Forschungsbericht BWPLUS

Errichtung und erstmalige Erprobung einer neuartigen Solar-Wasserstoff-Hochtemperaturelektrolyseanlage (SOEC)

von

Annabelle Brisse, Maxime Zeller, Bastian Ludwig

Europäisches Institut für Energieforschung (EIFER)

Förderkennzeichen: BWP 16001

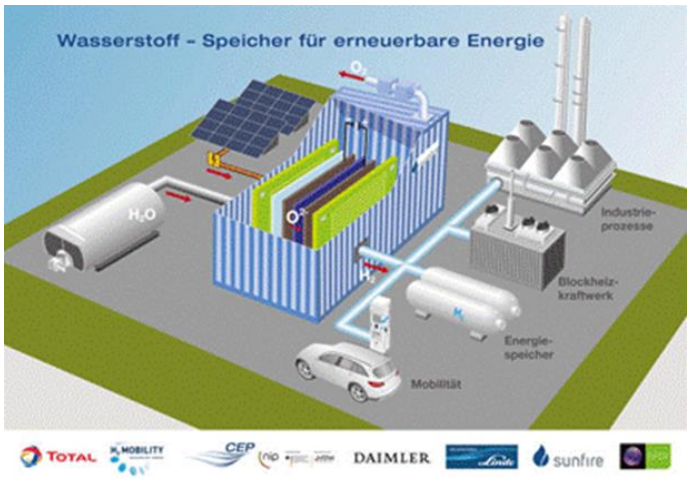
Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Juli 2018

Zusammenfassung

Am 6. September 2017 wurde die zehnte Wasserstoff-Tankstelle des Landes Baden-Württemberg an der TOTAL Tankstelle, Erlachseeweg 10, Karlsruhe in Betrieb genommen. Sie wurde innerhalb des BWPLUS Förderprogrammes des Landes Baden-Württemberg in Zusammenarbeit der TOTAL Deutschland GmbH und Sunfire GmbH entwickelt und durch das EIFER Institut, Karlsruhe administriert. Die Besonderheit der Wasserstoff-Tankstelle Karlsruhe liegt in ihrer vor Ort Erzeugung des Wasserstoffs durch einen Festoxid-Hochtemperatur-Elektrolyseur (SOEC), der durch erneuerbaren Solarstrom betrieben wird.
Im Projekt wurde die Hochtemperatur-Elektrolyse Technologie erstmalig im flexiblen Betrieb zur Erzeugung von Wasserstoff eingesetzt. Festoxid-Elektrolyseure mit einer Betriebstemperatur von über 800°C weisen eine hohe Umwandlungeffizienz von Strom zu Wasserstoff auf. Die Reife der Technologie wurde vor kurzem auf Zellenbene durch einen erfolgreichen 23.000 Stunden Test nachgewiesen [1].

Dieses Projekt ermöglicht es EIFER, nach mehreren Jahren der Erfahrung mit Zell- und Stacktests, den realen Betrieb eines Festoxid-Elektrolyseurs zu demonstrieren und zu bewerten. Bei der wissenschaftlichen Überwachung der Wasserstofftankstelle wird die Betriebsfähigkeit des Elektrolyseurs über 5000 Stunden geprüft.



Mit einem Datenerfassungssystem werden alle Systemparameter der Anlage (z.B. Strom, Spannung, Temperatur, Druck usw.) aufgezeichnet und anschließend von EIFER analysiert. Im Bericht werden die Details des Projekts von der Konstruktionsphase bis hin zur Inbetriebnahme des Elektrolyseurs präsentiert. Des Weiteren werden die während der ersten Betriebsmonate des 7,5-kW Festoxid- Elektrolyseurs überwachten Daten diskutiert.

Einleitung

Paris, Madrid, Mexico City und Athen planen bis 2025 Dieselfahrzeuge aus den Stadtzentren zu verbannen. Frankreich und Großbritannien werden bis 2040 neue Benzin- und Dieselautos verbieten, und deutsche Städte können bald die am stärksten verschmutzenden Dieselautos von ihren Straßen verbannen. Ein Schritt, der eine Abkehr vom Verbrennungsmotor beschleunigen und die Entwicklung einer emissionsfreien Mobilität wie Wasserstoffmobilität beschleunigen könnte.

Seit 2002 haben sich Unternehmen, die in einer von der Bundesregierung unterstützten öffentlich-privaten Partnerschaft zusammengeschlossen sind, entschlossen, sich auf den Markt für Wasserstoffmobilität zu konzentrieren. Da ein flächendeckendes Tankstellennetz eine Voraussetzung für den Erfolg von Brennstoffzellenfahrzeugen ist, gründeten sechs Mitglieder der Clean Energy Partnership (CEP) - Air Liquide, Daimler, Linde, OMV, Shell und TOTAL - das Joint Venture H2 MOBILITY. Das erste Ziel bis 2019 ist der Betrieb von 100 Wasserstoff-Tankstellen. In den letzten zwei Jahren hat sich die Anzahl der öffentlichen Tankstellen für Brennstoffzellenautos verdoppelt. Im Jahr 2018 sind 43 Stationen in Betrieb und 37 weitere in Planung oder im Bau. Die Wasserstoff-Tankstelle von Karlsruhe ist die zehnte des Landes Baden-Württemberg.

Das Projekt zur Installation eines Elektrolyseurs an der Karlsruher Wasserstoff-Tankstelle wurde initiiert, da der regenerativ erzeugte Strom durch Photovoltaik-Module auf dem Dach der Tankstelle dazu beitragen kann, eine vor Ort Erzeugung von „grünem“ Wasserstoff zu ermöglichen. Anstelle eines kommerziellen Elektrolyseurs schlug das Europäische Institut für Energieforschung (EIFER), Karlsruhe vor, die innovative Technologie der Dampfelektrolyse auf Basis der Hochtemperatur-Festoxid-Zellen zu installieren.

Das Projekt wurde im Dezember 2015 von EIFER für das BWPLUS-Programm des Landes Baden-Württemberg eingereicht und im Februar 2016 bewilligt. Mehr als ein Jahr für die Vorbereitung mit den Partnern EIFER, TOTAL - Betreiber der Multi-Kraftstoff-Tankstelle in Karlsruhe und Sunfire - Hersteller des SOEC-Systems - war notwendig bevor der Elektrolyseur im September 2017 angeliefert werden konnte. Nach zweimonatiger Integration des Elektrolyseurs an der Tankstelle, dem „Site Acceptance Test“ (SAT) und der TÜV-Zertifizierung, startete der Betrieb im Dezember 2017. Mit einer Kapazität von 2,4 Nm^3/h Wasserstoff (0,215 kg/h) wird der Hochtemperatur-Elektolyseur zu einen Teil der Wasserstoff-Kapazität der Tankstelle beitragen und muss die CEP-Anforderungen (ISO-14867-2) für Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuge erfüllen.

Elektrochemische Festoxidzellen, die für den Elektrolyseur verwendet werden, arbeiten normalerweise zwischen 750 und 850°C um eine hohe Ionenleitung des keramischen

Elektrolyten zu erreichen. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur kann die Dampfelektrolyse aufgrund der (i) schnellen Elektrodenkinetik (ohne die Notwendigkeit von Edelmetallkatalysatoren) und (ii) einer abnehmenden molaren Gibbs-Energie der Reaktion ($\Delta G° = 0{,}96$eV bei 800°C [2]), eine hohe elektrisch-chemische Energieumwandlungs-effizienz erzielen. Der Zellenbetrieb bei der thermischen Neutralspannung von $U_{th} = \Delta H / 2F$ von 1,29 V bei 800 ° C, wobei ΔH die molare Enthalpieänderung und F die Faradaykonstante ist, ist möglich, wenn externe Wärmequellen die thermische Energie für die Wasserverdampfung liefern [2,3,1].

1. Wissenschaftlicher Ansatz

Das Elektrolyseursystem besteht aus einem 7,5 kW,el Festoxid-Stack-Modul für eine maximale Wasserstoffleistung von ca. 2,4 Nm^3/h bei Atmosphärendruck. Das Stack-Modul besteht aus 3 Stacks mit jeweils 30 elektrolytgestützten Zellen von Sunfire. Die rechteckigen Zellen mit einer aktiven Fläche von $128cm^2$ bestehen aus einem 3YSZ-Elektrolyten mit einer Dicke von etwa 100 µm, einer Sauerstoffelektrode aus Lanthan-Strontium-Cobaltit-Ferrit (LSCF) und einer Nickeloxid/Yttriumoxid-dotierten Zirkoniumoxid- (NiO / YSZ) -Kathode. Die Zellen sind mit CroferAPU-beschichteten Interkonnektoren gestapelt. Das Modul integriert auch die "heißen Peripheriekomponenten" (vgl. Abbildung 1):

- Wärmetauscher für die Dampferzeugung und die Aufheizung von Spülgas und Wasserstoff / Dampf,
- Elektroheizer zur Anpassung der Gaseintrittstemperaturen auf bis zu 850°C, Betriebstemperatur der Stacks.

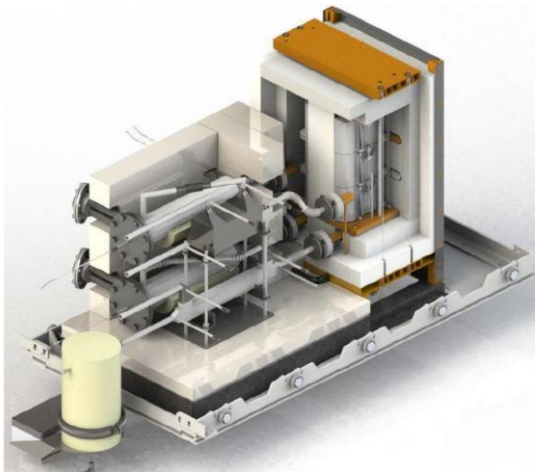


Abbildung 1: Skizze des SOEC-Moduls (Stacks und Hotbox)

Das komplette SOEC-System besteht aus:

- Fluid-Versorgungssystem,
- Wasseraufbereitungsanlage,
- Druckregelventile,
- Kühlsystem zur Wasserstofftrockung inkl. Kondensatabscheidung,
- Wasserstoff und Sauerstoff Entlüftungssystem,
- Versorgungsschaltschrank,
- AC/DC Wandler,
- Container Belüftung,
- Gas- und Rauchsensoren,
- Sicherheitsventile und Abblasleitungen,

die in einem 20-Fuß-Container integriert sind (Abbildung 2).

Abbildung 2: SOEC-System Container installiert an der H2-Tankstelle von Total in Karlsruhe

Die technischen Eigenschaften des von Sunfire SOEC-Systems sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Parameter	**Wert**
Anzahl der Stacks	3
Anzahl der Zellen	90
Stromdichte (DC)	-0.2 … -0.6 A/cm^2
Betriebsspannung (DC)	80… 130 V
Betriebsdruck	Umgebung
Druck nach Wasserstoffreinigung	12 bar(g)
DC-Stack-Eingangsleistung	7.5 kW ± 5%
Dampfnutzungsgrad	60 – 80%
Wasserverbrauch	1… 3.5 kg/h
Wasserstoff Produktion maximal	2.4 Nm^3/h / 0.215 kg/h
Stack-Eingangsleistung (AC)	7.9 kW
Leistungsbedarf Nebenaggregate (AC)	6.0 kW (Schätzung)
Leistungsaufnahme System maximal (AC)	20 kW

Tabelle 1: SOEC Stack und System Parameter

Zur Einhaltung der Automobilnorm ISO 14687-2 "Wasserstoffkraftstoff-Produktspezifikation -Teil2: Protonenaustauschmembran (PEM) Brennstoffzellenanwendungen für Straßen-fahrzeuge" (siehe Tabelle 2), wird eine zusätzliche Wasserstoffaufbereitungseinheit, die sogenannte Druckwechseladsorptionanlage (PSA), benötigt. (Eingangsdruck von 13,5 bar (g)). Im Gegensatz zur Alkalischen- oder der PEM-Elektrolyse verhindert die Festoxid-Elektrolysezelle, aufgrund des dichten keramischen Elektrolyten (Dichte> 99,9%), eine Verunreinigung des Wasserstoffs durch Sauerstoff durch eine mögliche Rückführung über die Membran. Hauptverunreinigungen im Wasserstoff sind Wasser oder verbleibender Stickstoff nach den Spülphasen. Um alles Wasser zu entfernen, wird ein Trockner hinzugefügt und die Reinheit des Wasserstoffs mit Hilfe eines Gaschromatographen mittels autonomer Probenahme analysiert.

Species	Limits (µmol/mol) (ppm)
Wasser	5
Gesamt Kohlenwasserstoffe	2
Sauerstoff	5
Helium	300
Stickstoff/Argon	100
Kohlendioxid	2
Kohlenmonoxid	0,2
Gesamt Schwefelverbindungen	0,004
Formaldehyd	0,01
Ameisensäure	0,2
Ammoniak	0,1
Gesamt halogenierte Verbindungen	0,05
Maximale Partikelkonzentration	1 mg/kg

Tabelle 2: Spezifikation von ISO-14867-2 Wasserstoffqualität, akzeptabler Grenzwert für jeden einzelnen Bestandteil

Der gesamte Prozess kann in 7 Schritte unterteilt werden (Abbildung 3), die mit dem Füllen eines Wasserstoffzwischenspeichers endet.

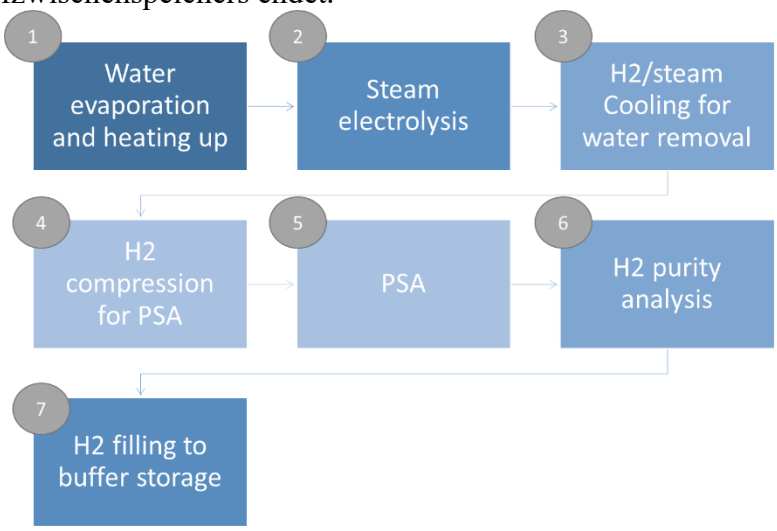


Abbildung 3: Prozesslayout des SOEC-Systems.

Das System wurde mit mehreren Sensoren zum Ermitteln der Eigenschaften der Zellen, Stacks und des Systems während des Betriebs instrumentiert, damit die verschiedenen Betriebsprofile genauer analysiert werden können. Jeder der drei im SOEC-Modul eingesetzten Stacks besitzen jeweils drei Clusterspannungsabgriffe, denen 10 Zellen zugeordnet sind. Alle Stacks sind mit einem Temperatursensor in der Mitte ausgestattet. Die Gasdurchflüsse am Ein- und Ausgang und der elektrische Energieverbrauch der elektrischen Gasheizer und Nebenaggregate werden überwacht.
Eine Siemens SPS Steuerungseinheit wird verwendet, um das Gesamtsystem autonom betreiben zu können. Das SOEC-System kann mittels Fernzugriff überwacht und gesteuert werden. Die Liste der Betriebsparameter ist in Tabelle 3 angegeben.

Parameters	ID	Unit
Durchschnittliche Zellspannung (gemittelt über Cluster von 10 Zellen)	Ucell_cluster1 Ucell_cluster2 Ucell_cluster3 Ucell_cluster4 Ucell_cluster5 Ucell_cluster6 Ucell_cluster7 Ucell_cluster8 Ucell_cluster9	V
Temperatur in der Mitte des jeweiligen Stacks	Tp_middle_stack1 Tp_middle_stack2 Tp_middle_stack3	°C
Dampf Durchflussrate	Steam flow rate –calc. from the water flow rate	Nl/min
Luft Durchflussrate	Air flow rate	Nl/min
DC-Strom Stacks	Actual current electrical power supply (DC)	A
AC-Leistung Luft Vorheizer	Electrical_power supply AC current x voltage	kW
AC-Leistung Dampf Vorheizer	Electrical_power supply AC current x voltage	kW
AC-Leistung Nebenaggregate	Electrical_power supply AC	kW

Tabelle 3: Betriebsparamter SOEC-System

2. SOEC-System Inbetriebnahme und Betrieb

Im Bericht werden zwei Zeiträume von Tests analysiert und in der Abbildung 4 dargestellt:

- Site-Acceptance-Test (SAT) in Oktober 2017
- 10 Tage SOEC-Betrieb unter stationären Bedingungen im Dezember 2017

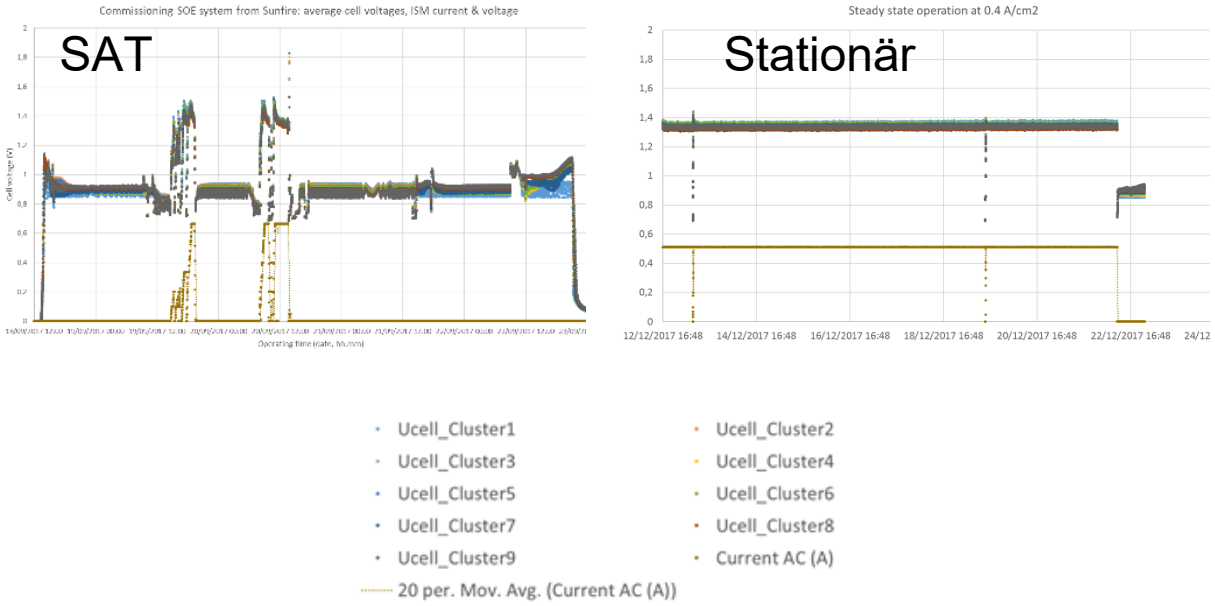


Abbildung 4: Zwei Betriebsphasen des SOEC-Systems - SAT und 10 Tage Betrieb unter stationären Bedingungen

Während des „Site-Acceptance-Tests“ (SAT) wurde eine angemessene mittlere Zellspannung von den 9 Zellclustern zwischen 1,0 und 1,1V bei offener Stromkreisspannung (OCV) und 850°C gemessen. Bei 100% Dampfdurchfluss wurde der Strom schrittweise auf 66 A (0,5 A/cm²) erhöht und eine entsprechende Zellenspannung zwischen 1,37 - 1,38 V erreicht.

Für den stationären Betrieb wurde eine Dampf-zu-Wasserstoff-Konversionsrate von 70% gewählt, dies entspricht bei einem Strom von 50A (0,4 A/cm²) einer Dampf-Durchflussrate von 33 Nl/min. Das SOEC-System wurde für zehn Tagen betrieben und produzierte dabei circa 420 Nm³ Wasserstoff, bevor es am 23. Dezember außerplanmäßig aufgrund eines Stromausfalls außer Betrieb genommen wurde (vgl. Abbildung 5). Während der Betriebsphase lag die durchschnittliche Zellenspannung der Cluster zwischen 1,33 - 1,35 V. Nach 240 Betriebsstunden betrug die durchschnittliche Degradierung der Zellspannung etwa 8 mV. Die entsprechenden Anstiege der Stack Temperaturen lagen bei circa 8 °C. Basierend auf früheren EIFER-Experimenten mit Sunfire Stacks [5] beträgt die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung in einem Stack etwa 2 mV/°C. Mit einem Anstieg von 8ºC nach 240 Stunden würde die extrapolierte Degradationsrate von etwa 65 mV/1000h betragen.

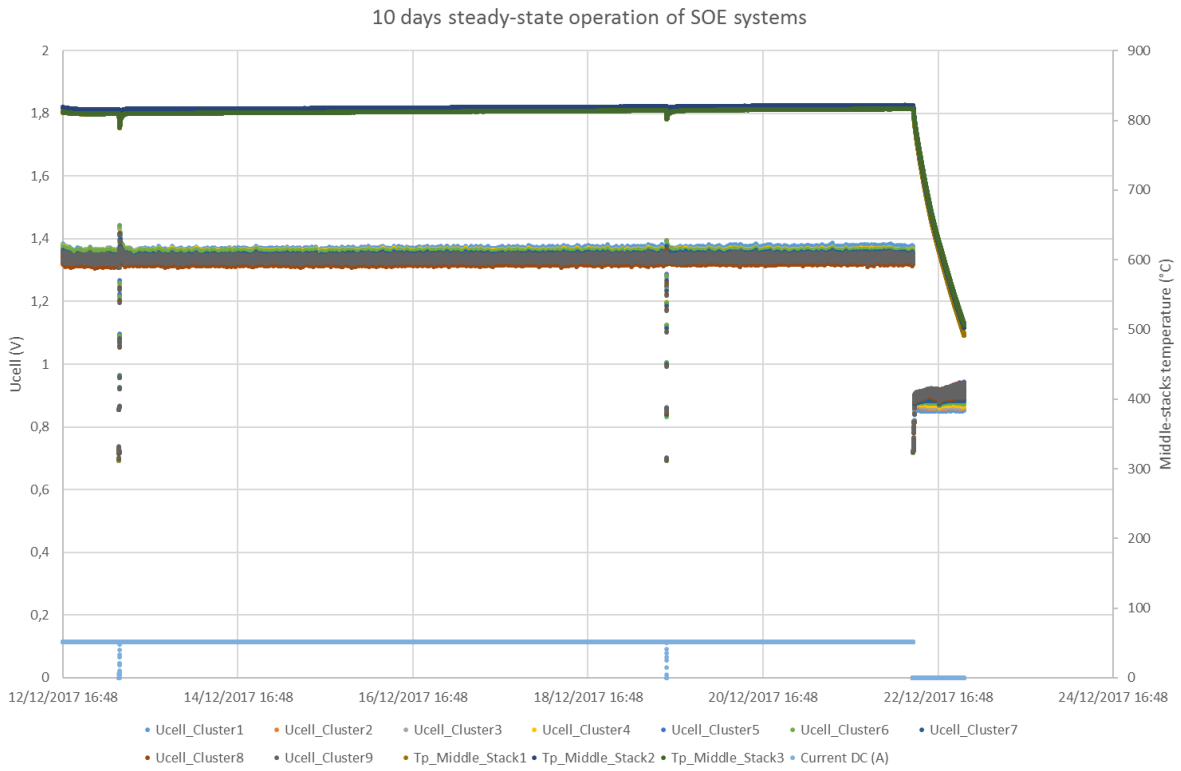


Abbildung 5: 10 Tage Dauerbetrieb des SOEC-Systems.

Der Luftdurchsatz war 2,5 mal größer als der Dampfdurchsatz (vgl. Abbildung 6). Dies ist weniger als im Brennstoffzellenbetrieb normalerweise nötig, bei dem ein Verhältnis Luft / Brennstoff von etwa 4 verwendet wird, um die von der exothermen Reaktion erzeugte Wärme zu entfernen. Im Elektrolyse Modus arbeiten die Zellen leicht oberhalb der thermisch neutralen Spannung (1,3 V bei 800 ° C) und der Luftstrom wird hauptsächlich zum Spülen des erzeugten Sauerstoffs verwendet.

Abbildung 6: Dampf- und Luftdurchflüsse des SOEC-Systems

Zur Erzeugung des Dampfes gewinnt ein Flüssigkeit- / Gas-Wärmetauscher die Wärme aus den Austrittsgasen zurück. Der erzeugte Dampf wird dann über zwei Wärmeaustauscher auf ungefähr 580ºC vorerhitzt, bevor er mit Hilfe eines elektrischen Gasvorheizers auf die Betriebstemperatur des Stacks gebracht wird (vgl. Abbildung 7).

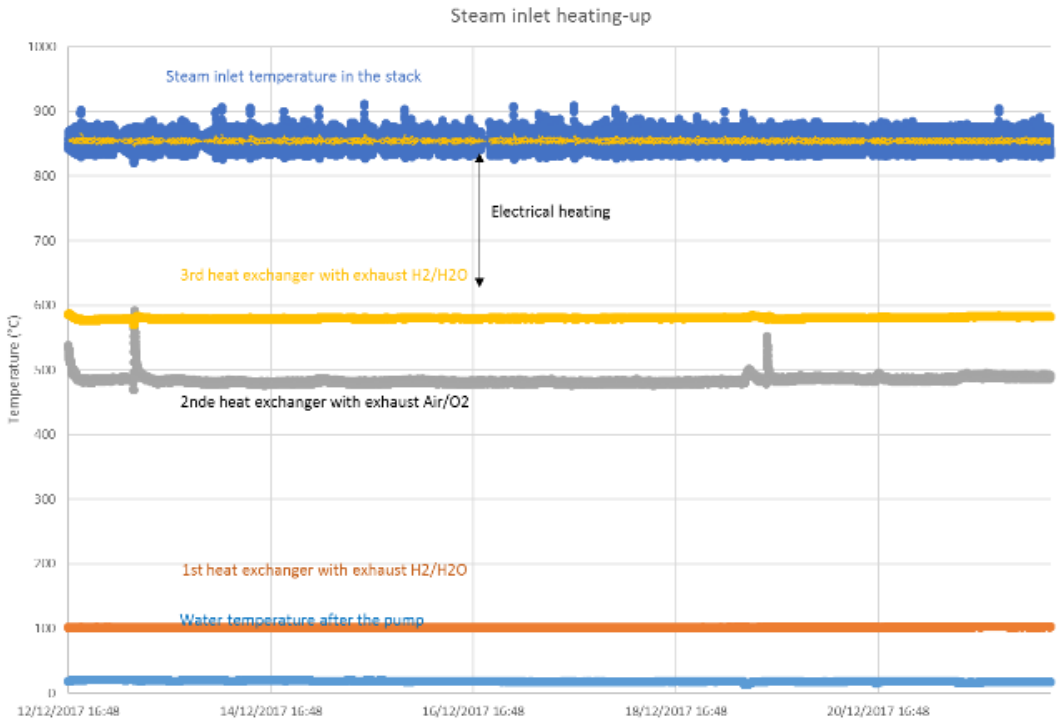


Abbildung 7: Temperaturprofile des Dampfes für mehrere Vorheizungsschritte

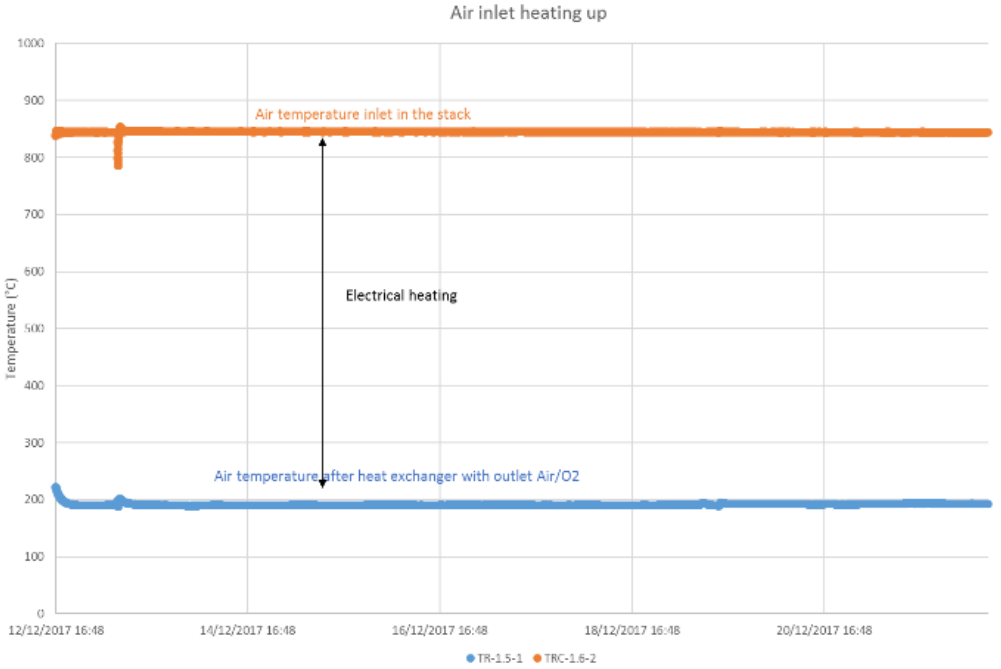


Abbildung 8: Temperaturprofil der Prozessluft

Da der Großteil der Wärme aus dem Luftstrom im Austritt für die Verdampfung und Vorwärmung des Dampfes verwendet wird, kann die verbleibende Wärmemenge zwischen den Eintritt- und Austrittsluftstrom im Wärmetauscher die Luft nur noch bis 200°C erwärmen. Um den Luftstrom auf die Betriebstemperatur von 850°C zu bringen, muss das Gas mit dem elektrischen Vorheizer mit einer Leistung von 2,3kW erhitzt werden. Dies entspricht etwa 22% des Gesamtstromverbrauchs des SOEC-Systems. Die Stacks werden mit einer Leistungsabnahme von circa 7,5kW betrieben. Die restliche Leistung wird für die Vorheizung des Dampfes und für die Nebenaggregate des Systems benötigt (vgl. Abbildung 9).

Abbildung 9: Stromverbrauch des SOEC-Systems, einschließlich der elektrischen Gasvorheizer für Dampf und Luft und der Nebenaggregate.

Unter Berücksichtigung der hundertprozentigen Faraday-Effizienz ist die Effizienz der SOEC-Stacks einschließlich der Umwandlungseffizienz des AC/DC-Wandlers etwas höher als 90%, bezogen auf den oberen Heizwert von Wasserstoff (HHV_{AC}). Die Effizienz des SOEC-Systems einschließlich des Verbrauchs der elektrischen Gasvorheizer und Nebenaggregate sinkt auf etwa 60% HHV_{AC}. Etwa 30% des Stromverbrauchs des Systems sind für die Vorwärmung der Eintrittsgase und davon 20% für die Erwärmung des Luftstroms nötig. (vgl Abbildung 10).

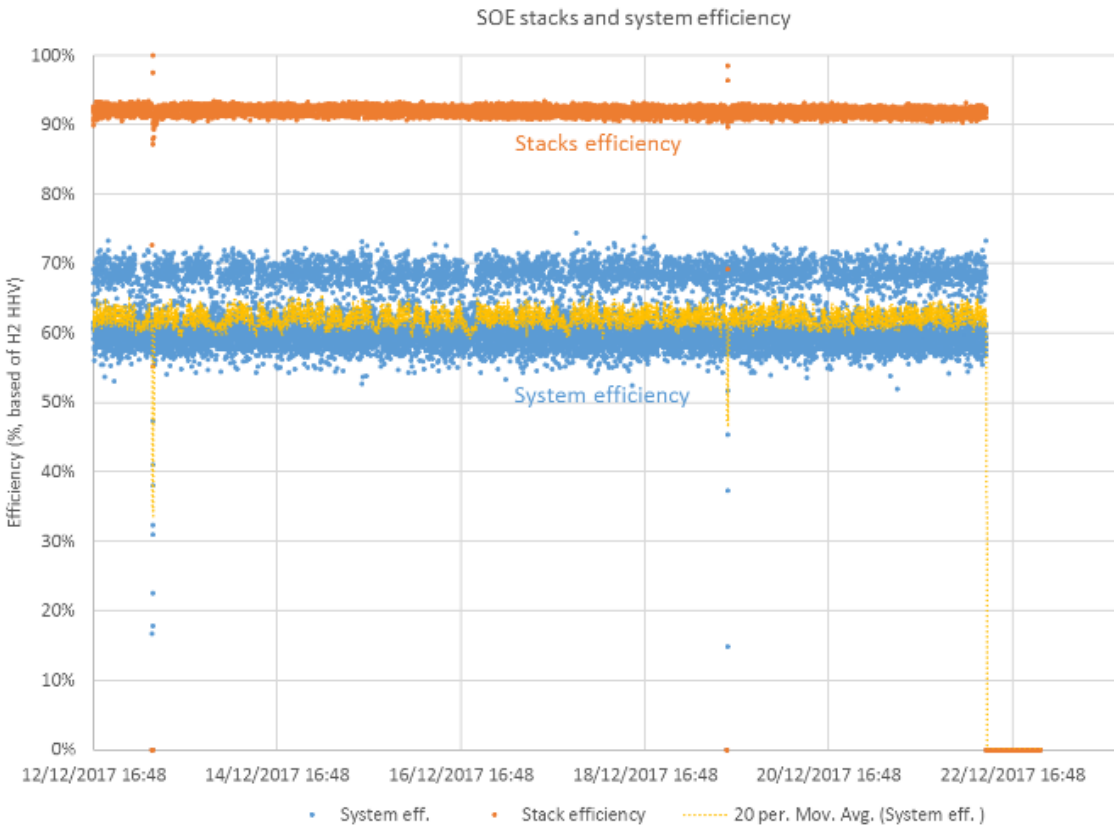


Abbildung 10: SOEC-Stacks und System Effizienzen bezogen auf den oberen Heizwert von Wasserstoff

3. Schlussfolgerungen und zukünftige Arbeiten

Die zehnte Wasserstofftankstelle des Landes Baden-Württemberg wurde im September 2017 von H2 mobility eröffnet. Sie befindet sich an der Multi-Kraftstoff-Tankstelle von TOTAL in Karlsruhe und hat die Besonderheit, dass Wasserstoff vor Ort mit der neu entwickelten Technologie der Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolyse (SOEC) produziert wird. Das Demonstrationsprojekt für den Betrieb und die Analyse des Dampfelektrolyseurs, der von der deutschen Firma Sunfire GmbH entwickelt wird, wurde vom Programm BWPLUS finanziert und von EIFER verwaltet. Während der Inbetriebnahme des SOEC-Systems wurden angemessene mittlere Zellspannungen aus den 9 Clustern mit jeweils 10 Zellen mit einer maximalen Stromdichte von 0,5 A/cm^2 und 1,37V bei 815 °C ermittelt. Das System wurde 10 Tage bei 0,4 A/cm^2 und einer Dampf-zu- Wasserstoff-Konversionsrate von 70% mit reinem Dampf betrieben, wobei etwa 420Nm^3 Wasserstoff erzeugt wurden. Während des stationären Betriebs von 240 Stunden betrug die durchschnittliche Zellspannungsdegradation ohne Temperaturkorrektur 8 mV. Unter der Annahme einer ähnlichen Spannungsabhängigkeit der Temperatur wie schon zuvor im Laborversuch bei EIFER getesteten Sunfire Stack festgestellt wurde, würde die durchschnittliche Spannungsdegradation bei circa 65 mV/1000 Stunden liegen. Unter Berücksichtigung der hundertprozentigen Faraday-Effizienz ist die Effizienz der SOEC-Stacks einschließlich der Umwandlungseffizienz des AC/DC-Wandlers etwas höher als 90%, bezogen auf den oberen Heizwert von Wasserstoff (HHV_{AC}). Die Effizienz des SOEC-Systems einschließlich des Verbrauchs der elektrischen Gasvorheizer und Nebenaggregaten sinkt auf etwa 60% HHV_{AC}. Verbrauchs der elektrischen Gasvorheizer und Nebenaggregaten sinkt auf etwa 60% HHV_{AC}. Etwa 30% des Stromverbrauchs des Systems sind für die Vorwärmung der Eintrittsgase und davon 20% für die Erwärmung des Luftstroms nötig. Derzeit ist der Luftstrom etwa 2,5 mal größer als der Dampfstrom. Dieser Parameter sollte reduziert werden, um eine bessere Effizienz des SOEC-Systems zu erreichen und wird im Verlauf des Projekts weiter analysiert. Schlussendlich kann der elektrische Wirkungsgrad der SOEC-Systems um mehr als 15% erhöht werden, vor allem wenn überschüssiger Dampf oder Wärme für die Verdampfung des Wassers für die Elektrolyse zur Verfügung steht, wie es beispielsweise oft im Industriesektor der Fall ist.

Referenzen

[1] J. Schefold, A. Brisse, H. Poepke, Long-term steam electrolysis with electrolyte-supported solid oxide cells, Electrochim Acta, 179 (2015), 161-168.

[2] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell systems explained. 2nd ed. John Willey & Sons (2003), 25-66.

[3] X. Sun, M. Chen, SH. Jensen, SD. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012), 17101-17110.

[4] G. Gahleitner, Hydrogen from renewable electricity: an international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, J. Int. Energy, 38 (2013), 2039-2061.

[5] A. Brisse, J. Schefold, J. Dailly, 20 000 Hours Steam Electrolysis with Solid Oxide Cell Technology, Proceedings of the 12th European SOFC & SOE Forum, Ed. N. Brandon, 5th-8th July, A0801, Lucerne, Switzerland, (2016).