

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR GRENZFLÄCHEN- UND BIOVERFAHRENSTECHNIK IGB
FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR UMWELT-, SICHERHEITS- UND ENERGIETECHNIK UMSICHT
SIQENS GMBH

Schlussbericht

Dezentrale Entkopplung von Stromerzeugung
und Energieversorgung durch Kopplung von
onsite-elektrochemischer Methanolerzeugung
und Methanolbrennstoffzellen – eleMeMe

FKZ 0324026A & FKZ 0324026B

Laufzeit: 01.03.2017 – 31.10.2020

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

SIQENS GmbH

Mai 2021

Danksagung

Das Forschungsprojekt eleMeMe wurde in der Zeit vom 01.03.2017 bis zum 31.10.2020 durch den Projektträger Jülich (PTJ) unter den Förderkennzeichen 0324026A und 0324026B betreut. Die Finanzierung erfolgte aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, wofür wir uns herzlich bedanken

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt von den Fraunhofer-Instituten für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB und für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT sowie der Firma SIQENS GmbH gemeinsam durchgeführt. Dieser Bericht beinhaltet die Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse dieser Verbundpartner aus der gesamten Projektlaufzeit.

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

Schlussbericht

Dezentrale Entkopplung von Stromerzeugung und Energieversorgung durch Kopplung von onsite- elektrochemischer Methanolerzeugung und Methanolbrennstoffzellen – eleMeMe

FKZ 0324026A & FKZ 0324026B

Lisa Deinert, Matthias Wössner, Lénárd-István Csepei, Luciana Vieira, Arne Roth

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB
Bio-, Elektro- und Chemokatalyse BioCat Institutsteil Straubing
Schulgasse 11a
94315 Straubing

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg
An der Maxhütte 1
92237 Sulzbach-Rosenberg

SIQENS GmbH
Landsberger Straße 318D
80687 München

Inhalt

1	Ausgangssituation des Vorhabens	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Voraussetzungen	1
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	3
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
2	Ablauf und Ergebnisse des Vorhabens	5
2.1	Eingehende Beschreibung der Ergebnisse	5
2.1.1	Latentwärmespeicher	5
2.1.2	Entwicklung einer geeigneten Brennstoffzellenkühlung / Wärmequelle für den Latentwärmespeicher (LWS)	10
2.1.3	Verbindung Latentwärmespeicher (LWS) und Methanolbrennstoffzelle ...	17
2.1.4	CO ₂ -Speicher	22
2.1.5	Katalysatorentwicklung für elektrochemische CO ₂ -Reduktion zu Methanol	26
2.1.6	Thermokatalytische Methanolsynthese	30
2.1.7	Integriertes Reaktorkonzept für die Methanolsynthese	32
2.2	Zahlenmäßiger Nachweis	35
2.3	Notwendigkeit der Arbeit	35
2.4	Verwertbarkeit der Ergebnisse	36
2.5	Relevante Ergebnisse von dritter Seite	37
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	38
3	Anlagen.....	39
3.1	Erfolgskontrollbericht	39
3.2	Berichtsblatt	39
4	Literaturverzeichnis.....	39

1

Ausgangssituation des Vorhabens

1.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Gesamtvorhabens eleMeMe bestand in der Entwicklung eines dynamischen Kreisprozesses zur chemischen Speicherung elektrischer Energie und deren zeitversetzten Freisetzung durch Rückverstromung aus dem chemischen Speichermaterial. Das Arbeitsprinzip des Kreisprozesses ist in Abbildung 1 dargestellt.

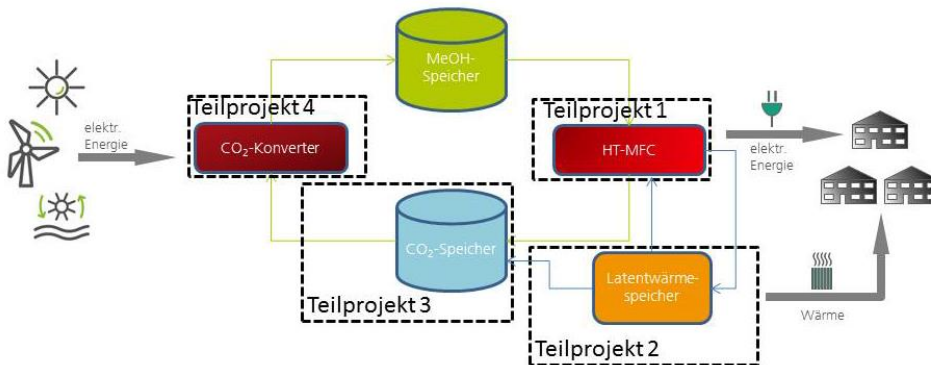


Abbildung 1: Technologisches Konzept von eleMeMe mit den Bausteinen CO₂-Konversion (Methanolsynthese), Hochtemperatur-Methanolbrennstoffzelle (HT-MFC), Latentwärmespeicher und CO₂-Speicher.

CO₂ sollte mittels erneuerbarer elektrischer Energie elektrokatalytisch zu Methanol umgesetzt werden. Das gewonnene Methanol dient in diesem System als Energiespeicher und wird dann bei Bedarf in einer Hochtemperatur-Methanolbrennstoffzelle (HT-MFC) wieder verstromt. Das dabei emittierte CO₂ wird in einer Speicherflüssigkeit gespeichert und kann thermisch wieder freigesetzt, um zu einem späteren Zeitpunkt als Rohstoff in einer erneuten Methanolsynthese verwendet zu werden. So wird der Kohlenstoffkreislauf geschlossen. Als wichtiges innovatives Element dient ein Latentwärmespeicher zur effizienten Speicherung und Nutzung der Abwärme der Brennstoffzelle. Diese gespeicherte Wärme wird dazu verwendet, um die Brennstoffzelle bei Bedarf schnell vorheizen und in Betriebsbereitschaft versetzen zu können. Auf diese Weise kann die Effizienz der Methanolbrennstoffzelle durch thermisches Management erhöht werden.

Die Arbeiten von UMSICHT und IGB im Teilprojekt konzentrierten sich auf die Entwicklung eines Latentwärmespeichers und auf die Etablierung einer geeigneten Technologie zur Methanolsynthese. Partner SIQENS entwickelt in einem anderen Teilprojekt eine geeignete Brennstoffzelle und einen skalierten CO₂-Speicher. Schließlich sollten die einzelnen Prozessschritte an einem Ort integriert und als Kreislaufprozess validiert werden.

1.2 Voraussetzungen

Unsere Gesellschaft und das gesamte Wirtschaftssystem befindet sich mitten in einer tiefgreifenden Transformation von einer fossilen hin zu einer erneuerbaren Energie- und Rohstoffbasis. Bis 2050 sollen erneuerbare Energien (EE) in Deutschland 80% zur Stromerzeugung beitragen. Dadurch werden völlig neue Anforderungen an

Energieversorgungs- und -nutzungssysteme gestellt. Statt einer gleichmäßigen, grundlastorientierten Energieversorgung aus der Verfeuerung fossiler Energieträger (Erdgas und Kohle), werden künftig volatile, intermittierende Energieerzeugungsformen, speziell auf Basis von Sonnenenergie und Windkraft, eine immer stärkere Rolle spielen.

Daraus ergibt sich die Herausforderung der Entkopplung von Stromproduktion und –verbrauch als ein zentraler Gesichtspunkt der Energiewende. Während der Fokus der F&E-Aktivitäten in Deutschland auf der Nutzung von Überschussstrom liegt, etwa in Form von Power-to-Gas, fehlen ganzheitliche Konzepte für die Anwendung in Insellösungen (größere Industriekomplexe mit zentraler Energieversorgung) als auch in kommunizierenden dezentralen Anlagen, um erneuerbar erzeugten Strom in Form chemischer Energie zu speichern und zeitversetzt “on demand” rückverstromen zu können.

Um also im Kontext der Energiewende eine verlässliche und gleichmäßige Energieversorgung zu gewährleisten, werden dynamische Energiespeicherkonzepte benötigt. Das eleMeMe-Konzept zielt darauf ab, ein solches Energiespeicherkonzept zu etablieren: Methanol wird unter Aufwendung elektrischer Energie aus CO₂ generiert und fungiert als chemischer Energiespeicher, welcher zu einem späteren Zeitpunkt in einer Methanolkraftstoffzelle wieder verstromt werden kann. Die Exothermie der Methanolkonversion in der Brennstoffzelle wird genutzt, um in einem Latentwärmespeicher auch diese Form von Energie zu einem späteren Zeitpunkt nutzbar zu machen, nämlich zum Vorwärmen der Brennstoffzelle für den Einsatz im nächsten Zyklus. Somit zielt das Vorhaben eleMeMe darauf ab, eine skalierbare technische Lösung für die Entkopplung von tageszeitabhängiger und saisonaler Speicherung von Energie und deren zeitversetzter Nutzung aufgezeigt werden.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Verbundvorhaben eleMeMe setzt sich aus dem Teilvorhaben der Fraunhofer-Institute IGB und UMSICHT sowie den Teilvorhaben der Partner Gensoric und Sigens zusammen.

- **Teilvorhaben Fraunhofer:** Entwicklung von CO₂-Konverter (Methanolsynthese), Latentwärmespeicher, Hochtemperatur-Methanolkraftstoffzelle (HT-MFC) und CO₂-Speicher
- **Teilvorhaben Gensoric:** Elektroden der elektrokatalytischen Methanolsynthese, elektrochemischer Flussreaktor
- **Teilvorhaben Sigens:** Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HT-MFC), Kopplung der HT-MFC an den Latentwärmespeicher und CO₂-Speicher

Der vorliegende Schlussbericht bezieht sich auf die Teilvorhaben der Fraunhofer-Institute IGB und UMSICHT und von SIQENS GmbH.

Während der Projektdurchführung wurden Anpassungen des geplanten Ablaufs in drei Punkten erforderlich.

1. CO₂-Konversion: Geplant war hier die direkte elektrokatalytische Konversion von CO₂ zu Methanol. Im Zuge der Arbeiten stellte sich jedoch heraus, dass die mit den synthetisierten Katalysatoren erzielten Umsätze und Methanolsekktivitäten unzureichend für eine Skalierung und Anwendung des Prozesses im weiteren Projektverlaufs sind. Gemäß dem in der Vorhabenbeschreibung für einen solchen Fall definierten Änderungskriterium wurde stattdessen ein thermokatalytischer Prozess zu Methanolsynthese aus CO₂ eingesetzt: „Im Falle einer ausbleibenden Steigerung der katalytischen Aktivität der Elektrokatalysatoren wird auf eine

- konventionelle Methanolsynthese auf Basis des CO₂-Abgases zurückgegriffen und für die MFC bereitgestellt.“
2. Insolvenz von Gensoric: Aufgrund der Insolvenz von Gensoric im Jahr 2019 schied dieser Verbundpartner aus dem Konsortium aus. Die Auswirkungen auf den weiteren Fortgang des Vorhabens waren jedoch gering, weil der Fokus der Arbeiten von Gensoric auf der Entwicklung der elektrokatalytischen Methanolsynthese lag. Da jedoch wie unter Punkt 1 beschrieben im Laufe des Projektes für die CO₂-Konversion von einem elektrokatalytischen auf einen thermokatalytischen Verfahren umgestellt wurde, konnten die Arbeiten an diesem Prozessschritt von Fraunhofer IGB fortgeführt werden. Vor dem Hintergrund der organisationsbedingten Verzögerungen im Projektfortschritt, begründet durch die Insolvenz von Gensoric, wurde eine dreimonatige kostenneutrale Verlängerung beantragt und durch den Projektträger bewilligt.
 3. COVID-19 Pandemie-bedingten Verzögerungen: Begründet durch die Verzögerungen insbesondere der experimentellen Arbeiten durch die andauernde COVID-19 Pandemie wurden zwei weitere Verlängerungen der Projektlaufzeit beantragt und durch den Projektträger bewilligt, und zwar zunächst um vier und später um einen weiteren Monat.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Methanolsynthese

Methanol ist eine Plattformchemikalie und ein Energieträger und wird weltweit in einem Maßstab von etwa 80 Mt pro Jahr produziert. Etwa ein Drittel dieser Menge wird als Energieträger benutzt (in erster Linie zur Produktion von Biodiesel), der Rest dient in der chemischen Industrie als Rohstoff oder Lösungsmittel. Der derzeit einzige industriell relevante Ansatz zur Methanolherstellung ist die heterogenkatalytische Synthese aus Synthesegas, einem Gasgemisch aus Wasserstoff (H₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO), meist mit einer Beimischung von weniger als 10% Kohlenstoffdioxid (CO₂). [1, 2] Die Reaktion wird in der Regel zwischen 200 und 300 °C und bei Drücken von 50 bis 150°C bar durchgeführt. [1–4] Als Katalysatoren werden Cu/ZnO/Al₂O₃ aufgrund ihrer vorteilhaften Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität eingesetzt.

Im Zuge der wachsenden Bedeutung von CO₂ als Rohstoff gibt es umfangreiche Bemühungen seitens der Industrie und Wissenschaft, die Methanolsynthese auch direkt ausgehend von CO₂ zu etablieren, also ohne die Verwendung großer Mengen Kohlenstoffmonoxid (CO), wie sie in Synthesegas (Syngas) vorliegen. Jedoch zeigt sich in entsprechenden Versuchen, dass Katalysatoren für die konventionelle Methanolsynthese schnell deaktivieren, wenn die Reaktion mit Gasgemischungen aus CO₂ und Wasserstoff oder Syngas mit hohem CO₂-Anteil durchgeführt wird. [2]

Eine weitere Herausforderung bei der Anwendung konventioneller Katalysatoren ist die erforderliche Lastflexibilität: Während konventionelle Syntheseprozesse, wie die Methanolproduktion, auf eine gleichmäßige Fahrweise hin optimiert sind, folgt die Energieversorgung in Power-to-X-Prozessen aufgrund des intermittierenden Charakters erneuerbarer Energien einer gewissen Variation. Es ist noch Gegenstand aktueller Forschung, wie eine lastflexible, also alternierende (intermittierende) Betriebsführung die Performance (Aktivität, Selektivität und Stabilität) der verwendeten Katalysatoren beeinflusst.

Eine Alternative zur thermokatalytischen Synthese von Methanol bietet die direkte elektrochemische Reduktion von CO₂ zu Methanol. Aufgrund der Verfügbarkeit von billigen fossilen Rohstoffen und fehlendem ökonomischem und ökologischem Druck wurde dieser Ansatz bisher jedoch nicht bis zur großtechnischen Anwendbarkeit entwickelt.

Im Zuge des einerseits stetig wachsenden Drucks seitens der Öffentlichkeit und der Gesetzgebung zur nachhaltigen Transformation der Wirtschaft und andererseits der zunehmenden Verfügbarkeit regenerativ erzeugter Energie ist das Interesse an stromgeführten Syntheseprozessen in jüngster Zeit jedoch deutlich gestiegen. Dies liegt an der Anwendbarkeit von Methanol in der chemischen Speicherung von Energie in chemischen Energieträgern, aber auch am Potenzial von Methanol als kohlenstoffhaltiger Rohstoff für die chemische Industrie.

Eine große technische Herausforderung bei der elektrochemischen CO₂-Reduktion zu Methanol oder anderen Zielprodukten resultiert aus dem Umstand, dass die Standardpotenziale zahlreicher Reaktionspfade sehr eng beieinanderliegen und somit mehrere Konkurrenzreaktionen neben der gewünschten Produktbildung ablaufen können. Wichtige Beispiele sind die Bildung von Kohlenstoffmonoxid, Ameisensäure, Formaldehyd und Methan (Abbildung 2).

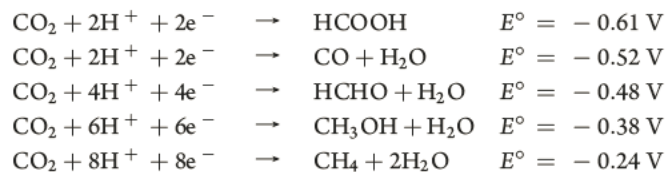


Abbildung 2: Standardpotentiale verschiedener CO₂-Reduktionen.

Aus dieser Herausforderung ergeben sich besondere Anforderungen an die verwendeten Katalysatoren in Bezug auf die Produktselektivität. Es sind verschiedene Elektrokatalysatoren für die CO₂-Reduktion bekannt, wobei die meisten auf Übergangsmetallen, deren Legierungen oder Oxiden beruhen. Geeignete Katalysatoren müssen Eigenschaften wie geringe Wasserstoffherzeugung und gute CO₂-, CO- und Wasserstoff-Adsorptionskapazitäten aufweisen. Als besonders aktive und selektiv haben sich Kupfer-basierte Elektrokatalysatoren erwiesen. Gleichwohl ist es in der Forschung bisher noch nicht gelungen, einen elektrochemischen Methanolsyntheseprozess zu entwickeln, der in Bezug auf Stromdichte und Faraday-Effizienz industriell relevante Performance-Bereiche erzielt. Dabei ist die Stromdichte ein Maß für Umsatz und Skalierbarkeit des Prozesses, die Faraday-Effizienz entspricht der Selektivität der Reaktion. Es kann davon ausgegangen werden, dass industriell relevante CO₂-Reduktionsprozesse Stromdichten von mehr als 500 mA/cm² und Faraday-Effizienzen von deutlich über 60% erreichen müssen.

Latentwärmespeicher

Auf Grund ihrer hohen Energiedichte ermöglichen Latentwärmespeicher eine Steigerung der Energieeffizienz sowie der Wirtschaftlichkeit bei vielfältigen Anwendungen. Vorteilhaft ist dabei auch die Ein- und Ausspeicherung der Wärme auf konstantem Temperaturniveau. Zur Speicherung wird ein Phasenwechselmaterial (PCM) verwendet, welches den Phasenwechsel von fest zu flüssig und umgekehrt zur Energiespeicherung nutzt. Ein besonderes Augenmerk der Forschung ist hier neben dem Speichertank und dem Wärmeübertrager, das PCM.

In dem Temperaturbereich zwischen 373 und 473 K wurden mehrere Materialien untersucht und entwickelt. Zu diesen Materialien gehören die Salzhydrate, Paraffine, Polyethylenglykole, Zuckeralkohole und Nitrate [5]. Eine weitere Materialklasse mit hohem Potential ist die Gruppe der Polymere. Wie viele PCM weisen auch sie nur eine geringe thermische Leitfähigkeit auf. In der Vergangenheit wurden sie meist als formstabile PCM [6] oder als Verkapselungsmaterial [7] verwendet, eine Verwendung als PCM bietet jedoch einige Vorteile. Die meisten Polymere sind gut verfügbar in großen Mengen, da sie bereits

in großem Maßstab hergestellt werden. Dadurch sind die Eigenschaften dieser Materialien gut bekannt und können durch Zusätze eingestellt werden. Zudem sind sie zu einem günstigen Preis verfügbar. Außerdem ist es möglich, Polymere aus erneuerbaren Rohstoffen herzustellen oder bereits verwendete Materialien zu recyceln [8]. Deshalb bietet die Verwendung von Polymeren in Latentwärmespeichern ein großes Potential. Allerdings wurden bis jetzt nur wenige Demonstratoren gebaut um die Verwendung von Polymeren in Wärmespeichern zu untersuchen. Zauner et al. haben einen Latentwärmespeicher gebaut, welcher HDPE als Speichermaterial nutzt [8]. Um die geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials zu kompensieren, werden Aluminiumfinnen verwendet. Dieser Speicher zeigt die Machbarkeit und Funktionalität eines großen HDPE Speichers.

Obwohl es viele mögliche Anwendungsgebiete für Latentwärmespeicher auf diesem Temperaturniveau gibt, werden nur wenige Speicher in Kombination mit einer Anwendung untersucht. Besonders interessant ist hierbei die Verwendung von Abwärme. Die Nutzung der Abwärme eines Brennstoffzellensystems ist beispielsweise in [9] beschrieben. Hierbei wird der Latentwärmespeicher für die Temperierung eines Reformers verwendet. Bei zunehmendem Wasserstoffbedarf benötigt der Reformer mehr Wärme, welche durch den Latentwärmespeicher bereitgestellt werden soll. Bei sinkendem Wasserstoffbedarf wiederum nimmt der Speicher die überschüssige Wärme auf, die durch eine verzögerte Brennerregelung entsteht. In einem anderen Patent wird die Verwendung eines Latentwärmespeichers in Kombination mit einer Brennstoffzelle und dem Nachbrenner für Brennstoffzellen-Restgas dargestellt [10]. Mit Hilfe eines Wärmeübertragers soll ein Teil der im Nachbrenner erzeugten Abwärme eingespeichert werden, um die Brennstoffzelle nach Betriebsende länger auf Temperatur zu halten.

Im Gegensatz dazu wird in diesem Forschungsprojekt die Möglichkeit gezeigt, durch die Abwärme einer Brennstoffzelle, diese nach Stillstandszeit wieder vorzuwärmen und somit den dafür verwendeten Brenner oder das elektrische Heizsystem zu substituieren. Zudem werden Wechselwirkungen und Verhalten des kompletten Systems aus Latentwärmespeicher und Brennstoffzelle untersucht.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Verbundvorhaben eleMeMe wurde von den Partnern Fraunhofer UMSICHT und IGB, Gensoric GmbH und Siqens GmbH gemeinsam durchgeführt. Darüber hinaus gab es keine Zusammenarbeit mit anderen Stellen. Gensoric verließ das Konsortium insolvenzbedingt im Jahr 2019. Fraunhofer IG fungierte als wissenschaftlicher Koordinator.

2

Ablauf und Ergebnisse des Vorhabens

2.1 Eingehende Beschreibung der Ergebnisse

2.1.1 Latentwärmespeicher

In einem ersten Schritt müssen die Wärmequellen und -senken des Gesamtsystems bestimmt werden. Für den Betrieb des Latentwärmespeichers (LWS) wurde hierfür die Abwärme der Hochtemperatur Methanol-Brennstoffzelle (BZ) als Wärmequelle und das Vorheizen dieser Brennstoffzelle als Wärmesenke gewählt. Überschüssige Energie aus

dem Speicher kann optional sowohl für die CO₂-Desorption oder für Insellösungen verwendet werden.

Die wärmetechnische Bilanzierung aller Wärmequellen und -senken der Teil- und des Gesamtsystems ergeben sich wie in Tabelle 1 für die Wärmeträgermedien Thermoöl und Luft dargestellt.

Tabelle 1 Wärmetechnische Bilanzierung aller Wärmequellen und -senken der Teil- und des Gesamtsystems.

Bezeichnung	Wert		Einheit
	Working Power	Peak Power	
$P_{\text{Stack,el.}}$	500	800	W
Wärmequelle:	Stackkühlung mit Thermoöl		
T_{Stack}	438	453	K
$P_{\text{Stack, therm.}}$	500	700	W
Wärmequelle:	Stackkühlung mit Luft		
$T_{\text{BZ, out}}$	378	388	K
$P_{\text{BZ, out, therm.}}$	640	930	W
Wärmesenke:	Startvorgang Brennstoffzelle		
$P_{\text{Start,ME}}$	250	250	W
$T_{\text{Start,ME}}$	353	353	K
$P_{\text{Start, Stack}}$	800	800	W
$T_{\text{start, Stack}}$	403	403	K

Auf Grund der besseren Wärmeübertragungseigenschaften wird sich für Thermoöl als Wärmeträgerfluid (WTF) entschieden. Deshalb ergibt sich aus Tabelle 1 eine nötige Leistung von 1,05 kW zum Vorheizen der Brennstoffzelle. Es wird davon ausgegangen, dass die Brennstoffzelle ab einer Temperatur von 403 K sicher starten kann. Der gesamte Aufheizvorgang soll innerhalb einer Stunde abgeschlossen werden. Die Wärme wird anschließend auf einem Temperaturniveau von 438 K eingespeichert und die Brennstoffzelle somit gekühlt.

Es wurden Recherchen und Bewertungen zu potenziellen Phasenwechselmaterialien (PCM) durchgeführt. Hierzu sind Speichermaterialien mit Phasenwechsel zwischen 393 - 413 K auf die Anwendbarkeit im Projekt recherchiert worden. Der Temperaturbereich wurde aufgrund der maximalen Stacktemperatur bei Working Power von 438 K auf den Temperaturbereich von 393 - 413 K festgelegt. Die Betrachtungen zu Phasenwechselmaterialien in diesem Temperaturbereich gestalteten sich vielversprechend. Tabelle 2 zeigt einen Auszug aus der Bewertung der Speichermaterialien im Temperaturbereich von 393 - 443 K.

Tabelle 2: Bewertung der Speichermaterialien im Temperaturbereich 393 - 413 K.

Ablauf und Ergebnisse des
Vorhabens

Rang	Material	Chemische Formel	Schmelztemperatur T_m in K	Punkte $G(i)$
1	POLYWAX™ 2000	$(C_2H_4)_n$	393	64,01
2	POLYWAX™ 3000	$(C_2H_4)_n$	397	62,76
3	HDPE	$(C_2H_4)_n$	402	59,8
4	Licocene PE 4201 P	-	401	54,9
5	Linklon HF 700	-	400	52,76
6	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	405	52,09

Aus diesen Materialien wurde High-density polyethylene (HDPE) für die weiteren Arbeiten im Projekt und zur Charakterisierung der Materialeigenschaften ausgewählt. HDPE besitzt mehrere Vorteile. Neben seiner für die Anwendung passenden Schmelztemperatur und -enthalpie, besitzt es zudem eine hohe Verfügbarkeit bei niedrigen Kosten. Es besteht eine gute Datenlage und die Möglichkeit, durch Zusätze seine Eigenschaften einzustellen. Zudem ist es recycelbar und auch im flüssigen Zustand stabil. Nachteilig ist seine geringe thermische Leitfähigkeit und die große Volumenänderung beim Phasenwechsel.

Für HDPE wurden wesentliche Stoffeigenschaften (Schmelz- und Kristallisationsenthalpie, Wärmeleitfähigkeit) messtechnisch bestimmt. Es wurden die Schmelztemperatur mit 402,65 K, die Schmelzenthalpie mit 207,4 kJ/kg und die Kristallisationsenthalpie mit 198,9 kJ/kg bestimmt. Im Weiteren wurde HDPE über 100 Zyklen gealtert und in regelmäßigen Abständen die Zyklenstabilität bestimmt, wie in Abbildung 3 dargestellt.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass die Abweichung der Schmelztemperaturen, der Schmelzenthalpien und der Kristallisationsenthalpien bei den unterschiedlichen Zyklenzahlen gering sind und nicht systematisch in eine Richtung abweichen. Die Abweichung umfasst bei der Schmelzenthalpie einen Bereich von 9 J/g, bei der Kristallisationsenthalpie 9,6 J/g und bei der Schmelztemperatur 1,2 K. Somit erfüllt das PCM die Zyklenklasse E der RAL-GZ 896 und kann im Rahmen dieser Zyklenklasse als zyklusstabil bezeichnet werden.

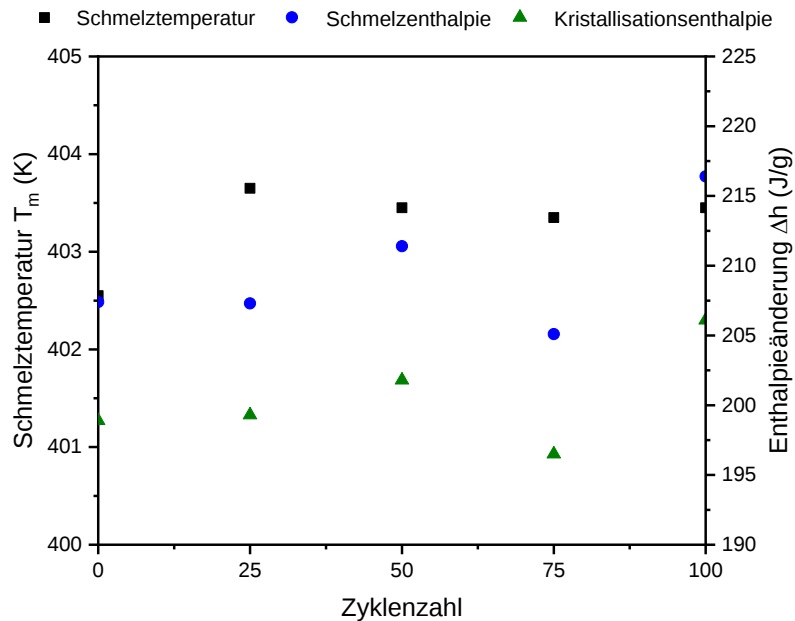


Abbildung 3: Abweichungen der Enthalpien und der Schmelztemperaturen bei zunehmender Zykluszahl.

Nach Bestimmung des Phasenwechselmaterials wird ein Wärmeübertrager (WÜ)-Konzept für den Speicher entwickelt. Auf Grund seiner hohen Stabilität gegen Drücke, dem gleichmäßigen Strömungsverlauf und dem daraus folgenden gleichmäßigen Erstarren des PCM wird sich für einen Rohrwärmeübertrager entschieden. Auf Grund guter Erfahrungswerte wird er als Rohrbündel-WÜ ausgeführt, wobei sich das PCM im Behälter und das Wärmeträgerfluid in den Rohren befindet. Zudem werden Wellschläuche aus Edelstahl für die Rohre verwendet, da diese durch ihre vergrößerte Oberfläche den Wärmeübergang fördern, jedoch weniger anfällig gegen Verformungen sind als Rippenrohre. In einem zylindrischen Behälter sollen diese in zwei Registern à 20 m achsensymmetrisch eingebaut werden. Dabei befindet sich der Ausgang entweder an der äußeren Seite oder in der Mitte, und das Fluid wandert halbkreisförmig von oben nach unten und umgekehrt durch den Speicher.

Um die nötige Leistung sicher und trotz möglicher Verluste bereit stellen zu können, wird eine theoretische Speicherkapazität von 2 kWh benötigt, dies entspricht einer Phasenwechselmaterialmasse von ca. 36 kg. Die Speicherkapazität ergibt sich aus der Phasenwechselenthalpie von 207,4 kJ/kg des Phasenwechselmaterials HDPE.

Mit Hilfe der Materialeigenschaften von PCM und WTF, der iterativen Annäherung an das Stefan-Problem sowie weiterer kritischer Prozessgrößen wurde die Detailplanung fortgeführt und anschließend in eine CAD-Konstruktion von Speicher und Prüfstand umgesetzt.

In Abbildung 4 ist eine technische Zeichnung des Speichers und seinen Temperaturmessstellen dargestellt.

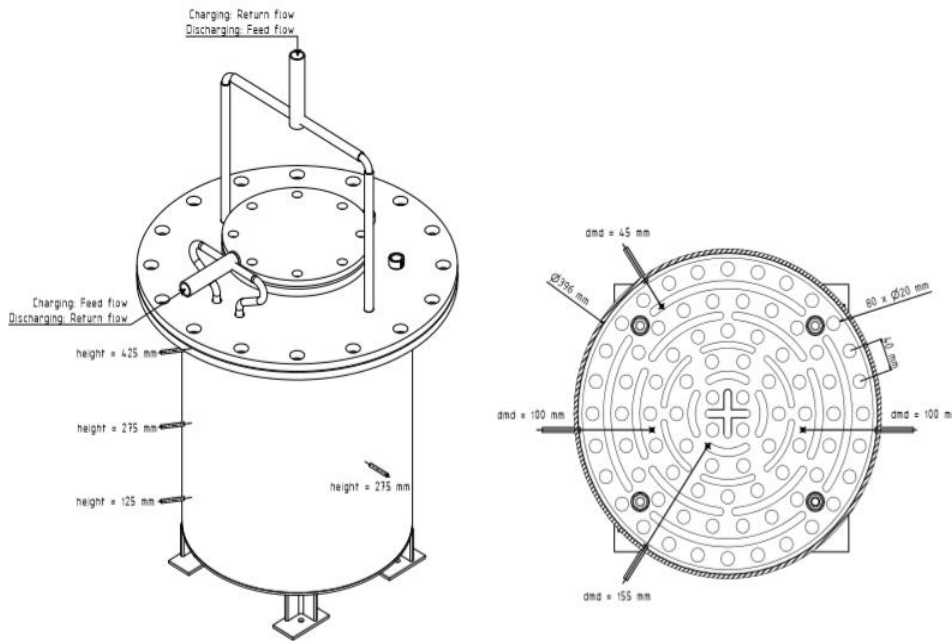


Abbildung 4: Technische Zeichnung des Latentwärmespeichers inklusive seiner Temperaturmessstellen auf unterschiedlichen Höhen und Eindringtiefen (dmd= 45, 100 und 155 mm) [11].

Auf der Oberseite des Latentwärmespeichers befindet sich eine Öffnung zum Einfüllen des Phasenwechselmaterials. Zusätzlich werden dort Sicherheitsventile, sowie ein Drucksensor angebracht, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten. Zur vereinfachten Entleerung des Speichers wurde an dessen Unterseite ein Ablassrohr angebracht. Um den Speicher messtechnisch genau untersuchen zu können, wurden 10 Thermoelemente an unterschiedlichen Stellen und mit unterschiedlicher Eindringtiefe an der Mantelseite des Speichers angebracht.

Als Wärmeträgerfluid wird ein Silikonöl verwendet. Das Wärmeträgerfluid wird bei der Beladung des Speichers durch die von innen nach außen verlegten Rohre gepumpt. Bei der Entladung wird die Fließrichtung umgekehrt, sodass das Phasenwechselmaterial von außen nach innen erstarrt. Diese Strömungsführung im Speicher soll für ein gleichmäßiges Aufschmelzen und Erstarren des Phasenwechselmaterials sorgen. Außerdem entsteht ein selbstisolierender Effekt durch das PCM. Dies wurde von der CFD-Simulation bestätigt und ist in Abbildung 5, welche die Entladung des Speichers zeigt, deutlich zu erkennen. [11]

Die CFD-Simulation soll Aufschluss über die optimalen Parameter hinsichtlich der Strömungsführung, dem Massenstrom und der Strömungsart liefern.

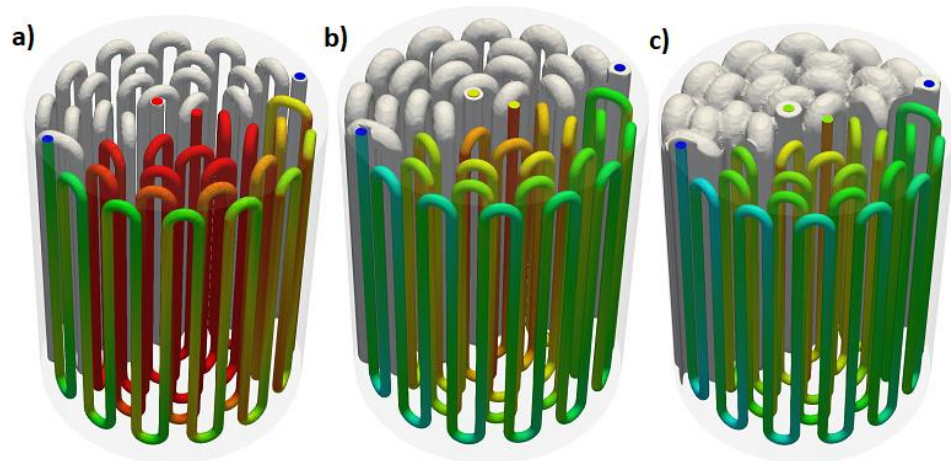


Abbildung 5: CFD-Simulation der Speicherentladung nach a) 1 min b) 10 min und c) 60 min bei einer PCM-Temperatur von 403 K und einer Eintrittstemperatur des Wärmeträgerfluids von 293 K. [11]

Wie in Abbildung 5 zu erkennen, erstarrt das PCM gleichmäßig um die Rohre, während sich das Öl langsam aufheizt. Auch der Flüssigvolumenanteil des PCM ist nach 1,5 h immer noch bei 50 %. Somit ist die PCM-Masse und die Rohrführung grundsätzlich geeignet für unsere Anwendung. Die Simulation ermittelte zudem den Temperaturverlauf des Wärmeträgerfluids am Speicherausgang bei einer Entladedauer von einer Stunde. Dies ergab eine kurzzeitige Maximaltemperatur von nur ca. 373 K, welche sich im zeitlichen Verlauf 348 K annähert. Außerdem untersuchte die Simulation die Auswirkungen der verwendeten Wellrohrgeometrie. Sie kam zu dem Schluss, dass bei den gewählten Randbedingungen sich Strömungsnester in den Ausbuchtungen des Rohres bilden, welche die Wärmeübertragung behindern.

Um die mögliche Ausspeichertemperatur zu erhöhen, wurden anschließend einige konstruktive Änderungen am Speicher und Prüfstand vorgenommen, sowie die PCM Masse auf 42 kg erhöht. So kann durch eine Verringerung des Volumenstroms die Verweilzeit des Wärmeträgerfluids im Speicher erhöht und somit die Austrittstemperatur gesteigert werden. Um dies technisch möglich zu machen, wurden die Größe der Rohre im Prüfstand und die Messtechnik entsprechend angepasst. Des Weiteren wurde zur Verbesserung des Strömungsbildes die Art des Wellrohres von eng in weitgewellte Rohre verändert.

Der Speicher wird mit Hilfe eines mobilen Prüfstandes betrieben. Dieser Prüfstand enthält die nötige Verrohrung, die Ventile, die Messtechnik und die Pumpe. Durch eine geschickte Führung der Rohre ist es möglich, zwischen den Speichereingängen hin und her zu wechseln und je nach Betriebsmodus den passenden auszuwählen. Des Weiteren befindet sich am Prüfstand und am Speicher verschiedene Messtechnik, wie Temperatur- und Drucksensoren sowie Durchflussmesser, um die für die Charakterisierung des Speichers nötigen Daten zu ermitteln. Ein Prozessthermostat dient als Wärmequelle und -senke, solange keine Brennstoffzelle angeschlossen ist. [11]

2.1.2 Entwicklung einer geeigneten Brennstoffzellenkühlung / Wärmequelle für den Latentwärmespeicher (LWS)

Um eine effiziente Nutzung der Stack-Abwärme und die Kopplung an einen Latentwärmespeicher zu ermöglichen, wurde ein neuartiges Kühlkonzept entwickelt, bei dem das Kühlmedium ein möglichst hohes Temperaturniveau erreicht. Um dies zu ermöglichen, mussten am Brennstoffzellen-Stack (BZS) geeignete Strukturen entwickelt werden, um die Wärme auf den im Meilenstein 1.2 festgelegten Ölkreislauf zu übertragen.

Die Systemkomponenten, die in der Startphase aufgeheizt werden müssen, sind die Medieneinheit, der externe Reformer und der Stack.

Tabelle 3: Energiebedarf der Systemkomponenten für die Startphase

	Wärmekapazität [kJ/(kg *K)]	Masse [kg]	Zieltemperatur [°C]	Δ T [°C]	Startenergie [kJ]
Medieneinheit	4,2	2	78	53	655,2
Stack	0,6	15	165	140	1485
Reformer	0,945	3,5	230	205	760,725

Tabelle 3 zeigt den Energiebedarf der einzelnen Komponenten bis zum Erreichen der jeweiligen Starttemperatur. Gut zu erkennen ist, dass der Stack den größten Energiebedarf in der Startphase besitzt. Außerdem ist der Stack die einzige Komponente, die während des Betriebs einen Energieüberschuss aufweist und daher als Wärmequelle für die Beladung des LWS dienen kann. Aus diesen Gründen wurde der Stack eines Testsystems im Verlauf des Projekts mit einer Ölkühlung versehen.

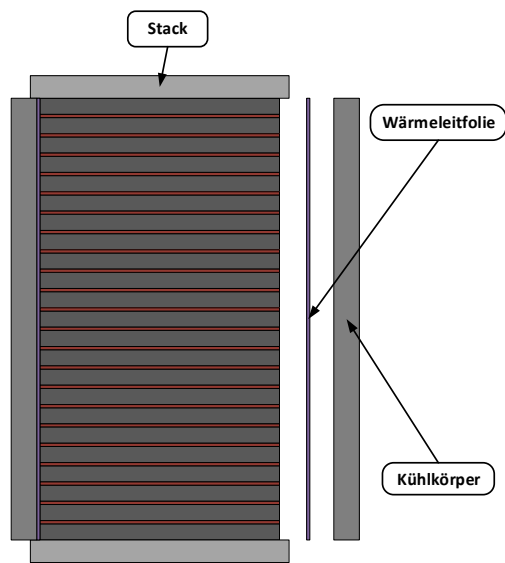


Abbildung 6: Aufbau der Stackkühlung

Der grundsätzliche Aufbau sieht -wie in Abbildung 6- vor, dass zwei flache Wärmetauscherplatten an die Seite des Stacks mit der größten Fläche befestigt werden. Um einen möglichst guten Wärmeübergang bei gleichzeitiger elektrischer Isolation zu gewährleisten, wird an den Kontaktflächen zwischen Stack und Wärmetauscher eine entsprechende Schicht aufgebracht.

Aufgrund unserer Erfahrungen mit elektrisch geheizten Stacks, bei denen der Wärmeeintrag auf ähnliche Weise gelöst wurde, stand uns hierfür das Material TGF-V1000-SI der Firma HALA zur Verfügung. Dieses Material zeichnet sich durch eine

vergleichsweise gute Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mK, einen geeigneten Betriebstemperaturbereich von -40 bis 200 °C und einen hohen Durchgangswiderstand aus. Seine Verformbarkeit sorgt dafür, dass sich das Material bereits bei geringem Druck gut an die Unebenheiten des Stacks anpasst. Dadurch werden gleichzeitig ein optimaler thermischer Kontakt und ein minimaler thermischer Übergangswiderstand hergestellt.

Um den benötigten Anpressdruck zu erzeugen, werden die beiden Wärmetauscherplatten mit Hilfe von Trägern und Spannschlössern seitlich mit dem Stack verspannt.

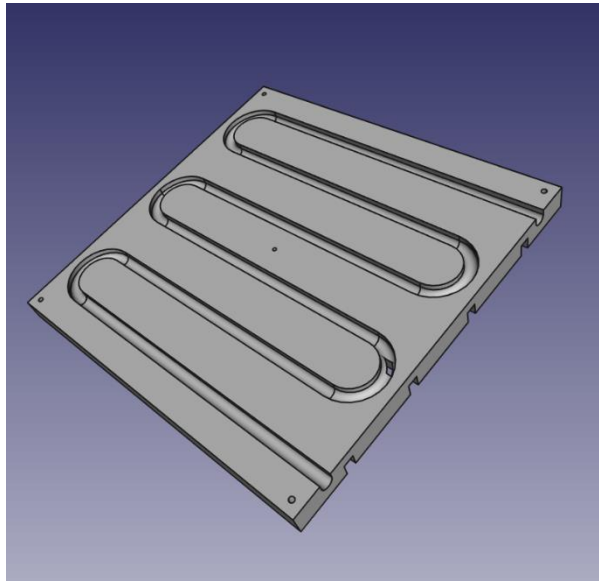


Abbildung 7: Wärmetauscher mit Mäanderstruktur

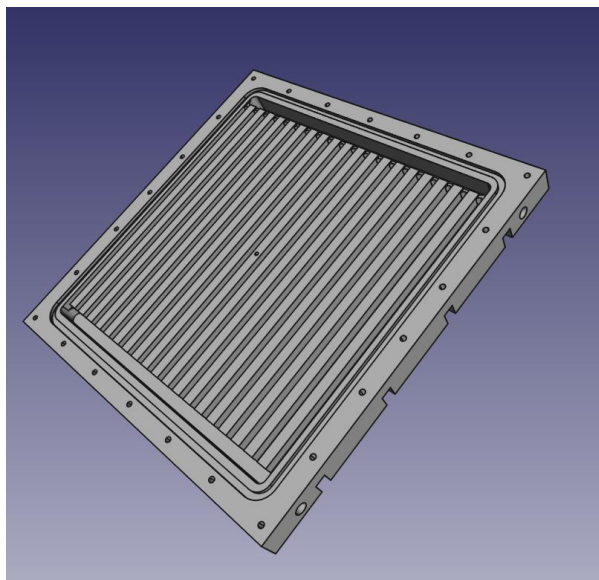


Abbildung 8: Wärmetauscher mit Parallelstruktur

Für die Wärmeübertragung zwischen Stack und Thermalöl wurden zwei Wärmetauscherkonzepte erarbeitet. Grundsätzlich sehen beide Konzepte einen Aluminiumkörper vor, welcher seitlich am Stack angebracht wird. Die Strukturen werden

für die Wärmeübertragung mit Wärmeträgeröl durchströmt und geben dabei Energie ab oder nehmen diese auf.

In Variante 1 (Abbildung 7) wurde eine Mäanderförmige Nut in den Aluminium Block gefräst, in die ein ca. 1,5 m langes 8 x 1 mm Kupferrohr eingepresst wird. Daraus ergibt sich eine benetzte Fläche von ca. 27,7 cm². Der Vorteil dieses Konzeptes ist ein geringer Fertigungsaufwand, nachdem die benötigte Nut mit nur einem Fräsdurchgang in den Grundkörper gefräst werden kann. Außerdem sind keine Abdichtungsprobleme zu erwarten, da es sich bei dem medienberührenden Teil um ein durchgängiges Rohr handelt, welches beidseitig mit Standard Rohrverschraubungen versehen werden kann.

Variante 2 (Abbildung 8) besteht aus einem in den Aluminium-Grundkörper gefrästen Parallelfeld. Die 20 Kanäle haben eine Breite von 4 mm, eine Tiefe von 6 mm und eine Länge von 186 mm. Um das Flowfield herum ist ein 4 mm breiter Kanal gefräst, in dem eine O-Ring Dichtung eingelegt wird, die über den Deckel mit 25 Schrauben verpresst wird.

Die benetzte Fläche bei diesem Aufbau beträgt 74,4 cm², wobei nur etwa 59,5 cm² für die Wärmeübertragung genutzt werden können, da der Deckel keine optimale Wärmeanbindung hat.

Vorteil dieses Konzeptes ist die dennoch große Wärmetauscherfläche und der geringe Druckabfall durch die vielen parallel durchströmten Kanäle. Der direkte Kontakt zwischen Wärmeträgermedium und Grundkörper gewährleistet im Vergleich zu Variante 1 einen optimalen Wärmeübergang. Nachteilig hingegen sind die kompliziertere Abdichtung und die etwas aufwändigere Fertigung des Aluminium-Grundkörpers.

Im Projektverlauf wurden die Kühlkörper der Variante 2 in einem Testsystem verbaut. Abbildung 9 zeigt die Stackassemblierung mit Kühlkörper und Spannbögen. Der Stack ist hierbei lediglich ohne den aufgeschraubten Deckel dargestellt, um das Parallelfeld zu veranschaulichen.

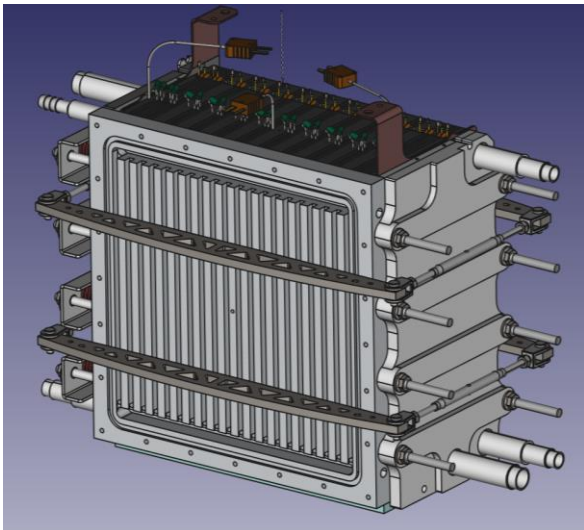


Abbildung 9: Komplette Stackbaugruppe mit Parallel-Kühlstruktur

Aufgrund der positiven Erfahrungen mit dem Aufbau nach Variante 2 wurde auf die experimentelle Untersuchung der Variante 1 verzichtet. Durch die größere Wärmetauscherfläche ist generell mit einer -im Vergleich- besseren Übertragungsleistung zu rechnen. Nachdem sich außerdem keinerlei Probleme bei der Abdichtung gezeigt

haben, wurde diese Wärmetauschervariante auch im weiteren Verlauf des Projekts verwendet.

Der in AP 1.5 entwickelte Ölkreislauf stellt ein wichtiges Element einer Möglichkeit zur Beheizung des Stacks dar. Der LWS soll dabei Wärme abgeben, wobei das Öl den Stack auf eine möglichst hohe Temperatur (bis zu 150°C, Starttemperatur Stack ab ca. 100°C, Anforderung Temp. Öl >100°C) bringen soll. Eine neue Stack- bzw. Systemheizung wurde entwickelt, die die Wärme des Öls (Rücklauf, wenn LWS Wärme abgibt) aufnehmen kann.

Die Kombination eines LWS mit einem Brennstoffzellensystem (BZS) wurde in diesem Projekt untersucht, da sich die beiden Systeme in ihrem thermischen Verhalten ausgezeichnet ergänzen können. Während das BZS in der Startphase geheizt und im Betrieb gekühlt werden muss, kann der LWS die Abwärme im Betrieb aufnehmen, über einen längeren Zeitraum speichern und beim nächsten Start des BZS wieder als Startenergie oder aber auch für die Nutzung in anderen Wärmesenken zur Verfügung stellen (siehe AP 1.2).

Für die Wärmeübertragung zwischen Stack und Thermalöl wurde ein entsprechendes Wärmetauscherkonzept erarbeitet und umgesetzt (siehe AP 2.1).

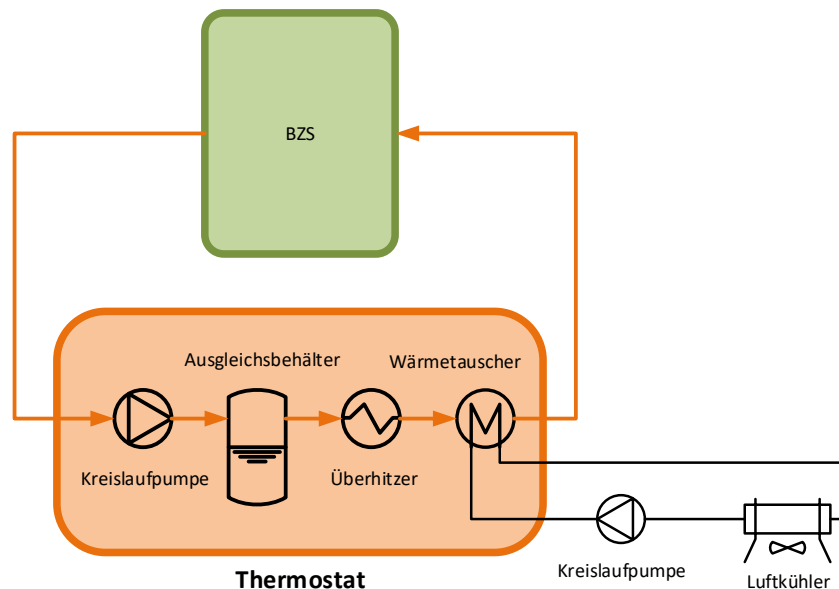


Abbildung 10: Wärmeträgerkreislauf für Testsystem

In einem Laboraufbau wurde zunächst die Wärmenutzung des LWS für die Startphase des BZS untersucht. Für die ersten Tests wurde das System noch unabhängig von einem LWS betrieben. Dazu wurde ein minimaler Wärmeträgerkreislauf wie in Abb. 25 aufgebaut. Für die Temperierung und Förderung des Wärmeträgermediums wurde ein Thermostat angeschafft. Bei dem Gerät handelt es sich um ein LAUDA ECO E 4 S, welches über eine 2 kW Heizung und eine integrierte Kreislaufpumpe verfügt, die einen Förderstrom von bis zu 22 L/min bereitstellen kann. Das Gerät bietet außerdem die Möglichkeit, das Ölbad über eine integrierte Kühlschlange zu kühlen.

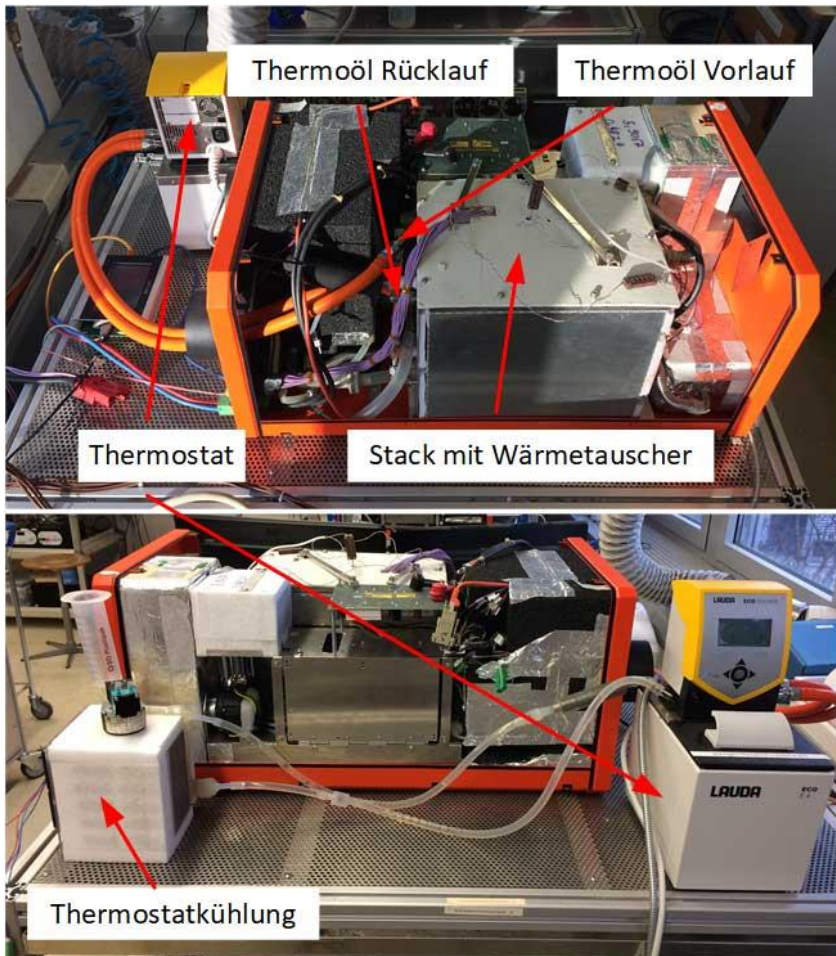


Abbildung 11: Testsystem mit Wärmeträgerkreislauf

Der Aufbau (siehe Foto Systemaufbau, Abbildung 11) umfasste das System, das Thermostat und den sekundären Wasserkühlkreislauf für die Kühlung des Ölbad im stationären Betrieb. Als Wärmeträgermedium dient Aral FAROLIN U. Es zeichnet sich durch eine hohe Oxidationsstabilität, eine hohe thermische Stabilität und günstige Wärmeübertragungswerte aus.

Für die Untersuchungen wurde der Stack über den in Abbildung 25 dargestellten Wärmeträgerkreislauf aufgeheizt. Parallel dazu wurden die Systemkomponenten Medieneinheit und externer Reformer durch die übliche Methanolverbrennung im katalytischen Brenner aufgeheizt.

Bei den Versuchen wurden Vorlauftemperaturen von 120 -130°C untersucht. Dieser Temperaturbereich stellt das Minimum für einen sicheren Stackbetrieb dar.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einer Vorlauftemperatur von 125°C und einem Volumenstrom von 5 – 10 L/min ein zuverlässiger Systemstart möglich ist. Wie in Abbildung 27 zu sehen, erreicht der Stack bei diesen Bedingungen nach ca. 45 min eine quasi-stationäre Temperatur von 120 °C. Im Anschluss daran wurde der Anodenkreislauf und die Kathodenversorgung des Systems gestartet und mit der Stromproduktion begonnen. Bei 45 A Stackstrom hatte das System seinen Arbeitspunkt erreicht und produzierte eine elektrische Leistung von ca. 475 W. Die dabei entstehende Abwärme des Stacks wurde über den Ölkreislauf in das Ölbad übertragen, welches mit Hilfe des integrierten Wasserkreislaufs so heruntergekühlt wurde, dass die Stacktemperatur nicht über 160°C gelangte.

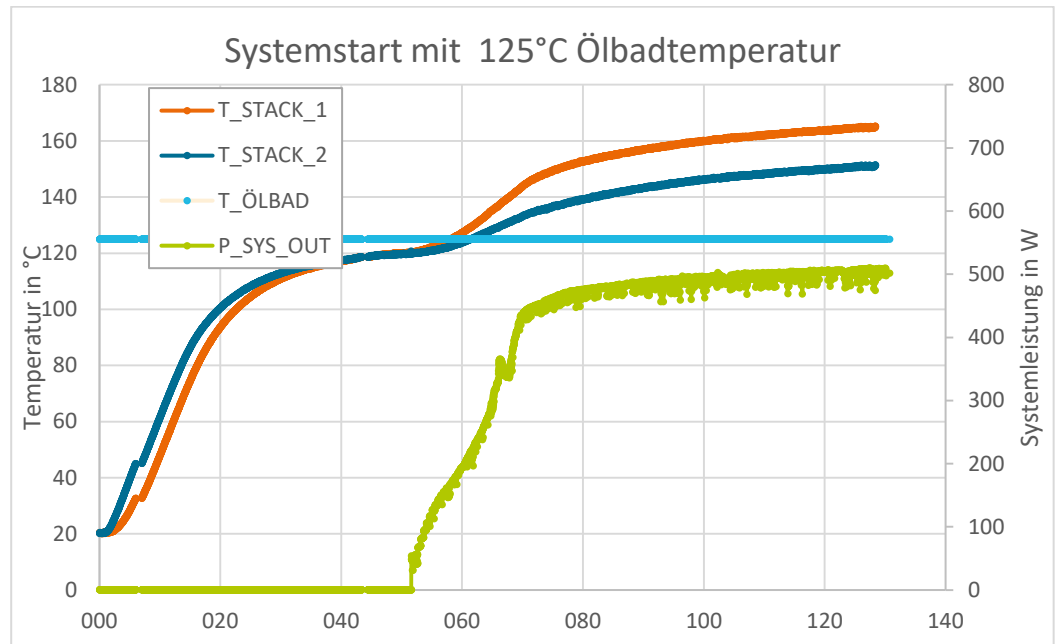


Abbildung 12: Systemstart bei 125°C Ölbadtemperatur

Mit dem Projektpartner Fraunhofer UMSICHT wurde ab Februar 2020 ein erster Integrationstest vorgenommen (weitere Details zur Verbindung von Latentwärmespeicher und Brennstoffzelle im folgenden Abschnitt 2.1.3). Dabei wurde der, im Projektverlauf auf die Ölkühlung umgerüstete, ECOPORT 800 mit dem Wärmeträgerkreislauf des LWS verbunden.

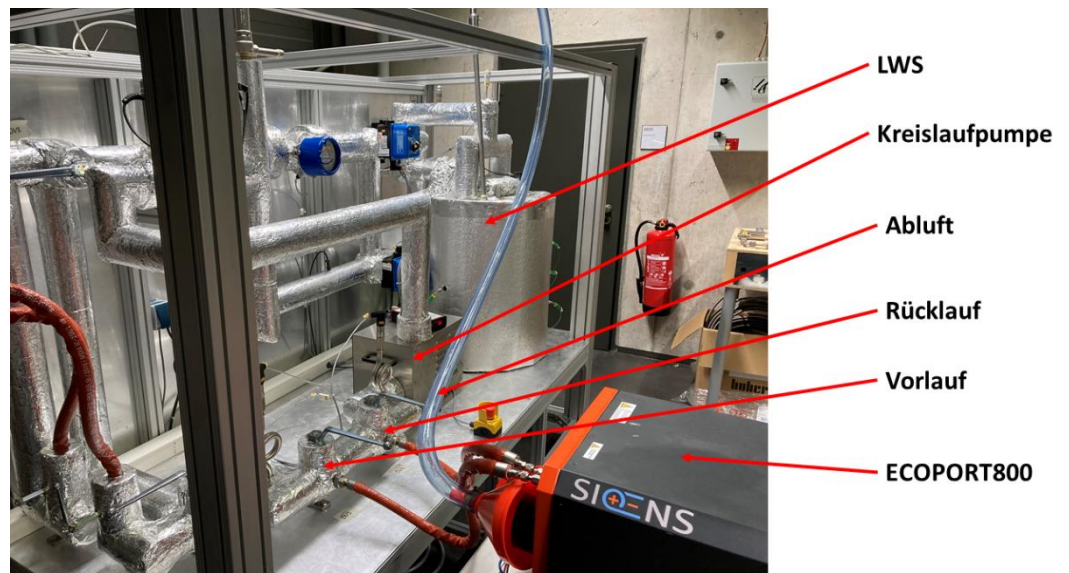


Abbildung 13: LWS mit gekoppeltem Brennstoffzellensystem

Die ersten Tests des Ölkreislaufs haben gezeigt, dass der Wärmetauscher im Ecoport einen relativ hohen Strömungswiderstand aufweist. Bei dem maximalen Durchfluss von

ca. 8 L/min liegt der Druckabfall über den Wärmetauscher bei 1,62 bar. Bei weiteren Treffen mit dem Projektpartner in Sulzbach-Rosenberg wurde der Systemstart mit Hilfe des LWS getestet.

Dazu wurde der LWS im Vorfeld aufgeladen und in einem ersten Schritt wurde zunächst versucht den Brennstoffzellen Stack mit Hilfe des LWS aufzuheizen. Abbildung 27 zeigt den Temperaturverlauf des Stacks, wobei T_STACK_1 in der Mitte des Stacks und T_STACK_2 im Randbereich des Stacks gemessen wurde. Außerdem ist in dem Grafen auch die Vorlauf- und Rücklaftemperatur des Ölkreislaufs zu sehen.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass bereits nach ca. 8 min $T_STACK_1 > 120^{\circ}\text{C}$ und nach 25 min $T_STACK_2 > 120^{\circ}\text{C}$ beträgt. Die für einen Systemstart benötigten Temperaturen konnten somit erreicht werden. In Abschnitt 3 von Abbildung 27 ist zusätzlich zu erkennen, dass bereits bei einer Ausgangsleistung von 300 W ein Anstieg von Vor- und Rücklauf zu beobachten ist. Dies wiederum deutet auf einen umgekehrten Wärmefluss vom Brennstoffzellensystem in den LWS hin.

2.1.3 Verbindung Latentwärmespeicher (LWS) und Methanolbrennstoffzelle

Es wurde ein R&I-Fließbild vom LWS erarbeitet, welches auch die Anschlussstelle der Brennstoffzelle zeigt. Dieses Fließbild ist in Abbildung 14 dargestellt.

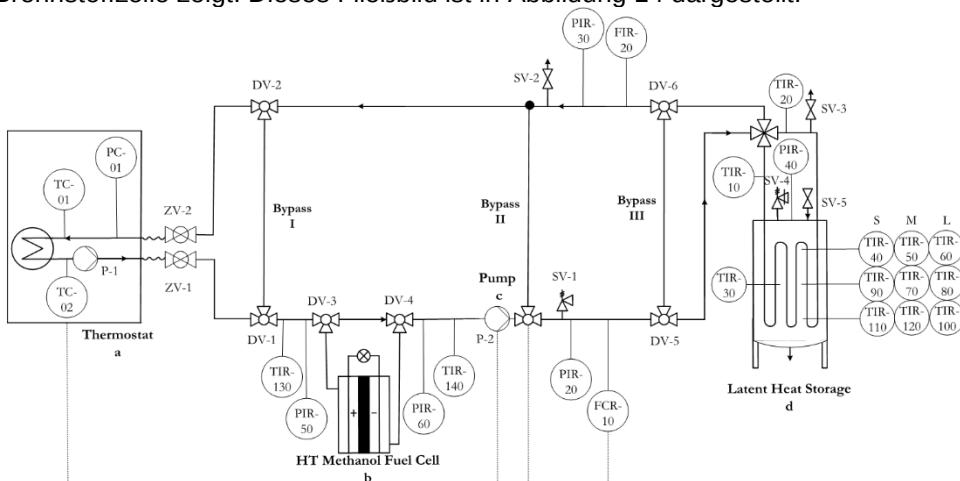


Abbildung 14: R&I Fließbild des kompletten Prüfstandes inklusive Hochtemperatur Methanol-Brennstoffzelle (b) und Latentwärmespeicher (d) [12].

Der komplette Prüfstand besteht aus einem Thermostat (a) als Wärmequelle und -senke, einer Verstärkerpumpe (c), verschiedener Messtechnik und Ventilen sowie dem Latentwärmespeicher (d). Die Brennstoffzelle (b) kann optional in den Kreislauf geschaltet werden. Dies liefert die größtmögliche Flexibilität bei der Versuchsdurchführung.

Die Messtechnik wurde so gewählt, dass sowohl vor als auch nach dem Speicher und den Anschlüssen für die Brennstoffzelle Druck und Temperatur gemessen werden kann. Im Vor- und Rücklauf wird zudem der Volumenstrom bestimmt. Somit ist gewährleistet, dass die Energie- und Massenbilanz sowohl für den Speicher als auch für die Brennstoffzelle geschlossen werden kann. Durch die Bypässe I und II können das Thermostat und der Speicher in den Kreislauf ein- und ausgeschlossen werden. Bypass II dient mit Hilfe von FCR-10 und der Pumpe (c) zur Einstellung des Volumenstroms. Die Druckerhöhungpumpe (c) wird nur bei Betrieb der Brennstoffzelle benötigt. [11]

Der Prüfstand ist durch seinen Aufbau auf Aluprofilen mobil und damit für die Zusammenschaltung flexibel aufstellbar.

Bereits in Arbeitspaket 1 wurden die Leistung und das Temperaturniveau bestimmt, welches die Methanolbrennstoffzelle zum Starten und beim Betrieb benötigt. Aufbauend auf diesen Daten und der technischen Machbarkeit des Prüfstandes wurde ein Versuchsplan entwickelt. In dem Versuchsplan werden sowohl die Speichertemperatur, die Fließgeschwindigkeit des Wärmeträgeröls als auch die Kühlleistung des Thermostaten variiert. Nach der erfolgten Inbetriebnahme des Speichers wurden Vorversuche durchgeführt, und anschließend wurde der Versuchsplan angepasst. Aus den Ergebnissen der ersten Versuche lässt sich schließen, dass die geforderte Leistung und das Temperaturniveau zum Betrieb der Brennstoffzelle durch den Speicher bereitgestellt werden kann. Weitere Versuche zur Charakterisierung des Speichers und zur Definition des optimalen Betriebspunktes werden durchgeführt. Hierbei werden vor allem die Betriebsstrategien zu Be- und Entladezeiten, Be- und Entladeleistungen sowie die anwendungsspezifische Speicherkapazität untersucht. Anschließend findet die Kopplung der Brennstoffzelle mit dem Prüfstand statt und das System wird untersucht.

Nach erfolgter Inbetriebnahme der neu aufgebauten Speichereinheit wurden verschiedene Versuche zur Charakterisierung des Speichers und zur Definition des optimalen Betriebspunktes durchgeführt. Diese Versuche wurden an Hand eines zuvor entwickelten stochastischen Versuchsplans bearbeitet. Hierbei wurden die drei Parameter Speichertemperatur bei voller Beladung, Fließgeschwindigkeit des Wärmeträgeröls und die Kühlleistung des Thermostaten variiert. Bei diesen Versuchen simuliert der Thermostat die Methanol-Brennstoffzelle als Wärmequelle und -senke. Wie in Abbildung 15 erkennbar, lassen sich die Versuche in drei Abschnitte unterteilen. In Teil I wird der Speicher beladen, Teil II dient zur Vorbereitung der Entladung und in Teil III wird entladen. Der Speicher gilt als komplett beladen, sobald alle zehn Temperatursensoren im Mittel die Zieltemperatur erreicht haben. Anschließend wird der Speicher vom Rest der Anlage getrennt, um das Thermoöl auf 293 K abzukühlen. Sobald das Thermoöl im gesamten Kreislauf 293 K erreicht hat, wird der Speicher wieder in den Kreislauf eingeschlossen und die Entladung wird gestartet. Während für die Beladung das Thermoöl in der Mitte in den Speicher eintritt, wird für die Entladung der Fluss umgedreht, sodass das Öl am Rand des Speichers eintritt. Sobald der Speicher im Mittel wieder 293 K erreicht, gilt das Experiment als beendet.

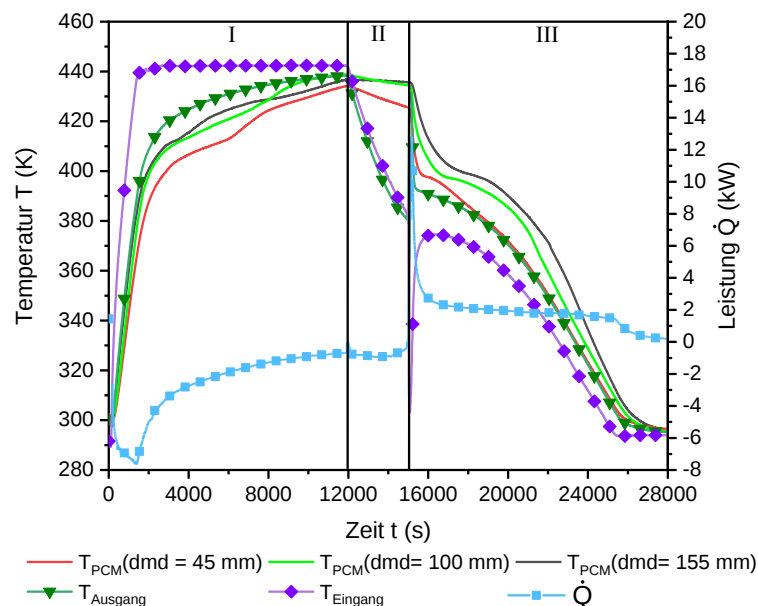


Abbildung 15: Temperatur- und Leistungsprofil bei einer Speichertemperatur von 433 K, einem Volumenstrom von $0,36 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ und einer Kühlleistung von 2,5 kW (nach [1]).

Neben den Temperaturen im Ein- und Auslass sind in Abbildung 15 zudem die Temperaturen im Speicher dargestellt. Die Temperaturen werden in einer Eindringtiefe (dmd) von 45 mm, 100 mm und 155 mm in das Speichermedium gemessen. Dies erfolgt

jeweils auf drei Ebenen im Speicher. Deutlich zu erkennen ist das Plateau im Speichermedium in der Aufheiz- und Abkühlphase, welches typisch für den Phasenwechsel ist. Da das heiße Thermoöl in der Mitte in den Speicher eintritt, schmilzt es dort zuerst, dicht gefolgt von dem Material in einer Tiefe von 100 mm. Das Phasenwechselmaterial (PCM) am Rande des Speichers braucht am längsten zum Schmelzen, da hier zum einen die Temperaturdifferenz zwischen Thermoöl und PCM am geringsten ist und zum anderen die Verluste an die Umgebung am größten sind. Da bei der Entladung der Ein- und Auslass vertauscht sind, zeigt sich dort ein gegenteiliges Verhalten. Der äußere Rand des PCM kristallisiert als erstes, weshalb sich eine zusätzliche Isolationsschicht aufbaut und die Wärmeverluste an die Umgebung minimiert werden können, wodurch das PCM im Inneren länger flüssig bleibt. Bei dem hier dargestellten Versuch konnte der Speicher für 1,3 h Temperaturen über 373 K halten. Durch die Speichereintrittstemperatur von 293 K entsteht zu Beginn der Entladung ein hoher Leistungsausschlag, welcher sich aber schnell auf ca. 2 kW einpendelt. Mit diesen Parametern ist der Betrieb der Brennstoffzelle bereits möglich.

Im Allgemeinen ist bei der Latentwärmespeicherung die Entladung der zeitkritische Schritt. Während die Beladung beim Brennstoffzellenbetrieb und damit über einen längeren Zeitraum stattfindet, soll die Entladung innerhalb eines Zeitrahmens von 30 bis 60 min stattfinden. In Abbildung 16 sind die Ergebnisse verschiedener Parametervariationen bei der Entladung dargestellt.

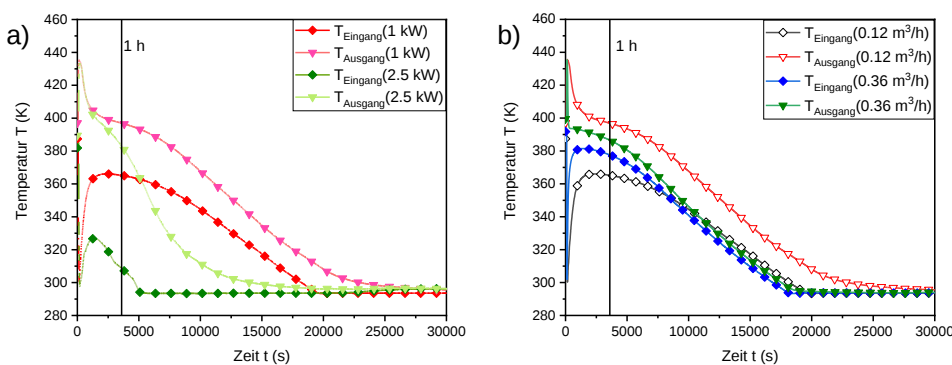


Abbildung 16: Temperaturprofil für die Variation der Kühlleistung bei $0,12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (a) und die Variation des Volumenstroms mit einer Kühlleistung von 1 kW (b). Die Speicherstarttemperatur beträgt bei beiden 433 K (nach [1]).

Durch die Variation soll die Auswirkung der Parameter auf die Höhe des Temperaturniveaus in den ersten 30 min nach Start der Entladung und auf die Zeitspanne, in welcher die Temperaturen über 373 K liegt, untersucht werden. Ziel ist es, die Ausspeichertemperatur möglichst lange über 373 K zu halten. In Abbildung 16 a) ist die Kühlleistungsvariation von 1 kW auf 2,5 kW bei einem Volumenstrom von $0,12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ dargestellt. Durch eine Reduzierung der Kühlleistung auf 1 kW, bei einer konstanten Speichertemperatur von 433 K, konnte diese Zeitspanne über 373 K von 4300 s bei 2,5 kW auf 9000 s verlängert werden. In Abbildung 16 b) ist die Variation des Volumenstroms für eine Speichertemperatur von 433 K und eine Kühlleistung von 1 kW dargestellt. Deutlich erkennbar ist der deutlich schnellere Temperaturabfall für hohe Geschwindigkeiten. Durch eine Erhöhung der Geschwindigkeit wird die Zeit über 373 K um 3000 s verkürzt. Ein Grund hierfür ist durch die gewellte Rohrform gegeben. In den Wellen können sich bei hohen Geschwindigkeiten Verwirbelungen bilden, welche sich nicht mit dem Rest des Stromes mischen und damit den Wärmeaustausch behindern. Bei höheren Geschwindigkeiten ist zudem die Verweilzeit im Speicher geringer, und damit ist der Wärmeaustausch der limitierende Schritt, dies ist auch an den geringeren Austrittstemperaturen erkennbar ist.

In Tabelle 4 sind die berechneten Leistungen während der Be- und Entladung sowie der Wirkungsgrad für eine Speicherzieltemperatur von 433 K dargestellt. Zusätzlich ist die durchschnittliche Temperatur der WTF in den ersten 30 min der Entladung aufgetragen.

Tabelle 4: Berechnete Leistung Q und Wirkungsgrad η sowie die durchschnittliche Temperatur des WTF in den ersten 30 Minuten der Entladung $T_{\text{WTF},30\text{min}}$ für eine Speicherzieltemperatur von 433 K.

Randbedingung		Ergebnis			
$\dot{V}_{\text{WTF}}$ / m^3/h	$\dot{Q}_{\text{Thermostat}}$ / kW	$T_{\text{WTF},30\text{min}}$ / K	Q_{Beladung} / kWh	$Q_{\text{Entladung}}$ / kWh	η / %
0,12	1	413,03	8,767	6,766	77,2
0,12	2,5	409,88	9,049	7,521	83,1
0,36	1	395,22	8,152	5,399	66,2
0,36	2,5	394,88	7,943	6,535	82,3

Bei der Beladung variiert nur der Volumenstrom. Die Unterschiede zwischen denselben Volumenströmen entstehen durch Alterungserscheinungen im PCM, Messungenauigkeiten und die Veränderung der Umgebungstemperatur. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass bei niedrigerem Volumenstrom mehr Leistung zugeführt werden muss, da auf Grund längerer Beladungszeiten auch die Verluste steigen. Die höchsten Leistungen bei der Entladung entstehen ebenfalls bei dem niedrigsten Volumenstrom. Durch eine eingestellte Kühlleistung von 1 kW am Thermostat lässt sich insgesamt weniger Leistung aus dem Material gewinnen. Auf Grund der verlängerten Entladedauer treten auch hier vermehrt Verluste auf. Wird nur die nutzbare Leistung im Bereich des Phasenwechsels 413 K bis 383 K betrachtet, liegt der Wert bei allen Versuchen bei $2,46 \pm 0,25$ kWh. Die höchsten Temperaturen bei der Entladung als auch der beste Wirkungsgrad treten bei Versuchen mit niedrigen Volumenstrom auf. Für die Entladung des Speichers sind diese deshalb von Vorteil. Aus diesen Versuchen lässt sich schlussfolgern, dass ein Thermomanagement der Brennstoffzelle theoretisch möglich ist. Im Anschluss wird dies auch praktisch bewiesen.

Hierfür wurde zunächst das Vorheizen der Brennstoffzelle untersucht. Neben der Speichertemperatur wurde außerdem der Volumenstrom des WTF variiert, wie in Abbildung 17 dargestellt.

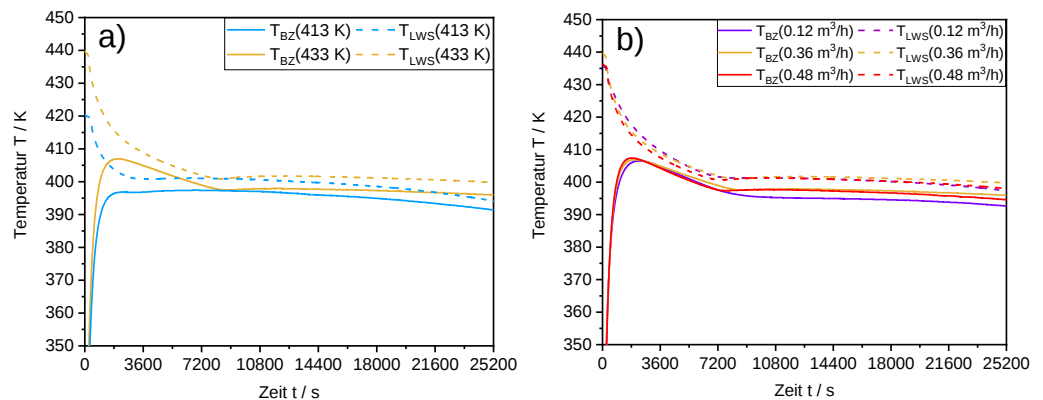


Abbildung 17: Übersicht der Parametervariation des Vorheizens der Brennstoffzelle bei a) konstantem Volumenstrom von $0,36 \text{ m}^3/\text{h}$ und b) konstanter Speicherstarttemperatur von 433 K [13].

Bei beiden Starttemperaturen steigt die Temperatur in der BZ anfangs steil an, während die PCM-Temperatur bis zum Erreichen der Phasenwechseltemperatur absinkt. Während bei der niedrigeren Temperatur die BZ ebenfalls direkt in das Plateau des Phasenwechsels übergeht, erreicht die BZ-Temperatur bei $T_{\text{LWS,Start}} = 433 \text{ K}$ ihr Maximum innerhalb der

ersten Stunde. Bereits nach 1930 s erreicht sie die höchste Temperatur, während bei der niedrigeren LWS-Starttemperatur aufgrund der niedrigeren Temperaturdifferenz und damit Triebkraft der höchste Wert erst nach 6660 s erreicht wird. Allerdings werden auch hier innerhalb von 1800 s Temperaturen von über 395 K erreicht. Somit ist festzustellen, dass eine höhere Starttemperatur im PCM vorteilhaft für das Vorheizen der BZ ist. In Abbildung 17b) ist der Einfluss des Volumenstroms auf das System dargestellt. Grundsätzlich verlaufen alle Kurven ähnlich. Nach einem steilen Anstieg in der BZ und einer abfallenden Temperatur im PCM wird ein Plateau im Bereich des Phasenwechsels erreicht und die Temperaturen bleiben stabil auf diesem Niveau für 5 h. Wie bereits in der Charakterisierung des Speichers erläutert, liefert dieser die höchsten Temperaturen beim niedrigsten Volumenstrom. Dieser Effekt wird hier ebenfalls deutlich. Im Gegensatz dazu erreicht die BZ höhere Temperaturen in einer kürzeren Zeit mit steigendem Volumenstrom. Durch den höheren Volumenstrom steigt die Turbulenz im Öl und die Wärmeübertragung wird verbessert. Mit diesen Versuchen konnte bewiesen werden, dass ein Vorheizen der BZ auf Temperaturen über 403 K in unter einer Stunde durch einen LWS möglich ist. Im Anschluss soll zusätzlich noch die Beladung des Speichers durch die Abwärme der BZ untersucht werden.

In Abbildung 18 ist der gesamte Versuchsablauf zu sehen. In Phase I ist die Entladung des Speichers mit einer Starttemperatur von 433 K und damit das Vorheizen der BZ dargestellt. In Phase II startet die Brennstoffzelle, gut zu erkennen an der steigenden Temperatur in ihrem Inneren. In Phase III ist der Betrieb der Brennstoffzelle wiedergegeben. Während sowohl BZ als auch WTF allmählich an Temperatur gewinnen, ist dies im LWS nicht zu erkennen. Deshalb wurden in Phase IV der thermische Austrag der BZ und der Volumenstrom so angepasst, dass auch der LWS beladen werden kann. In dieser Phase steigt die LWS-Temperatur mit 3 K/h.

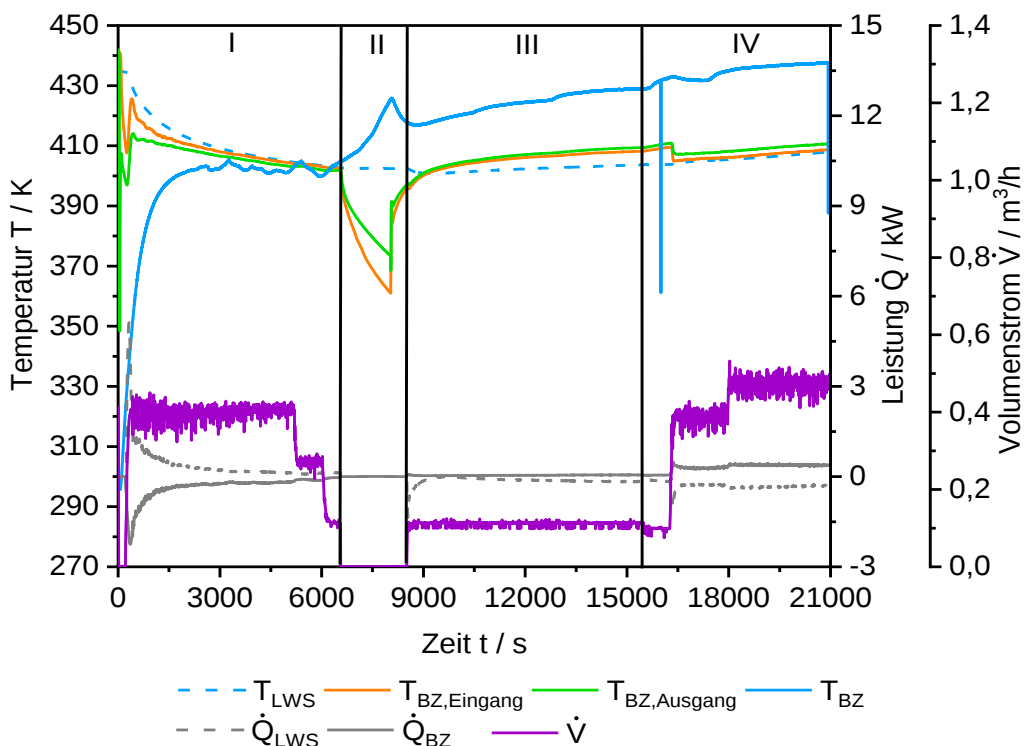


Abbildung 18: Ergebnisse des Vorheizens der BZ durch den LWS und das anschließende Beladen des LWS durch die Abwärme der BZ in 4 Phasen: (I) Vorheizen der BZ/Entladen LWS, (II) Starten der BZ, (III) Betrieb der BZ/Beladen LWS und (IV) Optimierung [13].

Da die Brennstoffzelle normalerweise über mehrere Stunden in Betrieb ist, ist eine vollständige Beladung des Speichers ebenfalls möglich. Damit wurde bewiesen, dass der LWS in der Lage ist das Thermomanagement der BZ zu übernehmen.

Wie bei allen Anwendungen ist auch bei Latentwärmespeichern die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Zyklenbeständigkeit des Materials ein entscheidender Punkt. Zusätzlich können noch Korrosionseffekte zwischen PCM und Mantelmaterial auftreten. Nach insgesamt 37 Zyklen wurden diese Effekte untersucht. Optisch konnten keine Korrosionseinflüsse am Mantelmaterial festgestellt werden.

Geringfügige Verfärbungen lassen sich jedoch am PCM feststellen. Besonders in der Nähe der Wellrohre und der Oberfläche sind eigne bräunliche Verfärbungen zu erkennen. Diese sind jedoch ausschließlich oberflächlich, und die Mehrheit der Oberfläche hat immer noch ihre ursprüngliche, weiße Farbe. Auf Grund der höheren Temperaturen und dem vermehrten Kontakt zu Sauerstoff sind diese Verfärbungen auf Oxidationsprozesse zurückzuführen. Vor allem, da diese Färbung nur in der oberen Hälfte des Tanks vorkommt, an der die Wahrscheinlichkeit zum Kontakt mit Sauerstoff deutlich höher ist.

Beim quantitativen Verhalten der Versuche konnte kein Unterschied zwischen den Zyklen festgestellt werden. Beim Vergleich der Energieaufnahme des Speichers bei der Beladung zwischen Zyklus 4 und Zyklus 37 wird ein Energieverlust von 7,33 % sichtbar. Während beim früheren Versuch noch 7,943 kWh aufgenommen werden konnten, ist bei Zyklus 37 nur noch 7,361 kWh möglich. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)-Analyse.

Bei dieser Analyse wurden das unbenutzte Originalmaterial mit mehreren Proben aus verschiedenen Teilen des Speichers bei einer Heizrate von 1 K/min untersucht. Während das unbenutzte Material eine Schmelzenthalpie von 209,3 J/g aufweisen kann, hat das Material nach 37 Zyklen nur noch 196,6 J/g. Dies entspricht einem Verlust von 6,1 %.

Der Alterungseffekt ist somit in der DSC etwas geringer als in der Beladeleistung. Dieser Unterschied lässt sich auf Messunsicherheiten zurückführen. Der Alterungseffekt ist jedoch im Speicher größer als zuvor bei der Materialcharakterisierung ermittelt. Dies lässt sich durch die unterschiedlichen Randbedingungen erklären. Während in den Laborversuchen strenger definierte Temperaturen vorherrschten, schwankten diese im Technikumsspeicher deutlich mehr. Neben unterschiedlichen Zieltemperaturen ist auch die Spreizung der Temperaturen im Speicher zeitweise deutlich größer. Höhere Temperaturen können zu vermehrter Oxidation und damit Alterung führen. Grundsätzlich lässt sich bei HDPE jedoch eine gute Zyklenbeständigkeit feststellen. [13]

Durch diese Experimente konnte gezeigt werden, dass die für den Brennstoffzellenbetrieb notwendigen Temperaturen und die Leistung von 1 kW durch den Latentwärmespeicher bereitgestellt werden können. Den größten Einfluss auf die Zielgrößen hat dabei die Kühlleistung, gefolgt von dem Volumenstrom. Die Speichertemperatur hat nur einen geringen Einfluss. Besonders vorteilhaft ist die Möglichkeit der konstanten Wärmebereitstellung für über eine Stunde.

Bei der Untersuchung des gekoppelten Systems BZ/LWS konnte die Machbarkeit und Funktionalität des Systems bewiesen werden. Hier erwiesen sich höhere Starttemperaturen sowie ein höherer Volumenstrom als zielführend.

In der anschließenden Materialcharakterisierung konnten zudem nur geringe Alterungserscheinungen festgestellt werden.

Aufgrund der Einschränkungen durch die Corona-Pandemie konnten keine weiteren Untersuchungen zur Verbindung von LWS und Methanol-Brennstoffzelle durchgeführt werden.

2.1.4 CO₂-Speicher

In diesem Arbeitspaket sollte ein geeignetes System zur CO₂-Speicherung entwickelt werden, um das in der Brennstoffzelle freigesetzt CO₂ aufzunehmen und es später für die Methanolsynthese aus benötigte Kohlenstoffquelle erneut nutzbar zu machen.

Beim Projekttreffen im März 2018 wurde das Verfahren der Aminwäsche als Kandidat für die CO₂ Abtrennung identifiziert. Dabei wird CO₂-haltiges Abgas mit einer wässrigen Aminlösung in Kontakt gebracht, wobei das CO₂ absorbiert wird.

Die mit CO₂ angereicherte wässrige Lösung dient somit als CO₂ Speicher. Der abgereicherte Abgasstrom enthält nach wie vor Wasserstoff und kann anschließend im Katalytischen Brenner des Systems verbrannt werden.

Aufgrund der Verwendung dieses Verfahrens werden an die Qualität und insbesondere an den CO₂-Gehalt des Anodenabgases keine speziellen Anforderungen gestellt, was zur Folge hat, dass für den weiteren Projektverlauf keine grundlegenden Änderungen am Kreislauf des BZS vorgenommen werden mussten. Anstatt auf maximale CO₂ Konzentration wurden die Systemparameter daher eher auf optimalen und zuverlässigen Betrieb hin entwickelt.

Abbildung 19 zeigt den schematischen Aufbau der entwickelten CO₂-Abtrennung. Dabei wird das Anodenabgas, welches nicht im Kreislauf gefördert wird, am CO₂-Auslass des Systems, noch vor dem katalytischen Brenner (KB), durch den Wäscher geleitet. Der Vorteil dieser Variante ist, dass die CO₂ Konzentration des Abgases am Anodenauslass am höchsten und der zu verarbeitende Volumenstrom am geringsten ist.

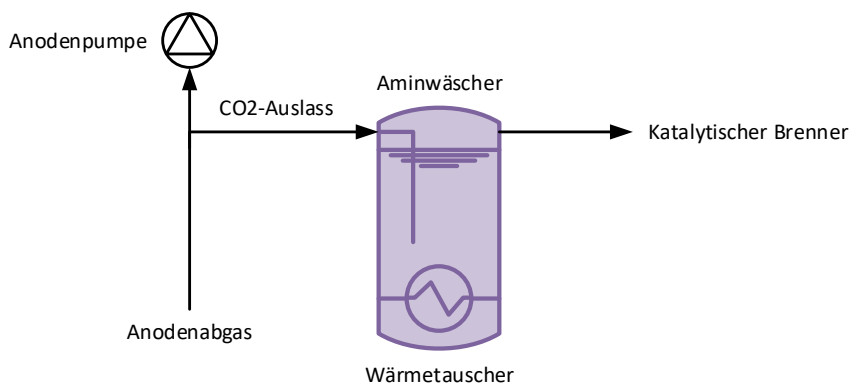


Abbildung 19: Aminwäsche Variante1

Im Rahmen der Untersuchungen am Fraunhofer IGB wurden die für die Absorption idealen Parameter ermittelt. Die ideale Absorptionstemperatur für die Aminlösung liegt demnach bei ca. 40°C und für die Desorption bei ca. 80 °C.

Bei einem Treffen mit den Projektpartnern vom Fraunhofer IGB in den Laboren von Sigens wurde in einem Pilotversuch die grundlegende Funktion der Gaswäsche mit einem einfachen Testaufbau überprüft (Abbildung 20). Dabei konnte gezeigt werden, dass das von einer Methanol-Brennstoffzelle freigesetzte Kohlendioxid in einer wässrigen Lösung aus DL-Alanin (Reinheit: 98%) und Kaliumhydroxid (Reinheit 85%) gespeichert werden kann.

Für das Experiment wurde das Abgas der Brennstoffzelle in eine Lösung aus 3600 g Kaliumhydroxid und 5000 g DL-Alanin in 15 Liter Wasser geleitet. Um eine möglichst gute Absorption des Kohlendioxids zu gewährleisten, wurde der Einleitungsschlauch bis auf den Boden des Wäschers geführt und zusätzlich eine Fritte zur Verteilung des Gases eingesetzt. Dabei hat sich erwiesen, dass der Druck des Abgases von ca. 330 mbar für den Widerstand der Flüssigkeitssäule und der Fritte nicht ausreicht. Ohne Fritte war das Experiment dann aber erfolgreich, es konnten bis zu 95% des im enthaltenen CO₂ in der Aminlösung abgeschieden und gespeichert werden.

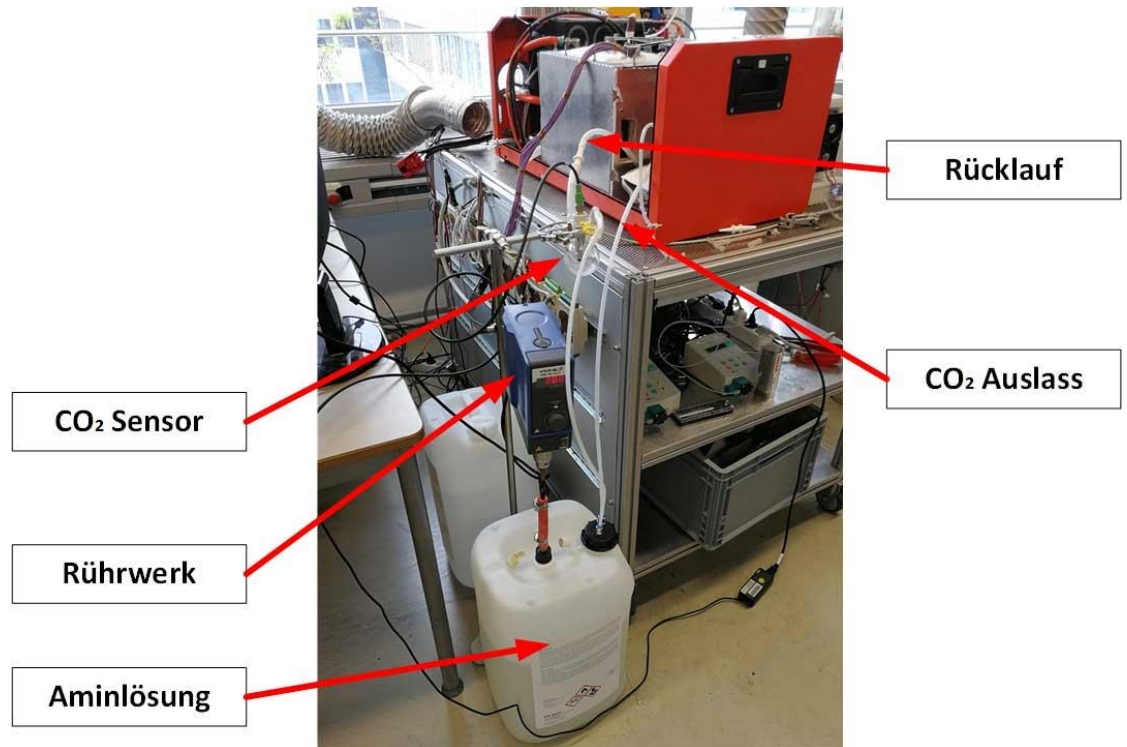


Abbildung 20: Experimenteller Aufbau des Pilotversuchs zur CO₂-Speicherung bei Sigens.

Um einen kontinuierlichen Betrieb des Systems mit Gaswäsche zu ermöglichen, wurde aufbauend auf die Voruntersuchungen eine Gaswäscher-Einheit konstruiert, in der das Anodenabgas in Kontakt zu der Aminlösung gebracht wird. Die wichtigsten Kriterien für die Konstruktion waren sowohl eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Lösung und Abgas, ein möglichst geringer Strömungswiderstand des Gaswäschers von < 100 mbar bei einem Volumenstrom von 10 L/min, als auch Abmaße, die es erlauben, den Wäscher in das System integrieren zu können.

Gemäß den Systemberechnungen muss bei Variante 1 (Abbildung 19), je nach Betriebspunkt, mit einem Gasvolumenstrom zwischen 8 und 15 NI/min gerechnet werden.

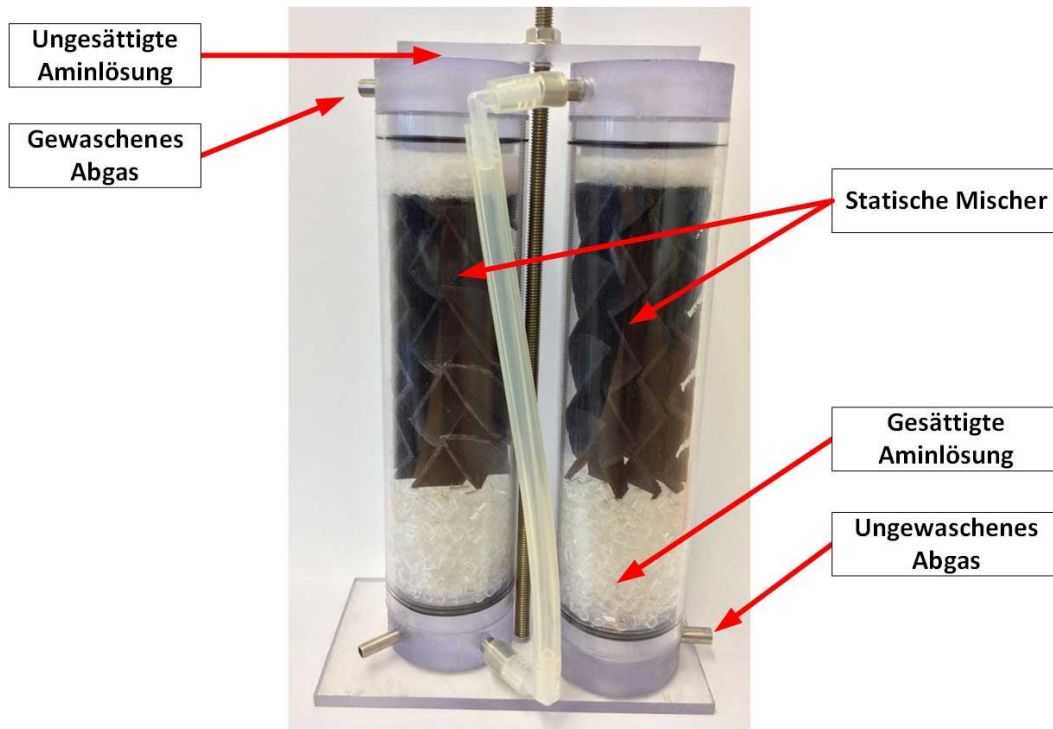


Abbildung 21: Gaswäscher mit zwei Waschkamern.

Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, besteht der Wäscher aus zwei zylindrischen Waschkamern. Die Waschkamern werden vom Abgas von unten nach oben durchströmt und die Aminlösung wird im Gegenstrom von oben nach unten gefördert. Die Zylinder sind mit einem Verteilerfließ, einem statischen Mischer und einer Schüttung gefüllt. Das Fließ verteilt die Waschlösung über den durchströmten Querschnitt und sorgt somit für eine gleichmäßige Benetzung der Oberfläche des Mischers. Der Mischer und die Schüttung bieten eine hohe Kontaktoberfläche und eine Durchmischung des Gasstroms, um die Aufnahme von CO_2 zu maximieren. Für die Aufnahme des im WP entstehenden CO_2 wird ein Volumenstrom von etwa 150 ml/min Waschlösung benötigt. Die Lösung wird dazu zunächst von einem Vorratstank in den Wäscher und schließlich in den Lagertank gefördert (Abbildung 22).

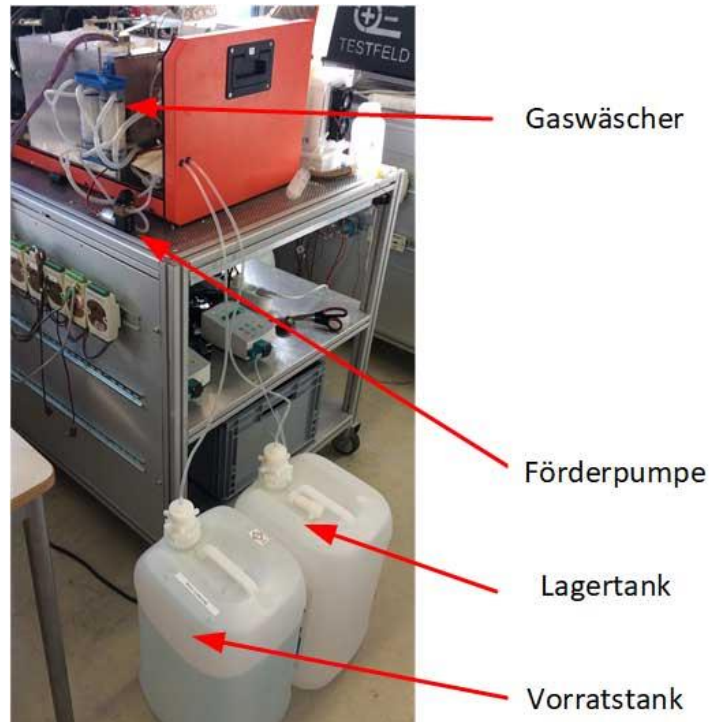


Abbildung 22: Aufbau der Gaswäschereinheit mit Pumpe und Flüssigkeitstanks.

2.1.5 Katalysatorentwicklung für elektrochemische CO₂-Reduktion zu Methanol

In der Literatur ist beschrieben, dass Cu/ZnO/Al₂O₃-Materialien zur elektrochemischen Erzeugung von Methanol fähig sind. Solche Materialien können durch Kopräzipitation von Cu²⁺, Zn²⁺ und Al³⁺ Ionen durch Na₂CO₃ bei 60-65 °C dargestellt werden. Nach Alterung in der Mutterlauge unter Rühren bei 60-65 °C wird abgekühlt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Anschließend wird der Feststoff bei Temperaturen zwischen 300 und 350 °C kalziniert, wobei das gemischte Metallhydroxidcarbonat in ein Mischoxid (CuO/ZnO/Al₂O₃) umgewandelt wird. Das Mischoxid wird auf einen leitfähigen Träger (Metall, Kohlenstoffgewebe) aufgebracht oder in einer Mischung mit Kohlepulver in eine Schicht gepresst und als Elektrode benutzt. Wenn diese Elektrode in der Zelle kathodisch polarisiert wird, wird das enthaltene CuO zu elementarem Cu reduziert. Dies ist die elektrokatalytisch aktive Spezies in der elektrochemischen Reduktion von CO₂.

Im Rahmen von eleMeMe wurden am Fraunhofer IGB mehrere Cu-basierte Mischoxide hergestellt. Dabei wurden im ersten Schritt die bekannten CuO/ZnO/Al₂O₃ Materialien mit zwei verschiedenen Cu/Zn/Al Verhältnissen (67,7/29/3,3 Mol% und 60/30/10 Mol%) reproduziert. Weiterhin wurden in der Literatur noch nicht beschriebene dotierte Cu/ZnO/Al₂O₃/M_xO_y Materialien (M= Fe, Ni, Mg, Mo, Sn) hergestellt. Die Wahl der Mischverhältnisse und Dotierungen erfolgte in Analogie zu Katalysatoren für die konventionelle thermokatalytische Methanolsynthese. Die Verhältnisse 0,6/0,3/0,1 und 0,677/0,29/0,33 für das Cu/Zn/Al System entsprechen Zusammensetzungen kommerziell verfügbarer Katalysatoren für die Methanolsynthese in der Gasphase. Alle hergestellten Materialien wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.

16 synthetisierte Katalysatoren wurden nach der Art ihrer Herstellungswege in drei Gruppen unterteilt. Tabelle 5 zeigt die einzelnen Katalysatoren mit den enthaltenen Metallen.

Tabelle 5: Auflistung aller Katalysatoren mit der Zusammensetzung der Metalle.

Ablauf und Ergebnisse des
Vorhabens

Name	Referenz	Metalle	Gruppe	Eigenschaft der Gruppe
G1_A	CSL-004	Cu/Zn/Al	I	Gruppe I: gleiche Cu/Zn/Al Zusammensetzung, unterschiedliche Herstellungsparameter (Temperatur und pH)
G1_B	CSL-005	Cu/Zn/Al	I	
G1_C	CSL-006	Cu/Zn/Al	I	
G1_D	CSL-007	Cu/Zn/Al	I	
G1_E	CSL-010	Cu/Zn/Al	I	
G1_F	CSL-018	Cu/Zn/Al	I	
G2_Fe	CS-006	Cu/Al/Zn/Fe	II	Gruppe II: Cu/Al/Zn/M, mit gleicher Cu/Zn/Al Zusammensetzung wie in Gruppe 1, aber verschiedenen Dotierungselementen (M = Zn, Mg, Fe, Ni, Mo, Sn und Mn)
G2_Ni	CS-007	Cu/Al/Zn/Ni	II	
G2_Mo	AW-002	Cu/Al/Zn/Mo	II	
G2_Sn	AW-003	Cu/Al/Zn/Sn	II	
G2_Mn	AW-004	Cu/Al/Zn/Mn	II	
G2_Zn	CS-002	Cu/Al/Zn	II	
G2_Mg1	CS-003	Cu/Al/Zn/Mg	II und III	Gruppe III: Cu/Al/Zn/Mg mit unterschiedlichen Zusammensetzungen
G3_Mg2	CSL-012	Cu/Al/Zn/Mg	III	
G3_Mg3	CSL-016	Cu/Al/Zn/Mg	III	
G3_Mg4	MW-003	Cu/Al/Zn/Mg	III	

Die Katalysatorgruppe I enthält Materialien auf Basis von Cu/Zn/Al. Diese unterscheiden sich lediglich durch die Parameter während des Herstellungsprozesses, wie z.B. Temperatur und pH - Wert.

Gruppe II enthält Katalysatoren auf Basis von Cu/Al/Zn/M, bei denen M ein Dotierungsmetall ist, nämlich Zn, Mg, Fe, Ni, Mo, Sn oder Mn.

Gruppe III enthält nur Katalysatoren mit den Metallen Cu/Al/Zn/Mg, wobei hier die Mischungsverhältnisse bei der Zugabe unterschiedlich waren. Es ist anzumerken, dass der Katalysator G2_Mg1 sowohl in Gruppe II als auch in Gruppe III enthalten ist, da er das Mischungsverhältnis der Gruppe II mit Mg als Dotiermetall aufweist.

Bei der Elektrodenherstellung aus dem Mischoxid besteht die Herausforderung, dass das Katalysatormaterial als Pulver vorliegt und dauerhaft auf die Oberfläche von leitfähigen Trägermaterialien aufgebracht werden muss. Die Aufbringung des Katalysators auf Gasdiffusionsmembranen wurde mit Nafion oder PTFE als Binder mit einer Katalysatorbeladung von 1 bis 5 mg/cm² durchgeführt.

Abbildung 23 zeigt die Faraday-Effizienz (FE) für alle Produkte, die bei der CO₂-Reduktion mit den Katalysatoren der Gruppe I entstehen. Die Messungen wurden bei einer konstanten Stromdichte von -50 mA/cm² für 60 min durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass alle Katalysatoren der Gruppe I vornehmlich zur Bildung von Formiat führen. Methanol wurde für die Katalysatoren G1_C und G1_E nachgewiesen, bei letzterem wurde zusätzlich Ethanol gebildet. In allen Fällen entstanden auch signifikante Mengen von Wasserstoff und CO.

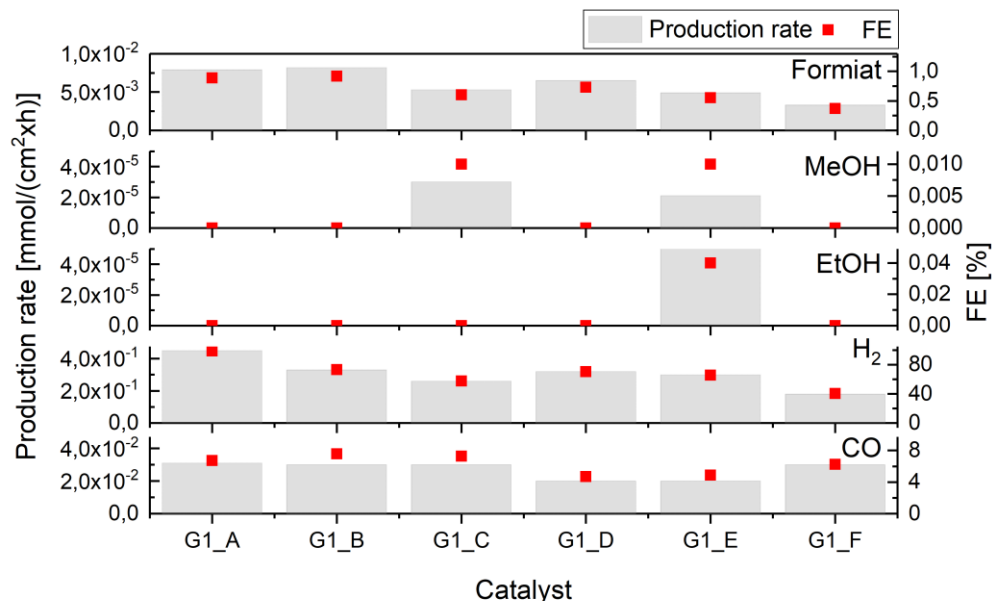


Abbildung 23: Produktbildungsrate und Faraday-Effizienzen der Gruppe I Katalysatoren (50 mA cm⁻², Reaktionszeit 60 min).

Bei den Gruppe-II-Katalysatoren (Abbildung 24) wurde festgestellt, dass die verschiedenen Dotierungselemente wenig Einfluss auf die jeweilige Elektroaktivität haben. Die Produktverteilung ist jedoch stark von den Dotiermetallen abhängig. Der Katalysator G2-Mn sorgt für die höchste beobachtete Konzentration von Alkoholen im Elektrolyten. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um Methanol, sondern um höhere Alkohole, wie Ethanol und Propanol.

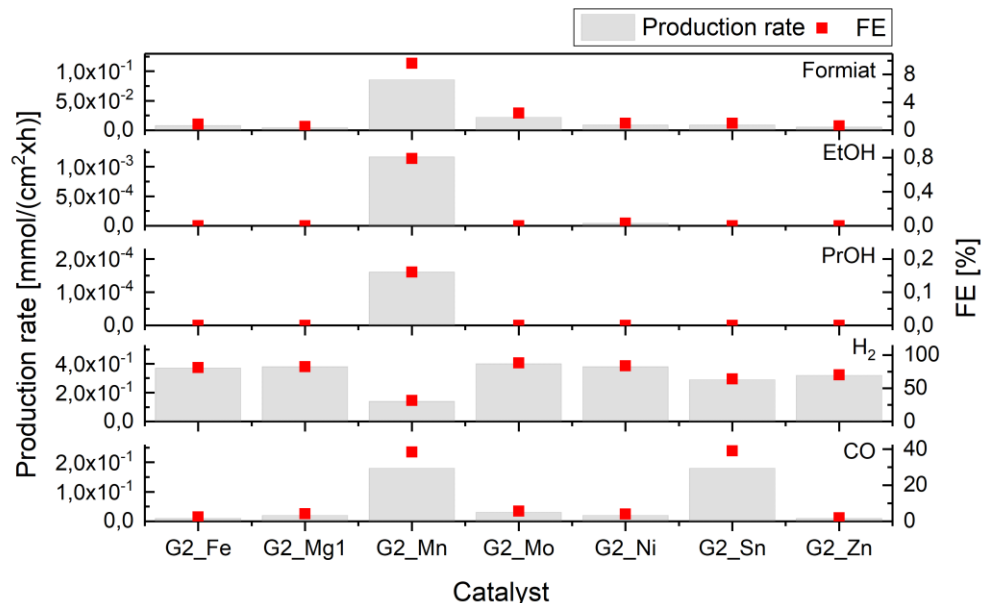


Abbildung 24: Produktbildungsrate und Faraday-Effizienzen der Stabilitätsmessungen der Katalysatoren der Gruppe II bei konstanter Stromdichte von -50 mA/cm² für 60 Minuten.

Die elektrochemische CO₂-Reduktion durch Katalysatoren der Gruppe III zeigte keinerlei Alkoholbildung (Abbildung 25). Als Hauptprodukt in der Flüssigphase entsteht bei allen Katalysatoren Formiat.

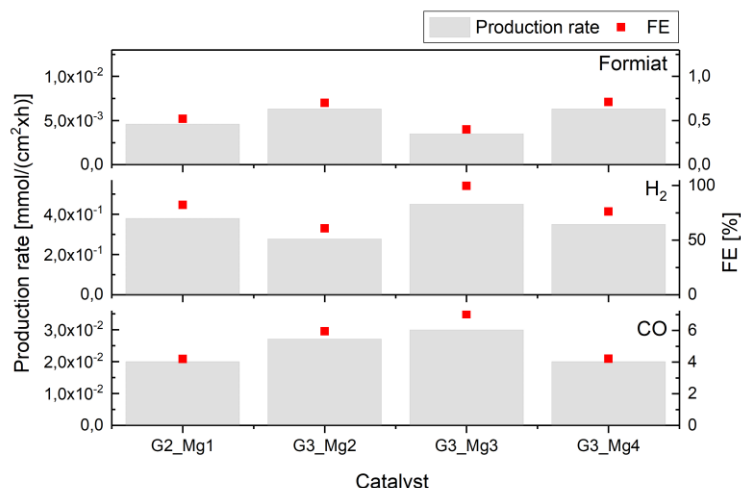


Abbildung 26: Produktbildungsrate und Faraday-Effizienzen der Experiment zur CO₂-Reduktion durch Katalysatoren der Gruppe III bei konstanter Stromdichte von -50 mA/cm² für 60 Minuten.

Tabelle 6 zeigt die erreichten Faraday-Effizienzen und Methanolbildungsrate der vier aktivsten getesteten Katalysatoren. Der Katalysator G2_Sn zeigt die niedrigste erreichte Spannung während der galvanostatischen Polarisation, aber auch die niedrigste Faraday-Effizienz und eine geringe Bildungsrate für Methanol.

Unter allen getesteten Katalysatoren erreichte G2_Mn die höchste Effizienz und Methanolbildungsrate von 0,033 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$. Diese Bildungsrate ist zwar vergleichbar mit den in der Literatur berichteten Werten (Tabelle 7), sie ist jedoch für eine technische Anwendung deutlich zu niedrig.

Tabelle 6: Faraday-Effizienzen und Methanolbildungsrate der vier aktivsten getesteten Katalysatoren.

Katalysator	Messzeit (min)	Erreichtes Potential (V)	FE MeOH(%)	MeOH-bildung [mmol/(cm ² h)]
G2_Sn	60-120	-1.43	0.003	0.9×10^5
G2_Mn	60-120	-1.57	0.011	3.3×10^5
G1_E	0-60	-1.65	0.007	2.1×10^5
G1_C	0-60	-1.72	0.010	2.9×10^5

Während die elektrochemische CO₂-Reduktion zu Ethylen, CO und Formiat in der Literatur bereits gut beschrieben ist und sich in Richtung Pilotierung bewegt, konnte auch im Rahmen von eleMeMe kein elektrokatalytisches System identifiziert werden, das eine elektrochemische Synthese von Methanol aus CO₂ mit einer Aktivität und Selektivität erlaubt, die signifikant über den Stand der Technik hinausgeht den Prozess für technische Anwendung relevant erscheinen lässt.

Auf Basis dieser Ergebnisse erschien eine weitere Verfolgung der elektrochemischen Methanolsynthese sowie ihre Skalierung und Anwendung im weiteren Projektverlaufs nicht sinnvoll. Daher greift das in der Vorhabenbeschreibung definierte Änderungskriterium: „Im Falle einer ausbleibenden Steigerung der katalytischen Aktivität der Elektrokatalysatoren wird auf eine konventionelle [thermokatalytische] Methanolsynthese auf Basis des CO₂-Abgases zurückgegriffen und für die MFC bereitgestellt.“

Tabelle 7: Literaturvergleich für die Methanol Bildungsrate.

Elektrode	MeOH Bildungsrate [mmol/(cm ² xh)]	Referenz
Pre-oxidized Cu foil (1 h, 130 °C)	1.30×10^{-08}	Frese, K. W. (1991). <i>Journal of The Electrochemical Society</i> 138(11): 3338-3344
Cu nanocluster (111)	6.12×10^{-07}	Chang, T.-Y., et al. (2009). <i>Materials Letters</i> 63 (12)
Cu nanocluster with thermally deposited- ZnO (1010)	1.53×10^{-05}	Andrews, E., et al. (2013). <i>Journal of The Electrochemical Society</i> 160(11): H841-H846
Cu ₂ O electrodeposited on stainless steel	4.28×10^{-05}	M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P. T. Sprunger, R. L. Kurtz and J. C. Flake, J. <i>Electrochem. Soc.</i> , 2011, 158: 5, E45.
Cu ₈₈ Sn ₆ Pb ₆ alloy foil	3.82×10^{-05}	A. Schizodimou and G. Kyriacou, <i>Electrochim. Acta</i> , 2012, 78, 171.
G2_Mn (Cu/Zn/Al/Mn)	3.3×10^{-05}	Dieser Bericht (s. Tabelle 6)

2.1.6 Thermokatalytische Methanolsynthese

Fraunhofer IGB kann auf umfangreiche Erfahrungen zur heterogenkatalytischen Methanolsynthese zurückgreifen. Vorversuche mit einem Laborreaktor mit kontinuierlicher Prozessführung (Abbildung 27) ergaben in dem Reaktionstemperaturintervall zwischen 270 und 290 °C eine Raumzeitausbeute von 0.17 – 0.28 g_{MeOH}/(g_{Kat} h). Bei einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser (L/D) von 25 herrschen bei den gegebenen Prozessbedingungen (mit Katalysatorbeladung) im Gasfluss innerhalb des Reaktors laminare Strömungsverhältnisse. Dadurch wird eine für kinetische Messungen unter Laborbedingungen wichtige Temperaturkontrolle ermöglicht. Im Temperaturprofil des Reaktors (Abbildung 27) ist eine isotherme Zone von etwa 8 cm Länge erkennbar.

Ein eher für die Produktion (und weniger für kontrollierte kinetische Untersuchungen) geeigneter Reaktor ist der in Abbildung 28 gezeigte adiabatische Reaktor, dessen Typ auch für den Einsatz in eleMeMe relevant ist. Bei einem L/D-Verhältnis von 2,9 herrschen im Reaktorinneren intermediäre Strömungsverhältnisse zwischen laminar und turbulent, abhängig von der Durchflussrate. Es bilden sich Temperaturgradienten, die die Kontrolle der Reaktionsbedingungen erschweren. Der Reaktor erlaubt jedoch einen verglichen mit dem Laborreaktor und für die Produktion wichtigen höheren Durchsatz.

Das Temperaturregime im Reaktorinneren ist von entscheidender Bedeutung für eine kontrollierte Reaktionsführung und vorteilhafte Produktausbeuten. Daher wurde das Temperaturprofil entlang der Längsachse des Reaktors bei Reaktionsbedingungen gemessen (Abbildung 28). Dabei ergab sich eine isothermale Zone bei 250 °C von etwa 2 cm Länge und eine deutlich längere adiabatische Zone im Temperaturintervall 200-250°C von jeweils gut 3 cm ober- und unterhalb der isothermen Zone. Dieses ermittelte Temperaturprofil ist für die Methanolsynthese gut geeignet, auch vor dem Hintergrund der simulierten intermediären Strömungsverhältnisse bei höheren Gasflussraten. Dieser adiabatische Reaktor („eleMeMe Reaktor“) wird auch in der integrierten eleMeMe Methanolsyntheseeinheit (s. nächster Abschnitt) eingesetzt.



Methanolsynthese aus $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$

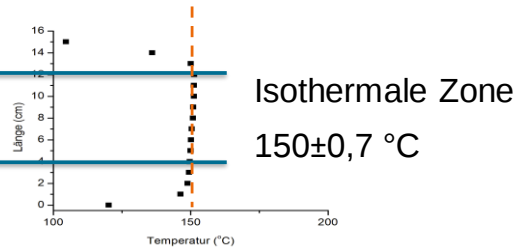


Abbildung 27: Laborreaktor zur isothermen Reaktionsführung, der für Vorversuche zur Methanolsynthese aus CO_2 und Wasserstoff genutzt wurde. Das Temperaturprofil zeigt eine isotherme Zone von etwa 8 cm Länge.

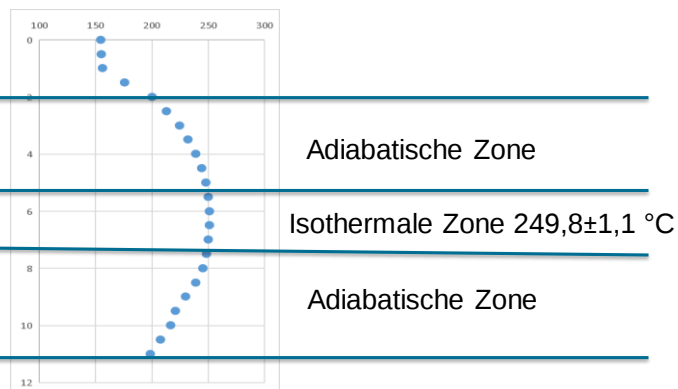
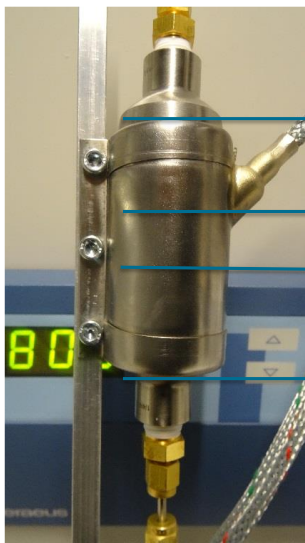


Abbildung 28: Adiabatischer Strömungsreaktor („eleMeMe Reaktor“) für die Methanolsynthese mit gemessenem Temperaturprofil im Reaktorinneren.

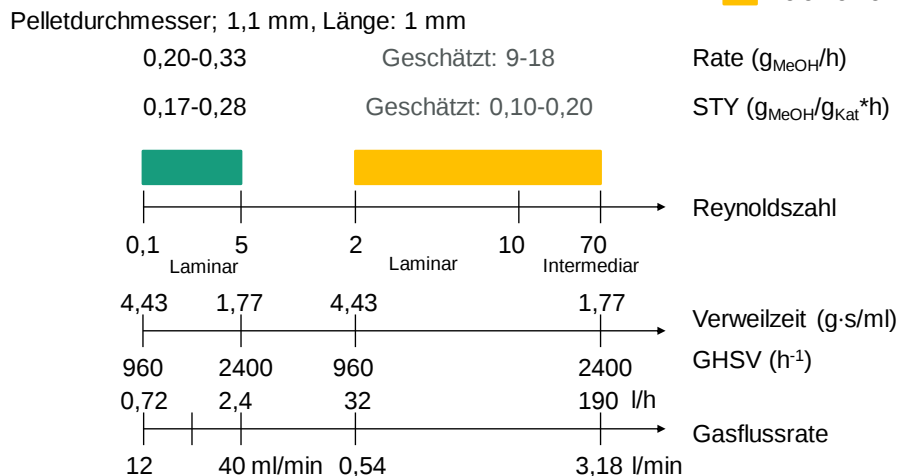


Abbildung 29: Dimensionierung der Methanolsynthese im „eleMeMe Reaktor“ basierend auf den Vorversuchen im Laborreaktor und der Dimensionierung der Methanol-Brennstoffzelle. GHSV- Gas hourly space velocity, STY- Space time yield (Raumzeitausbeute).

Die Dimensionierung der Methanolsynthese für die Anwendung in eleMeMe wurde auf Basis der Vorversuche im Laborreaktor durchgeführt. Dabei werden Zusammenhänge zwischen wichtigen Prozessparametern wie der Gasflussrate, der Verweilzeit, dem Strömungsverhalten und der Raumzeitausbeute modelliert (Abbildung 29). Es zeigt sich hierbei, dass zwischen den beiden Reaktoren große Unterschiede bestehen und dass sich das Verhalten des Laborreaktors nicht direkt auf den adiabatischen „eleMeMe Reaktor“ übertragen lassen. Letzterer erlaubt wesentlich höhere Gasflussraten als der Laborreaktor. Dies ist erforderlich, um die benötigten Mengen Methanol bereitstellen zu können. Wie oben bereits beschrieben, ergeben sich durch die Geometrie des „eleMeMe-Reaktors“ andere (nicht mehr laminare) Strömungsverhältnisse im Gasfluss als im Laborreaktor. Dies hat Einfluss auf die Reaktionsbedingungen im Reaktor, insbesondere auf den Wärmetransport und somit auf die Homogenität der Temperatur im Reaktionsraum. Daher werden im anvisierten Bereich der Gasflussrate zwischen 0,7 und 1,7 L/min geringere Raum-Zeit-Ausbeuten (etwa 0,1 bis 0,2 $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) als im Laborreaktor erwartet, aber durch den höheren Gasfluss dennoch wesentlich höhere Produktbildungsrate (9 bis 18 $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{h}^{-1}$).

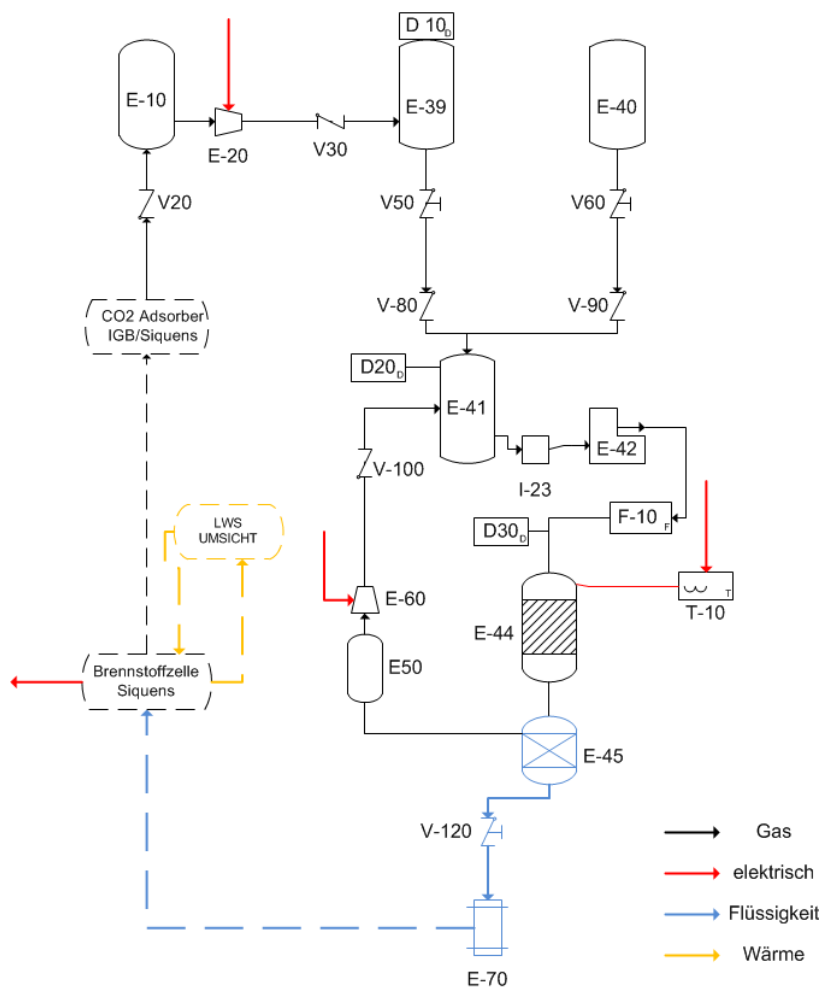
Der Unterschied zwischen der Strömungscharakteristik in kleinen Laborreaktoren und größeren adiabatischen Reaktoren ist durchaus bekannt. Die ungünstigeren Strömungsverhältnisse sind jedoch nicht vermeidbar, wenn größere Produktbildungsrate erzielt werden sollen.

2.1.7 Integriertes Reaktorkonzept für die Methanolsynthese

Auf Basis des im vorigen Abschnitt beschriebenen Reaktorkonzepts und der Dimensionierung wurde eine Methanolsyntheseeinheit für die Integration in den eleMeMe Kreisprozess mit Brennstoffzelle, CO_2 -Speicher und Latentwärmespeicher entworfen und konstruiert. Es wurde eine Detailplanung und die Erstellung eines Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema (piping&instrumentation diagram, P&ID) durchgeführt, unter Berücksichtigung der Gesamtsystemdaten, Übergabebedingungen und -anforderungen bei den Schnittstellen zwischen den Einheiten des Gesamtsystems. Weiterhin wurde eine Komponenten- und Lieferantenauswahl getroffen und die entsprechenden Komponenten beschafft.

Die besondere Herausforderung bei der iterativen Detailplanung und der Erstellung des finalen P&ID der Methanolsyntheseanlage bestand in dem Umstand, dass einige Komponente (z.B. Kompressoren, Durchflussregler- und Durchflussmesser, Puffervolumen) nicht unmittelbar verfügbar sind, da die benötigte Größenordnung zwischen üblichem Labormaßstab und deutlich größerem Produktionsmaßstab liegen.

Das P&ID der Methanolsyntheseanlage ist Abbildung 30 (oben) dargestellt. Für die ganzheitliche Betrachtung der Material- und Energieflüsse sind in der Abbildung auch die anderen Einheiten des Gesamtprozesses (Brennstoffzelle, Latentwärmespeicher und CO₂-Absorber) mit Strichlinien umrissen dargestellt.



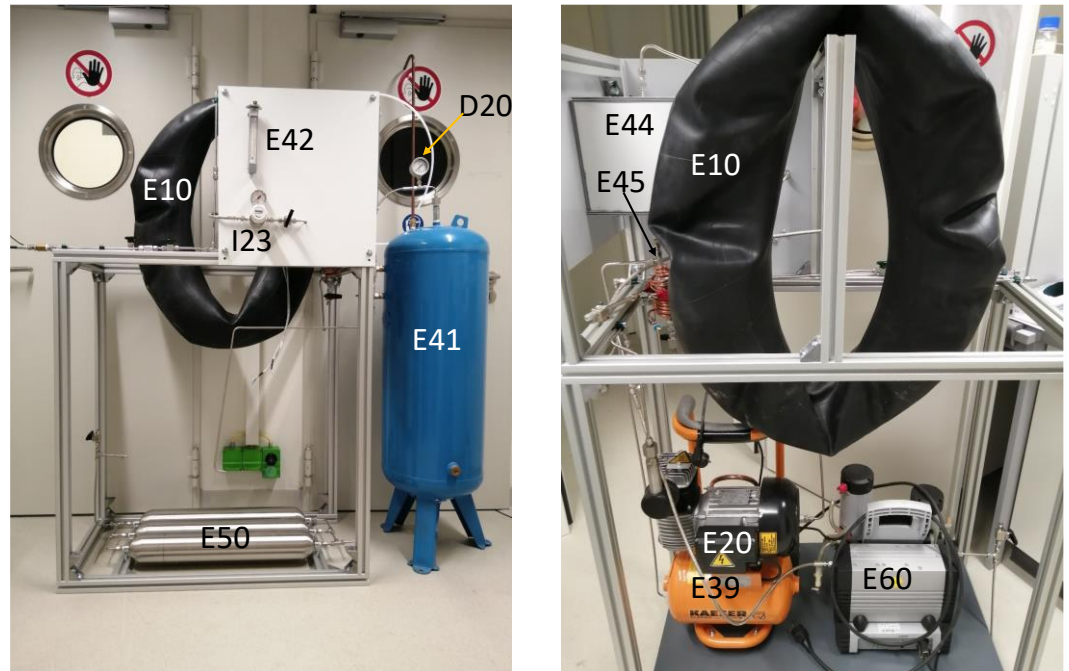


Abbildung 30: Oben: Prozess-Flussdiagramm (PFD) zur Integration der thermokatalytischen Methanolsynthese in den eleMeMe Kreisprozess. Unten: Die nach dem P&ID konstruierte Einheit zur Methanolsynthese. (Erklärung der Einheit und der einzelnen Komponenten im Text).

Das im CO₂-Absorber angereicherte CO₂ aus der Brennstoffzelle wird in den Zwischenspeicher E-10 gespeist, wobei ein Rückströmen des CO₂-Gases durch das Rückschlagventil V-20 verhindert wird. Da auf dem Markt kein passender flexibler Zwischenspeicher gefunden werden konnte, wurde für den Zwischenspeicher E-10 ein LKW-Reifenschlauch verwendet und mit einem passenden Ventil ausgestattet. Das Gas aus E-10 wird durch den Kompressor E-20 in den Edelstahlspeichertank E-39 komprimiert, wobei das Rückströmen in E-10 durch Rückschlagventil V-30 verhindert wird. Der Druckbereich des Kompressors E-20 ist bis über 10 bar praktisch stufenlos regelbar. CO₂ aus E39 und Wasserstoff aus einer Flasche (E-40) werden über entsprechende Ventile (V-50 bis V-90) in einen 100 Liter Stahltank (E41) gespeist. Das für die Methanolsynthese notwendige stöchiometrische CO₂/H₂ Verhältnis in der Gasmischung in E-41 kann durch die Druckraten von CO₂ und Wasserstoff eingestellt werden. Das Nadelventil E-42 kombiniert mit dem Schwebekörper-Durchflussmesser F-10 ermöglicht die Einstellung von gewünschten Gasflussraten durch den Reaktor E-44. Die Reaktortemperatur wird durch eine elektrische Heizeinheit kontrolliert (T-10).

Nach dem Reaktordurchfluss wird das gebildete Methanol-Wassergemisch in E-45 auskondensiert. Der Kondensator ist ein Eigenbau von Fraunhofer IGB (Abbildung 31). Das heiße aus dem Reaktor tretende Gasgemisch wird über das Einlassrohr in den Kondensator geleitet. Der Kondensator wird von außen mittels einer Kühlspirale gekühlt. Das Einlassrohr läuft in einer Spirale aus, die in das Kondensat (Methanol und Wasser) getaucht ist. Methanol und Wasser verlassen das Rohr in flüssiger Form, die Gase Kohlenstoddioxid und -monoxid und Wasserstoff verlassen den Kondensator durch den Gasauslass.

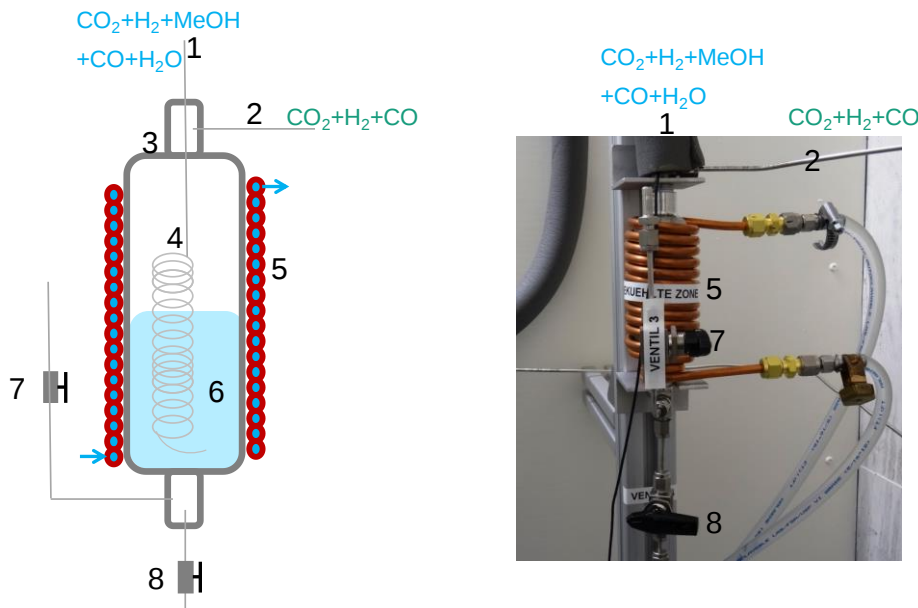


Abbildung 31: Am IGB entworfene und konstruierte Vorrichtung zur Kondensation des gebildeten Methanols und Abtrennung von den gasförmigen Komponenten CO_2 , CO und H_2 , die in den Reaktor zurückgeführt werden (aus Patent DE102016203889A1). Komponenten: 1 Einlassrohr, 2 Gasauslass, 3 Doppelhals-Zylinder, 4 interne Spirale, 5 Kühlschleife, 6 Kondensat, 7 Probennahme, 8 Flüssigkeitsablass.

Das nicht umgesetzte Synthesegas geht durch das Puffervolumen E-50 und wird mittels der Pumpe E-60 in den 100 Liter Edelstahltank (E41) komprimiert. Da ein Kompressor in der gewünschten Größe für diesen Zweck nicht verfügbar war, wurde hier eine Vakuumpumpe vorgesehen. Diese Pumpe erzeugt ein leichtes Vakuum (wenige 10 mbar, elektronisch stufenlos einstellbar) in der Reihe aus Reaktor, Kondensator und Puffervolumen und komprimiert das Gasgemisch mit wenigen 10 mbar Druck im Stahltank E-41. Auf diese Weise wird eine Kreisführung des Synthesegases bis zur nahezu vollständigen Umsetzung ermöglicht.

Die geplante physische Integration der Methanolsyntheseeinheit in ein Gesamtsystem aus Brennstoffzelle, Latentwärmespeicher und CO_2 -Speicher bei Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg konnte bedingt durch die COVID-19 Pandemie und die seit Herbst 2020 bestehenden Kontakt- und Reisebeschränkungen nicht durchgeführt werden. Zu diesem Zweck hätten mehrtägige Arbeitstreffen vor Ort und gemeinsame Arbeiten aller Partner im Labor stattfinden müssen, um die Integration der Komponenten und die Tests des Gesamtsystems durchführen zu können. Das war angesichts der COVID-19 Situation nicht denkbar.

2.2 Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis erfolgt separat über die zentrale Verwaltung der Fraunhofer-Gesellschaft.

2.3 Notwendigkeit der Arbeit

Wie die Übersicht in "Relevante Ergebnisse dritter Seite" zeigt, haben sich die Anwendungsfelder von kleinen, dezentral betriebenen Methanolbrennstoffzellen in den letzten 10 Jahre deutlich erweitert und entwickelt. Die derzeitige F&E Dynamik wird die

Technologien in weitere Anwendungsfelder (z.B. Schifffahrt) bringen. Deswegen ist zu erwarten, dass der Markt für Methanolbrennstoffzellen mittelfristig weiterhin stark wachsen wird. Allerdings basieren alle bisherigen Anwendungen auf petrochemisch produziertem, also fossilem Methanol. Einige Forschungseinrichtungen und Verbundprojekte arbeiten jedoch mittlerweile an der dezentralen Produktion von erneuerbarem Methanol aus CO₂.

Eine Kombination von dezentraler Methanolsynthese und Methanolbrennstoffzelle ist in den aktuellen Aktivitäten von Marktakteuren und Forschungseinrichtungen nicht erkennbar. Deswegen stellt das "eleMeMe Konzept" auch heute noch einen spannenden und einzigartigen Ansatz dar. Eine Schlüsseltechnologie, die zur Realisierung des ganzen eleMeMe-Ansatzes benötigt wird, ist die elektrochemische Methanolsynthese, die auch in eleMeMe nicht in die Praxis umgesetzt werden konnte. Auf diesem Gebiet gibt es jedoch weltweit intensive Forschungsaktivitäten, sodass gute Aussichten bestehen, dass diese Technologielücke mittelfristig geschlossen werden kann.

Der Alleinstellungsmerkmal des eleMeMe Konzeptes besteht darin, dass es sich um ein Gesamtsystem handelt, in welchem das von der Methanolbrennstoffzelle freigesetzte CO₂ mittels regenerativer Energie erneut in Methanol umgewandelt wird und dadurch nicht in Luft emittiert wird. Im Prinzip stellt das Gesamtkonzept also eine wieder aufladbare Methanolbatterie dar – ein Konzept mit substanziellem Potenzial, das auf Basis der in eleMeMe gewonnenen Erkenntnisse weiterverfolgt werden sollte. Da die Technologie als Gesamtprozess jedoch noch weit von einer kommerziellen Anwendung entfernt ist, war die öffentliche Förderung von eleMeMe zur Durchführung der F&E-Arbeiten absolut notwendig – die finanziellen Risiken für rein aus industriellen Eigenmitteln bestrittene F&E-Arbeiten am eleMeMe-Ansatz wären mit einem zu hohen Risiko für die beteiligten Unternehmen verbunden.

2.4 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Generell liegt für Fraunhofer UMSICHT und IGB eine große und wichtige wissenschaftliche Verwertbarkeit im gewonnen Know-How zum Aufbau und Erhalt von Latentwärmespeichern im mittleren Temperaturbereich und in der elektro- und thermokatalytischen Methanolsynthese. Auf diesen Gebieten besteht auch eine wirtschaftliche Verwertungsperspektive im Rahmen zukünftiger Auftragsforschung für Industriepartner, ein grundsätzlich sehr wichtiges Betätigungsfeld aller Fraunhofer-Instituten. Weiterhin werden die Ergebnisse wissenschaftlich zur Steigerung der Sichtbarkeit in der wissenschaftlichen Community auf Grund der Veröffentlichungen genutzt.

Die ursprünglich in eleMeMe verfolgte elektrochemische CO₂-Reduktion hat zwar nicht in ausreichendem Maße Methanol produziert. Jedoch wurden bei den Arbeiten wichtige Erkenntnisse zur CO₂-Reduktion und zur elektrokatalytischen Synthese anderer Verbindungen als Methanol gewonnen, insbesondere von Formiat. Diese Erkenntnisse werden in Richtung anderer Anwendungsfelder weiterentwickelt. So verfolgt Fraunhofer IGB den Ansatz, in kombinierten Prozessen elektrochemisch erzeugte wasserlösliche C₁-C₂ Intermediate fermentativ zu wertvollen chemischen Produkte umzusetzen.

Weiterhin bieten die in eleMeMe hergestellten und elektrochemisch getesteten Kupfer-basierten Katalysatoren hohe Relevanz für die heterogenkatalytische Methanolsynthese. Derzeit es finden Überlegungen für die Verwertung dieser Ergebnisse in Anschlussprojekten statt.

Für die SIQENS GmbH sind vor allem die Erkenntnisse zur Koppelung eines Brennstoffzellensystems mit einem Latentwärmespeicher nützlich. Gerade im Hinblick auf eine potentielle Reduktion der zusätzlichen Startenergie oder eine Vorwärmung bei

besonders kalten Umgebungsbedingungen ($< 30^{\circ}\text{C}$) konnten wertvolle Erkenntnisse erzielt werden. Durch die entwickelte Flüssigkühlung konnte zudem Know-How in diesem Bereich aufgebaut werden, welches bei zukünftigen Entwicklungen sowohl für die intensivere Abwärmenutzung als auch für die Temperierung von deutlich leistungsfähigeren Brennstoffzellensystemen anwendbar ist.

2.5 Relevante Ergebnisse von dritter Seite

Während der Projektlaufzeit wurden sowohl die Aktivitäten relevanter Marktakteure und Forschungseinrichtungen beobachtet. Die Beobachtung umfasste Methanolbrennstoffzellen, CO_2 Konversion zu Methanol und die energetische Nutzung von Methanol vor allem in dezentralen Anwendungen.

Ein wichtiger Branchenvertreter im Bereich Methanolbrennstoffzellen ist die Firma SFC Energy AG, mit der Fraunhofer IGB ein Gespräch am Rande des European Methanol Summit in Düsseldorf im November 2019 stattfand. Mit Hauptsitz in Deutschland und weiteren Standorten in den Niederlanden, Rumänien und Kanada mit knapp 300 Angestellten, SFC Energy generierte über 50 Mio EUR Umsatz in 2020. SFC Energy stellt direkte Methanolbrennstoffzellen (DMFC) im Leistungsbereich von 25 W bis 1,5 kW her. Die Anwendungen sind vielfältig: im Haushalt, Camping, Mobilität, Rüstungs-, Verteidigungs- und Sicherheitsbranche, bzw. netzferne Mess- und Arbeitsstationen. Die Methanolbrennstoffzellen sind mit austauschbaren Methanoltanks ("EFOY fuel cartridge") ausgestattet. Die "Energieinhalt" der 10 L Tanks beträgt 31,1 kWh (für M28 Mischung) und 5,2 kWh (für M5 Mischung), wodurch lange Betriebszeiten ermöglicht werden. Laut Angaben vom 2019 wurden bereits mehr als 400.000 solcher Tanks verkauft. Allerdings nutzt SFC Energy konventionell erzeugtes fossiles Methanol für die Befüllung von EFOY Tanks. Der Fokus der F&E Arbeiten bei SFC konzentrierten sich auf die Verlängerung der Lebensdauer von Zellen durch Entfernung von Kontaminationen aus dem Methanol/Wassergemisch.

Das ZIM-Innovationsnetzwerk Green Meth befasst sich mit der Entwicklung von innovativen technologischen Produktlösungen zur Nutzung von Methanol als erneuerbarer Energieträger in der See- und Binnenschifffahrt. Es wurde im Juni 2019 auf Initiative des Maritimen Clusters Norddeutschland e.V. initiiert. Die embeteco GmbH & Co. KG aus Oldenburg übernimmt das Netzwerkmanagement. Bis zum Mai 2022 entwickeln die 24 Partner des Innovationsnetzwerks innovative technologische Produkte bis zu ihrer Marktreife. 13 mittelständische Unternehmen kooperieren in dem Netzwerk entlang der Wertschöpfungskette mit sechs Forschungspartnern und werden dabei von fünf assoziierten Partnern unterstützt. Das Netzwerk agiert übergreifend in den norddeutschen Küstenländern und bundesweit.

Im November 2020 startete der Forschungsverbund zwischen Creative Quantum, Ineratec sowie der Leibniz-Institut für Katalyse, der Ruhr-Universität Bochum und Chemiepark Bitterfeld-Wolfen der Forschungsprojekt E⁴MeWi (Energie-effiziente erneuerbare-Energien-basierte Methanol-Wirtschaft). Das Projekt zielt auf die Methanolsynthese in Containergröße ab, damit um eine wettbewerbsfähige Produktion an Orten zu realisieren, wo sowohl günstiger Strom als auch lokale CO_2 -Quellen vorhanden sind, etwa Windkraft- und Müllverbrennungsanlagen oder Solarenergie- und Biogasanlagen.

In der maritimen Schifffahrt betreibt die schwedische Stena Line seit 2016 ein "dual-fuel" Fährschiff (Stena Germanica) auf der Linie Kiel-Göteborg. In dieses Schiff ein Motor wurde auf Betrieb mit Methanol umgebaut. Um die IMO 2020 Regularien einzuhalten, haben mehrere Firmen (z.B. Mitsui O.S.K Lines, Proman Stena Bulk, NYK Bulkship Asia) bereits "dual-fuel" betriebene Frachtschiffe bestellt. Freudenberg Sealing Technologies hat in November 2020 bekannt gegeben, dass das Methanolbrennstoffzellendesign durch DNV

GL mit "Approval in Principle" freigegeben wurde. Dieses System wird auf AidaNova Schiff ab 2021 getestet. Alle diese Systeme sind zuerst mit petrochemischem Methanol betrieben.

Im BMWi-geförderten Verbundvorhaben Power-to-Methanol wurden unter Beteiligung von Fraunhofer IGB und UMSICHT kommerzielle konventionelle Katalysatoren für die Methanolsynthese aus Synthesegas auf ihre Einsetzbarkeit in der direkten Umsetzung von CO₂ und Wasserstoff zu Methanol untersucht.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Fachartikel

- L. Deinert et al., "Design and Performance Analysis of a Latent Heat Storage for the Operation of a High-Temperature Methanol Fuel Cell", Atlantis Highlights in Engineering, Volume 6, 14th International Renewable Energy Storage Conference 2020 (IRES 2020)
- Geplant: L. Deinert, "Analysis of the thermal management of a high-temperature methanol fuel cell using a latent heat storage"
- Geplant: J. Radomski, L. Vieira, L.-I. Csepei, V. Sieber, Electrochemical CO₂ reduction on CuZnAl-based catalysts

Konferenzbeiträge/Vorträge

- L. Deinert, "Design and Performance Analysis of a Latent Heat Storage for the Operation of a High-Temperature Methanol Fuel Cell", 14th International Renewable Energy Storage Conference 2020 (IRES 2020)
- L. Deinert, "Analysis of the thermal management of a high-temperature methanol fuel cell using a latent heat storage", 15th International Renewable Energy Storage Conference 2020 (IRES 2020)
- L.-I. Csepei, Energy Storage Europe, Speaker's Forum Präsentation und Folien bei Standspräsentation, Messe Düsseldorf, März 2018
- L.-I. Csepei, Energy Storage Europe, Speaker's Forum Präsentation und Folien bei Standspräsentation, Messe Düsseldorf, März 2019
- L.-I. Csepei, Economically appealing catalyst synthesis, European Methanol summit, Düsseldorf, November 2019
- L.-I. Csepei, Extending the value chain of CO₂ based methanol, 6th Methanol Technology and Policy Commercial Congress, Frankfurt am Main, Dezember 2019
- L.-I. Csepei, Cascade Processes for the CO₂ conversion into fuels and chemicals, CO₂oling the Earth summer school, National Technical University Athens (online), September 2020
- L.-I. Csepei, Cascade Processes for the CO₂ conversion into fuels and chemicals, World Power-to-X Summit, IRESEN Morocco (online), Dezember 2020

- Geplant: L. Deinert, "Comparative performance and efficiency analysis of a latent heat storage using HDPE or erythritol for demand-side management", 15th International Conference on Energy Storage (ENERSTOCK 2021)

- Geplant: J. Radomski, L. Vieira, L.-I. Csepei, V. Sieber, Electrochemical CO₂ reduction on CuZnAl-based catalysts

3 Anlagen

3.1 Erfolgskontrollbericht

3.2 Berichtsblatt

4 Literaturverzeichnis

- [1] STUDDT, F., F. ABILD-PEDERSEN, Q. X. WU, A. D. JENSEN, ET AL.: *CO hydrogenation to methanol on Cu-Ni cata-lysts: Theory and experiment*. In: *Journal of Catalysis* (2012), Nr. 293, S. 51–60
- [2] OLAH, G. A., G. K. S. PRAKASH AND A. GOEPPERT: *Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future*. In: *Journal of the American Chemical Society* (2011), Nr. 133, S. 12881–12898
- [3] BEHRENS, M., S. ZANDER, P. KURR, N. JACOBSEN, ET AL.: *Performance Improvement of Nanocatalysts by Promoter-Induced Defects in the Support Material: Methanol Synthesis over Cu/ZnO:Al*. In: *Journal of the American Chemical Society* (2013), Nr. 135, S. 6061–6068
- [4] GOEPPERT, A., M. CZAUN, J.-P. JONES, G. K. SURYA PRAKASH, ET AL.: *Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop*. In: *Chemical Society Reviews* 2014 (43), 7995-8048
- [5] HAUER, A. ; HIEBLER, S. ; REUß, M.: *Wärmespeicher*. 5., vollständig überarbeitete Auflage. Stuttgart : Fraunhofer IRB Verlag, 2013 (BINE-Fachbuch / BINE Informationsdienst, FIZ Karlsruhe)
- [6] TANG, Y. ; DI SU ; HUANG, X. ; ALVA, G. ; LIU, L. ; FANG, G.: *Synthesis and thermal properties of the MA/HDPE composites with nano-additives as form-stable PCM with improved thermal conductivity*. In: *Applied Energy* 180 (2016), S. 116–129
- [7] LI, J. ; XUE, P. ; DING, W. ; HAN, J. ; SUN, G.: *Micro-encapsulated paraffin/high-density polyethylene/wood flour composite as form-stable phase change material for thermal energy storage*. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009), Nr. 10, S. 1761–1767
- [8] ZAUNER, Ch. ; HENGSTBERGER, F. ; ETZEL, M. ; LAGER, D. ; HOFMANN, R. ; WALTER, H.: *Experimental characterization and simulation of a fin-tube latent heat storage using high density polyethylene as PCM*. In: *Applied Energy* 179 (2016), S. 237–246
- [9] L. HARTMANN, A. NEUMANN, G.R. PARTON, C. SCHWARZ: *Einheit aus Brennstoffzelle und Nachbrenner mit Latentwärmespeicher und Wärmetauscher*, Deutschland. Veröffentlichungsnr. DE 10 2007 042 425 A1

- [10] U. HEIDLER, L. JÖRISSEN, M. NEUSCHÜTZ: *Latentwärmespeicher für Brennstoffzellensysteme*, Deutschland. Veröffentlichungsnr. DE19942195 A1
- [11] DEINERT, L. ; DASCHNER, R. ; HORNUNG, A.: Design and Performance Analysis of a Latent Heat Storage for the Operation of a High-Temperature Methanol Fuel Cell. In: *Proceedings of the 14th International Renewable Energy Storage Conference 2020 (IRES 2020)* : Atlantis PressParis, France, 2021 (Atlantis Highlights in Engineering).
- [12] DEINERT, L.: *Design and performance analysis of a latent heat storage for the operation of a high-temperature methanol fuel cell* (14th International Renewable Energy Storage Conference). 25.6.2020
- [13] DEINERT, L.: *Analysis of the thermal management of a high-temperature methanol fuel cell using a latent heat storage* (15th International Renewable Energy Storage Conference). online, 17.3.2021