsste weiter angestrebt werden.

Für Elektrodenentwicklungen stehen künftig auch die vom Projektpartner HIERN neu entwickelten verbesserten Analysenmethoden wie der skalenübergreifende digitale Zwilling zur Bestimmung von Materialparametern und Modellierung von Struktureigenschaften und Transportprozessen in der Elektrode zur Verfügung. Weiterhin stellen sich Forschungsfragen zu neuen Materialien oder optimierten Betriebsmodi und Zelldesigns, die helfen können, Betriebsspannungen zu senken oder Stromdichten zu erhöhen. Konzepte zum Betrieb mit Bipolaren Membranen und auch unter Druck zeigen erste interessante Ergebnisse. Das Potential ist hier aber noch nicht ausreichend evaluiert.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Aufgrund der COVID-19-Pandemie kam es im Projekt zu Einschränkungen und Verzögerungen im Versuchsbetrieb. Insbesondere konnten die Untersuchungen zum Druckbetrieb bis 5 bar bedingt durch Personalausfälle und Lieferverzögerungen nicht in der ursprünglich vorgesehenen Projektlaufzeit bearbeitet werden. Für das Projekt wurde daher im August 2022 eine 3-monatige kostenneutrale Laufzeitverlängerung mit neuem Laufzeitende 30.11.2022 beantragt, so dass die Arbeiten abgeschlossen werden konnten.

Der ursprünglich bewilligte Kostenrahmen des Projektes wurde nicht vollständig ausgeschöpft. Zum einen konnten durch die COVID-19-Pandemie bedingten zeitweiligen Einschränkung des Laborbetriebes weniger Arbeiten durchgeführt werden und es fanden nur wenig Reisetätigkeiten statt. Zum anderen wurden zum Aufbau der großen Elektrolysezelle weniger Mittel benötigt, da weniger Iterationsschritte als geplant für Simulation, Konstruktion und Aufbau erforderlich waren.

Weitere Details können dem Verwendungsnachweis entnommen werden.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Vorhaben war insbesondere durch den erforderlichen Skalierungsschritt auf eine große Zelle mit 5000 cm² und den Dauerbetrieb in verschiedenen Zellgrößen (10, 300, 5000 cm²) mit hohen technischen und wirtschaftlichen Risiken behaftet.

Der Dauerbetrieb in einer größeren Anzahl an Messplätzen mit Laborzellen, sowie der Aufbau und Betrieb der großen Elektrolysezelle und des zugehörigen Teststandes erforderten zur Umsetzung einen großen personellen und materiellen Aufwand. Ebenso stellten Dauerversuche im Betrieb auch eine erhöhte Anforderung an die peripheren Bauteile des Gesamtsystems wie z.B. Pumpen. Bei der Materialauswahl wurde daher großer Wert auf hochwertige, chemisch beständige Materialien gelegt und auch von vornherein Ersatzbedarf durch Verschleiß einkalkuliert.

Durch die Bereitstellung der Fördermittel ergaben sich die besten Chancen zur raschen und erfolgreichen Umsetzung des Skalierungsprojektes in Zusammenarbeit mit den akademischen und industriellen Partnern.

Der erarbeitete Betriebsmodus, der die unerwünschte CO₂ Freisetzung an der Anode verhindert und die hier erstmals gezeigte Skalierung hin zu großen Elektrolyseflächen sind wichtige Entwicklungsschritte auf dem Weg zur Etablierung einer wirtschaftlich betreibbaren CO₂-zu-CO-Elektrolyse. Ohne die gewährte Förderung wäre die Entwicklung nicht auf dem heutigen Stand.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende:

Die Bewertung der wirtschaftlichen Erfolgsaussichten einer Einzeltechnologie muss immer im Rahmen der Gesamtsituation erfolgen. Die durchgeführten Arbeiten dienen der Erarbeitung der bestmöglichen technischen Basis auf dem Gebiet der chemischen Energiekonversion, im speziellen der modernen P2X Konzepte. Unstrittig ist, dass zur Verwirklichung der Energiewende in zunehmendem Maße volatil verfügbare chemische Energie hochdicht und langzeitstabil – oftmals über Aufnahme von CO₂ - in chemischen Bindungen gespeichert werden muss. Des Weiteren unstrittig ist, dass die Elektrolyse der natürlichen Eintritt grüner elektrischer Energie in den wirtschaftlichen Sektor der Chemie darstellt, also hier die eigentliche Sektorenkopplung darstellt. Hier stellt sich die Frage, ob die langfristig kostengünstigste und energiesparendste Methode der bisher bekannte Weg über die Wasserelektrolyse zu H₂ mit nachfolgenden Syntheseprozessen das Optimum darstellt, oder ob nicht auch der Weg einer direkten elektrochemischen Reduktion des CO₂ mit weniger Prozessschritten und Maschinenaufwand gangbar ist und die bessere Alternative darstellt (siehe Abbildung 25).

Die konventionelle Route via grünen Wasserstoff beinhaltet zwei Prozesse: Elektrolyse und Synthese



Unsere neue und einfachere Route basierend auf einem Prozess: Direkte CO₂-Elektrolyse



Abbildung 25: Elektrolyse als zentrales Element unterschiedlicher Power-to-X Prozessketten

In diesem Forschungsprojekt konnte naturgemäß noch nicht gezeigt werden, welche Prozessfolge für welche Stoffe die industriell optimal ist. Es konnte aber gezeigt werden, dass der Weg der direkten elektrochemischen Reaktion gangbar ist, und zwar mit einem Elektrolyseaufbau der

- mit für industrielle Elektrolyseure relevanten Stromdichten von einigen 100mA/cm² arbeitet
- aufgrund der Analogie mit dem PEM-Wasserelektrolyseur in den MW Bereich skalierbar ist
- der einen dynamischen Betrieb ermöglicht, der dem Erzeugungsmuster der Erneuerbaren Energien zu folgen vermag
- und bei dem für die Ag-GDE basierte CO₂-Herstellung schon industriell relevanten Standzeiten von ca. einem Jahr experimentell belegt werden konnten.

Der hier verfolgte elektrokatalytische Ansatz erlaubt die Produktion von CO oder von Synthesegas, was die stoffliche Plattform für viele Anwendungen in der chemischen und petrochemischen Industrie darstellt. Eine Industrialisierung der Arbeitsergebnisse wird unserer Sicht nach nicht durch Fremdpatente behindert. Daher beurteilen wir die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten als sehr positiv, was uns auch - trotz der mittleren TRL-Stufe von 4 - durch eine Vielzahl von Anfragen potentieller Kunden bestätigt wird.

Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten nach Projektende:

Im Projektteil der Siemens Energy wurde die Machbarkeit und Skalierbarkeit einer direkten elektrochemischen Umwandlung von CO₂ bei moderaten Temperaturen und einem wasserbasierten kostengünstigen Elektrolyten gezeigt. Daher steht ein stabiler und ausbaufähiger Grundaufbau für eine neue Elektrolysegeneration zur Verfügung. Bei Verwendung des Silberkatalysators kann diese für die Herstellung von CO/Synthesegas verwendet werden. Dieser elektrochemische Katalysator ist jedoch durch andere Katalysatoren austauschbar, die Zugang zu weiteren chemischen Molekülen erlauben. Zinn oder Blei als Katalysator erlaubt z. B. den Zugang zu Formiaten/Ameisensäure. Eine sehr interessante Perspektive ist die Verwendung von Kupfer-basierten Katalysatoren, die eine C-C Kopplung via Elektrolyse ermöglichen und es damit ermöglichen, CO₂ direkt in C₂/C₃-Kohlenwasserstoffe oder Oxygenate umzuwandeln. In Erweiterung der CO₂-Elektrolyse werden z.B. mit Kupfer-Katalysatoren interessante Produktspektren erwartet, bei denen Ethylen und Ethanol als besonders interessante grüne Zielsubstanzen hervorzuheben sind.

Neben der applikationsspezifischen Aufskalierung der Elektrolyseure, die eine sehr interessante und komplexe ingenieurstechnische Aufgabenstellung darstellt, kommt der wissenschaftlichen Fragestellung der stabilen Verwendbarkeit weiterer Katalysatoren in unserem Grundaufbau hohe Bedeutung zu. Diese wissenschaftliche Aufgabe mit der hohen Anwendungsrelevanz würden wir gerne mit bewährten Partnern des Konsortiums angehen. Besonders die Einbettung und Sicherstellung einer optimalen lokalen Mikroumgebung des Katalysators zur Sicherstellung der Langzeitstabilität des Elektrolysebetriebs, wie auch die durch die Elektrolysespannung definierte Energieeffizienz stellen hier wissenschaftlich wie auch ökonomisch die Kernthemen dar.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit:

Hochskalierung

Aufgrund der COVID bedingten zeitweiligen Einschränkung des Laborbetriebes (s.o. Unterschreitung des Budgets) konnten nicht alle geplanten Untersuchungen durchgeführt werden, die Hauptergebnisse wurden allerdings sämtlich erzielt.

Im Rahmen des Projektes erfolgte der geplante Skalierungsschritt für eine Einzelzelle mit 5000 cm². Die erzielten Performanceparameter (Faraday-Effizienz und Stromdichte) konnten von kleineren Zellen verlustfrei übertragen werden. Die Kernparameter bewegen sich heute schon an der unteren Grenze einer möglichen Wirtschaftlichkeit. Für einen weiteren Ausbau und eine Skalierung hin zu einem Demonstrationsprojekt müssen zusätzliche Forschungsfragen insbesondere hinsichtlich Lebensdauer und stabilen GDE Betrieb bei Stromdichten > 200 mA/cm² geklärt werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird daher seitens Siemens Energy kein Demonstrationsprojekt in Phase III angestrebt.

Geprüft wird derzeit, ob Forschungseinrichtungen die Möglichkeit wahrnehmen können, die offenen Fragestellungen im Projekt Kopernikus Phase III aus akademischer Sicht zu bearbeiten. Um diese Projektdurchführung zu ermöglichen, wird seitens Siemens Energy der im Projekt entwickelte Elektrolyse Teststand mit der 5000 cm² Elektrolysezelle als Leihgabe zur Verfügung gestellt.

Bei positiver Klärung der Fragen stellt sich die Hochskalierung dann im Wesentlichen als ingenieurstechnische Aufgabenstellung dar, die für die PEM-Elektrolyse bereits gelöst wurde. Siemens Energy bewegt sich bei der hochskalierten PEM-Elektrolyse derzeit auf dem Weg zur Gigawatt-Fabrik.

Produkttrennung:

Im Rahmen unseres Kopernikus Teilvorhabens konnte die Erkenntnisse für eine positive industrielle Bewertung dieses Verfahrens allesamt erzielt werden. Dadurch wurde auch erkannt, dass je nach Applikationsfall auf dem Gebiet der Stofftrennung noch wesentliche Arbeit geleistet werden muss. Dies

betrifft zum einen die Produkttrennung in der Gasphase. Abhängig vom Betriebszustand wird in etwa 1/3 des zugeführten CO₂ umgesetzt. Das vom Elektrolyseur abgegebene Gas besteht zu etwa 2/3 CO₂, 1/3 CO, geringeren Mengen an H₂ und gesättigter Feuchte. Für die meisten Anwendungen muss das Produkt abgetrennt und das CO₂ recycelt werden. Erste Studien zeigen, dass das mit vergleichbar geringem Energieaufwand machbar ist. Etwas ähnliches gilt für die geringen Mengen flüssiger Nebenprodukte, die sich im Elektrolyten ansammeln und die ebenfalls entfernt werden müssen. Da dies neuartige Trenaufgaben sind, die zu innovativen Lösungen anregen, würde Siemens Energy diese Themen gerne auch in zukünftige Verbundvorhaben einbringen.

Langfristige Roadmap für Niedertemperatur Elektrolyseure

Wir verfolgen die Vision, dass es - getrieben durch Wirtschaftlichkeit für die Herstellung der einzelnen chemischen Produkte - mehrere Elektrolyseur-Typen auf dem zukünftigen Markt geben wird (vgl. Abbildung 26).

Die Niedertemperatur CO₂-zu-CO Elektrolyse fügt sich ein in eine längerfristige Elektrolyseurstrategie ein, die mit dem Produkt Wasserstoff gestartet ist, sich über das Produkt CO/Syngas dann zu C₂/C₃-Produkten und Olefinen hinzieht. Diese werden dann von einer starken Synergie in Entwicklung, Fertigung und Balance of plant profitieren.

Auf dem Weg zu dieser Produktfamilie werden einige industrielle Hochskalierungsarbeiten, Tests vor Ort, und Demonstratorentwicklungen zur Entwicklung und Verifikation neuer Anwendungen der CO₂ Elektrolyse zu bewältigen sein. Daher würde Siemens Energy diese Themen auch gerne in zukünftige Verbundvorhaben einbringen.

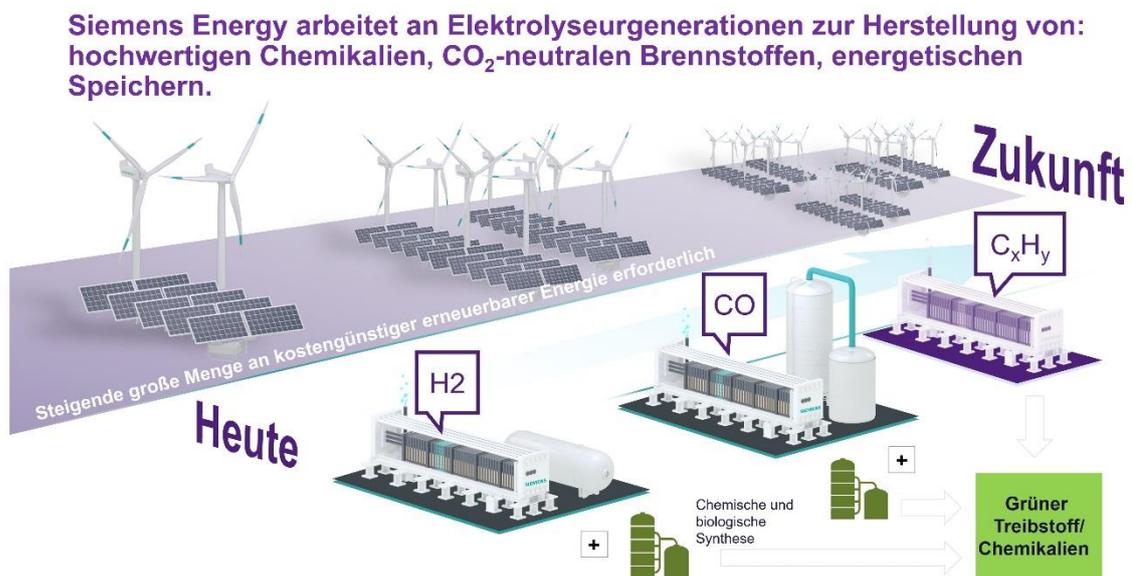


Abbildung 26: Portfolio der zukünftigen Elektrolyseure

5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die elektrochemische Reduktion von CO₂ zu CO bzw. zu Kohlenwasserstoffen und Alkoholen ist seit längerer Zeit aus der Grundlagenforschung bekannt. In der wissenschaftlichen Literatur beobachtet man getrieben durch die neuen Konzepte der Power-to-X Verfahren in den letzten 15 Jahren ein stark gestiegenes Interesse. Einen Überblick zum aktuellen Stand gibt der 2022 von einem größeren Autorenkollektiv veröffentlichte Artikel zur Roadmap der Niedertemperatur-CO₂-Elektrolyse (Ifan E L Stephens et al., 2022 Roadmap on low temperature electrochemical CO₂ reduction, J. Phys. Energy , 2022, 4, 042003, DOI: 10.1088/2515-7655/ac7823).

Während der Projektlaufzeit sind eine Reihe weiterer wissenschaftlicher Veröffentlichungen bei anderen Stellen entstanden. Eine Auswahl sind die folgenden:

Z. Yin et al., An alkaline polymer electrolyte CO₂ electrolyzer operated with pure water, Energy Environ. Sci., 2019,12, 2455-2462.

B. Endrődi et al., Multilayer Electrolyzer Stack Converts Carbon Dioxide to Gas Products at High Pressure with High Efficiency, ACS Energy Letters, 2019, 4, 1770-1777.

M. Sassenburg et al., Characterizing CO₂ Reduction Catalysts on Gas Diffusion Electrodes: Comparing Activity, Selectivity, and Stability of Transition Metal Catalysts, ACS Appl. Energy Mater., 2022, 5, 5983-5994.

O. Romiliyi et al., Membrane-electrode assembly design parameters for optimal CO₂ reduction, Electrochem. Sci. Adv. 2021, 3, e2100186.

Für eine technische Umsetzung erforderliche Fragestellungen stehen jedoch in wissenschaftlichen Publikationen selten im Vordergrund. Die meisten Arbeiten fokussieren auf Katalysatorentwicklungen und Grundlagenuntersuchungen, zumeist untersucht in kleinen Elektrolysezellen, während eine kontinuierliche, effiziente Betriebsweise, Langzeitverhalten und eine Skalierung kaum betrachtet wird. Im industriellen Bereich sind bislang vor allem einige Start-ups (z.B. CERT Systems Inc, Twelve) auf dem Gebiet der CO₂-Elektrolyse aktiv. Größere Skalierungsschritte hin zu großen Elektrolysezellen und Stacks sind aber auch hier kaum bekannt.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF

Wissenschaftliche Publikationen:

Die Inhalte der 2020 erschienen Publikationen basierten größtenteils noch auf den Arbeiten der P2X Phase I:

R. Krause, D. Reinisch, C. Reller, H. Eckert, D. Hartmann, D. Taroata, K. Wiesner-Fleischer, A. Bulan, A. Lueken, G. Schmid, Industrial Application Aspects of the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO in Aqueous Electrolyte, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, 92: 53-61. <https://doi.org/10.1002/cite.201900092>

S. Jovanovic, R. Krause, A. Lüken, J. Ackermann, S. Merz, P. Jakes, R.-A. Eichel, J. Granwehr, Post-Test Raman Investigation of Silver Based Gas Diffusion Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **2020** 167 086505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab8ce1>

Zu den Arbeiten zum Betriebsmodus in Task 2 erschienen folgende Publikationen:

K. Vetter, J. Härtl, D. Reinisch, T. Reichbauer, N. Martić, O. Hinrichsen, G. Schmid, K⁺ Transport in perfluorosulfonic acid membranes and its influence on membrane resistance in CO₂ electrolysis, *ChemElectroChem* **2022**, 9 (4), e202101165. <https://doi.org/10.1002/celec.202101165>.

D. Reinisch, T. Reichbauer, K. M. Vetter, N. Martić, K. J. J. Mayrhofer, G. Schmid, Electrochemical reaction of CO₂ to CO on a catalyst coated cation exchange membrane enabled by ammonium proton shuttling, *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12, 5829-5840. <https://doi.org/10.1039/D2CY00878E>

Des Weiteren erschienen wissenschaftliche Fachpublikationen zur Methodenentwicklung für die Computertomographie (AP2.1a Task 4):

McLaughlin, D., Bierling, M., Moroni, R., Vogl, C., Schmid, G., Thiele, S., Tomographic Reconstruction and Analysis of a Silver CO₂ Reduction Cathode. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 2000488. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000488>

D. McLaughlin, M. Bierling, B. Mayerhöfer, G. Schmid, S. Thiele, Digital Twin of a Hierarchical CO₂ Electrolyzer Gas Diffusion Electrode. *Adv. Funct. Materials* **2022**. <https://doi.org/10.1002/adfm.202212462>

Weitere Veröffentlichungen:

Im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Kopernikus P2X Projektes nahm Siemens Energy im September 2021 am vom Partner WWF organisierten online-Workshop zum Thema „Wie Wasserstoff von der Erzeugung zum Verbraucher kommt“ teil.

Des Weiteren wurden die Kommunikationsaktivität des WWF zu einer Virtual Reality zum Thema „Die Welt mit P2X 2050“ für Ausstellungen zur Energiewende durch Fachgespräche unterstützt und ein Beitrag zum E-Learning Kurs der WWF Akademie zu „Wasserstoff für Energiewende und Klimaschutz – Power-to-X“ (www.wwf-akademie.de) aufgenommen.