

Prozesskettenanalyse der Wasserstoffherzeugung mittels Methanpyrolyse und Festoxid-Wasserelektrolyse

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Tobias Marquardt, M.Sc.

2022

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac
2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach
Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. Philipp Junker
Tag der Promotion: 28.06.2022

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermodynamik der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover entstanden.

Besonderen Dank möchte ich an Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac für die Übernahme des Erstgutachtens richten. Neben der wissenschaftlichen Betreuung der Arbeit und der inhaltlichen Diskussionen, die meine wissenschaftliche Entwicklung maßgeblich geprägt haben, schätze ich Ihn besonders für sein hohes Maß an Empathie. Seine Freude an der Wissenschaft und die große Begeisterung für die Ausbildung von jungen Ingenieurinnen und Ingenieuren werde ich stets in Erinnerung bewahren. Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach für die Übernahme des Zweitgutachtens und den inspirierenden institutsübergreifenden Austausch danken. Herrn Prof. Dr.-Ing. Phillip Junker danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Herrn Dr.-Ing. Andreas Bode möchte ich für das initiieren von Forschungsfragestellungen im Bereich der Methanpyrolyse und für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen danken. Seine Tätigkeit in der Industrie unter Beibehaltung der wissenschaftlichen Neugierde werden mir stets ein Vorbild sein. Darüber hinaus danke ich allen Co-Autoren der dieser Arbeit zugrundeliegenden Publikationen für die vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Allen Weggefährten am Institut für Thermodynamik möchte ich für die stetige Unterstützung und herzliche Arbeitsatmosphäre danken. Die Zusammenarbeit mit jedem Einzelnen hat mir große Freude bereitet. Besonderen Dank möchte ich an Dr.-Ing. Gerardo Valadez Huerta richten, welcher als Betreuer meiner Masterarbeit den Weg für meine weitere wissenschaftliche Laufbahn gelegt hat und anschließend als Kollege immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Meinen ehemaligen Bürokollegen Taylan Tokan und Pablo Radici danke ich für die wissenschaftlichen und persönlichen Gespräche während und nach der Arbeitszeit. Ruben Steinhoff möchte ich für die vielen und bis in die Abendstunden andauernden Diskussionen danken.

Das Durchhaltevermögen und die Kraft zur Fertigstellung der vorliegenden Arbeit verdanke ich ganz wesentlich meiner Familie. Meinen Eltern danke ich für die kontinuierliche Unterstützung während meiner persönlichen und beruflichen Entwicklung. Von Herzen danke ich meiner Frau Katrin die mich auch in schwierigen Zeiten immer unterstützt und mir den Rücken freigehalten hat. Meinen Sohn Leo danke ich dafür, dass er mich stets auf das Wesentliche zurückblicken lässt.

Braunschweig, Juni 2022
Tobias Marquardt

Kurzfassung

Wasserstoff kann als Bindeglied zwischen elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen und dem nicht-elektrischen Energiebedarf der verschiedenen Sektoren des Energiesystems einen Beitrag zur Reduzierung der Treibhausgas-Emissionen leisten. Die konventionelle Wasserstoffproduktion basiert vornehmlich auf fossilen Ressourcen wie Erdgas oder Kohle und ist mit hohen Treibhausgas-Emissionen verbunden. Neben der Erweiterung der konventionellen Erzeugungsverfahren durch eine CO₂-Abscheidung und Speicherung (CCS) werden neue Erzeugungsverfahren zur Etablierung einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft benötigt. In dieser Arbeit werden die Wasserstofferzeugung mittels thermischer Zerlegung von Methan (TDM) und Wasserelektrolyse in Hinblick auf die Energie- und Exergieeffizienz verglichen. Die Festoxid-Elektrolyse (SOEL) wird als potentiell effizienteste Elektrolyse-Technologie verwendet. Die Systeme werden durch eine Wasserstoffaufbereitung und Verdichtung zur Einhaltung geltender Normen für den Einsatz als Kraftstoff in Brennstoffzellen und zur Erreichung eines Austrittsdruckes von 700 bar ergänzt.

In zwei experimentellen Studien werden die nicht-katalytische TDM-Reaktion und die SOEL im Labormaßstab untersucht. Die TDM-Reaktion wird in Hinblick auf die entstehende Kohlenstofferscheinungsart und der Reaktionskinetik unter Anwesenheit von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid untersucht. Raman-Spektroskopie-Aufnahmen des Produktkohlenstoffs ergeben im Vergleich zu Graphit eine stark ungeordnete Mikrostruktur. Die Auswirkungen, einer von Graphit abweichenden Kohlenstofferscheinungsart, werden durch Berechnung des Reaktionsgleichgewichtes der TDM-Reaktion für in der Literatur beobachtete Kohlenstofferscheinungsarten evaluiert. In einer elektrochemischen Charakterisierung von SOEL-Zellen, wie sie in den großskaligen SOEL-Systemen eingesetzt werden, wird eine kommerzielle elektrolytgestützte Zelle mit modifizierten Zellen verglichen. Die Modifizierung erfolgt durch eine Bearbeitung des Elektrolyten mit einem Femtosekundenlaser. Die Auswirkungen der Bearbeitung auf die elektrochemische Leistung werden mittels Impedanzspektroskopie und anschließender DRT-Analyse evaluiert. Im Vergleich zur Referenzzelle konnte der Zellwiderstand um bis zu 14 % reduziert werden.

Die Ergebnisse der experimentellen Studien bilden die Basis für die Modellierung und Parametrierung des erstellten Reaktor- und Elektrolyse-Moduls. Auf Basis der validierten Teilmodelle werden für das TDM- und das SOEL-System Prozesssimulationsmodelle erstellt. Neben den erforderlichen Systemkomponenten werden geeignete Wasserstoffaufbereitungsverfahren basierend auf dem Prinzip der Absorption implementiert.

Der Vergleich der untersuchten Wasserstofferzeugungsverfahren wird um Literaturdaten für die PEM-Elektrolyse und die konventionelle Wasserstofferzeugung mittels Methan-Dampf-Reformierung ergänzt. Der geringste energetische und exergetische Wirkungsgrad ergibt sich für das TDM-System und der höchste für das SOEL-System. Der ermittelte spezifische (elektrische) Energiebedarf des TDM-Systems liegt mit 1,15 – 1,25 kWh/Nm_{H₂}³ deutlich unterhalb der 4,39 kWh/Nm_{H₂}³ für das SOEL-System. Die bereitgestellten Daten können für techno-ökonomische und ökologische Studien verwendet werden.

Stichwörter: Wasserstofferzeugung; Methanpyrolyse; Festoxid-Elektrolyse; Kohlenstofferscheinungsart; Impedanzspektroskopie

Abstract

Process Chain Analysis of Hydrogen Production by Methane Pyrolysis and Solid Oxide Electrolysis

Hydrogen, as an essential link between electrical energy from renewable sources and the non-electrical energy demand in the various sectors of the energy system, can contribute to reducing the greenhouse gas (GHG) emissions. Conventional hydrogen production is mostly based on fossil fuels, such as natural gas or coal, and causes significant greenhouse gas emissions. In addition to implementing carbon capture and storage (CCS) technologies at conventional production sites, new production processes are required if we are to establish a sustainable hydrogen economy. This thesis compares hydrogen production by thermal decomposition of methane (TDM) and hydrogen production by water electrolysis in terms of energy and exergy efficiency. Solid oxide electrolysis (SOEL), as potentially the most efficient water electrolysis technology, is used. The processes are supplemented by a hydrogen purification and compression system in order to fulfill the standards for the use of hydrogen as fuel in fuel cells and deliver a hydrogen pressure of 700 bar.

Two experimental studies investigate the non-catalytic TDM reaction and the SOEL in laboratory scale. The non-catalytic TDM reaction is investigated regarding the carbon type produced and the reaction kinetics in the presence of hydrogen and carbon dioxide. Raman spectroscopy measurements of the carbon produced revealed a highly disordered microstructure compared to graphite. The impact of the carbon type produced is evaluated by calculating the equilibrium of the TDM-reaction for a variation of the most relevant carbon types observed in literature. In a comprehensive electrochemical characterization of solid oxide cells, as used in large scale SOEL-systems, a commercially available electrolyte-supported cell is compared with two femtosecond laser treated cells. The effect of the treatment on the electrochemical performance is analyzed by means of impedance spectroscopy and a subsequent DRT-analysis. Compared to the reference cell, the resistance of the laser-treated cell was reduced by up to 14%.

The results from the experimental studies provide the basis for modeling and parameterization of the reactor- and electrolysis-module used in the following simulation. A process simulation model for the TDM- and the SOEL-system is developed, starting with the validated sub models. In addition to the necessary plant components, suitable hydrogen purification processes based on the principle of adsorption are implemented.

The comparison of the two hydrogen production processes is extended by literature data for a PEM-electrolysis system and for the conventional hydrogen production by methane-steam-reforming. The lowest energy and exergy efficiency is found for the TDM-system and the highest for the SOEL-system. At 1,15 – 1,25 kWh/Nm³_{H₂}, the determined specific (electrical) energy input of the TDM-system is well below the result of the SOEL-system (4,39 kWh/Nm³_{H₂}). Data provided for the different systems may be used in subsequent techno-economic and environmental studies.

Keywords: Hydrogen Production; Methane Pyrolysis; Solid Oxide Electrolysis; Carbon Type; Impedance Spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	x
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungen und Formelzeichen	xii
Publikationsliste	xvii
1 Einleitung und Hintergrund	1
2 Stand der Technik und des Wissens	6
2.1 Thermodynamische und (elektro-)chemische Grundlagen der Wasserstoff- erzeugung	6
2.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht	6
2.1.2 Reaktionskinetik	12
2.1.3 Energie- und Exergieanalyse	16
2.2 Wasserstofferzeugungsverfahren	17
2.2.1 Methan-Dampf-Reformierung	18
2.2.2 Methanpyrolyse	19
2.2.3 Wasserelektrolyse	22
2.2.4 Wasserstoffaufbereitung	24
2.2.5 Prozessanalyse und -vergleich	29
2.3 Ziel und Aufbau der Arbeit	35
3 Zusammenfassung der Publikationen	38
3.1 Publikation 1	38
3.1.1 Beitrag des Autors	38
3.1.2 Zusammenfassung	39
3.2 Publikation 2	41
3.2.1 Beitrag des Autors	41
3.2.2 Zusammenfassung	42
3.3 Publikation 3	43
3.3.1 Beitrag des Autors	44
3.3.2 Zusammenfassung	45
3.3.3 Erweiterte Analyse	47

4	Thermodynamische Analyse der Methanpyrolyse und der Festoxid-Elektrolyse	49
4.1	Modellierung in CHEMCAD	49
4.1.1	Verfahrensbeschreibung und Modellaufbau	49
4.1.2	Pyrolyse-Modul	52
4.1.3	Elektrolyse-Modul	56
4.1.4	Wasserstoffkonditionierung	61
4.2	Parametrisierung und Validierung der Teilmodelle	63
4.2.1	Pyrolyse-Modul	63
4.2.2	Elektrolyse-Modul	66
4.3	Prozesssimulation	73
4.3.1	Randbedingungen und Prozessparameter	73
4.3.2	Prozessanalyse und Parametervariation	76
4.3.3	Energie- und Exergieanalyse	90
5	Zusammenfassung und Ausblick	97
	Literaturverzeichnis	101
A	Anhang	113
B	Publikationen	117
B.1	Publikation 1	117
B.2	Publikation 2	132
B.3	Publikation 3	147
C	Lebenslauf	170

Abbildungsverzeichnis

1.1	Relativer Anteil der Veröffentlichungen zu den Themenfeldern a) Wasserstoff und b) Wasserstofferzeugung sowie der besonders relevanten Wasserstofferzeugungsverfahren.	2
2.1	Reaktionsenthalpie der drei Umwandlungspfade in Abhängigkeit der Temperatur.	9
2.2	Reaktions-Gibbs-Funktion der drei Umwandlungspfade in Abhängigkeit der Temperatur.	10
2.3	Gleichgewichtsmethanumsatz der kombinierten SMR+WGSR-Reaktion und der TDM-Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur.	11
2.4	Gleichgewichtszellspannung und thermoneutrale Zellspannung der elektrochemischen Zerlegung von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur.	12
2.5	Vereinfachtes Blockfließbild des SMR-Prozesses inkl. des CCS-Prozesses.	19
2.6	Vereinfachtes Blockfließbild des TDM-Prozesses.	21
2.7	Schematische Darstellung der drei relevantesten Wasserelektrolysetechnologien	23
2.8	Wassergehalt von gesättigtem Wasserstoff in Abhängigkeit des Druckes und der Temperatur.	26
2.9	Schematischer Aufbau einer PSA bzw. einer TSA mit zwei parallelen Adsorptionsbetten.	28
2.10	Aus der Literatur entnommene mittlere Wirkungsgrade η_{LHV} der verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren sowie dessen Minima und Maxima gekennzeichnet durch den Unsicherheitsbalken.	34
2.11	Schematische Darstellung des Aufbaus der vorliegenden Arbeit und Beiträge der Publikationen 1-3.	37
3.1	Aufnahmen der Querschnittsfläche im Rasterelektronenmikroskop der drei charakterisierten Zellen	48
4.1	Schematisches Prozessfließbild des modellierten TDM-Systems	50
4.2	Schematisches Prozessfließbild des modellierten SOEL-Systems	51
4.3	Schematische Darstellung des Modellansatzes zur Beschreibung der Reaktionszone innerhalb des Wanderbett-Reaktors.	54
4.4	Vergleich des experimentell ermittelten Methanumsatzes aus Publikation 2 mit dem berechneten Methanumsatz der kinetischen Ansätze aus der Literatur	55
4.5	Schematischer Aufbau des quasi-zweidimensionalen elektrochemischen Modells.	58

4.6	Schematische Darstellung der Kompressionseinheit mit N Stufen.	62
4.7	Vergleich des experimentell ermittelten Methanumsatzes aus Publikation 2 mit dem berechneten Methanumsatz des entwickelten kinetischen Ansatzes und des kinetischen Ansatzes von Keipi et al.	64
4.8	Vergleich des experimentell ermittelten Methanumsatzes aus Keipi et al. mit dem berechneten Methanumsatz des entwickelten kinetischen Ansatzes und des kinetischen Ansatzes von Keipi et al..	65
4.9	Vergleich des experimentell ermittelten Strom-Spannungskennlinien aus Publikation 3 mit den berechneten Strom-Spannungskennlinien des parametrisierten Modellansatzes.	69
4.10	Vergleich zwischen berechneter und experimentell ermittelter Temperatur eines kommerziellen elektrolytgestützten Stack in Abhängigkeit der Stromdichte.	70
4.11	Vergleich zwischen berechnetem und experimentell ermitteltem Temperaturverlauf innerhalb eines kommerziellen elektrolytgestützten Stack in Abhängigkeit der Stromdichte.	71
4.12	Vergleich zwischen berechneter und experimentell ermittelter Strom-Spannungskennlinie eines kommerziellen elektrolytgestützten Stack.	72
4.13	Berechneter Methanumsatz im Reaktor in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Temperatur in der Reaktionszone.	76
4.14	Berechneter spezifischer Energiebedarf des TDM-Systems E_{spec} in Abhängigkeit des Betriebsdruckes p_{PSA} und der Recovery Rec_{PSA} der PSA.	77
4.15	Berechneter spezifischer Energiebedarf des TDM-Systems E_{spec} und dessen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdruckes p_{PSA}	78
4.16	Berechneter spezifischer Energiebedarf des TDM-Systems E_{spec} und dessen Bestandteile in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate Rec_{gas}	79
4.17	Berechneter Stoffmengenanteil von Kohlenstoffmonoxid am Eingang der PSA und berechneter spezifischer Erdgasbedarf in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate Rec_{gas}	81
4.18	Berechnete Betriebsfenster des SOEL-Moduls durch Parametervariation gemäß Tabelle 4.5. Betriebsfenster für a) Zellspannung U_{cell} und b) Austrittstemperatur T_{aus} in Abhängigkeit der Stromdichte j	83
4.19	Berechnetes Betriebsfenster für den spezifischen Energiebedarf des SOEL-Moduls und der zugehörigen Nebenaggregate $E_{\text{spec,SOEL+BOP}}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j	84
4.20	Aufteilung des berechneten spezifischen Energiebedarfs des SOEL-Moduls und der erforderlichen Nebenaggregate $E_{\text{spec,SOEL+BOP}}$ für den in Abbildung 4.19 spezifizierten Basisfall.	86
4.21	Berechneter spezifischer Energiebedarf des SOEL-Systems E_{spec} und dessen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdruckes der PSA p_{PSA}	87
4.22	Berechnetes Temperatur-Enthalpie Diagramm inkl. der 'Composite Curves' zur Pinch-Analyse des SOEL-Systems.	89
4.23	Berechneter spezifischer Energiebedarf des SOEL-Systems E_{spec} und dessen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdruckes des SOEL-Moduls p_{SOEL}	90

4.24	Energetischer Wirkungsgrad der verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren zur Bereitstellung von Wasserstoff bei $p_{\text{del}} = 700$ bar und einer Reinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003.	93
4.25	Exergetischer Wirkungsgrad nach Gl. (4.42) der verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren zur Bereitstellung von Wasserstoff bei $p_{\text{del}} = 700$ bar und einer Reinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003.	94
4.26	Exergieverlust der betrachteten SOEL- und TDM-Systeme zur Bereitstellung von Wasserstoff bei $p_{\text{del}} = 700$ bar und einer Reinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003.	95
A1	Methanumsatz für den Wanderbett-Reaktor in Abhängigkeit der Weglänge innerhalb des Reaktors.	113
A2	Vergleich der berechneten Strom-Spannungskennlinien des parametrisierten Modellansatzes für $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}} = 10\% \cdot R_{\text{pol,P3+P4}}$ und $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}} = 90\% \cdot R_{\text{pol,P3+P4}}$	116

Tabellenverzeichnis

4.1	Zusammensetzung des verwendeten Ersatzgemisches	49
4.2	Ermittelte Modellparameter für den entwickelten kinetischen Ansatz aus Gl. (4.10) für Graphit und für Koks als Kohlenstofferscheinungsart	64
4.3	Ermittelte Modellparameter für das Elektrolyse-Modul.	68
4.4	Parameter des TDM-Systems und dessen Wertebereich für die folgenden Prozesssimulationen	74
4.5	Parameter des SOEL-Systems und dessen Wertebereich für die folgenden Prozesssimulationen	75
4.6	Berechneter spezifischer Energiebedarf und berechneter spezifischer Erdgasbedarf für den Fall das Graphit oder Koks als Kohlenstofferscheinungsart des Produktkohlenstoffs angenommen werden.	81
4.7	Berechneter spezifischer Energiebedarf und Stromdichte für den ermittelten Basisfall in Abhängigkeit der angenommenen Wärmeverluste.	85
4.8	Einsatzzahlen für die betrachteten Wasserstoffherzeugungsverfahren zur Bereitstellung von Wasserstoff bei $p_{del} = 700$ bar und einer Reinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003.	92
A1	Stoffstromtabelle des TDM-Systems für die Basisfall-Simulation mit Graphit als Kohlenstofferscheinungsart. Die Stoffströme sind dem Fließbild in Abbildung 4.1 zugeordnet.	114
A2	Stoffstromtabelle des SOEL-Systems für die Basisfall-Simulation mit PSA als Wasserstoffaufbereitungsverfahren. Die Stoffströme sind dem Fließbild in Abbildung 4.2 zugeordnet.	115

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

AEL	Alkalische Wasserelektrolyse
ASR	flächenspezifischer Widerstand, engl.: area specific resistance
BOL	Beginn der Lebensdauer, engl.: beginning of life
BOP	balance of plant
CCS	CO ₂ -Abscheidung und Speicherung, engl.: carbon capture and storage
CC	Summenkurve, engl.: composite curve
CGO	Gadolinium dotiertes Ceroxid
DRT	Verteilung der Relaxationszeiten, engl.: distribution of relaxation times
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
FBR	Fließbett-Reaktor, engl.: fluidized bed reactor
HEX	Wärmeübertragung, engl.: heat exchange
HFR	Hochfrequenzwiderstand, engl.: high frequency resistance
HHV	Brennwert, engl.: higher heating value
iGM	ideales Gasmisch
LCOH	Wasserstoff-Produktkosten, engl.: levelized cost of hydrogen
LHV	Heizwert, engl.: lower heating value
LSCF	Lanthan Strontium Cobalt Ferrit
LSM	Laser-Scanning-Mikroskopie
MBR	Wanderbett-Reaktor, engl.: moving bed reactor
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
NiO	Nickeloxid
PEMEL	Polymer Elektrolyt Membran Wasserelektrolyse
PSA	Druckwechsel-Adsorption, engl.: pressure swing adsorption
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S/C	Dampf zu Kohlenstoffverhältnis, engl.: steam to carbon ratio
SMR	Methan-Dampf-Reformierung, engl.: steam-methane-reforming
SOEL	Festoxid-Wasserelektrolyse, engl.: solid oxide electrolysis
SRK	Soave-Redlich-Kwong

SRU	Wiederholeinheit, engl.: single repeating unit
TDM	thermische Zerlegung von Methan, engl.: thermal decomposition of methane
TPB	Dreiphasengrenze, engl.: triple phase boundary
TRL	Technologie-Reifegrad, engl.: technology readiness level
TSA	Temperaturwechsel-Adsorption, engl.: temperature swing adsorption
VBA	visual basic for applications
VPSA	Vakuum-Druckwechsel-Adsorption, engl.: vacuum pressure swing adsorption
VSA	Vakuumwechsel-Adsorption, engl.: vacuum swing adsorption
WE	Wasserelektrolyse
WGSR	Wassergas-Shift-Reaktion, engl.: water-gas shift reaction
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

Konstanten

F	Faraday Konstante 96485 As/mol
R_m	universelle Gaskonstante 8,3145 J/molK

Griechische Symbole

α	Durchtrittskoeffizient
β	Exponent, Zusammensetzungabhängigkeit der Austauschstromdichte
$\Delta\Phi$	elektrisches Potentialfeld
$\Delta\phi_{\text{ohm}}$	ohmsche Verluste hervorgerufen durch Elektronen- und Ionentransport
ΔG^\ddagger	Aktivierungs-Gibbs-Energie
$\Delta G^\ddagger(0)$	Aktivierungs-Gibbs-Energie ohne vorliegendes Potentialfeld
ΔT_{min}	Mindesttemperaturdifferenz
δ	Schichtdicke
$\Delta^R G$	Reaktions-Gibbs-Funktion
$\Delta^R H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta^R S$	Reaktionsentropie
ϵ	Porosität
η	Wirkungsgrad
$\eta_{\text{AC/DC}}$	Wandler Wirkungsgrad
η_{Anode}	Elektroden-Überspannung der Anode
η_{ex}	exergetische Wirkungsgrad
η_{fuel}	Wasserdampfumsatz
η_{Kathode}	Elektroden-Überspannung der Kathode
η_{mech}	mechanischer Wirkungsgrad

η_{reg}	Korrekturterm Recovery
η_s	isentropischer Wirkungsgrad
η_{WI}	Wärmeintegrations-Effizienz
μ	chemisches Potential
ν	stöchiometrischer Koeffizient
Φ	lokales elektrostatisches Potential
τ	Tortuosität
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential

Symbole

\dot{m}	Massenstrom
\dot{n}	Stoffmengenstrom
\dot{Q}	Wärmestrom
\dot{S}_{irr}	Entropieproduktionsrate
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{V}_i^{N}	standard volume flow of component i
\dot{z}	Reaktionsumsatzrate
Ox	Komponente im oxidierten Zustand
Red	Komponente im reduzierten Zustand
A	Elektrodenfläche
A	Komponente in einer chemischen Reaktion
c	Konzentration
C_{split}	Carbon split
$D_{i,\text{Kn}}^{\text{eff}}$	effektive Knudsen Diffusionskoeffizient
D_{ij}^{eff}	effektive binäre Diffusionskoeffizient
DI	Deionisiertes Wasser
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
E_{spec}	Spezifischer Energiebedarf
Ex	Exergie
f	Fugazität
$f(T)$	Funktion in Abhängigkeit der Temperatur
G	Gibbs-Funktion
$g(\vec{c})$	Funktion in Abhängigkeit der Konzentration
H	Enthalpie
H_{HHV}	Brennwert
H_{LHV}	Heizwert
J	flächenspezifische Stoffmengenstromdichte
j	Stromdichte

j_0	Austauschstromdichte
K	Gleichgewichtskonstante
k_0	Stoßfaktor, präexponentielle Faktor
kA_{eff}	effektive Wärmeübergangskoeffizient
M	Molare Masse
n	Stoffmenge
p	Druck
P_{el}	elektrische Leistung
R	ohmsche Widerstand
r	Reaktionsrate
R_{pol}	Polarisationswiderstand
r_{pore}	Porenradius
Rec	Recovery
Rec_{bed}	Bettmaterial-Rezirkulationsrate
Rec_{gas}	Gas-Rezirkulationsrate
S	Entropie
T	Temperatur
t	Zeit
t_v	Verweilzeit
$U_{\text{cell},0}$	Gleichgewichtszellspannung, Leerlaufzellspannung
U_{cell}	Zellspannung
U_{rev}	reversible Zellspannung
U_{th}	thermoneutrale Zellspannung
V	Volumen
v	Diffusionsvolumen
x	Stoffmengenanteil
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	Wasserbeladung
X_{CH_4}	Methanumsatz
z	Ladungszahl eines Ions
z	Reaktionsumsatz
z	reaction conversion

Indices und Exponenten

e^-	Elektronen
\ominus	Bezugszustand bei Standarddruck und reiner Komponenten
0_i	reine Komponente i
0	Standardzustand

ads	Adsorption
aus	Austritt aus Bilanzraum
ch	chemischer Anteil
comp.-unit	Kompressionseinheit
del	Abgabe, engl.: delivery
ein	Eintritt in Bilanzraum
elec	Elektrolyt
fuel	Brennstoffelektrode
f	einer Bildungsreaktion zugehörigen thermodynamischen Größe
hin	Hinreaktion
int	Interkonnektor
i	Komponente i
k	Element k
M	Mischungsgröße
m	molare Größe
NG	Erdgas, engl.: Natural Gas
n	Zellflächenelement n
ox	Sauerstoffelektrode
phy	physikalischer Anteil
PSA-comp.-unit	PSA Kompressionseinheit
reac	Reaktor
reg	Regeneration
rev	irreversibel
rev	reversibel
R	Reaktionsgröße
rück	Rückreaktion
U	Umgebungszustand
*	Referenzzustand
N	Anzahl der beteiligten Komponenten

Publikationsliste

Publikationen als Bestandteil der vorliegenden Arbeit

- [1] T. MARQUARDT, A. BODE, S. KABELAC: Hydrogen production by methane decomposition: Analysis of thermodynamic carbon properties and process evaluation, *Energy Conversion and Management*, 2020, 221,
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113125>. Copyright 2020 Elsevier
- [2] T. MARQUARDT, S. WENDT, S. KABELAC: Impact of Carbon Dioxide on the Non-Catalytic Thermal Decomposition of Methane, *ChemEngineering*, 2021, 5, 12,
<https://doi.org/10.3390/chemengineering5010012>. Copyright 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland
- [3] T. MARQUARDT, J. HOLLMANN, T. GIMPEL, W. SCHADE, S. KABELAC: Femtosecond Laser-Induced Surface Modification of the Electrolyte in Solid Oxide Electrolysis Cells, *Energies*, 2020, 13, 6562,
<https://doi.org/10.3390/en13246562>. Copyright 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland

Weitere Publikationen außerhalb der vorliegenden Arbeit

- [4] T. MARQUARDT, G. VALADEZ HUERTA, S. KABELAC: Modeling a thermocell with proton exchange membrane and hydrogen electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 43, 19841-19850,
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.007>.
- [5] T. MARQUARDT, J. KUBE, P. RADICI, S. KABELAC: Experimental investigation of a thermocell with proton exchange membrane and hydrogen electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 23, 12680-12690,
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.171>.
- [6] M. SIEMER, T. MARQUARDT, G. VALADEZ HUERTA, S. KABELAC: Local Entropy Production Rates in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 2017, 42, 1, 1-30,
<https://doi.org/10.1515/jnet-2016-0025>.

- [7] G. VALADEZ HUERTA, V. FLASBART, T. MARQUARDT, P. RADICI, S. KABELAC: Impact of Multi-Causal Transport Mechanisms in an Electrolyte Supported Planar SOFC with $(ZrO_2)_{x-1}(Y_2O_3)_x$ Electrolyte, *Entropy*, 2018, 20, 6, 469,
<https://doi.org/10.3390/e20060469>.
- [8] G. VALADEZ HUERTA, J. ÁLVAREZ JORDÁN, T. MARQUARDT, M. DRAGON, K. LEITES, S. KABELAC: Exergy analysis of the diesel pre-reforming SOFC-system with anode off-gas recycling in the SchIBZ project. Part II: System exergetic evaluation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 21, 10916-10924,
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.207>.

1 Einleitung und Hintergrund

Bei der 26. Weltklimakonferenz in Glasgow hat die Weltgemeinschaft mit großer Mehrheit am Ziel festgehalten, die Erderwärmung unter 2°C und idealerweise auf $1,5^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zum vor-industriellen Zeitalter zu beschränken. Basierend auf den vorgelegten Versprechen der beteiligten Nationen, wird bei vollständiger Einhaltung eine Erderwärmung von $2,4^{\circ}\text{C}$ prognostiziert. Werden zusätzlich die Emissionen bis Mitte des 21. Jahrhunderts auf Netto-Null reduziert (Net Zero), wird eine Erderwärmung von $1,8^{\circ}\text{C}$ prognostiziert [1]. Insbesondere zur Erreichung des 'Net Zero' Ziels ist eine ganzheitliche und sektorübergreifende Betrachtung des Energiesystems erforderlich. Während der Weg für die Reduzierung der Emissionen in der elektrischen Energieerzeugung durch signifikante Steigerung der Nutzung von erneuerbaren Energien vorgezeichnet ist, besteht in anderen Sektoren noch eine große Unsicherheit, wie die Transformation konkret erfolgen kann [2].

In einer Leitstudie der Deutschen-Energie-Agentur (dena) wird ein Konzept aus vier Säulen zur Erreichung der Klimaneutralität vorgestellt [3]:

1. Erhöhung der Energieeffizienz,
2. Direkter Einsatz von erneuerbaren Energien,
3. Der Einsatz von erneuerbaren gasförmigen und flüssigen Energieträgern und Grundstoffen,
4. Die Abscheidung und aktive Entnahme von Kohlenstoffdioxid.

Trotz zunehmender Elektrifizierung wird für 2045 ein nicht-elektrischer Energiebedarf von ca. 50 % prognostiziert [3], sodass der Einsatz von erneuerbaren gasförmigen und flüssigen Energieträgern und Grundstoffen zwingend erforderlich ist.

In diesem Kontext nimmt Wasserstoff, als Bindeglied zwischen elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen und den nicht-elektrischen Energiebedarf der verschiedenen Sektoren des Energiesystems, eine zentrale Rolle ein. Es wird prognostiziert, dass der Bedarf an Wasserstoff in der EU von 339 TWh (2019) [4] auf einen Bedarf von 642 TWh bis 4000 TWh im Jahr 2050 ansteigt [5, 6]. Auch in den politischen Aktionsplänen schlägt sich die zunehmende Relevanz von Wasserstoff nieder, Anfang 2021 legten über 30 Länder eine dedizierte Wasserstoffstrategie vor [7]. Die globalen Investitionen in Wasserstofftechnologien sind mit 1,5 Mrd.\$ im Vergleich zu den Gesamtinvestitionen zur Reduzierung der Treibhausgas-Emissionen mit 501 Mrd.\$ im Jahr 2020 allerdings noch stark unterrepräsentiert [8]. Auf Basis bisheriger Ankündigungen wird das Investitionsvolumen in Wasserstofftechnologien bis zum Jahr 2030 auf über 300 Mrd.\$ geschätzt [7]. Gemessen

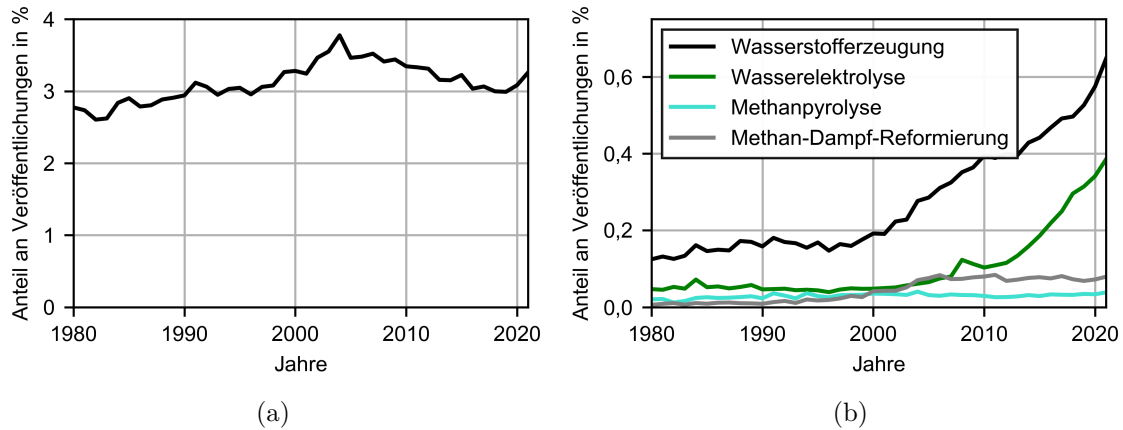


Abbildung 1.1: Relativer Anteil der Veröffentlichungen zu den Themenfeldern a) Wasserstoff und b) Wasserstoffherzeugung sowie der besonders relevanten Wasserstoffherzeugungsverfahren. Die Daten werden auf Basis von Suchanfragen in der Literaturdatenbank Scopus erhoben. Als Bezugsgröße werden alle in englischer Sprache publizierten Veröffentlichungen aus folgenden Fachbereichen gewählt: Chemistry, Materials Science, Chemical Engineering, Energy, Engineering, Physics and Astronomy, Environmental Science und Biochemistry. Für die themenspezifischen Veröffentlichungen werden zusätzlich folgende Begriffe für die Suche im Titel, der Kurzfassung und der Schlagwörter verwendet: Wasserstoff: 'hydrogen', Wasserstoffherzeugung: 'hydrogen' und 'production', Wasserelektrolyse: 'water' und 'electrolysis' oder 'splitting', Methanpyrolyse: 'methane' und 'decomposition' oder 'pyrolysis', Methan-Dampf-Reformierung: 'reforming' und 'methane' oder 'steam'.

an den aktuellen Investitionen und den prognostizierten Investitionen wird ersichtlich, dass die Implementierung der Wasserstofftechnologien im industriellen Maßstab erst am Anfang steht.

Neben dem Interesse aus Politik und Wirtschaft an Wasserstofftechnologien wird das wissenschaftliche Interesse zusätzlich durch eine Vielzahl von Förderaufrufen zur Forschung und Entwicklung im Themenfeld Wasserstoff verstärkt. Als Indikator für das wissenschaftliche Interesse an Wasserstofftechnologien ist in Abbildung 1.1(a) der Anteil der Veröffentlichungen zum Thema Wasserstoff relativ zur Anzahl der gesamten Veröffentlichungen aus ausgewählten Fachbereichen dargestellt. Die relative Darstellung wird gewählt, um die allgemeine Zunahme von wissenschaftlichen Veröffentlichungen im betrachteten Zeitraum zu kompensieren. Im Zeitraum von 1980 bis 2004 zeigt sich eine kontinuierliche Zunahme der Veröffentlichungen zum Thema Wasserstoff. Nach einem Maximum im Jahr 2004 nimmt die relative Anzahl der Veröffentlichungen kontinuierlich ab, bis sich dieser Trend im Jahr 2019 umkehrt und bis heute eine Zunahme zu erkennen ist, auch wenn das bisherige Maximum aus dem Jahr 2004 noch nicht erreicht wird. Ein anderes Bild zeigt sich für das Themenfeld Wasserstoffherzeugung, als ein Bestandteil der Wasserstofftechnologien (siehe Abbildung 1.1(b)). Ab der Jahrtausendwende ist eine kontinuierliche und zunehmende Steigerung des Anteils an der Gesamtheit von Veröffentlichungen zu beobachten.

Neben der Statistik zur allgemeinen Wasserstoffherzeugung sind die Anteile der Veröffentlichungen für die am häufigsten benannten Wasserstoffherzeugungsarten dargestellt (siehe [9, 10]). Dies sind die konventionelle und mit hohen Kohlenstoffdioxid-Emissionen verbundene Erzeugung von Wasserstoff mittels Methan-Dampf-Reformierung, die Erzeugung mittels Wasserelektrolyse und die Erzeugung aus der thermischen Zerlegung von Methan (TDM) in Wasserstoff und festen Kohlenstoff (auch als Methanpyrolyse bezeichnet). Es zeigt sich, dass das zunehmende wissenschaftliche Interesse an der Wasserstoffherzeugung stark auf die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser (überwiegend Wasserelektrolyse) fokussiert ist. Der Anteil der Veröffentlichungen zur Methanpyrolyse nimmt seit 2011 wieder zu, bleibt aber auf einem niedrigen Niveau und liegt im Jahr 2021 nahe des im betrachteten Zeitraum erreichten Maximums. Im Zeitraum von 1990 bis 2005 ist eine deutliche Zunahme des Anteils der Veröffentlichungen zur Methan-Dampf-Reformierung zu beobachten, seitdem stagniert der Anteil.

Das hohe wissenschaftliche Interesse schlägt sich auch in der zunehmenden Anzahl von Wasserelektrolyse-Systemen nieder. In den vergangenen fünf Jahren hat sich die installierte elektrische Elektrolyseleistung auf über 300 MW verdoppelt [11]. Verglichen mit dem derzeitigen Wasserstoffbedarf entspricht dies allerdings nur einem Anteil von ca. 0,05 % an der globalen Produktionskapazität. Die Wasserelektrolysesysteme unterscheiden sich im Hinblick auf der zugrunde liegenden Zelltechnologie und zeichnen sich durch die damit einhergehenden Vor- und Nachteile aus. Die derzeit relevantesten Elektrolysetechnologien sind die Alkalische-Elektrolyse (AEL), die Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEMEL) und die Festoxid-Elektrolyse (SOEL). Letztere nimmt aufgrund des geringeren Entwicklungsstandes allerdings nur einen geringen Anteil an der installierten Elektrolyseleistung ein, zeichnet sich jedoch durch eine hohe Effizienz aus. Der überwiegende Anteil der installierten Elektrolysekapazität basiert auf der AEL-Technologie, wobei die installierte PEMEL-Leistung die stärksten Zuwächse verzeichnet [12].

Die großskalige Installation von TDM-Systemen ist auf nur wenige Projekte begrenzt. Die derzeit mit Abstand größte Installation erfolgte im Jahr 2021 in den USA durch das Unternehmen Monolith. Die Wasserstoffproduktionskapazität beträgt 600 kg/h [13], was mit einer Elektrolyseleistung von ca. 33 MW vergleichbar ist. Der Prozess basiert auf einem Plasma-beheizten Reaktor ohne Einsatz eines Katalysators. Ein alternatives Reaktor-Konzept wird aktuell von dem Unternehmen Hazer Group Limited in einer Pilotanlage installiert [14]. Die TDM-Reaktion erfolgt in einem Fließbett-Reaktor mit Eisenerz als Katalysator. Die Beheizung erfolgt elektrisch. Die Produktionskapazität der Pilotanlage beträgt 100 t/a, was mit einer Elektrolyseleistung von ca. 0,67 MW vergleichbar ist. Eine weitere Pilotanlage wird derzeit von der BASF SE betrieben [15]. Das zentrale Element der Pilotanlage ist ein elektrisch beheizter Wanderbett-Reaktor. Durch die Rezirkulation des Bettmaterials im Gegenstrom zum zugeführten Gasstrom ist eine hohe Wärmeintegration und damit ein besonders effizienter Betrieb möglich.

In techno-ökonomischen Studien wird die Methanpyrolyse aus ökonomischer Sicht als wettbewerbsfähig zur konventionellen Wasserstoffherzeugung mittels Methan-Dampf-Reformierung und in Hinblick auf die Produktkosten als vorteilhaft gegenüber der Wasserelektrolyse angesehen [16, 17]. Wird Biomethan anstelle von Erdgas eingesetzt, kann bilanziell

sogar eine negative CO₂-Emission erreicht werden. Neben ökonomischen Daten, wie z.B. den Installationskosten (Capex), bilden die Einsatzzahlen zum (elektrischen) Energiebedarf, der zuzuführenden Brennstoffe/Edukte und der gewonnenen Produkte die Grundlage aller techno-ökonomischen Untersuchungen.

Für die Evaluierung der Wasserelektrolyse ist insbesondere der spezifische elektrische Energiebedarf erforderlich. In allen dem Autor bekannten Studien, welche die Methanpyrolyse mit der Wasserelektrolyse vergleichen, werden Daten für Niedertemperatur-Elektrolysesysteme (AEL oder PEMEL) herangezogen [16, 17, 18]. Der verwendete spezifische elektrische Energiebedarf liegt bei 4,67 – 5,5 kWh/Nm³_{H₂}. Die SOEL, als potentiell effizienteste Elektrollysetechnologie, wird in den Vergleichen nicht berücksichtigt.

Da für die Methanpyrolyse keine oder nur unvollständige Betriebsdaten und Angaben zu den relevanten Einsatzzahlen aus großskaligen Anlagen verfügbar sind, werden diese zu meist modelltheoretisch ermittelt. Wie aus einer zusammenfassenden techno-ökonomischen Studie von Timmerberg et al. [18] ersichtlich wird, liegen für Plasma beheizte Reaktoren vergleichsweise viele Daten vor. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass dieser Prozess bereits 1999 durch das Unternehmen Kvaerner in einer industriellen Anlage eingesetzt wurde [19]. 2003 wurde die Anlage wieder deinstalliert. Auf Basis der Literaturdaten gibt Timmerberg et al. für den Plasma beheizten Prozess einen mittleren spezifischen elektrischen Energiebedarf von 1,25 kWh/Nm³_{H₂} an. Wenige Daten, insbesondere auf Systemebene, liegen für den auf einem Wanderbett-Reaktor basierenden TDM-Prozess vor. Machhammer et al. [16] verwendet für die techno-ökonomische Studie Einsatzzahlen aus nicht näher beschriebenen thermodynamischen Rechnungen. Inwiefern z.B. Verluste durch eine Wasserstoffaufbereitung enthalten sind, ist nicht bekannt. Der spezifische elektrische Energiebedarf wird mit 0,65 kWh/Nm³_{H₂} angegeben, wobei bereits eine Verdichtung auf 100 bar enthalten ist. In den techno-ökonomischen Studien von Keipi et al. [20, 17] werden ebenfalls Prozesse auf Basis des Wanderbett-Reaktors betrachtet. Die zugrundeliegenden Einsatzzahlen basieren auf von den Autoren durchgeführten Berechnungen. Es wird ein spezifischer elektrischer Energiebedarf von bis zu 1,74 kWh/Nm³_{H₂} ermittelt, wobei keine Wasserstoffaufbereitung oder Verdichtung enthalten sind [20]. Während die Daten von Machhammer et al. einen deutlich geringeren Energiebedarf als für Plasma-beheizte Prozesse ergeben, folgt aus den Daten von Keipi et al. ein erhöhter Energiebedarf für den Prozess auf Basis des Wanderbett-Reaktors.

In der vorliegenden Arbeit soll der TDM-Prozess mit Wanderbett-Reaktor in Hinblick auf den spezifischen elektrischen Energiebedarf analysiert werden. Dabei sollen die wesentlichen Prozessgrößen identifiziert werden, um damit die z.T. großen Unterschiede zum spezifischen elektrischen Energiebedarf in der verfügbaren Literatur zu begründen. Auf Basis der Prozesssimulation sollen Einsatzzahlen für zukünftige techno-ökonomische Studien bereitgestellt werden. Der TDM-Prozess wird zusätzlich um eine Wasserstoffaufbereitung und Verdichtung erweitert. Um einen plausiblen Vergleich mit weiteren Wasserstoffherzeugungsverfahren zu ermöglichen, wird die zu erzielende Wasserstoffreinheit gemäß geltenden Normen für den Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff in PEM-Brennstoffzellen spezifiziert (DIN EN 17124, SAE J2719_202003). Der Ausgangsdruck von Wasserstoff wird auf 700 bar festgelegt.

Neben dem TDM-Prozess soll bei vergleichbarer Wasserstoffreinheit und identischem Wasserstoffdruck, die Festoxid-Elektrolyse als alternatives Wasserstofferzeugungsverfahren betrachtet werden. Die beiden Wasserstofferzeugungsverfahren werden in Hinblick auf die energetische und exergetische Effizienz verglichen, wobei zusätzlich die konventionelle Wasserstofferzeugung mittels Methan-Dampf-Reformierung und die PEM-Elektrolyse auf Basis von Literaturdaten mit in den Vergleich aufgenommen werden. Für alle Prozesse werden die Einsatzzahlen für zukünftige techno-ökonomische Studien bereitgestellt, sodass insbesondere für den TDM-Prozess mit Wanderbett-Reaktor und für die potentiell effizienteste Elektrolysetechnologie eine vergleichbare Datengrundlage geschaffen wird.

Ausgehend von grundlegenden Untersuchungen im Labormaßstab, werden hierzu Prozesssimulationsmodelle für die Methanpyrolyse und die Festoxid-Elektrolyse erstellt. Neben dem oben benannten Hauptziel der Arbeit werden zusätzlich folgende Fragestellungen adressiert:

- Welche Auswirkungen hat Kohlenstoffdioxid, das in kleinen Mengen z.B. in den Edukten Erdgas oder Biomethan enthalten ist, auf die TDM-Reaktion?
- Unterscheidet sich die Kohlenstofferscheinungsart des Produktkohlenstoffs der nicht-katalytischen TDM-Reaktion in einem für den Wanderbett-Reaktor relevanten Temperaturbereich von Graphit und welche Auswirkungen hat eine von Graphit abweichende Kohlenstofferscheinungsart auf die thermodynamischen Größen der TDM-Reaktion und auf die Gesamtsystemeffizienz?
- Lässt sich die Leistungsfähigkeit von kommerziell verfügbaren elektrolytgestützten Zellen, wie sie in großskaligen Festoxid-Elektrolyse-Systemen eingesetzt werden, durch Bearbeitung des Elektrolyten mittels Femtosekundenlaser steigern?
- Was sind geeignete Betriebsfenster für ein auf elektrolytgestützten Zellen basierendes Festoxid-Elektrolyse-System und welche Relevanz hat die Wasserstoffaufbereitung für die Gesamtsystemeffizienz?

2 Stand der Technik und des Wissens

2.1 Thermodynamische und (elektro-)chemische Grundlagen der Wasserstofferzeugung

2.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Wasserstoff tritt auf der Erde fast ausschließlich in gebundener Form auf. Der überwiegende Teil von elementarem Wasserstoff ist in Form von Wasser oder organischen Verbindungen gebunden. Molekularer Wasserstoff kann aus den Verbindungen mittels (elektro-)chemischer Reaktion gewonnen werden. Für eine beliebige chemische Reaktionsgleichung gilt [21]:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i, \quad (2.1)$$

wobei mit ν_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i und mit A_i die Komponente i bezeichnet wird. Definitionsgemäß werden die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktanten negativ und die der Produkte positiv gewertet. Werden die an der Reaktion beteiligten Komponenten i bis N einem isothermen und isobarem Reaktionsraum kontinuierlich zu- bzw. abgeführt und ausschließlich Wärme \dot{Q} und elektrische Energie P_{el} zu- bzw. abgeführt, folgt für den ersten Hauptsatz der Thermodynamik im stationären Zustand:

$$0 = \dot{Q} + P_{el} + \sum_{i=1}^N \dot{n}_{i,ein} H_{m,0i}(T, p) - \sum_{i=1}^N \dot{n}_{i,aus} H_{m,0i}(T, p). \quad (2.2)$$

Mit $H_{m,0i}$ wird die molare Enthalpie der reinen Komponente i bezeichnet, welche von der Temperatur T und dem Druck p abhängt, Mischungseffekte werden an dieser Stelle vernachlässigt. $\dot{n}_{i,ein/aus}$ beschreibt den zu- bzw. abgeführten Stoffmengenstrom der Komponente i . Der Fortschritt der allgemeinen Reaktionsgleichung (2.1) am Austritt des Reaktionsraumes lässt sich durch die Reaktionsumsatzrate \dot{z}_{aus} beschreiben [21]:

$$\dot{n}_{i,aus} - \dot{n}_{i,ein} = \nu_i \dot{z}_{aus}. \quad (2.3)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.3) in Gl. (2.2) und unter Berücksichtigung eines isothermen und isobaren Reaktionsraumes folgt:

$$\dot{Q} + P_{el} = \dot{z}_{aus} \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,0i}(T, p) = \dot{z}_{aus} \Delta^R H_m(T, p), \quad (2.4)$$

wobei $\Delta^R H_m(T, p)$ die molare Reaktionsenthalpie beschreibt. Ist die Reaktionsenthalpie einer Reaktion negativ muss zum Ablauf der Reaktion Wärme und/oder Leistung abgeführt werden, ist die Reaktionsenthalpie positiv muss wiederum Wärme und/oder Leistung zugeführt werden. Die molaren Enthalpien der Komponenten, welche zur Berechnung der Reaktionsenthalpie benötigt werden, lassen sich aus den vertafelten molaren Standard-Bildungsenthalpien $H_{m,i}^f$ der Komponenten wie folgt bestimmen [21]:

$$H_{m,0i}(T, p) = H_{m,i}^f(T_0, p_0) + H_{m,0i}(T, p) - H_{m,0i}(T_0, p_0). \quad (2.5)$$

Zur Bestimmung der Enthalpiedifferenz, welche die Temperatur und Druckabhängigkeit der Enthalpie beschreibt, wird eine kalorische Zustandsgleichung benötigt. Die Standard-Bildungsenthalpie entspricht der Reaktionsenthalpie der Elementarreaktion zur Bildung der Komponente i und ist definitionsgemäß für Elemente null. Zur Bestimmung der zu- oder abzuführenden Wärme aus Gl. (2.4) kann zusätzlich der zweite Hauptsatz der Thermodynamik herangezogen werden, welcher in Analogie zu Gl. (2.4) durch die Reaktionsumsatzrate vereinfacht werden kann [21]:

$$\dot{Q} = \dot{z}_{\text{aus}} T \Delta^R S_m(T, p) - T \dot{S}_{\text{irr}}, \quad (2.6)$$

Mischungseffekte seien zunächst ebenfalls vernachlässigt. \dot{S}_{irr} beschreibt den Entropieproduktionsstrom, welcher ausschließlich positive Werte annehmen kann [21]. Durch Zusammenführen des 1. und 2. Hauptsatzes aus Gl. (2.4) und Gl. (2.6) lässt sich die molare Reaktions-Gibbs-Funktion $\Delta^R G_m$ einführen:

$$P_{\text{el}} = \dot{z}_{\text{aus}} \left(\Delta^R H_m(T, p) - T \Delta^R S_m(T, p) \right) + T \dot{S}_{\text{irr}} = \dot{z}_{\text{aus}} \Delta^R G_m(T, p) + T \dot{S}_{\text{irr}}. \quad (2.7)$$

Ist die Reaktions-Gibbs-Funktion für die definierte Reaktionsrichtung negativ, wird die Reaktion als exergon bezeichnet und verläuft freiwillig hin zu den Produkten. Für den Fall einer positiven Reaktions-Gibbs-Funktion (endergon) muss die Reaktion durch Zufuhr von freier Enthalpie, z.B. in Form von elektrischer Energie, angetrieben werden.

Die Gibbs-Funktion nimmt zudem eine zentrale Rolle für die Bestimmung des Reaktionsgleichgewichtes ein. Der Reaktionsfortschritt einer Reaktion ist stets durch den thermodynamischen Gleichgewichtszustand limitiert, sofern keine kinetischen Hemmungen und hinreichend Reaktanten vorhanden sind. Das Reaktionsgleichgewicht ist gekennzeichnet durch ein Minimum der Gibbs-Funktion G . Für die Potentialfunktion der Gibbs-Funktion gilt [21]:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \quad (2.8)$$

wobei μ_i das chemische Potential der Komponente i beschreibt. Dieses entspricht der partiellen molaren Gibbs-Funktion bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Stoffmenge aller übrigen im Reaktionsgemisch enthaltenen Komponenten. Die Änderung der Stoffmenge kann wie in Gl. (2.3) gezeigt durch den Reaktionsumsatz z ersetzt werden, sodass für eine isotherme und isobare Reaktion die Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$\left(\frac{dG}{dz} \right)_{T,p} = 0 = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i. \quad (2.9)$$

Sind an der Reaktion Ionen beteiligt, wird zur Berücksichtigung des elektrischen Feldes das chemische Potential μ_i zum elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}_i$ erweitert:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi, \quad (2.10)$$

hierbei ist z_i die Ladungszahl des Ions, F die Faraday-Konstante und Φ das lokale elektrostatische Potential.

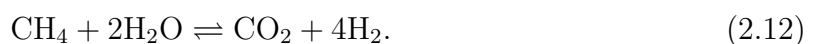
Durch Einsetzen eines Berechnungsansatzes für das chemische Potential lässt sich die Gleichgewichtsbedingung zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung umformen (siehe Publikation 1). Gleichermaßen lässt sich für elektrochemische Zellen, bestehend aus Anode, Kathode und Elektrolyt, mithilfe der Gleichgewichtsbedingung die Gleichgewichtszellspannung $U_{\text{cell},0}$ herleiten (siehe Publikation 5). Hierzu wird die Gleichgewichtsbedingung auf die Oxidations- und Reduktionsreaktion angewendet, wodurch sich letztlich die Nernst-Gleichung herleiten lässt [22, 21]:

$$U_{\text{cell},0}(T, p, \vec{x}) = \frac{\Delta^{\text{R}} G_{\text{m}}^{\circ}(T)}{|\nu_{\text{e}^-}| F} + \frac{R_{\text{m}} T}{|\nu_{\text{e}^-}| F} \ln \left(\prod_{i=1}^{\text{N}} \left(\frac{f_i(T, p, \vec{x})}{p^{\circ}} \right)^{\nu_i} \right). \quad (2.11)$$

Hierbei beschreibt $\Delta^{\text{R}} G_{\text{m}}^{\circ}$ die in Gl. (2.7) eingeführte Reaktions-Gibbs-Funktion bei Standarddruck p° und für reine Komponenten. Der zweite Term in Gl. (2.11) berücksichtigt die Real-Anteile und Mischungseffekte bei dem jeweiligen Betriebsdruck. Für die Bestimmung der Fugazität f_i , welche von der Temperatur, dem Druck und der molaren Zusammensetzung $\vec{x} = (x_1 \dots x_{\text{N}})$ des Gemisches abhängt, wird eine thermische Zustandsgleichung des Gemisches benötigt. Für Gasgemische bei geringen Betriebsdrücken kann häufig vereinfachend ein ideales Gasgemisch (iGM) angenommen werden und damit die Fugazität durch den Partialdruck p_i ersetzt werden.

Anwendungsbeispiel Wasserstofferzeugung

Die Anwendung der dargestellten thermodynamischen Überlegungen auf die zum Teil sehr unterschiedlichen Umwandlungspfade zur Wasserstofferzeugung lässt bereits eine erste Bewertung der Basisreaktionen zu. Mit einem Anteil von ca. 60 % wird der überwiegende Anteil von Wasserstoff aus Erdgas hergestellt [23]. Der Hauptbestandteil des natürlich vorkommenden Erdgases ist Methan. Die Zusammensetzung und der Methananteil schwanken in Abhängigkeit der geographischen Herkunft. Während Erdgas L aus den Niederlanden ca. 84 mol.% Methan enthält, enthält Erdgas H aus Russland ca. 96 mol.% Methan [24]. Die zur Zeit relevanteste industrielle Gewinnung von Wasserstoff aus Erdgas ist die Methan-Dampf-Reformierung (SMR: steam-methane-reforming) und soll an dieser Stelle als Referenzverfahren herangezogen werden. Neben der SMR-Reaktion erfolgt in der Regel die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR: water-gas shift reaction), sodass folgende globale Reaktionsgleichung gilt:



Aufgrund der vergleichsweise hohen Treibhausgas-Emissionen von $11,89 \text{ kg}_{\text{CO}_2,\text{eq}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ [25], werden weltweit alternative Umwandlungspfade zur Wasserstoffherzeugung erprobt. Exemplarisch soll zur thermodynamischen Bewertung auf zwei Alternativansätze eingegangen werden. Ein Verfahren, welches weiterhin auf Methan als Reaktant beruht aber keine direkten Treibhausgas-Emissionen bewirkt, ist die thermische Zerlegung von Methan (TDM: thermal decomposition of methane) in festen Kohlenstoff und molekularem Wasserstoff:



Als zweites Verfahren gewinnt die elektrochemische Zerlegung von Wasser (WE: Wasserelektrolyse) in molekularem Wasserstoff und Sauerstoff zunehmend an Bedeutung:

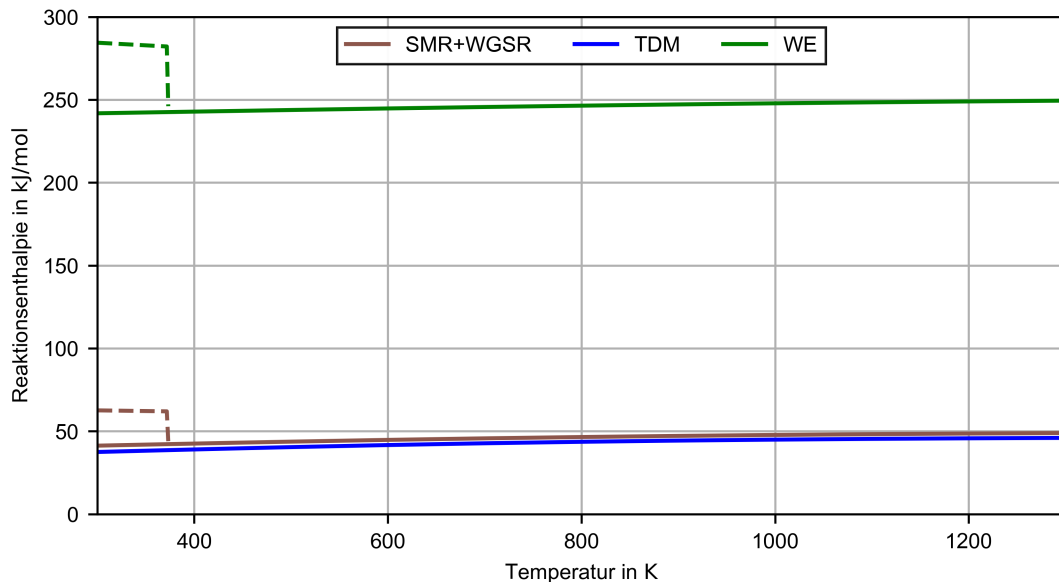


Abbildung 2.1: Reaktionsenthalpie der drei Umwandlungspfade nach Gl. (2.12), Gl. (2.13) und Gl. (2.14) in Abhängigkeit der Temperatur bei Standarddruck $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

In Abbildung 2.1 ist für alle drei Umwandlungspfade die Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Temperatur bei Standarddruck dargestellt. Die zugrundeliegenden Stoffdaten werden der Stoffdatenbank 'NIST-JANAF Thermochemical Tables' bei Standarddruck entnommen [26]. Die gestrichelten Linien im Temperaturbereich $< 100^\circ\text{C}$ berücksichtigen die Enthalpie von flüssigem Wasser. Für den festen Kohlenstoff wird Graphit als Kohlenstofferscheinungsart angenommen.

Die geringste Reaktionsenthalpie pro mol erzeugtem Wasserstoff weist die TDM-Reaktion auf. Im betrachteten Temperaturbereich liegt die Reaktionsenthalpie der kombinierten SMR- und WGSR-Reaktion zwischen 6 % und 9 % oberhalb der Reaktionsenthalpie der

TDM-Reaktion. Für beide Reaktionen ist mit zunehmender Temperatur ein kontinuierlicher Anstieg der Reaktionsenthalpie zu erkennen. Die Reaktionsenthalpie der WE-Reaktion liegt im betrachteten Temperaturbereich mit einem Faktor von > 5 deutlich oberhalb der Reaktionsenthalpie der SMR+WGSR-Reaktion.

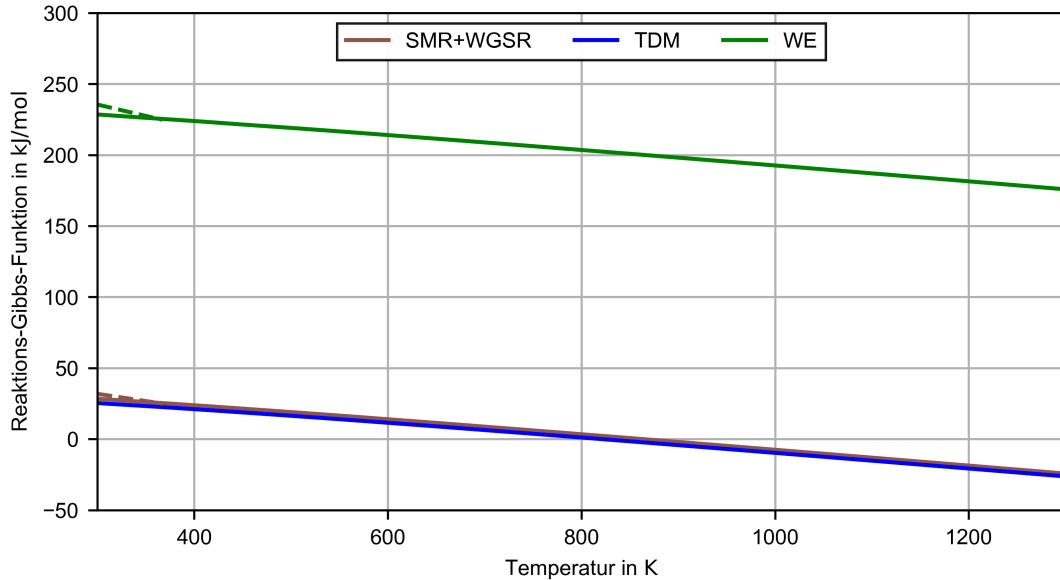


Abbildung 2.2: Reaktions-Gibbs-Funktion der drei Umwandlungspfade nach Gl. (2.12), Gl. (2.13) und Gl. (2.14) in Abhängigkeit der Temperatur bei Standarddruck $p^\circ = 1$ bar.

In Abbildung 2.2 ist die Reaktions-Gibbs-Funktion der drei Umwandlungspfade in Abhängigkeit der Temperatur bei Standarddruck dargestellt. Wie bereits für die Reaktionsenthalpie, verläuft die Reaktions-Gibbs-Funktion der TDM-Reaktion ähnlich zur Reaktions-Gibbs-Funktion der SMR+WGSR-Reaktion. Für die TDM Reaktion ergibt sich bis 820 K eine positive und darüber hinaus eine negative Reaktions-Gibbs-Funktion. Im Fall der SMR+WGSR-Reaktion liegt der Umschlagspunkt bei 862,8 K. Die Reaktions-Gibbs-Funktion der WE-Reaktion ist im gesamten Temperaturbereich positiv und deutlich oberhalb der Reaktions-Gibbs-Funktion der TDM- sowie der SMR+WGSR-Reaktion.

Das Reaktionsgleichgewicht nach Gl. (2.9) zeichnet sich durch einen Gleichgewichtsumsatz aus. Für die kombinierte SMR+WGSR-Reaktion und die TDM-Reaktion ist der im Gleichgewicht vorliegende Methanumsatz in Abbildung 2.3 dargestellt. Zur Berechnung des Reaktionsgleichgewichtes wird das Prozesssimulationsprogramm CHEMCAD [27] verwendet. Die Edukte werden dabei stöchiometrisch zugeführt und das Minimum der Gibbs-Funktion wird numerisch ermittelt. Als thermische Zustandsgleichung zur Bestimmung der chemischen Potentiale im Gasgemisch wird die Soave-Redlich-Kwong (SRK) Zustandsgleichung verwendet. Die feste Kohlenstoffphase wird als Reinstoff angenommen und somit werden die Mischungsgrößen bei der Berechnung des chemischen Potentials zu Null (siehe Publikation 1). Schließlich wird der Methanumsatz X_{CH_4} aus den zu- und

abgeführten Methan-Stoffmengenstrom berechnet:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{ein}} - \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{aus}}}{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{ein}}}. \quad (2.15)$$

Für beide Reaktionen nimmt der Methanumsatz mit steigender Temperatur zu und es ergibt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf, wobei der Methanumsatz der kombinierten SMR- und WGSR-Reaktion bereits bei geringeren Temperaturen zunimmt, für höhere Temperaturen aber weniger stark ansteigt. Für beide Reaktionen ist der höchste Methanumsatz bei der höchsten betrachteten Temperatur von 1300 K gegeben ($X_{\text{CH}_4,\text{SMR+WGSR}} = 0,936$; $X_{\text{CH}_4,\text{TDM}} = 0,985$).

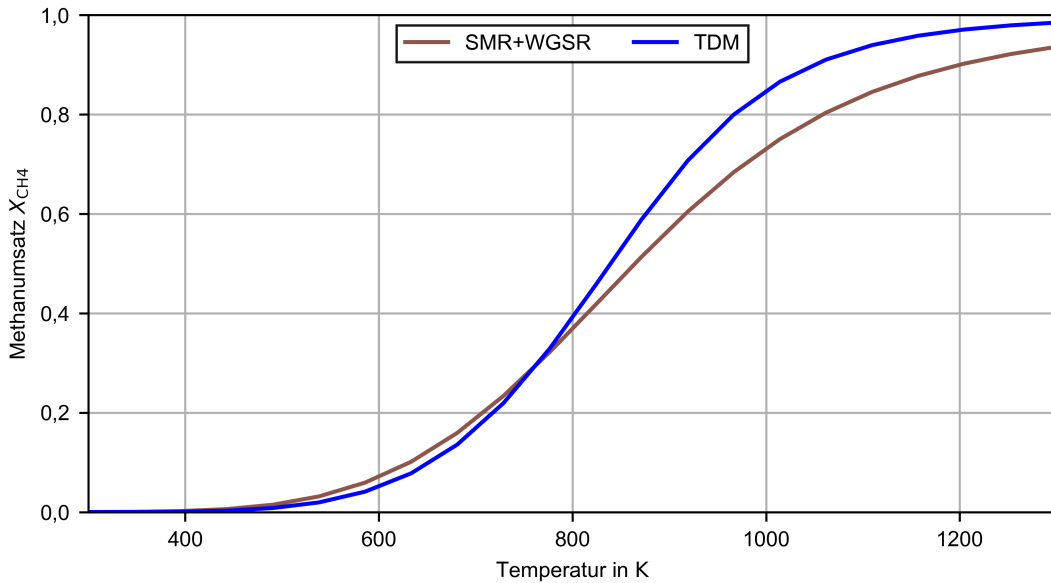


Abbildung 2.3: Gleichgewichtsmethanumsatz der kombinierten SMR+WGSR-Reaktion nach Gl. (2.12) und der TDM-Reaktion nach Gl. (2.13) in Abhängigkeit der Temperatur bei Standarddruck $p^\circ = 1$ bar.

Der Gleichgewichtsumsatz der Zerlegung von Wasser liegt im betrachteten Temperaturbereich nahe null und wird deshalb nicht dargestellt. Für die Beurteilung des Gleichgewichtes der elektrochemischen Zerlegung von Wasser eignet sich die Gleichgewichtszellspannung nach Gl. (2.11). Wird einer entsprechenden elektrochemischen Zelle Wasser als Edukt zugeführt und eine Klemmenspannung oberhalb der Gleichgewichtszellspannung angelegt, kann die elektrochemische Zerlegung des Wassers erfolgen. Liegt die angelegte Klemmenspannung unterhalb der thermoneutralen Zellspannung U_{th} , muss der Zelle zusätzlich noch Wärme zugeführt werden. Oberhalb der thermoneutralen Zellspannung muss der Zelle zusätzlich Wärme abgeführt werden. Aus der Energiebilanz einer elektrochemischen Zelle unter ausschließlicher Zu- bzw. Abfuhr von elektrischer Energie, lässt sich die thermoneutrale Zellspannung wie folgt definieren [22]:

$$U_{\text{th}}(T, p) = \frac{\Delta^{\text{R}} H_{\text{m}}(T, p)}{|\nu_{\text{e}^-}| F}, \quad (2.16)$$

wobei Mischungsenthalpien vernachlässigt werden. In Abbildung 2.4 ist die Gleichgewichtszellspannung und die thermoneutrale Zellspannung in Abhängigkeit der Temperatur bei Standarddruck dargestellt. Zur Bestimmung der Gleichgewichtszellspannung wird eine Zu- und Abfuhr von Reinstoffen betrachtet, sodass der zweite Term aus Gl. (2.11) entfällt. Weiterhin wird ein zweiwertiger Elektronendurchtritt mit $|\nu_{e-}| = 2$ angenommen und für Temperaturen $< 373,15$ K werden die Stoffdaten für flüssiges Wasser berücksichtigt.

Analog zum Verlauf der Reaktions-Gibbs-Funktion der Wasserzerlegung (siehe Abbildung 2.2) nimmt die Gleichgewichtszellspannung mit zunehmender Temperatur ab, sodass auch die zur Wasserspaltung notwendige Klemmenspannung reduziert werden kann. Der Spannungsbereich zwischen der Gleichgewichtszellspannung und der thermoneutralen Zellspannung ist ein endothermer Betriebsbereich, sodass zusätzlich Wärme zugeführt werden muss. Mit Ausnahme des Sprunges bei $< 373,15$ K nimmt mit steigender Temperatur die zuzuführende Wärme zu.

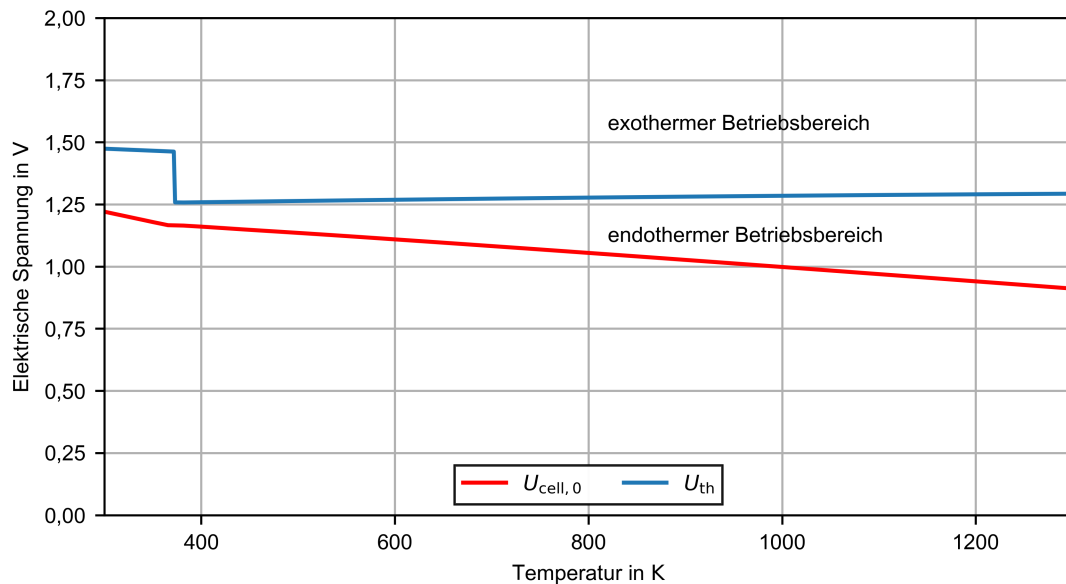


Abbildung 2.4: Gleichgewichtszellspannung und thermoneutrale Zellspannung der elektrochemischen Zerlegung von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur bei Standarddruck $p^\ominus = 1$ bar und unter Vernachlässigung von Mischungseffekten.

2.1.2 Reaktionskinetik

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaktion stellt sich erst nach einer hinreichend, gegebenenfalls unendlich, langen Reaktionszeit ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit und der zeitliche Verlauf des Reaktionsumsatzes wird durch die Reaktionskinetik beschrieben. Chemische Reaktionen können sehr langsam oder auch sehr schnell erfolgen. Ein Beispiel für Letzteres ist die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, liegt das Reaktionsgleichgewicht der Zerlegung von Wasser in einem weiten Temperaturbereich nahezu vollständig auf der Seite

des Wassers. Dennoch kann Wasserstoff und Sauerstoff über lange Zeit stabil im Gemisch vorliegen. Wird dem Gemisch hinreichend Energie, z.B. durch einen Funken, zugeführt, kommt es zu einer schlagartigen Reaktion hin zum thermodynamischen Gleichgewicht. Die Energiebarriere welche zum Anstoß der Reaktion überwunden werden muss wird als Aktivierungsenergie E_A bezeichnet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Reaktionsrate beschrieben, welche die Änderung der Stoffmenge einer Komponente i in Abhängigkeit der Zeit t beschreibt. Häufig wird die Reaktionsrate r in spezifischer Form angegeben, z.B. bezogen auf das Reaktionsvolumen V [28]:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}, \quad (2.17)$$

mit c_i als Konzentration der Komponente i . Für den Ablauf einer Reaktion ist ein Zusammenstoß der Edukte mit hinreichender kinetischer Energie erforderlich. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes hängt von der Konzentration des Reaktionsgemisches und damit von der Zusammensetzung und dem Druck ab. Für ein ideales Gas ist die kinetische Energie der Teilchen proportional zur Temperatur. Allgemein lässt sich demnach für eine Reaktion die Reaktionsrate durch eine Funktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur $f(T)$ und durch eine Funktion in Abhängigkeit der Konzentration des Gemisches $g(\vec{c})$ darstellen:

$$r = f_{\text{hin}}(T) \cdot g_{\text{hin}}(\vec{c}) - f_{\text{rück}}(T) \cdot g_{\text{rück}}(\vec{c}). \quad (2.18)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird häufig durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$f(T) = k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R_m T}\right), \quad (2.19)$$

wobei mit k_0 der Stoß- oder auch präexponentielle Faktor bezeichnet wird, der ein Maß für die Anzahl molekularer Stöße darstellt. Der Exponentialterm, basierend auf der Boltzmann-Verteilung, kann wiederum als Häufigkeit von Stößen mit einer kinetischen Energie größer als der Aktivierungsenergie interpretiert werden. [29]

Die absolute Reaktionsrate setzt sich aus einem Anteil für die Hinreaktion und einem Anteil für die Rückreaktion zusammen. Für Reaktionen, die weit vom Reaktionsgleichgewicht entfernt sind, wird der Anteil der Rückreaktion häufig vernachlässigt [29]. Im Reaktionsgleichgewicht wird die Reaktionsrate zu null und die Reaktionsraten der Hin- und Rückreaktion heben sich auf.

Globale Reaktionen wie sie zum Beispiel in Gl. (2.12), Gl. (2.13) oder Gl. (2.14) gegeben sind, setzen sich in der Regel aus einer Vielzahl an Elementarreaktionen zusammen, dessen Reaktionsraten jeweils durch den Ansatz in Gl. (2.18) beschrieben werden können.

Neben den reinen chemischen Reaktionen, welche auch als Mikrokinetik bezeichnet werden, können weitere Wärme- und Stofftransportvorgänge die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen. Dies ist z.B. besonders für heterogen katalysierte Reaktionssysteme relevant. Allgemein kann der Einsatz eines Katalysators dazu führen, dass ein alternativer Reaktionsweg mit geringerer Aktivierungsenergie und damit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht wird [29]. Im Fall der heterogenen Katalyse liegen der Katalysator

und die an der Reaktion beteiligten Komponenten in einer unterschiedlichen Phase vor. Für den Fall eines festen Katalysators erfolgt vor der eigentlichen Reaktion zunächst die Adsorption einer oder mehrerer Reaktanten. Nach Abschluss der chemischen Reaktion erfolgt die Desorption der Produkte. Die Reaktionsrate der Reaktion kann weiterhin mit dem allgemeinen Ansatz nach Gl. (2.18) beschrieben werden, allerdings muss die von der Konzentration abhängige Funktion g angepasst werden und den Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche einbeziehen. Dies erfolgt in vielen Fällen durch das Einsetzen einer geeigneten Adsorptionsisotherme [29]. Häufig kann die Reaktionsrate durch einen oder wenige geschwindigkeitsbestimmende Schritte ermittelt werden, da alle übrigen Schritte deutlich schneller ablaufen. Weiterhin bietet es sich für eine heterogene Katalyse an nicht das Reaktionsvolumen, sondern die aktive Oberfläche oder die Katalysatormenge als Bezugsbasis für die spezifische Reaktionsrate zu wählen.

Ein besonderen Fall der heterogenen Katalyse stellt die Reaktion an einer Elektrode einer elektrochemischen Zelle dar. Im Unterschied zu den bisher behandelten chemischen Reaktionen ist eine elektrochemische Reaktion an einer Elektrode durch den Transfer eines oder mehrerer freier Elektronen zwischen einer chemischen Komponente und der Elektrode gekennzeichnet. Bei einer klassischen chemischen Reaktion erfolgt ein direkter Ladungstransport nur zwischen zwei Komponenten ohne Anwesenheit von freien Elektronen [22]. Diese Besonderheit erfordert eine Erweiterung des bisherigen Ansatzes zur Bestimmung der Reaktionsrate.

Hierzu ist zunächst ein Exkurs in den Aufbau einer elektrochemischen Zelle erforderlich. Exemplarisch wird eine elektrochemische Zelle mit folgender Oxidationsreaktion (Anode):



und folgender Reduktionsreaktion (Kathode) betrachtet:



Hierbei seien $\text{Ox}_{1/2}$ und $\text{Red}_{1/2}$ beliebige Komponenten im jeweils oxidierten bzw. reduzierten Zustand. Die Komponente Red_1 sei hierbei im Elektrolyt gelöst, welcher die Elektroden der Anode und Kathode separiert. Für elektrochemische Zellen lässt sich die Reaktionsrate der Reaktionen auf der Anode und Kathode durch den jeweiligen Elektronenfluss und damit dem elektrischen Strom verbinden. Wie bereits oben für heterogen katalysierte Reaktionen beschrieben, bietet es sich an die Reaktionsrate auf die Elektrodenoberfläche A zu beziehen, sodass sich die flächenspezifische Stromdichte ergibt:

$$j = Fr = F \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt}. \quad (2.22)$$

In Anlehnung an den Berechnungsansatz aus Gl. (2.18) gilt für eine der Halbzellreaktionen aus Gl. (2.20) und Gl. (2.21):

$$j = F \left(k_{0,\text{hin}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{hin}}^\ddagger(0)}{R_m T} \right) \cdot g_{\text{hin}}(\vec{c}) - k_{0,\text{rück}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{rück}}^\ddagger(0)}{R_m T} \right) \cdot g_{\text{rück}}(\vec{c}) \right). \quad (2.23)$$

wobei $\Delta G^\ddagger(0)$ die Aktivierungs-Gibbs-Energie ohne vorliegendes Potentialfeld bezeichnet [29]. Wird exemplarisch die Oxidationsreaktion aus Gl.(2.20) betrachtet, kann der erste Term in Gl. (2.23) als anodische und der zweite Term als kathodische Stromdichte interpretiert werden. Im Gleichgewicht müssen sich beide Anteile ausgleichen, sodass in Summe kein elektrischer Strom fließt. Da sowohl die präexponentiellen Faktoren als auch die Aktivierungs-Gibbs-Energie für die Hin- und Rückreaktion abweichen können, kann einer der Anteile erhöht sein. Dies hat zur Folge, dass sich entweder ein Ladungsüberschuss oder Landungsmangel in der Elektrode bzw. im Elektrolyt ausbildet. Die beweglichen Ionen im Elektrolyt (Red_1) und die freien Elektronen in der Elektrode bilden dabei eine Doppelschicht aus und daraus folgend entsteht ein elektrisches Potentialfeld $\Delta\Phi$, welches die Aktivierungs-Gibbs-Energie beeinflusst. Es folgt für die Aktivierungs-Gibbs-Energie bei vorliegendem elektrischen Potentialfeld [29]:

$$\Delta G_{\text{hin}}^\ddagger = \Delta G_{\text{hin}}^\ddagger(0) - (1 - \alpha) F \Delta\Phi, \quad (2.24)$$

bzw.:

$$\Delta G_{\text{rück}}^\ddagger = \Delta G_{\text{rück}}^\ddagger(0) + \alpha F \Delta\Phi, \quad (2.25)$$

wobei α den Durchtrittskoeffizienten der jeweils betrachteten Elektrodenreaktion bezeichnet und ein Maß für die Symmetrie der Reaktion darstellt. Im Reaktionsgleichgewicht führt dieser Ausgleichsvorgang dazu, dass die Unterschiede der anodischen und kathodischen Stromdichte durch die sich einstellende Potentialdifferenz $\Delta\Phi^0$ ausgeglichen werden. Eingesetzt in Gl. (2.23) lässt sich die Austauschstromdichte j_0 der Elektrodenreaktion definieren:

$$\begin{aligned} j_0 &= F k_{0,\text{hin}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hin}}^\ddagger(0)}{R_m T}\right) \exp\left(\frac{(1 - \alpha) F \Delta\Phi^0}{R_m T}\right) \cdot g_{\text{hin}}(\bar{c}^*) \\ &= F k_{0,\text{rück}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{rück}}^\ddagger(0)}{R_m T}\right) \exp\left(-\frac{(\alpha) F \Delta\Phi^0}{R_m T}\right) \cdot g_{\text{rück}}(\bar{c}^*). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Im Gleichgewichtszustand wird die Potentialdifferenz der Halbzelle als Galvani-Spannung bezeichnet und gilt für eine Referenzkonzentration gekennzeichnet durch * [29]. Die Summe der Galvani-Spannungen beider Halbzellen $|\Delta\Phi_{\text{Anode}}^0| + |\Delta\Phi_{\text{Kathode}}^0|$ ergibt wiederum die durch Gl. (2.11) gegebene Gleichgewichtszellspannung.

Werden die Halbzellreaktionen durch den Fluss von Elektronen zwischen den Elektroden aus ihrem Gleichgewichtszustand ausgelenkt, so ändern sich auch die Potentialdifferenzen der Elektroden. Die Abweichung der neuen Potentialdifferenz zur Galvani-Spannung wird als Elektroden-Überspannung η_{Anode} bzw. η_{Kathode} bezeichnet und stellt zugleich eine zentrale Triebkraft sowie einen Verlustbeitrag dar. Durch Einsetzen in die Berechnungsgleichung der Stromdichte folgt die in der Berechnung von elektrochemischen Reaktionen häufig verwendete Butler-Volmer-Kinetik [29]:

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{(1 - \alpha) F \eta}{R_m T}\right) - \exp\left(-\frac{(\alpha) F \eta}{R_m T}\right) \right). \quad (2.27)$$

2.1.3 Energie- und Exergieanalyse

Die Basis zur Bewertung der Effizienz eines Apparates oder eines aus mehreren Apparaten errichteten Energiewandlungsprozesses bildet stets die energetische Bilanzierung des betrachteten Bilanzraumes. Auf Basis der über die Bilanzgrenzen fließenden Energieströme, z.B. in Form von elektrischer Energie, Wärme oder chemischer Energie, lassen sich zur Quantifizierung der Effizienz des Umwandlungsprozesses verschiedene Wirkungsgrade definieren. Für den Vergleich von Apparaten / Prozessen mit identischem Wirkmechanismus kann z.B. die im reversiblen Fall ($\dot{S}_{\text{irr}} = 0$) zuzuführende Energie auf die im irreversiblen Fall zuzuführende Energie bezogen werden:

$$\eta_1 = \frac{E_{\text{rev}}}{E_{\text{irr}}}. \quad (2.28)$$

Für den Vergleich von Apparaten / Prozessen mit unterschiedlichem Umwandlungsprinzip aber identischer Zielgröße, bietet es sich an den Nutzen auf den geleisteten Aufwand zu beziehen:

$$\eta_2 = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}}. \quad (2.29)$$

Neben der rein energetischen Betrachtung kann erweiternd die Exergieanalyse herangezogen werden. Letzteres bietet sich insbesondere dann an, wenn Apparate / Prozesse verglichen werden, dessen Aufwände unterschiedliche Energieerscheinungsarten beinhalten. Im Vergleich zur ausschließlichen Betrachtung der zur Umwandlung benötigten Energiemenge wird durch Hinzuziehen der Exergie die Wertigkeit der zugeführten Energieerscheinungsform mit einbezogen. Die Exergie beschreibt den Anteil der Energie, welche unter Berücksichtigung einer vollständig im Gleichgewicht befindlichen Umgebung maximal in Arbeit umgewandelt werden kann [21]. Der übrige Anteil der Energie wird als Anergie bezeichnet.

Die Berechnung der Exergie der über den Bilanzraum fließenden Energieströme erfolgt in Abhängigkeit der jeweiligen Energieerscheinungsform. Während Arbeit bzw. Leistung vollständig aus Exergie besteht, ergibt sich die Exergie eines Wärmestromes $\dot{E}x_Q$ aus dem Produkt von Wärmestrom und Carnot-Faktor [21]:

$$\dot{E}x_Q = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) \dot{Q}, \quad (2.30)$$

wobei T_u die Umgebungstemperatur des gewählten Umgebungsmodells und T die thermodynamische Temperatur des Wärmestroms bezeichnet. Die Exergie eines Stoffstroms setzt sich aus einer physikalischen und einer chemischen Exergie zusammen. Die molare physikalische Exergie einer Verbindung i $Ex_{m,i}^{\text{ph}}$ schließt dabei eine Stoffumwandlung bzw. einen Materialaustausch mit der Gleichgewichtsumgebung aus und berechnet sich wie folgt [21]:

$$Ex_{m,i}^{\text{ph}}(T, p, \vec{x}) = H_{m,i}(T, p, \vec{x}) - H_{m,i}(T_u, p_u, \vec{x}) - T_u (S_{m,i}(T, p, \vec{x}) - S_{m,i}(T_u, p_u, \vec{x})). \quad (2.31)$$

Hierbei wird die kinetische und potentielle Exergie vernachlässigt. Sobald der betrachtete Stoffstrom im thermischen und mechanischen Gleichgewicht mit der gewählten Umgebung steht, wird die physikalische Exergie zu Null und die noch übrige Exergie wird als chemische Exergie bezeichnet. Die chemische Exergie bezeichnet demnach den Anteil der Energie, welcher durch stofflichen Austausch oder chemischer Reaktion mit der Umgebung in Arbeit gewandelt werden kann. Während die physikalische Exergie im wesentlichen durch die gewählte Umgebungstemperatur und den gewählten Umgebungsdruck beeinflusst wird, hängt die chemische Exergie stark von der gewählten stofflichen Zusammensetzung des Umgebungsmodells ab. Die chemische Exergie einer reinen Verbindung O_i berechnet sich auf Basis der Exergien der an der Bildungsreaktion beteiligten Elemente $k - N$ [21]:

$$Ex_{m,0i}^{\text{ch}}(T_u, p_u) = G_{m,0i}^{\text{f}}(T_u, p_u) + \sum_k^N |\nu_k| \left(Ex_{m,0k}(T_u, p_u) - G_{m,0k}^{\text{f}}(T_u, p_u) \right). \quad (2.32)$$

Ausgehend von der chemischen Exergie der reinen Komponente folgt die chemische Exergie eines Gemisches zu [21]:

$$Ex_m^{\text{ch}}(T_u, p_u, \vec{x}) = \sum_{i=1}^N x_i Ex_{m,0i}(T_u, p_u) + \Delta^{\text{M}} H_m(T_u, p_u, \vec{x}) - T_u \Delta^{\text{M}} S_m(T_u, p_u, \vec{x}). \quad (2.33)$$

Die in Gl. (2.32) erforderliche Exergie der reinen Elemente sind in Abhängigkeit des verwendeten Umgebungsmodells vertafelt. Beispielhaft seien die Umgebungsmodelle von Ahrendts [30] und Szargut [31] zu nennen. In Analogie zu Gl. (2.29) lässt sich der exergetische Wirkungsgrad η_{ex} eines Apparates / Prozesses bestimmen (siehe auch Publikation 8).

2.2 Wasserstofferzeugungsverfahren

Die Prozesse zur Herstellung von Wasserstoff lassen sich in biochemische, thermochemische und elektrochemische Prozesse unterteilen [32]. Während die biochemischen Prozesse aktuell nur im kleinen Maßstab umgesetzt werden, sind verschiedene thermochemische und elektrochemische Prozesse im industriellen Maßstab im Aufbau oder bereits lange verfügbar. Lamb et al. [32] geben eine Übersicht über eine Vielzahl der verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren.

Bezugnehmend auf die relative Wasserstofferzeugungsmenge ist die Dampf-Reformierung von Erdgas (SMR) der dominierende Prozess [33] und zählt zur Kategorie der thermochemischen Prozesse. Der in dem Prozess erzeugte Wasserstoff wird aufgrund der fossilen Wasserstoffquelle und der hohen Treibhausgas-Emissionen als 'grauer' Wasserstoff bezeichnet [10]. Wird ergänzend zur Reduzierung der Treibhausgas-Emissionen eine CO_2 -Abscheidung und Speicherung (CCS) vorgenommen, wird der erzeugte Wasserstoff als 'blauer' Wasserstoff bezeichnet. Ein ebenfalls auf Methan als Wasserstoffquelle basierender thermochemischer Prozess ist die Methanpyrolyse. Da keine direkten Treibhausgas-Emissionen entstehen, aber typischerweise ein fossiler Rohstoff eingesetzt wird, wird der

entstehende Wasserstoff als 'türkiser' Wasserstoff bezeichnet [10]. Eine besondere Relevanz für eine zukünftige Erzeugung von 'grünen' Wasserstoff hat der elektrochemische Prozess der Wasserelektrolyse [10]. Wenn erneuerbare elektrische Energie eingesetzt wird, ist keine fossile Energie- und Wasserstoffquelle erforderlich und zudem entstehen keine direkten Treibhausgas-Emissionen.

Die besondere Relevanz der drei genannten Verfahren lässt sich z.B. an dessen Einfluss bei der Klassifizierung von Wasserstoff in Abhängigkeit des Produktionsprozesses erahnen [10]. Die grundlegenden thermodynamischen Eigenschaften der drei zugrundeliegenden Reaktionsgleichungen sind in Abschnitt 2.1.1 dargestellt. Die technische Umsetzung der Prozesse wird nachfolgend beschrieben.

2.2.1 Methan-Dampf-Reformierung

Bei dem SMR-Prozess reagiert in einem katalytischen Festbett-Reaktor Methan mit Wasserdampf zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Der Prozess erfolgt typischerweise bei Reaktionstemperaturen von 900 K bis 1200 K und Betriebsdrücken von 5 bar bis 25 bar [34]. Die für die endotherme Reaktion erforderliche Energie wird derzeit überwiegend durch die Verbrennung von zusätzlichem Methan bereitgestellt. Zur Verminderung der Treibhausgas-Emissionen ist die Verwendung von erneuerbaren Energien durch eine Elektrifizierung der Beheizung Gegenstand aktueller Untersuchungen [35]. Die im Festbett-Reaktor eingesetzten Katalysatoren basieren in aller Regel auf Nickel, wobei die wesentlichen Deaktivierungsmechanismen auf einer Vergiftung durch Schwefel oder auf eine Verkokung zurückzuführen sind. Zur Reduktion des Schwefelgehaltes im zugeführten Erdgas wird in aller Regel dem eigentlichen Reformierungsreaktor eine Entschwefelung vorgeschaltet. In Abhängigkeit des Schwefelgehaltes wird ein Festbett mit Zinkoxid zur Adsorption oder zusätzlich noch eine Hydrierung mit zurückgeführtem Produkt-Wasserstoff eingesetzt [36]. Die Einstellung eines geeigneten S/C-Verhältnisses (Steam to Carbon) reduziert die Gefahr einer Verkokung. Zur Erhöhung der Wasserstoffausbeute wird nach dem SMR-Reaktor typischerweise ein zweistufiger Wassergas-Shift-Reaktor eingesetzt. Dabei reagiert das produzierte Kohlenstoffmonoxid mit Wasser weiter zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Bei der Reaktion handelt es sich um eine exotherme Reaktion, welche in der Hochtemperatur-Stufe bei ca. 473 K bis 673 K und in der Niedertemperatur-Stufe bei ca. 400 K bis 450 K abläuft [34]. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird ein auf Eisen basierender Katalysator verwendet [36]. Das Produktgemisch nach dem Wassergas-Shift-Reaktor setzt sich im Wesentlichen aus überschüssigem Wasser, nicht reagiertem Methan, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffdioxid und dem gewünschten Reaktionsprodukt Wasserstoff zusammen. Zur Produktion von reinem Wasserstoff ist als letzter Schritt eine Aufreinigung des Gasgemisches erforderlich. Zunächst wird ein großer Teil des Wassers durch Abkühlen des Gemisches auskondensiert. Anschließend folgt in den meisten Fällen eine Druckwechseladsorption (PSA) um Wasserstoffreinheiten von bis zu 99,999 % zu erhalten [37]. Das dabei entstehende Restgas kann dem zugeführten Brennstoff zur Beheizung des SMR-Reaktors beigemischt werden. Die Treibhausgas-Emissionen

der gesamten Prozesskette, angefangen mit der Förderung und dem Transport von Erdgas, belaufen sich auf $11,89 \text{ kg}_{\text{CO}_2,\text{eq}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$, wobei 74,8 % der Emissionen direkt auf die Anlagenemissionen zurückzuführen sind [25].

Zur Reduktion der Treibhausgas-Emissionen wird die Erweiterung des Prozesses durch eine CO_2 -Abscheidung und Speicherung in Betracht gezogen [38]. Die zu erreichende CO_2 -Abscheidequote hängt von der spezifischen Implementierung in den SMR-Prozess ab. Hierbei ist zum einen die Positionierung des Trennverfahrens im Gesamtsystem und das dabei verwendete Trennverfahren zu unterscheiden. Collodi et al. [39] zeigen für fünf beispielhafte Fälle, dass eine CO_2 -Abscheidung zwischen 52 % und 89 % der gesamten Anlagenemissionen möglich ist. Wird ein klassischer mit Erdgas beheizter SMR-Reaktor eingesetzt, ist ein hinsichtlich der CO_2 -Abscheidung besonders effektiver Prozess die Implementierung des Abtrennverfahrens in den Abgasstrom des SMR-Reaktors, wobei dies auch durch die höchsten Anlagenkosten gekennzeichnet ist [39]. Zur Abtrennung des CO_2 wird in diesem Fall eine Aminwäsche mit Monoethanolamin als Absorptionsmittel eingesetzt. Das abgeschiedene CO_2 wird anschließend verdichtet und entweder einem geeigneten Untergrundspeicher zugeführt oder für eine nachfolgende Anwendung bereitgestellt. Ein Blockfließbild des SMR-Prozesses inklusive des CCS-Prozesses ist beispielhaft in Abbildung 2.5 dargestellt.

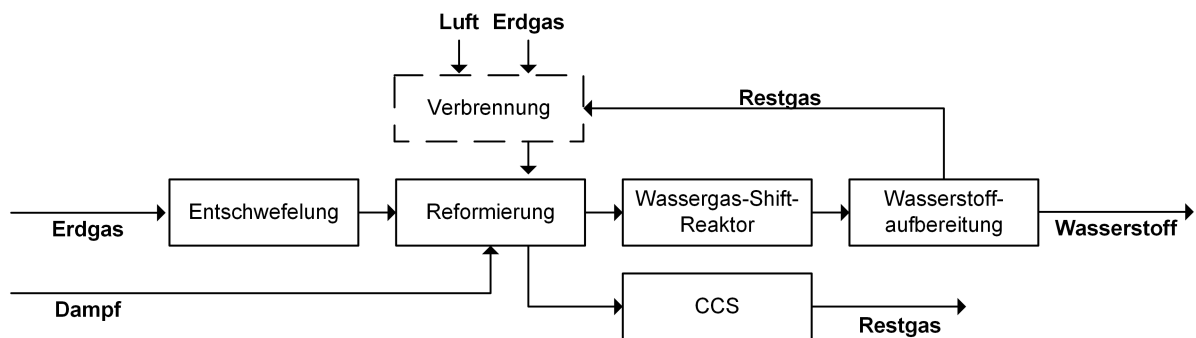


Abbildung 2.5: Vereinfachtes Blockfließbild des SMR-Prozesses inklusive des CCS-Prozesses. Dargestellt sind lediglich die Hauptmedienströme ohne eine mögliche Wärmerückgewinnung. Die Beheizung des Reformers erfolgt im dargestellten Prozess durch Verbrennung von Erdgas und Restgas aus der Wasserstoffaufbereitung.

2.2.2 Methanpyrolyse

Der nachfolgende Abschnitt zur Einführung des TDM-Prozesses ist angelehnt an die Ausführungen in Publikation 1.

In frühen Anwendungen der Methanpyrolyse stand nicht die Wasserstofferzeugung, sondern die Produktion von Kohlenstoff, z.B. für synthetisches Graphit oder Industrieruß, im Fokus [40]. Die Bedeutung als alternatives Wasserstofferzeugungsverfahren ohne direkte CO_2 -Emissionen gewinnt zunehmend an Relevanz [41]. Die in der industriellen Umsetzung befindlichen und in der Literatur veröffentlichten TDM-Prozesse lassen sich anhand

der eingesetzten Wärmequelle, des Reaktorkonzeptes und der katalysierten oder nicht-katalysierten Reaktion unterscheiden. In Abhängigkeit des betrachteten Prozesses liegt der Technologie-Reifegrad (TRL: Technology Readiness Level) zwischen 3-8 [42].

Wie auch bei der Methan-Dampf-Reformierung kann die für die endotherme Reaktion benötigte Reaktionsenthalpie durch Verbrennung von Erdgas bereitgestellt werden. Hierbei kann die entstehende Wärme direkt, indirekt oder durch eine autotherme Reaktion mittels Zufuhr von (Luft)-Sauerstoff erfolgen [43, 14]. Trotz der entstehenden CO₂-Emissionen, ist im Vergleich zu den konventionellen Wasserstofferzeugungsverfahren eine Reduktion der Treibhausgas-Emissionen um den Faktor 3 – 5 möglich. Alternativ kann die erforderliche Reaktionsenthalpie direkt oder indirekt durch Solarenergie bereitgestellt werden [44, 45, 46]. Die in den meisten Prozesskonzepten betrachtete Wärmequelle basiert auf einer elektrischen Energiezufuhr. Im Labormaßstab wird zumeist ein elektrisch beheizter Ofen eingesetzt. Für Anlagen im Technikums- oder Industriemaßstab könnte die elektrische Energie durch einen Lichtbogenofen eingebracht werden, welcher wiederum zum Schmelzen von Metall oder Salz (als Wärmeträgermedium) eingesetzt wird [47]. Elektrische Energie kann zudem durch resistive oder induktive Beheizung des Bett-Materials [48, 49] oder durch eine Plasma Beheizung [19, 13] eingebracht werden.

Das verwendete Beheizungskonzept hängt eng mit dem möglichen Reaktorkonzept zusammen. Die wesentlichen Reaktortypen sind Plasma-Reaktoren, Flüssigmetall(-salz)-Reaktoren, Festbett-Reaktoren, Wanderbett-Reaktoren (MBR: moving bed reactor) oder Fließbett-Reaktoren (FBR: fluidized bed reactor). Ein Plasma-Reaktor wird in einer 2020 von Monolith Materials errichteten Metanpyrolyseanlage im industriellen Maßstab eingesetzt [13]. Das dabei eingesetzte Verfahren beruht auf dem bereits 1999 von Kvaerner entwickelten und kommerzialisierten Prozess [19]. Flüssigmetall(-salz)-Reaktoren sind hingegen noch im frühen Entwicklungsstadium und werden derzeit nur im Labormaßstab errichtet [42]. In einem Flüssigmetall/-salz Reaktor wird Methan im unteren Teil eines mit flüssigem Metall und/oder Salz gefüllten Reaktor geführt und reagiert beim Aufsteigen zu Wasserstoff und festen Kohlenstoff. Aufgrund der Dichteunterschiede zwischen der Schmelze und dem produzierten Kohlenstoff steigt letzterer auf und kann von der Oberfläche entfernt werden [50, 51]. Festbett-Reaktoren werden typischerweise ausschließlich für Grundlagenuntersuchungen eingesetzt, da ein kontinuierlicher Betrieb durch die zunehmende Anreicherung von festem Kohlenstoff im Bettmaterial nicht möglich ist. Muradov [52] bewertet Fließbett-Reaktoren als eine der vielversprechenden Reaktortypen für industrielle Anwendungen. Die Hazer Group arbeitet derzeit an der Kommerzialisierung des Hazer-Prozesses, welcher auf der Methanpyrolyse in einem Fließbett-Reaktor beruht [14]. Zuletzt wird der Wanderbett-Reaktor als vielversprechender Reaktortyp für die Methanpyrolyse untersucht, da eine kontinuierliche Abfuhr des produzierten Kohlenstoffs aus der Reaktionszone ermöglicht wird. Wird der Reaktor im Gegenstrom betrieben, ist zudem eine sehr effiziente Wärmeintegration möglich (siehe Publikation 1 und [53, 54]). Der Wanderbett-Reaktor für die Methanpyrolyse wird von einem Konsortium um die BASF SE, nach der Erprobung im Labor- und Technikumsmaßstab [49], derzeit in den industriellen Maßstab überführt. Hierbei steht die Erprobung eines Dauerbetriebs im Fokus [15].

Wird für die Methanpyrolyse kein Katalysator eingesetzt, ist zur Erreichung eines hohen Methanumsatzes eine Reaktionstemperatur von 1400 K oder mehr erforderlich [55]. Durch den Einsatz eines Katalysators ist eine deutliche Reduktion der Reaktionstemperatur möglich. Typischerweise werden Katalysatoren aus Metall (z.B. Eisen oder Nickel) oder Kohlenstoff eingesetzt. Eine Herausforderung für alle eingesetzten Katalysatoren ist die mit der Betriebszeit zunehmende Deaktivierung durch eine kontinuierliche Benetzung der Katalysatoroberfläche mit festen Kohlenstoff. Für einen kontinuierlichen Betrieb ist deshalb eine wiederkehrende Regeneration des Katalysators erforderlich. Die wesentlichen Regenerationsstrategien sind die Dampf-, Luft- oder CO₂-Regeneration, welche allerdings zu einem direkten CO₂ Ausstoß führen [55].

Der eingesetzte Katalysator, die Reaktionsparameter und die Zusammensetzung der Edukte beeinflussen direkt den Reaktionsumsatz und die Reaktionsprodukte. Neben der Art und den Umfang an Nebenprodukten betrifft dies zudem die bei der TDM-Reaktion entstehende Kohlenstofferscheinungsart (auch Kohlenstoffallotrope). Im Fall von Katalysatoren auf Metallbasis entstehen insbesondere Kohlenstoff-Nanostrukturen [56]. Bei dem Einsatz von Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis entstehen unstrukturierte und turbostratische Kohlenstoffarten [57]. In nicht-katalysierten Reaktionen wird der Kohlenstoff in Form von graphitischen Kohlenstoff [58] oder Industrieruß [59, 60] gebildet. Muradov et al. [61] und Keipi et al. [20] präsentieren eine umfangreiche Recherche zu den in Abhängigkeit des Katalysators und der Reaktionstemperatur entstehenden Kohlenstofferscheinungsarten.

Beispielhaft ist in Abbildung 2.6 ein Blockfließbild eines TDM-Prozesses gegeben. Exemplarisch wird dabei ein elektrisch beheizter Wanderbett-Reaktor mit einer im Gegenstrom betriebenen Kohlenstoff-Rezirkulation dargestellt. Die Kohlenstoffaufbereitung beinhaltet neben der Abtrennung des Produktkohlenstoffes das Sieben, Mahlen und Fördern des (Kohlenstoff)-Bettmaterials. Als Edukt wird Erdgas verwendet und Wasserstoff wird in einer Wasserstoffaufbereitung aufgereinigt. Ein Teil des dabei entstehenden Restgases kann zur Erhöhung der Erdgasausnutzung zurückgeführt werden.

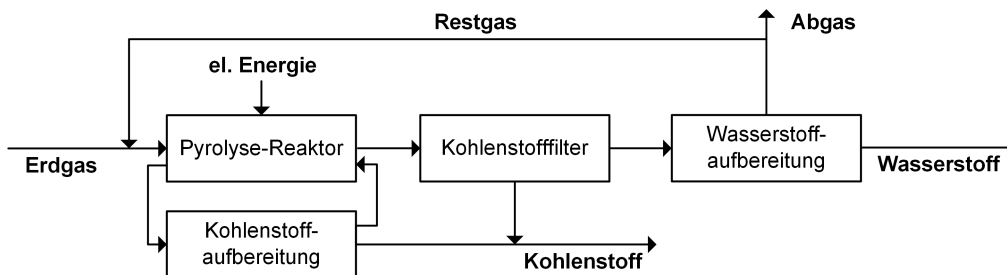


Abbildung 2.6: Vereinfachtes Blockfließbild des TDM-Prozesses. Dargestellt sind lediglich die Hauptmedienströme. Die Beheizung des Reaktors erfolgt im dargestellten Prozess durch elektrische Energie. Als Reaktor wird exemplarisch ein Wanderbett-Reaktor mit Kohlenstoffrezirkulation verwendet.

2.2.3 Wasserelektrolyse

Das elektrochemische Verfahren der Wasserelektrolyse ermöglicht bei dem Einsatz von elektrischer Energie aus regenerativen Primärenergien eine Wasserstoffherzeugung ohne direkter Treibhausgas-Emissionen. Durch Zufuhr von elektrischer Energie wird Wasser in molekularen Wasserstoff und molekularen Sauerstoff gespalten. Im Vergleich zur thermischen Dissoziation kann durch den Einsatz einer elektrochemischen Zelle die Reaktion bereits bei geringen Temperaturen erfolgen. Die Bruttoreaktion (siehe Gl. (2.14)) teilt sich dabei in zwei Halbzellreaktionen auf. Die erste Halbzellreaktion, bei der Elektronen frei werden, wird als anodische Reaktion bezeichnet und die zweite Halbzellreaktion, bei der Elektronen aufgenommen werden, wird als kathodische Reaktion bezeichnet. Die beiden Halbzellen sind durch den Elektrolyten getrennt. Der Elektrolyt hat die Aufgabe, die bei den Halbzellreaktionen entstehenden / verbrauchten Ionen zu leiten, für Elektronen isolierend zu wirken und eine Rekombination zwischen dem erzeugten Wasserstoff und dem erzeugten Sauerstoff zu verhindern. Die derzeit relevantesten Elektrolysetechnologien sind die alkalische Wasserelektrolyse (AEL), die Polymer-Elektrolyt-Membran Wasserelektrolyse (PEMEL) und die Festoxid-Wasserelektrolyse (SOEL). Darüber hinaus gewinnt die alkalische Membran Wasserelektrolyse (AEM), als Mischform zwischen der AEL und der PEMEL, zunehmend an Bedeutung. Die Benennung der Technologien orientiert sich an den eingesetzten Elektrolyten. In Abbildung 2.7 sind die drei Technologien mit ihren jeweiligen Halbzellreaktionen und übertragenen Ionen schematisch dargestellt. Bei der AEL wird ein flüssiger Elektrolyt aus wässrigem Kaliumhydroxid eingesetzt, die PEMEL nutzt eine Polymer-Membran, z.B. Nafion, und die SOEL nutzt eine Oxidkeramik, z.B. Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ). Das Funktionsprinzip der AEM entspricht von den ablaufenden Reaktionen dem der AEL, allerdings wird anstelle eines flüssigen Elektrolyten eine anionenleitende Polymermembran eingesetzt. Zur Steigerung der Wasserstoffproduktionsmenge werden bei allen Technologien einzelne Zellen durch eine Reihenschaltung zu einem Elektrolyse-Stack verbunden. Die einzelnen Zellen werden durch sogenannte Interkonnektoren (auch Bipolarplatten) getrennt.

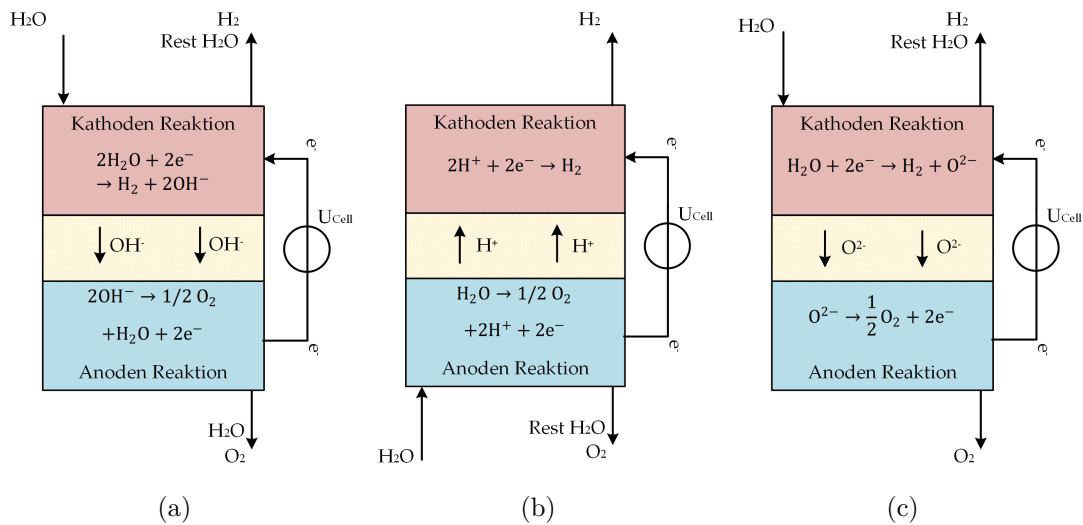


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der drei relevantesten Wasserelektrolysetechnologien mit den jeweiligen Halbzellreaktionen und den übertragenen Ionen (a) AEL, (b) PEMEL, (c) SOEL.

Alkalische [62] und PEM-Elektrolyseure [63] werden bzw. wurden bereits im zwei bis dreistelligen MW-Maßstab betrieben. Der aktuell größte Festoxid-Elektrolyseur verfügt über eine installierte Leistung von knapp unter 1 MW [64]. Die AEL kann als ausgereift und die PEMEL als kommerziell verfügbar angesehen werden. Die SOEL befindet sich hingegen in der frühen Phase der Kommerzialisierung.

Neben dem Elektrolyten unterscheiden sich die Wasserelektrolysetechnologien insbesondere durch die eingesetzten Katalysatoren und der Betriebstemperatur. Ein Vorteil der AEL ist der Einsatz von unedlen Katalysatormaterialien. Dem gegenüber steht der Einsatz von Iridium (Anode) und Platin (Kathode) in der PEMEL [65]. Bei der SOEL wird in der Regel ein Gemisch auf Nickelbasis als Elektrodenmaterial der Kathode eingesetzt [66]. Als Anodenkatalysator werden typischerweise Oxidkeramiken auf Basis von Lanthan, Strontium und weiterer Dotierungsbestandteile eingesetzt [66]. Die Betriebstemperatur der AEL und PEMEL liegt unterhalb von 373 K und die der SOEL bei Temperaturen oberhalb von 900 K.

Die unterschiedlichen Technologien resultieren in individuellen Vor- und Nachteilen bzgl. der Investitionskosten, der Effizienz, der Dynamik und auch der Lebensdauer. Die erhöhte Betriebstemperatur der SOEL hat zur Folge, dass sowohl die Gleichgewichtszellspannung als auch die thermoneutrale Spannung kleiner als bei den Niedertemperaturtechnologien sind (siehe Abbildung 2.4). Folglich ist die im reversiblen Fall erforderliche (elektrische) Energie geringer und die erreichbare elektrische Effizienz der Wasserelektrolyse nimmt zu. Darüber hinaus führt eine erhöhte Betriebstemperatur zu einer gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit und geringeren Elektroden-Überspannungen (siehe Gl. (2.27)). Im Vergleich zu den Niedertemperaturtechnologien ist die Zufuhr von Dampf erforderlich, dessen Bereitstellung muss auf Prozessebene wiederum in die Gesamtsystemeffizienz einbezogen werden. Ein besonderer Effizienzvorteil ergibt sich, wenn eine geeignete Abwärmequelle

zur Erzeugung von Dampf verfügbar ist [67]. Die hohe Betriebstemperatur, die weniger leistungsstarke Kühlung / Beheizung durch gasförmige Medien und die Gefahr von thermischen Spannungen schränkt hingegen die Dynamik der SOEL ein. Die PEMEL ist sowohl hinsichtlich der Kaltstartgeschwindigkeit als auch der Lastwechselgeschwindigkeit vorteilhaft gegenüber der AEL und SOEL [67]. Die AEL zeichnet sich hingegen durch die geringsten Investitionskosten und eine lange Lebensdauer aus [65].

2.2.4 Wasserstoffaufbereitung

In Abhängigkeit des Wasserstofferzeugungsverfahrens variiert der erzeugte Wasserstoff den Prozess in unterschiedlicher Reinheit und bei unterschiedlichem Druck. Prozessbedingt enthält der mittels SMR erzeugte Wasserstoff unreaktiertes Methan, Wasserdampf, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Zudem können weitere Reaktionszwischenprodukte/Nebenkomponekte und durch Erdgas zugeführte Verunreinigungen im Wasserstoff enthalten sein. Bei der Methanpyrolyse ist prozessbedingt im Wesentlichen unreaktiertes Methan in der Produktgasphase enthalten. Darüber hinaus ist die Bildung von Nebenkomponekten möglich. Dies gilt insbesondere wenn Erdgas anstelle von reinem Methan eingesetzt wird. Die Verunreinigungen bei der Wasserelektrolyse beschränken sich prozessbedingt auf Sauerstoff und Wasserdampf. Durch die Inertisierung bei der Erst- oder Wiederinbetriebnahme, nach Wartungen und nach Störungen kann zudem kurzzeitig Stickstoff im produzierten Wasserstoff enthalten sein. In der PEMEL [68, 69] und der AEL [70] dringt Sauerstoff, z.B. durch Diffusion, durch den Elektrolyten. Durch den dichten Elektrolyten in der SOEL ist bei geeigneter Wahl von Dichtungen und Bipolarplatten ein Crossover von Sauerstoff nicht von Bedeutung.

Zur Erreichung der für die nachfolgende Wasserstoffanwendung erforderlichen Reinheit ist in aller Regel ein weiterer Aufbereitungsschritt erforderlich. Wie ausgeprägt dieser ist, hängt wiederum von der jeweiligen Wasserstoffanwendung ab. Neben dem Einsatz von Wasserstoff in der Industrie sind zudem die Einspeisung ins Erdgasnetz, die Rückverstromung mittels Brennstoffzelle und die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen von besonderer Bedeutung. Im industriellen Umfeld wird Wasserstoff derzeit überwiegend in Raffinerien und zur Erzeugung von Ammoniak eingesetzt [23]. Letzteres erfordert eine hohe Reinheit des eingesetzten Wasserstoffes, da z.B. Sauerstoff, Wasser und Kohlenstoffmonoxid zu einer Vergiftung des eingesetzten Katalysators führen können [71]. Eine Beimischung von Wasserstoff in das bestehende Erdgasnetz zur Reduzierung der CO₂-Emissionen beim Endverbraucher ist ein weiteres Anwendungsfeld für Wasserstoff. Derzeit kann Wasserstoff mit einem Volumenanteil von bis zu 10 Vol.% dem Erdgas beigemischt werden [72]. In regional begrenzten Netzen wird eine Erhöhung des Wasserstoffanteils auf bis zu 20 Vol.% im Erdgasnetz erprobt [72] oder gar die Umstellung auf ein reines Wasserstoffnetz in Betracht gezogen. Die Anforderungen an die Gasbeschaffenheit in der Gasinfrastruktur sind durch das DVGW-Arbeitsblatt G 260, die DIN EN 16726 und die DIN EN 16723-1 geregelt. Für eine umfassende Gegenüberstellung der Regelwerke wird auf [73] verwiesen. Die Grenzwerte für Nebenkomponekten wie Sauerstoff, Wasser, Kohlenstoffdioxid oder Kohlenstoffmonoxid hängen von dem betrachteten Gasnetztyp (L-Gas oder H-Gas)

und der Druckstufe des Gasnetzes ab. Da die mit L-Gas versorgten Gebiete kontinuierlich auf H-Gas umgestellt werden, wird an dieser Stelle nur auf die Grenzwerte im H-Gas Netz eingegangen. Für den Sauerstoffanteil gilt in Netzen mit Drücken < 16 bar ein Grenzwert von 3 mol.% und in Netzen mit größeren Drücken von < 10 $\mu\text{mol/mol}$ (DVGW G 260). Der zulässige Wasseranteil beträgt 200 mg/Nm³ bei Drücken < 10 bar und 50 mg/Nm³ bei Drücken > 10 bar (DVGW G 260). Der Grenzwert für Kohlenstoffdioxid liegt bei 2,5 Vol.% (DIN EN 16726) und der von Kohlenstoffmonoxid bei 0,1 Vol.% (DIN EN 16723-1). Besondere Anforderungen an die Wasserstoffqualität sind bei dem Einsatz als Kraftstoff in Brennstoffzellen für mobile Anwendungen gegeben. Die Regelwerke beziehen sich hierbei im Speziellen auf den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen (DIN EN 17124, SAE J2719_202003). Einige besonders relevante Grenzwerte sind dabei der zulässige Wasseranteil von 5 $\mu\text{mol/mol}$, ein Sauerstoffanteil von 5 $\mu\text{mol/mol}$, ein Kohlenstoffdioxidanteil von 2 $\mu\text{mol/mol}$ und ein Kohlenstoffmonoxidanteil von 0,2 $\mu\text{mol/mol}$. Bei dem Einsatz von Erdgas als Edukt für die Wasserstofferzeugung ist der zulässige Grenzwert von Methan (100 $\mu\text{mol/mol}$) und von Schwefelverbindungen ebenfalls zu beachten (0,004 $\mu\text{mol/mol}$). Eine weiterführende Analyse zu den Wasserstoffqualitätsanforderungen ist z.B. in einer Studie des DBI zu finden [74].

Für die beispielhaft dargestellten Anwendungsfälle und den dabei zu berücksichtigenden Grenzwerten zeigt sich, dass unabhängig vom Wasserstofferzeugungsverfahren eine weitergehende Aufbereitung des erzeugten Wasserstoffs erforderlich ist. Exemplarisch sei dies anhand des zulässigen Wassergehaltes für den Einsatz in Erdgasnetzen (DVGW G 260) und für Wasserstoff als Kraftstoff in mobilen Anwendungen mit (PEM)-Brennstoffzellen (DIN EN 17124) erläutert. Sowohl mittels SMR als auch mittels Wasserelektrolyse hergestellter Wasserstoff verlässt den Prozess (ohne anschließende Wasserstoffaufbereitung) mit einem hohen Restwasseranteil. Im Fall der SMR ist dies auf einen Überschuss von Wasser zur Reduzierung der Gefahr einer Verkokung und im Fall der Wasserelektrolyse auf einen mit Wasser/wässriger Lösung gefüllten Elektrodenraum (PEMEL, AEL) bzw. auf einen Wasserumsatz von < 100 % (SOEL) zurückzuführen. Zur Verdeutlichung, dass eine Kühlung mit anschließender Kondensatabscheidung unabhängig vom Betriebsdruck in der Regel nicht ausreichend ist, um die Grenzwerte der beschriebenen Anwendungsfälle zu erreichen, ist in Abbildung 2.8 der Wasseranteil in gesättigtem Wasserstoff in Abhängigkeit des Druckes für drei unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Weiterhin sind die oben beschriebenen Grenzwerte in rot dargestellt. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung der Peng-Robinson Zustandsgleichung für Gemische, welche die beste Übereinstimmung mit den ebenfalls dargestellten experimentellen Daten von Bartlett [75] zeigt. Für 298 K und 323 K können unabhängig vom Betriebsdruck die Grenzwerte für den Restwasseranteil durch Kondensationskühlung nicht erreicht werden. Für hohe Drücke und eine aktive Kühlung auf eine Temperatur von 273 K können die Grenzwerte für die Zufuhr ins Erdgasnetz ab einem Betriebsdruck von ca. 100 bar erreicht werden. Der Grenzwert für den Einsatz in mobilen Anwendungen mit Brennstoffzelle kann unter den gegebenen Randbedingungen nicht erreicht werden. Demnach sind auch bei der Wasserstofferzeugung mittels der SOEL, welche als einzige relevante Verunreinigung Wasserdampf enthält, zusätzliche Trennverfahren zur Erreichung der erforderlichen Wasserstoffqualitäten erforderlich.

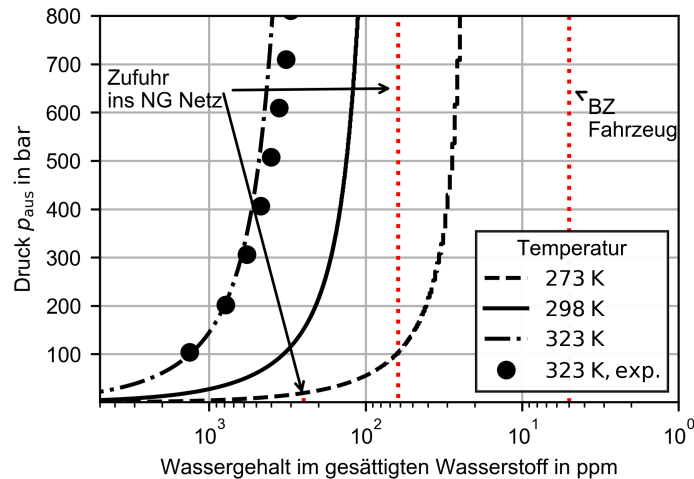


Abbildung 2.8: Wassergehalt von gesättigtem Wasserstoff in Abhängigkeit des Druckes und der Temperatur. Die Berechnungen werden mit experimentellen Daten von Bartlett [75] verglichen. Zusätzlich sind die Grenzwerte für den Restwassergehalt bei der Einspeisung ins Erdgasnetz (NG Netz) (DVGW G 260) und für den Einsatz als Kraftstoff in Brennstoffzellenfahrzeugen (DIN EN 17124).

Die wichtigsten Verfahren zur Aufbereitung von Wasserstoff zu hochreinem Wasserstoff beruhen auf dem Prinzip der Adsorption und auf Membrantrennverfahren. Letztere befinden sich zumeist noch im frühen Entwicklungsstadium oder erreichen nicht die Reinheitsanforderungen der zuvor beschriebenen Anwendungsfälle [76]. Bei der Adsorption werden selektiv einige Komponenten des (Gas)-Gemisches an einem Feststoff, dem Adsorptionsmittel, angelagert. In Abhängigkeit der auftretenden Wechselwirkungskräfte wird zwischen der physikalischen und der chemischen Adsorption unterschieden. Für die technische Anwendung als Trennverfahren ist insbesondere die physikalische Adsorption von Bedeutung, da die Desorption zur Regenerierung des Adsorptionsmittels einfacher zu realisieren ist [77]. Die physikalische Adsorption zeichnet sich durch vergleichsweise schwache Wechselwirkungskräfte und damit auch einer geringen Adsorptionseenthalpie aus. Die Adsorption an einem Adsorptionsmittel erfolgt, bei unendlicher Verweilzeit, bis sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Das Adsorptionsgleichgewicht wird in der Regel durch eine Adsorptionisotherme beschrieben, welche den Partialdruck der adsorbierten Komponente (Adsorptiv) in der Gasphase mit der im Gleichgewicht zugehörigen Beladung des Adsorptionsmittels ins Verhältnis bringt. Die Beladung bezeichnet dabei die auf die Masse des Adsorptionsmittels bezogene Menge an adsorbiertem Gas. Bei der Adsorption handelt es sich in der Regel um einen diskontinuierlichen Prozess. Das verunreinigte Gasgemisch durchströmt das Adsorptionsbett zunächst solange, bis das Adsorptionsbett soweit beladen ist, dass die gewünschte Produktreinheit nicht mehr erfüllt wird. Dieser Zeitpunkt wird auch als Durchbruch bezeichnet. Um das Adsorptionsbett erneut einzusetzen ist zunächst eine Desorption der Verunreinigungen erforderlich. Zur Desorption muss das Adsorptionsbett den Gleichgewichtszustand verlassen. Dies kann durch eine Änderung des Druckes, eine Änderung der Temperatur oder eine Änderung der Spülgaszusammensetzung erfolgen. Bei einer Änderung des Druckes wird

das Verfahren als Druckwechsel-Adsorption bezeichnet (PSA: pressure swing adsorption). Zur Regeneration wird der Druck im Adsorptionsbett abgesenkt, da die Gleichgewichtsbeladung mit sinkendem Druck abnimmt. Erfolgt die Regeneration im Vakuum wird der Prozess als Vakuumwechsel-Adsorption (VSA: vacuum swing adsorption) bezeichnet. Eine Erhöhung der Temperatur zur Regeneration des Adsorptionsbettes wird als Temperaturwechsel-Adsorption (TSA: temperature swing adsorption) bezeichnet. Eine Kombination der Druck- und Temperaturwechsel-Adsorption ist ebenfalls möglich. Die Wahl des Verfahrens hängt insbesondere von der Adsorptivkonzentration, der dabei entstehenden Adsorptionswärme und der Temperaturempfindlichkeit des Gemisches ab. Für hohe Adsorptivkonzentrationen und geringe Adsorptionswärmen wird in der Regel die PSA eingesetzt. Geringe Adsorptivkonzentrationen, eine hohe Adsorptionswärme und hohe Reinheitsanforderungen sprechen wiederum für eine TSA [77, 78].

Um einen kontinuierlichen Betrieb des Trennverfahrens zu ermöglichen, werden mindestens zwei parallel geschaltete Adsorptionsbetten benötigt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.9 für eine PSA und durch Hinzufügen des gestrichelt dargestellten Heizers für eine TSA dargestellt. Zusätzlich sind für eine PSA der zeitliche Verlauf des Druckes und für eine TSA der zeitliche Verlauf der Temperatur des Adsorptionsbettes dargestellt. Der gewählte Zyklus stellt dabei den einfachst möglichen Fall, bestehend aus Adsorption, Druckabbau/Erwärmung, Desorption und Druckaufbau/Abkühlung, dar. Während sich ein Adsorptionsbett bei hohem Druck (PSA) bzw. niedriger Temperatur (TSA) im Adsorptionsbetrieb befindet, erfolgen im anderen Adsorptionsbett die übrigen Schritte inklusive der Desorption des Bettmaterials.

Zur Bewertung der Trennverfahren werden neben der Reinheit des produzierten Wasserstoff (purity) der spezifische Energiebedarf, die Wasserstoffrückgewinnung (recovery) und die Produktivität des Adsorptionsmittels (productivity) herangezogen. Die Recovery stellt dabei das Verhältnis zwischen der im Produktstrom enthaltenen Wasserstoffmenge und der zugeführten Wasserstoffmenge dar und nimmt eine zentrale Rolle bei der Optimierung der Trennverfahrens ein.

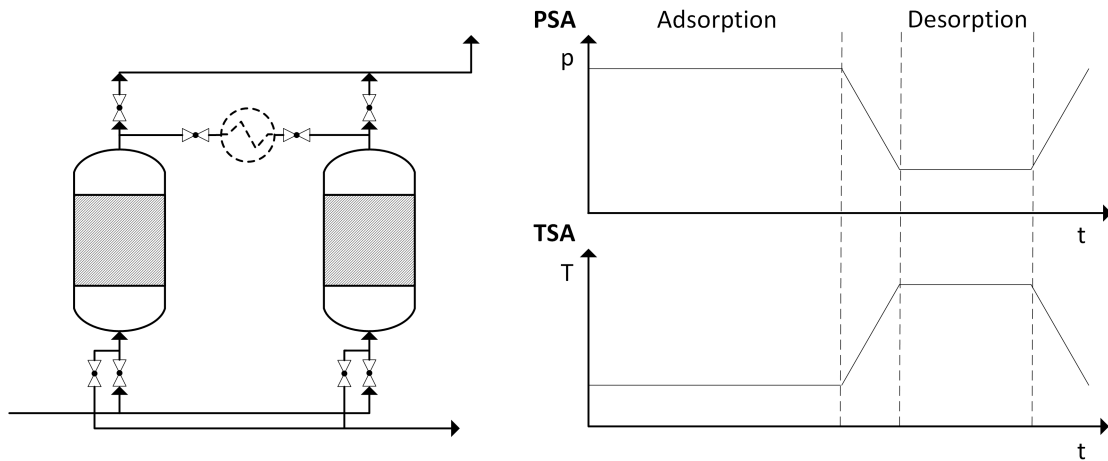


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau einer PSA und durch Hinzufügen des gestrichelt dargestellten Heizers für eine TSA mit zwei parallelen Adsorptionsbetten. Zusätzlich ist schematisch der Druck (PSA) bzw. Temperaturverlauf (TSA) eines Adsorptionsbettes über einen Zyklus dargestellt. Im einfachsten Fall besteht der Zyklus aus Adsorption, Druckabbau/Erwärmung, Desorption und Druckaufbau/Abkühlung.

Zur Herstellung von hochreinem Wasserstoff aus dem SMR-Prozess wird im industriellen Umfeld überwiegend die PSA eingesetzt [79]. Ob und mit welcher Effizienz die Kombination aus SMR und PSA zur Erzeugung von Wasserstoff in der erforderlichen Qualität für mobile Anwendungen mit (PEM)-Brennstoffzellen geeignet ist, wird z.B. in den Arbeiten von Papadias et al. [37] und Abdeljaoued et al. [80] untersucht. In beiden Studien wird die zu erreichende Recovery durch den zulässigen Grenzwert von Kohlenstoffmonoxid ($0,2 \mu\text{mol/mol}$) limitiert. In Abhängigkeit der Betriebsparameter des SMR- und des PSA-Prozesses ergibt sich eine Recovery von ca. 67 % bis ca. 80 % [37].

Für den TDM-Prozess wird in der Literatur zumeist die PSA als Verfahren zur Wasserstoffaufbereitung in Betracht gezogen [49, 47, 81]. Rodat et al. [81] gibt für eine Wasserstoffreinheit von 99 – 99,99 % eine Recovery von 60 – 90 % an. Experimentelle Daten oder Simulationsergebnisse zur Effizienz der PSA in Kombination mit dem TDM-Prozess sind allerdings nicht verfügbar.

Zur Aufbereitung von Wasserstoff aus der Wasserelektrolyse werden in der Literatur die PSA, die VPSA (Kombination aus PSA und VSA) und die TSA untersucht. Bensmann et al. [82] analysiert einen PEMEL-Prozess, in dem die PSA in Kombination mit einer vorgelagerten Kondensationskühlung zur Trocknung des produzierten Wasserstoffs eingesetzt wird. Die PSA wird dabei mithilfe eines entwickelten Shortcut-Modells simuliert. Für geringe Betriebsdrücke der PSA ergibt sich ein hoher spezifischer Energiebedarf für die Trocknung des Gases. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der erforderliche Wasserstoff zur Regeneration des Adsorptionsbettes mit sinkendem Betriebsdruck zunimmt. Ligen et al. [83] untersucht eine AEL mit anschließender Wasserstofftrocknung durch die VPSA. Die Adsorption erfolgt in dem Prozess bei Drücken zwischen 35 – 38 bar und die

Desorption erfolgt bei einem Druck von 0,1 mbar. Der spezifische Energiebedarf für die Vakuumpumpe beläuft sich auf 0,5 kWh/kg_{H₂} und die Recovery auf bis zu 98,4 %. Tjarks et al. [84] betrachtet ebenfalls einen PEMEL-Prozess, verwendet allerdings eine TSA zur Trocknung des produzierten Wasserstoffs. Der spezifische Energiebedarf der Trocknung ist dabei deutlich geringer, da während der Regeneration des Adsorptionsbettes lediglich elektrische Energie für ein Rezirkulationsgebläse (in der Studie vernachlässigt) und zur Beheizung des Gases bereitgestellt werden muss. Im Vergleich zur PSA wird kein zusätzlicher Wasserstoff zur Regeneration benötigt, weshalb theoretisch eine Recovery von 100 % erreicht werden kann. Für Betriebsdrücke von > 2 bar beläuft sich der spezifische Energiebedarf auf < 0,17 kWh/kg_{H₂}, wobei Wärmeverluste den Energiebedarf leicht erhöhen könnten. In großem Maßstab könnte die TSA allerdings Nachteile im Hinblick auf die Baugröße und grundsätzliche Skalierbarkeit aufweisen, da die minimale Zykluszeit im Vergleich zur PSA deutlich höher ist und damit ein größeres Adsorptionsbett benötigt wird. Die Vergrößerung des Adsorptionsbettes wirkt sich wiederum auf die Geschwindigkeit des Aufheizvorganges und damit auf die erreichbare Zykluszeit aus.

2.2.5 Prozessanalyse und -vergleich

Bei der Auswahl eines geeigneten Wasserstofferzeugungsverfahrens sind die Verfügbarkeit der für den Prozess erforderlichen Energieerscheinungsformen und die Anforderungen des jeweiligen Wasserstoffanwendungsfalls mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen der verfügbaren Verfahren abzugleichen. Eine zentrale Rolle in dem Abwägungsprozess nehmen dabei die Gesamtsystemeffizienz, die ökonomischen und die ökologischen Kennzahlen ein. Für einen direkten Vergleich ist auf vergleichbare Randbedingungen, wie z.B. die erreichte Wasserstoffqualität und der Wasserstoffausgangsdruck sowie geeignete Wirkungsgrad-Definitionen zu achten.

Methan-Dampf-Reformierung (SMR)

Die Effizienz des SMR-Prozesses zur Erzeugung von Wasserstoff wird durch den thermischen Wirkungsgrad beschrieben. Dieser ist definiert als Verhältnis zwischen der Energie des produzierten Wasserstoffes sowie des ggf. erzeugtem Dampfes und der in Form von Methan (Erdgas), ggf. Dampf und Elektrizität zugeführten Energie. Als Maß für den Energiegehalt der Brenngase wird dabei entweder der Heizwert (LHV: lower heating value) oder der Brennwert (HHV: higher heating value) herangezogen.

Spath et al. [25] analysieren den SMR-Prozess zur Erzeugung von Wasserstoff mit einer Reinheit von > 99,5 mol.%. Zur Aufreinigung wird eine PSA eingesetzt. Angaben zu den Eingangsdruck des Erdgases und zum Ausgangsdruck des produzierten Wasserstoffes liegen nicht vor. Der thermische Wirkungsgrad, basierend auf dem HHV, ergibt sich zu $\eta_{\text{HHV}} = 79,2\%$ für den Fall das nur der für den Prozess erforderliche Dampf erzeugt wird. Papadias et al. [37] analysiert den SMR-Prozess zusammen mit einer PSA zur Erzeugung von hochreinem Wasserstoff, welcher die Anforderungen als Kraftstoff in mobilen Anwendungen mit (PEM)-Brennstoffzellen nach der zugrundeliegenden SAE Norm erfüllt.

Erdgas wird dem Prozess bei 3 bar zugeführt und Dampf wird dem Prozess weder zu- noch abgeführt. Der aufgereinigte Wasserstoff verlässt den Prozess bei ca. 435 bar. Der thermische Wirkungsgrad, basierend auf dem LHV, wird mit ca. $\eta_{\text{LHV}} = 68,5\%$ angegeben, wobei elektrische Verbraucher nicht einbezogen sind. Collodi et al. [39] analysieren die Möglichkeit, in dem SMR-Prozess eine CCS zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen zu implementieren. Im Basisfall ohne CCS wird Wasserstoff bei 25 bar mit einer Reinheit von $> 99,5\%$ bereitgestellt. Überschüssiger Dampf wird einem Dampfturbinenkraftwerk zugeführt, welches die erforderliche elektrische Energie bereitstellt und überschüssige elektrische Energie ins Netz einspeist. Der thermische Wirkungsgrad ohne Berücksichtigung der überschüssigen elektrischen Energie ergibt sich zu $\eta_{\text{LHV}} = 76\%$. Wird zusätzlich die überschüssige elektrische Energie einbezogen, erhöht sich der thermische Wirkungsgrad auf $\eta_{\text{LHV}} = 78,5\%$. Durch den Einsatz einer CCS lassen sich die Anlagenemissionen gegenüber dem Basisfall ohne CCS um bis zu 89% reduzieren, wobei dies zu einer Reduzierung des thermischen Wirkungsgrades auf $\eta_{\text{LHV}} = 69,3\%$ führt.

Methanpyrolyse (TDM)

Im Vergleich zum SMR-Prozess sind nur wenige Prozessanalysen für den TDM-Prozess verfügbar. Zumeist beschränken sich die Analysen auf den Reaktor als Kernelement des Prozesses. Die Einbeziehung der Nebensysteme zur Erzeugung von reinem Wasserstoff erfolgt nur in wenigen Fällen und zumeist durch pauschalisierte Verlustaufschläge. Der TDM-Prozess auf Basis eines Flüssigmetall-Reaktors wird von Parkinson et al. [47] in einer techno-ökonomischen Studie analysiert. Die Effizienz des Prozesses wird auf Basis des Reaktionsgleichgewichts, der Reaktionsenthalpie und pauschaler Verlustaufschläge ermittelt. Aus dem gegebenen Methanverbrauch und elektrischen Energiebedarf folgt mit der gegebenen Produktionsmenge der thermische Wirkungsgrad zu $\eta_{\text{LHV}} = 47,6\%$, wobei die Energie des produzierten Kohlenstoffs nicht berücksichtigt wird. In einer Studie der Hazer Group [85] wird die Effizienz des TDM-Prozesses in einem katalytischen Fließbettreaktor und anschließender Wasserstoffaufbereitung analysiert. Der Austrittsdruck des erzeugten Wasserstoffes und inwiefern die Effizienz der Aufreinigung berücksichtigt wird, ist nicht gegeben. Wenn das überschüssige Restgas der PSA nicht berücksichtigt wird, ergibt sich auf Basis der gegebenen Massen- und Energieflüsse ein thermischer Wirkungsgrad von bis zu $\eta_{\text{LHV}} = 39,6\%$. Ist eine weitere Nutzung des PSA-Restgases möglich und wird der verbleibende Energiegehalt mit dem Energiegehalt des zugeführten Erdgases verrechnet, erhöht sich der thermische Wirkungsgrad auf bis zu $\eta_{\text{LHV}} = 43,9\%$. Für den TDM-Prozess auf Basis eines Plasma-Reaktors ermittelt da Costa Labanca [86] einen thermischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{LHV}} = 42,1\%$, wobei der Energiebedarf aller Nebensysteme mit 20% der für den Plasma-Reaktor erforderlichen elektrischen Energie angenommen wird. Der TDM-Prozess auf Basis eines Wanderbett-Reaktors wird in einem von der BASF SE angeführten Forschungsprojekt weiterentwickelt [49]. Aus den Ergebnissen einer Systemsimulation ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad von ca. $\eta_{\text{LHV}} = 43,2\%$. Keipi et al. [17] analysiert ebenfalls den TDM-Prozess auf Basis eines Wanderbett-Reaktors und anschließender Wasserstoffaufreinigung. Die Recovery der Wasserstoffaufreinigung wird idealisiert mit 1

angenommen. Ein weiterer Energiebedarf für Nebensysteme wird nicht berücksichtigt. Es ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad von $\eta_{\text{LHV}} = 49,8\%$.

Wasserelektrolyse

Im Vergleich zum SMR- und zum TDM-Prozess werden dem Elektrolyse-Prozess ausschließlich Wasser (ggf. Dampf) und elektrische Energie zugeführt. Demnach wird ein elektrischer Wirkungsgrad zur Bewertung der Effizienz des Prozesses herangezogen. Dieser ist definiert als Verhältnis zwischen dem Energiegehalt des produzierten Wasserstoffes und der zugeführten elektrischen Energie. Alternativ wird im Kontext der Wasserelektrolyse der spezifische (elektrische) Energiebedarf als Kennzahl für die Effizienz herangezogen. Bei dem Vergleich verschiedener Wasserelektrolyse-Systeme ist zu beachten, dass die Effizienz vom gewählten Lastpunkt abhängt und in aller Regel mit zunehmender Betriebszeit bei gleichbleibender Produktionskapazität abnimmt. Weiterhin müssen Systeme mit integrierter elektrochemischer Kompression und Systeme mit atmosphärischen Betriebsdruck unterschieden werden.

Alkalische Wasserelektrolyse-Systeme werden z.B. von den Unternehmen Thyssenkrupp [87], McPhy [88], Green Hydrogen Systems [89] oder Nel [90] angeboten. Zumeist wird die publizierte Effizienz nur auf die elektrische Energie am Stack (DC) bezogen. Der Energiebedarf der Peripherie und der Leistungselektronik sind typischerweise nicht gegeben. Der elektrische Energiebedarf (Stackebene (DC)) bei Beginn der Lebensdauer (BOL: beginning of life) und voller Kapazität liegt zwischen $4,33 \text{ kWh/Nm}^3$ und $4,5 \text{ kWh/Nm}^3$. Nach Butler et al. [62] liegt der Energiebedarf für die weitere Peripherie und die Leistungselektronik bei $0,4 - 0,8 \text{ kWh/Nm}^3$. Damit folgt für das Gesamtsystem ein Energiebedarf in der Größenordnung von $4,73 - 5,3 \text{ kWh/Nm}^3$. Dies entspricht einem elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{el,LHV}} = 56,5 - 63,3\%$. Es ist zu beachten, dass bei den betrachteten Systemen ein unterschiedlicher Wasserstoffaustrittsdruck vorliegt.

PEMEL-Systeme werden z.B. von den Unternehmen Cummins [91], Siemens [92], ITM Power [93], PlugPower [94], H-TEC Systems [95] und Green H2 Systems [96] angeboten. Der gegebene spezifische Energiebedarf des Gesamtsystems liegt im Bereich von $4,58 - 5,36 \text{ kWh/Nm}^3$ und damit in einem ähnlichen Bereich wie für die AEL-Systeme. Der zugehörige elektrische Wirkungsgrad entspricht $\eta_{\text{el,LHV}} = 55,8 - 65,3\%$. Wie auch in den AEL-Systemen unterscheiden sich die Austrittsdrücke der betrachteten Systeme. Bensmann et al. [82] und Tjarks et al. [84] analysieren die Gesamtsystemeffizienz eines PEMEL-Systems inkl. Wasserstoffaufbereitung und Verdichtung in Abhängigkeit des Betriebsdruckes des Elektrolyse-Stacks. Tjarks et al. [84] verwenden zur Wasserstoffaufbereitung eine TSA und es zeigt sich, dass der Betriebsdruck des Elektrolyse-Stacks bei Vollast nur einen geringen Einfluss hat. Bei voller Kapazität und einem Austrittsdruck von 750 bar nach der Verdichtung ergibt sich ein elektrischer Wirkungsgrad von $\eta_{\text{el,LHV}} = 55\%$. Hierbei muss beachtet werden, dass die Verluste in der Leistungselektronik und der Energiebedarf erforderlicher Nebenaggregate, wie z.B. Pumpen zur Kühlung der Stacks, nicht berücksichtigt werden. Bensmann et al. [82] verwendet für die Wasserstoffaufbereitung eine PSA. In Abhängigkeit des Anlagenlayouts hängt die Gesamtsystemeffizienz deutlich

vom Betriebsdruck der Elektrolyse-Stacks ab. Dies ist im Wesentlichen auf den für geringe Betriebsdrücke erhöhten Wasserstoffbedarf zur Regeneration des Adsorptionsmittels zurückzuführen.

SOEL-Systeme werden von den Unternehmen Sunfire [97] und Bloom Energy [98] angeboten. Der spezifische Energiebedarf des Gesamtsystems bei zusätzlicher Zufuhr von Dampf, welcher nicht in den Energiebedarf eingerechnet wird, liegt zwischen $3,5 \text{ kWh/Nm}^3$ und $3,6 \text{ kWh/Nm}^3$. Ohne zusätzliche Zufuhr von Dampf beläuft sich der spezifische Energiebedarf des Gesamtsystems auf $4,13 \text{ kWh/Nm}^3$ [98]. Dies entspricht einem elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{el,LHV}} = 72,4\%$. Die Systeme beider Hersteller werden bei atmosphärischem Druck betrieben. Inwiefern die Gasaufbereitung bereits berücksichtigt ist, wird nicht eindeutig benannt. Wang et al. [99] ermitteln für die Wasserstofferzeugung mittels SOEL und anschließender Aufreinigung und Verdichtung auf 350 bar einen elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{el,LHV}} = 79\%$. Verluste durch die Wasserstoffaufbereitung werden nicht berücksichtigt. AlZahrani et al. [100] ermitteln für ein SOEL-System ohne Wasserstoffaufbereitung und anschließende Verdichtung einen elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{el,LHV}} = 85,15\%$. Wird zusätzlich eine Verdichtung auf 150 bar berücksichtigt, reduziert sich der Wirkungsgrad auf $\eta_{\text{el,LHV}} = 79,24\%$. Sowohl in der Analyse von Wang et al. als auch in der Analyse von AlZahrani et al. bilden elektrodengestützte Zellen die Basis des SOEL-Moduls. Die beiden kommerziell verfügbaren Systeme basieren hingegen auf elektrolytgestützte Zelltypen.

Es zeigt sich, dass die Effizienz der kommerziell verfügbaren AEL- und PEMEL-Systeme vergleichbar ist. Durch die thermodynamischen Vorteile der Hochtemperatur-Elektrolyse sind die verfügbaren SOEL-Systeme, auch ohne Zufuhr von Dampf, den Niedertemperatur-Technologien hinsichtlich der Effizienz überlegen.

Prozessvergleich

Bereits in den oben beschriebenen Prozessanalysen der unterschiedlichen Wasserstofferzeugungsverfahren wird klar, dass durch die unterschiedlichen Bilanzgrenzen, die unterschiedlichen Energieformen und die abweichenden Wirkungsgraddefinitionen bei einem Vergleich besondere Sorgfalt geboten ist. Für einen Vergleich sind entsprechend geeignete Kennzahlen heranzuziehen. In vielen Fällen erfolgt der Vergleich auf Basis ökologischer und ökonomischer Kennzahlen.

Machhammer et al. [16] vergleicht verschiedene Wasserstofferzeugungsverfahren in Hinblick auf die Produktkosten und den CO_2 -Emissionen (Carbon Footprint). Hierbei wird unter anderem die Wasserelektrolyse (Technologie nicht näher spezifiziert) mit der Methanpyrolyse und der Methan-Dampf-Reformierung verglichen. Der elektrische Energiebedarf der Wasserelektrolyse wird mit $5,5 \text{ kWh/Nm}^3$ bzw. $\eta_{\text{el,LHV}} = 54,4\%$ angenommen. Aus den gegebenen Massen- und Energieströmen ergibt sich der verwendete thermische Wirkungsgrad des elektrisch beheizten TDM-Prozesses zu $\eta_{\text{el,LHV}} = 53\%$. Der SMR-Prozess wird ohne CCS betrachtet und der produzierte Dampf wird zur Erzeugung von elektrischer Energie verwendet. Wird die elektrische Energie als zusätzlicher Nutzen betrachtet, ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad von $\eta_{\text{el,LHV}} = 70,2\%$. In Bezug auf die

drei beschriebenen Prozesse ergeben sich für die Wasserelektrolyse bei Verwendung von Netzstrom die höchsten Produktkosten und die höchsten CO₂-Emissionen. Durch Verwendung von Windparkstrom werden die CO₂-Emissionen auf ein Minimum gesenkt, die Produktkosten bleiben weiterhin hoch. In Hinblick auf die Produktkosten ist der SMR-Prozess am effektivsten, ist allerdings mit hohen CO₂-Emissionen verbunden. Die Produktkosten des TDM-Prozesses liegen unter den getroffenen Annahmen nur knapp oberhalb der des SMR-Prozesses. Im Vergleich zum SMR-Prozess sind die CO₂-Emissionen um ca. 57 % reduziert.

Keipi et al. [17] vergleicht ebenfalls die drei betrachteten Wasserstofferzeugungsverfahren in Hinblick auf die Produktkosten und CO₂-Emissionen. Der SMR-Prozess wird in verschiedenen Größenskalen und zusätzlich mit CCS analysiert. Für die Wasserelektrolyse mittels AEL wird ein spezifischer Energiebedarf von 4,67 kWh/Nm³ bzw. $\eta_{\text{el,LHV}} = 64\%$ angenommen. Der zugrundeliegende thermische Wirkungsgrad des mit Methan beheizten TDM-Prozesses ergibt sich zu $\eta_{\text{LHV}} = 49,8\%$, der des SMR-Prozesses in kleinen Maßstab ohne CCS zu $\eta_{\text{LHV}} = 66,5\%$ und für den SMR-Prozess in großem Maßstab mit CCS zu $\eta_{\text{LHV}} = 64,3\%$. Bei der ökonomischen Betrachtung werden die Kosten für CO₂-Emissionen, die Kosten für Erdgas und die Kosten für elektrische Energie variiert. Weiterhin wird der Wert des im TDM-Prozess erzeugten Kohlenstoffs berücksichtigt. Für den Basisfall ergeben sich die geringsten Produktkosten für den großskaligen SMR-Prozess ohne CCS. Ab einem Verkaufspreis von 310 €/t_C für den Produktkohlenstoff des TDM-Prozesses sinken die Wasserstoff-Produktkosten unter denen des SMR-Prozesses. Nach der Wasserelektrolyse werden die geringsten CO₂-Emissionen für den TDM-Prozess ermittelt.

Timmerberg et al. [18] analysiert den TDM-Prozess in Abhängigkeit der gewählten Prozesstechnologie und vergleicht diese hinsichtlich der Treibhausgas-Emissionen und der Produktkosten (als levelized cost of hydrogen (LCOH)) mit dem SMR-Prozess (mit und ohne CCS) sowie der Wasserelektrolyse mittels AEL. Die erforderlichen Massen- und Energiebilanzen werden auf Basis von Literaturdaten ermittelt. Bei dem TDM-Prozess werden Plasma-Reaktoren, Flüssigmetall-Reaktoren und Gas-Reaktoren (z.B. Fließbett- und Wanderbett-Reaktoren) unterschieden. Für den TDM-Prozess mittels Plasma-Reaktor wird eine elektrische Beheizung mit einem thermischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{LHV}} = 43,9\%$ angenommen. Für TDM-Systeme mit Flüssigmetall- und Gas-Reaktoren wird eine Beheizung mittels Erdgas angenommen. Der thermische Wirkungsgrad ergibt sich zu $\eta_{\text{LHV}} = 44\%$ bzw. $\eta_{\text{LHV}} = 40,1\%$. Für den SMR-Prozess ohne CCS wird ein thermischer Wirkungsgrad von $\eta_{\text{LHV}} = 64,6\%$ und mit CCS von $\eta_{\text{LHV}} = 60,5\%$ angenommen. Der spezifische Energiebedarf des AEL-Systems wird mit 4,69 kWh/Nm³ bzw. dessen Effizienz mit $\eta_{\text{el,LHV}} = 63,8\%$ angenommen. Die geringsten Produktkosten werden für die mit Erdgas beheizten Prozesse ermittelt. Ist eine kommerzielle Verwendung des beim TDM-Prozess erzeugten Kohlenstoffes möglich, ist in Abhängigkeit des Kohlenstoffpreises eine erhebliche Reduzierung der Produktkosten, auch unterhalb des SMR-Prozesses möglich. Insbesondere aufgrund der hohen Vorketten-Emissionen bei der Bereitstellung von Erdgas, kommen die Autoren zum Schluss, dass auch für den SMR-Prozess mit CCS und für den mit elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen beheizten TDM-Prozess die Treibhausgas-Emissionen nur in begrenztem Ausmaß reduziert werden können. Gegenüber dem SMR-

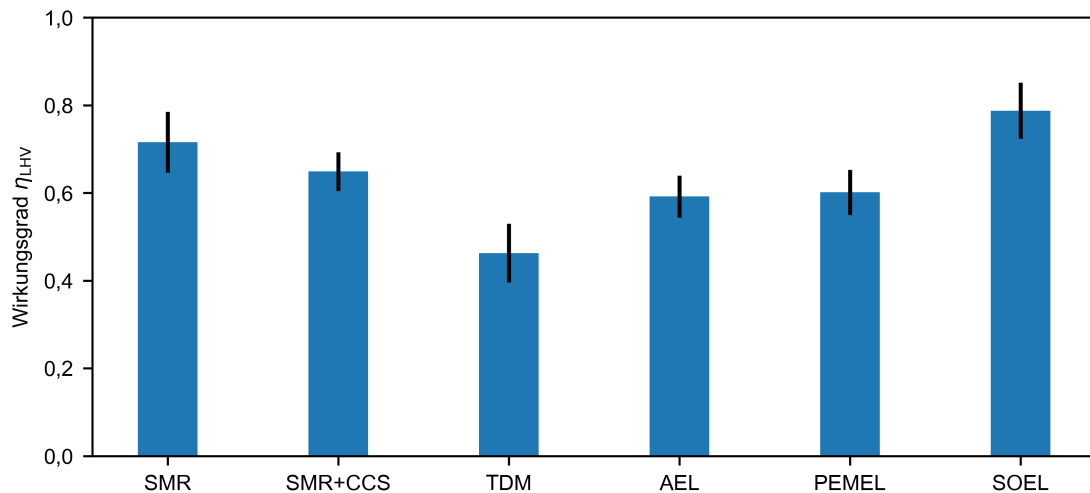


Abbildung 2.10: Aus der Literatur entnommene mittlere Wirkungsgrade η_{LHV} der verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren sowie dessen Minima und Maxima gekennzeichnet durch den Unsicherheitsbalken. Die veröffentlichten Daten unterscheiden sich sowohl in Hinblick auf die Reinheit als auch auf den Austrittsdruck des produzierten Wasserstoffs und sind somit nur eingeschränkt vergleichbar. Die dargestellten Wirkungsgrade entstammen den in Abschnitt 2.2.1-2.2.3 und Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Quellen. Einige Datenpunkte für die Methanpyrolyse mit sehr geringen Methanumsatz werden in der Darstellung nicht berücksichtigt.

Prozess ohne CCS ist unter Berücksichtigung der globalen Vorketten-Emissionen für Erdgas eine Reduktion der Treibhausgas-Emissionen um bis zu 55 % möglich. Lediglich die Wasserelektrolyse mit elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen wird als Wasserstofferzeugungsverfahren mit sehr geringen Treibhausgas-Emissionen eingestuft.

Martinez-Rodriguez et al. [101] vergleicht sieben verschiedene Wasserstofferzeugungsverfahren auf Basis einer Energie- und Exergieanalyse. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Analysen im Wesentlichen auf den eigentlichen Reaktor beziehen. Für den SMR-Prozess ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad von $\eta_{LHV} = 71,98\%$. Wird zusätzlich eine CCS berücksichtigt reduziert sich der berechnete thermische Wirkungsgrad auf $\eta_{LHV} = 53,99\%$. Für den TDM-Prozess wird ein thermischer Wirkungsgrad von $\eta_{LHV} = 58,99\%$ ermittelt. Der elektrische Wirkungsgrad der Wasserelektrolyse wird mit $\eta_{el,LHV} = 69,46\%$ angegeben. Der höchste exergetische Wirkungsgrad der drei genannten Prozesse ergibt sich mit $\eta_{ex} = 87,92\%$ für die Wasserelektrolyse. Der geringste exergetische Wirkungsgrad folgt für den TDM-Prozess mit $\eta_{ex} = 46,88\%$, wobei zu beachten ist, dass die Exergie des produzierten Kohlenstoffes nicht berücksichtigt wird.

In Abbildung 2.10 sind die mittleren thermischen bzw. elektrischen Wirkungsgrade sowie die minimalen und maximalen Wirkungsgrade aus den genannten Literaturdaten zusammengefasst. Die Bandbreite in Hinblick auf die jeweilige Effizienz des Prozesses ist einerseits auf unterschiedliche Bilanzgrenzen und andererseits auf die hohe Variabilität in der Prozessgestaltung zurückzuführen. Insbesondere bei der Methanpyrolyse basieren die

zugrundeliegenden Prozessanalysen zumeist nur auf rudimentären Abschätzungen oder die zugrundeliegenden Analysen sind nicht publiziert. Dadurch ergibt sich die höchste relative Schwankung zwischen den publizierten Daten. In den Vergleichen mit alternativen Wasserstofferzeugungsverfahren werden in der Regel keine vergleichbaren Bedingungen für den Wasserstoffdruck und die Wasserstoffreinheit vorausgesetzt, wobei dies für die jeweiligen Anwendungen essenziell ist. In wie weit die Wasserstoffaufreinigung die Effizienz des Prozesses beeinflusst, hängt von den Verunreinigungen und der eingesetzten Technologie ab. Neben der Wasserstofferzeugung mittels SMR wird die Wasserelektrolyse als Vergleichsprozess zur Methanpyrolyse herangezogen [16, 17, 18]. Ohne eine geeignete Wasserstoffkonditionierung können sich für alle Prozesse unterschiedliche Austrittsdrücke und Wasserstoffreinheiten ergeben. Im Fall der Wasserelektrolyse hängt dies zudem von dem verwendeten Elektrolyseverfahren ab. Zumeist wird die AEL betrachtet. Dem Autor ist keine Studie bekannt, welche die SOEL als potentiell effizienteste Wasserelektrolyse-Technologie mit in den Vergleich einbezieht.

2.3 Ziel und Aufbau der Arbeit

Das zentrale Ziel der vorliegenden Arbeit ist der thermodynamische Vergleich der Wasserstofferzeugung mittels Methanpyrolyse (TDM) und Festoxid-Wasserelektrolyse (SOEL). Bei beiden Prozessen handelt es sich um Hochtemperaturprozesse, welche derzeit in den industriellen Maßstab überführt werden (TRL 4-6). Es sollen insbesondere vergleichbare Randbedingungen betrachtet werden. Dazu wird neben dem eigentlichen Prozess eine Wasserstoffkonditionierung, bestehend aus Wasserstoffaufbereitung und Verdichtung, mit in die Bilanzgrenze aufgenommen. Somit wird das Gesamtsystem unter Berücksichtigung einer vergleichbaren Wasserstoffreinheit und identischem Wasserstoffaustrittsdruck bewertet. Die gewählte Wasserstoffreinheit orientiert sich dabei an geltenden Normen für den Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff in (PEM-)Brennstoffzellen für mobile Anwendungen (DIN EN 17124, SAE J2719_202003). Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, zeichnet sich der TDM-Prozess durch eine hohe Variabilität in der technischen Ausführung aus. In der vorliegenden Arbeit soll ein TDM-Prozess auf Basis eines nicht-katalytischen Wanderbett-Reaktors betrachtet werden, welcher durch die Wärmeintegration eine hohe Systemeffizienz ermöglicht. Zugleich wird dieser Prozess derzeit von der BASF SE in den großskaligen Maßstab überführt und hat somit eine hohe Industrierelevanz. Für die Analyse des SOEL-Systems werden Elektrolyse-Stacks mit elektrolytgestützten Zellen, wie sie auch in den derzeit größten kommerziell verfügbaren Systemen eingesetzt werden, betrachtet.

Zur Erreichung des übergeordneten Ziels sollen folgende Aspekte/Fragestellungen betrachtet werden:

1. Theoretische und experimentelle Analyse der TDM-Reaktion zur Entwicklung eines geeigneten Reaktormodells. Eine zentrale offene Fragestellungen ist hierbei der Einfluss der Kohlenstofferscheinungsart auf die thermodynamischen Reaktionsgrößen. In experimentellen Analysen werden in Abhängigkeit des gewählten TDM-Prozesses

unterschiedliche Kohlenstofferscheinungsarten beobachtet (siehe Abschnitt 2.2.2). Indirekt werden unterschiedliche Kohlenstoffqualitäten in ökonomischen Betrachtungen durch Variation des Preises mit einbezogen. Die Auswirkungen auf die thermodynamischen Reaktionsgrößen werden hingegen nicht bewertet. Die vorliegende Arbeit soll diese Lücke schließen und den Einfluss der Kohlenstofferscheinungsart auf das Reaktionsgleichgewicht und den Energiebedarf untersuchen. Eine weitere offene Fragestellung ist inwieweit Kohlenstoffdioxid im zugeführten Stoffstrom die TDM-Reaktion und die Nebenprodukte beeinflusst. Die überwiegende Anzahl an experimentellen Untersuchungen analysiert die TDM-Reaktion ausschließlich mit reinem Methan als Edukt. Im industriellen Maßstab wird dem TDM-Prozess hingegen Erdgas oder ggf. Biogas/Biomethan zugeführt. In beiden Gemischen ist typischerweise unter anderem Kohlenstoffdioxid enthalten.

2. Erstellung eines Prozessmodells zur Simulation des TDM-Prozesses mit wärmeintegrierten Wanderbett-Reaktor und Wasserstoffkonditionierung. Zur Analyse der zum Teil großen Streuung der publizierten Systemeffizienz (siehe Abbildung 2.10) werden die zentralen Prozessgrößen und dessen Einfluss auf die Gesamtsystemeffizienz identifiziert und bewertet. Hierbei sollen insbesondere die großen Unterschiede in Hinblick auf den spezifischen Energiebedarf des Wanderbett-Reaktors (siehe Abschnitt 1) analysiert und auf die identifizierten Prozessgrößen zurückgeführt werden. Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zur ersten Fragestellung sollen wiederum in die Prozesssimulation einfließen und dessen Einfluss auf das Gesamtsystem soll bewertet werden.
3. Entwicklung eines geeigneten SOEL-Stackmodells für den Einsatz in einer Prozesssimulation auf Basis von Modellierungsansätzen aus der Literatur. Der Fokus liegt dabei auf der Identifizierung von geeigneten Betriebsfenstern unter Berücksichtigung eines nicht-isothermen SOEL-Moduls, wie sie bereits für elektrodengestützten Zellen publiziert sind [102, 99]. Zur Validierung des Modells sollen experimentelle Untersuchungen an kommerziell verfügbaren elektrolytgestützten Zellen durchgeführt werden, welche in ähnlicher Form in den großskaligen SOEL-Systemen eingesetzt werden. Die Extrapolierbarkeit auf Stackebene soll durch einen Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur überprüft werden.
4. Experimentelle Analyse von modifizierten elektrolytgestützten Zellen. Die Modifikation der Zellen beruht auf einer Bearbeitung des Elektrolyten mittels Femtosekundenlaser. Inwieweit die Bearbeitung, wie sie bereits für PEMEL- und AEL-Zellen erprobt wird [103, 104], die elektrochemischen Vorgänge innerhalb der SOEL-Zelle beeinflusst, soll durch eine detaillierte elektrochemische Charakterisierung der Zellen analysiert werden. Ziel der Untersuchung ist ein Proof of Concept.
5. Implementierung des entwickelten und validierten SOEL-Moduls in eine Prozesssimulation zur Analyse der Gesamtsystemeffizienz. Neben dem SOEL-Modul soll ein geeignetes Wasserstoffaufbereitungsverfahren modelliert und dessen Einfluss auf die Gesamtsystemeffizienz bewertet werden. Zur Identifikation der effizientesten Wasserstoffaufbereitung werden unterschiedliche Verfahren aus der Literatur herangezogen.

Die beiden entwickelten Prozessmodelle aus Fragestellung 2 und 5 sollen für die Bestimmung der Energieeffizienz des TDM-Systems und des SOEL-Systems bei vergleichbaren Randbedingungen verwendet werden. Aufgrund der unterschiedlichen Energieerscheinungsformen, welche den Prozessen zugeführt werden (elektrische Energie und chemische Energie), soll abschließend eine Exergieanalyse durchgeführt werden. Anhand dessen werden die wesentlichen Verlustmechanismen identifiziert und gegenübergestellt.

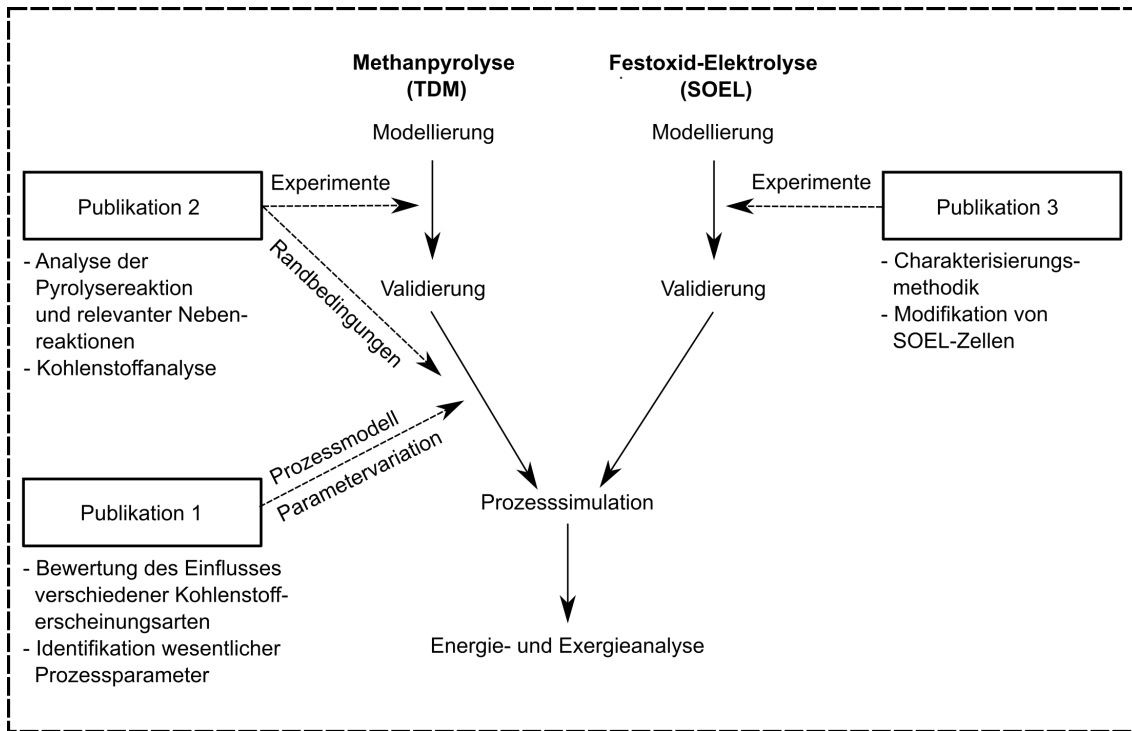


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Aufbaus der vorliegenden Arbeit und Beiträge der Publikationen 1-3.

Ein wesentlicher Teil der skizzierten Fragestellungen wird in drei Publikationen adressiert. Die Publikationen werden in Kapitel 3 zusammengefasst und schaffen die Voraussetzungen für den thermodynamischen Vergleich der Wasserstofferzeugungsverfahren. Abbildung 2.11 stellt die Zusammenhänge zwischen den Publikationen und der erweiterten Analyse der vorliegenden Arbeit dar. In Publikation 2 und Publikation 3 werden die experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab beschrieben. Diese bilden die Grundlage zur Parametrierung und Validierung der Modelle. Die Ergebnisse fließen explizit in die Beantwortung der zuvor benannten Fragestellungen 1, 3 und 4 ein. Publikation 1 befasst sich mit dem Einfluss der Kohlenstofferscheinungsart auf das Reaktionsgleichgewicht und den Energiebedarf der TDM-Reaktion (siehe Fragestellung 1). Darüber hinaus werden die Grundlagen für das Prozesssimulationsmodell des TDM-Systems geschaffen und die zentralen Prozessgrößen identifiziert (siehe Fragestellung 2). Basierend auf den Ergebnissen der drei Publikationen werden in Kapitel 4 die Modellierung, Validierung und Prozesssimulation für das TDM-System und das SOEL-System beschrieben. Abschließend erfolgt in Kapitel 4 der energetische und exergetische Vergleich, wobei zusätzlich ein PEMEL- und ein SMR-System mit in die Betrachtung aufgenommen werden.

3 Zusammenfassung der Publikationen

Im Folgenden werden die der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Publikationen zusammengefasst und der Beitrag des Autors wird benannt. Die Erläuterungen zu den Publikationen sind an die bereits publizierten Inhalte in den Originalartikeln angelehnt und sollen lediglich einen Überblick zur jeweiligen Arbeit geben. Für eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Methodik und Diskussion der Ergebnisse wird auf die im Anhang gegebenen Originalartikel verwiesen.

Zunächst werden die Publikationen 1 und 2 diskutiert, welche thematisch der Methanpyrolyse zuzuordnen sind. Anschließend erfolgt die Diskussion zur Publikation 3, welche thematisch der Festoxid-Elektrolyse zuzuordnen ist.

3.1 Publikation 1

Die erste Publikation mit dem Titel 'Hydrogen production by methane decomposition: Analysis of thermodynamic carbon properties and process evaluation' ist im Journal 'Energy Conversion and Management' veröffentlicht. Das Ziel der Arbeit ist die Analyse des Reaktionsgleichgewichtes der Methanpyrolyse in Abhängigkeit der auftretenden Kohlenstofferscheinungsart. Während in techno-ökonomischen Studien der (ökonomische) Wert des bei der Methanpyrolyse entstehenden Kohlenstoffs in Abhängigkeit der Kohlenstofferscheinungsart Beachtung findet, wird nach besten Wissen des Autors zum ersten Mal die Auswirkung der relevantesten Kohlenstofferscheinungsarten auf die thermodynamischen Reaktionsgrößen analysiert (siehe Fragestellung 1 Abschnitt 2.3). In einem zweiten Schritt werden mittels einer Gesamt-Prozesssimulation die wesentlichen Einflussfaktoren auf den Methanverbrauch und den Energiebedarf analysiert, wobei dessen Sensitivität in Bezug auf die entstehende Kohlenstofferscheinungsart ebenfalls bewertet wird (siehe Fragestellung 2 Abschnitt 2.3).

3.1.1 Beitrag des Autors

Die Beiträge der Autoren an der Publikation untergliedern sich wie folgt:

T. Marquardt (Autor der vorliegenden Arbeit):

- Konzeptionalisierung der Publikation

- Recherche von geeigneten experimentellen Studien zur Ermittlung der erforderlichen Stoffdaten
- Methodikentwicklung zur Extrahierung der Stoffdaten und Modellierung des Reaktionsgleichgewichtes
- Modellierung und Simulation des Gesamtsystems
- Auswertung und Visualisierung der Ergebnisse
- Verfassung des Erstentwurfes der Publikation

Dr.-Ing. Andreas Bode:

- Formulierung der Fragestellung zu den Auswirkungen der Kohlenstofferscheinungsart auf die thermodynamischen Eigenschaften der Methanpyrolysereaktion
- Diskussionspartner bei der Modell- und Methodikentwicklung
- Diskussionspartner bei der Interpretation der Ergebnisse
- Überprüfung und Überarbeitung des Erstentwurfes der Publikation

Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac:

- Diskussionspartner bei der Modell- und Methodikentwicklung
- Diskussionspartner bei der Interpretation der Ergebnisse
- Überprüfung und Überarbeitung des Erstentwurfes der Publikation
- Betreuung der Arbeit

3.1.2 Zusammenfassung

In der dem Autor bekannten Literatur werden zur Modellierung der Methanpyrolyse stets Graphit und dessen thermodynamische Eigenschaften herangezogen. In experimentellen Analysen der TDM-Reaktion werden in Abhängigkeit des Reaktortyps, des eingesetzten Katalysators und der Reaktionsbedingungen hingegen eine Vielzahl von unterschiedlichen Kohlenstofferscheinungsarten beobachtet.

Zur Analyse der Reaktionsgrößen der TDM-Reaktion in Abhängigkeit der Kohlenstofferscheinungsart werden die Bildungsenthalpie und die Bildungs-Gibbs-Funktion für die relevanten Kohlenstofferscheinungsarten benötigt. In der Publikation werden auf Basis von experimentellen Daten aus der Literatur die Stoffdaten für die folgenden Kohlenstofferscheinungsarten berechnet: Koks (coke), faserartiger Kohlenstoff und Karbide (filamentous carbon and carbide), Nanofasern (nanofibers) und Kohlenstoffnanoröhrchen (einwandig und mehrwandig, (single-wall carbon nanotubes, multi-wall carbon nanotubes)). Alle genannten Kohlenstofferscheinungsarten werden in der Literatur als mögliches Reaktionsprodukt bei der TDM-Reaktion beobachtet. Die Bildungsenthalpie und

die Bildungs-Gibbs-Funktion, definiert als Abweichung zu den thermodynamischen Eigenschaften von Graphit, werden mittels Extrapolation für einen Temperaturbereich von 650 – 1300 K bereitgestellt. Die ermittelten Stoffdaten werden in CHEMCAD 7 [27] implementiert und das Reaktionsgleichgewicht der TDM-Reaktion wird mittels Minimierung der Gibbs-Funktion berechnet. Da es sich bei den meisten beobachteten Kohlenstoffscheinungsarten um metastabile und durch die Reaktionsbedingungen bevorzugte Reaktionsprodukte handelt, aber bei der Minimierung der Gibbs-Funktion stets die stabilste Kohlenstoffart entstehen würde, wird immer nur eine Kohlenstoffart bei der Berechnung berücksichtigt. Zusätzliche Nebenprodukte werden bei der Berechnung vernachlässigt. Ein Vergleich mit Berechnungen zum Reaktionsgleichgewicht aus der Literatur (mit Graphit als Kohlenstoffprodukt) zeigt, dass die Vernachlässigung von Nebenprodukten für den betrachteten Temperaturbereich zulässig ist. Zur weiteren Überprüfung des Modellansatzes erfolgt ein Vergleich mit experimentellen Daten zum Reaktionsgleichgewicht für Koks und faserartigen Kohlenstoff mit Nickel-Karbid als Reaktionsprodukt. Hierbei ist anzumerken, dass die verwendeten experimentellen Daten aus der Literatur zugleich die Basis für die Ermittlung der Bildungsenthalpie und der Bildungs-Gibbs-Funktion der jeweiligen Kohlenstoffscheinungsart bilden und somit die Methodik von der Ermittlung der Stoffdaten aus den experimentellen Daten bis zur Berechnung des Reaktionsgleichgewichtes überprüft wird.

Im betrachteten Temperaturbereich zeigt sich für alle Kohlenstoffscheinungsarten mit steigender Temperatur ein kontinuierlicher Anstieg des Methanumsatzes. Für die überwiegende Anzahl an betrachteten Kohlenstoffscheinungsarten wird ein geringerer Methanumsatz als für Graphit berechnet. Im betrachteten Temperaturbereich wird der höchste Methanumsatz für mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen und der geringste Methanumsatz für Koks als Kohlenstoffprodukt ermittelt. Neben dem Methanumsatz wird zudem die Reaktionsenthalpie durch die Kohlenstoffscheinungsart beeinflusst. Da im Modellansatz eine konstante Bildungsenthalpie angenommen wird, ist der Kurvenverlauf der Reaktionsenthalpie als Funktion der Temperatur für alle Kohlenstoffscheinungsarten identisch, jedoch mit einem von dem Kohlenstoffprodukt abhängigen Offset versehen. Die geringste Reaktionsenthalpie, und damit der geringste Energiebedarf, wird für Graphit als Kohlenstoffprodukt beobachtet. Die höchste Reaktionsenthalpie ergibt sich für faserartigen Kohlenstoff / Nickelkarbid. Im Durchschnitt kommt es für die betrachteten Kohlenstoffscheinungsarten zu einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie um 17,6 %.

Zur Überprüfung der Auswirkungen der Kohlenstoffscheinungsart auf die Gesamtsystemeffizienz der Methanpyrolyse wird eine Gesamtsystemsimulation in CHEMCAD 7 [27] durchgeführt. Die Basis des Prozesses bildet dabei ein elektrisch beheizter und im Gegenstrom betriebener Wanderbett-Reaktor mit festem Kohlenstoff als Bettmaterial. Zusätzlich wird eine Kohlenstoffzirkulation, eine Gaskühlung, eine Aufreinigung mittels PSA, eine Verdichtung und eine Gaszirkulation implementiert. Als Edukt wird dem Prozess reines Methan bei 1 bar zugeführt und Wasserstoff verlässt den Prozess mit einer Reinheit von 99,99 % und einem Druck von 350 bar.

Für den Basisfall, mit Graphit als Kohlenstoffprodukt, ergibt sich ein spezifischer elektrischer Energiebedarf von $1,13 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$, wobei 60 % auf den Energiebedarf im Reaktor,

20 % auf die Verdichtung vor der PSA und 20 % auf die verbleibende Verdichtung zurückzuführen sind. Der ermittelte spezifische Energiebedarf des Reaktors wird mit Simulationsergebnissen aus drei weiteren Studien verglichen, welche jeweils Graphit als Kohlenstoffprodukt berücksichtigen. Es zeigt sich, dass die Modellparameter zwischen allen verfügbaren Studien zum Teil deutlich voneinander abweichen, dies betrifft insbesondere den Methanumsatz und die Effizienz der Wärmeintegration im Wanderbett-Reaktor. Der geringste und der höchste spezifische Energiebedarf unterscheiden sich um einen Faktor von drei. Zur Identifikation der wesentlichen Einflussfaktoren auf den spezifischen Energiebedarf werden die Prozessparameter in einer Sensitivitätsanalyse variiert.

Die größten Auswirkungen auf den spezifischen Energiebedarf haben die Effizienz der Wärmeintegration im Wanderbett-Reaktor, der Methanumsatz und die Gasrezirkulationsrate. Die Effizienz der Wärmeintegration im Wanderbett-Reaktor hängt hauptsächlich von der Rezirkulationsrate des Kohlenstoffs und dem Wärmeübergang zwischen der Gas- und Feststoffphase ab. Eine Variation der Kohlenstoffscheinungsart wirkt sich in vergleichbarem Maße wie die zuvor genannten Parameter auf den spezifischen Energiebedarf aus. Im Temperaturbereich von 800 – 1300 K wird der spezifische Energiebedarf für eine von Graphit abweichende Kohlenstoffscheinungsart im Durchschnitt um 14,2 % erhöht. Für Temperaturen < 1273 K ist dies auf den unterschiedlichen Gleichgewichts-Methanumsatz und auf die unterschiedlichen Reaktionsenthalpien zurückzuführen. Bei höheren Temperaturen ist durch den allgemein sehr hohen Methanumsatz die unterschiedliche Reaktionsenthalpie hauptverantwortlich für die Erhöhung des spezifischen Energiebedarfs.

3.2 Publikation 2

Die zweite Publikation mit dem Titel 'Impact of Carbon Dioxide on the Non-Catalytic Thermal Decomposition of Methane' ist im Journal 'chemengineering' veröffentlicht. Das Ziel der Arbeit ist die experimentelle Analyse der nicht-katalytischen Methanpyrolyse-Reaktion in einem Festbett-Reaktor (siehe Fragestellung 1 Abschnitt 2.3). Kinetische Messungen für reines Methan werden durch Messungen unter Zugabe von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid ergänzt. Kohlenstoffdioxid ist in kleinen Mengen in Erdgas und mit bis zu 5 mol% in Biomethan enthalten. Zur quantitativen Auswertung werden der Methanumsatz, der Kohlenstoffdioxidumsatz, die Wasserstoffausbeute und die Kohlenstoffmonoxidausbeute ermittelt. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse werden die mit hoher Wahrscheinlichkeit relevantesten Reaktionen ermittelt. Abschließend erfolgt eine Analyse der Mikrostruktur des produzierten Kohlenstoffs mittels Raman-Spektroskopie.

3.2.1 Beitrag des Autors

Die Beiträge der Autoren an der Publikation untergliedern sich wie folgt:

T. Marquardt (Autor der vorliegenden Arbeit):

- Konzeptionalisierung der Publikation

- Planung, Aufbau und Inbetriebnahme der Testumgebung
- Versuchsplanung und Durchführung der Experimente
- Methodikentwicklung zur Interpretation der Experimente
- Auswertung und Visualisierung der Ergebnisse
- Verfassung des Erstentwurfes der Publikation

Sebastian Wendt:

- Planung, Aufbau und Inbetriebnahme der Testumgebung
- Durchführung der Experimente
- Diskussionspartner bei der Interpretation der Ergebnisse

Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac:

- Überprüfung und Überarbeitung des Erstentwurfes der Publikation
- Betreuung der Arbeit

Die Basis des verwendeten experimentellen Aufbaus bildet eine Hochtemperatur-Testumgebung zur Charakterisierung von elektrochemischen Festoxid-Zellen. Die Testumgebung wird für die Durchführung von Experimenten zur Methanpyrolyse erweitert. Den Kern des Aufbaus bildet der keramische Festbett-Reaktor, welcher durch den Autor vorgeplant und im Rahmen der von dem Autor betreuten Studienarbeiten von Oliver Lembeck und Sebastian Wendt konstruiert und beschafft wurde. Die Inbetriebnahme des Teststandaufbaus erfolgte durch den Autor und im Rahmen der vom Autor betreuten Studienarbeit von Sebastian Wendt. Die Durchführung der in der Publikation beschriebenen Messungen erfolgten durch den Autor und im Rahmen der von dem Autor betreuten Masterarbeit von Sebastian Wendt.

Die Durchführung der Raman-Spektroskopie erfolgte durch Prof. Dr. rer. nat. Claus Rüschler am Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover. Die Interpretation und Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch den Autor.

3.2.2 Zusammenfassung

In der überwiegenden Anzahl der Studien zur nicht-katalytischen Methanpyrolyse wird die Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit analysiert. In der Publikation wird zusätzlich der Einfluss von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid im zugeführten Gasstrom analysiert. Wasserstoff als Reaktionsprodukt der TDM-Reaktion nimmt während des Reaktionsverlaufes kontinuierlich zu und könnte durch eine Gasrezirkulation auch im zugeführten Gasgemisch enthalten sein (siehe Publikation 1). Kohlenstoffdioxid ist wiederum in Erdgas und auch in Biomethan enthalten. Beides sind mögliche Edukte für eine großindustrielle Anwendung der Methanpyrolyse.

Die Experimente werden in einem keramischen Festbett-Reaktor mit einem kugelförmigen Bettmaterial aus Aluminiumoxid durchgeführt. Der in der Reaktion entstehende Kohlenstoff bildet sich hauptsächlich auf der Oberfläche des Bettmaterials, aber auch in Form von Fasern zwischen dem Bettmaterial. Die Fasern weisen dabei eine Dicke von ca. $2\ \mu\text{m}$ auf. Die Raman-Spektroskopie Aufnahmen des auf den Bettmaterial abgeschiedenen Kohlenstoffs und des faserartigen Kohlenstoffs weisen auf eine sehr ähnliche Mikrostruktur hin. Im Vergleich zu Graphit ergibt sich eine stark ungeordnete Mikrostruktur.

In einer kontinuierlichen Messung über sechs Stunden wird kein selbst-katalytischer Effekt durch den entstandenen Kohlenstoff beobachtet. Acetylen und Ethylen werden als wesentliche NebenkompONENTEN identifiziert. Der Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute nehmen mit steigender Temperatur zu. Bei 1350 K werden ein Methanumsatz von 0,554 und eine Wasserstoffausbeute von 97,6 % erreicht. Die Zufuhr von Kohlenstoffdioxid führt zu einer Reduzierung der Wasserstoffausbeute um bis zu 10 Prozentpunkte. Der Kohlenstoffdioxidumsatz nimmt mit steigender Temperatur zu und mit zunehmenden Kohlenstoffdioxidanteil ab. Bei 1250 K bleibt der Methanumsatz bei zunehmenden Kohlenstoffdioxidanteil konstant und nimmt bei 1300 K leicht zu. Der zunehmende Methanumsatz bei der höheren Temperatur könnte auf eine gesteigerte Reaktionsrate der CO_2 -Reformierung hinweisen. Mit zunehmender Temperatur und zunehmenden Kohlenstoffdioxidanteil strebt die Kohlenstoffmonoxidausbeute gegen 50 %. Dies deutet auf das Vorhandensein einer umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion hin. Die Zufuhr von zusätzlichem Wasserstoff führt zu einer Hemmung der Methanpyrolyse-Reaktion und steigert den Kohlenstoffdioxidumsatz deutlich. Der Anstieg des Kohlenstoffdioxidumsatzes unterstützt die These einer zunehmenden umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion.

3.3 Publikation 3

Die dritte Publikation mit dem Titel 'Femtosecond Laser-Induced Surface Modification of the Electrolyte in Solid Oxide Electrolysis Cells' ist im Journal 'energies' veröffentlicht. Ein Ausschnitt der Ergebnisse wurde zudem auf dem 14th European SOFC & SOEC Forum (EFCF 2020) im Rahmen einer Posterpräsentation vorgestellt. Das Ziel der Arbeit ist die Bearbeitung des Elektrolyten einer SOEL-Einzelzelle mit einem Femtosekundenlaser, um die Auswirkungen auf die elektrochemische Leistung der Zelle zu untersuchen (siehe Fragestellung 4 Abschnitt 2.3). Nach bestem Wissen des Autors wird zum ersten Mal ein Femtosekundenlaser zur Strukturierung einer elektrochemisch aktiven Schicht in einer SOEL eingesetzt. Zunächst erfolgt die Analyse der durch den Laser induzierten Mikro- und Makrostruktur und anschließend werden zwei bearbeitete Zellen und eine Referenzzelle elektrochemisch charakterisiert. Zur quantitativen Auswertung der elektrochemischen Charakterisierung wird zudem eine neue Methodik zur Ermittlung der 'gas concentration resistance' vorgestellt, die auf den Testaufbau und nicht auf die Zelle selbst zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Referenzzelle bilden zudem die Basis für die in Abschnitt 4.2.2 folgende Validierung des entwickelten Stackmodells (siehe Fragestellung 3 Abschnitt 2.3).

3.3.1 Beitrag des Autors

Die Publikation fasst die Ergebnisse aus einer Kooperation zwischen dem Institut für Thermodynamik der Leibniz Universität Hannover und dem Forschungszentrum Energiespeichertechnologien der TU Clausthal zusammen. Die Idee zur Verwendung eines Femtosekundenlasers zur Bearbeitung einer SOEL-Einzelzelle entspringt den gemeinsamen Diskussionen innerhalb des EFZN-Kompetenznetzwerkes Wasserelektrolyse.

Die Beiträge der Autoren an der Publikation untergliedern sich wie folgt:

T. Marquardt (Autor der vorliegenden Arbeit):

- Konzeptionalisierung der Publikation (elektrochemische Charakterisierung)
- Auswahl einer geeigneten Zellebene für die Laserstrukturierung und Auswahl der Laserparameter
- Methodikentwicklung zur elektrochemischen Charakterisierung der Einzelzellen
- Methodikentwicklung zur Bestimmung der 'gas concentration resistance' des Testaufbaus
- Inbetriebnahme und Validierung der Testumgebung
- Durchführung der experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der 'gas concentration resistance' des Testaufbaus
- Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung
- Auswertung und Visualisierung der Ergebnisse
- Verfassung des Erstentwurfes der Publikation

Jan Hollmann:

- Diskussionspartner bei der Methodikentwicklung zur elektrochemischen Charakterisierung der Einzelzellen
- Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung
- Diskussionspartner bei der Interpretation der Ergebnisse
- Unterstützung bei der Verfassung des Erstentwurfes der Publikation

Thomas Gimpel:

- Konzeptionalisierung der Publikation (Femtosekundenlaser-Bearbeitung und physikalische Charakterisierung)
- Identifikation von geeigneten Laserparametern und Auswahl der Laserparameter
- Durchführung der Femtosekundenlaser-Bearbeitung und physikalischen Charakterisierung

- Diskussionspartner bei der Interpretation der Ergebnisse der physikalischen Charakterisierung
- Überprüfung und Überarbeitung des Erstentwurfes der Publikation

Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Schade:

- Betreuung der Arbeit (Schwerpunkt Femtosekundenlaser-Bearbeitung und physikalische Charakterisierung)

Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac:

- Überprüfung und Überarbeitung des Erstentwurfes der Publikation
- Betreuung der Arbeit (Schwerpunkt elektrochemische Charakterisierung)

Der experimentelle Aufbau, der zur elektrochemischen Charakterisierung der Einzelzellen verwendet wird, basiert auf der bereits in Publikation 2 beschriebenen Hochtemperatur-Testumgebung. Die experimentellen Arbeiten zur elektrochemischen Charakterisierung wurden von Nele Geesmann im Rahmen einer durch den Autor betreuten Laborarbeit unterstützt. Dr. Nicolas Schlüter stellte ein Berechnungstool zur Optimierung der Regularisierungsparameter für die Analyse der Impedanzspektren mittels DRT-Analyse bereit.

Die experimentellen Arbeiten zur Strukturierung der Elektrolyte und zur Fertigung der Einzelzellen wurden nicht vom Autor durchgeführt und sind deshalb nicht als Bestandteil der vorliegenden Arbeit anzusehen. Auf eine detailliertere Beschreibung der dabei verwendeten experimentellen Methoden wird deshalb verzichtet.

3.3.2 Zusammenfassung

Zwei kommerziell verfügbare Elektrolyte mit einer Dicke von $90\ \mu\text{m}$, bestehend aus 3 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (3YSZ), werden auf der Seite der Brennstoffelektrode (Wasserstoffseite) durch einen Femtosekundenlaser strukturiert. Der Femtosekundenlaser ermöglicht die Ablation von Submikrometer Partikeln. Die flächige Strukturierung des Elektrolyten erfolgt dabei durch eine mäanderförmige Führung des Lasers über den Elektrolyten. Um den Einfluss der Ablationsrate auf die entstehende Struktur und letztlich die elektrochemische Leistung der Einzelzelle zu untersuchen, werden in der Studie zwei unterschiedliche Zeilenabstände ($20\ \mu\text{m}$ und $35\ \mu\text{m}$) verwendet.

Die bearbeiteten Elektrolyte werden anschließend mittels Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. In den LSM-Aufnahmen lässt sich die makroskopische Strukturveränderung visualisieren. Im Durchschnitt kommt es für den geringeren Linienabstand bei der Laserbearbeitung zu einer Verminderung der Elektrolytdicke um 11,7% und bei dem größeren Zeilenabstand zu einer Verminderung um 7,2%. Für den größeren Zeilenabstand ist zudem eine wellenförmige makroskopische Struktur mit Höhenunterschieden von bis zu $6\ \mu\text{m}$ zu erkennen. Der geringe Zeilenabstand führt zu einer ungleichmäßigen Makrostruktur mit Höhenunterschieden von bis zu $4\ \mu\text{m}$.

Die REM-Aufnahmen zeigen für beide bearbeiteten Elektrolyte auf Submikrometer-Ebene eine deutliche Erhöhung der Oberflächenrauheit.

Die bearbeiteten Elektrolyte und ein nicht bearbeiteter Elektrolyt aus der identischen Produktionscharge werden zu einer Vollzelle weiterverarbeitet. Lanthan Strontium Cobalt Ferrit (LSCF) wird als Sauerstoffelektrode und ein Gemisch aus Nickeloxid und Gadolinium dotiertem Ceroxid (NiO/CGO) wird als Brennstoffelektrode verwendet. CGO wird zudem als Sperr- und Adhäsionsschicht eingesetzt. Der Zellaufbau entspricht dem einer kommerziell erhältlichen Keracell III/3YSZ Zelle (Hersteller KERAFOIL Keramische Folien GmbH and Co. KG).

Alle drei Zellen durchlaufen eine identische elektrochemische Charakterisierung. Nach dem Aufheizvorgang erfolgt eine schrittweise Reduzierung der Brennstoffelektrode. Im Anschluss wird die Leerlaufspannung unter Zufuhr von trockenem Wasserstoff auf der Brennstoffelektrode und trockener synthetischer Luft auf der Sauerstoffelektrode gemessen. Für alle Zellen ergibt sich eine Zellspannung leicht oberhalb von 1,2 V, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Gasdichtigkeit des Elektrolyten durch die Bearbeitung mit dem Femtosekundenlaser nicht beeinflusst wird. Zur Stabilisierung der Zellspannung werden die Zellen anschließend im Elektrolysebetrieb für 200 h bei konstantem Strom betrieben. Im nächsten Schritt erfolgt eine umfangreiche Variation der Temperatur und der zugeführten Gaszusammensetzung. Die Leistungsfähigkeit der Zellen wird durch Messung der Strom-Spannungskennlinie und durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ermittelt. Die Impedanzspektren werden vor der Auswertung mit dem Kramers-Kronig Gültigkeitstest überprüft (Lin-KK-Tool vom Karlsruher Institut für Technologie, Institut für angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien).

Ein Vergleich der Impedanzspektren vor und nach der 200 h-Messung zeigt, dass der flächenspezifische Widerstand (ASR) der Referenzzelle um 7,9 % zugenommen hat. Die Zunahme des ASR der Zelle, welche mit einem Zeilenabstand von 35 μm bearbeitet wurde, beläuft sich auf 5,5 % und für die bearbeitete Zelle mit dem geringeren Zeilenabstand von 20 μm auf 3,2 %. Im Vergleich zur Referenzzelle ist der Hochfrequenzwiderstand (HFR) der bearbeiteten Zellen um bis zu 20 % reduziert. Der HFR setzt sich im Wesentlichen aus den ohmschen Widerständen der Zelle und den Kontaktwiderständen zu den Kontaktierungsnetzen der Testumgebung zusammen.

Zur Analyse des Polarisationswiderstandes wird die Methodik der Verteilung der Relaxationszeiten (DRT: distribution of relaxation times) angewendet. Der zur Berechnung der Verteilungsfunktion erforderliche Regularisierungsparameter wird dabei durch ein neuartiges Optimierungsverfahren aus der Literatur ermittelt. Vor der quantitativen Auswertung des Polarisationswiderstandes wird eine neue Methodik zur Ermittlung der sogenannten 'gas concentration resistance', welche sich aus Gasdiffusionswiderständen und Gasumsatzwiderständen zusammensetzt, vorgestellt und angewendet. Die 'gas concentration resistance' ist im Wesentlichen auf den Teststandaufbau und den zugeführten Gasmengenstrom zurückzuführen. Zur Bestimmung des Widerstandes werden zusätzliche Messungen an einer zur Referenzzelle vergleichbaren Zelle durchgeführt. Hierbei wird der Gasvolumenstrom variiert und bei jedem Gasvolumenstrom wird ein Impedanzspektrum

aufgenommen. Die Änderung des Polarisationswiderstandes in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms wird aus der DRT-Analyse ermittelt und die Daten werden zur Anpassung eines Modellansatzes aus der Literatur verwendet. Der parametrisierte Modellansatz wird anschließend zur Korrektur des Polarisationswiderstandes für kleine Frequenzen verwendet.

Für beide bearbeiteten Zellen erhöht sich der Polarisationswiderstand bei kleinen Frequenzen. Die größte Zunahme von bis zu 29,1 % ist für die Strukturierung mit größerem Zeilenabstand zu beobachten. Dies spricht dafür, dass eine größer ausgeprägte Makrostruktur negative Auswirkungen auf die Polarisationsverluste hat. Eine mögliche Erklärung könnte die Ablösung der Elektrode in den Tälern des strukturierten Elektrolyten sein.

Gegenüber der Referenzzelle kann der ASR der mit einem Zeilenabstand von 20 μm strukturierten Zelle um bis zu 14 % reduziert werden.

3.3.3 Erweiterte Analyse

Zur Überprüfung der in der Publikation aufgestellten These, dass der erhöhte Polarisationswiderstand auf eine Ablösung der Elektrode in den Tälern des strukturierten Elektrolyten zurückzuführen sein könnte, werden Querschnittsbilder der untersuchten Zellen erstellt. Die Erstellung der Aufnahmen erfolgte durch Dr. Rolf Reineke-Koch und Frank Heinemeyer am Institut für Solarenergieforschung in Hameln. Hierzu werden die Proben quer zum Mäanderscan gebrochen und die Schnittflächen im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

In Abbildung 3.1 sind die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen für die Referenzzelle und die beiden bearbeiteten Zellen gegeben. Dargestellt ist jeweils die Schnittflächen an den Übergängen zwischen Elektrolyt, CGO-Schicht und Brennstoffelektrode (von unten nach oben). Wie bereits aus den LSM-Aufnahmen ersichtlich ist, kommt es durch die Laserbearbeitung im Vergleich zur Referenzzelle zu einer makroskopischen Strukturierung des Elektrolyten. Dies führt dazu, dass die CGO-Schicht in den Tälern deutlich dicker wird, was insbesondere im Querschnittsbild für den größeren Zeilenabstand (3.1(c)) sichtbar wird. Für beide bearbeitete Zellen ist zwischen der CGO-Schicht und dem Elektrolyten in den Tälern der Makrostruktur eine Ablösung zu erkennen. Dies scheint für den mit größeren Zeilenabstand bearbeiteten Elektrolyten stärker ausgeprägt zu sein. Die unterbrochene Kontaktierung verhindert einen Ionentransport und könnte dadurch Teile der elektrochemisch aktiven Fläche vom Umsatz ausschließen oder zumindest den Umsatz reduzieren. Das Resultat wäre ein erhöhter ohmscher Widerstand durch längere Transportwege und ein erhöhter Polarisationswiderstand. Eine Erhöhung des Polarisationswiderstandes ist in den Ergebnissen eindeutig erkennbar. Der ohmsche Widerstand ist für die bearbeiteten Zellen hingegen deutlich reduziert, was darauf schließen lässt, dass der Effekt durch die verminderte Elektrolytdicke kompensiert wird.

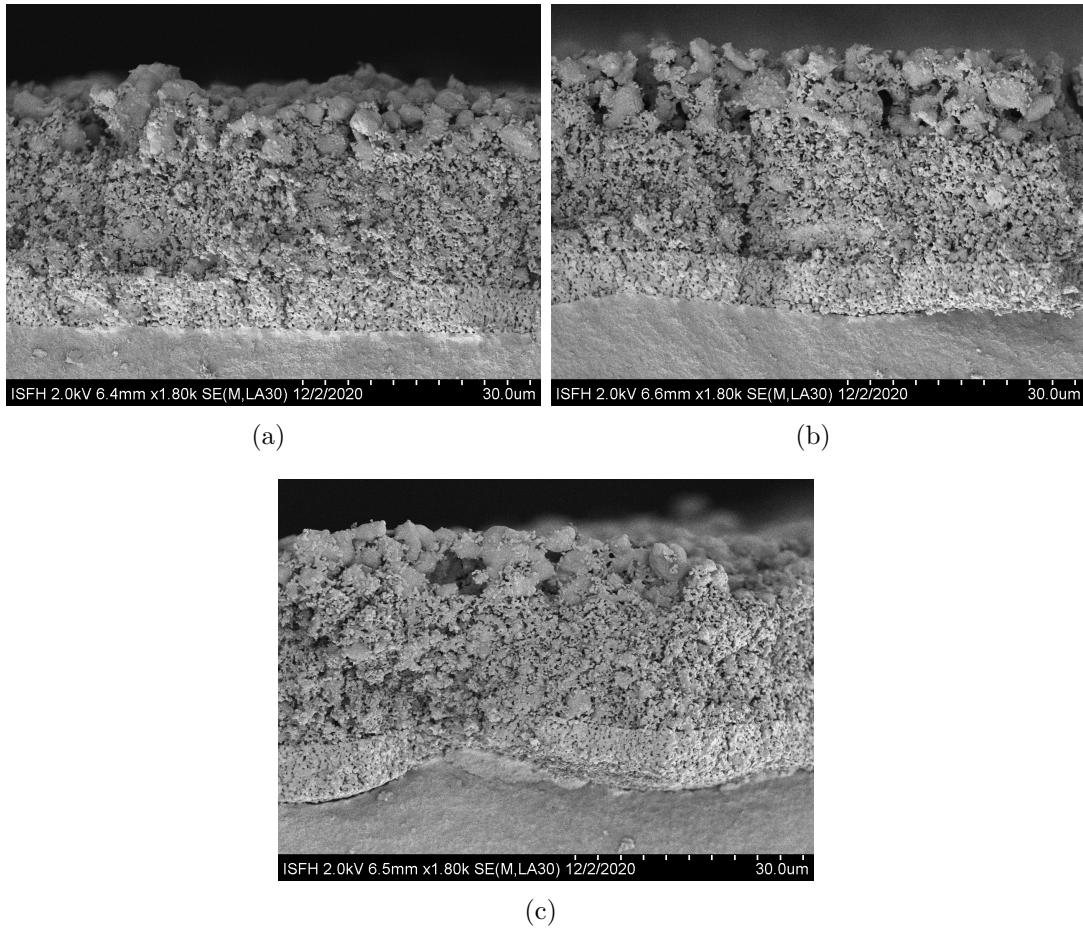


Abbildung 3.1: Aufnahmen der Querschnittsfläche im Rasterelektronenmikroskop für die Referenzzelle (REF) (a) und für die bearbeiteten Zellen mit einem Zeilenabstand von $20\ \mu\text{m}$ (FS20) (b) und $35\ \mu\text{m}$ (FS35) (c)

4 Thermodynamische Analyse der Methanpyrolyse und der Festoxid-Elektrolyse

4.1 Modellierung in CHEMCAD

Nachfolgend werden die Prozesssimulationsmodelle für das Methanpyrolyse-System (TDM-System) und das Festoxid-Elektrolyse-System (SOEL-System) erläutert. Das Prozessmodell des TDM-Systems beruht auf dem in Publikation 1 erarbeiteten Simulationsmodell und wird weiter ausgebaut. Eine zentrale Erweiterung des Modells stellt die Implementierung eines reaktionskinetischen Ansatzes zur Beschreibung der TDM-Reaktion dar. Das SOEL-System wird erstmalig beschrieben.

4.1.1 Verfahrensbeschreibung und Modellaufbau

Das TDM-System und das SOEL-System werden in CHEMCAD 7.1.4 [27] implementiert und die bereits in CHEMCAD enthaltenen Apparatemodelle werden durch eigens erstellte VBA-Skripte und Python-Skripte ergänzt.

In Abbildung 4.1 ist das modellierte TDM-System schematisch dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit Publikation 1 wird auf eine Übersetzung der Inhalte verzichtet. Im Vergleich zur Publikation 1 wird dem Prozess kein reines Methan, sondern Erdgas bei 1 bar und 298 K zugeführt. Im elektrisch beheizten Wanderbett-Reaktor erfolgt die TDM-Reaktion (vgl. Abschnitt 2.3). In Abhängigkeit der technischen Ausführung des Beheizungskonzeptes, z.B. durch resistive Beheizung des Wanderbettes, ist eine Transformation der aus dem Mittel- oder Hochspannungsnetz entnommenen elektrischen Energie auf eine geringe Spannung und einen hohen Strom erforderlich [105], sodass zusätzlich ein Transformator (AC/AC-Wandler) und ggf. ein Gleichrichter (AC/DC-Wandler) bei der Modellierung zu berücksichtigen sind [105].

Tabelle 4.1: Zusammensetzung des verwendeten Ersatzgemisches für Erdgas aus Russland

	Methan	Kohlenstoffdioxid	Stickstoff	Ethan
Molanteil in mol%	96,43	0,40	0,28	2,89

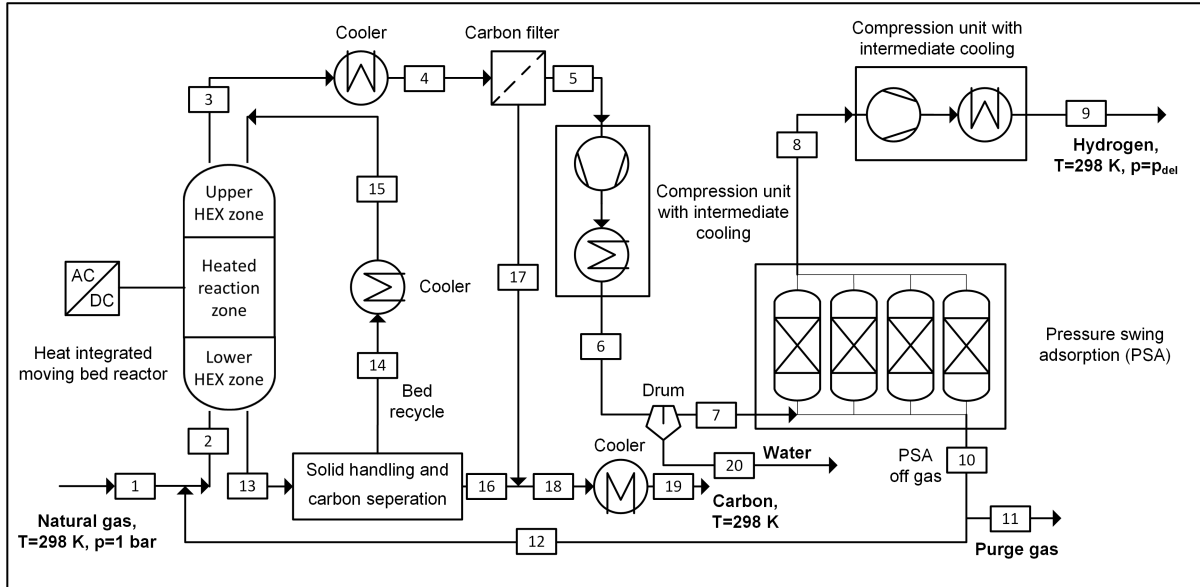


Abbildung 4.1: Schematisches Prozessfließbild des modellierten Methanpyrolyse-Systems (TDM-Systems). Mit 'HEX Zone' werden die Wärmeübergangs-Zonen im Wanderbett-Reaktor bezeichnet.

Das Produktgas aus dem wärme-integrierten Wanderbett-Reaktor (heat integrated moving bed reactor) wird gekühlt, gefiltert und in einer mehrstufigen Kompressionseinheit mit Zwischenkühlung (compression unit with intermediate cooling) für die anschließende Aufreinigung in einer PSA verdichtet. Gegebenenfalls anfallendes Kondensat wird abgetrennt. Nach der PSA erfolgt eine erneute Verdichtung in einer mehrstufigen Kompressionseinheit mit Zwischenkühlung. Ein Teil des Spülgases der PSA (PSA off gas) wird als Abgas abgeführt (Purge gas) und ein Teil wird über eine Gas-Rezirkulation dem zugeführten Erdgas beigemischt und erneut dem Reaktor zugeführt, um so den Methanumsatz zu steigern (siehe Publikation 1). Die rezirkulierte Gasmenge wird mit der Rezirkulationsrate Rec_{gas} spezifiziert:

$$Rec_{\text{gas}} = 1 - \frac{\dot{n}_{\text{Purge}}}{\dot{n}_{\text{PSA off-gas}}}. \quad (4.1)$$

Der bei der Reaktion entstehende feste Kohlenstoff verlässt den Reaktor am unteren Ende. Nach der Abtrennung des produzierten Kohlenstoffs wird das Bettmaterial, welches ebenfalls aus dem produzierten Kohlenstoff besteht, rezirkuliert und dem Reaktor am oberen Ende wieder zugeführt. Es wird angenommen, dass durch die Abtrennung und weitere Bearbeitung (sieben, mahlen und fördern) des Bettmaterials der Kohlenstoff vor dem Eintritt in den Reaktor auf 298 K abkühlt. Der Anteil des rezirkulierten Bettmaterials wird mit der Rezirkulationsrate Rec_{bed} angegeben:

$$Rec_{\text{bed}} = \frac{\dot{n}_{\text{bed,rec}}}{\dot{n}_{\text{solid,out}}}. \quad (4.2)$$

Hierbei bezeichnet $\dot{n}_{\text{bed,rec}}$ den Stoffmengenstrom des rezirkulierten Bettmaterials und $\dot{n}_{\text{solid,out}}$ den Stoffmengenstrom der als Feststoffphase den Reaktor am unteren Ende verlässt.

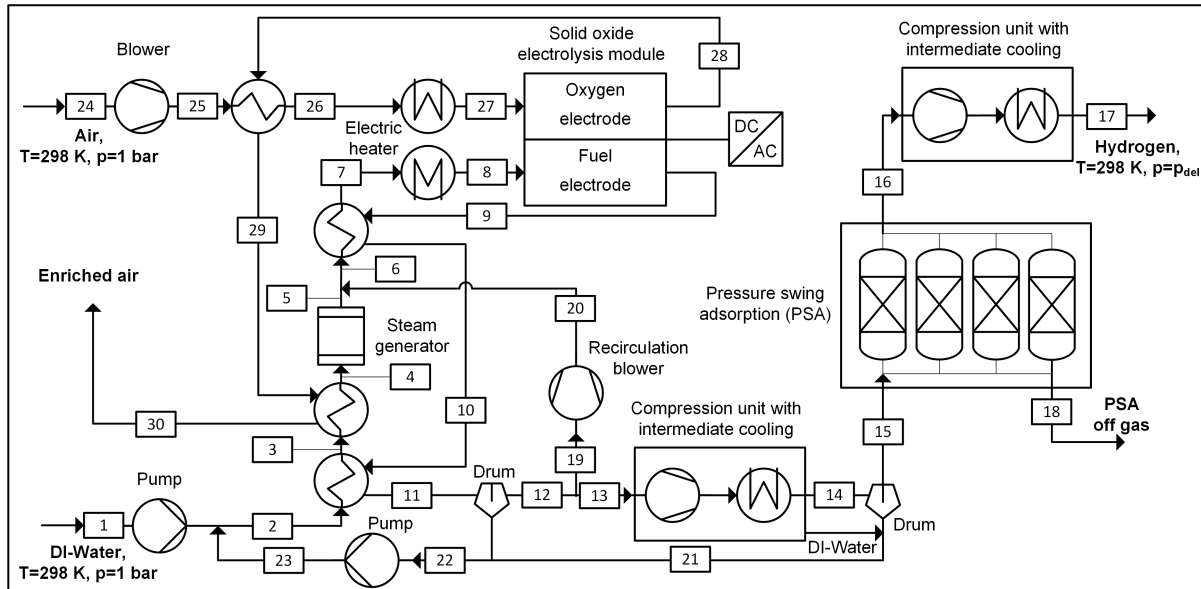


Abbildung 4.2: Schematisches Prozessfließbild des modellierten Festoxid-Elektrolyse-Systems (SOEL-Systems)

Zur Modellierung von Erdgas wird ein Ersatzgemisch verwendet, welches an die Zusammensetzung von Erdgas aus Russland [24] angelehnt ist. Erdgas aus Russland hat in Europa und insbesondere in Deutschland den größten Anteil am eingesetzten Erdgas [106]. Bestandteile mit einem Anteil von $< 0,1 \text{ mol}\%$ werden vernachlässigt. Die Anteile der fehlenden Bestandteile werden Methan zugerechnet. Die Bestandteile des Ersatzgemisches für Erdgas sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Verluste der Komponenten zur elektrischen Energiewandlung (Leistungselektronik) werden durch den elektrischen Wirkungsgrad $\eta_{AC/DC}$ modelliert. Der energetische Aufwand für die Feststoff-Bearbeitung wird vernachlässigt. Die Modellierung des Reaktors wird in Abschnitt 4.1.2 und die Modellierung der Kompressionseinheiten mit Zwischenkühlung sowie der Druckwechseladsorption werden in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

Das modellierte SOEL-System ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Das entwickelte Prozesslayout ist angelehnt an SOEL-Systemen aus der Literatur (siehe z.B. [107]), wobei insbesondere auf eine hohe Wärmeintegration zur Reduzierung der zusätzlichen elektrischen Heizleistung geachtet wird. Deionisiertes (DI) Wasser wird dem Prozess bei 1 bar und 298 K über eine Pumpe zugeführt. Nachdem das Wasser durch die aus der Elektrolyse abgeführten Produktströme vorgewärmt wird, wird es einem Dampferzeuger zugeführt. Dieser kann im Modell elektrisch oder optional mit Prozessdampf beheizt werden. Nach einer weiteren Vorwärmstufe folgt ein elektrischer Heizer, der den zugeführten Dampf/Gas-Strom auf die erforderliche Temperatur erhitzt und schließlich dem Elektrolyse-Modul zuführt. Der produzierte Wasserstoff verlässt mit dem verbleibenden Wasserdampf das Elektrolyse-Modul und wird in den beiden Vorwärmstufen heruntergekühlt und entstehendes Kondensat wird abgeschieden. Der gesättigte Wasserstoffstrom wird in Teilen recirkuliert, um das Elektrolyse-Modul vor einer Oxidation auf der Brennstoffseite zu schützen [108]. Der verbleibende Wasserstoff wird in einer mehrstufig-

gen Kompressionseinheit mit Zwischenkühlung verdichtet und anschließend zur weiteren Trocknung einer PSA zugeführt. Nach der PSA erfolgt eine erneute Verdichtung in einer mehrstufigen Kompressionseinheit mit Zwischenkühlung. Das Spülgas der PSA wird in die Umwelt entlassen. Zur Spülung der Sauerstoffelektrode und zur weiteren Kühlung des Elektrolyse-Moduls wird dem Prozess gefilterte und getrocknete Umgebungsluft bei 1 bar und 298 K zugeführt. Bevor die Umgebungsluft dem Elektrolysemodul zugeführt wird, wird diese in einer Vorwärmstufe vorgewärmt und elektrisch auf die Zieltemperatur beheizt. Die mit Sauerstoff angereicherte Luft wird schließlich über zwei Vorwärmstufen gekühlt und an die Umgebung entlassen.

Die dem Elektrolyse-Modul zugeführte elektrische Energie wird durch einen AC/DC-Wandler bereitgestellt. Wie in der Modellierung des TDM-Systems werden die Verluste durch den elektrischen Wirkungsgrad $\eta_{AC/DC}$ modelliert. Der energetische Aufwand zur Aufbereitung von Trinkwasser in DI-Wasser wird nicht berücksichtigt. Exemplarisch wird hierzu auf die geringen Anschlussleistungen für industrielle Wasseraufbereitungsanlagen verwiesen [109]. Für Systeme in industriellem Maßstab ($> 200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Wasserstoffproduktion) ergibt sich beispielsweise ein spezifischer Energiebedarf der Wasseraufbereitung von $< 0,005 \text{ kWh/Nm}^3$. Die Modellierung des Elektrolyse-Moduls wird in Abschnitt 4.1.3 und die Modellierung der Kompressionseinheiten mit Zwischenkühlung sowie der Druckwechseladsorption werden in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

4.1.2 Pyrolyse-Modul

Das zentrale Element des Pyrolyse-Moduls ist der Wanderbett-Reaktor. Das Reaktormodell wird durch eine Verschaltung von mehreren in CHEMCAD bereits enthaltenen Apparatemodellen realisiert.

Der Wanderbett-Reaktor lässt sich in zwei Wärmeübergangszonen (heat exchange (HEX) zones) und eine beheizte Reaktionszone unterteilen. Der zugeführte Gasstrom tritt in die untere Wärmeübergangszone ein und wird durch das im Gegenstrom bewegte Bettmaterial (sowie dem enthaltenen Produktkohlenstoff), welches zuvor die Reaktionszone verlässt, vorgewärmt. Die TDM-Reaktion erfolgt überwiegend in der elektrisch beheizten Reaktionszone. Das Produktgas wärmt in der oberen Wärmeübergangszone das rezirkulierte Bettmaterial vor, welches anschließend in die Reaktionszone eintritt.

Die Wärmeübergangszonen werden in CHEMCAD durch Gegenstromwärmeübertrager mit einer spezifizierten Mindesttemperaturdifferenz ΔT_{\min} zwischen der Gas- und Feststoffphase abgebildet. Eine schematische Darstellung des Temperaturprofils innerhalb des Wanderbett-Reaktors ist in Abbildung 4 der Publikation 1 gegeben. Weitere Informationen zur Modellierung des Temperaturprofils innerhalb des Reaktors können Publikation 1 entnommen werden.

Auf Basis der im Folgenden beschriebenen Erkenntnisse aus den Sensitivitätsanalysen in Publikation 1 und den experimentellen Analysen in Publikation 2, wird ein neuer Ansatz zur Modellierung der Reaktionszone erarbeitet:

- Der Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute nehmen mit steigender Temperatur deutlich zu, sodass die Produktion von weiteren Kohlenwasserstoffen mit steigender Temperatur an Relevanz verliert.
- Trotz einer vergleichsweise hohen Verweilzeit von 10 s und einer Temperatur von 1350 K liegt der experimentell ermittelte Methanumsatz erst bei 0,554. Ein Vergleich mit Publikation 1 zeigt, dass unabhängig von der produzierten Kohlenstoffscheidungsart das Gleichgewicht unter den gegebenen Betriebsbedingungen bei einem Methanumsatz von $> 0,9$ liegt.
- Auch bei einer hohen Gas-Rezirkulationsrate von 90 % ist ein Methanumsatz von $> 0,55$ erforderlich, um eine Brennstoffausnutzung (feed efficiency) von > 90 % zu erreichen.
- Bezogen auf die Methankonzentration liegt die Reaktionsordnung der TDM-Reaktion bei ca. 1.
- Wasserstoff hat eine hemmende Wirkung auf die TDM-Reaktion.
- Geringe Kohlenstoffdioxidkonzentrationen und hohe Temperaturen führen zu einem stark erhöhten Kohlenstoffdioxidumsatz.
- Der Kohlenstoffdioxidumsatz nimmt bei erhöhter Wasserstoffkonzentration deutlich zu.
- Die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion und die Boudouard-Reaktion sind maßgeblich an dem Kohlenstoffdioxidumsatz beteiligt.
- Der produzierte Kohlenstoff hat keinen selbst-katalytischen Effekt.

Zur Beschreibung des Reaktionsumsatzes der globalen TDM-Reaktion (siehe Gl. (2.13)) wird ein isothermer kinetischer Reaktor eingesetzt, sodass der stark vom Gleichgewicht abweichende Methanumsatz abgebildet werden kann, ohne diesen als Konstante annehmen zu müssen. Zudem ist es somit möglich die entsprechende Abhängigkeit des Methanumsatzes von der Methan- und von der Wasserstoffkonzentration abzubilden.

Einerseits wird in der Prozessanalyse ein Ersatzgemisch für Russland-Erdgas mit nur 0,4 mol% Kohlenstoffdioxid betrachtet und andererseits sind für eine hohe Effizienz des Prozesses Temperaturen von ≥ 1350 K erforderlich. Sowohl der geringe Kohlenstoffdioxidanteil als auch die hohe Betriebstemperatur tragen zu einem hohen Kohlenstoffdioxidumsatz bei und die Auswirkungen auf die Wasserstoffausbeute sind als gering einzustufen. Durch die hohe Betriebstemperatur und eine hohe Verweilzeit nimmt zudem die Relevanz von langkettigen Kohlenwasserstoffen als mögliche Nebenprodukte ab.

Aufgrund der genannten Aspekte wird auf eine detaillierte Beschreibung der Nebenreaktionen durch einen komplexen Reaktionsmechanismus verzichtet. Anstelle dessen wird

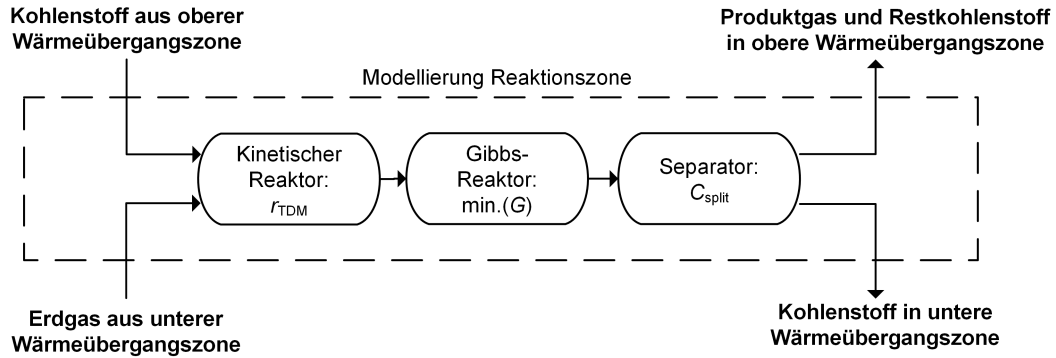


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Modellansatzes zur Beschreibung der Reaktionszone innerhalb des Wanderbett-Reaktors.

im Anschluss an den kinetischen Reaktor ein Gibbs-Reaktor implementiert. Im Gibbs-Reaktor wird Methan als inert angenommen, um den zuvor berechneten Methanumsatz nicht zu verfälschen. Das restliche Gasgemisch wird durch Minimierung der Gibbs-Funktion ins thermodynamische Gleichgewicht überführt. Bei der Berechnung des Gleichgewichtes werden die im Erdgas-Ersatzgemisch enthaltenen Komponenten sowie fester Kohlenstoff, Wasserstoff, Wasser und Kohlenstoffmonoxid berücksichtigt. Somit können sowohl die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion als auch die Boudouard-Reaktion abgebildet werden, welche besonders relevant für den Umsatz von Kohlenstoffdioxid sind. Im Anschluss an den Gibbs-Reaktor wird ein Separator implementiert, um den produzierten Kohlenstoff von dem Gasgemisch abzutrennen. Da ein Teil des Produktkohlenstoffs den Reaktor voraussichtlich auch über den Gasstrom verlässt (siehe Publikation 1), erfolgt die Abtrennung des Produktkohlenstoff unvollständig. Der Anteil des Produktkohlenstoffs der den Reaktor mit dem Bettmaterial verlässt, wird mit dem Carbon split C_{split} definiert. Der Aufbau des Modells zur Beschreibung der Reaktionszone ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt.

Der kinetische Reaktor wird als isothermer Plug-Flow-Reaktor modelliert. Zur Überprüfung, ob die in der Literatur verfügbaren Reaktionskinetiken geeignet sind, um die experimentellen Ergebnisse aus Publikation 2 abzubilden, werden diese in den kinetischen Reaktor in CHEMCAD implementiert. Hierbei wird zwischen zwei verschiedenen Modellansätzen unterschieden: Ein Reaktionsmodell erster Ordnung, wie in den Arbeiten von Steinberg et al. [110] und Rodat et al. [111] beschrieben, sowie ein erweiterter Ansatz unter Einbeziehung der Rückreaktion gemäß Keipi et al. [112].

Für die Reaktion erster Ordnung gilt [110, 111]:

$$r_{\text{TDM}} = f_{\text{hin}}(T) \cdot g_{\text{hin}}(\vec{c}) = k_{\text{hin}} \cdot c_{\text{CH}_4}^{\text{mCH}_4}, \quad (4.3)$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante k über einen Arrhenius-Ansatz (siehe Gl. (2.19)) bestimmt wird. Da in dem Ansatz ausschließlich die Konzentration von Methan c_{CH_4} berücksichtigt wird, ist eine Abbildung der beobachteten Reaktionshemmung durch Wasserstoff nicht möglich. Weiterhin wird ausschließlich die Hinreaktion beschrieben, sodass unter Umständen ein Methanumsatz oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes

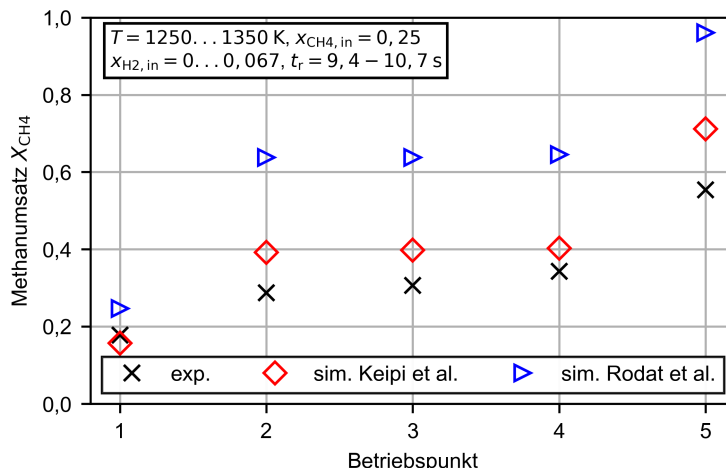


Abbildung 4.4: Vergleich des experimentell ermittelten Methanumsatzes aus Publikation 2 mit dem berechneten Methanumsatz der kinetischen Ansätze aus Rodat et al. [111] und Keipi et al. [112].

ermittelt wird. Keipi et al. [112] erweitert den Ansatz um einen Term, der die Rückreaktion beschreibt:

$$r_{\text{TDM}} = k_{\text{hin}} \cdot c_{\text{CH}_4}^{\text{mCH}_4} - k_{\text{rück}} \cdot c_{\text{H}_2}^{\text{mH}_2}, \quad (4.4)$$

wodurch prinzipiell eine Reduzierung der Reaktionsrate bei zunehmender Wasserstoffkonzentration abgebildet werden kann. Die in der Studie verwendeten Reaktionsordnungen führen jedoch auch dazu, dass die Reaktionskinetik nicht zwangsläufig im thermodynamischen Gleichgewicht endet.

Zur Nachbildung der Experimente aus Publikation 2 werden die geometrischen Daten des Reaktors in CHEMCAD implementiert, wobei die Reaktorlänge reduziert wird, um die Porosität des Festbettes zu berücksichtigen ($\epsilon_{\text{Bett}} = 0,45$). Für den Vergleich werden die Experimente berücksichtigt, in denen Methan mit Stickstoff oder ein Methan-Wasserstoff-Gemisch mit Stickstoff bei einer Verweilzeit von ca. 10 s zugeführt werden. Zur Berechnung des Methanumsatzes werden der kinetische Ansatz und die Modellparameter von Rodat et al. [111] und Keipi et al. [112] verwendet.

In Abbildung 4.4 sind die Simulationsergebnisse den experimentell ermittelten Methanumsatz gegenübergestellt. Messung 1, 4 und 5 entsprechen den Experimenten mit einem Gemisch aus Methan und Stickstoff und Messung 2 und 3 enthalten zusätzlich Wasserstoff im zugeführten Gemisch. Es zeigt sich, dass für alle Betriebspunkte der kinetische Ansatz von Rodat et al. den Methanumsatz deutlich überschätzt. Der mit dem Ansatz von Keipi et al. bestimmte Methanumsatz liegt für Messung 1 und 4 nahe am experimentellen Ergebnis. Die Reduzierung des Reaktionsumsatzes durch Zufuhr von Wasserstoff wird hingegen unterschätzt. Der Methanumsatz in Messung 5 wird deutlich überschätzt.

Aufgrund der beschriebenen Einschränkungen in Bezug auf die Struktur der in der Literatur verfügbaren Ansätze und der unzureichenden Abbildung der experimentellen Ergebnisse aus Publikation 2, wird ein neuer kinetischer Ansatz entwickelt. Die Basis bildet der

in Gl. (2.18) gegebene Ansatz zur Berechnung der Reaktionsrate. Der temperaturabhängige Term $f_{\text{hin}}(T)$ wird durch die Geschwindigkeitskonstante k_{hin} beschrieben, welche durch Gl. (2.19) ermittelt wird. Um sicherzustellen, dass sich im thermodynamischen Gleichgewicht die Hin- und Rückreaktion ausgleichen, wird die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion durch die Gleichgewichtskonstante K_c und die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion beschrieben [29]:

$$f_{\text{rück}}(T) = k_{\text{rück}} = \frac{k_{\text{hin}}}{K_c}, \quad (4.5)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c wird durch eine an den Arrhenius-Ansatz angelehnte Exponentialfunktion abgebildet:

$$K_c(T) = \frac{c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{CH}_4}} = A \exp\left(-\frac{B}{R_m T}\right), \quad (4.6)$$

mit den empirischen Parametern A und B , welche durch Anpassung an Gleichgewichtsdaten bestimmt werden. Letztlich folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion:

$$k_{\text{rück}} = \frac{k_{0,\text{hin}}}{A} \exp\left(-\frac{E_{A,\text{hin}} - B}{R_m T}\right). \quad (4.7)$$

Die Funktion zur Beschreibung der Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Gemischzusammensetzung $g_{\text{hin}}(\vec{c})$ wird wie folgt beschrieben:

$$g_{\text{hin}}(\vec{c}) = \frac{c_{\text{CH}_4}^{\text{m}_{\text{CH}_4}}}{1 + c_{\text{H}_2}^{\text{m}_{\text{H}_2}}}, \quad (4.8)$$

wobei $\text{m}_{\text{CH}_4} = 1$ angenommen wird (siehe Publikation 2). Für geringe Wasserstoffkonzentrationen verhält sich die Konzentrationsabhängigkeit der Hinreaktion wie in den aus der Literatur bekannten Ansätzen (siehe Gl. (4.3) und Gl. (4.4)). Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration kommt es dann zu einer Verminderung der Reaktionsrate, wie es in den experimentellen Untersuchungen in Publikation 2 beobachtet wird. Um den kinetischen Ansatz weiterhin in Einklang mit dem thermodynamischen Gleichgewicht zu bringen, wird $g_{\text{rück}}(\vec{c})$ folgendermaßen beschrieben:

$$g_{\text{rück}}(\vec{c}) = \frac{c_{\text{H}_2}^2}{1 + c_{\text{H}_2}^{\text{m}_{\text{H}_2}}}. \quad (4.9)$$

Zusammenfassend ergibt sich der kinetische Ansatz zu:

$$r_{\text{TDM}} = k_{0,\text{hin}} \exp\left(-\frac{E_{A,\text{hin}}}{R_m T}\right) \cdot \frac{c_{\text{CH}_4}}{1 + c_{\text{H}_2}^{\text{m}_{\text{H}_2}}} - \frac{k_{0,\text{hin}}}{A} \exp\left(-\frac{E_{A,\text{hin}} - B}{R_m T}\right) \cdot \frac{c_{\text{H}_2}^2}{1 + c_{\text{H}_2}^{\text{m}_{\text{H}_2}}}. \quad (4.10)$$

4.1.3 Elektrolyse-Modul

Das Elektrolyse-Modul wird in der Programmiersprache Python modelliert und über ein Visual Basic for Applications (VBA) Skript mit dem Prozesssimulationsmodell in CHEMCAD verknüpft. In CHEMCAD wird hierzu die VBA-UnitOP verwendet.

Das Elektrolyse-Modul setzt sich aus mehreren SOEL-Stacks zusammen. Ein SOEL-Stack wird als Reihenschaltung von sich wiederholenden Einheiten (SRU: single repeating units) modelliert. Eine SRU besteht aus einer planaren Einzelzelle und den zugehörigen Interkonnektoren. Es wird angenommen, dass jede SRU gleichmäßig mit Gas versorgt wird und sich ein identisches Temperaturprofil einstellt. Wie in Abbildung 4.5 dargestellt, wird jede SRU durch ein quasi zweidimensionales elektrochemisches Modell beschrieben. Dies bedeutet, dass keine Gradienten in y-Richtung betrachtet werden und der Ladungs- und Massentransport in der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ausschließlich in z-Richtung erfolgt. Diese Annahme ist durch die im Vergleich zur Zelllänge geringen Schichtdicken zulässig. Die Gaszufuhr der Brennstoff- und Sauerstoffelektrode erfolgt im Gleichstromprinzip, was im Vergleich zum Kreuzgegenstrom zu geringeren Temperaturgradienten führen kann [113]. Die SRU wird zur Validierung auf Einzelzellebene als isotherm modelliert. Die Annahme einer isothermen SRU ist ausschließlich für Einzelzellen oder Short-Stacks in einem beheizten Ofen zulässig. Große SOEL-Systeme werden typischerweise eigenständig betrieben, sodass im Fall einer idealisierten Wärmeisolierung ein adiabater Betrieb angenommen werden kann. In Abhängigkeit der Betriebsbedingungen kann die elektrochemische Leistungsfähigkeit zwischen einer isothermen und einer adiabaten Randbedingung erheblich voneinander abweichen. Im endothermen Betrieb nimmt die Temperatur in Strömungsrichtung ab und somit wird die Leistungsfähigkeit unter Annahme einer isothermen SRU überschätzt. Im thermoneutralen Betrieb und unter der Annahme, dass die zugeführten Gase auf SRU-Temperatur vorgeheizt sind, ergibt sich kein Unterschied zwischen einer isothermen oder adiabaten Randbedingung. Für einen exothermen Betriebspunkt nimmt hingegen die Temperatur in Strömungsrichtung zu, sodass im adiabaten Modell die Leistungsfähigkeit ebenfalls zunimmt. Zur Identifikation von geeigneten Betriebspunkten, auch als Betriebsfenster (operating window/maps) [99, 102] bezeichnet, ist zumindest eine überschlägige Abschätzung des im Stack vorhandenen Temperaturprofils erforderlich.

Energiebilanz und Wärmetransport

Zur Vorhersage des Systemverhaltens ist es erforderlich das Temperaturprofil innerhalb der SOEL-Stacks zu berücksichtigen. Zur Reduzierung des Rechenaufwands im Prozesssimulationsmodell erfolgt in jedem diskreten SRU-Element eine einfache Lösung der Energiebilanz zur Berechnung der lokalen Temperatur. Temperaturgradienten in y- und z-Richtung werden vernachlässigt und es wird ein idealer Wärmeübergang zwischen der Gas- und Feststoffphase angenommen. Es folgt, dass der aus jedem Element austretende Gasstrom die Temperatur der im Element vorliegenden Feststofftemperatur annimmt. Ein vergleichbarer Modellansatz wird von Wang et al. [99] zur Systemanalyse von verschiedenen 'power-to-fuel'-Systemen verwendet. Die Basis bildet dabei ein SOEL-System mit elektrodengestützten Zellen.

Die lokale Energiebilanz in jedem SRU-Element n folgt zu:

$$0 = \dot{Q}_{\text{loss}}^n + H_{\text{fuel}}^{n-1/2} - H_{\text{fuel}}^{n+1/2} + H_{\text{ox}}^{n-1/2} - H_{\text{ox}}^{n+1/2} + P_{\text{el}}^n, \quad (4.11)$$

mit \dot{Q}_{loss}^n als Wärmeverlust im Element n , $H^{n\pm 1/2}$ als Enthalpie des ein- und austretenden Gasmisches im Gaskanal-Element n und P_{el}^n als dem Element n zugeführte elektrische

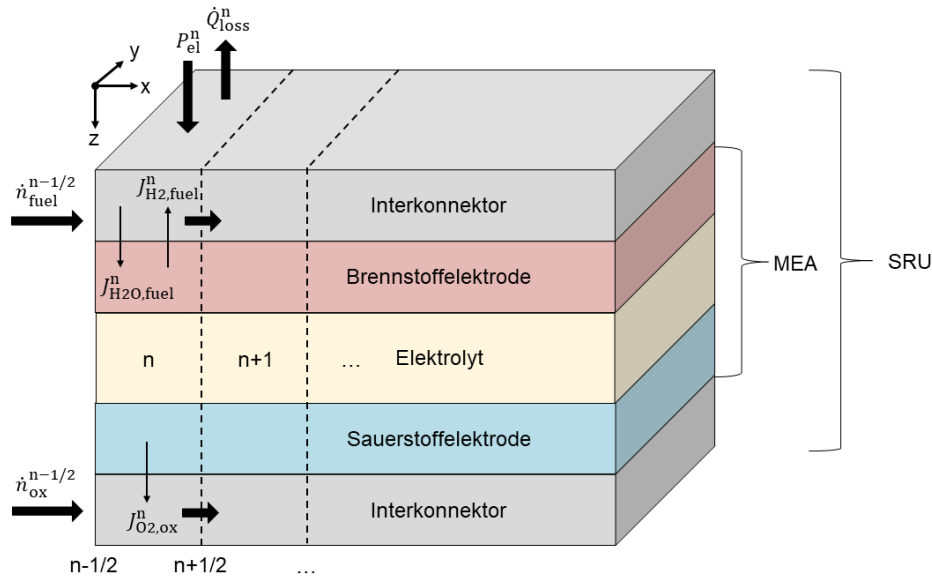


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des quasi-zweidimensionalen elektrochemischen Modells. Zur besseren Darstellung entsprechen die Pfeilrichtung den physikalischen Flussrichtungen und stimmen nicht zwingend mit den Pfeilrichtungen in den gegebenen Berechnungsgleichungen überein.

Leistung (DC-Leistung). Der Wärmeverlust hängt stark von der mechanischen Konstruktion des SOEL-Moduls sowie der gewählten Wärmeisolierung ab, sodass dieser nur abgeschätzt werden kann. Die Enthalpien werden unter Annahme eines idealen Gasgemisches berechnet. P_{el}^n wird wie folgt berechnet:

$$P_{el}^n = U_{cell} \cdot j^n \cdot A^n, \quad (4.12)$$

mit U_{cell} als Zellspannung, welche durch die hohe elektrische Leitfähigkeit der Interkonnektoren und der Elektroden über die gesamte Zelle als konstant angenommen wird. j^n bezeichnet die lokale Stromdichte und A^n die aktive Zellfläche des Elementes n . In der vorliegenden Arbeit wird die Stromdichte im Elektrolysebetrieb als positiv definiert.

Stofftransport

In den Gaskanälen werden ein konstanter Druck p , eine Plug-Flow-Strömung und ein ideales Gasgemisch angenommen. Der Elektrolyt wird als vollständig gasdicht modelliert, sodass kein Crossover berücksichtigt wird. Die Stoffmengenbilanz in jedem Gaskanal-Element n ergibt sich zu:

$$0 = \dot{n}_m^{n-1/2} - \dot{n}_m^{n+1/2} + \sum_{i=1}^N J_{i,m}^n \cdot A^n, \quad m=(\text{fuel}, \text{ox}) \quad (4.13)$$

$$0 = \dot{n}_{i,m}^{n-1/2} - \dot{n}_{i,m}^{n+1/2} + J_{i,m}^n \cdot A^n, \quad m=(\text{fuel}, \text{ox}). \quad (4.14)$$

$\dot{n}_m^{n\pm 1/2}$ beschreibt den Gesamtstoffmengenstrom am Ein- und Ausgang des Gaskanal-Elementes n und $J_{i,m}^n$ die flächenspezifische Stoffmengenstromdichte der Komponente i , welche in die MEA eintritt bzw. diese verlässt. Im stationären Zustand folgt die Stoffmengenstromdichte für jede an der Reaktion beteiligten Komponente aus der flächenspezifischen Reaktionsrate r_i an den Elektroden. Diese ist über die Ladungsbilanz mit der Stromdichte verknüpft:

$$J_i = \nu_i \cdot r_i = \nu_i \cdot \frac{j}{|\nu_{e^-}|F}. \quad (4.15)$$

ν_i ist der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i für die jeweilige Halbzellreaktion und $|\nu_{e^-}|$ die Anzahl der in den Halbzellreaktionen ausgetauschten Elektronen.

Der Stofftransport in den porösen Elektroden wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben. Eine Implementierung des Dusty-Gas-Modells zeigt keinen erkennbaren Unterschied in den Ergebnissen der Systemsimulation und wird zur Verminderung des Rechenaufwands nicht weiter betrachtet. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen von Suwanwarangkul et al. [114], die für den Stofftransport in der Brennstoffelektrode einer Festoxid-Brennstoffzelle nur für hohe Stromdichten einen Vorteil im Dusty-Gas-Modell feststellen.

Der Stofftransport bei konstantem Druck und unter Vernachlässigung des konvektiven Transportes innerhalb der Elektrode ergibt sich zu [114]:

$$J_i \left(\frac{1}{D_{ij}^{\text{eff}}} + \frac{1}{D_{i,\text{Kn}}^{\text{eff}}} \right) = - \frac{1}{R_m T} \left(p \frac{dy_i}{dz} \right), \quad (4.16)$$

mit $D_{i,\text{Kn}}^{\text{eff}}$ als effektiven Knudsen Diffusionskoeffizient:

$$D_{i,\text{Kn}}^{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} \frac{2r_{\text{pore}}}{3} \sqrt{\frac{8R_m T}{\pi M_i}}. \quad (4.17)$$

ϵ ist die Porosität, τ die Tortuosität, r_{pore} der Porenradius und M_i die molare Masse der Komponente i . Der effektive binäre Diffusionskoeffizient D_{ij}^{eff} wird mit der empirischen Korrelation nach Fuller et al. [115] berechnet, welche im Vergleich zu experimentellen Daten für Wasserstoff-Wasser Gemische die geringsten Abweichungen liefert [115]:

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \frac{0.00143T^{1.75}}{p\sqrt{10M_{ij}}(v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2}. \quad (4.18)$$

v_i ist das Diffusionsvolumen der Komponente i und kann Tabellenwerken entnommen werden (z.B. [115]). In der gegebenen Form der Gleichung können alle Werte in SI-Einheiten eingesetzt werden. M_{ij} berechnet sich aus den molaren Massen der Reinstoffe [115]:

$$M_{ij} = 2 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{-1}. \quad (4.19)$$

Elektrochemisches Modell

Unter Berücksichtigung aller Irreversibilitäten folgt ausgehend von der reversiblen Spannung U_{rev} die Zellspannung U_{cell} zu:

$$U_{\text{cell}} = U_{\text{rev}} + |\eta_{\text{fuel}}| + \eta_{\text{ox}} + \Delta\phi_{\text{ohm}}, \quad (4.20)$$

mit η_{fuel} und η_{ox} als Aktivierungsüberspannung der Brennstoff- und Sauerstoffelektrodenreaktion. $\Delta\phi_{\text{ohm}}$ beschreibt die auf den Ladungstransport zurückzuführende Erhöhung der Zellspannung und beinhaltet Verlustanteile aus dem Elektronen- und Ionentransport. Konzentrationsüberspannungen, wie zum Teil in der Literatur verwendet, werden nicht separat aufgelöst, da sowohl in den Berechnungsgleichungen der Aktivierungsüberspannungen als auch in der Berechnung der reversiblen Zellspannung die an der Dreiphasengrenze (TPB: Triple Phase Boundary) vorhandenen Gaszusammensetzungen verwendet werden.

Die reversible Zellspannung wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben ($|\nu_{e^-}| = 2$):

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta^{\text{R}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T)}{2F} + \frac{R_{\text{m}}T}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2,\text{fuel}}^{\text{TPB}} \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2,\text{ox}}^{\text{TPB}}}{p^{\ominus}}}}{p_{\text{H}_2\text{O},\text{fuel}}^{\text{TPB}}} \right). \quad (4.21)$$

Im Vergleich zu der in Abschnitt 2.1.1 gegebenen Nernst-Gleichung zur Bestimmung der Gleichgewichtszellspannung werden ideale Gasgemische angenommen und die Partialdrücke an der TPB berücksichtigt. Damit kann die Gleichung auch für einen beliebigen Lastzustand zur Bestimmung der reversiblen Zellspannung verwendet werden. Die Partialdrücke werden mit dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Stofftransportmodell berechnet.

Die Aktivierungsüberspannungen beider Elektroden werden in Abhängigkeit der Stromdichte, der Partialdrücke und der Temperatur berechnet. Als kinetischer Ansatz wird die Butler-Volmer-Kinetik in der in Abschnitt 2.1.2 hergeleiteten Form verwendet:

$$-j = j_{0,\text{fuel}} \left[\exp \left(\frac{(1 - \alpha_{\text{fuel}}) 2F \eta_{\text{fuel}}}{R_{\text{m}}T} \right) - \exp \left(-\frac{(\alpha_{\text{fuel}}) 2F \eta_{\text{fuel}}}{R_{\text{m}}T} \right) \right], \quad (4.22)$$

$$j = j_{0,\text{ox}} \left[\exp \left(\frac{(1 - \alpha_{\text{ox}}) 2F \eta_{\text{ox}}}{R_{\text{m}}T} \right) - \exp \left(-\frac{(\alpha_{\text{ox}}) 2F \eta_{\text{ox}}}{R_{\text{m}}T} \right) \right]. \quad (4.23)$$

$\alpha_{\text{fuel/ox}}$ bezeichnet den Durchtrittskoeffizient der Brennstoff- bzw. Sauerstoffelektrodenreaktion. Die Austauschstromdichte j_0 , als Funktion der Temperatur und der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer, wird wie folgt beschrieben:

$$j_{0,\text{fuel}} = \left(p_{\text{H}_2,\text{fuel}}^{\text{TPB}} / p^{\ominus} \right)^{\beta_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{H}_2\text{O},\text{fuel}}^{\text{TPB}} / p^{\ominus} \right)^{\beta_{\text{H}_2\text{O}}} k_{\text{fuel}} T \exp \left(-\frac{E_{\text{fuel}}}{R_{\text{m}}T} \right), \quad (4.24)$$

$$j_{0,\text{ox}} = \left(p_{\text{O}_2,\text{ox}}^{\text{TPB}} / p^{\ominus} \right)^{\beta_{\text{O}_2}} k_{\text{ox}} T \exp \left(-\frac{E_{\text{ox}}}{R_{\text{m}}T} \right), \quad (4.25)$$

mit $k_{\text{fuel/ox}}$ als präexponentieller Faktor und $E_{\text{fuel/ox}}$ als Aktivierungsenergie.

$\Delta\phi_{\text{ohm}}$ wird mittels des Ohm'schen Gesetzes berechnet. Der ohmsche Widerstand setzt sich aus dem Elektronenwiderstand der Elektroden, dem Ionenwiderstand der Sperr- und Adhäsionsschichten sowie dem Ionenwiderstand des Elektrolyten zusammen. Alle weiteren ohmschen Widerstände werden in dem Interkonnektor Widerstand zusammengefasst:

$$\Delta\phi_{\text{ohm}} = j (R_{\text{fuel}} + R_{\text{ox}} + R_{\text{elec}} + R_{\text{int}}). \quad (4.26)$$

Für die Berechnung der temperaturabhängigen Widerstände wird auf eine differenzierte Unterscheidung verzichtet und der Gesamtwiderstand wird durch einen Arrhenius-Ansatz modelliert (siehe auch Publikation 3):

$$R_{\text{ohm}} = R_{\text{fuel}} + R_{\text{ox}} + R_{\text{elec}} + R_{\text{int}} = TB_{\text{ohm}} \exp\left(\frac{E_{\text{ohm}}}{R_{\text{m}}T}\right). \quad (4.27)$$

4.1.4 Wasserstoffkonditionierung

Die Wasserstoffkonditionierung beinhaltet die mehrstufigen Kompressionseinheiten mit Zwischenkühlung und die Aufreinigung der Produktgase in einer Druckwechseladsorption. Die Kompressionseinheiten werden für das TDM-System und das SOEL-System identisch modelliert und parametrisiert. Die Modellierung der Druckwechseladsorption in CHEM-CAD ist ebenfalls identisch für die beiden Systeme, allerdings weicht die Parametrisierung voneinander ab.

Die Kompressionseinheiten werden durch eine Reihenschaltung von Modulen, bestehend aus adiabatem Kompressor, Wärmeübertrager und ggf. Kondensatabscheider, beschrieben (siehe Abbildung 4.6). Die Anzahl der gewählten Stufen wird, wie in Tjarks et al. [84] für ein PEMEL-System angewendet, durch die Vorgabe eines maximalen Druckverhältnisses je Stufe von $\pi_{\text{max}} = 2,6$ ermittelt. Grundlage dafür ist die Begrenzung der Gastemperatur auf einen technisch relevanten Bereich und die Minimierung des Gesamtenergiebedarfs durch entsprechende Zwischenkühlung. Das Druckverhältnis wird für alle Stufen identisch gewählt. Die erforderliche Kompressionsleistung wird unter Annahme eines isentropen Wirkungsgrades von 80 % und einem mechanischen Wirkungsgrad von 90 % bestimmt [82]. Mit Ausnahme der jeweils letzten Stufe der Kompressionseinheit wird der Gasstrom auf 313 K zwischengekühlt. Der Gasstrom nach der letzten Stufe wird auf eine Temperatur von 298 K gekühlt, um den Wasseranteil im Gasstrom vor der PSA zu reduzieren.

Bei der Druckwechseladsorption handelt es sich um einen stark instationären Prozess, welcher nach hinreichend langer Einschwingdauer in einen zyklisch stationären Zustand übergeht (CCS: Cyclic steady state). Die Berechnung der Druckwechseladsorption ist mit hohem Rechenaufwand verbunden und die Leistungsdaten hängen stark vom gewählten Adsorptionsmaterial, dem Prozesslayout (Anzahl der Adsorptionsbetten), dem gewählten Zyklusablauf und den Modellannahmen ab. Eine vollständige Modellierung der PSA wird aus den genannten Gründen im Rahmen dieser Arbeit als nicht zielführend erachtet. Um dennoch den Einfluss der Effizienz der PSA auf das Gesamtsystem-Verhalten zu analysieren, werden die zentralen Kenngrößen der PSA im CCS (Purity und Recovery)

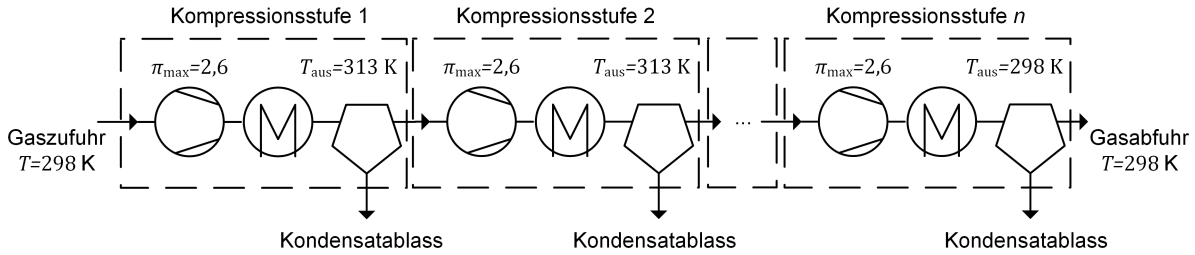


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Kompressionseinheit bestehend aus N Stufen. Die Anzahl der Stufen ergibt sich aus dem gegebenen Enddruck und dem maximal zulässigen Druckverhältnis je Stufe von $\pi_{\max} = 2,6$. Eine Stufe setzt sich zusammen aus dem Kompressor, einem Zwischenkühler und einem Kondensatabscheider.

durch einen isothermen und isobaren Komponentenseparator in die Systemsimulation integriert. Das Spülgas wird zusätzlich durch eine Drossel auf den Druck der Regeneration entspannt und erneut auf die PSA-Temperatur erwärmt/gekühlt.

Für die Methanpyrolyse sind dem Autor keine Studien bekannt, die die Effizienz der PSA bewerten. Da die Anforderungen an die Trennaufgabe allerdings den Bedingungen bei der Methan-Dampf-Reformierung ähneln, wird auf entsprechende Analysen zur Aufreinigung des SMR Produktgases zurückgegriffen. Ein wesentlicher Unterschied in Hinblick auf die Produktgaszusammensetzung ist der hohe Kohlenstoffdioxidanteil bei der SMR. Bei der TDM-Reaktion entsteht hingegen kein Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffdioxid im Edukt reagiert weitestgehend zu Kohlenstoffmonoxid (siehe Publikation 2). Zur Berücksichtigung der dadurch entstehenden Unsicherheit wird die Sensitivität der Gesamtsystemeffizienz in Hinblick auf die Kenngrößen der PSA analysiert.

Für die Parametrisierung der PSA des SOEL-Systems wird ein vereinfachter Ansatz von Benschmann et al. [82] zur Bestimmung der Recovery (Wasserstoffrückgewinnung, siehe Abschnitt 2.2.4) verwendet. Der Ansatz beruht auf den Annahmen einer schnellen Kinetik mit vernachlässigbaren Stofftransportwiderständen, einem isothermen Adsorptionsbett und einem Adsorptionsgleichgewicht zwischen dem beladenen Adsorptionsmittel und dem Adsorptiv in der Gasphase. Die Regeneration des Adsorptionsbettes erfolgt mit getrocknetem Produktwasserstoff. Dies stellt den wesentlichen Verlust bei der PSA dar. Die Verluste durch das Entspannen des Adsorptionsbettes vor der Regeneration können durch den Einsatz einer PSA mit mehr als zwei Adsorptionsbetten und dem Einsatz von Druckausgleichsschritten deutlich reduziert werden. Aus einer Massenbilanz des während der Adsorption aufgenommenen Wassers lässt sich der zur Regeneration erforderliche Wasserstoffstrom $\dot{m}_{\text{H}_2}^{\text{reg}}$ ermitteln:

$$\dot{m}_{\text{H}_2}^{\text{reg}} = \dot{m}_{\text{H}_2}^{\text{ads,ein}} \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,ein}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,aus}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{reg,aus}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,aus}}} \quad (4.28)$$

Hierbei bezeichnet $X_{\text{H}_2\text{O}}$ die Wasserbeladung in $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$. Wird der Wasserstoffverlust bei der Druckentlastung vor der Regeneration vernachlässigt und die bei der Regeneration maximal mögliche Wasserbeladung am Ausgang berücksichtigt, lässt sich die maximal

erreichbare Recovery ($Rec_{PSA,max}$) der PSA ermitteln:

$$Rec_{PSA,max} = \frac{\dot{m}_{H_2}^{ads,ein} - \dot{m}_{H_2,min}^{reg}}{\dot{m}_{H_2}^{ads,ein}} = 1 - \frac{X_{H_2O}^{ads,ein} - X_{H_2O}^{ads,aus}}{X_{H_2O,max}^{reg,aus} - X_{H_2O}^{ads,aus}}. \quad (4.29)$$

Die Wasserbeladung am Eingang der Adsorption $X_{H_2O}^{ads,ein}$ ergibt sich aus dem vorgelagerten Prozessablauf und die Wasserbeladung am Ausgang der Adsorption $X_{H_2O}^{ads,aus}$ ist ein Zielwert zur Erreichung der erforderlichen Wasserstoffqualität für den nachgelagerten Anwendungsfall. Die maximale Wasserbeladung am Ausgang der Regeneration $X_{H_2O,max}^{reg,aus}$ lässt sich mit der Temperatur und dem Druck der Regeneration sowie der Annahme eines vollständig gesättigten Wasserstoffstroms (relative Feuchte: 100 %) ermitteln. Zur Ermittlung der tatsächlichen Wasserbeladung des aus der Regeneration austretenden Wasserstoffs ist eine detaillierte Modellierung der PSA erforderlich. Bensmann et al. [82] führen entsprechende Simulationen der PSA für unterschiedliche Eingangstemperaturen und Silika als Adsorptionsmittel durch. Dabei zeigt sich, dass für einen vollständig gesättigten Eingangsstrom während der Adsorption, ein ausschließlich von der Eingangstemperatur abhängiger Korrekturterm η_{reg} zur Berechnung der Recovery Rec_{PSA} bestimmt werden kann. Für eine Eingangstemperatur von 298 K wird folgender Zusammenhang ermittelt [82]:

$$\eta_{reg} = 0,66 = \frac{1 - Rec_{PSA,max}(298\text{ K}, p^{ads})}{1 - Rec_{PSA}(298\text{ K}, p^{ads})}. \quad (4.30)$$

4.2 Parametrisierung und Validierung der Teilmodelle

4.2.1 Pyrolyse-Modul

Für die Parametrisierung des in Abschnitt 4.1.2 entwickelten Modellansatzes zur Beschreibung der Reaktionsrate der TDM-Reaktion (siehe Gl. (4.10)) müssen zunächst die Gleichgewichtsparameter bestimmt werden. Wie zum Beispiel in Publikation 2 ersichtlich wird, weicht die Mikrostruktur des bei der nicht-katalytischen TDM-Reaktion entstehenden Kohlenstoffs von reinem Graphit ab. Publikation 1 zeigt wiederum, dass eine von Graphit abweichende Kohlenstofferscheinungsart zum Teil deutliche Auswirkungen auf das thermodynamische Gleichgewicht und die Gesamtsystemeffizienz hat. Da die spezifischen Stoffdaten der entstehenden Kohlenstofferscheinungsart unbekannt sind, werden zum einen die Eigenschaften von Graphit und zum anderen die Eigenschaften von Koks nach Jacob und Seetharamann [116] berücksichtigt. Mit den beiden Kohlenstofferscheinungsarten wird sowohl in Hinblick auf das Gleichgewicht als auch auf den spezifischen Energiebedarf des TDM-Systems das Spektrum der unterschiedlichen Eigenschaften der Kohlenstofferscheinungsarten gut abgedeckt (siehe Publikation 1). Ausschließlich der faserartige Kohlenstoff in Verbindung mit Nickelkarbid führt zu einem höheren spezifischen Energiebedarf als die gewählte Koksart. Diese Kohlenstofferscheinungsart entsteht allerdings ausschließlich bei Verwendung eines auf Nickel basierenden Katalysators.

Tabelle 4.2: Ermittelte Modellparameter für den entwickelten kinetischen Ansatz aus Gl. (4.10) für Graphit und für Koks als Kohlenstofferscheinungsart

Parameter	Graphit	Koks
A in mol/m ³	2060680	3221140
B in J/mol	80743,36	96172,99
$k_{0,\text{hin}}$	$1,9822 \cdot 10^{10}$	$1,7948 \cdot 10^{10}$
$E_{A,\text{hin}}$	284550	283464

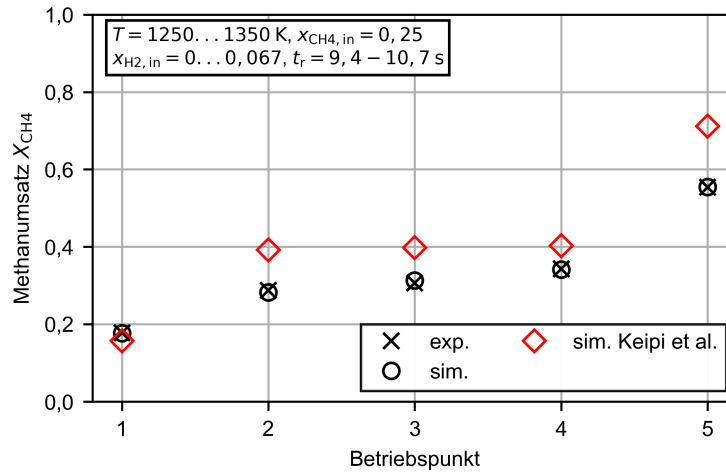


Abbildung 4.7: Vergleich des experimentell ermittelten Methanumsatzes aus Publikation 2 mit dem berechneten Methanumsatz des entwickelten kinetischen Ansatzes und des kinetischen Ansatzes von Keipi et al. [112].

Zur Bestimmung der empirischen Parameter A und B wird die in Gl. (4.6) gegebene Exponentialfunktion an die Ergebnisse der Gleichgewichtsrechnungen für Graphit und Koks aus Publikation 1 angepasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Zur Bestimmung des Stoßfaktors $k_{0,\text{hin}}$ und der Aktivierungsenergie $E_{A,\text{hin}}$ erfolgt für verschiedene Exponenten m_{H_2} eine numerische Anpassung an die experimentellen Daten aus Publikation 2. Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, wird zur Modellierung des Festbett-Reaktors ein isothermer Plug-Flow Reaktor verwendet und der entwickelte kinetische Ansatz implementiert. Als Produktkohlenstoff wird zum einen Graphit und zum anderen Koks implementiert. Zur Optimierung der kinetischen Parameter erfolgt eine Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate zwischen dem experimentell ermittelten und dem berechneten Methanumsatz. Da in CHEMCAD keine entsprechende Optimierungsfunktion enthalten ist wird eine Schnittstelle zu Python implementiert und das Paket 'lmfit' zur nicht-linearen Optimierung verwendet. In der Minimierungsfunktion 'minimize()' wird Powell's Methode eingesetzt. Für die Optimierung werden die in Abbildung 4.4 verwendeten Betriebspunkte aus Publikation 2 herangezogen. Die Anpassung mit dem geringsten Fehler wird mit einem Exponenten $m_{\text{H}_2} = 1$ erreicht. Die zugehörigen Koeffizienten für Graphit und Koks sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. In Abbildung 4.7 wird das Ergebnis der Optimierung durch einen Vergleich zwischen den Simulationsdaten und den

experimentellen Daten visualisiert. Es zeigt sich, dass für alle Betriebspunkte eine sehr hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht wird und der entwickelte kinetische Ansatz für den hier betrachteten Anwendungsfall besser geeignet ist als die parametrisierten Ansätze aus der Literatur.

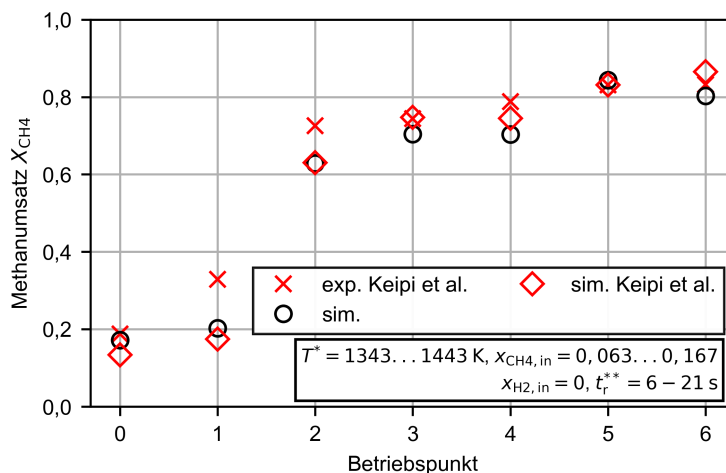


Abbildung 4.8: Vergleich des experimentell ermittelten Methanumsatzes aus Keipi et al. [112] mit dem berechneten Methanumsatz des entwickelten kinetischen Ansatzes und des kinetischen Ansatzes von Keipi et al. [112].* Die Angabe der Temperatur bezieht sich auf die höchste Temperatur im Reaktor. ** Die Verweilzeit ist bezogen auf den zwischen Ein- und Ausgang gemittelten Volumenstrom unter Berücksichtigung der gesamten Reaktorlänge

Zur Überprüfung der Vorhersagefähigkeit des Modellansatzes wird dieser verwendet, um experimentelle Daten aus der Literatur nachzubilden. In der Untersuchung von Keipi et al. [112] wird ein nicht-katalytischer Laborreaktor mit einem Temperaturprofil ähnlich zu dem eines wärme-integrierten Wanderbett-Reaktors untersucht. Neben einem komplexen Reaktionsmechanismus wird zudem der in Gl. (4.4) gegebene kinetische Ansatz an die experimentellen Ergebnisse angepasst. Exemplarisch werden einige Betriebspunkte (Nr. 23, 31, 34, 35, 37, 43, 44) gemeinsam mit dem experimentell ermittelten Temperaturprofil in CHEMCAD nachgebildet. Die Betriebspunkte beinhalten Methanumsätze von 0,188 – 0,832. Zur Modellierung wird der entwickelte und wie beschrieben parametrisierte kinetische Ansatz verwendet. In Abbildung 4.8 werden die Simulationsergebnisse des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Ansatzes den von Keipi et al. [112] präsentierten kinetischen Ansatz und den experimentellen Daten von Keipi et al. [112] gegenübergestellt. Qualitativ zeigt sich für beide Modellansätze eine ähnlich gute Abbildung der experimentellen Ergebnisse. Dies bestätigt sich auch bei einem Vergleich der Summe der Fehlerquadrate (0,035 für den hier präsentierten Ansatz gegenüber 0,039 für den Ansatz von Keipi et al. [112]). Hierbei ist zu beachten, dass der kinetische Ansatz von Keipi et al. [112] explizit an die dargestellten experimentellen Daten angepasst wurde. Wird für die Bewertung der Modellansätze zusätzlich der Vergleich mit den experimentellen Daten aus Publikation 2 berücksichtigt (siehe Abbildung 4.4), zeigt sich eine deutlich geringere

Abweichung für den in der vorliegenden Arbeit entwickelten und parametrisierten kinetischen Ansatz (0,035 für den hier präsentierten Ansatz gegenüber 0,087 für den Ansatz von Keipi et al. [112]).

Zusammenfassend zeigt sich, dass der entwickelte und parametrisierte Modellansatz im Vergleich zu kinetischen Ansätzen aus der Literatur eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen aus Publikation 2 liefert. Da die experimentellen Daten aus Publikation 2 zur Parametrisierung des Modellansatzes verwendet wurden, ist die Vorhersagefähigkeit für abweichende Betriebsbedingungen aber nicht bestätigt. Hierzu erfolgt ein Vergleich mit experimentellen Daten von Keipi et al. [112]. Die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten ist vergleichbar mit denen eines Modellansatzes aus der Literatur, welcher selbst an die verwendeten experimentellen Daten angepasst wurde. In Summe ermöglicht der entwickelte und parametrisierte Modellansatz somit eine verbesserte Vorhersage des Methanumsatzes der nicht-katalytischen TDM-Reaktion.

4.2.2 Elektrolyse-Modul

Die Parametrisierung des in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Modellierungsansatzes erfolgt auf Basis von Daten aus der Literatur und den Ergebnissen der elektrochemischen Charakterisierung der Referenzzelle in Publikation 3. Geometrische Daten zur aktiven Zellfläche und zur Elektrolytdicke werden aus Publikation 3 übernommen. Die Schichtdicken der Brennstoff- und Sauerstoffelektrode werden dem Schnittbild von Schefold et al. [117] entnommen. Die zur Modellierung des Stofftransportes erforderlichen Größen zur Porosität ϵ , Tortuosität τ und zum Porenradius r_{pore} werden für die Brennstoffelektrode von Zekri et al. [118] und für die Sauerstoffelektrode von Yurkiv et al. [119] übernommen.

Zur Parametrisierung des elektrochemischen Modells werden insbesondere die Impedanzspektren und die Ergebnisse der DRT-Analyse aus Publikation 3 herangezogen. Zur Parameteranpassung werden ausschließlich die experimentellen Daten nach der Stabilisierungsphase von 200 h verwendet. Die Parameter zur Beschreibung des ohmschen Gesamtwiderstands werden direkt aus den in Publikation 3 angepassten Ansatz übernommen. Die Anpassung der Parameter der Butler-Volmer-Kinetik erfolgt in Analogie zu dem vorgestellten Vorgehen von Leonide [120], wobei der Durchtrittskoeffizient beider Elektroden vereinfachend mit 0,5 angenommen wird. Die weiteren Parameter für die Austauschstromdichte werden aus den ermittelten Prozesswiderständen berechnet. Hierzu wird um den Leerlaufzustand die Butler-Volmer-Kinetik für beide Elektroden linearisiert [121]:

$$R_{\text{pol,fuel}} = \left. \frac{d\eta_{\text{fuel}}}{dj} \right|_{j=0} = \frac{R_m T}{2F \cdot j_{0,\text{fuel}}}, \quad (4.31)$$

$$R_{\text{pol,ox}} = \left. \frac{d\eta_{\text{ox}}}{dj} \right|_{j=0} = \frac{R_m T}{2F \cdot j_{0,\text{ox}}}. \quad (4.32)$$

Hierbei bezeichnen $R_{\text{pol,fuel}}$ und $R_{\text{pol,ox}}$ den Polarisationswiderstand der jeweiligen Elektrode. In Publikation 3 werden mithilfe der DRT-Analyse die um die 'gas concentration

resistance' korrigierten Polarisationswiderstände von insgesamt fünf Prozessen ermittelt. Die Einzelprozesse werden soweit es möglich ist den Elektroden zugeordnet. Es zeigt sich, dass die beiden Prozesse bei geringer Frequenz (P1+P2) der Brennstoffelektrode und der Prozess bei hoher Frequenz (P5) der Sauerstoffelektrode zugeordnet werden können. Die aufgrund der ähnlichen Relaxationsfrequenz nur gemeinsam auswertbaren Prozesse im mittleren Frequenzbereich (P3+P4) können keiner der beiden Elektroden klar zugeordnet werden. Der Prozesswiderstand $R_{\text{pol,P3+P4}}$ zeigt bei der Änderung der Wasserstoff-, der Wasser- und der Sauerstoffmolanteile eine klare Abhängigkeit. Für die Modellparametrisierung auf Basis der ermittelten Prozesswiderstände ist eine eindeutige Zuordnung jedoch zwingend erforderlich.

Wie im weiteren Verlauf dargestellt wird, ist der Anteil, zu dem der Prozesswiderstand $R_{\text{pol,P3+P4}}$ zur Brennstoff- oder Sauerstoffelektrode zugeordnet wird, für die Güte des parametrisierten Modells nicht relevant. Aufgrund dessen wird die Annahme getroffen, dass der Prozesswiderstand bei 800 °C und einer Gaszusammensetzung von $x_{\text{H}_2} = 0,1$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9$ sowie $x_{\text{O}_2} = 0,21$ (siehe Abbildung 12 a) in Publikation 3) in gleichen Teilen auf die Elektroden aufgeteilt ist ($R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{ox}} = R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}}$). Für die Variationen der Gaszusammensetzung auf der Brennstoffelektrode wird der zuvor ermittelte Prozesswiderstand $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{ox}}$ als konstant angenommen. Der Prozesswiderstand $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}}$ wird für die Variation der Gaszusammensetzung auf der Sauerstoffelektrode bestimmt indem der zuvor ermittelte Prozesswiderstand $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{ox}}$ (800 °C, $x_{\text{O}_2} = 0,21$) von dem bei $x_{\text{O}_2} = 0,21$ ermittelten Gesamtwiderstand $R_{\text{pol,P3+P4}}$ abgezogen wird. Für die weitere Variation der Sauerstoffkonzentration wird entsprechend der ermittelte Prozesswiderstand $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}}$ konstant gehalten. Darüber hinaus wird angenommen, dass die prozentuale Aufteilung des Prozesswiderstandes $R_{\text{pol,P3+P4}}$ zwischen der Brennstoff- und Sauerstoffelektrode temperaturunabhängig ist.

Zur Parametrisierung der Austauschstromdichten $j_{0,\text{fuel}}$ und $j_{0,\text{ox}}$ werden Gl. (4.31) und Gl. (4.32) an die ermittelten Prozesswiderstände aus Publikation 3 angepasst. Die Exponenten zur Beschreibung der Partialdruckabhängigkeit (siehe Gl. (4.24) und Gl. (4.25)) werden durch doppelt-logarithmisches Auftragen der Ergebnisse aus Abbildung 12 und Abbildung 13 in Publikation 3 und anschließendes Bestimmen der Steigung einer an die Messdaten angepassten linearen Trendlinie ermittelt (siehe auch Leonide [120]). Zur Optimierung der präexponentiellen Faktoren und der Aktivierungsenergien erfolgt die Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate zwischen den experimentell ermittelten Prozesswiderständen in Abhängigkeit der Temperatur (siehe Abbildung 11 in Publikation 3) und den berechneten Prozesswiderständen.

Die ermittelten Modellparameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst und werden verwendet, um die in Publikation 3 aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien bei unterschiedlicher Temperatur und Gaszusammensetzung nachzubilden. Die Simulation erfolgt unter Annahme einer isothermen und isobaren Zelle. Die Ergebnisse der experimentellen und der berechneten Strom-Spannungskennlinien sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Für alle Betriebszustände zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem parametrisierten Modell und den experimentellen Daten. Dies gilt sowohl für den stromlosen ($j = 0$) als auch für den belasteten ($j > 0$) Zustand. Zur Verifizierung, dass die Aufteilung des

Tabelle 4.3: Ermittelte Modellparameter für das Elektrolyse-Modul. Geometrische Parameter der Elektroden basieren auf den Veröffentlichungen von Schefold et al. [117], Zekri et al. [118] und Yurkiv et al. [119]. Die übrigen Parameter werden auf Basis der experimentellen Daten aus Publikation 3 bestimmt.

Parameter Brennstoffelektrode	Wert	Quelle
Dicke δ_{fuel} in μm	40	[117]
Porosität ϵ_{fuel}	0,334	[118]
Tortuosität τ_{fuel}	1,56	[118]
Porenradius $r_{\text{pore,fuel}}$ in μm	0,2	[118]
Durchtrittskoeffizient α_{fuel}	0,5	-
Exponent H_2 β_{H_2}	0,094	angepasst
Exponent H_2O $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$	0,265	angepasst
Präexponentieller Faktor k_{fuel} in $\frac{\text{A}}{\text{cm}^2\text{K}}$	9,739	angepasst
Aktivierungsenergie E_{fuel} in J/mol	90036,41	angepasst
Parameter Sauerstoffelektrode	Wert	Quelle
Dicke δ_{ox} in μm	30	[117]
Porosität ϵ_{ox}	0,37	[119]
Tortuosität τ_{ox}	2	[119]
Porenradius $r_{\text{pore,ox}}$ in μm	0,165	[119]
Durchtrittskoeffizient α_{ox}	0,5	-
Exponent O_2 β_{O_2}	0,098	angepasst
Präexponentieller Faktor k_{ox} in $\frac{\text{A}}{\text{cm}^2\text{K}}$	2269,17	angepasst
Aktivierungsenergie E_{ox} in J/mol	120251,32	angepasst
Parameter Elektrolyt	Wert	Quelle
Dicke δ_{elec} in μm	90	Publikation 3
Präexponentieller Faktor B_{ohm} in $\frac{\Omega\text{cm}^2}{\text{K}}$	$1,863 \cdot 10^{-8}$	Publikation 3
Aktivierungsenergie E_{ohm} in J/mol	94844	Publikation 3

Prozesswiderstandes $R_{\text{pol,P3+P4}}$ keinen relevanten Einfluss auf die Güte des parametrisierten Modells hat, sind im Anhang die Simulationsergebnisse aus Abbildung 4.9 auch für eine Aufteilung zu $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}} = 10\% \cdot R_{\text{pol,P3+P4}}$ und $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}} = 90\% \cdot R_{\text{pol,P3+P4}}$ gegeben (siehe Abbildung A2). In Abhängigkeit der gewählten Aufteilung des Prozesswiderstandes $R_{\text{pol,P3+P4}}$ kommt es zwar zu unterschiedlichen Modellparametern, die damit berechneten Strom-Spannungskennlinien sind allerdings in erster Näherung identisch. Demnach wird die Aufteilung zu $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}} = 50\% \cdot R_{\text{pol,P3+P4}}$ beibehalten.

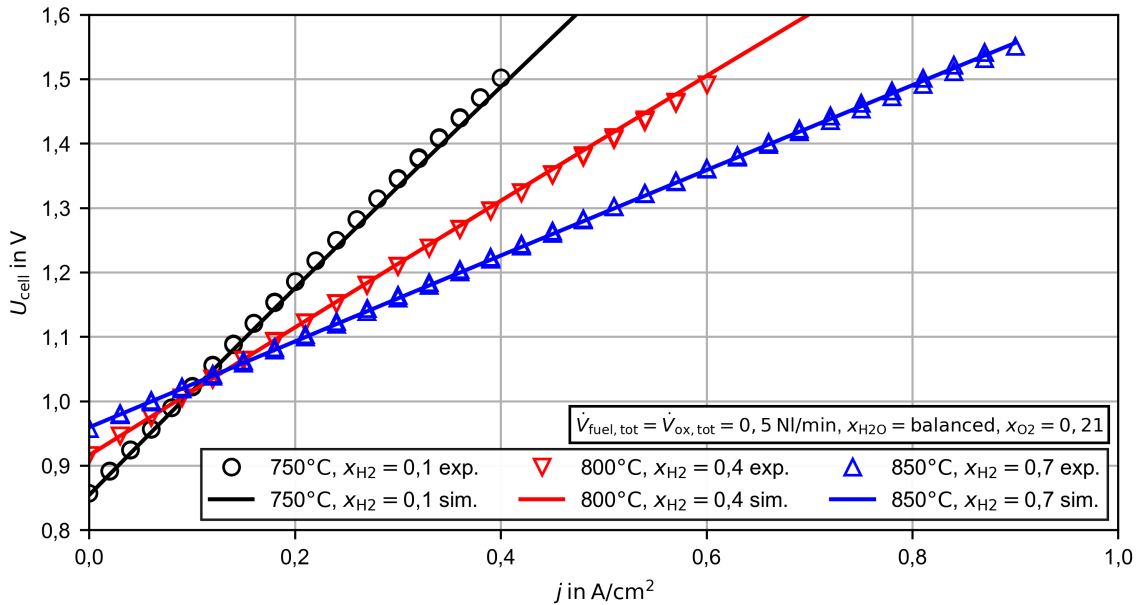


Abbildung 4.9: Vergleich des experimentell ermittelten Strom-Spannungskennlinien aus Publikation 3 mit den berechneten Strom-Spannungskennlinien des parametrisierten Modellansatzes.

Zur Überprüfung, ob der parametrisierte Modellansatz auch für die Beschreibung eines Stacks und die Ermittlung des Temperaturprofils geeignet ist, erfolgt ein Vergleich mit den experimentellen Daten aus der Untersuchung von Riedel et al. [122]. In der Arbeit von Riedel et al. wird ein kommerziell erhältlicher Elektrolysestack mit zehn Zellen elektrochemisch charakterisiert. Bei den eingesetzten Zellen handelt es sich um elektrolytgestützte Zellen, welche in Hinblick auf die verwendeten Materialien für die Elektroden und den Elektrolyten identisch zu den in Publikation 3 eingesetzten Zellen sind. Der Elektrolysestack wird bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Drücken untersucht. Hierzu wird neben der Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien auch die Impedanzspektroskopie eingesetzt. Darüber hinaus sind insgesamt fünf Temperatursensoren in dem Elektrolysestack integriert. Die Temperatursensoren sind jeweils auf der Sauerstoffelektrode aufgebracht. Bei der elektrochemischen Charakterisierung wird zwischen einer schnellen (nicht im thermischen Gleichgewicht) und einer stationären (im thermischen Gleichgewicht) Untersuchung unterschieden. Erfolgt z.B. die Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie sehr schnell, bleibt die Stacktemperatur nahezu unverändert. Erfolgt die Charakterisierung hingegen mit hinreichend langer Einschwingzeit, stellt sich

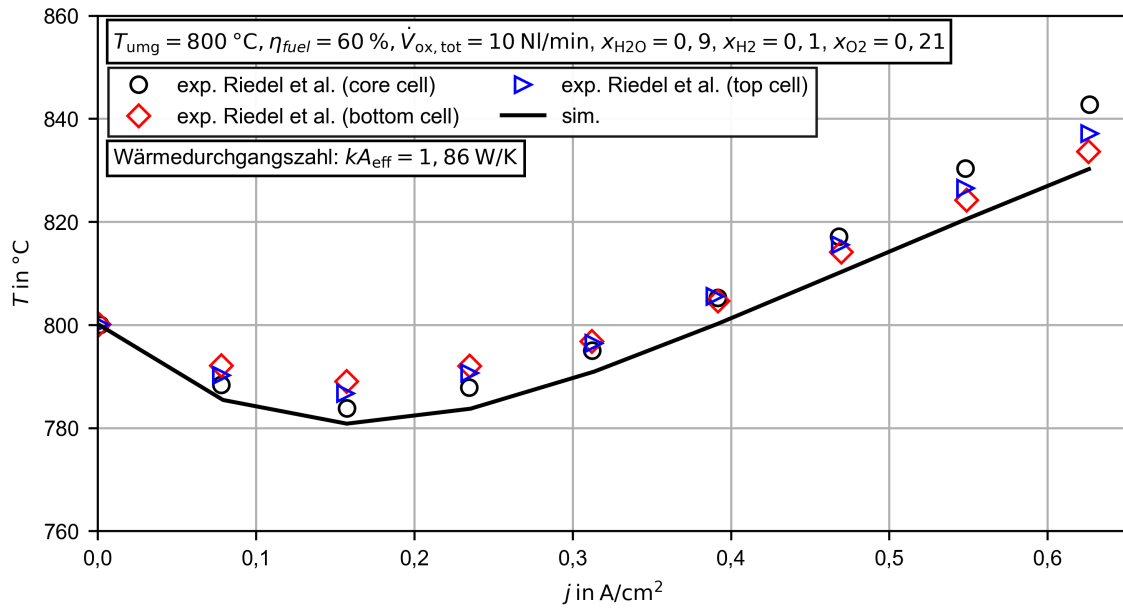


Abbildung 4.10: Experimentell ermittelte Temperatur eines kommerziellen elektrolytgestützten Stack in Abhängigkeit der Stromdichte für die obere Zelle (top cell), die mittlere Zelle (core cell) und die untere Zelle (bottom cell) [122]. Im Vergleich dazu ist der mit dem parametrisierten Modellansatz berechnete Temperaturverlauf dargestellt. Alle Temperaturen entsprechen der Temperatur in der Mitte der Zelle.

eine aus dem Betriebszustand und den Umgebungsbedingungen resultierende Stacktemperatur ein. Für den Vergleich mit dem parametrisierten Simulationsmodell werden lediglich die Breite und Länge der Zelle angepasst [123, 124]. Alle übrigen Parameter werden aus der oben beschriebenen Modellanpassung übernommen.

In der Studie von Riedel et al. [122] ist der Stack in einem elektrisch beheizten Ofen integriert. Zur Bestimmung des tatsächlichen Wärmeübergangs zwischen Ofen und Stack ist eine detaillierte Modellierung der Geometrien unter Einbeziehung der Strahlung, Konvektion und der Wärmeverluste an die Umgebung erforderlich. Da der hier betrachtete Modellansatz zur Simulation von Systemen außerhalb eines Ofens verwendet werden soll, ist eine detaillierte Betrachtung nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Um dennoch den Wärmeübergang zwischen dem Ofen und dem Stack zu berücksichtigen, wird in der Energiebilanz der SRU (siehe Gl. (4.11)) der Wärmeverlustterm durch einen einfachen Wärmedurchgangsansatz ersetzt:

$$\dot{Q}_{\text{loss}}^n = kA_{\text{eff}} (T^n - T_{\text{umg}}), \quad (4.33)$$

wobei mit T_{umg} die Temperatur der Ofen-Umgebung und mit T^n die Temperatur des SRU-Elementes n bezeichnet wird. Weiterhin wird angenommen, dass die Gase vor Eintritt in den Stack die Ofentemperatur annehmen.

Für den Vergleich des Modellansatzes und der experimentellen Untersuchungen werden die Ergebnisse bei einem Betriebsdruck von 1,4 bar aus Abbildung 4 von Riedel et al. [122]

verwendet. Die Betriebsparameter werden mit dem Modell nachgebildet und der effektive Wärmeübergangskoeffizient kA_{eff} wird empirisch durch Anpassung des berechneten an das experimentell ermittelte Temperaturprofil bestimmt. Das berechnete und das experimentell bestimmte Temperaturprofil in Abhängigkeit der Stromdichte sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die dargestellten Temperaturen beziehen sich jeweils auf die Temperatur im Kern der Zelle. Riedel et al. [122] stellt dabei die Temperatur der oberen Zelle (top), der mittleren Zelle (core) und der unteren Zelle dar (bottom). Da die in Reihe geschalteten SRU's im Modell identische Temperaturen aufweisen, ist lediglich ein simulierter Temperaturverlauf dargestellt.

Alle dargestellten Temperaturverläufe in Abhängigkeit der Stromdichte stimmen qualitativ überein. Im Leerlauf entspricht die Temperatur der Ofentemperatur und mit zunehmender Stromdichte nimmt die Temperatur aufgrund des endothermen Betriebs ab. Nach einem Minimum nimmt die Temperatur kontinuierlich zu und übersteigt nach Erreichen der thermoneutralen Spannung die Ofentemperatur. Im endothermen Bereich ist die Temperatur der mittleren Zellen am geringsten, was auf eine verminderte Wärmezufuhr durch den Ofen schließen lässt. Im exothermen Bereich kehrt sich der Effekt um und die Wärmeabfuhr an die Umgebung ist reduziert, sodass die Temperatur der mittleren Zelle am höchsten ist.

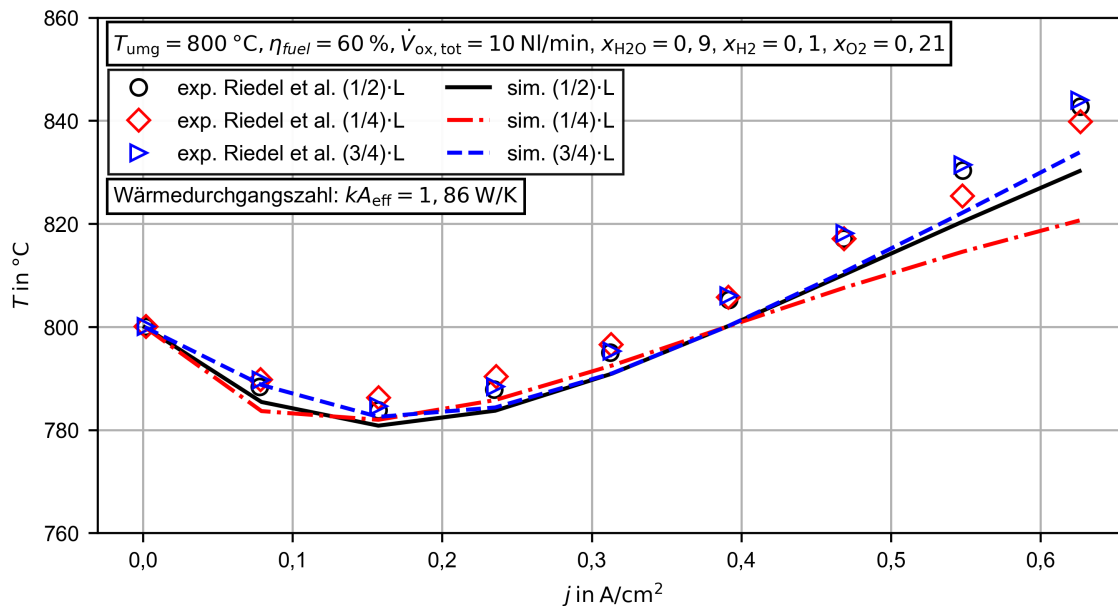


Abbildung 4.11: Experimentell ermittelte Temperatur der mittleren Zelle eines kommerziellen elektrolytgestützten Stack in Abhängigkeit der Stromdichte bei einem Viertel der aktiven Zelllänge, bei der Hälfte der Zelllänge und bei drei Viertel der Zelllänge [122]. Im Vergleich dazu sind die mit dem parametrisierten Modellansatz berechneten Temperaturverläufe dargestellt.

Der simulierte Temperaturverlauf liegt im gesamten Betriebsbereich leicht unterhalb der experimentellen Ergebnisse. Im endothermen Betriebsbereich liegt die Temperatur der mittleren Zelle am nächsten an den berechneten Ergebnissen. Mit zunehmender Strom-

dichte nähert sich die Temperatur der unteren Zelle an die berechnete Temperatur an. Die maximale Abweichung zwischen der Simulation und den Experimenten ergibt sich im Vergleich zur mittleren Zelle bei höchster Stromdichte (12 K). Unter Einbeziehung des einfachen Wärmeübergangsmodells und möglicher experimenteller Unsicherheiten ist dennoch eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den simulierten Daten gegeben.

In Abbildung 4.11 ist das Temperaturprofil der mittleren Zelle bei einem Viertel der aktiven Zelllänge, bei der Hälfte der Zelllänge (siehe auch Abbildung 4.10) und bei drei Viertel der Zelllänge im Vergleich zu den Simulationsergebnissen dargestellt. Über den gesamten Betriebsbereich zeigen sich nur geringfügige Unterschiede zwischen den experimentell ermittelten Temperaturen. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen dem Ein- und Ausgangsbereich der Zelle ergibt sich zu 6 K. Dies lässt auf eine hohe axiale Wärmeleitung schließen. Im Simulationsmodell wird keine axiale Wärmeleitung berücksichtigt, sodass es bei hohen Stromdichten entlang der Zelle zu einer Temperaturdifferenz von bis zu 13 K kommt.

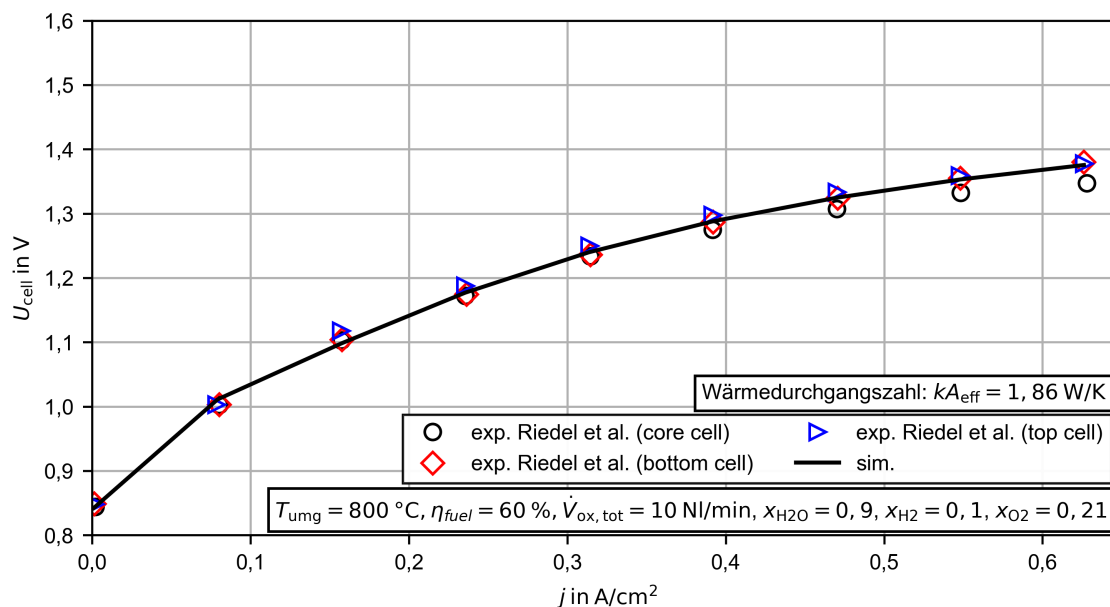


Abbildung 4.12: Experimentell ermittelte Strom-Spannungskennlinie eines kommerziellen elektrolytgestützten Stack für die oberen Zelle (top cell), die mittlere Zelle (core cell) und die untere Zelle (bottom cell) [122]. Im Vergleich dazu ist die mit dem parametrisierten Modellansatz berechnete Strom-Spannungskennlinie dargestellt.

Abschließend werden in Abbildung 4.12 die experimentell ermittelten Strom-Spannungskennlinien aus der Untersuchung von Riedel et al. [122] mit der berechneten Strom-Spannungskennlinie verglichen. Erneut wird in den experimentellen Daten zwischen der oberen Zelle (top), der mittleren Zelle (core) und der unteren Zelle (bottom) differenziert. Die Simulationsergebnisse und die experimentellen Daten stimmen über den gesamten Kennlinienbereich gut überein. Dies trifft insbesondere für die obere und untere Zelle

zu. Die Zellspannung der mittleren Zelle liegt bei hohen Stromdichten leicht unterhalb der simulierten Zellspannung (bis zu 0,03 V). Dies ist in Einklang mit der höheren Temperatur bei hohen Stromdichten (siehe Abbildung 4.10) und den dadurch verminderten Zellwiderständen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das anhand der Einzelzelluntersuchungen parametrisierte Modell eine sehr gute Beschreibung des isothermen Verhaltens der Einzelzelluntersuchungen ermöglicht. Der Vergleich mit experimentellen Untersuchungen eines kommerziell erhältlichen elektrolytgestützten SOEL-Stack bestätigt zudem die Übertragbarkeit auf Stackebene. Dies gilt insbesondere in Hinblick auf die Strom-Spannungskennlinien. Abweichungen zwischen dem experimentell bestimmten Temperaturverlauf und dem simulierten Temperaturverlauf nehmen bei hohen Stromdichten im exothermen Betriebsbereich zu. Für eine bessere Übereinstimmung ist eine komplexere Modellierung des Temperaturprofils erforderlich. Dies führt jedoch zu deutlich erhöhten Rechenzeiten und schränkt die Eignung für Analysen im Gesamtsystem ein. Für den in dieser Arbeit vorliegenden Einsatzzweck wird der gewählte Modellansatz als geeignet angesehen. Für die folgenden Betrachtungen wird die Dimensionierung der Zellen aus dem Vergleich auf Stackebene beibehalten.

4.3 Prozesssimulation

Die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Prozessmodelle und in Abschnitt 4.2 parametrisierten und validierten Module werden zur Simulation der beiden Wasserstofferzeugungsverfahren verwendet. Zunächst werden in einer Prozessanalyse und Parametervariation die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Gesamtsystemeffizienz der beiden Prozesse identifiziert. Auf Basis der Prozessanalyse werden geeignete Betriebszustände identifiziert und die Effizienz der Prozesse wird in einer Energie- und Exergieanalyse gegenübergestellt. Neben den beiden simulierten Wasserstofferzeugungsverfahren werden für den Prozessvergleich Daten aus der Literatur zur Bewertung eines SMR-Systems und eines PEMEL-Systems herangezogen.

4.3.1 Randbedingungen und Prozessparameter

Als zentrale Randbedingung für alle betrachteten Wasserstofferzeugungsverfahren wird die erforderliche Wasserstoffreinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003 spezifiziert und der Austrittsdruck auf 700 bar festgelegt. Die weiteren Prozessparameter zur Simulation des TDM-Systems und des SOEL-Systems werden im Folgenden beschrieben.

Eine zentrale Größe für die Effizienz des TDM-Systems ist der Methanumsatz im TDM-Reaktor (siehe Publikation 1). Der Methanumsatz hängt wiederum ganz wesentlich von der Temperatur des Reaktors T_{reac} und der Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor ab. Die Verweilzeit t_v wird im Folgenden auf Basis des in die Reaktionszone eintretenden

Tabelle 4.4: Parameter des TDM-Systems und dessen Wertebereich für die folgenden Prozesssimulationen

Parameter	Wertebereich
Kohlenstofferscheinungsart	Graphit, Koks
Reaktor Betriebstemperatur T_{reac}	1323 – 1623 K
Verweilzeit t_v	2 – 12 s
Reaktor Betriebsdruck p_{reac}	1 bar
Carbon split C_{split}	0,9
Rezirkulationsrate Bettmaterial Rec_{bed}	Optimiert
ΔT_{min} der HEX Zonen	100 K
PSA Betriebsdruck p_{PSA}	6 – 22 bar
PSA Recovery Rec_{PSA}	0,6 – 0,9
Rezirkulationsrate Rec_{gas}	0,5 – 0,98

Volumenstroms der Gasphase $\dot{V}_{\text{gas, reac}}$ und des Hohlraumvolumens der beheizten Reaktionszone $V_{\text{reac, gas}}$ bestimmt:

$$t_v = \frac{\dot{V}_{\text{gas, reac}}(T_{\text{reac}}, p_{\text{reac}})}{V_{\text{reac, gas}}}. \quad (4.34)$$

Sowohl die Temperatur der Reaktionszone als auch die Verweilzeit werden variiert und in Hinblick auf den Einfluss auf den Methanumsatz analysiert. Der Betriebsdruck des Reaktors wird mit $p_{\text{reac}} = 1$ bar konstant gehalten. Die Auswirkung des Betriebsdruckes auf die Gesamtsystemeffizienz ist bereits in Publikation 1, Abbildung 11, gegeben. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, wird als Kohlenstofferscheinungsart Graphit oder Koks implementiert. Da der Carbon split C_{split} nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtsystemeffizienz hat (siehe Publikation 1, Abbildung 8), wird dieser für die Prozesssimulationen bei $C_{\text{split}} = 0,9$ konstant gehalten. Zur Minimierung des spezifischen Energiebedarfs wird die Rezirkulationsrate des Bettmaterials Rec_{bed} für jeden Betriebspunkt optimiert. Der Einfluss einer nicht optimierten Rezirkulationsrate auf die Gesamtsystemeffizienz ist in Publikation 1, Abbildung 7 dargestellt. Die Effizienz der Wärmeübertragung im Reaktor wird durch ein konstantes ΔT_{min} von 100 K in beiden Wärmeübergangszonen beschrieben. Eine Variation der Temperaturdifferenz ist in Publikation 1, Abbildung 9 gegeben. Zur Bewertung des Einflusses der Effizienz der PSA auf die Gesamtsystemeffizienz werden die Recovery und der Betriebsdruck der PSA variiert. Darüber hinaus wird die Rezirkulationsrate Rec_{gas} variiert. Die Parameter zur Simulation des TDM-Systems und dessen Wertebereiche sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Für die Effizienz des SOEL-Systems sind insbesondere die Betriebsgrößen des Elektrolyse-Moduls von Bedeutung. Zur Identifikation von geeigneten Betriebspunkten erfolgt eine Variation der Stromdichte j , der Temperatur der zugeführten Gase ($T_{\text{fuel, ein}}$, $T_{\text{ox, ein}}$), des Betriebsdruckes p_{SOEL} , des Wasserdampfumsatzes η_{fuel} sowie der Spülgasmenge auf der Sauerstoffelektrode $\dot{V}_{\text{ox, ein}}$. Der gewählte Temperaturbereich orientiert sich dabei an der üblichen Betriebstemperatur für elektrolytgestützte Festoxid-Zellen / Stacks [125]. SOEL-Systeme mit erhöhten Betriebsdruck sind derzeit noch nicht kommerziell verfügbar, aber Gegenstand aktueller Forschung [126, 127]. Ein steigender Wasserdampfumsatz kann zu

Tabelle 4.5: Parameter des SOEL-Systems und dessen Wertebereich für die folgenden Prozesssimulationen

Parameter	Wertebereich
Stromdichte j	0 – 0,8 A/cm ²
Eintrittstemperatur Gase $T_{\text{fuel,ein}}, T_{\text{ox,ein}}$	750 – 850 °C
Betriebsdruck p_{SOEL}	1 – 10 bar
Wasserdampfumsatz η_{fuel}	0,5 – 0,9
Spülgasvolumenstrom Sauerstoffelektrode $\dot{V}_{\text{ox,ein}}$	2 – 10 sccm/cm ²
Molanteil Wasserdampf Eingang Brennstoffelektrode $x_{\text{H}_2\text{O,ein}}$	0,9
Molanteil Sauerstoff Eingang Sauerstoffelektrode $x_{\text{O}_2,\text{ein}}$	0,21
Wärmeverlust pro Zelle \dot{Q}_{loss}	0 – 6 W/Zelle
Mindesttemperaturdifferenz Gas/Gas-Wärmeübertrager ΔT_{min}	50 K
Mindesttemperaturdifferenz Gas/Flüssig-Wärmeübertrager ΔT_{min}	20 K
PSA Betriebsdruck p_{PSA}	10 – 40 bar

einer höheren Systemeffizienz führen, da weniger Dampf bereitgestellt werden muss. In der Literatur werden Umsätze von bis zu 0,9 als möglich erachtet [125]. Die Gaszusammensetzung am Eintritt des Elektrolysemoduls wird konstant gehalten. Auf der Brennstoffelektrode wird ein Gemisch aus Wasserdampf und Wasserstoff mit $x_{\text{H}_2\text{O,ein}} = 0,9$ und auf der Sauerstoffelektrode wird Luft mit $x_{\text{O}_2,\text{ein}} = 0,21$ zugeführt. Der Wärmeverlust des Elektrolyse-Moduls \dot{Q}_{loss} wird mittels Gl. (4.33) bestimmt. Die erforderlichen Parameter werden so angepasst, dass sich pro Zelle ein Wärmeverlust von ca. 3 W ergibt. Zur Evaluierung der Auswirkung auf die Simulationsergebnisse werden zusätzlich ein idealisiertes adiabates System und ein verdoppelter Wärmeverlust betrachtet. Für die Pumpe wird eine konstante Druckerhöhung von 180 mbar und für die Gebläse von 30 mbar angenommen. Die Gas/Gas-Gegenstromwärmeübertrager vor den elektrischen Heizern werden mit einer spezifizierten Mindesttemperaturdifferenz von $\Delta T_{\text{min}} = 50$ K modelliert. Die Gas/Flüssig-Gegenstromwärmeübertrager vor dem Verdampfer werden mit einer Mindesttemperaturdifferenz von $\Delta T_{\text{min}} = 20$ K modelliert. Hierbei ist zu beachten, dass für den ersten Wärmeübertrager durch eine auftretende Kondensation in dem wärmeabgebenden Gasstrom die Mindesttemperaturdifferenz nicht am Ein- oder Ausgang, sondern innerhalb des Wärmeübertragers vorliegt. Zuletzt wird der Druck vor der PSA variiert. Die Parameter zur Simulation des SOEL-Systems und dessen Wertebereiche sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Der Wirkungsgrad der Leistungselektronik wird für das TDM-System und für das SOEL-System mit $\eta_{\text{AC/DC}} = 0,95$ konstant gehalten [100, 105]. Die Pumpen werden mit einem mechanischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{mech}} = 0,75$ und die Gebläse werden mit einem isentropen Wirkungsgrad von $\eta_s = 0,35$ modelliert. Für die elektrische Beheizung des TDM-Reaktors, des Dampferzeugers und für die elektrischen Heizer vor dem Elektrolyse-Modul werden Wärmeverluste von 2 % der zugeführten elektrischen Heizleistung angenommen.

4.3.2 Prozessanalyse und Parametervariation

TDM-System

Aufbauend auf der in Publikation 1 durchgeführten Variation der relevantesten Prozessparameter erfolgt eine erweiterte Parametervariation und Prozessanalyse des TDM-Systems. Dies betrifft die erweiterte Betrachtung der Reaktionskinetik im Reaktor und eine umfassendere Analyse der Gesamtsystemeffizienz in Abhängigkeit der Kenngrößen der PSA. Zur Evaluierung des Prozesses wird der spezifische Energiebedarf E_{spec} verwendet (siehe auch Publikation 1):

$$E_{\text{spec}} = \frac{P_{\text{el, reac}} + P_{\text{el, PSA-comp.-unit}} + P_{\text{el, comp.-unit}}}{\dot{V}_{\text{H}_2}^{\text{N}}}. \quad (4.35)$$

Dabei bezeichnet $P_{\text{el, reac}}$ die elektrische Leistung am Eingang der Leistungselektronik des Reaktors, $P_{\text{el, PSA-comp.-unit}}$ die elektrische Leistung der Kompressionseinheit vor der PSA und $P_{\text{el, comp.-unit}}$ die elektrische Leistung der Kompressionseinheit des reinen Wasserstoffs. Anstelle des Feed-Wirkungsgrades (siehe Publikation 1) wird im Folgenden der spezifische Erdgasverbrauch (Erdgasbedarf bezogen auf die produzierte Wasserstoffmenge in $\text{kg}_{\text{NG}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$) als weitere Kennzahl zur Bewertung der Gesamtsystemeffizienz herangezogen.

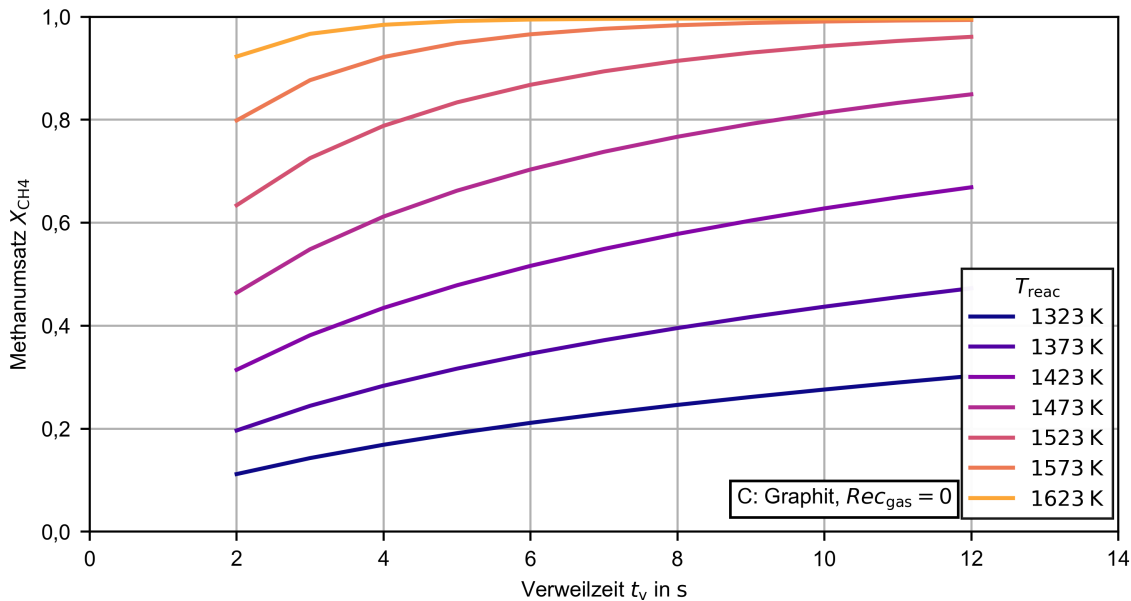


Abbildung 4.13: Berechneter Methanumsatz im Reaktor in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Temperatur in der Reaktionszone. Der Verweilzeit- und Temperaturbereich ist dabei an in der Literatur betrachteten Werten angelehnt.

In Abbildung 4.13 ist der berechnete Methanumsatz im Reaktor in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Temperatur innerhalb der Reaktionszone dargestellt. Dem Reaktor wird

hierbei Erdgas ohne Rezirkulation des 'PSA off gas' ($Rec_{\text{gas}} = 0$) zugeführt. Als Produktkohlenstoff wird Graphit angenommen. Der Methanumsatz nimmt mit steigender Verweilzeit und steigender Temperatur kontinuierlich zu. Eine hohe Betriebstemperatur und hohe Verweilzeit reduzieren zudem den Anteil an Nebenprodukten [49]. In Publikation 2 hat sich gezeigt, dass bei $t_v = 10$ s die Wasserstoffausbeute (hydrogen yield) bereits ab einer Temperatur von 1300 K oberhalb von 95 % liegt. Bei gleichbleibender Gaszufuhr nimmt mit der Verweilzeit auch die erforderliche Reaktorgröße zu, was wiederum zu erhöhten Installationskosten führt. Für den industriellen Einsatz eines Wanderbett-Reaktors wird deshalb eine Verweilzeit von max. 10 s* angestrebt [49] (*in der Quelle wird die Verweilzeit auf das Leerrohrvolumen und den mittleren Volumenstrom bezogen). In Abhängigkeit des Methanumsatzes entspricht dies mit der hier verwendeten Definition einer Verweilzeit von ca. 4 s bis 8 s. Für die weitere Betrachtung wird eine Verweilzeit von $t_v = 8$ s gewählt. Um einen Methanumsatz > 90 % zu erhalten, wird die Temperatur für den Basisfall auf 1523 K festgelegt. Hierbei ist anzumerken, dass in dem gewählten Modellansatz die Reaktion ausschließlich innerhalb der Reaktionszone abläuft. Im Anhang (siehe Abbildung A1) wird der Modellansatz mit einem erweiterten Modellansatz, welcher eine Reaktion im gesamten Reaktor zulässt, verglichen. Es zeigt sich, dass für den erweiterten Modellansatz der ermittelte Methanumsatz um 0,88 % zunimmt. Aufgrund der geringen Abweichung und der höheren Komplexität der Modellierung wird der Ansatz nicht weiterverfolgt.

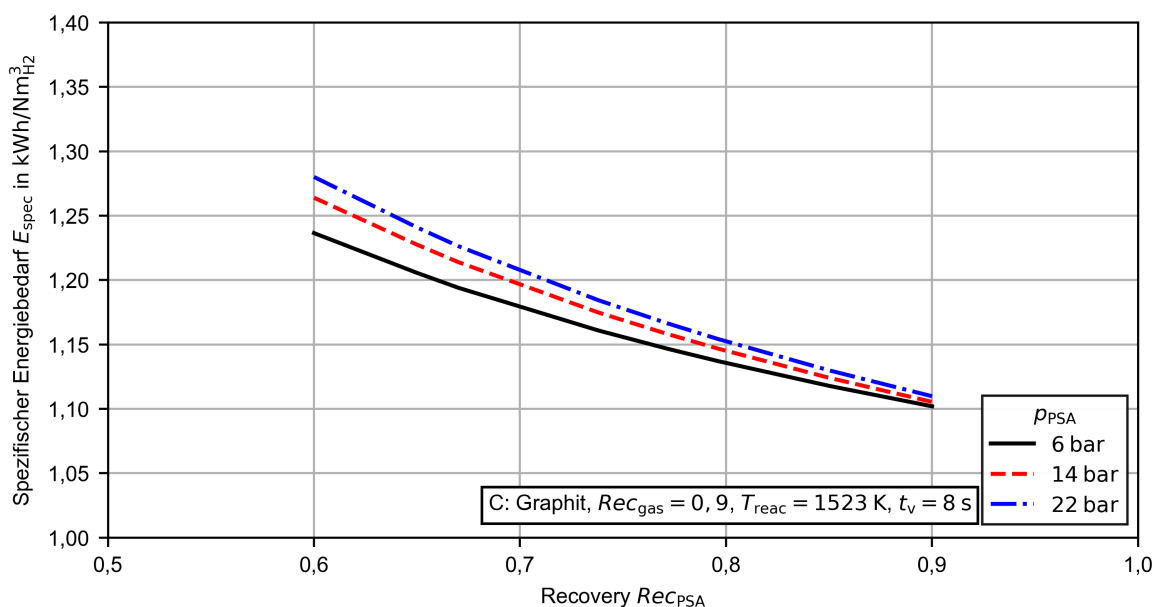


Abbildung 4.14: Berechneter spezifischer Energiebedarf des TDM-Systems E_{spec} in Abhängigkeit des Betriebsdruckes p_{PSA} und der Recovery Rec_{PSA} der PSA.

Abbildung 4.14 zeigt den berechneten spezifischen Energiebedarf E_{spec} in Abhängigkeit des Betriebsdruckes der PSA und der erreichten Recovery der PSA. Die Betriebstemperatur des Reaktors beträgt $T_{\text{reac}} = 1523$ K bei einer Verweilzeit von $t_v = 8$ s. Die Rezirkulationsrate Rec_{gas} wird bei 0,9 konstant gehalten. Der spezifische Energiebedarf nimmt mit steigendem Betriebsdruck der PSA und mit sinkender Recovery zu. Für die betrachteten

Kenngrößen der PSA ergibt sich zwischen dem minimalen und dem maximalen spezifischen Energiebedarf ein Unterschied von $0,18 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$.

Der Betriebsdruck der PSA und die erreichbare Recovery hängen eng miteinander zusammen und sind keine unabhängigen Variablen. Ein zunehmender Betriebsdruck führt bei gleichbleibender Reinheit zu einer erhöhten Recovery, wobei sich typischerweise die Recovery bei hohen Drücken einem Grenzwert annähert und ggf. wieder abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Gasverluste beim Entspannen der Adsorptionsbehälter mit steigendem Betriebsdruck zunehmen. Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Betriebsdruck und Recovery bei gleichbleibender Reinheit ist eine detaillierte Modellierung der PSA erforderlich.

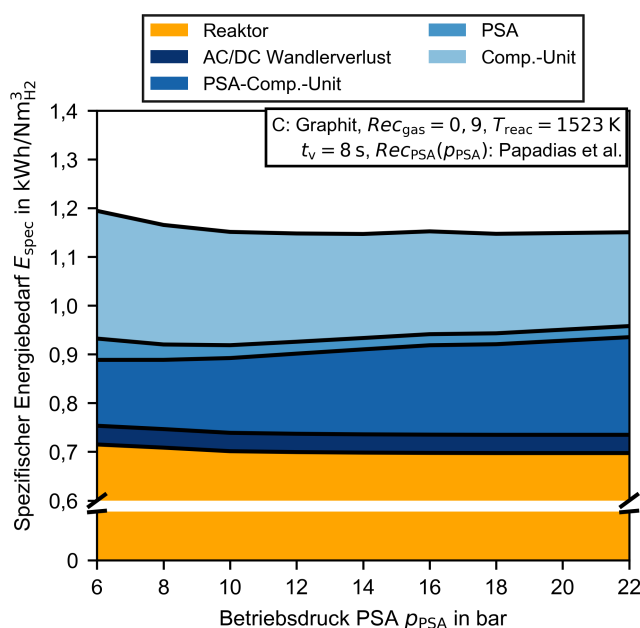


Abbildung 4.15: Berechneter spezifischer Energiebedarf des TDM-Systems E_{spec} und dessen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdruckes p_{PSA} . Zu Berechnung wird die von Papadias et al. [37] bestimmte Abhängigkeit der Recovery Rec_{PSA} von dem Betriebsdruck zur Erfüllung der Reinheitsanforderungen gemäß SAE-Norm verwendet.

Für eine Abschätzung der erreichbaren Effizienz wird der von Papadias et al. [37] bestimmte Zusammenhang zwischen Betriebsdruck und Recovery zur Erreichung einer Reinheit gemäß SAE-Norm verwendet. Hierbei muss beachtet werden, dass der Zusammenhang für ein SMR-System gilt. Die erreichbare Recovery wird in der Studie stets durch den Grenzwert von Kohlenstoffmonoxid im Produktgas limitiert. Da in den hier betrachteten Betriebspunkten der Kohlenstoffmonoxidanteil am Eingang der PSA vergleichbar ist, wird angenommen, dass eine Übertragbarkeit der Ergebnisse gegeben ist. In Abbildung 4.15 ist der berechnete spezifische Energiebedarf und dessen Aufteilung in die jeweiligen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdruckes der PSA dargestellt. Die Wertepaare für den Betriebsdruck und die Recovery werden von Papadias et al. [37] übernommen.

Der spezifische Energiebedarf der PSA ist wie folgt definiert:

$$E_{\text{spec,PSA}} = \frac{P_{\text{el,react}} + P_{\text{el,PSA-comp.-unit}}}{\dot{V}_{\text{H2}}^{\text{N}}} - \frac{P_{\text{el,react}} + P_{\text{el,PSA-comp.-unit}}}{\dot{V}_{\text{H2}}^{\text{N}} + \dot{V}_{\text{H2,loss}}^{\text{N}}}. \quad (4.36)$$

Hierbei bezeichnet $\dot{V}_{\text{H2,loss}}^{\text{N}}$ den Wasserstoffvolumenstrom, welcher den Prozess durch das 'Purge gas' verlässt. Der spezifische Energiebedarf der PSA schließt damit alle durch eine Recovery von < 1 entstehenden Mehraufwände ein.

Mit zunehmendem Betriebsdruck der PSA nimmt der erforderliche Energiebedarf für die Kompressionseinheit des reinen Wasserstoffs ab. Der spezifische Energiebedarf für die Kompressionseinheit von der PSA nimmt hingegen zu. Durch die hohe Rezirkulationsrate von $Rec_{\text{gas}} = 0,9$ werden die Wasserstoffverluste stark reduziert, wodurch der spezifische Energiebedarf der PSA auch bei niedrigem Betriebsdruck vergleichsweise gering ausfällt. Ein steigender Betriebsdruck der PSA führt zu einem Anstieg der Recovery und der spezifische Energiebedarf der PSA nimmt weiter ab. In Summe nimmt der spezifische Energiebedarf mit steigendem Betriebsdruck der PSA leicht ab und erreicht bei $p_{\text{PSA}} = 14$ bar ein schwaches Minimum. Der kleine Anstieg bei $p_{\text{PSA}} = 16$ bar ist darauf zurückzuführen, dass dies der letzte Betriebsdruck ist in dem die Kompressionseinheit vor der PSA mit drei Verdichterstufen arbeitet. Bei einem größeren Betriebsdruck kommt durch das begrenzte Druckverhältnis je Stufe (siehe Abschnitt 4.1.4) eine vierte Verdichterstufe hinzu, was durch die geringeren Austrittstemperaturen je Stufe zu einer effizienteren Verdichtung führt. Im Folgenden werden der Betriebsdruck der PSA auf $p_{\text{PSA}} = 14$ bar und die zugehörige Recovery auf $Rec_{\text{PSA}} = 79,62\%$ festgelegt.

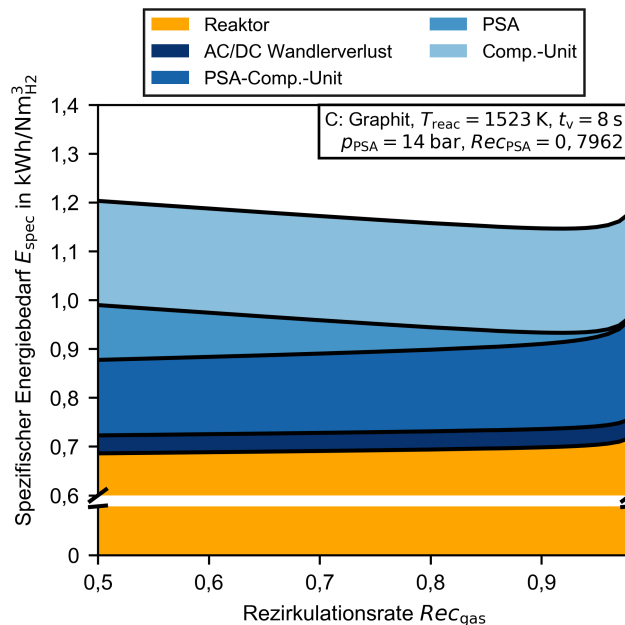


Abbildung 4.16: Berechneter spezifischer Energiebedarf des TDM-Systems E_{spec} und dessen Bestandteile in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate Rec_{gas} .

Abbildung 4.16 zeigt den berechneten spezifischen Energiebedarf und dessen Bestandteile in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate. Zur Berechnung werden der oben gewählte Druck der PSA und die Recovery konstant gehalten. Eine zunehmende Steigerung der Rezirkulationsrate führt zu einer kontinuierlichen Zunahme des spezifischen Energiebedarfs im Reaktor. Dies ist auf einen größeren Volumenstrom zurückzuführen, welcher zusätzlich auf Reaktionstemperatur erhitzt werden muss. Der erhöhte Volumenstrom führt ebenfalls zu einer kontinuierlichen Erhöhung der erforderlichen elektrischen Energie der Kompressionseinheit vor der PSA. Insbesondere bei Rezirkulationsraten $Rec_{\text{gas}} > 0,92$ ist eine deutliche Zunahme zu beobachten. Demgegenüber steht eine kontinuierliche Verminderung der durch die PSA hervorgerufenen Verluste. In Summe nimmt der spezifische Energiebedarf des TDM-Systems bis zum Erreichen eines Minimums bei $Rec_{\text{gas}} = 0,92$ ab und steigt anschließend steil an.

Eine höhere Rezirkulationsrate führt zugleich zu einem verminderten spezifischen Erdgasbedarf bei steigender Menge an Nebenprodukten im Prozess. Letzteres hat wiederum Auswirkungen auf die erreichbare Recovery der PSA. Insbesondere Kohlenstoffmonoxid wirkt sich limitierend auf die Erreichung der erforderlichen Reinheit für mobile Anwendungen aus [37]. In Abbildung 4.17 sind der berechnete Stoffmengenanteil von Kohlenstoffmonoxid am Eingang der PSA $x_{\text{CO,PSA,ein}}$ und der berechnete spezifische Erdgasbedarf in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate dargestellt. Der Stoffmengenanteil $x_{\text{CO,PSA,ein}}$ nimmt mit zunehmender Rezirkulationsrate exponentiell zu. Bei der in Hinblick auf den spezifischen Energiebedarf optimalen Rezirkulationsrate von $Rec_{\text{gas}} = 0,92$ ergibt sich ein Kohlenstoffmonoxidanteil von $x_{\text{CO,PSA,ein}} = 3,7 \text{ mol.}\%$. Der spezifische Erdgasbedarf in $\text{kg}_{\text{NG}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ nimmt mit steigender Rezirkulationsrate kontinuierlich ab, da nicht umgesetztes Erdgas erneut dem Reaktor zugeführt wird und die Verluste durch das 'Purge gas' abnehmen. Der für das betrachtete Erdgasgemisch minimale spezifische Erdgasbedarf beträgt $4,07 \text{ kg}_{\text{NG}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$. Bei $Rec_{\text{gas}} = 0,92$ ist der spezifische Erdgasbedarf gegenüber dem minimalen Bedarf um $2,69 \%$ erhöht.

Tabelle 4.6 stellt für den identifizierten Basisfall den berechneten spezifischen Energiebedarf und den berechneten spezifischen Erdgasbedarf für Graphit und für Koks als Produktkohlenstofferscheinungsart gegenüber. Wird Koks anstelle von Graphit als Kohlenstofferscheinungsart angenommen, nimmt der spezifische Energiebedarf um $8,7 \%$ zu. Dies ist ausschließlich auf den zusätzlichen spezifischen Energiebedarf im Reaktor zurückzuführen. Die erhöhte Leistungsaufnahme im Reaktor ist wiederum auf die von der Kohlenstofferscheinungsart abhängige Reaktionsenthalpie zurückzuführen (siehe Publikation 1). Der spezifische Erdgasbedarf bleibt unverändert, was darauf zurückzuführen ist, dass der kinetische Ansatz für beide Kohlenstofferscheinungsarten an die Messdaten aus Publikation 2 angepasst ist. Die für den kinetischen Ansatz ermittelten Parameter sind zwar unterschiedlich, allerdings ist der damit berechnete Methanumsatz näherungsweise identisch.

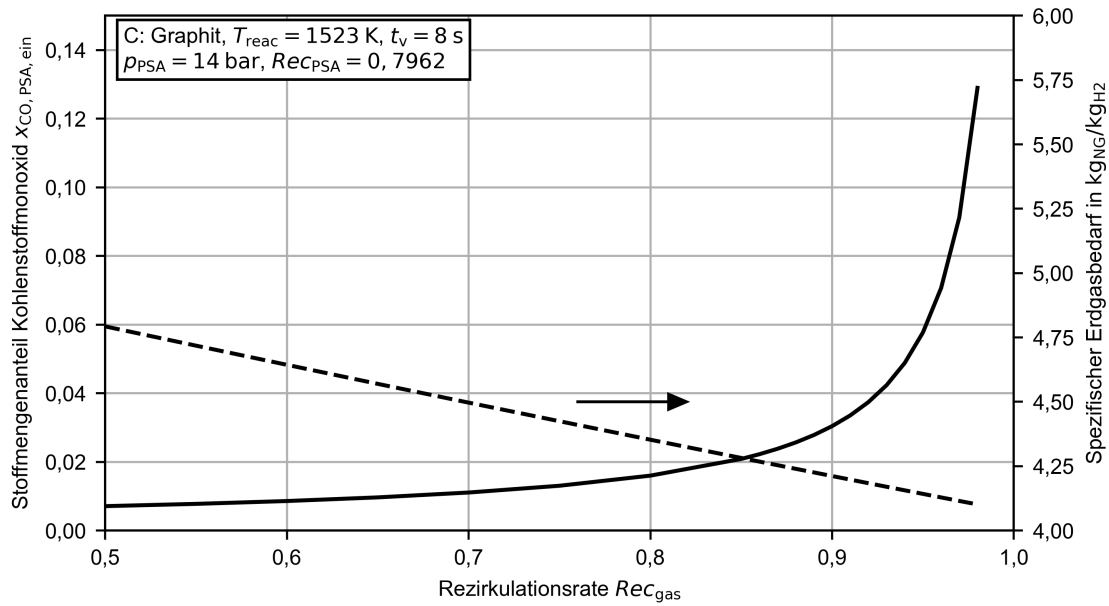


Abbildung 4.17: Berechneter Stoffmengenanteil von Kohlenstoffmonoxid am Eingang der PSA $x_{\text{CO,PSA,ein}}$ und berechneter spezifischer Erdgasbedarf in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate Rec_{gas} .

Tabelle 4.6: Spezifischer Energiebedarf und spezifischer Erdgasbedarf für den Fall das Graphit oder Koks als Kohlenstoffscheinungsart des Produktkohlenstoffs angenommen werden. Die zugrundeliegenden Stoffdaten und dessen Implementierung sind in Abschnitt 4.2 und in Publikation 1 gegeben. Die für die Simulation gewählten Parameter sind: $T_{\text{reac}} = 1523 \text{ K}$, $t_v = 8 \text{ s}$, $p_{\text{PSA}} = 14 \text{ bar}$, $Rec_{\text{PSA}} = 79,62 \%$, $Rec_{\text{gas}} = 0,92$.

Parameter	Graphit	Koks
Spezifischer Energiebedarf E_{spec} in $\text{kWh}/\text{Nm}^3_{\text{H}_2}$	1,15	1,25
Spezifischer Erdgasbedarf in $\text{kg}_{\text{NG}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$	4,18	4,18

SOEL-System

Zur Identifizierung geeigneter Betriebspunkte des SOEL-Systems werden zunächst die wesentlichen Betriebsgrößen des SOEL-Moduls variiert. Dies erfolgt anhand einer gleichzeitigen Variation mehrerer Parameter. Durch Eingrenzung des Ergebnisraums werden zulässige Betriebsfenster identifiziert. Die Ergebnisse der Parametervariation werden wie für das TDM-System auf Basis des spezifischen Energiebedarfs evaluiert, welcher wie folgt definiert ist:

$$E_{\text{spec}} = \frac{P_{\text{el,SOEL+BOP}} + P_{\text{el,PSA-comp.-unit}} + P_{\text{el,comp.-unit}}}{\dot{V}_{\text{H}_2}^{\text{N}}}. \quad (4.37)$$

Hierbei bezeichnet $P_{\text{el,SOEL+BOP}}$ die dem SOEL-Modul und allen erforderlichen Nebenaggregaten zugeführte elektrische Leistung:

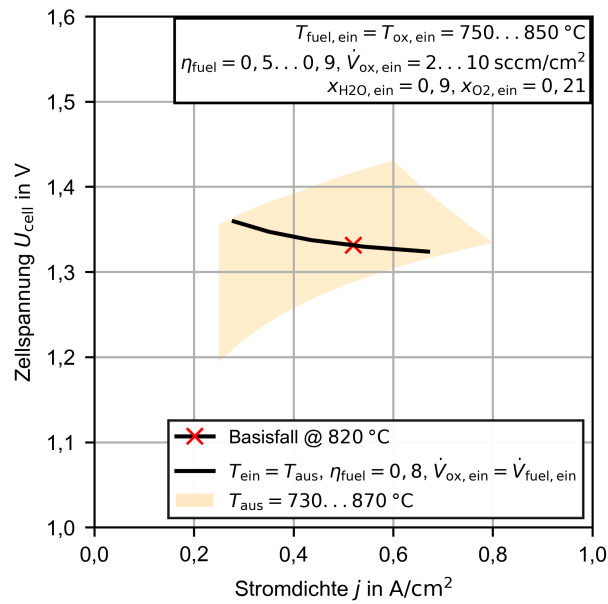
$$P_{\text{el,SOEL+BOP}} = P_{\text{el,SOEL}} + P_{\text{el,Elektrische Heizer}} + P_{\text{el,Dampferzeuger}} + P_{\text{el,Pumpen+Gebläse}}. \quad (4.38)$$

$P_{\text{el,SOEL}}$ bezeichnet die der Leistungselektronik des SOEL-Moduls zugeführte elektrische Leistung (AC-Leistung).

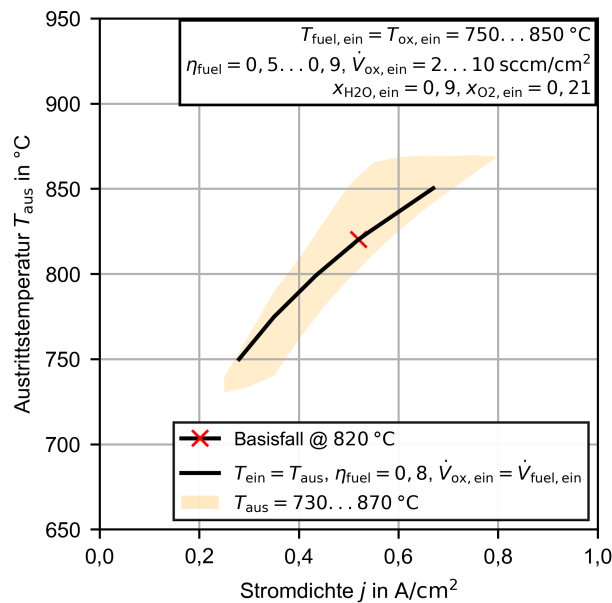
Zur Bestimmung des Betriebsfensters des SOEL-Moduls werden die Stromdichte j , die Eintrittstemperaturen der zugeführten Gase ($T_{\text{fuel,ein}}, T_{\text{ox,ein}}$), der Wasserdampfumsatz η_{fuel} sowie die Spülgasmenge auf der Sauerstoffelektrode $\dot{V}_{\text{ox,ein}}$ in den in Tabelle 4.5 gegebenen Grenzen variiert. Der Betriebsdruck wird konstant bei $p_{\text{SOEL}} = 1$ bar gehalten. Für eine hinreichende Auflösung der Betriebsfenster werden insgesamt 580 Betriebspunkte ausgewertet. Die Ergebnisse zur berechneten Zellspannung in Abhängigkeit der gewählten Betriebsgrößen sind in Abbildung 4.18(a) und die Ergebnisse zur berechneten Austrittstemperatur in Abbildung 4.18(b) dargestellt. Das Betriebsfenster (in orange schattiert dargestellt) wird durch die Vorgabe zulässiger Austrittstemperaturen von $T_{\text{fuel,aus}} = T_{\text{ox,aus}} = 730 - 870$ °C bzw. einer gegenüber den zulässigen Eintrittstemperaturen um 20 K geringeren/höheren Temperatur ermittelt. Für Stromdichten unterhalb von $0,25$ A/cm² ist im betrachteten Parameterraum die im SOEL-Modul entstehende und die durch die Gase zugeführte Wärme nicht ausreichend, um das Modul gegen die vorhandenen Wärmeverluste im zulässigen Temperaturbereich zu halten. Bei hohen Stromdichten kann hingegen die entstehende Wärme nicht abgeführt werden und die zulässige Temperatur wird überschritten. Die maximal erreichbare Stromdichte wird im betrachteten Parameterraum zu $j = 0,8$ A/cm² bestimmt.

Zur Reduzierung von thermomechanischen Spannungen aufgrund von Temperaturgradienten innerhalb des SOEL-Moduls ist ein möglichst isothermer Betrieb erstrebenswert. Zugleich ist ein hoher Wasserdampfumsatz zur Minimierung des spezifischen Energiebedarfs der Dampferzeugung erforderlich. Darüber hinaus ist ein möglichst identischer Druck auf der Anoden- und Kathodenseite zur Reduzierung einer mechanischen Belastung des Elektrolyten wünschenswert. Auf Basis der vorangehenden Bemerkungen wird der Parameterraum weiter eingegrenzt. Die Kennlinie innerhalb des Betriebsfensters beschreibt den Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Stromdichte, wobei folgende Randbedingungen gelten: $T_{\text{ein}} = T_{\text{aus}}$; $\eta_{\text{fuel}} = 0,8$; $\dot{V}_{\text{ox,ein}} = \dot{V}_{\text{fuel,ein}}$. Entlang der Kennlinie nimmt die Temperatur des SOEL-Moduls kontinuierlich zu. Beginnend bei 750 °C und einer Stromdichte von $j = 0,28$ A/cm² bis zu einer Temperatur von 850 °C bei $j = 0,67$ A/cm².

Als Basisfall wird im Folgenden ein Betriebspunkt bei 820 °C festgelegt, sodass sich eine Stromdichte von $j = 0,52$ A/cm² ergibt. Hierbei ist zu beachten, dass die Daten für den Beginn der Lebensdauer gelten und mit zunehmender Betriebsdauer eine Degradation der Zellen einsetzt. Anstatt die Zunahme der Zellspannung zu tolerieren und damit den spezifischen Energiebedarf zu erhöhen, wie es in der Regel bei AEL- und PEMEL-Systemen erfolgt, kann die Degradation durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur kompensiert werden. Da die gewählte Betriebstemperatur unterhalb der maximal zulässigen Betriebstemperatur liegt, ist es möglich die Temperatur des SOEL-Moduls schrittweise zu erhöhen und die Zellspannung konstant zu halten. Schefold et al. [128] zeigen in einem



(a)



(b)

Abbildung 4.18: Berechnete Betriebsfenster des SOEL-Moduls durch Parametervariation gemäß Tabelle 4.5. Der Betriebsdruck des SOEL-Moduls beträgt $p_{\text{SOEL}} = 1$ bar. Betriebsfenster für a) Zellspannung U_{cell} und b) Austrittstemperatur T_{aus} in Abhängigkeit der Stromdichte j . Der Parameterraum wird durch die Festlegung minimaler und maximaler Austrittstemperaturen eingegrenzt. Durch weitere Spezifizierung der gewählten Betriebsparameter wird ein Basisfall für die weitere Prozessanalyse identifiziert.

Langzeittest über 34.000 h für eine elektrolytgestützte Zelle, dass die Temperaturkompensation ca. 0,9 K/kh beträgt. Bei einer anvisierten Stack-Lebensdauer von 5 Jahren [98] und einer angenommenen Jahresbetriebsstundenzahl von 8.000 h wird am Ende der Lebensdauer eine Betriebstemperatur von ca. 856 °C erreicht, was in Einklang mit der typischen Betriebstemperatur von elektrolytgestützten Zellen ist. Demnach kann trotz Degradation der spezifische Energiebedarf über die gesamte Lebensdauer näherungsweise konstant gehalten werden.

In Abbildung 4.19 ist der berechnete spezifische Energiebedarf des SOEL-Systems in Abhängigkeit der Stromdichte dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass zunächst ausschließlich das SOEL-Modul und die erforderlichen Nebenaggregate einbezogen sind. Die Wasserstoffaufbereitung und Kompression werden erst zu einem späteren Zeitpunkt mit betrachtet. Neben dem Betriebsfenster aus der Parametervariation sind die oben beschriebene Kennlinie und der Basisfall dargestellt. Betriebspunkte im Bereich eines hohen spezifischen Energiebedarfs sind insbesondere durch einen geringen Wasserdampfumsatz gekennzeichnet. Der im gewählten Parameterraum minimal zu erreichende spezifische Energiebedarf beträgt 3,9 kWh/Nm³_{H₂}. Für den Basisfall ergibt sich der spezifische Energiebedarf $E_{\text{spec,SOEL+BOP}}$ zu 4,03 kWh/Nm³_{H₂}.

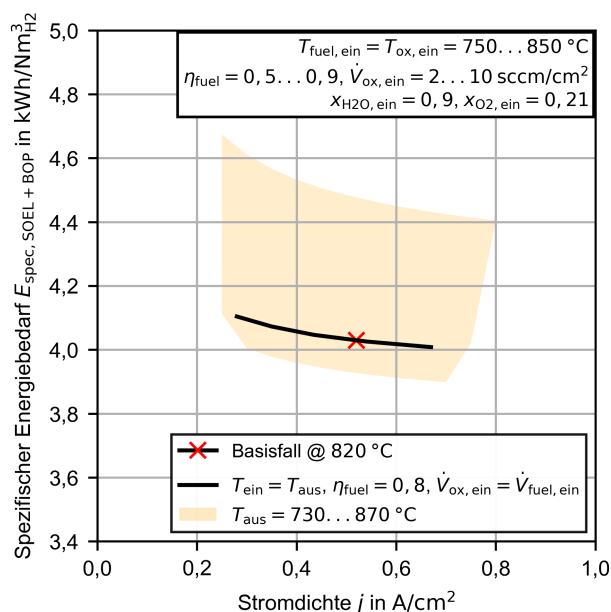


Abbildung 4.19: Berechnetes Betriebsfenster für den spezifischen Energiebedarf des SOEL-Moduls und der zugehörigen Nebenaggregate $E_{\text{spec,SOEL+BOP}}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j . Der Parameterraum wird durch die Festlegung minimaler und maximaler Austrittstemperaturen eingegrenzt. Durch weitere Spezifizierung der gewählten Betriebsparameter wird ein Basisfall für die weitere Prozessanalyse identifiziert.

Zur Überprüfung der Sensitivität des Ergebnisses auf die angenommenen Wärmeverluste werden diese variiert. In Tabelle 4.7 sind die wesentlichen Parameter des Basisfalls für ein

adiabates SOEL-Modul, für die Wärmeverluste des Basisfalls und für eine Verdopplung der Wärmeverluste zusammengefasst. Mit zunehmenden Wärmeverlusten nimmt die für den Basisfall ermittelte Stromdichte zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wärmeabfuhr durch den Wärmeverlust an die Umgebung unterstützt wird und somit die Stromdichte bei gleichbleibender Temperatur erhöht werden kann. Da bei gleichbleibender Temperatur die Zellspannung mit zunehmender Stromdichte ansteigt, nimmt der spezifische Energiebedarf mit zunehmenden Wärmeverlusten ebenfalls zu. Für den Basisfall entspricht der Wärmeverlust von 3 W/Zelle einem Anteil von 3,3 % bezogen auf die der Zelle zugeführten elektrischen Energie. Der Wärmeverlust von 3 W/Zelle wird für die folgenden Betrachtungen konstant gehalten.

Tabelle 4.7: Berechneter spezifischer Energiebedarf und Stromdichte für den ermittelten Basisfall in Abhängigkeit der angenommenen Wärmeverluste. Die für die Simulation gewählten Parameter sind: $T_{\text{ein}} = T_{\text{aus}} = 820 \text{ °C}$; $\eta_{\text{fuel}} = 0,8$; $\dot{V}_{\text{ox,ein}} = \dot{V}_{\text{fuel,ein}}$.

Parameter	adiabat	ca. 3 W/Zelle	ca. 6 W/Zelle
Stromdichte j in A/cm ²	0,45	0,52	0,575
Spezifischer Energiebedarf $E_{\text{spec,SOEL+BOP}}$ in kWh/Nm ³ H ₂	3,92	4,03	4,12

In Abbildung 4.20 ist für den Basisfall die Aufteilung des berechneten spezifischen Energiebedarfs des SOEL-Moduls und der Nebenaggregate dargestellt. Mit 79,02 % ist der wesentliche Teil auf das SOEL-Modul (DC-Eingang) zurückzuführen. Von den verbleibenden 20,98 % für die Nebenaggregate sind 64,26 % auf den elektrisch beheizten Dampferzeuger, 19,82 % auf Wandlerverluste und weitere 12,15 % auf den elektrischen Heizer am Eingang der Brennstoffelektrode zurückzuführen. Der verbleibende Anteil teilt sich auf den elektrischen Heizer vor der Sauerstoffelektrode und den im System enthaltenen Pumpen und Gebläsen auf. In dieser Betrachtung wird dem SOEL-System kein Dampf bereitgestellt. Der Prozessdampf wird durch Wärmerückgewinnung und durch den elektrisch beheizten Dampferzeuger erzeugt. Wird Dampf zur Beheizung des Dampferzeugers eingesetzt, reduziert sich der spezifische elektrische Energiebedarf auf $E_{\text{spec,el,SOEL+BOP}} = 3,49 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$, was gut mit den Angaben kommerziell verfügbarer SOEL-Systeme übereinstimmt (siehe Abschnitt 2.2.5).

Im Folgenden werden die PSA und die Kompressionseinheiten mit in die Betrachtung aufgenommen. In Abbildung 4.21 sind der berechnete spezifische Energiebedarf und dessen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdrucks der PSA p_{PSA} dargestellt. Der in Abbildung 4.21 dargestellte spezifische Energiebedarf setzt sich aus dem Energiebedarf des SOEL-Moduls (DC-Eingang), den Verlusten des AC/DC-Wandlers, der elektrischen Heizer, des Dampferzeugers, der Pumpen / Gebläse, der Kompressionseinheit vor der PSA (PSA-Comp.-Unit), der PSA und der Kompressionseinheit des reinen Wasserstoffs (Comp.-Unit) zusammen. Der spezifische Energiebedarf der PSA wird in Analogie zu Gl. (4.36) wie folgt ermittelt:

$$E_{\text{spec,PSA}} = \frac{P_{\text{el,SOEL+BOP}} + P_{\text{el,PSA-comp.-unit}}}{\dot{V}_{\text{H}_2}^{\text{N}}} - \frac{P_{\text{el,SOEL+BOP}} + P_{\text{el,PSA-comp.-unit}}}{\dot{V}_{\text{H}_2}^{\text{N}} + \dot{V}_{\text{H}_2,\text{loss}}^{\text{N}}}. \quad (4.39)$$

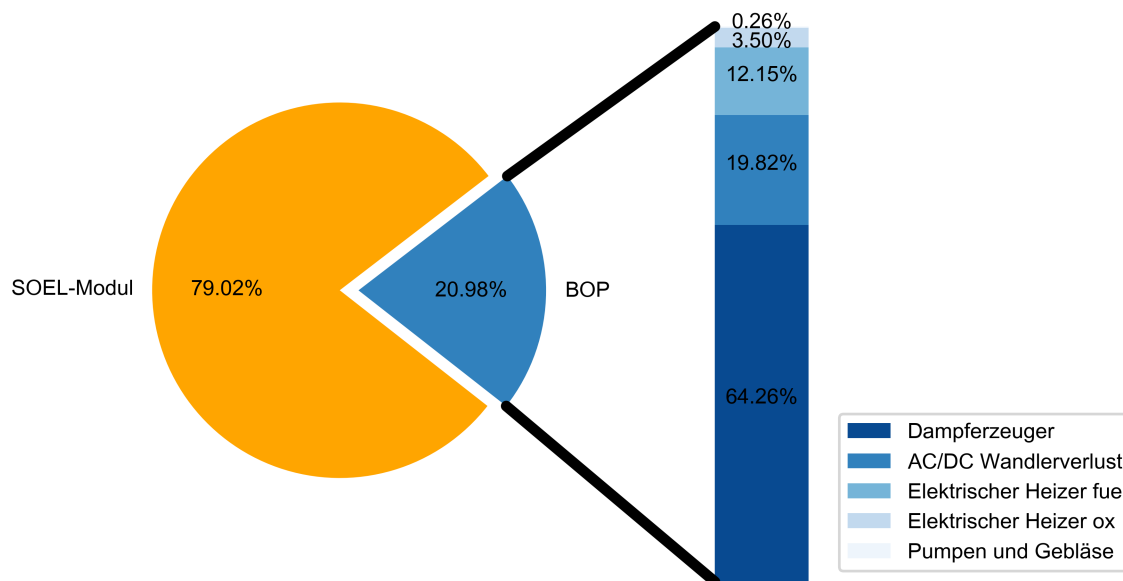


Abbildung 4.20: Aufteilung des berechneten spezifischen Energiebedarfs des SOEL-Moduls und der erforderlichen Nebenaggregate $E_{\text{spec,SOEL+BOP}}$ für den in Abbildung 4.19 spezifizierten Basisfall.

Wie auch im TDM-System schließt der spezifische Energiebedarf der PSA damit alle durch eine Recovery von < 1 entstehenden Mehraufwände ein.

Der spezifische Energiebedarf des SOEL-Moduls und der zugehörigen Nebenaggregate $E_{\text{spec,SOEL+BOP}}$ ist unabhängig von dem Betriebsdruck der PSA. Mit steigendem Betriebsdruck der PSA wird zunehmend die Kompressionsarbeit von der Kompressionseinheit nach der PSA auf die Kompressionseinheit vor der PSA verlagert. Damit nimmt der spezifische Energiebedarf der Kompressionseinheit vor der PSA zu und nach der PSA ab. Der spezifische Energiebedarf der PSA $E_{\text{spec,PSA}}$ nimmt durch die Erhöhung des Betriebsdruckes erheblich ab. Auch in Summe nimmt der spezifische Energiebedarf des SOEL-Systems mit steigendem Betriebsdruck der PSA deutlich ab und erreicht bei $p_{\text{PSA}} = 40$ bar einen Wert von $E_{\text{spec}} = 4,58 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$. Höhere Drücke werden bei einer PSA in der Regel nicht betrachtet [129, 130].

Der hohe Energiebedarf der PSA bei geringen Betriebsdrücken ist darauf zurückzuführen, dass ein großer Anteil des produzierten Wasserstoffs zur Regeneration des Adsorptionsbettes erforderlich ist und entsprechend nicht als Produktwasserstoff abgegeben werden kann. Mit zunehmendem Betriebsdruck der PSA kann durch Kondensationskühlung vor der PSA bereits ein großer Teil des Wassers aus dem feuchten Wasserstoffstrom abgeschieden werden und die erforderliche Wasserstoffmenge zur Regeneration des Bettes nimmt ab. Die berechnete Recovery der PSA Rec_{PSA} erhöht sich von 84,5 % bei $p_{\text{PSA}} = 10$ bar auf

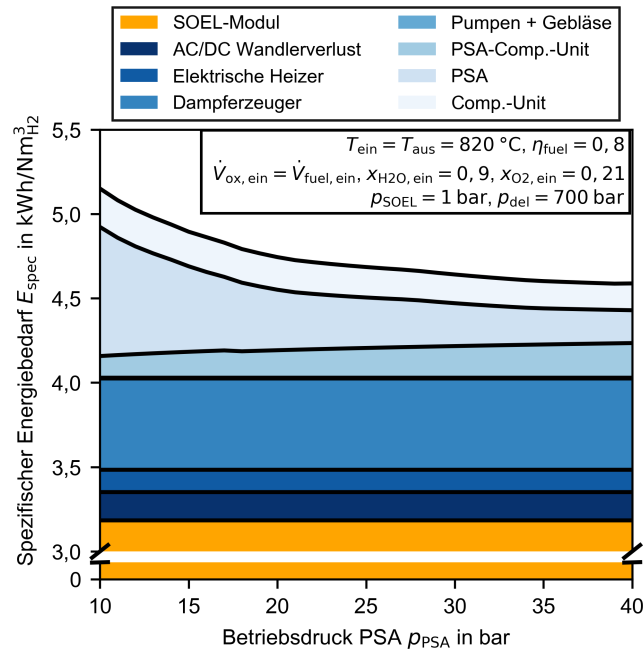


Abbildung 4.21: Berechneter spezifischer Energiebedarf des SOEL-Systems E_{spec} und dessen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdruckes der PSA p_{PSA} .

95,6 % bei $p_{\text{PSA}} = 40 \text{ bar}$. Bei $p_{\text{PSA}} = 40 \text{ bar}$ sind 4,2 % des spezifischen Energiebedarfs des SOEL-Systems auf die PSA zurückzuführen. Für das SOEL-System werden der in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 definierte Basisbetriebspunkt des SOEL-Moduls und ein Betriebsdruck der PSA von $p_{\text{PSA}} = 40 \text{ bar}$ als Basisfall definiert.

Alternativ zur PSA könnte auch eine VPSA eingesetzt werden. In der Untersuchung von Ligen et al. [83] wird bei einem Adsorptionsdruck von $p_{\text{PSA}} = 38 \text{ bar}$ und einem Desorptionsdruck von 0,1 mbar eine Recovery von 98,4 % erreicht. Durch Kondensationskühlung wird der feuchte Wasserstoff bei 9 bar und 278 K vorgetrocknet und beinhaltet am Eintritt der VPSA noch einen Wasseranteil von 1000 ppm. Für die Bewertung der Effizienz muss neben der Recovery zusätzlich der elektrische Energiebedarf der Vakuumpumpe berücksichtigt werden ($0,045 \text{ kWh/Nm}_3^{\text{H}_2}$) [83]. In der vorliegenden Betrachtung wird der Wasserstoff durch Kondensationskühlung vor der PSA bei 40 bar und 298 K vorgetrocknet, was einem Wasseranteil von 953 ppm entspricht. Demnach können die Ergebnisse von Ligen et al. [83] mit der hier betrachteten PSA gut verglichen werden. Unter Einbeziehung der höheren Recovery und des zusätzlichen Energiebedarfs der Vakuumpumpe folgt, dass der spezifische Energiebedarf der Wasserstoffaufbereitung mittels VPSA 40,5 % unterhalb des spezifischen Energiebedarfs der hier betrachteten PSA liegt. Eine weitere Alternative zur PSA stellt das von Tjarks et al. [84] für ein PEMEL-System eingesetzte TSA-Verfahren dar. In dem eingesetzten Verfahren wird eine Wasserstoffrezirkulation zur Regeneration eingesetzt, sodass eine Recovery von 100 % erreicht werden kann und ausschließlich elektrische Leistung zur Beheizung des Regenerations-Prozesses erforderlich ist. Bei einem Betriebsdruck von 40 bar entspricht der von Tjarks et al. [84] berechnete Energiebedarf der TSA ca. 1 % des spezifischen Energiebedarfs der hier betrachteten PSA

und stellt damit ein äußerst effizientes Verfahren zur Trocknung des Wasserstoffs dar. Für die in Abschnitt 4.3.3 folgende Energie- und Exergieanalyse der Wasserstofferzeugungsverfahren wird die TSA als alternatives Verfahren zur PSA betrachtet.

Unabhängig vom Trocknungsverfahren zeigt sich, dass im Gesamtsystem ein großer Anteil des spezifischen Energiebedarfs auf die elektrischen Heizer und den Dampferzeuger zurückzuführen sind ($0,67 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$). Der spezifische Energiebedarf für die zusätzliche Beheizung hängt vom betrachteten Betriebspunkt und vom Systemlayout bzw. der Güte der Wärmeintegration ab. Zur Evaluierung des Wärmeintegrations-Potentials in einem verfahrenstechnischen Prozess kann die Pinch-Analyse (auch Linnhoff-Analyse genannt) eingesetzt werden [131]. Gleichmaßen kann die Pinch-Analyse, wie in dieser Arbeit, zur Bewertung eines gewählten Anlagenlayouts herangezogen werden. Hierzu werden zunächst in einem Temperatur-Enthalpie Diagramm die sogenannten 'Composite Curves' (CC) aufgetragen. Alle wärmeabgebenden Ströme werden anhand der Temperatur- und Enthalpieänderung während der Wärmeabgabe zur 'Hot CC' und alle wärmeaufnehmenden Ströme zur 'Cold CC' zusammengefasst. Durch Festlegung einer minimalen Temperaturdifferenz kann aus den 'Composite Curves' der minimal erforderliche Wärmebedarf ermittelt werden. Die Festlegung der minimalen Temperaturdifferenz ist wiederum eine Abwägung zwischen den Energiekosten für die Beheizung und den Investitionskosten für das erforderliche Wärmeübertrager-Netzwerk. Eine geringe Temperaturdifferenz vermindert den erforderlichen Wärmebedarf, erhöht allerdings den apparativen Aufwand zur Umsetzung der Wärmeintegration.

Die für das SOEL-System ermittelten 'Composite Curves' des Basisfalls sind in Abbildung 4.22 für eine minimale Temperaturdifferenz von 20 K dargestellt. Für die 'Hot CC' wird zwischen der Betrachtung des SOEL-Moduls inklusive der Nebenaggregate und des Gesamtsystems mit den Kompressionseinheiten und den enthaltenen Zwischenkühlungen unterschieden. Aus der 'Cold CC' ergibt sich ein Wärmebedarf von $1,62 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$. Für die festgelegte minimale Temperaturdifferenz lässt sich durch Wärmeintegration innerhalb des SOEL-Moduls und der Nebenaggregate der minimale Wärmebedarf auf $0,613 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$ reduzieren. Werden zusätzlich die Zwischenkühler in den Kompressionseinheiten in das potentielle Wärmeübertragernetzwerk einbezogen, verringert sich der Wärmebedarf auf $0,472 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$. Zur Bewertung des hier gewählten Systemlayouts wird die Wärmeintegrationseffizienz η_{WI} als Verhältnis zwischen minimal erforderlichen Wärmebedarf und tatsächlichen Wärmebedarf definiert. Für das SOEL-Modul und der enthaltenen Nebenaggregate ergibt sich eine Wärmeintegrationseffizienz von $\eta_{\text{WI,SOEL+BOP}} = 91,5 \%$. Durch Einbeziehung der Zwischenkühler in den Kompressionseinheiten reduziert sich η_{WI} auf 70,4%. Für den Fall, dass die Kompressionseinheiten als separate Module betrachtet und nicht in die Wärmeintegration einbezogen werden, ist somit durch weitere Wärmeintegration nur ein geringes Optimierungspotential zur Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs vorhanden.

Eine Möglichkeit zur Verminderung des elektrischen Energiebedarfs ist der Einsatz eines mit Dampf beheizten Dampferzeugers. Ist Prozessdampf aus anderen Systemen als Abwärme verfügbar, kann für den Basisfall der spezifische elektrische Energiebedarf auf $4,02 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$ reduziert werden.

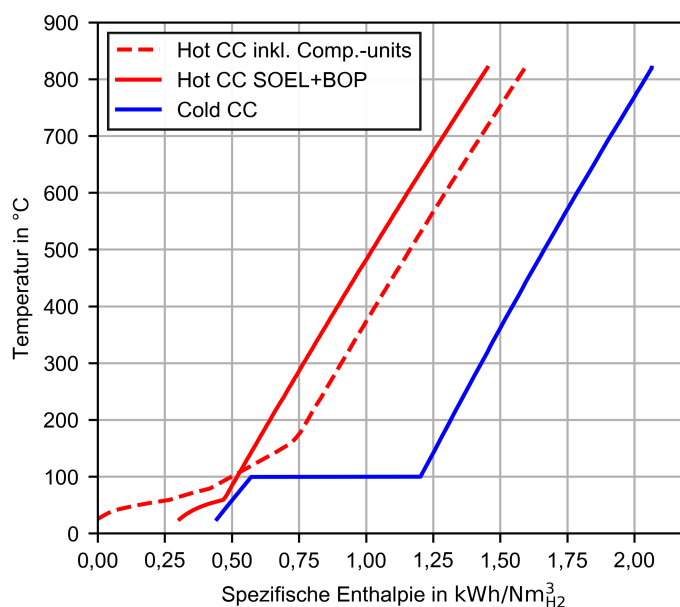


Abbildung 4.22: Berechnete Temperatur-Enthalpie Diagramm inklusive der 'Composite Curves' zur Pinch-Analyse des SOEL-Systems. Es wird eine minimale Temperaturdifferenz von 20 K angenommen. Die 'Composite Curve' der wärmeabgebenden Ströme wird für die Betrachtung des SOEL-Moduls und der zugehörigen Nebaggregate (HOT CC SOEL+BOP) und zusätzlich für die erweiterte Betrachtung um die Zwischenkühlung in den Kompressionseinheiten (HOT CC inkl. Comp.-units) ermittelt.

Zuletzt erfolgt eine Variation des Betriebsdruckes des SOEL-Moduls. Zur Modellierung wird anstelle des Gebläses zur Bereitstellung des verdichteten Luftstromes eine weitere Kompressionseinheit implementiert (siehe hierzu Abschnitt 4.1.4). Nach der letzten Verdichterstufe erfolgt keine Kühlung des komprimierten Luftstromes, um die Wärmeintegration zu verbessern. Zur Reduzierung der erforderlichen Kompressionsleistung wird abweichend zum zuvor definierten Basisfall eine konstante (kleine) Spülgasmenge von $\dot{V}_{\text{ox,ein}} = 1 \text{ sccm/cm}^2$ zugeführt. Alle übrigen Parameter zur Spezifizierung der Betriebsgrößen des SOEL-Moduls werden wie im Basisfall beibehalten. In Abbildung 4.23 sind der berechnete spezifische Energiebedarf und dessen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdruckes des SOEL-Moduls p_{SOEL} dargestellt. Der Energiebedarf des SOEL-Moduls nimmt mit dem Betriebsdruck in nur sehr geringem Maße zu. In der Literatur wird für SOEL-Stacks mit elektrolytgestützten Zellen eine mit zunehmendem Betriebsdruck leicht erhöhte Zellspannung beobachtet [126]. Die nur geringe Auswirkung auf den spezifischen Energiebedarf ist darauf zurückzuführen, dass zur Beibehaltung der Spezifikation des Basisfalls ($T_{\text{ein}} = T_{\text{aus}} = 820 \text{ °C}$) die Stromdichte mit steigendem Betriebsdruck reduziert werden muss. Bei $p_{\text{SOEL}} = 1 \text{ bar}$ beträgt die Stromdichte noch $j = 0,52 \text{ A/cm}^2$ und reduziert sich auf $j = 0,49 \text{ A/cm}^2$ bei $p_{\text{SOEL}} = 10 \text{ bar}$. Die Reduktion der Stromdichte kompensiert in weiten Teilen die mit zunehmendem Betriebsdruck ansteigende Zellspannung. Der spezifische Energiebedarf der elektrischen Heizer bleibt unverändert und der spezifische

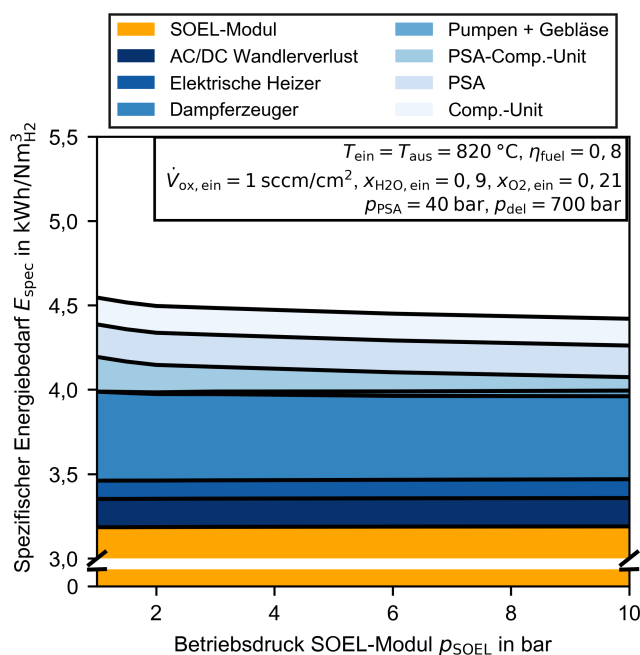


Abbildung 4.23: Berechneter spezifischer Energiebedarf des SOEL-Systems E_{spec} und dessen Bestandteile in Abhängigkeit des Betriebsdruckes des SOEL-Moduls p_{SOEL} . Zur Reduzierung der Kompressionsarbeit zur Verdichtung des Luftstromes wird dieser gegenüber dem Basisfall reduziert. Anstelle des Luftgebläses wird in Analogie zur Wasserstoffverdichtung eine Kompressionseinheit mit Zwischenkühlung eingesetzt.

Energiebedarf des Dampferzeugers nimmt in kleinem Maße ab. Da der spezifische Energiebedarf der Luftverdichtung mit in der Gruppe 'Pumpen+Gebläse' enthalten ist, nimmt der zugehörige Energiebedarf mit steigendem Betriebsdruck kontinuierlich zu. Der spezifische Energiebedarf der Kompressionseinheit vor der PSA nimmt durch den zunehmenden Vordruck hingegen deutlich ab. Durch den konstanten Betriebsdruck der PSA bleiben der spezifische Energiebedarf der PSA und der anschließenden Kompressionseinheit konstant. In Summe reduziert sich E_{spec} von 4,55 kWh/Nm_{H₂}³ bei $p_{SOEL} = 1$ bar auf 4,42 kWh/Nm_{H₂}³ bei $p_{SOEL} = 10$ bar. Der erhöhte Betriebsdruck im SOEL-System ist allerdings noch nicht Langzeit erprobt und führt zu einem höheren Aufwand in der Regelung / Steuerung sowie im Systemlayout. Für einen sicheren Betrieb muss stets gewährleistet werden, dass es nicht zu einem erhöhten Differenzdruck zwischen der Brennstoff- und Sauerstoffseite im Stack kommt. Durch die reduzierte Stufenzahl in der Kompressionseinheit vor der PSA werden die Investitionskosten für die Peripherie reduziert.

4.3.3 Energie- und Exergieanalyse

Auf Grundlage der zuvor durchgeführten Prozessanalyse werden das TDM-System und das SOEL-System in Hinblick auf die Energie- und Exergieeffizienz analysiert und verglichen.

Für das TDM-System wird der identifizierte Basisfall mit Graphit und mit Koks als Kohlenstofferscheinungsart analysiert. Für das SOEL-System wird zwischen einem System mit PSA als Wasserstoffaufbereitungsverfahren und einem System mit TSA als Wasserstoffaufbereitungsverfahren unterschieden. Die verwendeten Betriebsparameter entsprechen dem jeweils identifizierten Basisfall (siehe Tabelle 4.6 und Abbildung 4.21 bei $p_{\text{PSA/TSA}} = 40$ bar). Exemplarisch sind die Stoffstromtabellen für das TDM-System mit Graphit als Kohlenstofferscheinungsart und für das SOEL-System mit PSA als Wasserstoffaufbereitungsverfahren im Anhang gegeben (siehe Tabelle A1 und Tabelle A2). Zusätzlich werden auf Basis von Literaturdaten ein PEMEL-System [84] und ein SMR-System [37] mit in den Vergleich einbezogen. Der spezifische Energiebedarf aus der Analyse von Tjarks et al. [84] wird angepasst, indem die Kompressionsarbeit für einen einheitlichen Wasserstoffausgangsdruck von 700 bar berücksichtigt wird. Zudem wird für einen plausiblen Vergleich die Effizienz der Leistungselektronik mit in dem spezifischen Energiebedarf einbezogen ($\eta_{\text{AC/DC}} = 0,95$). Weiterhin ist anzumerken, dass in Tjarks et al. [84] der Energiebedarf der Nebenkomponten, wie z.B. der Pumpen zur Versorgung und Kühlung der PEMEL-Stacks, nicht berücksichtigt wird. In der Studie von Papadias et al. [37] verlässt der Wasserstoff das SMR-System mit 430 atm. Für den Vergleich wird die zusätzlich erforderliche Kompressionsarbeit zur Bereitstellung von Wasserstoff bei 700 bar addiert. Die zusätzliche Kompressionsarbeit wird mit dem in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Modell berechnet.

Die Berechnung des (energetischen) Wirkungsgrads erfolgt unter Berücksichtigung des molaren Heizwertes H_{LHV} :

$$\eta_{\text{LHV}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} H_{\text{LHV,H}_2}}{P_{\text{el}} + \dot{m}_{\text{NG}} H_{\text{LHV,NG}}}, \quad (4.40)$$

oder des Brennwertes H_{HHV} :

$$\eta_{\text{HHV}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} H_{\text{HHV,H}_2}}{P_{\text{el}} + \dot{m}_{\text{NG}} H_{\text{HHV,NG}}}. \quad (4.41)$$

Ein gegebenenfalls vorliegender Überschuss an Wärme und das 'Purge gas' der Wasserstoffaufbereitung werden nicht mit in die Berechnung einbezogen. Sollte in nachfolgenden Prozessen eine geeignete Verwendung vorliegen, könnte durch Nutzung zusätzlich anfallender Energieströme die Gesamtsystemeffizienz weiter gesteigert werden. Für das TDM-System wird der Wirkungsgrad ohne dem Heizwert des erzeugten Kohlenstoffs ermittelt. Für das SOEL-System wird zunächst nicht zwischen einem elektrisch beheizten Dampferzeuger und der Zufuhr von Prozessdampf unterschieden, da der Einsatz von Dampf anstelle elektrischer Leistung ebenfalls im Wirkungsgrad berücksichtigt werden müsste und somit keine Auswirkung auf den (energetischen) Wirkungsgrad hat. Die Ergebnisse der berechneten Wirkungsgrade der Systeme sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Die zugehörigen Einsatzzahlen sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Die höchste Effizienz der hier betrachteten Systeme wird vom SOEL-System mit TSA als Wasserstoffaufbereitungsverfahren erreicht. Im Vergleich zum Einsatz einer PSA ergibt sich ein Wirkungsgradzuwachs von 2,9 Prozentpunkten. Der geringste Wirkungsgrad wird für das TDM-System berechnet, wohingegen der spezifische (elektrische) Energiebedarf

Tabelle 4.8: Einsatzzahlen für die betrachteten Wasserstofferzeugungsverfahren zur Bereitstellung von Wasserstoff bei $p_{\text{del}} = 700$ bar und einer Reinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003. Die Daten für das PEMEL-System werden von Tjarks et al. [84] und die Daten für das SMR-System von Papadiaz et al. [37] übernommen. Für den Vergleich erfolgt eine Anpassung der Daten an das spezifizierte Druckniveau und für das PEMEL-System wird zusätzlich die Effizienz der Leistungselektronik berücksichtigt.

Wasserstofferzeugungsverfahren	Spezifischer Erdgasbedarf in $\text{kg}_{\text{NG}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$	Spezifischer Energiebedarf in $\text{kWh}/\text{Nm}^3_{\text{H}_2}$
SOEL-PSA	0	4,58
SOEL-TSA	0	4,39
TDM-PSA Graphit	4,18	1,15
TDM-PSA Koks	4,18	1,25
PEMEL-TSA Teillast, Tjarks et al.	0	4,43
PEMEL-TSA Vollast, Tjarks et al.	0	5,70
SMR-PSA, Papadiaz et al.	3,59	0,23

mit $1,15 - 1,25 \text{ kWh}/\text{Nm}^3_{\text{H}_2}$ deutlich unterhalb der $4,39 \text{ kWh}/\text{Nm}^3_{\text{H}_2}$ für das SOEL-System liegt. Für den Fall, dass sich Koks als Kohlenstofferscheinungsart bildet, steigt der spezifische (elektrische) Energiebedarf im Vergleich zu Graphit um $8,7\%$ an (siehe Tabelle 4.6). Der Wirkungsgrad des TDM-Systems nimmt durch die von Graphit abweichende Kohlenstofferscheinungsart allerdings nur um $0,8$ Prozentpunkte ab. Durch den großen Anteil des Erdgasheizwertes am Gesamtenergieaufwand wird die Differenz im spezifischen (elektrischen) Energiebedarf relativiert. Für das von Tjarks et al. [84] analysierte PEMEL-System zeigt sich bei geringer Last ein zum SOEL-System vergleichbarer Wirkungsgrad. Bei Vollast nimmt der Wirkungsgrad durch die zunehmenden elektrochemischen Verluste im Stack deutlich ab. Hierbei ist anzumerken, dass die Daten zum Beginn der Lebensdauer gelten und mit steigender Betriebsdauer der elektrische Energiebedarf durch Degradation der Stacks zunimmt. Eine Kompensation der Degradation durch eine Steigerung der Betriebstemperatur, wie es für die hier betrachteten SOEL-Systeme denkbar ist, ist für PEMEL-Systeme in aller Regel nicht in diesem Maße möglich bzw. geht zu Lasten der Effizienz bei Beginn der Lebensdauer. Der Wirkungsgrad des SMR-Systems liegt deutlich oberhalb des TDM-Systems. Ein zusätzliches CCS-System zur Reduzierung der CO_2 -Emissionen würde wiederum eine Reduzierung der Effizienz bewirken. In der Literatur wird durch das CCS-System eine Verminderung des Wirkungsgrades um 4 bis 18 Prozentpunkte beobachtet [18, 39, 101].

Aufgrund der unterschiedlichen Energieerscheinungsformen, welche den Prozessen zugeführt werden (elektrische Energie und chemische Energie des Erdgases), ist ein Vergleich der Prozesse auf Basis der (energetischen) Wirkungsgrade nur bedingt aussagekräftig. Um die Wertigkeit der eingesetzten Energieerscheinungsformen einzubeziehen, wird eine Exergieanalyse durchgeführt. Die Exergien der Stoffströme werden nach Gl. (2.31), Gl. (2.32) und Gl. (2.33) berechnet. Die erforderlichen Standardexergien der Elemente werden von

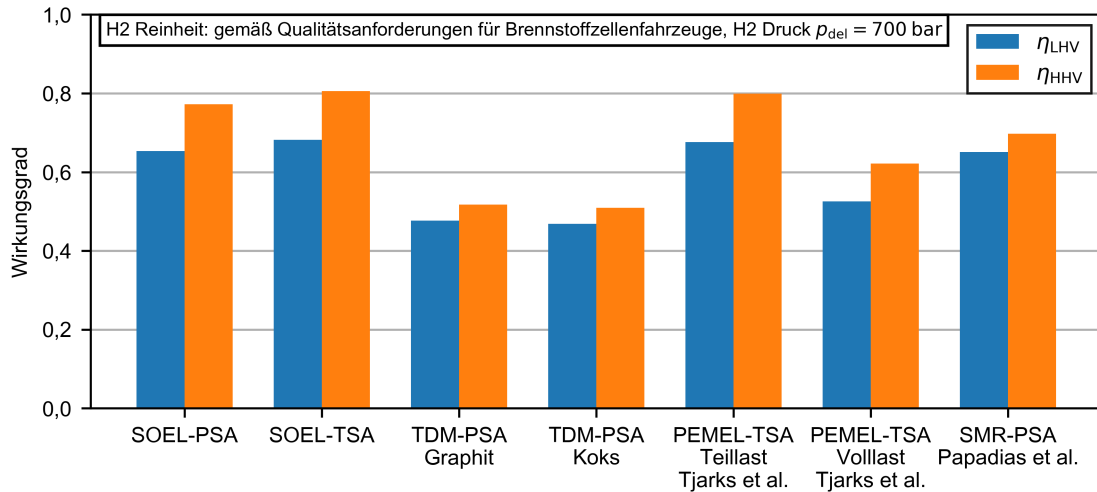


Abbildung 4.24: Energetischer Wirkungsgrad (siehe Gl. 4.40 und Gl. 4.41) der verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren zur Bereitstellung von Wasserstoff bei $p_{del} = 700$ bar und einer Reinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003. Die Daten für das PEMEL-System werden von Tjarks et al. [84] und die Daten für das SMR-System von Papadias et al. [37] übernommen. Für den Vergleich ist eine Anpassung der Daten an das spezifizierte Druckniveau erfolgt und für das PEMEL-System wird zusätzlich die Effizienz der Leistungselektronik berücksichtigt.

Rivero und Garfias [132] übernommen.

Im Vergleich zu den in Abbildung 4.24 bewerteten Systemen wird ein weiteres SOEL-System mit TSA und zusätzlicher Dampfzufuhr zur Beheizung des Dampferzeugers betrachtet. Der Dampf wird dem Prozess bei $T_{Dampf,ein} = 443$ K und $p_{Dampf,ein} = 4,5$ bar zugeführt. Der exergetische Wirkungsgrad η_{ex} wird für die Systembetrachtung wie folgt definiert:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}x_{H_2}}{P_{el} + \dot{E}x_{NG} + \dot{E}x_{Dampf,ein} - \dot{E}x_{Dampf,aus}}, \quad (4.42)$$

mit $\dot{E}x_{H_2}$ als Exergiestrom von Wasserstoff, $\dot{E}x_{NG}$ als Exergiestrom des zugeführten Erdgases und $\dot{E}x_{Dampf,ein/aus}$ als Exergiestrom des zu- bzw. abgeführten Dampfes. Da sowohl Wasser als auch Luft unter Umgebungsbedingungen zugeführt werden, werden die zugehörigen Exergieströme vernachlässigt.

Der berechnete exergetische Wirkungsgrad der betrachteten Wasserstofferzeugungsverfahren ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Für alle betrachteten Systeme liegt der exergetische Wirkungsgrad leicht oberhalb des Wirkungsgrades η_{LHV} . Die höchste Effizienz wird für die SOEL-Systeme ermittelt. Durch Zufuhr von Dampf ist eine weitere Zunahme des exergetischen Wirkungsgrades im SOEL-System möglich (+6,84 Prozentpunkte). Der exergetische Wirkungsgrad des TDM-Systems ist im Vergleich zu den anderen Systemen am geringsten. Für die TDM-Systeme werden 81 – 82 % der Exergie durch Erdgas und

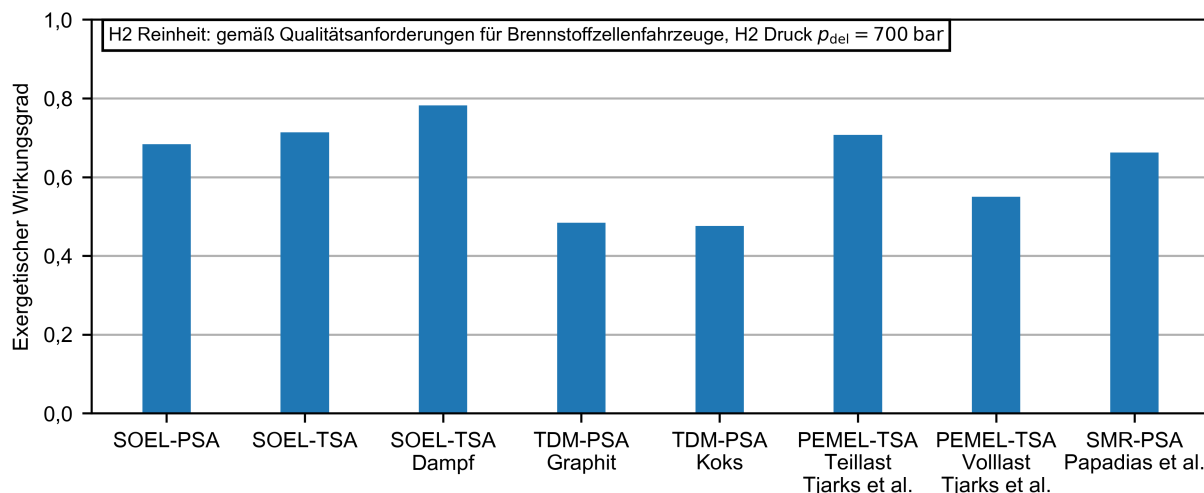


Abbildung 4.25: Exergetischer Wirkungsgrad nach Gl. (4.42) der verschiedenen Wasserstoffherstellungungsverfahren zur Bereitstellung von Wasserstoff bei $p_{\text{del}} = 700$ bar und einer Reinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003. Die Daten für das PEMEL-System werden von Tjarks et al. [84] und die Daten für das SMR-System von Papadias et al. [37] übernommen. Für den Vergleich ist eine Anpassung der Daten an das spezifizierte Druckniveau erfolgt und für das PEMEL-System wird zusätzlich die Effizienz der Leistungselektronik berücksichtigt.

der übrige Anteil durch elektrische Energie zugeführt. Für das betrachtete SMR-System steigt der Anteil der durch Erdgas zugeführten Exergie auf 95 %.

Die wesentlichen Verlustmechanismen im Gesamtsystem lassen sich anhand der auftretenden Exergieverluste analysieren. Zur Berechnung wird der Exergiestrom des abgegebenen Wasserstoffstoffmengenstroms von der zugeführten Exergie abgezogen. Der Exergieverlust des SOEL-Systems mit PSA beträgt $1,47 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$, mit TSA $1,27 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$ und mit TSA und zusätzlicher Dampfungabe $0,89 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$. Im Vergleich dazu beträgt der Exergieverlust des TDM-Systems $3,35 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$ für Graphit bzw. $3,45 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$ für Koks als Kohlenstoffscheinungsart.

Die Aufteilung der jeweiligen Exergieverluste in die wesentlichen Bestandteile ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Hierbei wird zwischen den Exergieverlusten im SOEL-Modul bzw. dem Reaktor, den zugehörigen BOP-Komponenten, der Wasserstoffkonditionierung und den Verlusten durch nicht genutzte Nebenprodukte unterschieden. In der Gruppe 'H₂-Konditionierung' werden die Exergieverluste der beiden Kompressionseinheiten und der PSA bzw. TSA zusammengefasst. Wie bereits bei der Berechnung des spezifischen Energiebedarfs der PSA (siehe Gl. (4.36) und Gl. (4.39)), wird der durch eine Recovery von < 1 entstehende Exergieverlust im System der PSA zugeschrieben.

Der Exergieverlust des SOEL-Moduls ist für alle betrachteten SOEL-Systeme identisch. Wird anstelle der PSA eine TSA eingesetzt, kann der Exergieverlust innerhalb der Wasserstoffkonditionierung um 55 % reduziert werden. Der größte Anteil der Exergieverluste

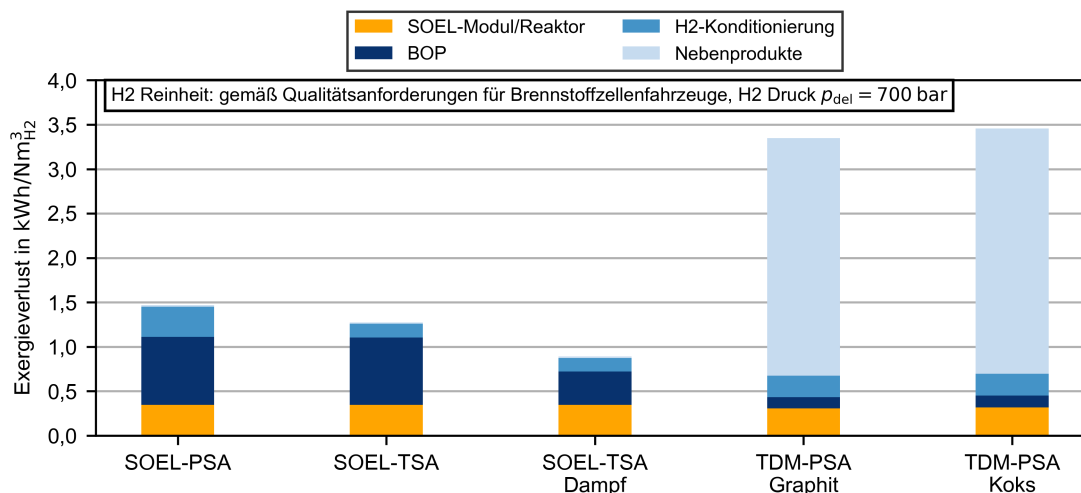


Abbildung 4.26: Exergieverlust der betrachteten SOEL- und TDM-Systeme zur Bereitstellung von Wasserstoff bei $p_{\text{del}} = 700$ bar und einer Reinheit gemäß DIN EN 17124 bzw. SAE J2719_202003.

wird durch die BOP-Komponenten verursacht, wobei der elektrisch beheizte Dampferzeuger mit 57 % den größten Beitrag leistet. Die verbleibenden Exergieverluste der BOP-Komponenten sind überwiegend auf den AC/DC-Wandler (22 %) und die Wärmeübertrager (13 %) zurückzuführen. Wird die elektrische Beheizung des Dampferzeugers durch einen mit Dampf beheizten Dampferzeuger ersetzt, vermindert sich der Exergieverlust der BOP-Komponenten um 51 %. Der Exergieverlust der Nebenprodukte (mit Sauerstoff angereicherter Luftstrom) ist für die betrachteten SOEL-Systeme vernachlässigbar klein.

Mit 80 % ist der überwiegende Anteil der Exergieverluste im TDM-System auf den Exergiegehalt der Nebenprodukte zurückzuführen. Davon nimmt der Exergiestrom des Kohlenstoffs 96 % ein. Im Reaktor ergibt sich unter anderem durch die effiziente Wärmeintegration ein sehr geringer Exergieverlust, welcher noch leicht unterhalb des Exergieverlustes im SOEL-Modul liegt. Die Exergieverluste der BOP-Komponenten nehmen den kleinsten Anteil der Exergieverluste ein und sind überwiegend auf die Kühlung der Gase, die Kühlung des festen Kohlenstoffs sowie dem AC/DC-Wandler zurückzuführen. Die Exergieverluste der Wasserstoffkonditionierung im TDM-System sind kleiner als die entsprechenden Exergieverluste im SOEL-PSA-System und größer als die im SOEL-TSA-System. Die Zunahme des Exergieverlustes bei der Berücksichtigung von Koks als Kohlenstofferscheinungsart ist zu 82 % auf den erhöhten Exergiegehalt des abgeführten Kohlenstoffs zurückzuführen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die vergleichsweise geringe Exergieeffizienz des TDM-Systems auf die hohen Exergieverluste der nicht genutzten Nebenprodukte zurückzuführen ist. Ist eine Verwendung des produzierten Kohlenstoffs möglich, ergeben sich für das übrige TDM-System geringere Exergieverluste als für die betrachteten SOEL-Systeme. Eine weitere Verwendung des festen Kohlenstoffes hängt wiederum signifikant von den Eigenschaften der entstehenden Kohlenstofferscheinungsart ab. Während diese einen deutlichen Einfluss auf den spezifischen (elektrischen) Energiebedarf haben kann,

ist die Auswirkung auf die Energie- und Exergieeffizienz vergleichsweise gering. Durch die Auswahl eines geeigneten Trocknungsprozesses und durch Zufuhr von Dampf kann der Exergieverlust des SOEL-Systems deutlich reduziert werden. Für die betrachteten Wasserstoffherstellungsverfahren ergibt sich damit die höchste Energie- und Exergieeffizienz.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist der thermodynamische Vergleich der Wasserstoffherzeugung, -aufbereitung und -verdichtung mittels Festoxid-Elektrolyse (SOEL) und Methanpyrolyse (TDM).

Die Basis des evaluierten TDM-Systems bildet ein elektrisch beheizter und im Gegenstrom betriebener Wanderbett-Reaktor mit Kohlenstoff als Bettmaterial. Zur Identifizierung der wesentlichen Anforderungen an die Modellierung des Reaktors werden experimentelle Untersuchungen zur Reaktionskinetik der nicht-katalytischen TDM-Reaktion durchgeführt. Die Experimente zur TDM-Reaktion erfolgen in einem für die Untersuchungen entworfenen Festbett-Reaktor aus Aluminiumoxid bei Temperaturen von bis zu 1350 K. Neben reinem Methan werden dem Reaktor Gemische bestehend aus Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zugeführt. Zusätzlich zu den Hauptprodukten Wasserstoff und festen Kohlenstoff werden als wesentliche NebenkompONENTEN Acetylen und Ethylen sowie Kohlenstoffmonoxid bei Zufuhr von Kohlenstoffdioxid beobachtet. Der Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute nehmen mit steigender Temperatur zu und ergeben sich bei 1350 K zu $X_{\text{CH}_4} = 0,554$ bzw. $Y_{\text{H}_2} = 97,6\%$. Kohlenstoffdioxid im Edukt führt zu einer deutlichen Reduzierung der Wasserstoffausbeute. Eine Zunahme der Temperatur und des Kohlenstoffdioxidgehalts erhöhen den Kohlenstoffdioxidumsatz und lassen die Kohlenstoffmonoxidausbeute gegen 50 % streben. Die Beobachtungen deuten auf die besondere Relevanz der umgekehrten Wassergas-Shift Reaktion hin. Wasserstoff im zugeführten Edukt führt zu einer Hemmung der TDM-Reaktion und zur deutlichen Erhöhung des Kohlenstoffdioxidumsatzes. Der produzierte Kohlenstoff wird überwiegend auf der Oberfläche des keramischen Bettmaterials abgeschieden, aber auch im Hohlraum als Kohlenstofffaser mit einem Durchmesser von 1 – 2 μm . Der produzierte Kohlenstoff führt nicht zu einem selbstkatalytischen Effekt. Die Analyse des Produktkohlenstoffs mittels Raman-Spektroskopie zeigt eine vergleichbare Mikrostruktur für den auf der Oberfläche abgeschiedenen und faserartigen Produktkohlenstoff. Im Vergleich zu Graphit ergibt sich eine stark ungeordnete Struktur.

Auf Basis von experimentellen Daten aus der Literatur werden in der vorliegenden Arbeit die Bildungsenthalpie und die Bildungs-Gibbs-Funktion für einige der relevantesten Kohlenstofferscheinungsarten, welche bei der TDM-Reaktion beobachtet werden, ermittelt. Darauf aufbauend wird das Reaktionsgleichgewicht der TDM-Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur und der Kohlenstofferscheinungsart durch Minimierung der Gibbs-Funktion berechnet. Für die überwiegende Anzahl der Kohlenstofferscheinungsarten wird über den gesamten betrachteten Temperaturbereich ein geringerer Methanumsatz als für Graphit berechnet. Der geringste Methanumsatz wird für Koks und der höchste für mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen als Kohlenstofferscheinungsart ermittelt. Neben dem

Gleichgewichts-Methanumsatz wird die Reaktionsenthalpie bestimmt. Die geringste Reaktionsenthalpie wird für Graphit und die höchste für faserartigen Kohlenstoff in Verbindung mit Nickelkarbid ermittelt. Durchschnittlich ist für eine von Graphit abweichende Kohlenstofferscheinungsart die Reaktionsenthalpie um 17,6 % erhöht.

Basierend auf den experimentellen Erkenntnissen wird ein Reaktormodell entworfen, in dem ein in der vorliegenden Arbeit entwickelter kinetischer Ansatz zur Beschreibung der globalen TDM-Reaktion eingesetzt wird. Das Reaktormodell wird für Graphit und für Koks als auftretende Kohlenstofferscheinungsart angepasst. Der entwickelte kinetische Ansatz wird mit den experimentellen Ergebnissen und mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Im Vergleich zu bisher veröffentlichten kinetischen Ansätzen ist für den betrachteten Anwendungsfall eine bessere Beschreibung der nicht katalytischen TDM-Reaktion möglich.

Das validierte Reaktormodell wird in eine Gesamtsystemsimulation inkl. Wasserstoffaufbereitung und -verdichtung implementiert. Auf Basis einer umfangreichen Parameterstudie werden die Effizienz der Wärmeintegration im Wanderbettreaktor, der Methanumsatz (als Resultat aus Verweilzeit und Temperatur) und die Gasrezirkulation als besonders relevante Prozessgrößen identifiziert. Erstmals wird der Einfluss der Kohlenstofferscheinungsart auf den spezifischen Energiebedarf des TDM-Systems evaluiert. Im identifizierten Basisbetriebspunkt erhöht sich der spezifische Energiebedarf des Gesamtsystems für Koks anstelle von Graphit als auftretende Kohlenstofferscheinungsart um 8,7 %.

Die Basis der Validierung des SOEL-Modells für die Gesamtsystemsimulation bildet die experimentelle Charakterisierung von elektrolytgestützten SOEL-Zellen. Untersucht werden eine kommerziell verfügbare Zelle und zwei modifizierte Zellen, dessen Elektrolyt zuvor mit einem Femtosekundenlaser bearbeitet wird. Im Anschluss einer 200 h Konstantstrommessung erfolgt die elektrochemische Charakterisierung mittels Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien und elektrochemischer Impedanzspektroskopie. Der Polarisationswiderstand wird durch die Methodik der Verteilung der Relaxationszeiten (DRT: Distribution of Relaxation Times) analysiert. Vor der quantitativen Auswertung des Polarisationswiderstandes wird eine neue Methodik zur Ermittlung der sogenannten 'gas concentration resistance', welche sich aus Gasdiffusionswiderständen und Gasumsatzwiderständen zusammensetzt, vorgestellt und angewendet. Die 'gas concentration resistance' ist im Wesentlichen auf den Teststandaufbau sowie den zugeführten Gasmengenstrom zurückzuführen und ist für die Validierung auf Zellebene zu korrigieren. Für die mit dem Femtosekundenlaser bearbeiteten Zellen konnte der Zellwiderstand um bis zu 14 % gegenüber der Vergleichszelle reduziert werden. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Vergleichszelle werden zur Parametrierung eines quasi-zweidimensionalen elektrochemischen Modells verwendet. Zusätzlich erfolgt eine Validierung des Modellansatzes durch einen Vergleich mit experimentellen Daten für einen kommerziellen SOEL-Stack.

Das validierte Modell des SOEL-Moduls wird in eine Gesamtsystemsimulation implementiert. Unter Berücksichtigung technischer Grenzen werden durch eine umfangreiche Parametervariation zulässige Betriebsfenster des SOEL-Moduls identifiziert. Das Systemlayout wird in Hinblick auf die Wärmeintegrationseffizienz mithilfe der Pinch-Analyse evaluiert. Ohne Berücksichtigung der Zwischenkühler in den Kompressionseinheiten ergibt sich eine

Wärmeintegrationseffizienz von 91,5 %. Für die Wasserstoffaufbereitung werden eine PSA und auf Basis von Literaturdaten eine VPSA sowie eine TSA evaluiert.

Für den thermodynamischen Vergleich der Wasserstofferzeugungsverfahren wird eine Wasserstoffreinheit gemäß den geltenden Normen für den Einsatz als Kraftstoff in Brennstoffzellen für mobile Anwendungen spezifiziert und eine Verdichtung auf 700 bar berücksichtigt. Ergänzend zum SOEL- und TDM-System werden auf Basis von Literaturdaten ein PEMEL-System und ein SMR-System in den Vergleich einbezogen. Die geringste energetische und exergetische Effizienz ergibt sich für das TDM-System, wobei mit 76,8 % der überwiegende Teil des Exergieverlustes auf den nicht genutzten Kohlenstoff zurückzuführen ist. Wird der Exergieverlust durch den Produktkohlenstoff vernachlässigt, ergeben sich für das TDM-System die geringsten Exergieverluste. Die energetische und exergetische Effizienz eines PEMEL-Systems bei Vollast liegt knapp oberhalb des TDM-Systems. In Teillast erhöht sich sowohl die energetische als auch die exergetische Effizienz des PEMEL-Systems um ca. 15 %. Die Effizienz der konventionellen Wasserstofferzeugung mittels SMR liegt knapp unterhalb des PEMEL-Systems in Teillast. Die höchste energetische und exergetische Effizienz der betrachteten Wasserstofferzeugungsverfahren ergibt sich für das SOEL-System mit TSA als Wasserstoffaufbereitungsverfahren. Wird anstelle eines elektrisch beheizten Dampferzeugers zusätzlich Dampf zur Erzeugung des Prozessdampfes eingesetzt, kann der exergetische Wirkungsgrad auf bis zu 78,2 % gesteigert werden. Der ermittelte spezifische elektrische Energiebedarf des SOEL-Systems ergibt sich zu $4,39 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$ und reduziert sich durch Zufuhr von Dampf auf $3,85 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$. Im Vergleich dazu ergibt sich für das TDM-System ein spezifischer elektrischer Energiebedarf von $1,15 - 1,25 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$. Unter den betrachteten Verfahren ist aus thermodynamischer Sicht die Erzeugung von hochreinem verdichteten Wasserstoff mittels SOEL der effizienteste Weg. Das TDM-System ermöglicht hingegen eine Erzeugung von Wasserstoff bei erheblich verminderten Bedarf an elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen.

In der experimentellen Analyse der nicht-katalytischen TDM-Reaktion wird gezeigt, dass die Kohlenstofferscheinungsart unter den betrachteten Betriebsbedingungen von Graphit abweicht. Darüber hinaus wird erstmalig dargelegt, dass eine von Graphit abweichende Kohlenstofferscheinungsart zu einer deutlichen Steigerung des spezifischen elektrischen Energiebedarfs führen kann. Aufgrund dessen ist eine detaillierte Charakterisierung des Produktkohlenstoffs für den jeweils betrachteten TDM-Prozess zu empfehlen. Hierbei gilt es insbesondere die Bildungsenthalpie und die Bildungs-Gibbs-Funktion zu bestimmen, um so die Auswirkungen auf die Gesamtsystemeffizienz einbeziehen zu können.

Für die Optimierung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von elektrolytgestützten Festoxid-Zellen mittels Laserstrukturierung konnte ein erster Proof of Concept dargelegt werden. Die weitere Optimierung der Laserparameter und eine Strukturierung auf der Sauerstoffelektrodenenseite sind zu empfehlen. Neben der elektrochemischen Charakterisierung ist eine Überprüfung der verbleibenden mechanischen Stabilität erforderlich. Um das volle Potential der Bearbeitung auszunutzen, ist zusätzlich eine Optimierung der Kontaktierung zwischen Elektrode und strukturierten Elektrolyt anzustreben, sodass eine Ablösung der Elektrode in den Tälern der makroskopischen Struktur verhindert wird.

Die Ergebnisse der Prozessanalysen des TDM-Systems und des SOEL-Systems können

eine Grundlage für zukünftige Entwicklungen und Optimierungen des Gesamtanlagenlayouts bilden. Insbesondere die Parametervariationen des TDM-Systems zeigen die kritischen Systemparameter auf, welche eine besondere Relevanz für die Entwicklung eines effizienten Gesamtsystems haben. Auf Basis der unter vergleichbaren Randbedingungen ermittelten Einsatzzahlen der verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren kann der thermodynamische Vergleich durch ökonomische und ökologische Aspekte ergänzt werden. Für eine ganzheitliche Bewertung können die Ergebnisse beispielsweise für eine Lebenszyklusanalyse (LCA: life cycle assessment) verwendet werden. Auf Basis dessen kann das für den jeweiligen Anwendungsfall optimale Verfahren ausgewählt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] UN Climate Change Conference UK 2021. COP26 Glasgow Climate Pact. URL: <https://ukcop26.org/wp-content/uploads/2021/11/COP26-Presidency-Outcomes-The-Climate-Pact.pdf> [last checked 09.03.2022].
- [2] S. Fankhauser, S. M. Smith, M. Allen, K. Axelsson, T. Hale, C. Hepburn, J. M. Kendall, R. Khosla, J. Lezaun, E. Mitchell-Larson, M. Obersteiner, L. Rajamani, R. Rickaby, N. Seddon, and T. Wetzer. The meaning of net zero and how to get it right. *Nature Climate Change*, 2021. doi:10.1038/s41558-021-01245-w.
- [3] Deutsche Energie-Agentur GmbH. dena-Leitstudie Aufbruch Klimaneutralität. Technical report, dena, 2021. URL: <https://www.dena.de/dena-leitstudie-aufbruch-klimaneutralitaet/>.
- [4] Hydrogen roadmap europe a sustainable pathway for the european energy transition. Technical report, Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, 2019. doi:10.2843/341510.
- [5] Europäische Kommission, Generaldirektion Energie, J. Cihlar, A. Villar Lejarreta, A. Wang, F. Melgar, J. Jens, P. Rio, and K. Leun. *Hydrogen generation in Europe: overview of costs and key benefits*. Publications Office, 2020. doi:10.2833/122757.
- [6] E. Woodward, O. Han, and C. Forbes. Enabling the european hydrogen economy. Technical report, Enabling the European hydrogen economy, 2021. URL: <https://auroraer.com/insight/enabling-the-european-hydrogen-economy/>.
- [7] Hydrogen Council and McKinsey & Company. Hydrogen insights a perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. Technical report, Hydrogen Council, 2021. URL: <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>.
- [8] Energy transition investment trends. Technical report, BloombergNEF, 2021. URL: <https://about.bnef.com/energy-transition-investment/>.
- [9] G. Erbach and L. Jensen. Eu hydrogen policy: Hydrogen as an energy carrier for a climate-neutral economy. Technical report, European Parliamentary Research Service, 2021. URL: [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI\(2021\)689332](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI(2021)689332).
- [10] Die Bundesregierung. Wasserstoff – Schlüssel für mehr Klimaschutz in Europa. URL: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/eu-wasserstoffstrategie-eu-rat-1795282> [last checked 09.03.2022].

-
- [11] IEA. Global hydrogen review 2021. Technical report, International Energy Agency, 2021. URL: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>.
- [12] IEA. Global installed electrolysis capacity by technology, 2015-2020. Technical report, International Energy Agency, 2021. URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-installed-electrolysis-capacity-by-technology-2015-2020>.
- [13] C. Mesrobian. Monolith materials | January 2021 taking methane pyrolysis from concept to industrial plant. URL: https://arpa-e.energy.gov/sites/default/files/2021-01/08%2000K%20-Monolith_ARPAE_MethanePyrolysis2021_v3.pdf [last checked 09.03.2022].
- [14] Hazer Group Limited. Hazer. URL: <https://hazergroup.com.au/about/> [last checked 09.03.2022].
- [15] fona. Methanpyrolyse: Klimafreundlicher Wasserstoff. URL: <https://www.fona.de/de/massnahmen/foerdermassnahmen/wasserstoff-aus-methanpyrolyse.php> [last checked 09.03.2022].
- [16] O. Machhammer, A. Bode, and W. Hormuth. Financial and ecological evaluation of hydrogen production processes on large scale. *Chemical Engineering and Technology*, 39(6):1185–1193, 2016. doi:10.1002/ceat.201600023.
- [17] T. Keipi, H. Tolvanen, and J. Konttinen. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. *Energy Conversion and Management*, 159:264–273, 2018. doi:10.1016/j.enconman.2017.12.063.
- [18] S. Timmerberg, M. Kaltschmitt, and M. Finkbeiner. Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – ghg emissions and costs. *Energy Conversion and Management: X*, 7:100043, 2020. doi:10.1016/j.ecmx.2020.100043.
- [19] J. A. Bakken, R. Jensen, B. Monsen, O. Raaness, and A. N. Wærnes. Thermal plasma process development in norway. *Pure and Applied Chemistry*, 70(6):1223–1228, 1998. doi:10.1351/pac199870061223.
- [20] T. Keipi, K. E. Tolvanen, H. Tolvanen, and J. Konttinen. Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon. *Energy Conversion and Management*, 126:923–934, 2016. doi:10.1016/j.enconman.2016.08.060.
- [21] H. D. Baehr and S. Kabelac. *Thermodynamik, Grundlagen und technische Anwendungen, 16., aktualisierte Auflage*. Springer Vieweg: Berlin, Deutschland, 2016. doi:10.1007/978-3-662-49568-1.
- [22] R. O’Hayre, S. Cha, W. Colella, and F. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons: New Jersey, United States of America, 2016. ISBN:9781119113805. doi:10.1002/9781119191766.

- [23] IEA. The future of hydrogen seizing today's opportunities. Technical report, International Energy Agency, 2019. URL: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [24] Open Grid Europe. Erdgas - Orientierungswerte 2019. URL: <https://oge.net/de>.
- [25] P. L. Spath and M. K. Mann. Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming. Technical report, National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2001.
- [26] M. Chase. *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*. American Institute of Physics, -1, 1998.
- [27] Chemstations Europe GmbH. Chemcad. URL: <https://www.chemstations.eu/> [last checked 09.03.2022].
- [28] A. Behr, D. Agar, J. Jörissen, and A. Vorholt. *Einführung in die Technische Chemie*. Springer: Berlin Heidelberg, Deutschland, 2017. ISBN:9783662528556.
- [29] P. Atkins and J. de Paula. *Physical Chemistry, Eighth Edition*. Wiley-VCH: Oxford, United Kingdom, 2006. ISBN:0-7167-8759-8.
- [30] J. Ahrendts. Die Exergie chemisch reaktionsfähiger Systeme. *VDI Forschungsheft*, 579, 1977.
- [31] J. Szargut. Chemical exergies of the elements. *Applied Energy*, 32(4):269–286, 1989. doi:10.1016/0306-2619(89)90016-0.
- [32] Front matter. In J. J. Lamb and B. G. Pollet, editors, *Hydrogen, Biomass and Bioenergy*, Hydrogen and Fuel Cells Primers. Academic Press, 2020. doi:10.1016/B978-0-08-102629-8.00011-6.
- [33] IEA. Hydrogen. Technical report, International Energy Agency, 2021. URL: <https://www.iea.org/reports/hydrogen>.
- [34] A. P. Simpson and A. E. Lutz. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18):4811–4820, 2007. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.08.025.
- [35] S. Wismann, J. Engbæk, S. Vendelbo, F. Bendixen, W. Eriksen, K. Aasberg-Petersen, C. Frandsen, I. Chorkendorff, and P. Mortensen. Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production. *Science*, 364:756–759, 2019. doi:10.1126/science.aaw8775.
- [36] L. García. 4 - Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks. In V. Subramani, A. Basile, and T. N. Veziroğlu, editors, *Compendium of Hydrogen Energy*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 83–107. Woodhead Publishing, Oxford, 2015. ISBN:978-1-78242-361-4. doi:10.1016/B978-1-78242-361-4.00004-2.

- [37] D. D. Papadimas, S. Ahmed, R. Kumar, and F. Joseck. Hydrogen quality for fuel cell vehicles – a modeling study of the sensitivity of impurity content in hydrogen to the process variables in the SMR–PSA pathway. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15):6021–6035, 2009. doi:[10.1016/j.ijhydene.2009.06.026](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.026).
- [38] J. Gibbins and H. Chalmers. Carbon capture and storage. *Energy Policy*, 36(12):4317 – 4322, 2008. doi:[10.1016/j.enpol.2008.09.058](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.058).
- [39] G. Collodi, G. Azzaro, N. Ferrari, and S. Santos. Techno-economic evaluation of deploying CCS in SMR based merchant H₂ production with NG as feedstock and fuel. *Energy Procedia*, 114:2690–2712, 2017. 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland. doi:[10.1016/j.egypro.2017.03.1533](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1533).
- [40] R. A. Dagle, V. Dagle, M. D. Bearden, J. D. Holladay, T. R. Krause, and S. Ahmed. An overview of natural gas conversion technologies for co-production of hydrogen and value-added solid carbon products. Technical report, Pacific Northwest National Lab. (PNNL); Argonne National Lab. (ANL), 2017. doi:[10.2172/1411934](https://doi.org/10.2172/1411934).
- [41] A. Cornejo, W. Zhang, L. Gao, R. Varsani, M. Saunders, K. Iyer, C. Raston, and H. Chua. Generating hydrogen gas from methane with carbon captured as pure spheroidal nanomaterials. *Chemistry - A European Journal*, 17(33):9188–9192, 2011. doi:[10.1002/chem.201100532](https://doi.org/10.1002/chem.201100532).
- [42] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, and T. Kolb. State of the art of hydrogen production via pyrolysis of natural gas. *ChemBioEng Reviews*, 7(5):150–158, 2020. doi:[10.1002/cben.202000014](https://doi.org/10.1002/cben.202000014).
- [43] N. Muradov, F. Smith, C. Huang, and A. T-Raissi. Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions. *Catalysis Today*, 116(3):281–288, 2006. doi:[10.1016/j.cattod.2006.05.070](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.070).
- [44] S. Abanades, H. Kimura, and H. Otsuka. Hydrogen production from thermo-catalytic decomposition of methane using carbon black catalysts in an indirectly-irradiated tubular packed-bed solar reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(33):18770–18783, 2014. doi:[10.1016/j.ijhydene.2014.09.058](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.058).
- [45] G. Maag, G. Zanganeh, and A. Steinfeld. Solar thermal cracking of methane in a particle-flow reactor for the co-production of hydrogen and carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(18):7676–7685, 2009. doi:[10.1016/j.ijhydene.2009.07.037](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.037).
- [46] S. Rodat, S. Abanades, E. Grivei, G. Patrianakos, A. Zygogianni, A. G. Konstandopoulos, and G. Flamant. Characterisation of carbon blacks produced by solar thermal dissociation of methane. *Carbon*, 49(9):3084–3091, 2011. doi:[10.1016/j.carbon.2011.03.030](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.030).

- [47] B. Parkinson, J. W. Matthews, T. B. McConaughy, D. C. Upham, and E. W. McFarland. Techno-economic analysis of methane pyrolysis in molten metals: Decarbonizing natural gas. *Chemical Engineering and Technology*, 40(6):1022–1030, 2017. doi:10.1002/ceat.201600414.
- [48] C. E. Jahnig, P. L. Silveston, and C. W. Tyson. A process for the production of coke, in particular hydrogen and elektrodenkoks, DE 1266273B, April 1968.
- [49] A. Bode, C. Anderlohr, J. Bernnat, F. Flick, F. Glenk, D. Klingler, G. Kolios, F. Scheiff, A. Wechsung, M. Hensmann, S. Möhring, G. Stubbe, C. Lizandara, A. Lange de Oliveira, S. A. Schunk, V. Göke, J. Hunfeld, D. Mihailowitsch, S. Pleintinger, H. Posselt, M. Weikl, H.-J. Zander, N. Antweiler, K. Büker, M. Eckbauer, M. Krüger, P. Marek, K. Rosermund, U. Janhsen, H. Mittelstädt, C. Möllers, D. Agar, and A. Munera-Parra. Feste und fluide Produkte aus Gas – FfPaG Schlussbericht. Technical report, BMBF FKZ 033RC1301 A-G, 2018.
- [50] T. Geißler, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravaran, G. Müller, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, and T. Wetzel. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 299:192–200, 2016. doi:10.1016/j.cej.2016.04.066.
- [51] N. Rahimi, D. Kang, J. Gelinas, A. Menon, M. J. Gordon, H. Metiu, and E. W. McFarland. Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts. *Carbon*, 151:181 – 191, 2019. doi:10.1016/j.carbon.2019.05.041.
- [52] N. Muradov, Z. Chen, and F. Smith. Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(10):1149–1158, 2005. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.005.
- [53] T. Keipi, V. Hankalin, J. Nummelin, and R. Raiko. Techno-economic analysis of four concepts for thermal decomposition of methane: Reduction of CO₂ emissions in natural gas combustion. *Energy Conversion and Management*, 110:1–12, 2016. doi:10.1016/j.enconman.2015.11.0570.
- [54] A. A. Munera Parra, F. Platte, and D. W. Agar. Multiplicity regions in a moving-bed reactor: Bifurcation analysis, model extension, and application for the high-temperature pyrolysis of methane. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 88(11):1703–1714, 2016. doi:10.1002/cite.201600069.
- [55] H. F. Abbas and W. M. A. Wan Daud. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3):1160–1190, 2010. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.0360.
- [56] A. Łamacz and G. Łabojko. CNT and H₂ production during CH₄ decomposition over Ni/CeZrO₂. II. Catalyst performance and its regeneration in a fluidized bed. *ChemEngineering*, 3(1), 2019. doi:10.3390/chemengineering3010025.

- [57] N. Muradov. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(11):1165–1175, 2001. doi:10.1016/S0360-3199(01)00073-8.
- [58] M. Kheirollahivash, F. Rashidi, and M. Moshrefi. Hydrogen production from methane decomposition using a mobile and elongating arc plasma reactor. *Plasma Chem Plasma Process*, 39:445–459, 2019. doi:10.1007/s11090-018-9950-y.
- [59] S. Rodat, S. Abanades, E. Grivei, G. Patrianakos, A. Zygogianni, A. G. Konstandopoulos, and G. Flamant. Characterisation of carbon blacks produced by solar thermal dissociation of methane. *Carbon*, 49(9):3084–3091, 2011. doi:10.1016/j.carbon.2011.03.030.
- [60] M. Gautier, V. Rohani, and L. Fulcheri. Direct decarbonization of methane by thermal plasma for the production of hydrogen and high value-added carbon black. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(47):28140–28156, 2017. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.021.
- [61] N. Muradov and T. Veziroğlu. From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(3):225–237, 2005. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.03.033.
- [62] A. Buttler and H. Spliethoff. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:2440–2454, 2018. doi:10.1016/j.rser.2017.09.003.
- [63] Air Liquide. Inauguration of the world’s largest PEM electrolyzer. URL: <https://www.airliquide.com/stories/industry/inauguration-worlds-largest-pem-electrolyzer-produce-decarbonized-hydrogen> [last checked 09.03.2022].
- [64] sunfire. GrInHy2.0: Sunfire liefert weltweit größten Hochtemperatur-Elektrolyseur an Salzgitter Flachstahl. URL: <https://www.sunfire.de/de/news/detail/sunfire-liefert-weltweit-groessten-hochtemperatur-elektrolyseur-an-salzgitter-flachstahl> [last checked 09.03.2022].
- [65] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(52):30470–30492, 2017. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.
- [66] A. Pandiyan, A. Uthayakumar, R. Subrayan, S. W. Cha, and S. B. Krishna Moorthy. Review of solid oxide electrolysis cells: A clean energy strategy for hydrogen generation. *Nanomaterials and Energy*, 8(1):2–22, 2019. doi:10.1680/jnaen.18.00009.
- [67] A. Buttler and H. Spliethoff. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:2440–2454, 2018. doi:10.1016/j.rser.2017.09.003.

- [68] P. Trinke, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach. Experimental evidence of increasing oxygen crossover with increasing current density during PEM water electrolysis. *Electrochemistry Communications*, 82:98–102, 2017. doi:10.1016/j.elecom.2017.07.018.
- [69] D. Bessarabov, A. Kruger, S. M. Luopa, J. Park, A. A. Molnar, and K. A. Lewinski. Gas crossover mitigation in PEM water electrolysis: Hydrogen cross-over benchmark study of 3M's Ir-NSTF based electrolysis catalyst-coated membranes. *ECS Transactions*, 75(14):1165–1173, 2016. doi:10.1149/07514.1165ecst.
- [70] J. Haverkort and H. Rajaei. Electro-osmotic flow and the limiting current in alkaline water electrolysis. *Journal of Power Sources Advances*, 6:100034, 2020. doi:10.1016/j.powera.2020.100034.
- [71] C. H. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1):17–60, 2001. doi:10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [72] Hydrogen research projects. Technical report, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e. V., 2020. URL: <https://www.dvgw.de/medien/dvgw/leistungen/publikationen/dvgw-h2-wasserstoff-forschungsprojekte-broschuere-en.pdf>.
- [73] U. Lubenau. Auswirkungen der veränderten Gasbeschaffenheitsanforderungen auf Gasversorger. Technical report, DBI - Gastecnologisches Institut gGmbH Freiberg, 2016. URL: https://www.dbi-gruppe.de/files/PDFs/Dokumente/11_GWB/00_GaswirtschaftlicherBeirat_Gasbeschaffenheit.pdf.
- [74] U. Lubenau and D. Baumann. Wasserstoffqualitätsanforderungen. Technical report, DBI - Gastecnologisches Institut gGmbH Freiberg, 2020. URL: https://www.dbi-gruppe.de/files/PDFs/Dokumente/11_GWB/2020_Bericht%20GWB_31.pdf.
- [75] E. P. Bartlett. The concentration of water vapor in compressed hydrogen, nitrogen and a mixture of these gases in the presence of condensed water. *Journal of the American Chemical Society*, 49(1):65–78, 1927. doi:10.1021/ja01400a010.
- [76] Z. Du, C. Liu, J. Zhai, X. Guo, Y. Xiong, W. Su, and G. He. A review of hydrogen purification technologies for fuel cell vehicles. *Catalysts*, 11(3), 2021. doi:10.3390/catal110303930.
- [77] A. Schönbacher. *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*. Engineering online library. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN:9783642563089.
- [78] A. Mersmann, M. Kind, and J. Stichlmair. *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2006. ISBN:9783540280521.
- [79] S. SIRCAR and T. C. GOLDEN. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. *Separation Science and Technology*, 35(5):667–687, 2000. doi:10.1081/SS-100100183.

- [80] A. Abdeljaoued, F. Relvas, A. Mendes, and M. H. Chahbani. Simulation and experimental results of a psa process for production of hydrogen used in fuel cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1):338–355, 2018. doi: [10.1016/j.jece.2017.12.010](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.010).
- [81] S. Rodat, S. Abanades, and G. Flamant. Methane Decarbonization in Indirect Heating Solar Reactors of 20 and 50 kW for a CO₂-Free Production of Hydrogen and Carbon Black. *Journal of Solar Energy Engineering*, 133(3), 2011. doi: [10.1115/1.4004238](https://doi.org/10.1115/1.4004238).
- [82] B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, G. Müller-Syring, M. Henel, and K. Sundmacher. Optimal configuration and pressure levels of electrolyzer plants in context of power-to-gas applications. *Applied Energy*, 167:107–124, 2016. doi: [10.1016/j.apenergy.2016.01.038](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.038).
- [83] Y. Ligen, H. Vrubel, and H. Girault. Energy efficient hydrogen drying and purification for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(18):10639–10647, 2020. doi: [10.1016/j.ijhydene.2020.02.035](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.035).
- [84] G. Tjarks, A. Gibelhaus, F. Lanzerath, M. Müller, A. Bardow, and D. Stolten. Energetically-optimal PEM electrolyzer pressure in power-to-gas plants. *Applied Energy*, 218:192–198, 2018. doi: [10.1016/j.apenergy.2018.02.155](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.155).
- [85] Hazer Group Limited. Preliminary conceptual modelling & economic analysis of the hazer process. URL: <https://www.hazergroup.com.au/wp/wp-content/uploads/2018/02/43s02ddyppy15.pdf?platform=hootsuite> [last checked 09.03.2022].
- [86] A. R. da Costa Labanca. Carbon black and hydrogen production process analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(47):25698–25707, 2020. doi: [10.1016/j.ijhydene.2020.03.081](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.081).
- [87] thyssenkrupp Uhde Chlorine Engineers. Hydrogen from water electrolysis - solutions for sustainability. URL: <https://www.thyssenkrupp-uhde-chlorine-engineers.com/en/products/water-electrolysis-hydrogen-production> [last checked 09.03.2022].
- [88] McPhy. Elektrolyseure. URL: <https://mcphy.com/de/anlagen-dienstleistungen/elektrolyseure/> [last checked 09.03.2022].
- [89] Green Hydrogen Systems. Electrolysis equipment for every scale. URL: <https://greenhydrogen.dk/#electrolysers> [last checked 09.03.2022].
- [90] Nel ASA. Water electrolyzers / hydrogen generators. URL: <https://nelhydrogen.com/water-electrolysers-hydrogen-generators/> [last checked 09.03.2022].
- [91] Cummins. Hydrogen generation storing power, naturally. URL: <https://www.cummins.com/new-power/applications/about-hydrogen> [last checked 09.03.2022].

-
- [92] Siemens Energy. Hydrogen solutions your partner for sustainable hydrogen generation. URL: <https://www.siemens-energy.com/global/en/offerings/renewable-energy/hydrogen-solutions.html> [last checked 09.03.2022].
- [93] ITM Power. Products. URL: <https://www.itm-power.com/products> [last checked 09.03.2022].
- [94] Plug Power. Hydrogen electrolyzers. URL: <https://www.plugpower.com/hydrogen/hydrogen-electrolyzers/> [last checked 09.03.2022].
- [95] H-TEC SYSTEMS. PEM-Elektrolyseure für ein nachhaltiges Energiesystem. URL: <https://www.h-tec.com/produkte/#> [last checked 09.03.2022].
- [96] Green H2 Systems FEST Group. PEM-Elektrolyseure. URL: <https://www.green-h2-systems.de/de/Technologie.html> [last checked 09.03.2022].
- [97] Sunfire. Sunfire-hylink soec. URL: <https://www.sunfire.de/de/wasserstoff> [last checked 09.03.2022].
- [98] Bloom Energy. Affordable clean hydrogen starts here. URL: <https://www.bloomenergy.com/bloomelectrolyzer/> [last checked 09.03.2022].
- [99] L. Wang, M. Chen, R. Küngas, T.-E. Lin, S. Diethelm, F. Maréchal, and J. Van herle. Power-to-fuels via solid-oxide electrolyzer: Operating window and techno-economics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110:174–187, 2019. doi:10.1016/j.rser.2019.04.071.
- [100] A. A. AlZahrani and I. Dincer. Exergoeconomic analysis of hydrogen production using a standalone high-temperature electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(27):13899–13907, 2021. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.055.
- [101] A. Martínez-Rodríguez and A. Abánades. Comparative analysis of energy and exergy performance of hydrogen production methods. *Entropy*, 22(11), 2020. doi:10.3390/e22111286.
- [102] J. Aicart, F. Usseglio-Viretta, J. Laurencin, M. Petitjean, G. Delette, and L. Dessemond. Operating maps of high temperature H₂O electrolysis and H₂O+CO₂ co-electrolysis in solid oxide cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(39):17233–17246, 2016. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.269.
- [103] M. Suermann, T. Gimpel, L. Bühre, W. Schade, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach. Femtosecond laser-induced surface structuring of the porous transport layers in proton exchange membrane water electrolysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(9):4898–4910, 2020. doi:10.1039/C9TA12127G.
- [104] M. Koj, T. Gimpel, W. Schade, and T. Turek. Laser structured nickel-iron electrodes for oxygen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25):12671–12684, 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.030.

- [105] A. A. Munera Parra. *Reactor design, modeling and optimization for the high-temperature methane pyrolysis and the reverse water-gas shift reaction*. Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2018. URL: <http://dx.doi.org/10.17877/DE290R-19879>.
- [106] Statistical review of world energy 2021, 70th edition, 2021. URL: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
- [107] J. Kupecki, K. Motylinski, S. Jagielski, M. Wierzbicki, J. Brouwer, Y. Naumovich, and M. Skrzyplikiewicz. Energy analysis of a 10 kW-class power-to-gas system based on a solid oxide electrolyzer (soe). *Energy Conversion and Management*, 199:111934, 2019. doi:10.1016/j.encomman.2019.111934.
- [108] J. Mougín, S. D. Iorio, A. Chatroux, T. Donnier-Marechal, G. Palcoux, M. Petitjean, and G. Roux. Development of a solid oxide electrolysis stack able to operate at high steam conversion rate and integration into a SOE system. 78(1):3065–3075, 2017. doi:10.1149/07801.3065ecst.
- [109] stakpure GmbH. Revers-Osmose und Elektro-Deionisation. URL: https://www.stakpure.de/wp-content/uploads/stakpure_pros_roed_de.pdf [last checked 09.03.2022].
- [110] M. Steinberg. Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO₂ emission. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(6):419–425, 1998. doi:10.1016/S0360-3199(97)00092-X.
- [111] S. Rodat, S. Abanades, J. Coulié, and G. Flamant. Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor. *Chemical Engineering Journal*, 146(1):120–127, 2009. doi:10.1016/j.cej.2008.09.008.
- [112] T. Keipi, T. Li, T. Løvås, H. Tolvanen, and J. Konttinen. Methane thermal decomposition in regenerative heat exchanger reactor: Experimental and modeling study. *Energy*, 135:823–832, 2017. doi:10.1016/j.energy.2017.06.176.
- [113] B. Yildiz, J. Smith, T. Sofu, and N. E. Division. Thermal-fluid and electrochemical modeling and performance study of a planar solid oxide electrolysis cell: Analysis on SOEC resistances, size, and inlet flow conditions. 2008. doi:10.2172/934425.
- [114] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M. Fowler, P. Douglas, E. Entchev, and M. Douglas. Performance comparison of fick’s, dusty-gas and stefan–maxwell models to predict the concentration overpotential of a sofc anode. *Journal of Power Sources*, 122(1):9–18, 2003. doi:10.1016/S0378-7753(02)00724-3.
- [115] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O’Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, fifth edition, 2001. ISBN:9780070116825.
- [116] K. T. Jacob and S. Seetharaman. Thermodynamic stability of metallurgical coke relative to graphite. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25(1):149–151, 1994. doi:10.1007/BF02663188.

- [117] J. Schefold, A. Brisse, and H. Poepke. Long-term steam electrolysis with electrolyte-supported solid oxide cells. *Electrochimica Acta*, 179:161–168, 2015. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.141.
- [118] A. Zekri, M. Knipper, J. Parisi, and T. Plaggenborg. Microstructure degradation of Ni/CGO anodes for solid oxide fuel cells after long operation time using 3D reconstructions by fib tomography. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:13767–13777, 2017. doi:10.1039/C7CP02186K.
- [119] V. Yurkiv, R. Costa, Z. Ilhan, A. Ansar, and W. G. Bessler. Impedance of the surface double layer of LSCF/CGO composite cathodes: An elementary kinetic model. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(4):F480–F492, 2014. doi:10.1149/2.070404jes.
- [120] A. Leonide. *SOFC modelling and parameter identification by means of impedance spectroscopy*. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, Aug 2010. doi:10.5445/KSP/1000019173.
- [121] A. Leonide, Y. Apel, and E. Ivers-Tiffée. SOFC modeling and parameter identification by means of impedance spectroscopy. *ECS Transactions*, 19(20):81–109, dec 2009. doi:10.1149/1.3247567.
- [122] M. Riedel, M. Heddrich, and K. Friedrich. Analysis of pressurized operation of 10 layer solid oxide electrolysis stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(10):4570–4581, 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.168.
- [123] L. van Biert, M. Godjevac, K. Visser, and P. Aravind. Dynamic modelling of a direct internal reforming solid oxide fuel cell stack based on single cell experiments. *Applied Energy*, 250:976–990, 2019. doi:10.1016/j.apenergy.2019.05.053.
- [124] L. van Biert, K. Visser, and P. Aravind. A comparison of steam reforming concepts in solid oxide fuel cell systems. *Applied Energy*, 264:114748, 2020. doi:10.1016/j.apenergy.2020.114748.
- [125] O. Posdziech, K. Schwarze, and J. Brabandt. Efficient hydrogen production for industry and electricity storage via high-temperature electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(35):19089–19101, 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.169.
- [126] M. Riedel, M. Heddrich, A. Ansar, Q. Fang, L. Blum, and K. Friedrich. Pressurized operation of solid oxide electrolysis stacks: An experimental comparison of the performance of 10-layer stacks with fuel electrode and electrolyte supported cell concepts. *Journal of Power Sources*, 475:228682, 2020. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228682.
- [127] J. Brabandt and O. Posdziech. System approach of a pressurized high-temperature electrolysis. *ECS Transactions*, 78(1):2987–2995, may 2017. doi:10.1149/07801.2987ecst.

- [128] J. Schefold, H. Poepke, and A. Brisse. Solid oxide electrolyser cell testing up to the above 30,000 h time range. *ECS Transactions*, 97(7):553–563, 2020. doi: [10.1149/09707.0553ecst](https://doi.org/10.1149/09707.0553ecst).
- [129] M. Walter. *Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren fuer Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich*. PhD thesis, Universitaet Duisburg-Essen, 2003. URL: https://duepublico2.uni-due.de/receive/duepublico_mods_00005530.
- [130] C. A. Grande. *PSA Technology for H2 Separation*, chapter 21, pages 489–508. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. doi: [10.1002/9783527674268.ch21](https://doi.org/10.1002/9783527674268.ch21).
- [131] B. Linnhoff. Pinch analysis - a state-of-the-art overview. *Chemical Engineering Research and Design; (United Kingdom)*, 71:A5:502–522, 1993.
- [132] R. Rivero and M. Garfias. Standard chemical exergy of elements updated. *Energy*, 31(15):3310–3326, 2006. doi: [10.1016/j.energy.2006.03.020](https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.020).

A Anhang

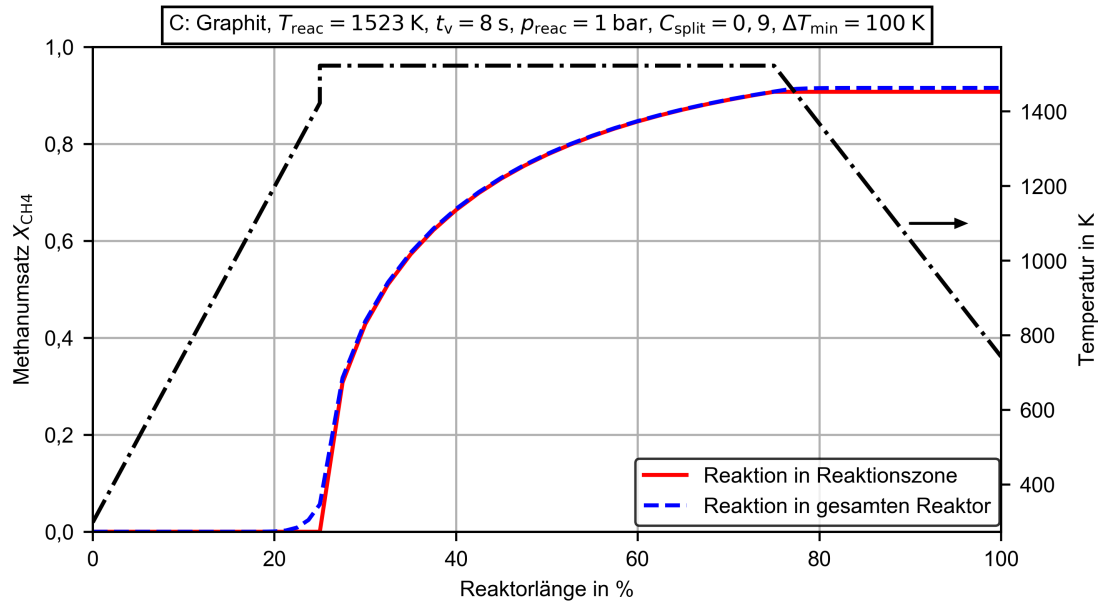


Abbildung A1: Methanumsatz für den Wanderbett-Reaktor in Abhängigkeit der Weglänge innerhalb des Reaktors. Es wird unterschieden zwischen einer Reaktion die ausschließlich innerhalb der Reaktionszone abläuft und einer im gesamten Reaktor stattfindenden Reaktion. Vereinfachend wird dem TDM-Reaktor reines Methan zugeführt. Weiterhin ist der zugrundeliegende Temperaturverlauf im Reaktor dargestellt. Es wird angenommen, dass die Wärmeübergangszonen jeweils 50% der Länge der Reaktionszone einnehmen [105]. Zur Modellierung werden die aus den Wärmeübergangszonen berechneten Temperaturprofile der Gasphase in zusätzliche kinetische Reaktoren für die untere und die obere Wärmeübergangszone implementiert.

Stoffstrom	1	2	3	4	5	6	7
Spez. Stoffmengenstrom in mol/Nm ³ _{H₂}	22,72	37,53	63,13	63,13	60,71	60,71	44,62
Temperatur in K	298,15	298,10	688,83	298,15	298,15	298,15	298,15
Druck in bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	14,00	14,00
Stoffmengenanteil in %							
Wasserstoff	0,00	28,00	88,76	88,76	92,30	92,30	92,30
Methan	96,43	62,31	2,54	2,54	2,64	2,64	
Kohlenstoff (Graphit)	0,00	0,00	3,83	3,83	0,00	0,00	0,00
Wasser	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Kohlenstoffmonoxid	0,00	5,57	3,60	3,60	3,74	3,74	3,74
Kohlenstoffdioxid	0,40	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stickstoff	0,28	2,12	1,26	1,26	1,31	1,31	1,31
Ethan	2,89	1,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stoffstrom	8	9	10	11	12	13	14
Spez. Stoffmengenstrom in mol/Nm ³ _{H₂}	16,09	44,62	16,09	1,29	14,81	98,42	77,84
Temperatur in K	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	398,10	398,10
Druck in bar	14,00	700,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Stoffmengenanteil in %							
Wasserstoff	100,00	100,00	70,96	70,96	70,96	0,00	0,00
Methan	0,00	0,00	9,96	9,96	9,96	0,00	0,00
Kohlenstoff (Graphit)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00
Wasser	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00
Kohlenstoffmonoxid	0,00	0,00	14,11	14,11	14,11	0,00	0,00
Kohlenstoffdioxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stickstoff	0,00	0,00	4,95	4,95	4,95	0,00	0,00
Ethan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stoffstrom	15	16	17	18	19	20	
Spez. Stoffmengenstrom in mol/Nm ³ _{H₂}	77,84	20,58	2,42	23,00	23,00	0,00	
Temperatur in K	298,15	398,10	298,15	388,95	298,15	0,00	
Druck in bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	
Stoffmengenanteil in %							
Wasserstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Methan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Kohlenstoff (Graphit)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00	
Wasser	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Kohlenstoffmonoxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Kohlenstoffdioxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Stickstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Ethan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Tabelle A1: Stoffstromtabelle des TDM-Systems für die Basisfall-Simulation mit Graphit als Kohlenstofferscheinungsart. Die Stoffströme sind dem Fließbild in Abbildung 4.1 zugeordnet.

A Anhang

Stoffstrom	1	2	3	4	5	6	7
Spez. Stoffmengenstrom in mol/Nm ³ _{H2}	45,31	56,94	56,94	56,94	56,94	64,68	64,68
Temperatur in °C	25,00	25,00	98,35	101,77	150,44	141,23	676,43
Druck in bar	1,00	1,18	1,13	1,08	1,03	1,03	1,03
Dampfanteil, molar	0,00	0,00	0,00	0,20	1,00	1,00	1,00
Stoffmengenanteil in %							
Wasser	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	89,98	89,98
Wasserstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,02	10,02
Sauerstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stickstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stoffstrom	8	9	10	11	12	13	14
Spez. Stoffmengenstrom in mol/Nm ³ _{H2}	64,68	64,68	64,68	64,69	63,50	55,76	46,90
Temperatur in °C	820,00	820,58	191,23	55,71	55,71	55,71	25,00
Druck in bar	1,02	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00	40,00
Dampfanteil, molar	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00
Stoffmengenanteil in %							
Wasser	89,98	17,85	17,85	17,85	16,31	16,31	0,49
Wasserstoff	10,02	82,15	82,15	82,15	83,69	83,69	99,51
Sauerstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stickstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stoffstrom	15	16	17	18	19	20	21
Spez. Stoffmengenstrom in mol/Nm ³ _{H2}	46,71	44,62	44,62	2,09	7,74	7,74	9,05
Temperatur in °C	25,00	25,00	25,00	25,00	55,71	63,46	39,73
Druck in bar	40,00	40,00	700,00	1,00	1,00	1,03	1,00
Dampfanteil, molar	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	0,00
Stoffmengenanteil in %							
Wasser	0,10	0,00	0,00	2,11	16,31	16,31	100,00
Wasserstoff	99,90	100,00	100,00	97,89	83,69	83,69	0,00
Sauerstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stickstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stoffstrom	22	23	24	25	26	27	28
Spez. Stoffmengenstrom in mol/Nm ³ _{H2}	10,24	11,63	65,49	65,49	65,49	65,49	88,82
Temperatur in K	41,58	41,99	25,00	32,20	770,59	820,00	820,59
Druck in bar	1,00	1,18	1,00	1,03	1,03	1,02	1,01
Dampfanteil, molar	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Stoffmengenanteil in %							
Wasser	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Wasserstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sauerstoff	0,00	0,00	21,00	21,00	21,00	21,00	41,75
Stickstoff	0,00	0,00	79,00	79,00	79,00	79,00	58,25
Stoffstrom	29	30					
Spez. Stoffmengenstrom in mol/Nm ³ _{H2}	88,82	88,82					
Temperatur in K	300,03	118,35					
Druck in bar	1,01	1,00					
Dampfanteil, molar	1,00	1,00					
Stoffmengenanteil in %							
Wasser	0,00	0,00					
Wasserstoff	0,00	0,00					
Sauerstoff	41,75	41,75					
Stickstoff	58,25	58,25					

Tabelle A2: Stoffstromtabelle des SOEL-Systems für die Basisfall-Simulation mit PSA als Wasserstoffaufbereitungsverfahren. Die Stoffströme sind dem Fließbild in Abbildung 4.2 zugeordnet.

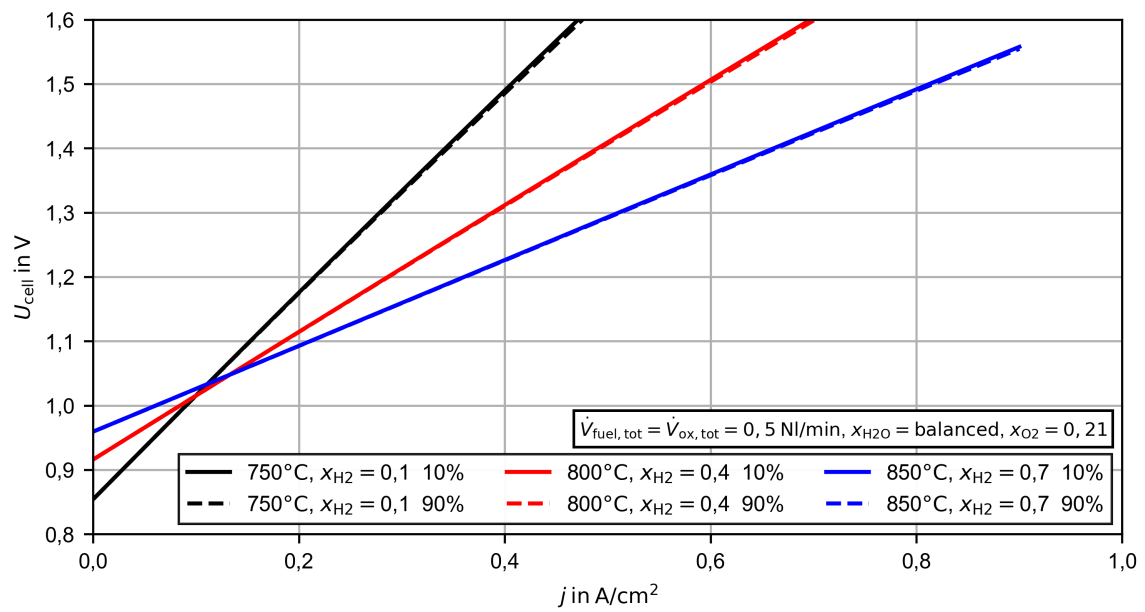
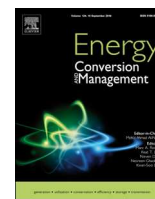


Abbildung A2: Vergleich der berechneten Strom-Spannungskennlinien des parametrisierten Modells für $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}} = 10\% \cdot R_{\text{pol,P3+P4}}$ und $R_{\text{pol,P3+P4}}^{\text{fuel}} = 90\% \cdot R_{\text{pol,P3+P4}}$.

B Publikationen

B.1 Publikation 1: Hydrogen production by methane decomposition: Analysis of thermodynamic carbon properties and process evaluation



Hydrogen production by methane decomposition: Analysis of thermodynamic carbon properties and process evaluation

T. Marquardt^{a,*}, A. Bode^b, S. Kabelac^a

^a Institute of Thermodynamics, Leibniz University Hannover, An der Universität 1, 30823 Garbsen, Germany

^b BASF SE, Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen, Germany



ARTICLE INFO

Keywords:

Methane decomposition
Methane pyrolysis
Carbon properties
Hydrogen production

ABSTRACT

Methane decomposition is a promising approach to reduce the carbon footprint of hydrogen production. Solid carbon is one of the products and can improve the economics as a valuable byproduct or it is to be stored. The morphology of the produced carbon affects not only its economic value, but thermodynamic properties as well. Thermodynamic properties of graphite are usually used for modelling and simulation tasks for methane decomposition. In this study, the impact of the produced carbon type on the decomposition of methane is analyzed. Based on experimental data from literature for e.g. amorphous carbon, carbides, carbon filaments and nanotubes, the equilibrium of the methane decomposition reaction in dependence of temperature and carbon type is evaluated. The highest equilibrium methane conversion is observed for multiwall carbon nanotubes and the lowest for coke as carbon product. If another carbon morphology than graphite occurs, the reaction enthalpy is, in average, increased by 17.6%. To evaluate the potential influence on a production process, a methane decomposition process based on an electrically heated moving bed reactor is simulated. The specific electrical energy input and the methane consumption is calculated in dependence of the main process parameters and the produced carbon type. In a base case simulation the specific electrical energy input is 1.13 kWh/Nm³. About 60% of the electrical power is required for heating the reactor. The energy input is highly affected by the amount of recycled bed material, the effectiveness of heat transfer, the methane conversion and by the carbon type. In the simulated temperature range of between 800 and 1300 K, the specific electrical energy input for a produced carbon type that differs from graphite is in average increased by 14.2% and by 58% in maximum. Further research on thermodynamic properties of different carbon types and their relevance for different methane pyrolysis processes is required.

1. Introduction

Hydrogen is an important raw material in chemical and petrochemical industry. The world wide production capacity of 70 million tons per year is mainly used for ammonia production and in refineries [1]. Furthermore it is worldwide discussed as a promising energy carrier in a future energy system [2]. Key challenges for a successful application are reviewed by Abdalla et al. [3].

If hydrogen shall contribute to a reduction in greenhouse gas (GHG) emissions, it needs a transformation in the production process. Actually hydrogen is mainly produced by methane steam reforming (48%), oil/naphtha reforming (30%) and coal gasification (18%) [4]. All processes have in common the emission of carbon dioxide. The production of hydrogen by methane steam reforming (SMR), for example, produces GHG emissions of 11.89 kg_{CO₂,eq}/kg_{H₂}, while 74.8% of these emissions

are directly accounted to the plant operation [5]:



Reaction (1) is a combination of the methane steam reforming and the following water gas shift (WGS) reaction. An alternative production process without the direct emission of carbon dioxide is the thermal decomposition of methane (TDM) also called methane pyrolysis:



The thermal decomposition of methane to solid carbon and hydrogen is an endothermic reaction. The standard reaction enthalpy of reaction (2) per mole hydrogen, at a temperature of 298 K and a pressure of 1 bar, is 37.4 kJ/mol_{H₂}. This is lower than the standard reaction enthalpy of the combined SMR and WGS reaction, which is 41.25 kJ/mol_{H₂} calculated with steam as reactant or 63.26 kJ/mol_{H₂} for liquid water. Furthermore, the produced carbon could be a valuable byproduct to improve the

* Corresponding author.

E-mail address: marquardt@ift.uni-hannover.de (T. Marquardt).

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113125>

Received 16 April 2020; Received in revised form 16 June 2020; Accepted 17 June 2020

Available online 10 July 2020

0196-8904/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Nomenclature*Abbreviations*

CTR	carbon transformation reaction
FC	filamentous carbon
HEX	heat exchange
MWCNT	multiwall wall carbon nanotubes
SMR	methane steam reforming
SWCNT	single wall carbon nanotubes
TDM	thermal decomposition of methane
WGS	water gas shift

Constants

F	Faraday constant 96485 As/mol
R_m	universal gas constant 8.3145 J/molK

Greek Symbols

ΔT_{\log}	logarithmic temperature difference
$\Delta^R Z_j$	reaction variable for reaction j
η_{feed}	feed efficiency
μ_i	chemical potential of component i
φ_i	fugacity coefficient of component i

Latin Symbols

\dot{n}_i	molar flow of component i
	transferred heat in zone i
\dot{V}_i^N	standard volume flow of component i

a	activity coefficient
C_{split}	carbon split ratio
E_{spec}	specific electrical energy input
G	molar Gibbs energy
H	molar enthalpy
K	equilibrium constant
kA_i	heat transfer number of zone i
n	number of transferred electrons
p	pressure
P_{el}	electric power
Rec_{gas}	recycle ratio
Rec_{bed}	bed recycle ratio
S	molar entropy
T	temperature
$U_{\text{cell},0}$	open circuit voltage
X_{CH_4}	methane conversion
x_i	mole fraction of component i
z	reaction conversion

Superscripts and Subscripts

0, i	pure component i
0	standard state
C	carbon type C
f	formation
ig	ideal gas
in	inlet
m	molar
out	outlet
R	reaction value

process economics, for example in form of carbon nanotubes [6]. In early applications of methane decomposition the production of carbon and not hydrogen was focused, for example, the production of synthetic graphite, electrode carbon for alumina industry or carbon black [7]. In the more recent years the ability to produce hydrogen without direct CO₂ emissions is emphasized [8].

In a study of Machhammer et al. [9], TDM is compared to SMR, water electrolysis, coal gasification and biomass gasification for large scale hydrogen production. The processes are compared by the carbon footprint and the hydrogen production costs. Process parameters of TDM are based on a non-published thermodynamic analysis. While coal gasification and SMR are the most economic options, the electrically heated TDM is a reasonable compromise from an economic and ecological perspective.

In a techno-economic analysis of Parkinson et al. [10], different molten metal TDM processes are compared to SMR. Starting at a level of cost for CO₂ emission of 78 \$/t and a carbon product value of 200 \$/t, an electrically heated pyrolysis process is cost competitive to the SMR. The economics of the process strongly depends on the methane conversion and the carbon product value. In an economic study of Keipi et al. [11], TDM is also compared to SMR and water electrolysis. It was found that TDM is most suited for small and medium scale hydrogen production. In comparison to SMR and water electrolysis, the carbon dioxide emissions from TDM are the lowest. The carbon dioxide emissions from water electrolysis are accounted to the electricity generation mix. The lowest hydrogen production cost are found for SMR, but at a cost for CO₂ emission of 10 €/t and a carbon product cost of 310 €/t TDM is cost competitive. In all studies the process economics are highly influenced by the achievable carbon product value. The value of the carbon product depends on the carbon morphology and other quality parameters.

Most economic studies consider the carbon price and thus the

carbon quality as a variable, but the impact on process performance of the methane pyrolysis is not considered and graphite is used for the thermodynamic calculations. In experimental studies, a significant difference between the measured equilibrium composition and the calculated equilibrium, by assuming the produced carbon as graphite, is observed [12]. It is also well known, that the carbon morphology affects the thermodynamic properties, for example the enthalpy and entropy. However, to the authors' knowledge, no publication evaluates the equilibrium of the methane decomposition for a variation of the most relevant carbon types. In addition, it is not known how the different carbon types affect the performance of an entire methane pyrolysis process. This study aims at closing these knowledge gaps. Therefore, the reaction equilibrium of TDM in dependence of the carbon morphology/type is calculated and compared to graphite as the deposited carbon type. The equilibrium of the heterogeneous reaction is calculated using the Gibbs energy minimum. The thermodynamic properties for the different carbon types are taken from literature. To quantify the impact on process performance, the thermodynamic properties are implemented in a process simulation. The central element of the process is a heat integrated moving bed reactor, which was also considered in the studies of Keipi et al. [11,13,14] and Munera Parra et al. [15]. In addition to the carbon morphology, a sensitivity analysis of the main process parameters is presented.

2. Thermal methane decomposition process

2.1. Process concepts

Essential distinguishing features of published TDM process concepts are the heating source, the reactor concept and a catalyzed or non-catalyzed reaction.

2.1.1. Heating source

Solar power, as a regenerative heating source, is investigated for hydrogen and carbon black production [16]. The heat for the reaction can be provided directly [17] or indirectly [18] by the solar source. Rodat et al. [19] present an experimental analysis of an indirectly heated 50 kW reactor and a process analysis for an upscaled MW-process. Muradov et al. [20] present three TDM process concepts, which are fired by natural gas or by hydrogen. The heat is supplied directly, indirectly or an oxygen supply enables an autothermal reaction due to internal combustion. Despite the direct emission of CO₂, due to burning natural gas, the emissions can be reduced by a factor of 3–5 compared to conventional hydrogen production processes.

Beside solar power and burning fuels, the reaction heat for TDM could be supplied by electrical heating. In most of the experimental studies, an electric furnace is used, but a concept for a scaled up continuous industrial process is not published. Electrical energy can also be applied by resistive or inductive heating of a solid bed material, electric arc furnaces (for melting metal as heat transfer medium) or plasma heating. The latter was commercialized by Kvaerner and applied in 1999 at industrial scale for hydrogen and carbon black production [21]. However, in 2003 the plant was decommissioned. More recently a new plasma heated production plant for carbon black and hydrogen is under construction in Nebraska, USA [22]. Resistive or inductive heating of a bed material was patented in 1968 by Jahnig et al. for the pyrolysis process [23]. The theoretical implementation in TDM is presented by Munera Parra et al. [15]. A first implementation larger than lab-scale has been carried out by an industrial consortium led by BASF [24]. The technical feasibility of a long-term continuous operation still needs to be proven.

2.1.2. Reactor concept

Different reactor concepts are considered for methane pyrolysis: plasma gas/ gas–solid reactors, fixed/moving/fluidized gas–solid reactors and molten metal/salt reactors.

In a molten metal/salt reactor, methane is bubbling through the liquid metal/salt or a combination and decomposes into hydrogen and carbon. Due to the density difference between the produced carbon and the metal/salt, carbon can be removed from the liquid metal/salt surface [25,26]. An electric arc furnace could be used to supply the heat to the metal [10]. Long term tests in large scale, the compatibility and stability of the molten metal are remaining challenges [27].

Other reactor concepts are fixed bed, fluidized bed or moving bed reactors. The main challenge of all reactor types to operate continuously is the danger of blocking the reactor, due to agglomeration of solid carbon. Due to this, fixed bed reactors are till now not feasible for a long term continuous operation. Regarding to Muradov [28], a fluidized bed reactor is the most promising reactor type for large-scale TDM operation. The main advantages are the continuous withdrawal of the product carbon and a good heat and mass transfer between gas and solid phase. Another promising reactor type is the moving bed reactor, which also enables a continuous withdrawal of carbon from the reaction zone. This type of reactor was first patented by Jahnig et al. [29]. As presented by Keipi et al. [13,11] and Munera Parra et al. [15], a counter-current operation allows an efficient heat integration inside the reactor. Furthermore, the residence time of both phases can be chosen separately. A high residence time is crucial for high methane conversions and low byproduct concentrations [14].

2.1.3. Catalyzed or non-catalyzed reaction

In non-catalyzed reactors high temperatures of 1400 K or even more are required to reach high conversion and yield in reasonable residence time [30]. A catalyst allows a significant reduction of the reaction temperature. The most relevant catalyst in TDM are metal or carbon based materials. For metal catalyst nickel, iron and cobalt are most studied. Carbon catalysts are typically activated carbon or carbon black. Ashik et al. [31] present a more in depth review for the most relevant

catalyst types. The most critical aspect in catalyst reactions is the deactivation of the catalyst due to agglomeration of product carbon on the surface. Thus, a continuous operation is only possible employing a periodic catalyst regeneration. The main regeneration strategies are steam-, air- and CO₂-regeneration [30]. All these processes produce further CO₂ emissions and increase the carbon footprint. Typically, the regeneration is also not fully reversible.

2.2. Carbon products

In several investigations, it is observed that the morphology of product carbon in methane decomposition depends highly on the reaction conditions. An extensive literature survey about the resulting carbon product type in dependence of the catalyst and the reaction temperature is presented by Muradov et al. [32] and Keipi et al. [33]. Due to their high catalytic activity, Ni-based catalysts are of great interest. At reaction temperatures below 1000 K valuable carbon products like filamentous carbon (FC) [34], singlewall carbon nanotubes (SWCNT) [35], multiwall carbon nanotubes (MWCNT) [36] or carbon nanofibers [37] are formed. Fe-based catalysts are used at slightly higher temperatures than nickel and produce FC [38], MWCNT [39] or carbon sheets [6]. Catalysts on the basis of cobalt are operated in a similar temperature range as iron and the deposited carbon products are MWCNT [40], carbon nanofibers or FC [41]. As can be seen, the carbon products for metal catalyzed TDM are typically FC, carbon nanofibers or carbon nanotubes (SWCNT or MWCNT).

Compared to metal catalysts, the catalytic activity of carbon catalysts is typically lower, but carbon is more stable and tolerates higher temperatures, thus an increased methane conversion can be achieved. Another advantage is that, depending on the process concept, no regeneration or separation step for the carbon product is necessary [30]. The morphology of the carbon product, which is deposited on carbon catalysts, is disordered or turbostratic [42]. For activated carbon, Guil-Lopez et al. [43] reports carbon black as the carbon product. Carbon black as catalyst produces graphite like [44] or amorphous carbon [43]. Non-catalyzed TDM is typically operated at temperatures above 1400 K. Main carbon products are carbon black [18], graphite like carbon [45] or coke [46]. As stated above, the carbon type and thus the price highly affects the economics of the entire TDM process. Furthermore the carbon type affects the thermodynamics of the TDM reaction, as already shown in 1912 by Pring et al. [47]. A literature survey for experimentally obtained thermodynamic data for various carbon morphologies and the influence on carbon deposition in the C–H–O system is presented by Jaworski et al. [48].

3. Modeling approach

3.1. Reaction equilibrium

High temperatures and low pressures are favorable process conditions for high methane conversions in TDM reaction [49]. The methane conversion X_{CH_4} is defined by the input and output flow of methane:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}} - \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}}} \quad (3)$$

The maximum methane conversion in Eq. (3) is limited by the heterogeneous reaction equilibrium. At constant temperature and constant pressure, the equilibrium is characterized by the minimized molar Gibbs energy G :

$$\left(\frac{dG}{dz} \right)_{T,p} = 0 = \sum_{i=0}^N \nu_i \mu_i, \quad (4)$$

where ν_i is the stoichiometric coefficient of component i . The reaction conversion z is directly connected to the methane conversion by Eq. (5):

$$z = X_{\text{CH}_4} \cdot \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}} \quad (5)$$

The chemical potential μ_i for each component in the gas mixture can be expressed as:

$$\mu_i = G_{0,i}^{\text{ig}}(T, p) + R_m T [\ln x_i + \ln \varphi_i(T, p, x_i)], \quad (6)$$

and for the solid component as:

$$\mu_i = G_{0,i}(T, p) + R_m T \ln a_i(T, p, x_i), \quad (7)$$

where the subscript 0,i means the pure component i. The fugacity coefficient φ_i is used to extend the chemical potential from the ideal gas case, the activity coefficient a_i is used to extend the pure component chemical potential by the residual (excess) potential. After rearranging Eq. (4), (6) and (7) follows the equilibrium condition for the TDM reaction:

$$\ln \left(\frac{x_{\text{H}_2}^2}{x_{\text{CH}_4}} \right) = - \frac{\Delta^R G_{\text{TDM}}}{R_m T} - \ln \left(\frac{\varphi_{\text{H}_2}^2 a_C}{\varphi_{\text{CH}_4}} \right). \quad (8)$$

At high temperatures and low pressures, the gas mixture can be assumed as ideal and each fugacity coefficient in Eq. (8) is equal to one. If the deposited carbon is a pure solid phase and is not dissolved in another solid phase the activity becomes also one. Typically the left side of Eq. (8) is defined as the equilibrium constant $\ln(K)$ or $\ln(K_p)$ if the mole fractions are replaced by the partial pressures. The reaction Gibbs energy can be calculated from the Gibbs energies of the pure components hydrogen, methane and the deposited carbon. If the morphology of the deposited carbon is different to graphite or diamond, the necessary properties are not available in common property tables like NIST [50]. Based on measurements of the reaction equilibrium for methane decomposition and the resulting equilibrium composition in the gas phase, the reaction Gibbs energy, which considers the actual carbon morphology, can be calculated. By comparing the resulting reaction Gibbs energy to the theoretical value of the reaction Gibbs energy which considers graphite as carbon morphology it follows:

$$\Delta G_{\text{C-graphite}} = \Delta^R G_{\text{TDM,C}} - \Delta^R G_{\text{TDM,graphite}}, \quad (9)$$

which describes the Gibbs energy difference between the observed carbon morphology (C) and graphite. In the following, the Gibbs energy difference is named as formation Gibbs energy of the observed carbon morphology G_C^f .

Some authors in the literature carried out equilibrium measurements for the methane decomposition reaction. Yu [53] measured the equilibrium of ten different metallurgical coke in the CH₄ – C – H₂ system. The equilibrium of methane decomposition on a Ni catalyst was measured by de Bokx et al. [54], Rostrup et al. [55] and Snoeck et al. [56]. In addition, de Bokx et al. measured the equilibrium using a Fe catalyst. In all measurements, filamentous carbon and a carbide phase are formed. Therefore, it must be considered that the given equilibrium constant is not related to a single carbon phase. A more precise method

to obtain the formation Gibbs energy G_C^f of a defined carbon morphology is based on electrochemical measurements. The open circuit voltage $U_{\text{cell},0}$ (OCV) of a solid state galvanic cell with a graphite electrode and an electrode containing the carbon sample, is related to the formation Gibbs energy as follows:

$$G_C^f = -U_{\text{cell},0} \cdot n \cdot F. \quad (10)$$

In Eq. (10), n is the number of transferred electrons and F the Faraday constant. In this method, the cell voltage $U_{\text{cell},0}$ is measured in dependence of the temperature. Jacob et al. [51] presents a cell with CaF₂ as an electrolyte and a coke containing electrode. In the studies of Gozzi et al. [60,58] a cell with the same electrolyte is used to investigate SWCNT-Bundles and MWCNT. A third method to obtain G_C^f is the combustion calorimetry, which gives the enthalpy, in combination with the calculation of the entropy on the basis of heat capacity data. Levenchenko et al. [59] use this method to obtain the thermodynamic properties for SWCNT.

In this study the above mentioned experimental studies, which are summarized in Table 1, are used to obtain the thermodynamic properties for the calculation of methane decomposition equilibrium in dependence of the morphology of the deposited carbon. For filamentous carbon and a carbide phase, the shares of each phase are not known. Thus, both carbon phases are implemented as a pseudo-component filamentous carbon/ carbide.

As discussed in Section 2.2 the carbon types filamentous carbon (FC)/ carbide, nanofibers, MWCNT and SWCNT are deposited in metal catalyzed reactions. Coke/ amorphous carbon, carbon black and graphite like carbon are typically deposited in carbon catalyzed and non-catalyzed reactions. Unfortunately, no properties for carbon black are available in the literature.

It is assumed that in the relevant temperature range the heat capacities of all carbon types are equal to the heat capacity of graphite [58,59]. This results in constant enthalpy and entropy differences $\Delta H_{\text{C-graphite}}$ and $\Delta S_{\text{C-graphite}}$. $\Delta H_{\text{C-graphite}}$ is named as the formation enthalpy of the observed carbon type H_C^f . The entropy difference and the formation enthalpy, if not given in the primary data, are calculated by Eqs. (11) and (12):

$$\Delta S_{\text{C-graphite}} = - \left(\frac{dG_C^f(T)}{dT} \right)_p, \quad (11)$$

$$H_C^f = G_C^f(T) + T \Delta S_{\text{C-graphite}}. \quad (12)$$

The temperature dependence of G_C^f is approximated by a linear fit of the experimental data. Fig. 1 depicts the formation enthalpy of H_C^f for the different carbon types on the basis of the literature data. All enthalpies are averaged values over the temperature range of the measurements, which are given in Table 1. The formation enthalpies are ranging from

Table 1
Available thermodynamic properties for carbon types which are relevant in the thermal decomposition of methane.

–	Ref.	Carbon type C	Measurement method	Given quantity	T in K
a	[51]	Coke	Electrochemical	$G_C^f, H_C^f, \Delta S_{\text{C-graphite}}$	955–1245
b	[52]	Amorphous Carbon	–	H_C^f	–
c	[53]	Coke (10 types)	Methane decomposition equilibrium	$\Delta^R G_{\text{TDM,C}}, H_C^f$	1073–1273
d1	[54]	Filamentous/ Nickel carbide	Methane decomposition equilibrium on Ni based catalyst	$\ln(K_p)$	662–792
d2	[54]	Filamentous/ Iron carbide	Methane decomposition equilibrium on Fe based catalyst	$\ln(K_p)$	887–1037
e	[55]	Filamentous/ Nickel carbide	Methane decomposition equilibrium on Ni based catalyst	$\ln(K_p)$	673–873
f	[56]	Filamentous/ Nickel carbide	Methane decomposition equilibrium on Ni based catalyst	$\ln(K_p)$	773–848
g1	[57]	Nanofibers	Combustion calorimetry	H_C^f	298
g2	[57]	MWCNT	Combustion calorimetry	H_C^f	298
h	[58]	MWCNT	Electrochemical	$G_C^f, H_C^f, \Delta S_{\text{C-graphite}}$	820–920
i	[59]	SWCNT	Combustion calorimetry/ Calculation	$H_C^f, \Delta S_{\text{C-graphite}}$	1084
j	[60]	SWCNT	Electrochemical/ Calculation	H_C^f	750–1015

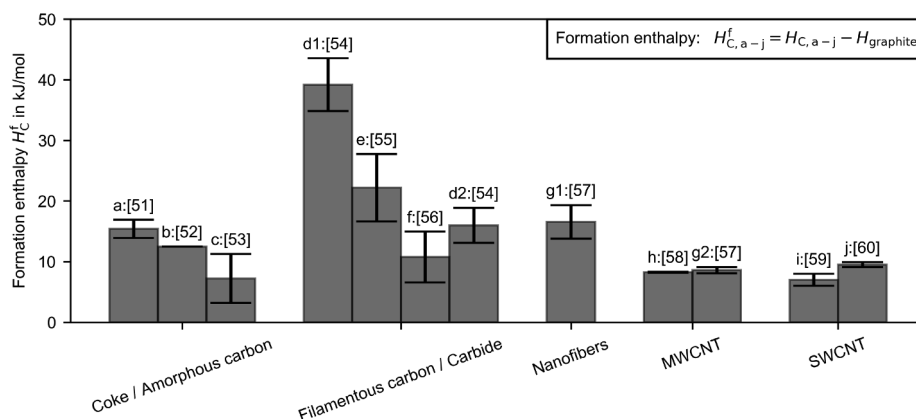


Fig. 1. Formation enthalpy H_C^f for different carbon types. The values are averaged in the temperature range of the underlying experiments. The letters a-j mark different references which are assigned in Table 1.

7 kJ/mol for SWCNT [59] and 39.2 kJ/mol for filamentous carbon/nickel carbide [54]. Especially the data for filamentous carbon/ carbide scatter widely. This is probably because of the impurity of the deposited carbon type. As discussed in the literature in catalyzed reactions, the carbon is deposited as filamentous carbon and an intermediate carbide phase [61]. In dependence of the state of carburization during the equilibrium measurements, the thermodynamic properties can vary significantly.

In Fig. 2 the linear approximation of the formation Gibbs energies G_C^f in dependence of the temperature and carbon type are shown. Due to missing data not all references from Table 1 are implemented. The letters a-j mark the different references, and for better visualization the observed carbon type is also given. The solid part of the curve denotes the temperature range where the measurement from the primary literature data was done and the dashed part is extrapolated. Except the Gibbs energy of MWCNT (h: [58]) and the extrapolated values for filamentous carbon/ nickel carbide (d1: [54], e: [55]) every carbon type has higher Gibbs energies than graphite. Like before the results for the filamentous carbon/ carbide morphologies scatter widely. This is also true for the two different property sets of the carbon type coke (a: [51], c: [53]).

3.2. Process simulation model

The process model is shown schematically in Fig. 3. Methane enters the heat integrated moving bed reactor at 1 bar and 298 K. The reactor effluent gas at the top of the reactor is cooled, filtered and compressed for purification in a pressure swing adsorption process (PSA). PSA is a common process in industrial applications for the separation of methane from hydrogen [62]. Hydrogen product gas is compressed and cooled to 298 K and 350 bar, which is a typical pressure level for a compressed hydrogen storage. The PSA-off-gas is separated in a purge gas stream, which is necessary to avoid the accumulation of byproducts, and a recycle flow. The purge gas stream could be burned to generate heat for further heat integration processes. The recycle flow, mixed with the supplied methane, enters the reactor again. Solid material leaves the reactor at the bottom. After separation of the carbon product, the bed material is recycled to the top of the reactor, where the product gas leaves the reactor.

To evaluate reaction pressures above 1 bar, optional compressors for the methane feed and the recycle flow can be implemented. The compressors are denoted with dashed lines in Fig. 3.

The process model is implemented and simulated in the software CHEMCAD 7 [63]. Graphite is used as base carbon product and the carbon types from Fig. 2 and Table 1 are implemented for sensitivity studies. If not mentioned otherwise, the bed material is modeled with the same properties as the investigated product carbon type. The bed

material could be a catalyst or the product carbon itself. To analyze the influence of the bed material properties in one simulation case, nickel is used as the bed material. The heat capacity of nickel is implemented with a third order grade polynomial function, which is fitted using the data of Chase [64]. Nickel is implemented as an inert component and does not participate in the reaction. The influence of the formation of nickel carbide as a secondary carbon containing phase on the reaction is evaluated by using the obtained thermodynamic properties for the pseudo-component filamentous carbon/ nickel carbide.

The process model is used to identify main parameters influencing the energy input in comparison with the influence of the carbon types. Energy inputs are assumed by electricity for the reactor, the PSA-compressor and the compression-unit. Energy output by cooling is not evaluated in detail. A process simulation for natural gas pyrolysis in industrial applications is currently prepared by the same authors et al..

The main component of the process simulation model is a heat integrated moving bed reactor [65]. Similar reactors are successfully used in other industrial applications, for example in coal gasification [66], and it is now under investigation for the decomposition of methane [11,13–15,24]. The reactor can be divided in two heat exchange zones

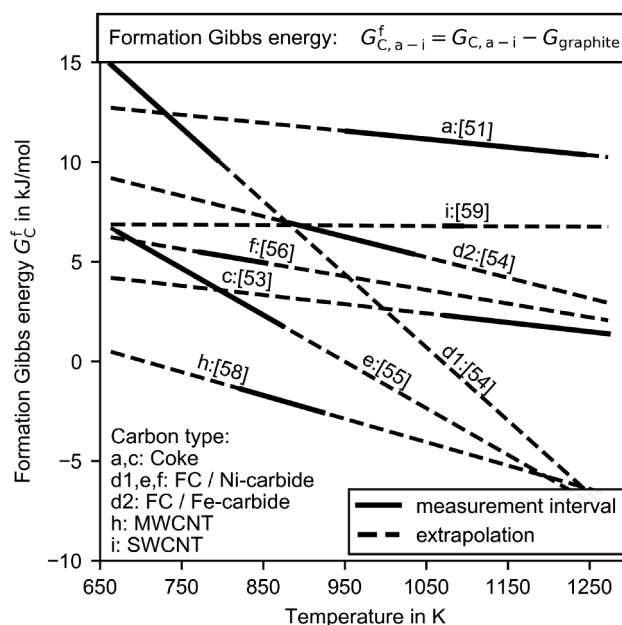


Fig. 2. Formation Gibbs energies for different carbon types. The letters a-i mark different references which are assigned in Table 1. FC: filamentous carbon, SWCNT: singlewall carbon nanotubes, MWCNT: multiwall carbon nanotubes.

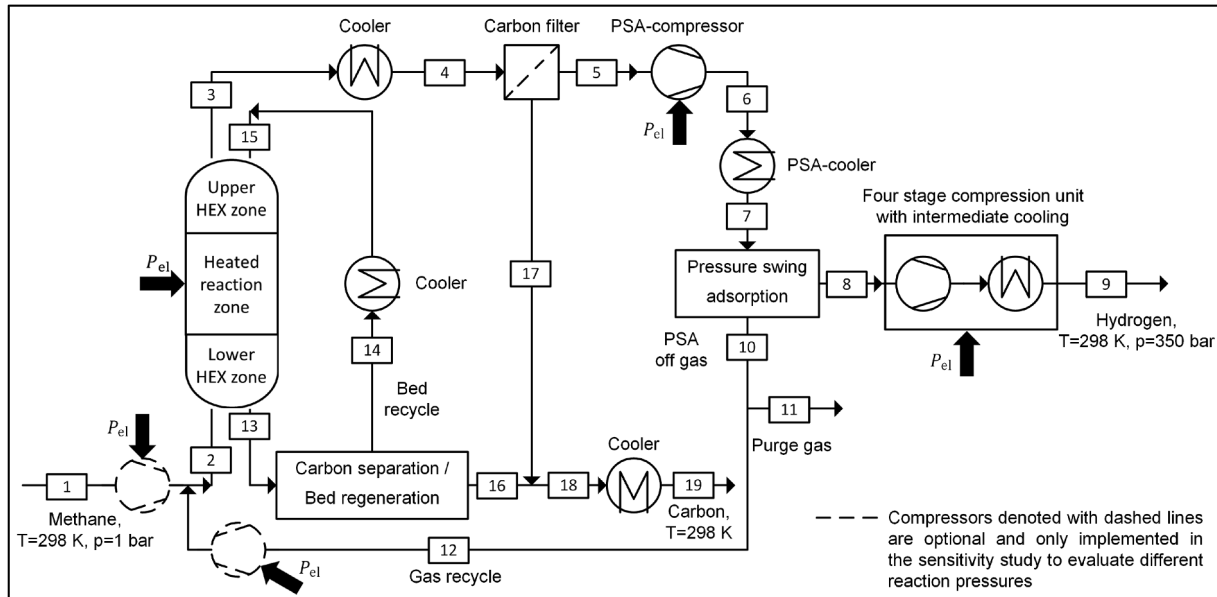


Fig. 3. Schematic process sheet of the simulated methane decomposition process.

(HEX zones) and the reaction zone, see Fig. 4. In the reactor, solid bed material moves in counter current flow to the gas phase. The endothermic chemical reaction occurs mainly in the electrically heated reaction zone. In the lower HEX zone the feed is heated by the solid bed material/ product carbon and in the upper HEX zone the recycled bed material is heated by the product gas, which leaves the reaction zone. The main advantages of this concept are heat integration without extra heat exchangers and the possibility to separate the product carbon, or eventually regenerate the bed material.

The HEX zones in the moving bed reactor are modeled as counter current heat exchangers simply characterized by a minimum temperature difference between the gas and solid phase ΔT_{min} . Depending on the heat capacity flow rates of the solid and gas phase, ΔT_{min} applies to the temperature difference on the top or bottom of each HEX zone. The other, larger temperature difference is calculated by means of an energy balance. The reaction zone is modeled as an isothermal Gibbs-reactor, components taken into account are CH_4 , H_2 and solid carbon, by-products are not taken into account within the scope of this study. Electrical power is supplied to provide the reaction enthalpy and to heat up the recycled bed material and the supplied gas to the reaction temperature. The amount of electric power required for the heat up depends on the defined ΔT_{min} in the HEX zones and the flow rates. A schematic representation of the resulting temperature profile is shown in Fig. 4. The real temperature profile depends on the heating concept in the reaction zone, the inlet temperature of the feed gas and the recycled bed material, the heat capacity flow rates and the heat and mass transfer within the reactor. This simplified heat transfer implementation based on a ΔT_{min} approach in the HEX zones allows to manipulate the efficiency of the heat integration by means of a simple parametric study, i.e., the variation of ΔT_{min} . The true heat transfer in each HEX zone is governed by the mass flows, the interface area and the heat transfer coefficients [67,68]. A more detailed modeling approach for the heat and mass transfer in a resistively heated reactor can be found in the thesis of Munera Parra [69].

To model a smaller methane conversion than in thermodynamic equilibrium, a ΔT_{reac} -approach is implemented, which calculates the equilibrium composition at a lower temperature than the reaction zone temperature.

The product carbon is partly leaving the reactor with the recycled bed material ($\dot{n}_{C,p,bed}$) and partly with the product gas ($\dot{n}_{C,p,gas}$). The carbon split ratio C_{split} is defined by the molar flows of product carbon

as:

$$C_{split} = \frac{\dot{n}_{C,p,bed}}{\dot{n}_{C,p,bed} + \dot{n}_{C,p,gas}} \quad (13)$$

C_{split} in Eq. (13) is mainly governed by the reaction mechanism, gas/solid velocities, carbon product particle density and particle size.

The amount of recycled bed material $\dot{n}_{bed,rec}$ is defined by the recycle ratio Rec_{bed} (Eq. (14)):

$$Rec_{bed} = \frac{\dot{n}_{bed,rec}}{\dot{n}_{solid,out}} \quad (14)$$

where $\dot{n}_{solid,out}$ is the molar flow of solid which leaves the reactor at the

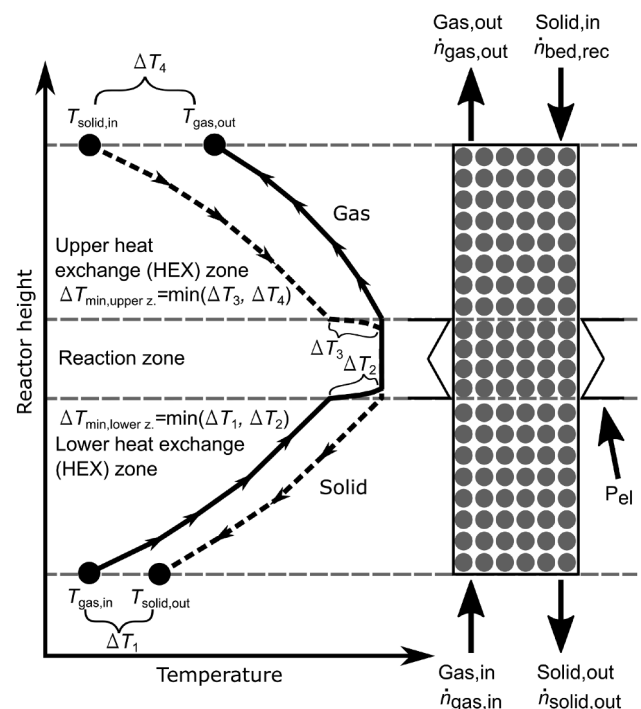


Fig. 4. Schematic representation of the modeled temperature profile in the heat integrated moving bed reactor.

bottom.

If product carbon is the bed material, the 'Carbon separation/ Bed regeneration'-unit includes solid handling equipment like screens, mills and conveying systems. In comparison to the overall energy demand, the energy input for this equipment can be neglected. In case of a catalyzed process, the unit is far more complex due to the necessary regeneration of the catalyst. In the literature several methods performing this regeneration are discussed [30]. Even though this is a critical element for the process in case of catalyzed operation, a more exhaustive consideration is not within the scope of this study.

Due to the carbon separation or bed regeneration it is assumed that the recycled bed material cools down to ambient temperature (298 K) before it enters the reactor. The product gas leaves the reactor at the top and is cooled down to ambient temperature before it enters the carbon filter to separate the rest of the carbon product. The carbon flows are merged and finally cooled down to ambient temperature. The PSA is implemented in the model by a simple component separator. A hydrogen purity of 99.99%, an adsorption pressure of 11 bar and a hydrogen recovery of 80% is assumed [70]. Before the product gas enters the PSA, it is compressed by a mechanical compressor and is subsequently cooled down to 298 K. The PSA-off-gas leaves the PSA at a pressure of 1 bar. To overcome the pressure losses in a real application, the desorption pressure in the PSA could be slightly increased to avoid an additional compressor for the recycle stream. The amount of recycled PSA-off-gas is defined by the gas recycle ratio Rec_{gas} (Eq. (15)):

$$Rec_{gas} = 1 - \frac{\dot{n}_{purge}}{\dot{n}_{PSA,off-gas}} \quad (15)$$

The purified hydrogen is finally compressed to 350 bar in a four state compression unit with intermediate cooling stages (298 K). All compressors are modeled with an isentropic efficiency of 65% and a motor efficiency of 92% [71].

4. Results and discussion

4.1. Reaction equilibrium for different carbon types

As discussed in Section 3.1, the thermodynamic properties for the different carbon types are implemented in the simulation software. The reaction Gibbs energy of the methane decomposition reaction in dependence of the temperature and carbon type can be found in the appendix (Fig. A1). Based on this data, the heterogeneous reaction equilibrium is calculated by minimizing the Gibbs energy. As shown in Section 2.2, the produced carbon type depends on the reaction conditions and the catalysts. In a Gibbs energy minimization scope only the most stable carbon type, characterized by the lowest Gibbs energy value, would occur. Under the relevant conditions the most carbon types, which are observed in experimental studies, are metastable morphologies whose existence is favored by the formation kinetics. To evaluate the influence of different carbon types in the calculations only one morphology is considered at a time.

In order to validate the modeling approach and the implementation of the carbon properties, Fig. A2 presents the equilibrium mole fraction of hydrogen for an exemplary selection of carbon product types. The simulation results for graphite are compared with equilibrium calculations of Duff et al. [49]. Although the calculations of Duff et al. consider a large amount of byproducts, the results agree well within the temperature range considered. According to Duff et al. and Larkins et al. [72], in equilibrium, the mole fraction of byproducts is below 10^{-4} for temperatures up to 1500 K and can be neglected.

The results for the other carbon types are compared with experimental data from literature. These experimental results were already used to obtain the thermodynamic properties of the respective carbon type. The simulation results are in good agreement with the experimental data. Thus, the modeling approach and the corresponding

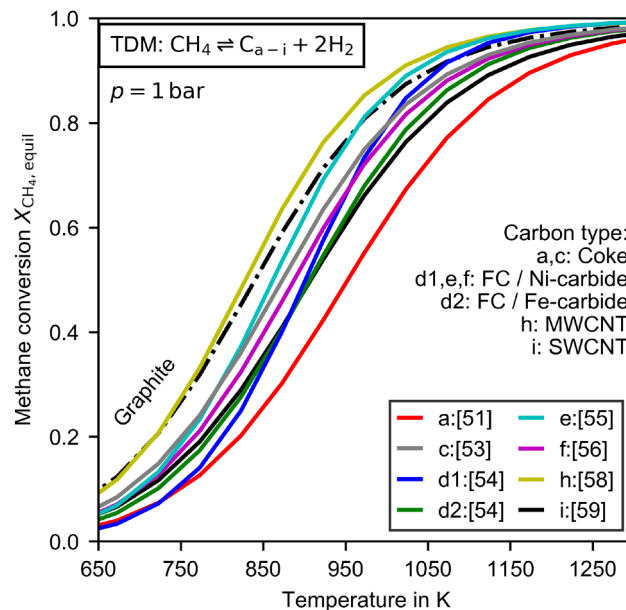


Fig. 5. Equilibrium methane conversion in dependence of the carbon type and temperature. The letters a-i mark different references which are assigned in Table 1 and the dash dot line represents the result for graphite as carbon type. FC: filamentous carbon, SWCNT: singlewall carbon nanotubes, MWCNT: multiwall carbon nanotubes.

assumptions are valid and can be used for the further calculations.

The knowledge of the theoretical maximum methane conversion is important for the assessment of process performance and catalyst activity. Fig. 5 presents the simulated equilibrium methane conversion in dependence of the carbon type and temperature. As expected, for all carbon types the methane conversion increases from a smaller to a larger temperature. In the temperature range under consideration, the methane conversion in equilibrium is highest for MWCNT as product carbon. The lowest methane conversion is observed for coke as a carbon product. To achieve an equilibrium methane conversion of 90%, for instance, the temperature ranges from 1015 K to 1180 K. Typically graphite is used to evaluate the equilibrium of the methane decomposition reaction [33,72], but most of the carbon types would lead to a smaller methane conversion.

Not only the equilibrium composition is affected by the carbon type, but also the reaction enthalpy. Fig. 6 depicts the reaction enthalpy per mole H₂ in dependence of the carbon type and temperature. Due to the assumption of a constant formation enthalpy H_f^c (see Section 3.1) the courses of all curves are identical with a constant offset to graphite as a product carbon type. With increasing temperature, the reaction enthalpy increases slightly. The lowest reaction enthalpy is observed for graphite and the highest (+46%) for filamentous carbon/ nickel carbide. Compared to graphite as carbon product, the reaction enthalpy for the different carbon types is increased in average by 17.6%. This means, if a methane decomposition process is modeled with graphite as carbon product, the equilibrium methane conversion is probably overestimated and the reaction enthalpy underestimated.

4.2. Process simulation

Based on the results of the previous section, a thermodynamic simulation of the methane decomposition process, described in Section 3.2, is conducted. In a sensitivity study the impact of the thermodynamic properties of the product carbon type and other major process parameters on the overall process performance is evaluated. The performance of the process is mainly characterized by the specific (electrical) energy input E_{spec} , given in Eq. (16),

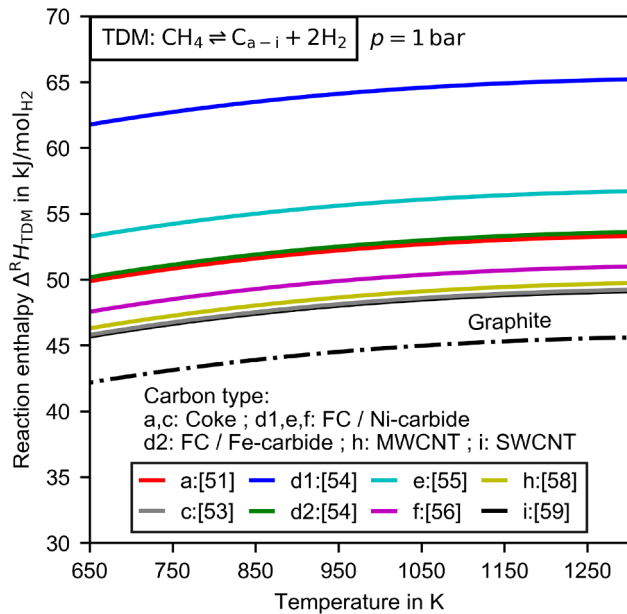


Fig. 6. Reaction enthalpy of reaction (2) in dependence of the carbon type and temperature. The letters a-i mark different references which are assigned in Table 1 and the dash dot line represents the result for graphite as carbon type. FC: filamentous carbon, SWCNT: singlewall carbon nanotubes, MWCNT: multiwall carbon nanotubes.

$$E_{\text{spec}} = \frac{P_{\text{el,reactor}} + P_{\text{el,PSA-comp.}} + P_{\text{el,comp.-unit}}}{\dot{V}_{\text{H}_2}^{\text{N}}} \quad (16)$$

and by the feed efficiency η_{feed} (Eq. (17)), which is a common parameter for the evaluation of fuel cell or water electrolysis systems:

$$\eta_{\text{feed}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4, \text{min}}}{\dot{n}_{\text{CH}_4, \text{feed}}} \quad (17)$$

$\dot{n}_{\text{CH}_4, \text{min}}$ is the minimum required fuel input based on a stoichiometric reaction.

4.2.1. Base case

The main parameters and assumptions in the base case are given in Table 2. The hydrogen production capacity (10,000 Nm³/h), the purity (99.99%) and the outlet pressure (350 bar) are kept constant. The reactor is modeled in equilibrium with graphite as carbon product type. The bed recycle ratio Rec_{bed} is optimized to minimize the electrical power demand (see Section 4.2.2). A carbon split ratio of 0.9 is chosen, which means 90% of the produced carbon is deposited on the bed material. The ΔT_{min} in both HEX zones is set to 100 K to account for limited heat transfer. Both, the carbon split ratio and ΔT_{min} , are within the parameter range given in the literature, as can be seen in Table 3.

The process requires a specific energy input of 1.13 kWh/Nm³_{H₂} and a specific cooling energy of 0.62 kWh/Nm³_{H₂}. About 60% of the electrical power is required for the heating of the reactor, 20% for the PSA-compressor and 20% for the four stage compression. Compared to the reaction enthalpy, the limitation in the heat exchange result in an increased energy input in the reactor of 20%. Due to the constant outlet pressure, hydrogen production capacity and purity, the specific energy input for the four stage compression is constant in the entire simulation study. The cooling energy demand splits up in 5% for solid cooling, 28% for cooling the product gas, 34% for the PSA-cooler and 33% for the intermediate cooling of the four stage compression. Under the given assumptions the methane conversion in the reactor becomes 90% and the feed efficiency 96.5%. Thus a feed flow rate of 5181 Nm³/h methane is required. A stream table, containing the main results for all material streams, is presented in Table A1.

In Table 3 the main modeling parameters of the heat integrated

moving bed reactor and the required specific energy input are compared with literature data. As mentioned before, a similar reactor was evaluated for the decomposition of methane by Keipi et al. [13,11] and Munera Parra et al. [15,69]. To compare the data, contributions of the compression and purification step to the specific energy input have to be excluded. Additionally, the total amount of the produced hydrogen is considered in the calculation of $E_{\text{spec,reactor}}$ and η_{feed} . In all studies carbon is modeled as graphite and pure methane is the feed. In contrast to the base case simulation and Munera Parra, Keipi et al. implements steel and not carbon as bed material. The parameters used for modeling the reactor differ in a wide range. This is especially true for the methane conversion (0.3–0.985), the carbon split (0.5–1) and the efficiency of heat exchange (characterized by the minimum temperature difference ΔT_{min} in the HEX zones). The ΔT_{min} data for the studies analysed in Table 3 have been calculated by reproducing the respective energy inputs. In the studies of Keipi et al. [13] and Munera Parra no gas recycle is considered and the feed efficiency η_{feed} is equal to the methane conversion. In the study of Keipi et al. [11] an ideal methane recycle is assumed and η_{feed} is equal to one. The calculated specific energy input to the reactor differs by a factor of up to three. The lowest value is given in the study of Munera Parra [69] and the highest in the study of Keipi et al. [13]. The thermodynamic optimum would be achieved if only the reaction enthalpy needs to be supplied to the reactor. Thus, at the given reaction temperatures and standard pressure the lowest possible specific energy input is 0.55 kWh/Nm³_{H₂}.

4.2.2. Sensitivity study

The sensitivity of the specific energy input is studied according to Table 2. If not mentioned otherwise, the parameters of the base case are used. In the variations presented in Fig. 7–9 the specific energy input of the PSA-compressor remains constant and equal to the base case, thus the change in E_{spec} is only due to a change in the required energy input in the reactor.

Fig. 7 shows the result for the variation of the bed material and the variation of the bed recycle ratio (Eq. (14)). E_{spec} decreases with an increasing bed recycle ratio, until a minimum is reached. The minimum is reached if the heat exchange in the lower HEX zone hits the ΔT_{min} at the bed material inlet and feed outlet. A further increase of the bed recycle ratio increases the E_{spec} , first slightly and then strongly. The first slight increase is due to the fact that more bed material needs to be heated up electrically to the final reaction temperature. Finally, the bed recycle is so high that the heat exchange in the upper HEX zone is not limited further by the ΔT at the product gas inlet and bed material outlet. This leads to a strong increase in the electrical energy input of the reactor. Independent of the bed material type, in this example nickel and carbon, the appearance of the curves and the minimum E_{spec} (deviation of 0.5%) are nearly identical, but shifted along the Rec_{bed} coordinate. If the bed recycle ratio is not optimized, the specific energy input in the reactor can increase significantly, which is one reason for the high differences between the literature data (see Table 3). For all

Table 2

Simulation parameters for the base case simulation and additional parameters used in the sensitivity study. In the sensitivity study one parameter is changed at a time.

Parameter	Base case	Sensitivity study
Carbon type	Graphite	see Table 1
Bed material	Carbon	Nickel
Bed recycle ratio Rec_{bed}	Optimized	0–0.9
Methane conversion X_{CH_4}	Equilibrium	0.4–0.9
Carbon split C_{split}	0.9	0.5–1
ΔT_{min} of HEX zones	100 K	10–350 K
Reaction pressure p_{reac}	1 bar	1–11 bar
Reaction temperature T_{reac}	1073 K	800–1300/1600 K
Recycle ratio Rec_{gas}	0.9	0 and 0.5

Table 3

Parameters and specific energy input for heat integrated moving bed reactor (energy for compression and hydrogen losses due to purification are neglected) compared to literature data from Keipi et al. [13,11] and Munera Para [69].

Parameter	Keipi et al. [13]	Keipi et al. [11]	Munera Parra [69]	Base case simulation
Bed material	Steel	Steel	Carbon	Carbon
Carbon type	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
Heating concept	Electric	Methane burning	Electric	Electric
Bed recycle ratio Rec_{bed}	0.927	0.773 ³	0.735 ²	0.779
Methane conversion X_{CH_4}	0.3	0.7	0.985	0.902
Carbon split C_{split}	0.5	0.8	1	0.9
$\Delta T_{min,lowerHEXz.}$ in K	415 ³	500 ³	40 ⁴	100
$\Delta T_{min,upperHEXz.}$ in K	360 ³	345 ³	40 ⁴	100
Reaction temperature T_{react} in K	1473	1500	≈ 1500	1073
Reaction pressure p_{react} in bar	1	1	1	1
$E_{spec,reactor}$ in kWh/Nm ³ _{H₂}	1.740	1.000 ¹	0.593 ²	0.659
Feed efficiency η_{feed}	0.3	1	0.985	0.989

¹Specific energy input is given by the energy equivalent of burned methane, calculated by the heating value (50 MJ/kg).

²Averaged value from given lower and upper bound.

³Approximated by reproducing the simulation results in CHEMCAD.

⁴Heat and mass transfer is calculated in more detail by Munera Parra, parameter is used as fitting parameter to reproduce the specific energy input and thus the inefficiencies in the heat integration.

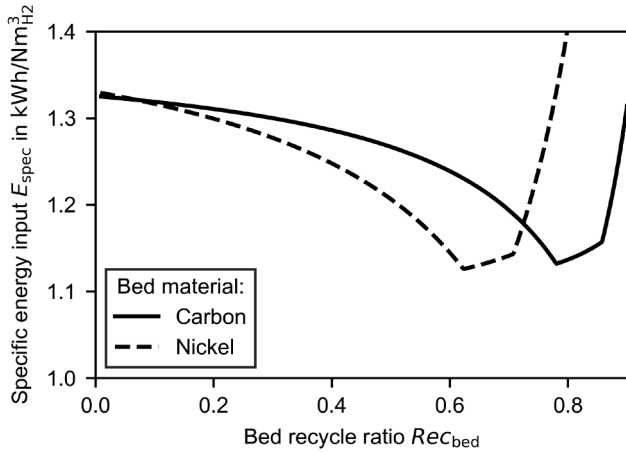


Fig. 7. Specific energy input E_{spec} in dependence of bed recycle ratio Rec_{bed} for two different bed materials.

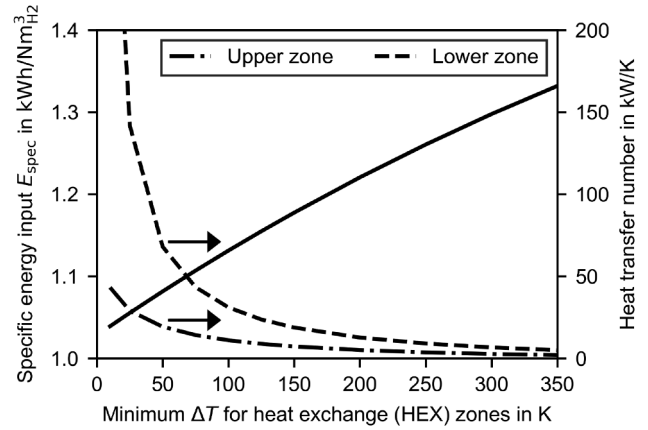


Fig. 9. Specific energy input E_{spec} and heat transfer coefficient in the HEX zones of the reactor in dependence of the minimum ΔT .

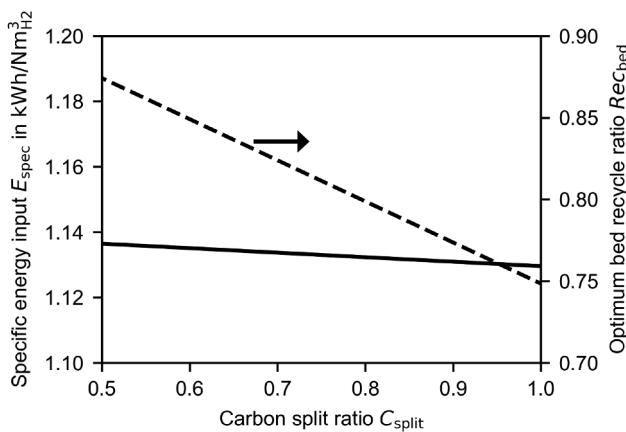


Fig. 8. Specific energy input E_{spec} and optimized bed recycle ratio Rec_{bed} in dependence of the carbon split ratio C_{split} .

further simulations carbon is used as bed material, and the bed recycle ratio is optimized to minimize E_{spec} .

Fig. 8 shows the sensitivity of E_{spec} and the optimized bed recycle ratio Rec_{bed} to the carbon split ratio C_{split} (Eq. (13)). E_{spec} decreases only

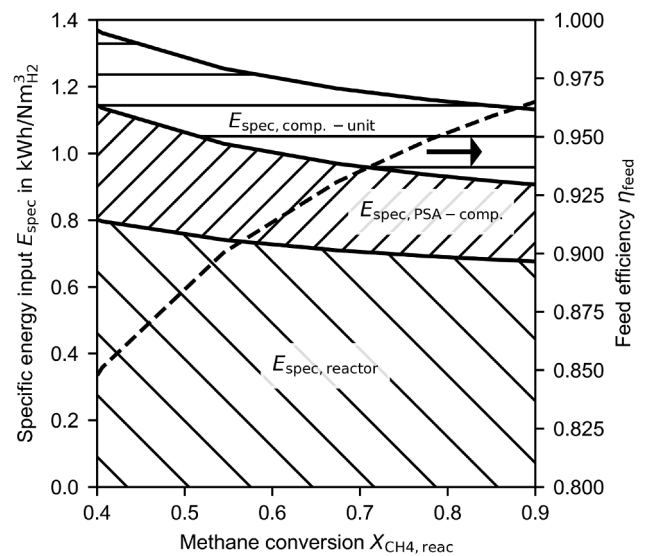


Fig. 10. Breakdown of specific energy input E_{spec} and feed efficiency η_{feed} in dependence of the methane conversion X_{CH_4} .

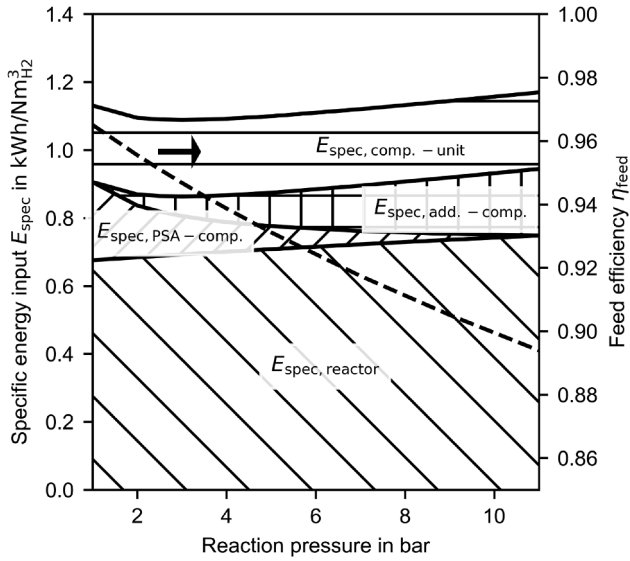
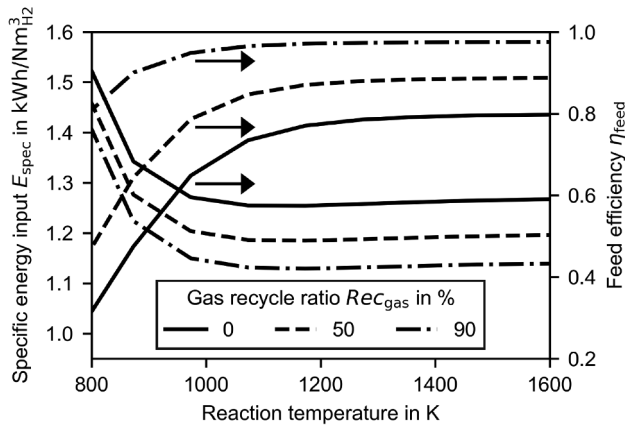
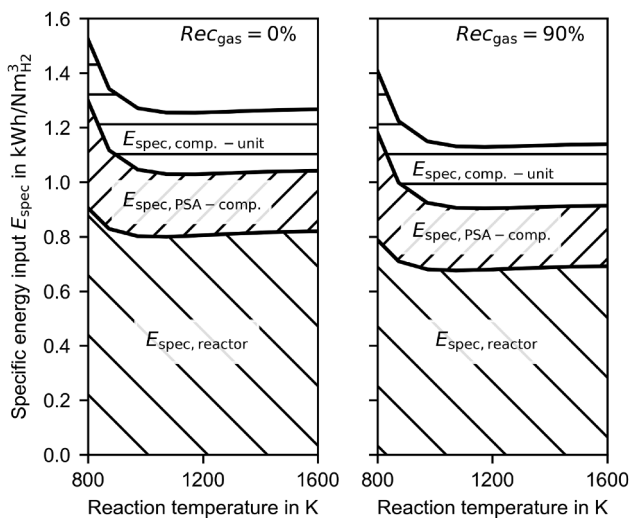


Fig. 11. Breakdown of specific energy input E_{spec} and feed efficiency η_{feed} in dependence of the reaction pressure p_{reac} .



(a)



(b)

Fig. 12. Specific energy input E_{spec} and feed efficiency η_{feed} in dependence of the reaction temperature T_{reac} and the recycle ratio Rec_{gas} (a). Breakdown of E_{spec} in dependence of the reaction temperature for no gas recycle and a gas recycle ratio of 90% (b).

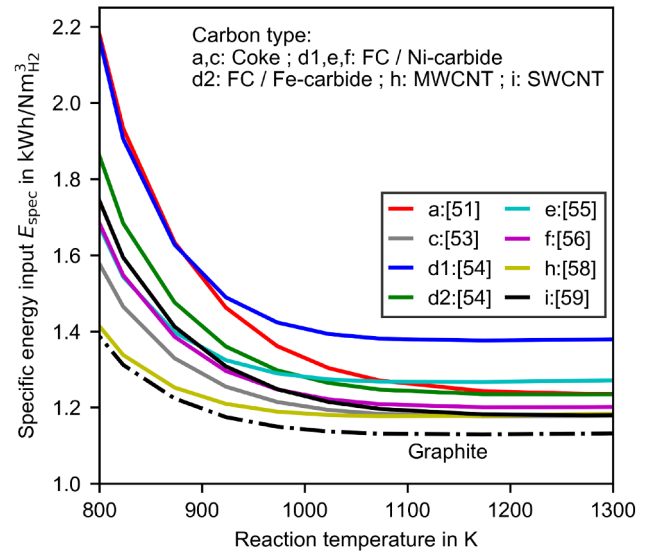


Fig. 13. Specific energy input E_{spec} in dependence of the reaction temperature and the deposited carbon type. The letters a-i mark different references which are assigned in Table 1 and the dash dot line represents the result for graphite as carbon type. FC: filamentous carbon, SWCNT: singlewall carbon nanotubes, MWCNT: multiwall carbon nanotubes.

slightly (below 1%) if the carbon split ratio is changed from 0.5 to 1. Thus for the evaluation of the process performance this assumption is not critical and is not the reason for the differences observed in the literature. For a process design it is crucial due to the impact on the optimized bed recycle ratio, which decreases with an increased carbon split ratio (not shown in detail).

In Fig. 9 E_{spec} and the heat transfer number kA required in dependence of ΔT_{min} in the HEX zones is shown. In the variation the same ΔT_{min} is assumed for both HEX zones. The heat transfer number is calculated from:

$$kA_i = \frac{\dot{Q}_i}{\Delta T_{\text{log},i}}, \quad (18)$$

where $\Delta T_{\text{log},i}$ is the logarithmic temperature difference of a counter current heat exchanger and \dot{Q}_i the transferred heat in HEX zone i . The lower ΔT_{min} , the lower is the additional electrical energy for heating the feed gas and the recycled bed material to the reaction temperature. In case of ideal heat transfer (ΔT_{min} is equal to zero), the electrical energy input into the reactor is equal to the reaction enthalpy. Thus, E_{spec} increases significantly with an increased ΔT_{min} . ΔT_{min} is limited by the heat transfer coefficient and the size of the HEX zones. The heat transfer number increases exponentially for a low ΔT_{min} . Especially the heat transfer in the lower HEX zone is critical and requires a high heat transfer number. This is due to similar heat capacity flow rates of the gas and solid phase. Thus, ΔT at both sides of the lower HEX zone is equal and the logarithmic temperature difference decreases significantly if ΔT_{min} decreases. In the upper HEX zone the heat capacity flow rate of the gas phase is higher than the heat capacity flow rate of the solid phase, and thus the logarithmic temperature difference is higher. The efficiency in the heat integration affects the specific energy input into the reactor heavily and is another reason for the spreading results in the literature (see Table 3).

Fig. 10 shows the breakdown of E_{spec} and the feed efficiency η_{feed} in dependence of the methane conversion X_{CH_4} (Eq. (3)). E_{spec} splits up in the energy for the reactor, the PSA-compressor and the compression-unit. A reduced methane conversion, e.g. due to kinetic limitations, increases E_{spec} in the simulated range up to 21%. This is due to an increasing specific energy input into the reactor $E_{\text{spec,reactor}}$ and into the PSA-compressor $E_{\text{spec,PSA-comp}}$. Additionally, the feed efficiency η_{feed}

decreases from 0.965 at a methane conversion of 0.9 to 0.847 at a methane conversion of 0.4.

The lower the methane conversion, the higher is the molar fraction of methane in the reactor effluent gas. In the PSA a larger amount of methane is separated and the gas recycle flow rate increases. This increases the energy required for the PSA-compressor, and due to the non-ideal heat transfer in the HEX zones the required heat in the reaction zone increases as well. Due to a constant recycle ratio Rec_{gas} , a larger amount of unreacted methane leaves the system with the purge gas. More methane needs to be supplied and the feed efficiency decreases.

Additional compressors, denoted with dashed lines in Fig. 3, are implemented in the simulation to evaluate different reaction pressures. The feed gas and the gas recycle are compressed to the reaction pressure p_{react} , at which the reaction occurs. The additional specific (electrical) energy input for both compressors is given by $E_{spec,add.-comp.}$. Fig. 11 presents the breakdown of E_{spec} and the feed efficiency η_{feed} in dependence of the reaction pressure p_{react} . The specific energy input decreases with increasing pressure, until a minimum is reached at approximately 3 bar. At higher reaction pressures the specific energy input increases. The specific energy input for the PSA-compressor $E_{spec,PSA-comp.}$ decreases continuously until it becomes zero if the reaction pressure is equal to the adsorption pressure. The specific energy inputs for the additional compressors $E_{spec,add.-comp.}$ and the reactor $E_{spec,reactor}$ are increasing in the entire simulation range. The increased specific energy input in the reactor is due to the lower methane conversion at increased pressures. This is also the reason for the decreasing feed efficiency η_{feed} .

The sensitivities of E_{spec} and feed efficiency η_{feed} on the reaction temperature and the recycle ratio Rec_{gas} (Eq. (15)) is presented in Fig. 12(a). Increasing reaction temperature corresponds to increasing methane conversion, E_{spec} decreases and η_{feed} increases similar to Fig. 5. E_{spec} decreases with an increased reaction temperature until a weak minimum is reached at approximately 1150 K. An even more increased temperature leads only to a small increase in methane conversion, but at the same time the specific heat capacity of gas and solid phase entering the reaction zone rises. Thus, more electric energy is necessary to heat up the gas and solid phase to the reaction temperature and in total E_{spec} increases slightly.

The variation of the gas recycle ratio directly affects the specific energy input and the feed efficiency of the process. For the case of no recycle, the maximum feed efficiency is limited by the hydrogen recovery of the PSA, in this study 80%. In comparison, a recycle ratio of 90% leads to a feed efficiency of more than 80% in the entire temperature range and becomes 97.5% at 1600 K.

In Fig. 12(b) E_{spec} for no gas recycle and for a gas recycle ratio of 90% is separated in its components. The general behaviour is similar to the results observed in Fig. 10. Due to the low methane conversion at low reaction temperatures (see Fig. 5), the molar fraction of methane in the reactor effluent gas is high and thus the gas flow rate is high to keep the hydrogen production capacity constant. A high flow rate leads to an increased specific energy input in the reactor for heating up the feed gas to the reaction temperature and in the PSA-compressor more gas needs to be compressed. While $E_{spec,PSA-comp}$ decreases continuously, $E_{spec,reactor}$ increases at temperatures above 1050 K.

If the gas recycle ratio Rec_{gas} is increased, the specific energy input in the reactor decreases. This is due to the fact, that the purge stream decreases and less hydrogen is wasted. The specific energy input of the PSA-compressor is not changed by the gas recycle ratio. A constant product gas composition and a constant hydrogen recovery in the PSA ensure a constant flow rate in the PSA-compressor for different gas recycle ratios. If byproducts or inert gases are considered and the gas recycle ratio is high, the gas flow rate would increase due to accumulation of these gases.

Finally, Fig. 13 presents the E_{spec} in dependence of the carbon type/properties and the reaction temperature. The dash dot line is the reference case for graphite as carbon product, it is equal to the dash dot line in Fig. 12(a). It must be considered that the thermodynamic

properties for the carbon types are based on experimental studies from the literature, but due to the limited temperature ranges in these studies, the properties are extrapolated to the entire temperature range considered here (see Fig. 2). Contradicting to Fig. 12 the maximum temperature is set to 1300 K, to narrow down the extrapolation range for non-graphite carbon types. For all carbon types, the bed material is modeled as the respective carbon type. As shown in Fig. 7, for an optimized bed recycle ratio different bed materials lead to negligible deviations of E_{spec} . Thus, an additional variation of the bed material in combination with the carbon type is not necessary.

For all simulated temperatures E_{spec} is lowest for graphite as carbon type. Up to 900 K the highest E_{spec} is observed for the carbon properties of coke from Jacob et al. [51]. At higher temperatures, the carbon properties of filamentous carbon/nickel carbide from de Bokx et al. [54] lead to the highest E_{spec} . In the simulated temperature range the average deviation of the E_{spec} between graphite and another carbon type is +14.2%, the maximum deviation +58%.

The results presented are influenced by the different equilibrium methane conversion and reaction enthalpies in dependence of the deposited carbon type (see. Section 4.1). While for lower temperatures both effects are important, at temperatures above 1273 K the equilibrium methane conversion is higher than 95% for all carbon types, and the differences in E_{spec} are mainly due to the different reaction enthalpies.

5. Conclusions

Graphite is normally used for modeling methane decomposition. Based on experimental data from the literature, in this study the formation enthalpy and the formation Gibbs energy of the carbon types: coke, filamentous carbon, nanofibers, multiwall carbon nanotubes and single-wall carbon nanotubes are calculated. All these carbon types are reported in the literature as a possible carbon product type in methane decomposition. The formation enthalpy for the transformation between one of the above-mentioned carbon types and graphite ranges from 7 to 39.2 kJ/mol. The calculated thermodynamic properties are applied to the methane decomposition reaction in the temperature range of 650–1300 K based on extrapolation. The highest equilibrium methane conversion is observed for multiwall carbon nanotubes and the lowest for coke.

To evaluate the influence of the carbon product type on the performance of hydrogen production, a process simulation was carried out. The process contains a heat integrated moving bed reactor with carbon recycle, gas cooling, purification by pressure swing adsorption (PSA), compression and gas recirculation. Methane at 1 bar is used to produce hydrogen at a purity of 99.99% and a pressure of 350 bar. In a base case with graphite as carbon product, the specific electric energy input into the reactor, the PSA-compressor and the compression-unit is 1.13 kWh/Nm_{H₂}³. 60% of the energy input is used in the reactor, 20% in the PSA-compressor and 20% in the compression unit.

In a reaction temperature range of 800–1300 K, another carbon product type increases the specific energy input in average by 14.2% and in maximum by 58%. Other important process parameters influencing the specific energy input are the efficiency of heat integration, methane conversion and gas recycle ratio. The efficiency of heat integration is mainly influenced by the carbon recycle ratio and the heat transfer between solid and gas phase within the reactor.

Further investigations are important, since process energy demand plays a significant role for cost and environmental sustainability of hydrogen production. For further analysis the produced carbon type and the associated thermodynamic properties should be taken into account by the process evaluation. The process analysis could be extended by an exergy analysis to identify the intrinsic net losses in each process step. Due to a different formation Gibbs energy of each carbon type and the different specific energy input, the exergetic efficiency will be influenced by the carbon type as well. To improve the availability of

thermodynamic properties for the carbon types, an extended experimental study of the methane decomposition equilibrium for the relevant bed materials and temperatures is necessary. Investigation of potential effects on reaction kinetics are also important.

CRedit authorship contribution statement

T. Marquardt: Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft, Visualization. **A. Bode:** Conceptualization, Writing - review & editing. **S. Kabelac:** Writing - review & editing, Supervision.

Appendix A

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

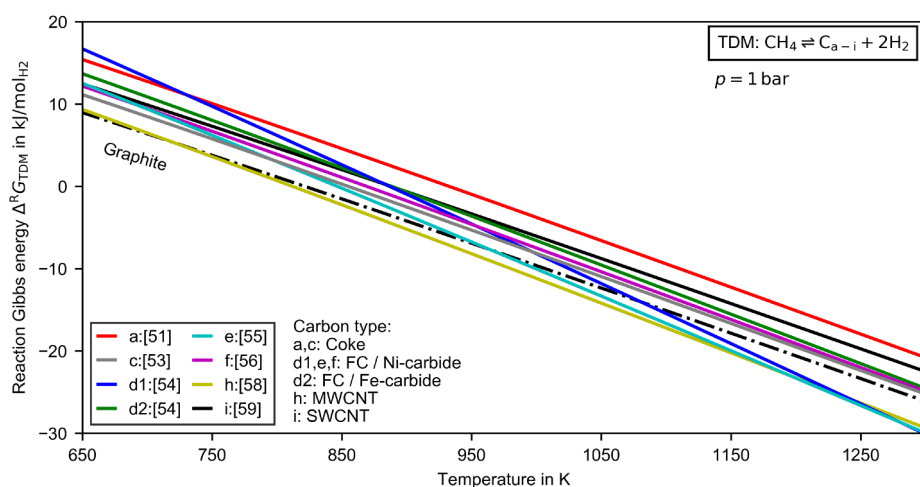


Fig. A1. Reaction Gibbs energy of reaction (2) in dependence of the carbon type and temperature. The letters a-i mark different references which are assigned in Table 1 and the dash dot line represents the result for graphite as carbon type. FC: filamentous carbon, SWCNT: singlewall carbon nanotubes, MWCNT: multiwall carbon nanotubes.

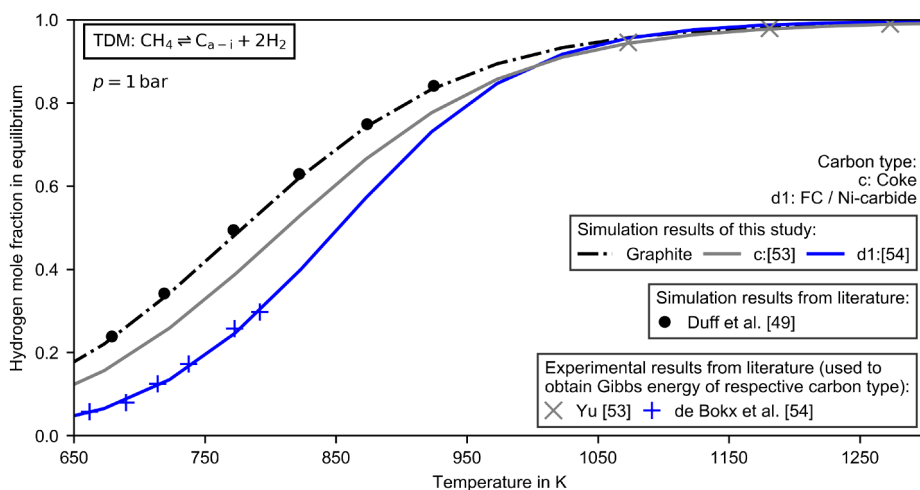


Fig. A2. Equilibrium mole fraction of hydrogen in the product gas in dependence of temperature and carbon type. Pure methane is used as reactant in reaction (2). Simulation results for graphite are compared with equilibrium calculations of Duff et al. [49]. Results for coke and FC/Ni-carbide are compared with the experimental data used to obtain the thermodynamic properties of each carbon type. The letters c and d1 mark different references which are assigned in Table 1. FC: filamentous carbon.

Table A1
Stream table of base case simulation. Streams are assigned in Fig. 3.

Stream No.	1	2	3	4	5	6	7
Molar flow in mol/s	64.21	98.30	168.02	168.02	161.81	161.81	161.81
Temperature in K	298	298	652	298	298	733	298
Pressure in bar	1	1	1	1	1	11	11
Molar composition in %							
Hydrogen	0.00	28.36	92.19	92.19	95.73	95.73	95.73
Methane	100.00	71.64	4.11	4.11	4.27	4.27	4.27
Carbon (graphite)	0.00	0.00	3.70	3.70	0.00	0.00	0.00
Stream No.	8	9	10	11	12	13	14
Molar flow in mol/s	123.93	123.93	37.88	3.79	34.09	252.68	195.38
Temperature in K	298	298	298	298	298	398	398
Pressure in bar	11	350	1	1	1	1	1
Molar composition in %							
Hydrogen	99.99	99.99	81.78	81.78	81.78	0.00	0.00
Methane	0.01	0.01	18.22	18.22	18.22	0.00	0.00
Carbon (graphite)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00
Stream No.	15	16	17	18	19		
Molar flow in mol/s	195.38	57.29	6.21	63.51	63.51		
Temperature in K	298	398	298	390	298		
Pressure in bar	1	1	1	1	1		
Molar composition in %							
Hydrogen	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Methane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Carbon (graphite)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		

References

- [1] IEA. The future of hydrogen [cited 19.01.2020]. URL: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [2] da Silva Veras T, Mozer TS, da Costa D, Messeder dos Santos Rubim, da Silva CTsar A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(4):2018–33.
- [3] Abdalla A, Hossain S, Nisfindy O, Azad A, Dawood M, Azad A. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers Manage* 2018;165:602–27.
- [4] Ewan B, Allen R. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30(8):809–19.
- [5] Spath PL, Mann MK. Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming. Tech. rep., National Renewable Energy Laboratory (NREL); 2001.
- [6] Pudukudy M, Yaakob Z. Methane decomposition over ni, co and fe based mono-metallic catalysts supported on sol gel derived sio2 microflakes. *Chem Eng J* 2015;262:1009–21.
- [7] Dagle RA, Dagle V, Bearden MD, Holladay JD, Krause TR, Ahmed S. An overview of natural gas conversion technologies for co-production of hydrogen and value-added solid carbon products. Tech. rep. Pacific Northwest National Lab. (PNNL); Argonne National Lab. (ANL) 2017.
- [8] Cornejo A, Zhang W, Gao L, Varsani R, Saunders M, Iyer K, Raston C, Chua H. Generating hydrogen gas from methane with carbon captured as pure spheroidal nanomaterials. *Chem A* 2011;17(33):9188–92.
- [9] Machhammer O, Bode A, Hormuth W. Financial and ecological evaluation of hydrogen production processes on large scale. *Chem Eng Technol* 2016;39(6):1185–93.
- [10] Parkinson B, Matthews JW, McConaughy TB, Upham DC, McFarland EW. Techno-economic analysis of methane pyrolysis in molten metals: Decarbonizing natural gas. *Chem Eng Technol* 2017;40(6):1022–30.
- [11] Keipi T, Tolvanen H, Kontinen J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. *Energy Convers Manage* 2018;159:264–73.
- [12] Amin A, Croiset E, Epling W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(4):2904–35.
- [13] Keipi T, Hankalin V, Nummelin J, Raiko R. Techno-economic analysis of four concepts for thermal decomposition of methane: Reduction of co2 emissions in natural gas combustion. *Energy Convers Manage* 2016;110:1–12.
- [14] Keipi T, Li T, Lövås T, Tolvanen H, Kontinen J. Methane thermal decomposition in regenerative heat exchanger reactor: Experimental and modeling study. *Energy* 2017;135:823–32.
- [15] Munera Parra AA, Platte F, Agar DW. Multiplicity regions in a moving-bed reactor: Bifurcation analysis, model extension, and application for the high-temperature pyrolysis of methane. *Chem-Ing-Tech* 2016;88(11):1703–14.
- [16] Abanades S, Kimura H, Otsuka H. Hydrogen production from thermo-catalytic decomposition of methane using carbon black catalysts in an indirectly-irradiated tubular packed-bed solar reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(33):18770–83.
- [17] Maag G, Zanganeh G, Steinfeld A. Solar thermal cracking of methane in a particle-flow reactor for the co-production of hydrogen and carbon. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(18):7676–85.
- [18] Rodat S, Abanades S, Grivei E, Patrianakos G, Zygogianni A, Konstandopoulos AG, Flamant G. Characterisation of carbon blacks produced by solar thermal dissociation of methane. *Carbon* 2011;49(9):3084–91.
- [19] Rodat S, Abanades S, Flamant G. Methane decarbonization in indirect heating solar reactors of 20 and 50 kW for a CO2-free production of hydrogen and carbon black. *J Sol Energy Eng* 2011;133(3):031001.
- [20] Muradov N, Smith F, Huang C, Raissi AT. Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced co2 emissions. *Catal Today* 2006;116(3):281–8.
- [21] Bakken JA, Jensen R, Monsen B, Raanes O, Wærnes AN. Thermal plasma process development in norway. *Pure Appl Chem* 1998;70(6):1223–8.
- [22] McCoy M. Monolith plans shake-up of carbon black world [cited 26.01.2020]. URL: <https://cen.acs.org/articles/93/i20/Monolith-Plans-ShakeCarbon-Black-World.html>.
- [23] Jahnig CE, Silveston PL, Tyson CW. A process for the production of coke, in particular hydrogen and elektrodenkoks (DE 1266273B, April 1968).
- [24] Bode A, Anderlohr C, Bernnat J, Flick F, Glenk F, Klingler D, Kolios G, Scheiff F, Wechsung A, Hensmann M, Möhring S, Stubbe G, Lizandara C, Lange de Oliveira A, Schunk SA, Göke V, Hunfeld J, Mihailowitsch D, Pleintinger S, Posselt H, Weikl M, Zander H-J, Antweiler N, Bücker K, Eckbauer M, Krüger M, Marek P, Rosemund K, Janhsen U, Mittelstädt H, Möllers C, Agar D, Munera-Parra A. Feste und fluide produkte aus gas – ffpag schlussbericht. Tech. rep. BMBF FKZ 033RC1301 A-G 2018.
- [25] Geißler T, Abánades A, Heinzl A, Mehravaran K, Müller G, Rathnam RK, Rubbia C, Salmieri D, Stoppel L, Stückrad S, Weisenburger A, Wenninger H, Wetzel T. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *Chem Eng J* 2016;299:192–200.
- [26] Rahimi N, Kang D, Gelinis J, Menon A, Gordon MJ, Metiu H, McFarland EW. Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts. *Carbon* 2019;151:181–91.
- [27] Abánades A, Rubbia C, Salmieri D. Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking. *Energy* 2012;46(1):359–63.
- [28] Muradov N, Chen Z, Smith F. Fossil hydrogen with reduced co2 emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30(10):1149–58.
- [29] Jahnig CE, Silveston PL, Tyson CW. Hydrocarbon conversion process (U.S. Patent 2982622, May 1961).
- [30] Abbas HF, Wan Daud WMA. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(3):1160–90.
- [31] Ashik UPM, Wan Daud WMA, Abbas HF. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;44:221–56.
- [32] Muradov NZ, Vezirolu TN. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen

- economy. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30(3):225–37.
- [33] Keipi T, Tolvanen KES, Tolvanen H, Kontinen J. Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon. *Energy Convers Manage* 2016;126:923–34.
- [34] Nasir Uddin M, Wan Daud W, Abbas H. Co-production of hydrogen and carbon nanofibers from methane decomposition over zeolite γ supported ni catalysts. *Energy Convers Manage* 2015;90:218–29.
- [35] Weizhong Q, Tang L, Zhanwen W, Fei W, Zhifei L, Guohua L, Yongdan L. Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor. *Appl Catal A* 2004;260(2):223–8.
- [36] Pudukudy M, Yaakob Z, Takriff M. Methane decomposition into cox free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes over ceria, zirconia and lanthana supported nickel catalysts prepared via a facile solid state citrate fusion method. *Energy Convers Manage* 2016;126:302–15.
- [37] Zhang J, Xie W, Li X, Hao Q, Chen H, Ma X. Methane decomposition over ni/carbon catalysts prepared by selective gasification of coal char. *Energy Convers Manage* 2018;177:330–8.
- [38] Torres D, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of fe-mo catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(8):3698–709.
- [39] Wang I-W, Kutteri D, Gao B, Tian H, Hu J. Methane pyrolysis for carbon nanotubes and co x-free h₂ over transition-metal catalysts. *Energy Fuels* 2019;33(1):197–205.
- [40] Awadallah A, Aboul-Enein A, Aboul-Gheit A. Impact of group vi metals addition to co/mgo catalyst for non-oxidative decomposition of methane into cox-free hydrogen and carbon nanotubes. *Fuel* 2014;129:27–36.
- [41] Nuernberg GB, Fajardo HV, Mezalira DZ, Casarin TJ, Probst LF, Carreño NL. Preparation and evaluation of co/al₂o₃ catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: Influence of operating conditions on catalyst performance. *Fuel* 2008;87(8):1698–704.
- [42] Muradov N. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26(11):1165–75.
- [43] Guil-Lopez R, Botas JA, Fierro JLG, Serrano DP. Comparison of metal and carbon catalysts for hydrogen production by methane decomposition. *Appl Catal A* 2011;396(1–2):40–51.
- [44] Kameya Y, Hanamura K. Kinetic and raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition. *Chem Eng J* 2011;173(2):627–35.
- [45] Kheirollahivash M, Rashidi F, Moshrefi M. Hydrogen production from methane decomposition using a mobile and elongating arc plasma reactor. *Plasma Chem Plasma Process* 2019;39(2):445–59.
- [46] Fau G, Gascoïn N, Steelant J. Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: A review on the catalytic effect and the coke production. *J Anal Appl Pyrol* 2014;108:1–11.
- [47] Pring JN, Fairlie DM. X-the methane equilibrium. *J Chem Soc Trans* 1912;101:91–103.
- [48] Jaworski Z, Zakrzewska B, Pianko-Oprych P. On thermodynamic equilibrium of carbon deposition from gaseous c-h-o mixtures: Updating for nanotubes. *Rev Chem Eng* 2017;33(3):217–35.
- [49] Duff R, Bauer S. Equilibrium composition of the c/h system at elevated temperatures. *J Chem Phys* 1962;36(7):1754–67.
- [50] NIST. Nist standard reference database [cited 19.01.2020]. URL: <https://janaf.nist.gov/>.
- [51] Jacob KT, Seetharaman S. Thermodynamic stability of metallurgical coke relative to graphite. *Metall Mater Trans B* 1994;25(1):149–51.
- [52] Rosenqvist T. Principles of extractive metallurgy. Tapir Academic Press; 2004.
- [53] Yu X. Thermodynamics and kinetics of gasification reactions of metallurgical cokes; 1987.
- [54] de Bokx PK, Kock AJHM, Boellaard E, Klop W, Geus JW. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. i. thermodynamics. *J Catal* 1985;96(2):454–67.
- [55] Rostrup-Nielsen JR. Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts. *J Catal* 1972;27(3):343–56.
- [56] Snoeck J, Froment GF, Fowles M. Steam/co₂ reforming of methane. carbon filament formation by the boudouard reaction and gasification by co₂, by h₂, and by steam: Kinetic study. *Ind Eng Chem Res* 2002;41(17):4252–65.
- [57] Cherkasov NB, Savilov SV, Ivanov AS, Lunin VV. Bomb calorimetry as a bulk characterization tool for carbon nanostructures. *Carbon* 2013;63:324–9.
- [58] Gozzi D, Iervolino M, Latini A. The thermodynamics of the transformation of graphite to multiwalled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc* 2007;129(33):10269–75.
- [59] Levchenko AA, Kolesnikov AI, Trofymuk O, Navrotsky A. Energetics of single-wall carbon nanotubes as revealed by calorimetry and neutron scattering. *Carbon* 2011;49(3):949–54.
- [60] Gozzi D, Latini A, Lazzarini L. Experimental thermodynamics of high temperature transformations in single-walled carbon nanotube bundles. *J Am Chem Soc* 2009;131(34):12474–82.
- [61] Manning MP, Garmirian JE, Reid RC. Carbon deposition studies using nickel and cobalt catalysts. *Ind Eng Chem Process Des Develop* 1982;21(3):404–9.
- [62] Sircar S, Golden TC. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. *Sep Sci Technol* 2000;35(5):667–87.
- [63] C.E. GmbH. Chemcad [cited 19.01.2020]. URL: <https://www.chemstations.eu/>.
- [64] Chase MW. NIST-JANAF thermochemical tables. 4th ed. American Institute of Physics; 1989.
- [65] Trambouze P. Chemical reactors, editions OPHRYS; 2004.
- [66] Higman C, van der Burgt M. Gasification. 2nd ed. Elsevier Science; 2008.
- [67] Gniewinski V. G9 Fluid-particle heat transfer in flow through packed beds of solids. Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg: Springer; 2010. p. 743–4.
- [68] Martin H. M5 heat transfer in fluidized beds. Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg: Springer; 2010. p. 1301–10.
- [69] Munera Parra AA. Reactor design, modeling and optimization for the high-temperature methane pyrolysis and the reverse water-gas shift reaction; 2018. URL: <https://doi.org/10.17877/DE290R-19879>.
- [70] Yang J, Lee C, Chang J. Separation of hydrogen mixtures by a two-bed pressure swing adsorption process using zeolite 5a. *Ind Eng Chem Res* 1997;36(7):2789–98.
- [71] Steward D, Ramsden T, Zuboy J. H₂a production model, version 2 user guide, H₂A Production Model, Version 2 User Guide.
- [72] Larkins FP, Khan AZ. Pyrolysis of methane to higher hydrocarbons: A thermodynamic study. *Aust J Chem* 1989;42(10):1655–70.

B.2 Publikation 2: Impact of Carbon Dioxide on the Non- Catalytic Thermal Decomposition of Methane

Article

Impact of Carbon Dioxide on the Non-Catalytic Thermal Decomposition of Methane

Tobias Marquardt *, Sebastian Wendt and Stephan Kabelac 

Institute of Thermodynamics, Leibniz University Hannover, Welfengarten 1, 30167 Hannover, Germany; sebastian.wendt@stud.uni-hannover.de (S.W.); kabelac@ift.uni-hannover.de (S.K.)

* Correspondence: marquardt@ift.uni-hannover.de

Abstract: Economically and ecologically, the thermal decomposition of methane is a promising process for large scale hydrogen production. In this experimental study, the non-catalytic decomposition of methane in the presence of small amounts of carbon dioxide was analyzed. At large scales, natural gas or biomethane are possible feedstocks for the thermal decomposition and can obtain up to 5% carbon dioxide. Gas recycling can increase the amount of secondary components even further. Experiments were conducted in a packed flow reactor at temperatures from 1250 to 1350 K. The residence time and the amounts of carbon dioxide and hydrogen in the feed were varied. A methane conversion of up to 55.4% and a carbon dioxide conversion of up to 44.1% were observed. At 1300 K the hydrogen yield was 95% for a feed of methane diluted in nitrogen. If carbon dioxide was added to the feed at up to a tenth with regard to the amount of supplied methane, the hydrogen yield was reduced to 85%. Hydrogen in the feed decreases the reaction rate of the methane decomposition and increases the carbon dioxide conversion.

Keywords: methane decomposition; methane pyrolysis; hydrogen production; carbon dioxide



Citation: Marquardt, T.; Wendt, S.; Kabelac, S. Impact of Carbon Dioxide on the Non-Catalytic Thermal Decomposition of Methane. *ChemEngineering* **2021**, *5*, 12. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5010012>

Received: 19 January 2021

Accepted: 26 February 2021

Published: 3 March 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Today, approximately 96% of hydrogen is produced by methane steam reforming, oil/naphtha reforming and coal gasification [1]. All of these processes result in a significant amount of CO₂ emission. Alternatively to the implementation of carbon capture and storage in the classical production processes [2], the CO₂ emissions can be reduced by a change in the general production process [3]. Electrochemical water splitting (water electrolysis) in combination with renewably produced electricity is under consideration for hydrogen production [4]. The main challenges are the limited capacity, and high operational and investment costs [5]. From economic and ecological perspectives the thermal decomposition of methane (TDM) could be an interesting alternative for large-scale hydrogen production [6–8]. In an endothermic reaction, methane is dissociated to solid carbon and hydrogen:



Due to slow reaction kinetics and the strong C–H bond, a high temperature is crucial for reasonable methane conversions [9]. A catalyst allows a significant reduction of the reaction temperature. Typically, a metal or carbon catalyst is used [10].

Metal catalysts have the advantage of high initial catalytic activity, but due to carbon agglomeration in the active sites, the activity decreases rapidly. Mainly under consideration are Ni, Co and Fe-based catalysts. During methane decomposition over a metal catalyst, different nano-carbon types are formed that can improve the process's economics as a valuable byproduct [11].

Carbon catalysts have the advantage of low costs and higher thermal stability [9]. Compared to metal catalysts, the activity is lower, but due to higher operation temperatures the hydrogen yield can be increased. In the literature, carbon black, activated carbon,

graphite, nano-carbon types (SWCNT, MWCNT), glassy carbon, coal chars and coke have been evaluated as catalysts [12,13]. Due to carbon agglomeration in the micropores and mesopores of the catalyst, the number of active sites and the surface area decrease. Thus, the activity of the catalyst decreases as well [14]. The deposited carbon on carbon catalysts is disordered or turbostratic [15].

Non-catalyzed TDM needs to be operated at high temperatures to reach a high methane conversion. An advantage is the high purity of the produced carbon and there is no need to withdraw the deposited carbon from a catalyst. The reported deposited carbon types were carbon black [16,17] and graphite-like carbon [18]. The kinetics of the non-catalyzed TDM were extensively investigated in modeling and experimental studies [19–24]. Experiments are typically conducted while being dependent on the temperature and the residence time. However, only few studies are available where the feed gas mixture, except the type and amount of inert gas, was varied. In an early study of Kassel [19], it was found that a large hydrogen concentrations retard the reaction rate of the decomposition reaction. The experiments were conducted at a reaction temperature of 1033 K. In contrast, Skinner et al. [20] observes in the temperature range of 1400–1800 K no influence of the reaction products on the decomposition reaction rate. Abanades et al. [22] compares hydrogen and argon as carrier gases. At a temperature of 1973 K, a slightly increased methane conversion is observed for the methane/hydrogen mixture.

A promising reactor concept for the TDM without a catalyst is the heat integrated moving bed reactor [7,25], which enables a continuous withdrawal of the carbon produced from the reactor and an efficient heat integration. Reported reaction temperatures are up to 1500 K at a residence time up to 10 s [23]. Due to the lower reaction temperatures compared to the plasma or concentrated solar reactors, the TDM is typically not complete [22]. At system level, the methane conversion can be increased further by recycling the tail gas from a hydrogen purification unit [26]. Thus, the inlet composition in the reactor is at least a mixture of methane and hydrogen. In case of natural gas or biomethane as feed, other components like ethane or up to 5% carbon dioxide [27] are also present in the mixture. Ethane is an intermediate product during the TDM reaction and can form hydrogen and solid carbon. Carbon dioxide expands the reaction mechanism and additional global reactions as CO₂-reforming or reverse water gas shift reaction can occur and form e.g., carbon monoxide. Due to a recycle at system level, the fraction of the byproducts can be increased further. The amount of byproducts can increase the necessary effort for process safety and hydrogen purification. Especially a large amount of carbon monoxide is critical if hydrogen shall be used for fuel cell applications [28].

The aim of this study was to investigate the influences of hydrogen and carbon dioxide on the reaction product of the non-catalyzed TDM reaction. The experiments were conducted in a ceramic packed bed reactor, which was placed in an electrical heated furnace. At first, pure methane or methane diluted in nitrogen was used as feed. Subsequently, small amounts of carbon dioxide were added to the methane feed to imitate conditions if, e.g., biomethane is used as feedstock. Additionally, hydrogen was added, which could occur due to gas recycling at the system level. Experiments were conducted at temperatures from 1250 to 1350 K. A residence time of at least 10 s was chosen. The microstructure of the deposited carbon was investigated by Raman spectroscopy.

2. Experimental

2.1. Experimental Setup

The experiments were conducted with the experimental setup depicted in Figure 1. A packed continuous flow reactor with a height of 195 mm and a inner diameter of 110 mm was used. The reactor and the bed material were made of alumina ceramic (Al₂O₃ (99.7%)) to prevent any catalytic effects. The bed material ($d = 5\text{--}7$ mm) was placed on a glass filter disc (SiO₂), which was used to hold the bed material in place and to ensure a uniform gas distribution. A void fraction of 0.45 was approximated. The reactor was placed in an electrical heated furnace, i.e., a high temperature test rig (FuelCon Evaluator C1000HT, HORIBA

FuelCon GmbH (Barleben, Germany)). The temperature was measured with four thermocouples (type N) in the reactor walls. Prior to the measurements, further thermocouples were inserted in the bed material to measure the temperature distribution inside the reactor under inert gas flow. To prevent a catalytic activity due to the sheath material, the thermocouples in the inside were removed before the TDM measurements [29]. The flow rate of methane, hydrogen, carbon dioxide and nitrogen as inert gas were measured and controlled by mass flow controllers (Bronkhorst EL-Flow, Bronkhorst Deutschland Nord GmbH (Kamen, Germany)). The gases were supplied by Linde with a purity level of 5.0 for hydrogen and nitrogen and 4.5 for methane and carbon dioxide. A gas chromatograph (PerkinElmer Clarus 580 GC Arnel 4017, PerkinElmer (Rodgau, Germany)) with a dual channel thermal conductivity detector (TCD) was used to measure the gas composition. The detection of hydrogen occurred in the first channel, where a molecular sieve and a HayeSep column were implemented; the carrier gas was nitrogen. In the second channel, which was also equipped with a molecular sieve and a HayeSep column, methane, ethane, ethylene, acetylene, carbon dioxide, carbon monoxide and nitrogen could be detected. Helium was used as carrier gas. The gas chromatograph (GC) was operated isothermally at 350 K and was calibrated with a reference gas mixture, which contained all detectable gases.

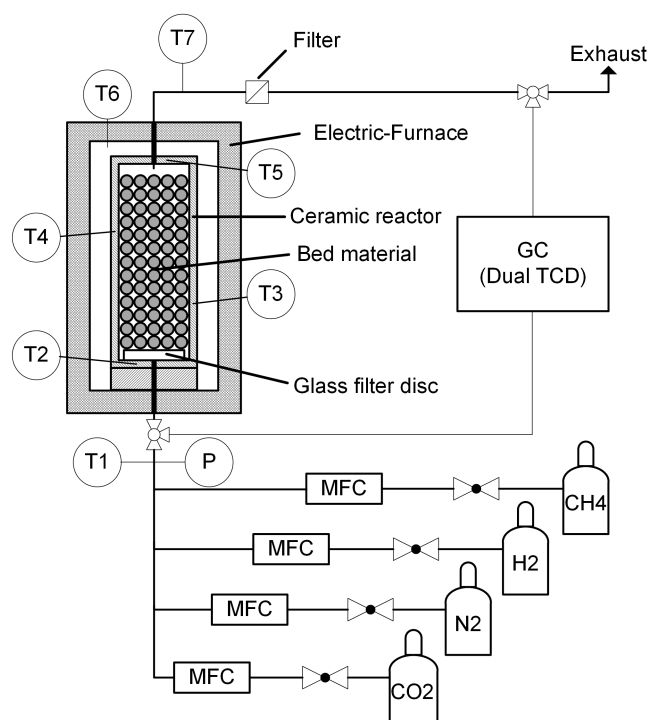


Figure 1. Schematic representation of the experimental setup.

2.2. Experimental Procedure

In advance of each measurement, the reactor was flushed with inert gas. Due to the discontinuous measurement of the GC, the gas composition was measured within an interval of at least 10 min. Therefore, a partial gas flow was continuously branched and supplied to the sample loop of the GC. In each experiment, six GC measurements at the outlet and two measurements at the inlet were taken. The measurements at the inlet were conducted to reduce uncertainties regarding the gas supply and to be capable to calculate the methane and carbon dioxide conversion by the relative change in composition. Thus, additional uncertainties due to the calibration of the GC were reduced. All experiments were conducted at ambient pressure; the temperature was varied from 1250 to 1350 K. The upper temperature was limited by the maximum operation temperature of the electrical furnace, which was 1373 K for short-term measurements and 1323 K for long-term measurements. Additionally, the gas composition and the residence time were varied. A total gas flow

rate of 0.03–1 NI/min (NI $\hat{=}$ volume in liters at 273.15 K and 101,325 Pa) was used, which resulted in a residence time of approximately 350–10 s. The variation of the total gas flow was conducted for pure methane and 25 mol.% methane diluted in nitrogen. The amounts of hydrogen and carbon dioxide were varied in a gas mixture which contained 25 mol.% methane. A constant flow rate of 1 NI/min was applied. The maximum gas flow rate of 1 NI/min was chosen to obtain a residence time of approximately 10 s. The methane flow rate was limited by the upper limit of the implemented mass flow controller (0.25 NI/min). In total 39 experimental runs are presented. Each measurement point is hold constant for 80 min, except the measurements with a total flow rate below 0.1 NI/min, which were kept constant for 120 min to ensure steady state conditions. After each variation the reactor was regenerated with steam to remove the deposited carbon and to prevent clogging. The supplied steam was diluted in nitrogen, to prevent condensation at the reactor outlet. During the endothermic steam regeneration, carbon monoxide and hydrogen were formed:



In advance of the measurements, the steam regeneration was tested. Figure 2 presents the outer view of the reactor and the view in the inside of the reactor before and after the steam regeneration was conducted. During TDM measurements at 1300 K and different gas flow rates, carbon was produced at the entire cross section of the bed. After the steam regeneration, the deposited carbon was almost entirely removed. The steam regeneration was terminated if the concentration of carbon monoxide in the product gas vanished. Therefore, a regeneration time of approximately 12 h was necessary.

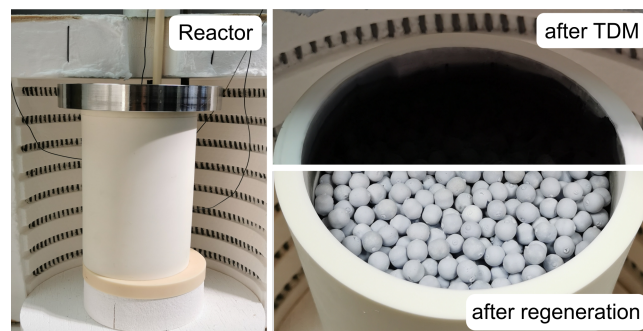


Figure 2. Outer view of the reactor (**left**) and view in the reactor: after a thermal decomposition of methane (TDM) measurement at 1300 K (**upper right**) and after the steam regeneration (**lower right**).

The experiments were mainly evaluated by calculating the methane X_{CH_4} and carbon dioxide conversion X_{CO_2} :

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{n}_{\text{in,CH}_4} - \dot{n}_{\text{out,CH}_4}}{\dot{n}_{\text{in,CH}_4}}, \quad (3)$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{in,CO}_2} - \dot{n}_{\text{out,CO}_2}}{\dot{n}_{\text{in,CO}_2}}. \quad (4)$$

Especially relevant for the implementation of a methane decomposition process is the amount of hydrogen which is produced from the converted methane. Therefore, the efficiency of hydrogen formation is evaluated by the hydrogen yield: Y_{H_2} :

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{out,H}_2} - \dot{n}_{\text{in,H}_2}}{2(\dot{n}_{\text{in,CH}_4} - \dot{n}_{\text{out,CH}_4})}. \quad (5)$$

If no intermediate products occur in the product, each converted methane molecule produces two hydrogen molecules. According to Equation (5) the hydrogen yield would then be 100%. Intermediates or byproducts would lower the hydrogen yield.

A similar variable is defined to evaluate the carbon dioxide conversion. From the oxygen balance, one molecule of carbon dioxide can produce up to two molecules of carbon

monoxide. The carbon produced from the methane decomposition reaction or methane could provide the additional carbon atom. The carbon monoxide yield Y_{CO} is defined as follows:

$$Y_{\text{CO}} = \frac{\dot{n}_{\text{out,CO}}}{2(\dot{n}_{\text{in,CO}_2} - \dot{n}_{\text{out,CO}_2})}. \quad (6)$$

2.3. Experimental Uncertainty

In advance of the TDM measurements, the temperature within the reactor was measured. Therefore, three additional thermocouples were placed in the reactor bed at different heights and different radial positions. A maximum temperature deviation of 6 K within the bed was found. Additionally, it was found that the deviation between the average bed temperature and the measured temperature in the reactor walls was always below 2 K. Thus, it was suitable to use the temperatures in the reactor walls as the reference temperature. Nevertheless, it has to be mentioned that the local temperature could have been lowered due to the endothermic TDM reaction. At the temperatures evaluated in this study, the uncertainty of the used temperature sensors is given by ± 7 K. The uncertainty of the gas composition measurement is given by the uncertainty of the gas composition of the used calibration gas, and thus the associated uncertainty of the calculated calibration factor. Additionally, a statistical spread of repeated GC measurements is present. Finally, the uncertainty of the massflow controllers is given by the manufacturer ($\pm 0.5\%$ of measurement and $\pm 0.1\%$ of full scale).

In order to reduce the uncertainties regarding the GC calibration and the supplied gas flows, the methane conversion and the carbon dioxide conversion can be calculated by comparing the GC measurements at the inlet and outlet. The additional inlet measurements allow one to compare the measured peak areas directly. Thus, the conversion can be calculated without using the calibration factor and the supplied gas flows:

$$X_{\text{CH}_4} = 1 - \frac{A_{\text{GC,CH}_4,\text{out}}}{A_{\text{GC,CH}_4,\text{in}}} \frac{A_{\text{GC,N}_2,\text{in}}}{A_{\text{GC,N}_2,\text{out}}}. \quad (7)$$

$A_{\text{GC},i}$ is the raw peak area of the measured gas chromatogram. This calculation method is only valid if an additional inert component, in this study nitrogen, is supplied to consider the changed total mole rate. The same method (Equation (7)) is applied to calculate the carbon dioxide conversion. The remaining uncertainty is related to the statistical error in the GC measurements and a possible non-linearity of the TCD sensor. In total, four measurements at the outlet were used to calculate the average compositions and conversions. The standard deviations were used to calculate the error propagation. Maximum absolute uncertainties of ± 0.8 percentage points for the methane conversion and ± 1 percentage points for the carbon dioxide conversion were calculated. Including the uncertainties of the calibration coefficients of the GC, a relative uncertainty of up to $\pm 1.2\%$ for the molar fraction of each component was calculated. The repeatability and validity of the experiments were verified by repeating exemplary experiments after some weeks of operation and several steam regeneration cycles. The calculated methane conversion for the repeated experiments was always within the given uncertainty range. Some of the redundant measurements can be found in the Figures 3, 5 and 7.

2.4. Carbon Characterization

The produced carbon was analyzed by Raman spectroscopy using a Bruker Senterra equipped with a ANDOR DU420-OE CCD sensor (Bruker Optik GmbH (Rosenheim, Germany)). The wavelength of the laser line was 514.5 nm and the diameter of the laser spot was 1 μm . Five scans with an integration time of 1 s each were averaged. The spectra were taken in a scan mode from 100 to 4000 cm^{-1} . For each sample the measurements were conducted at least at two positions to confirm the homogeneity of the sample. The laser beam power was set to 2 mW. In addition to the carbon samples, a reference sample of synthetic

graphite with an ash content of <0.3% (manufacturer Chemsys GmbH (Castrop-Rauxel, Germany)) was investigated. All measurements were conducted at room temperature.

3. Experimental Results and Discussion

3.1. Time Evolution of Methane Conversion during TDM

Figure 3 presents the time evolution of the methane conversion after a completed steam regeneration at 1250 K. The experiment was conducted for a mixture of 25 mol.% methane diluted in nitrogen and a flow rate of 1 NL/min (corresponds to a residence time of approximately 10 s). During a time period of four hours, the methane conversion remained almost constant, which suggests that the carbon produced in the reactor had no measurable self-catalytic effect. After four hours the methane conversion decreased slightly, and reached at six hours of operation, 16.9%. After another six hours of operation, the methane conversion was reduced further to 15.5%. A possible explanation for the slight decrease could be a reduced residence time due to the increasing amount of carbon and thus a reduced porosity in the reactor.

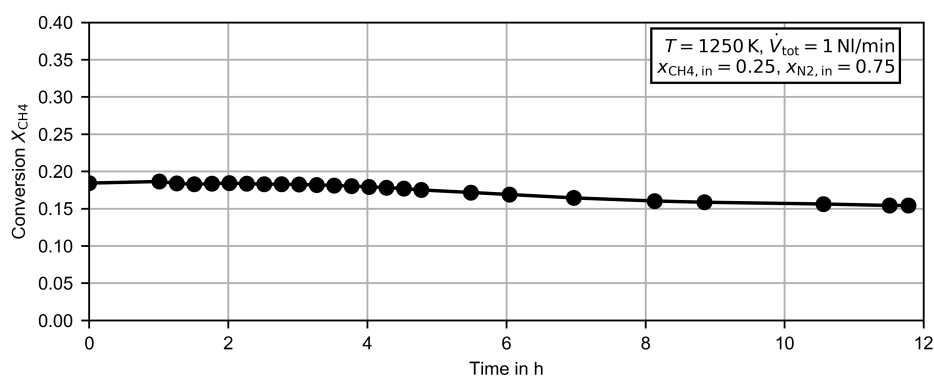


Figure 3. Methane conversion dependent on of the operation time for 25 mol.% methane diluted in nitrogen at 1250 K.

3.2. Flow Rate and Temperature Variation

Figure 4 shows the methane conversion for the variation of the total flow rate at 1250 K for pure methane and for a mixture of 25 mol.% methane diluted in nitrogen. As described in Section 2.3, the experimental uncertainty for the methane conversion is ± 0.8 percentage points. Error bars were hardly visible at the scale of the figures and were therefore omitted. The for pure methane is limited by the maximum value of the used methane mass flow controller (0.25 NL/min), and therefore the gas flow is reduced further. Due to the increasing residence time with decreasing flow rates, the methane conversion increases for lower flow rates. A maximum methane conversion of 41.5% was obtained at 0.03 NL/min for pure methane. The lowest methane conversion was obtained at 1 NL/min. If pure methane is supplied, the methane conversion is below the methane conversion of the methane/nitrogen mixture for equal flow rates. However, the overall reaction rate is higher. The higher reaction rate is related to the larger methane concentration at the inlet. In Table 1 the overall reaction rate and the average methane concentrations in the reactor are given for three flow rates and both methane inlet concentrations. The average methane concentrations were calculated by recalculating the experimental results with a plug flow reactor model. Based on a simple and commonly used kinetic approach for the global reaction [30]:

$$-r_{CH_4} = k_{(1)} \cdot c_{CH_4}^{m_{CH_4,(1)}}, \quad (8)$$

the reaction order $m_{CH_4,(1)}$ can be approximated. By comparing the experimental results for pure methane and methane diluted in nitrogen, the reaction order m_{CH_4} becomes 1.033 ± 0.022 . This is in line with the literature, where typically, values of 1 are used for the methane decomposition reaction [23].

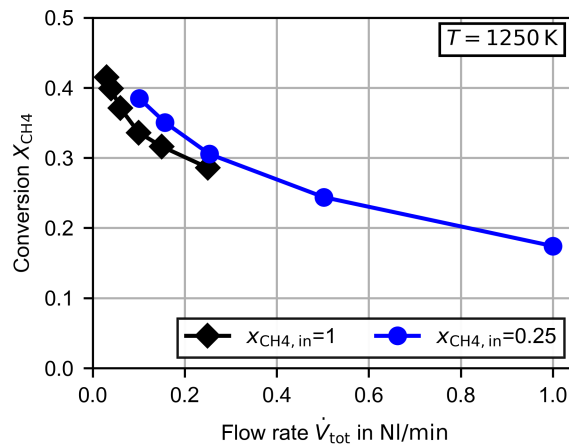


Figure 4. Measured methane conversion dependent on the total flow rate for pure methane and 25 mol.% methane diluted in nitrogen at 1250 K.

Table 1. Overall reaction rates and average molar concentrations for the experiments presented in Figure 4. The molar concentrations were calculated by recalculating the experiments with a plug flow reactor model.

\dot{V}_{tot} in NI/min	$x_{CH_4,in} = 1$		$x_{CH_4,in} = 0.25$	
	$c_{CH_4,mean}$ in mol/m ³	$-r_{CH_4}dV$ in mol/s	$c_{CH_4,mean}$ in mol/m ³	$-r_{CH_4}dV$ in mol/s
0.1	5.9470	2.5003×10^{-5}	1.3422	5.4638×10^{-6}
0.15	6.1286	3.5152×10^{-5}	1.4598	8.1973×10^{-6}
0.25	6.3867	5.3175×10^{-5}	1.6540	1.2609×10^{-5}

In Figure 5a the already presented measurement at 1250 K is compared to a measurement at 1300 K. As expected, the methane conversion increased significantly with increasing temperature. At the highest gas flow rate the methane conversion was nearly doubled by the temperature increase of 50 K. The general courses of both curves dependent on the gas flow rate are very similar. During the measurements, acetylene (Figure 5b) and ethylene (Figure 5c) were detected as byproducts. In the above-discussed measurements with pure methane, a very small amount of ethane was detected as well ($x_{C_2H_6} \approx 0.0005$), but in the measurements with the methane/nitrogen mixture, the amount was probably below the detection level of the GC. In the condensate trap at the exhaust, additional undetectable long-chain hydrocarbons seemed to be present.

As can be seen in Figure 5b, the amount of acetylene increased with increasing temperature and increasing gas flow rate. This behavior was also observed for ethylene at 1250 K. At 1300 K, the molar fraction increased slightly for a decreasing gas flow rate until it reached a maximum. Finally, the amount of ethylene decreased with a decreasing gas flow rate. In the TDM measurements presented by Billaud et al. [31], which were conducted at 1263 K in an empty alumina reactor, acetylene and ethylene were also the byproducts in the largest amounts. Billaud et al. varied the residence time for pure methane from below 1 s to 6 s. At a residence time of 6 s about 70% of the byproducts were acetylene and ethylene. In total, the molar fraction of byproducts was found to be 0.013. Goehler et al. [32] presents TDM measurements in a packed bed reactor (filled with coke) at 1323 K and residence times from about 1 s to 11 s. At a residence time above 6 s the molar fraction of the cumulative amount of acetylene, ethylene and benzene was 0.010–0.014. In order to compare these results with this study, nitrogen was neglected for the calculation of the byproduct molar fraction. At the lowest residence time in this study (about 10 s at 1 NI/min), the molar fraction of the byproducts becomes 0.012–0.016, which is in line with the literature.

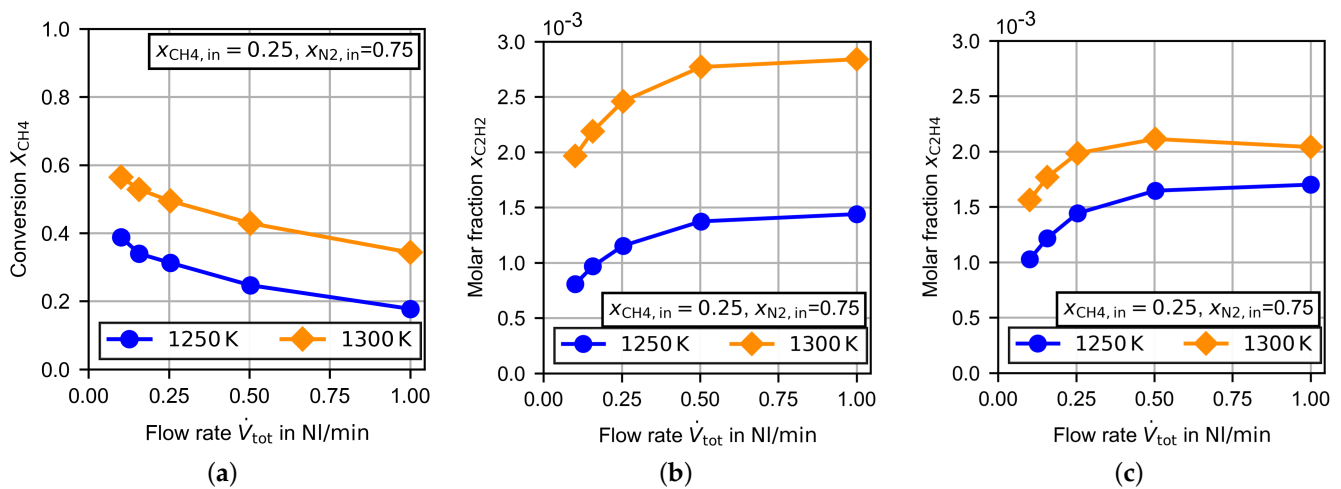


Figure 5. Experimental results for the TDM dependent on the flow rate at 1250 and 1300 K. (a) Methane conversion, (b) molar fraction of acetylene and (c) molar fraction of ethylene.

The total amount of byproducts reduced the hydrogen yield, which is presented together with the methane conversion in Figure 6 for three investigated temperatures. The given error bars are related to the uncertainties of the gas composition measurement (calibration and standard deviation of averaged measurements) and the following error propagation for the calculation of Y_{H_2} . An increasing temperature increased the hydrogen yield by up to 97.6% at 1350 K. At first glance, this behavior is counterintuitive to the increasing amount of byproducts with increasing temperature (see Figure 5), but the hydrogen yield is related to the amount of byproducts due to the amount of reacted methane. The methane conversion increased from 0.178 at 1250 K to 0.554 at 1350 K, and thus in total an increasing hydrogen yield was obtained.

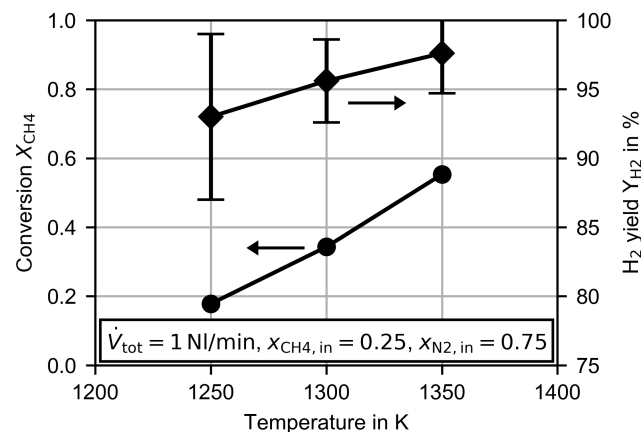


Figure 6. Methane conversion and hydrogen yield dependent on the temperature at a constant flow rate of 1 NI/min.

3.3. Hydrogen and Carbon Dioxide Variation

In the following, all presented measurements were conducted with a constant flow rate of 1 NI/min and a methane mole fraction of $x_{\text{CH}_4, \text{in}} = 0.25$. The amount of nitrogen was varied depending on the amount of carbon dioxide or hydrogen in the feed. Carbon dioxide is present at up to 2% in natural gas [33] and at up to 5% in biomethane [27]. In this study carbon dioxide was added by up to a tenth per mole of the supplied methane flow. Additional hydrogen could be in the reactor feed if, at system level, gas recycling was implemented [26]. This was simulated by adding hydrogen at up to a fourth per mole of

the methane flow. If carbon dioxide is added to such a feed, the set of possible reactions is enlarged, and the hydrogen production could be influenced. In accordance to the reactions which could occur during non-catalytic CO₂-reforming [34], the additional global reactions might be the Boudouard, the reverse water gas shift, the CO₂-reforming and the methane steam reforming reaction:

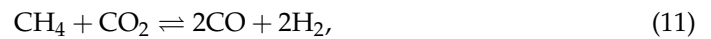


Figure 7 presents the variation of carbon dioxide. The CO₂/CH₄ ratio at the first measurement point with carbon dioxide in the feed was similar to the ratio found in biomethane [27]. As can be seen in Figure 7a at 1250 K, the methane conversion remained almost constant, but at 1300 K the methane conversion increased slightly with an increasing amount of carbon dioxide. For both temperatures the carbon dioxide conversion decreased with an increasing amount of carbon dioxide in the feed. The increase in temperature increased the carbon dioxide conversion to a similar extent as the methane conversion. As there was no increase in the methane conversion at 1250 K, the most reasonable reaction pathway for carbon dioxide was the reverse water gas shift (rWGS (10)) or the Boudouard reaction (9). The decreasing carbon dioxide conversion could have been due to an inhibition effect of the carbon monoxide, which is especially observed for the Boudouard reaction (9) [35], or a reaction order with respect to carbon dioxide of less than one. The increasing methane conversion at 1300 K could have been a product of an accelerated CO₂-reforming reaction (11). Zhang et al. [34] reports for non-catalytic conditions a beginning CO₂-reforming at a temperature of 1223 K, which increases rapidly for higher temperatures.

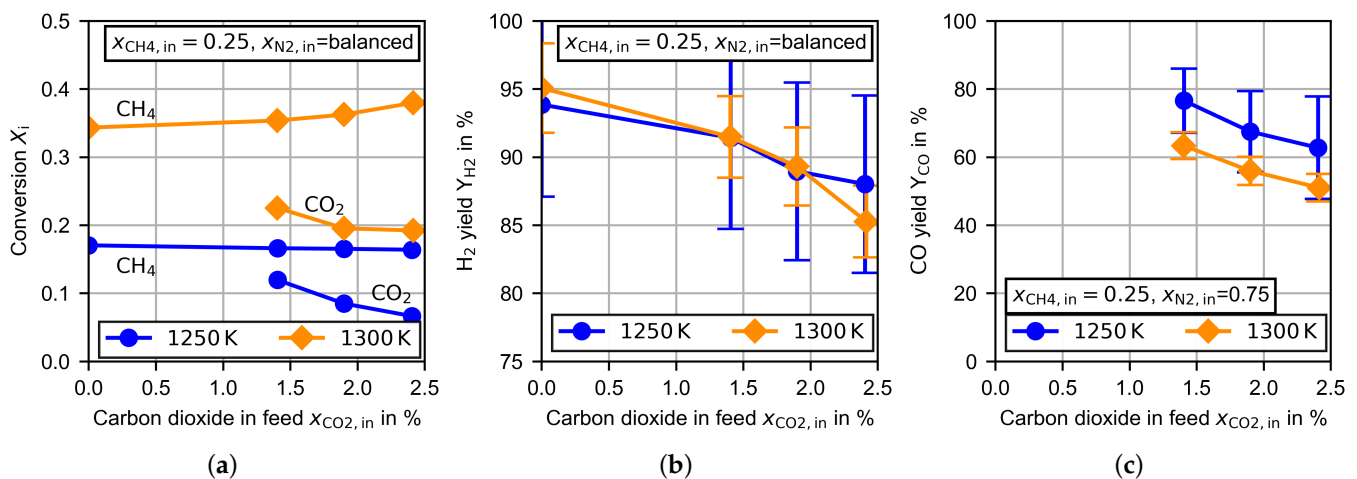


Figure 7. Experimental results for the TDM dependent on the molar fraction of carbon dioxide in the feed at 1250 and 1300 K at a constant flow rate of 1 NI/min. (a) Methane/carbon dioxide conversion, (b) hydrogen yield and (c) carbon monoxide yield.

In Figure 7b the hydrogen yield is presented. For both temperatures, the magnitude and shape of the curves are very similar. For the pure TDM measurements at $x_{\text{CO}_2, \text{in}} = 0$ the hydrogen yield was close to 95%. Considering the hydrogen bounded in the byproducts given in Figure 5b,c, the hydrogen yield was larger than 99.5%, which suggests that the main byproducts were detected. An increasing amount of carbon dioxide in the feed leads to a decreasing hydrogen yield. This is partly related to slightly increasing amounts of acetylene and ethylene, but the hydrogen balance reveals that additional byproducts

have to be present. The decreasing hydrogen production could have been a result of an increasing progress in the rWGS reaction, which consumes hydrogen, or the formation of other not-detectable byproducts.

The probability of an increasing progress in the rWGS reaction can be predicted by evaluating the carbon monoxide yield. If carbon dioxide is mainly consumed by the Boudouard reaction or the CO₂-reforming, Y_{CO} tends to 100%. In contrast, a predominant rWGS reaction would lead to a carbon monoxide yield close to 50%. If the produced water reacts by methane steam reforming (12) or in the gasification of deposited carbon (2), Y_{CO} would rise again. As can be seen in Figure 7c, Y_{CO} decreases with an increase in temperature or in the amount of carbon dioxide in the feed. At 1300 K and larger carbon dioxide feed concentrations especially, the carbon monoxide yield tended to 50%. This is an indication of increasing relevance of the rWGS reaction.

Finally, Figure 8 presents the variations of carbon dioxide and hydrogen in the feed. The measurements were conducted at 1300 K. In part (a) of the Figure 8, the methane and carbon dioxide conversion is shown. Even without carbon dioxide in the feed stream, the methane conversion decreased with an increasing amount of hydrogen. A retarded methane decomposition in the presence of larger hydrogen partial pressures was also described by Kassel [19] for lower operation temperatures, but was not confirmed by Skinner et al. [20] at temperatures above the temperatures in this study. Despite the decreased methane conversion, the average hydrogen molar fraction in the reactor was increased by 24% for the hydrogen inlet fraction of $x_{H_2,in} = 0.029$ and by 63% for $x_{H_2,in} = 0.067$. To a reduced extent, increasing methane conversion with an increasing amount of carbon dioxide was also observed for the measurements with hydrogen in the feed stream. The carbon dioxide conversion increased significantly through the addition of hydrogen. This was especially the case for low concentrations of carbon dioxide. According to the discussion above, the most reasonable explanation is the acceleration of the rWGS reaction. The high sensitivity regarding the hydrogen partial pressure supports this suspicion, as the reaction rate of the rWGS reaction increases with an increasing hydrogen partial pressure [36].

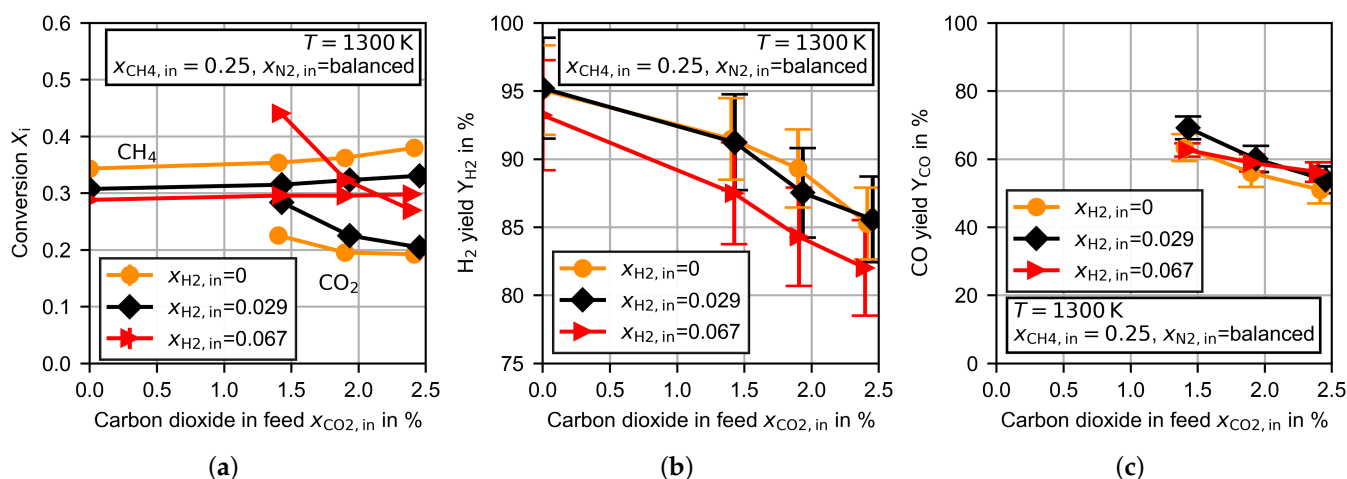


Figure 8. Experimental results for the TDM dependent on the molar fractions of hydrogen and carbon dioxide in the feed at 1300 K at a constant flow rate of 1 NI/min. (a) Methane/carbon dioxide conversion, (b) hydrogen yield and (c) carbon monoxide yield.

The hydrogen yield, presented in Figure 8b, was slightly reduced for the largest amount of hydrogen in the feed stream. The general trend of a decreasing Y_{H_2} for larger carbon dioxide concentrations was observed for each hydrogen feed concentration. The carbon monoxide yield was not clearly affected by the amount of hydrogen in the feed stream (see Figure 8c).

3.4. Carbon Characterization

During the TDM measurements, the majority of the carbon produced was deposited on the ceramic bed material, but also in the void between the bed material. From optical microscopy images, it was revealed that the carbon in the void was deposited as fibers with a diameter of 1–2 μm . The fibers begin to grow on the surface of the already deposited carbon on the bed material. As shown in Figure 2, carbon is deposited at the entire cross section of the reactor. Qualitatively a homogeneous distribution of the deposited carbon is obtained, which suggests a homogeneous gas distribution and homogeneous reaction temperature. The formation of fibers on top of carbon covered bed material is mostly observed for metal catalyzed TDM [37] but also for carbon catalyzed TDM [38]. While the formation mechanism of carbon fibers in metal catalyzed TDM is well described, the fiber formation mechanism for carbon catalyzed TDM is not fully understood. To the best of the knowledge of the authors, the formation of carbon fibers in non-catalytic TDM has not even been reported yet. This observation could be connected to the investigation of large residence times, which are typically not in the parameter range of other studies in the literature. In order to investigate the microstructure of the carbon qualitatively, Raman spectroscopy measurements were conducted. In the literature for non-catalytic TDM at temperatures similar to this study, graphitic films are reported to be deposited carbon type [39]. Therefore, commercial graphite was analyzed as a reference. The carbon samples were produced during TDM measurements at 1300 K and varying gas flow rates of pure methane.

In Figure 9 images of the produced carbon and the associated Raman spectra are given. As is well known from the literature that graphite has a characteristic line at 1583 cm^{-1} also called the G band. Additionally, a line appeared at approximately 1350 cm^{-1} , which is related to disorder or defects in the sample (D band), and its overtone at 2700 cm^{-1} (D* band) occurs [40]. Unlike graphite, the carbon samples were characterized by a high intensity D band and a less intense G band. The intensity of the D* band was also reduced, but another small line at 2950 cm^{-1} occurred. Despite the different macroscopic appearances of the samples, the Raman spectra of the carbon samples are very similar, which suggests that the microscopic structure did not differ greatly. In conclusion, the carbon samples had a highly disordered microstructure. Qualitatively, the Raman spectra of the samples are similar to those observed after longer operations of TDM in combination with different carbon catalysts [41].

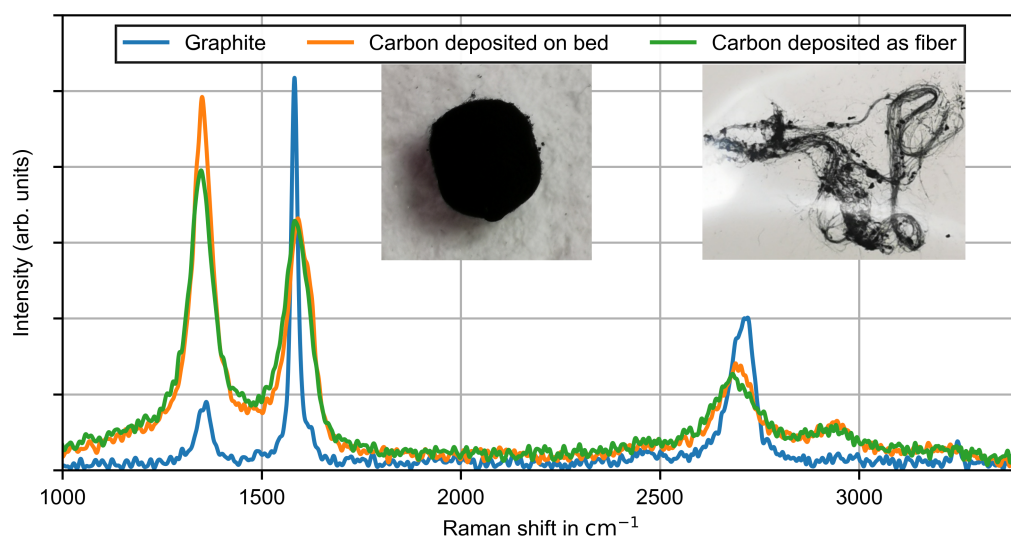


Figure 9. Raman intensity plots of carbon samples deposited on the ceramic bed material and in the void space as fibers. Carbon samples were produced during a thermal decomposition measurement at 1300 K and varying gas flow rates of pure methane.

4. Conclusions

The non-catalytic thermal decomposition of methane was experimentally studied in a temperature range of 1250–1350 K for varying residence times and feed gas compositions. Experiments were conducted in a packed continuous flow reactor composed of aluminum oxide ceramic. The carbon produced was mainly deposited on the bed material, but also in the void as fibers with a thickness of up to 2 μm . During a continuous experiment of six hours, no self catalytic effect was observed. Raman spectroscopy measurements of the produced carbon revealed a highly disordered microstructure.

The observed methane conversion was up to 0.554 at a hydrogen yield of up to 97.6%. Acetylene and ethylene were found to be the main byproducts. If small amounts of carbon dioxide were added (up to a tenth of the amount of methane supplied) the hydrogen yield dropped down by up to ten percentage points. The carbon dioxide conversion increased with an increasing temperature and decreased for increasing amounts of carbon dioxide. At 1250 K the methane conversion remained almost constant, but at 1300 K a slight increase was observed, which was probably related to an increasing reaction rate of the CO_2 -reforming reaction. The yield of carbon monoxide tended toward 50% with increasing temperature and carbon dioxide. This suggests that the reverse water gas shift reaction occurs. Hydrogen has an inhibiting effect on the methane decomposition reaction. Additionally, the carbon dioxide conversion was increased, which also supports the occurrence of the reverse water gas shift reaction. The observed carbon dioxide conversion was up to 44.1%.

The large decrease of the hydrogen yield due to carbon dioxide in the feed suggests that the amount of carbon dioxide in the feedstock should be reduced as much as possible. Otherwise, it should be taken into account during the plant design. Therefore, a kinetic model considering the main global reactions must be created. Based on the experimental results, the Boudouard reaction, the reverse water gas shift reaction and at temperatures above 1250 K, the CO_2 -reforming reaction are expected to play important roles.

Author Contributions: Conceptualization, T.M.; methodology, T.M.; software, T.M.; formal analysis, T.M. and S.W.; investigation, T.M. and S.W.; writing—original draft preparation, T.M.; writing—review and editing, T.M. and S.K.; visualization, T.M.; supervision, S.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge Claus Rüscher for conducting the Raman spectroscopy measurements. The Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) provided the majority of the experimental setup for the thermal decomposition measurements as part of the major research instrumentation program with contract number INST 187/630-1 FUGG. The publication of this article was funded by the Open Access Fund of the Leibniz University Hannover.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Ewan, B.C.R.; Allen, R.W.K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* **2005**, *30*, 809–819. [[CrossRef](#)]
2. Gibbins, J.; Chalmers, H. Carbon capture and storage. *Energy Policy* **2008**, *36*, 4317–4322. [[CrossRef](#)]
3. Mueller-Langer, F.; Tzimas, E.; Kaltschmitt, M.; Peteves, S. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 3797–3810. [[CrossRef](#)]
4. Gahleitner, G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 2039–2061. [[CrossRef](#)]
5. Ursúa, A.; Gandía, L.M.; Sanchis, P. Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 410–426. [[CrossRef](#)]
6. Machhammer, O.; Bode, A.; Hormuth, W. Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale. *Chem. Eng. Technol.* **2016**, *39*, 1185–1193. [[CrossRef](#)]
7. Keipi, T.; Tolvanen, H.; Konttinen, J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *159*, 264–273. [[CrossRef](#)]


8. Parkinson, B.; Matthews, J.W.; McConnaughy, T.B.; Upham, D.C.; McFarland, E.W. Techno-Economic Analysis of Methane Pyrolysis in Molten Metals: Decarbonizing Natural Gas. *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40*, 1022–1030. [CrossRef]
9. Abbas, H.F.; Wan Daud, W.M.A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 1160–1190. [CrossRef]
10. Guil-Lopez, R.; Botas, J.A.; Fierro, J.L.G.; Serrano, D.P. Comparison of metal and carbon catalysts for hydrogen production by methane decomposition. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *396*, 40–51. [CrossRef]
11. Lamacz, A.; Łabojko, G. CNT and H₂ production during CH₄ decomposition over Ni/CeZrO₂. II. catalyst performance and its regeneration in a fluidized bed. *ChemEngineering* **2019**, *3*, 25. [CrossRef]
12. Muradov, N.; Chen, Z.; Smith, F. Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles. *Int. J. Hydrog. Energy* **2005**, *30*, 1149–1158. [CrossRef]
13. Serrano, D.P.; Botas, J.A.; Guil-Lopez, R. H₂ production from methane pyrolysis over commercial carbon catalysts: Kinetic and deactivation study. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 4488–4494. [CrossRef]
14. Serrano, D.P.; Botas, J.A.; Pizarro, P.; Gómez, G. Kinetic and autocatalytic effects during the hydrogen production by methane decomposition over carbonaceous catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 5671–5683. [CrossRef]
15. Muradov, N. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels. *Int. J. Hydrog. Energy* **2001**, *26*, 1165–1175. [CrossRef]
16. Rodat, S.; Abanades, S.; Grivei, E.; Patrianakos, G.; Zygiogianni, A.; Konstandopoulos, A.G.; Flamant, G. Characterisation of carbon blacks produced by solar thermal dissociation of methane. *Carbon* **2011**, *49*, 3084–3091. [CrossRef]
17. Gautier, M.; Rohani, V.; Fulcheri, L. Direct decarbonization of methane by thermal plasma for the production of hydrogen and high value-added carbon black. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 28140–28156. [CrossRef]
18. Kheirollahivash, M.; Rashidi, F.; Moshrefi, M. Hydrogen Production from Methane Decomposition Using a Mobile and Elongating Arc Plasma Reactor. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2019**, *39*, 445–459. [CrossRef]
19. Kassel, L.S. The thermal decomposition of methane. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3949–3961. [CrossRef]
20. Skinner, G.B.; Ruehrwein, R.A. Shock tube studies on the pyrolysis and oxidation of methane. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1736–1742. [CrossRef]
21. Rodat, S.; Abanades, S.; Coulié, J.; Flamant, G. Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 120–127. [CrossRef]
22. Abánades, A.; Ruiz, E.; Ferruelo, E.M.; Hernández, F.; Cabanillas, A.; Martínez-Val, J.M.; Rubio, J.A.; López, C.; Gavela, R.; Barrera, G.; et al. Experimental analysis of direct thermal methane cracking. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36*, 12877–12886. [CrossRef]
23. Keipi, T.; Li, T.; Løvås, T.; Tolvanen, H.; Konttinen, J. Methane thermal decomposition in regenerative heat exchanger reactor: Experimental and modeling study. *Energy* **2017**, *135*, 823–832. [CrossRef]
24. Fau, G.; Gascoin, N.; Steelant, J. Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: A review on the catalytic effect and the coke production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *108*, 1–11. [CrossRef]
25. Munera Parra, A.A.; Platte, F.; Agar, D.W. Multiplicity Regions in a Moving-Bed Reactor: Bifurcation Analysis, Model Extension, and Application for the High-Temperature Pyrolysis of Methane. *Chem. Ing. Tech.* **2016**, *88*, 1703–1714. [CrossRef]
26. Marquardt, T.; Bode, A.; Kabelac, S. Hydrogen production by methane decomposition: Analysis of thermodynamic carbon properties and process evaluation. *Energy Convers. Manag.* **2020**, *221*. [CrossRef]
27. Strauch, S.; Krassowski, J.; Singhal, A. *Biomethane Guide for Decision Makers—Policy Guide on Biogas Injection Into the Natural Gas Grid*; Technical Report; Fraunhofer UMSICHT: Oberhausen, Germany, 2013.
28. International Organization for Standardization. *ISO 14687:2019: Hydrogen Fuel Quality—Product Specification*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2019.
29. Lee, S.Y.; Ryu, B.H.; Han, G.Y.; Lee, T.J.; Yoon, K.J. Catalytic characteristics of specialty carbon blacks in decomposition of methane for hydrogen production. *Carbon* **2008**, *46*, 1978–1986. [CrossRef]
30. Plevan, M.; Geißler, T.; Abánades, A.; Mehravaran, K.; Rathnam, R.K.; Rubbia, C.; Salmieri, D.; Stoppel, L.; Stückrad, S.; Wetzell, T. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40*, 8020–8033. [CrossRef]
31. Billaud, F.; Gueret, C.; Weill, J. Thermal decomposition of pure methane at 1263 K. Experiments and mechanistic modelling. *Thermochim. Acta* **1992**, *211*, 303–322. [CrossRef]
32. Goehler, P.; Hastorok, W.; Mehnert, E. *Beitrag zur Kinetik der Thermischen Methanspaltung*; Technical Report; Brennstoffinstitut Freiberg: Dresden, Germany, 1974.
33. OGE. Erdgas-Orientierungswerte 2019. Available online: <https://oge.net/de/> (accessed on 7 February 2021).
34. Zhang, G.; Qu, J.; Su, A.; Zhang, Y.; Xu, Y. Towards understanding the carbon catalyzed CO₂ reforming of methane to syngas. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 311–317. [CrossRef]
35. Lahijani, P.; Zainal, Z.A.; Mohammadi, M.; Mohamed, A.R. Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *41*, 615–632. [CrossRef]
36. Bustamante, F.; Enick, R.M.; Cugini, A.V.; Killmeyer, R.P.; Howard, B.H.; Rothenberger, K.S.; Ciocco, M.V.; Morreale, B.D.; Chattopadhyay, S.; Shi, S. High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction. *AIChE J* **2004**, *50*, 1028–1041. [CrossRef]

37. Amin, A.M.; Croiset, E.; Epling, W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36*, 2904–2935. [[CrossRef](#)]
38. Wang, J.; Jin, L.; Zhou, Y.; Li, Y.; Hu, H. Effect of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition in coal on properties of activated carbon for methane decomposition to hydrogen. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *176*, 85–90. [[CrossRef](#)]
39. Shah, N.; Panjala, D.; Huffman, G.P. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1528–1534. [[CrossRef](#)]
40. Reich, S.; Thomson, C. Raman spectroscopy of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2004**, *362*, 2271–2288. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Nishii, H.; Miyamoto, D.; Umeda, Y.; Hamaguchi, H.; Suzuki, M.; Tanimoto, T.; Harigai, T.; Takikawa, H.; Suda, Y. Catalytic activity of several carbons with different structures for methane decomposition and by-produced carbons. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *473*, 291–297. [[CrossRef](#)]

B.3 Publikation 3: Femtosecond Laser-Induced Surface Modification of the Electrolyte in Solid Oxide Electrolysis Cells

Article

Femtosecond Laser-Induced Surface Modification of the Electrolyte in Solid Oxide Electrolysis Cells

Tobias Marquardt ^{1,*}, Jan Hollmann ¹, Thomas Gimpel ² , Wolfgang Schade ^{2,3} and Stephan Kabelac ¹

¹ Institute of Thermodynamics, Leibniz University Hannover, Welfengarten 1, 30167 Hannover, Germany; hollmann@ift.uni-hannover.de (J.H.); kabelac@ift.uni-hannover.de (S.K.)

² Research Center Energy Storage Technologies, Clausthal University of Technology, Am Stollen 19A, 38640 Goslar, Germany; thomas.gimpel@tu-clausthal.de (T.G.); Wolfgang.Schade@tu-clausthal.de (W.S.)

³ Fraunhofer Heinrich Hertz Institute, Am Stollen 19H, 38640 Goslar, Germany

* Correspondence: marquardt@ift.uni-hannover.de

Received: 4 November 2020; Accepted: 9 December 2020; Published: 12 December 2020



Abstract: Electrolyte-supported solid oxide cells are often used for steam electrolysis. Advantages are high mechanical stability and a low degradation rate. The aim of this proof of concept study was to use a femtosecond laser to process the electrolyte of an electrolyte-supported solid oxide cell and evaluate the effect of this laser treatment on the electrochemical performance. The femtosecond laser treatment induces a macroscopic and a superimposed microscopic structure. It can be proven that the electrolyte remains gas tight and the electrochemical performance increases independently of the laser parameters. The initial area-specific resistance degradation during a constant current measurement of 200 h was reduced from 7.9% for a non-treated reference cell to 3.2% for one of the laser-treated cells. Based on electrochemical impedance measurements, it was found that the high frequency resistance of the laser-treated cells was reduced by up to 20% with respect to the reference cell. The impedance spectra were evaluated by calculating the distribution of relaxation times, and in advance, a novel approach was used to approximate the gas concentration resistance, which was related to the test setup and not to the cell. It was found that the low frequency polarization resistance was increased for the laser-treated cells. In total, the area-specific resistance of the laser-treated cells was reduced by up to 14%.

Keywords: solid oxide electrolysis cell; electrochemical impedance spectroscopy; distribution of relaxation time; femtosecond laser

1. Introduction

The worldwide hydrogen demand is continuously growing. In the last centuries, the increasing demand was mainly caused by the chemical and petrochemical industry [1]. In more recent years, hydrogen has been discussed as a key element for the transition to a more sustainable energy system [2]. Hydrogen could be used as an energy carrier to provide electricity, heat or kinetic energy in transport. Further applications are the use as chemical energy storage for renewable energy sources or as feedstock to transform industrial processes to reduce the greenhouse gas emissions (GHG), e.g., in steel production [3].

Hydrogen can be produced without direct GHG emissions by water electrolysis using renewable electric energy. In comparison with conventional hydrogen production processes such as steam methane reforming (SMR), the total GHG emissions can be reduced by more than 90% [4]. The most relevant electrolysis technologies are alkaline water electrolysis (AEL), proton exchange membrane water electrolysis (PEMEL) and solid oxide water electrolysis (SOEL). AEL and PEMEL are already

available in the megawatt class. The capital costs for AEL are the lowest, but PEMEL has advantages in flexibility and efficiency [5]. SOEL is still in the stage of early commercialization. Large-scale availability and long-term durability need further proof. The potential high system efficiency, the ability of reverse operation and the possibility of direct syngas production are main advantages of SOEL.

The benefits in performance are mainly due to the high operating temperature, which leads to fast reaction kinetics. Additionally, the reaction Gibbs energy of the water splitting reaction decreases with increasing temperature, and above the evaporation temperature of water, more enthalpy can be provided by heat due to the increased reaction entropy. The reaction Gibbs energy correlates with the reversible cell voltage, which is given by the Nernst equation.

If no heat needs to be supplied or removed from the cell, the cell voltage is referred to as the thermoneutral cell voltage U_{th} . At lower cell voltages, heat at temperatures above the desired cell temperature needs to be supplied, and at larger cell voltages heat must be removed, typically by the supplied gases. Due to low availability of heat at high temperatures and the low, sensible heat of the supplied gases, the thermoneutral operation (or slightly above) of SOEL is very common at least at the system scale [6]. In this sense, a characteristic comparison parameter is the electric current density at the thermoneutral point j_{th} . The lower the area-specific resistance (ASR) of the cell, the higher the current density j_{th} . The ASR depends on the operation conditions, the cell type and its composition.

Solid oxide electrolysis cells can be classified by the type of ions in the electrolyte and by the support layer of the cell. The most developed and commercially available electrolytes are oxygen ion conductors. Proton conductors and mixed ion conductors are still in the stage of basic research and are only available on a small scale (laboratory produced) [7].

One layer of the cell needs to be functionalized as a supporting layer to maintain mechanical stability. Therefore, the thickness of a single layer is increased, although this leads to a reduced electrochemical performance. The electrolyte or the fuel electrode is typically used as a supporting layer. Fuel electrode-supported cells achieve higher current densities in thermoneutral operation. Current densities of up to -6 A/cm^2 are reported [8], but long-term operation with a sufficiently low degradation rate is mostly reported for current densities below -1 A/cm^2 . At higher current densities the degradation rate increases significantly [9,10]. Mechanisms of degradation are, for example, the depletion of Ni at the fuel electrode/electrolyte interface, parasitic reactions related to the oxygen partial pressure and pore formation in the electrolyte due to the oxidizing atmosphere at the oxygen electrode [11]. Schefold et al. [12] reports 23,000 h operation of an electrolyte-supported cell at a constant current density of -0.9 A/cm^2 with an ASR degradation of $8 \text{ m}\Omega\text{cm}^2/1000 \text{ h}$. The same authors [13] also report a low degradation rate for a cyclic operation between the thermoneutral voltage and a current density of -0.07 A/cm^2 . The aim is to have a negligible change in the heat balance to maintain the temperature profile in the stack. Thus, the flexibility of a system can be improved by switching off single stacks in the system. In the study of Schefold et al. [13], they used an electrolyte-supported cell with 3 mol% yttrium stabilized zirconia (3YSZ) as the electrolyte, lanthanum strontium cobaltite ferrite (LSCF) as the oxygen electrode (anode) and nickel oxide/gadolinia-doped ceria (NiO/CGO) as the fuel electrode.

To improve the performance of electrolyte-supported cells in particular, the thickness of the electrolyte can be reduced [14], or other electrolyte materials such as scandia/ceria doped zirconia can be used [15]. Besides the continuous development of new electrode materials, an improved structure of the electrode/electrolyte interface is another optimization parameter. A few studies concerning pulsed laser treatment of YSZ electrolytes to increase the cell performance can be found in the literature. Larrea et al. [16] prepared a honeycomb structure on a commercial 8YSZ electrolyte by pulsed nanosecond laser processing and reduced the thickness from originally $150 \mu\text{m}$ to $10 \mu\text{m}$ at the thinnest positions. The structured electrolyte is prepared as a membrane electrode assembly and characterized in fuel cell mode. Due to the reduced average thickness of the electrolyte, the ASR at a temperature of $750 \text{ }^\circ\text{C}$ was reduced by up to 26% compared to the reference cell. In a study of Cebollero et al. [17] the interface of an YSZ electrolyte and an LSM oxygen electrode was patterned

by a pulsed nanosecond laser. Additionally, the ceramic suspension of the electrode material was optimized to ensure good contact between the structured electrolyte and the electrode. A comparison between a symmetrical cell with a patterned and flat interface showed a decrease of the polarization resistance of the structured interface by 20%.

Heiroth et al. [18] investigated the ablation characteristics due to pulsed laser treatment for several dopant levels of YSZ substrates in detail. The experiments were performed in the nanosecond and femtosecond pulse duration regimes. For ultra short pulse durations (femtosecond regime) a fundamentally different ablation characteristic was observed. Instead of an exfoliation of micrometer-sized particles, submicrometer particles were ejected from the electrolyte surface.

In this study, two 3YSZ electrolytes were treated by a pulsed femtosecond laser with two sets of laser parameters, and then both of them were prepared as solid oxide cells with NiO/CGO and LSCF electrodes. In comparison to the literature mentioned above, where the aim was to induce macroscopic geometrical changes by laser treatment, this study aimed at structural changes on a smaller scale. Thus, the influences of microscopic surface modifications on the electrochemical performance and initial degradation behavior shall be analyzed. As presented in Figure 1, the electrolyte was treated on the fuel electrode side below a CGO adhesion layer. Femtosecond laser-induced surface modifications have already been used for alkaline water electrolysis [19–21] and proton exchange membrane water electrolysis [22]. To the authors' best knowledge, there is no other publication available describing using this technique to structure an electrochemically active layer of a solid oxide cell (SOC).

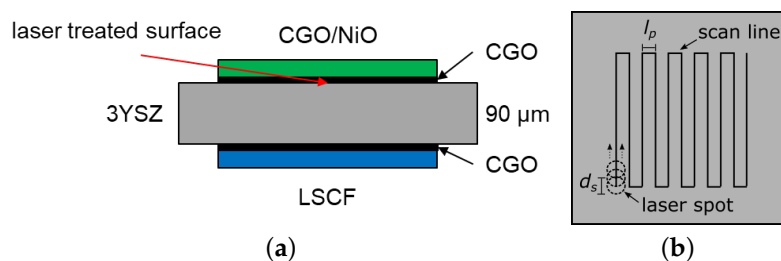


Figure 1. (a) Schematic illustration of the cell type used and the position of the laser-treated surface. (b) Top view of the electrolyte and a schematic illustration of the meandering scan.

The cells were characterized in electrolysis mode under various operation parameters. For comparison, a commercially available Keracell III/3YSZ cell (manufacturer KERAFOLE Keramische Folien GmbH and Co. KG (Eschenbach in der Oberpfalz, Germany) from the same material batch was characterized as well. The electrochemical performance was evaluated by constant current measurements, voltage current characteristics and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). EIS was evaluated by calculating the distribution of relaxation time.

2. Experimental

2.1. Femtosecond Laser Treatment

Commercial $50 \times 50 \text{ mm}^2$ 3YSZ electrolytes with a nominal electrolyte thickness of $90 \mu\text{m}$, supplied by KERAFOLE Keramische Folien GmbH and Co. KG (Germany), were used as the base substrate. One substrate was used as the reference and two substrates from the same material batch were treated by the femtosecond laser. The processed area for both substrates was slightly larger than the area of the subsequently added electrode layer, to ensure that the area below the electrode was entirely processed (see Section 2.3). The boundaries of the substrates were not processed, as they are not relevant for the electrochemical performance. The laser processing was performed with a Mantis seed laser from Coherent Lasersystems and a Spitfire regenerative amplifier from Spectra Physics at a wavelength of 800 nm, a repetition rate of 10 kHz and a pulse length of about 60 fs. The laser beam was focused through a 500 mm lens into a process chamber under continuous air process gas flow

at pressures of about 800 mbar. The measured laser spot diameter was about 80 μm (intensity $1/\text{e}^2$). Area processing occurs by a meandering scan with a linear scan velocity of 26.7 mm/s corresponding to about 30 pulses per spot on the sample. A schematic illustration of the meandering scan line is presented in Figure 1b. The laser fluency was set to $3.3\text{ J}/\text{cm}^2$, which was found to be suitable to induce a microscopic structure without producing a visible damage of the thin electrolytes. Two line pitches (l_p), 20 μm and 35 μm , between the parallel meandering lines, were chosen in order to realize different ablation rates and compare the levels of the parameter. The other laser parameters, for example, the process gas and the laser polarization, were not optimized at this point, as the aim of this study was a proof of concept.

2.2. Physical Characterization

In advance of the electrochemical characterization, the effect of femtosecond laser treatment on the electrolyte surface at a microstructural level was investigated using a scanning electron microscope (SEM), Zeiss (EVO 50, MA10). For this purpose, an additional electrolyte sample was treated by the femtosecond laser and sputtered with a 10 nm thick Pt-layer. Furthermore, laser scanning microscopy (LSM) measurements were done using a Keyence VK-X150K/X160K digital microscope and analyzed with the Multi-File-Analyzer software VK-H1XMD. For each measurement, $10\times$, $20\times$ and $50\times$ objective lenses were used.

2.3. Electrochemical Characterization

KERAFOL Keramische Folien GmbH and Co. KG processed the reference and the femtosecond laser-structured electrolytes to a solid oxide cell. On the structured side of the electrolyte, a NiO/CGO fuel electrode with a screen printed CGO adhesion layer was applied. LSCF was used as an oxygen electrode and CGO as the diffusion barrier layer. The structured cells are from here on called FS20 and FS35 with regard to the applied line pitch, whereas the commercially available reference cell ("Keracell III") is called REF. The electrode area of all investigated cells was $35 \times 35\text{ mm}^2$, so this value is used in the following as the active area of the cells.

Electrochemical characterization was carried out in a commercial high temperature solid oxide cell (SOC) test rig (FuelCon Evaluator C1000HT). The cells were mounted in a ceramic cell housing (FuelCon TrueXessory-HT) with a closed fuel and oxygen electrode. Gases were supplied in parallel flow. A nickel (Ni) mesh was used to contact the fuel electrode and a platinum (Pt) mesh contacted the oxygen electrode. Separate platinum wires measured the cell voltage. The cell temperature was measured in the ceramic housing, four millimeters below the oxygen electrode. An electrochemical test system (Solartron Analytical Modulab XM ECS) was used to perform galvanostatic electrochemical impedance spectroscopy. In advance of the characterization, short circuit EIS measurements were conducted to obtain the external high frequency noise in the test rig. The obtained short circuit EIS data were used to correct the collected EIS data. Thus, the presented data were attributed solely to the cells and its electrical contact to the Pt and Ni meshes. The current amplitude was chosen to maintain a maximum voltage amplitude of $\pm 10\text{ mV}$. The integration time for each frequency was set to one second or six cycles, and thirteen points per decade were measured. Hydrogen, oxygen and nitrogen were supplied by Linde with a purity level of 5.0. Deionized water was produced by a commercial water treatment system (Merck Millipore Elix Advantage 3) with a conductivity below $0.1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ and a silica content below 40 ppb. Steam is generated with an internal electrically heated evaporator.

In advance of the electrochemical characterization, each cell was heated up identically and chemically reduced at $800\text{ }^\circ\text{C}$. During the heating process, the fuel electrode was flushed with dry nitrogen and the oxygen electrode with synthetic air (21% oxygen/79% nitrogen). After the temperature was equilibrated, the hydrogen concentration at the fuel electrode was gradually increased to reduce nickel oxide to metallic nickel. Every hydrogen concentration step was held constant for several hours until a constant cell voltage was measured. After the hydrogen concentration reached 100%, the characterization was started.

The complete characterization procedure is given in Table 1. At first, each cell was operated under constant current (CC) for 200 h to complete initial structural processes and to stabilize the cell voltage under load. Additionally, this minimizes the degradation-related change of the cell performance during an extended parameter variation. Rapid degradation during the first hundreds of hours of steam electrolysis has been reported elsewhere [14]. The CC operation point was chosen to obtain an average water concentration of 56%, which is equal to the average concentration in an electrolysis cell operating at a water utilization rate of 75% and an initial water concentration of 90%. Before and after the initial CC measurement, an EIS measurement was conducted in open circuit conditions. After this, the operation point was changed and parameter variations of each hydrogen, water and oxygen concentration were conducted. During the parameter variations, only one parameter was changed at a time; therefore, nitrogen was used as the balance gas. At every variation step, an impedance measurement in open circuit conditions was performed. Additionally, EIS was done at different current densities for a designated constant gas composition and a constant water utilization. Finally, the aforementioned parameter variations were repeated for 750 °C and 850 °C. Between each operation point, a hold time of at least one hour was implemented to obtain steady state conditions. In total, the characterization procedure of each cell extended over a time period of 520 h.

Table 1. Characterization procedure used for each cell. Temperature was changed after every parameter variation was completed.

Characterization Procedure						
	T in °C	j in A/cm ²	Fuel Electrode		Oxygen Electrode	
			$\dot{V}_{\text{fuel,tot}}$ in NI/min	$x_{\text{H}_2}, x_{\text{H}_2\text{O}}^1$	$\dot{V}_{\text{ox,tot}}$ in NI/min	$x_{\text{O}_2}^1$
CC (200 h)	800	−0.4	0.5	0.4, 0.6	0.5	0.21
H ₂ -variation (5 steps)	800, 750, 850	−0	0.5	0.1–0.9, 0.1	0.5	0.21
H ₂ O-variation (4 steps)	800, 750, 850	−0	0.5	0.1, 0.3–0.9	0.5	0.21
O ₂ -variation (4 steps)	800, 750, 850	−0	0.5	0.4, 0.6	0.5	0.1–1
j -variation (−0.1 A/cm ² steps)	800, 750, 850	0 – (−)0.5, 0 – (−)0.4, 0 – (−)0.6	0.2–0.8	0.4, 0.6	0.2–0.8	0.21
U, j -characteristic (3 steps)	800, 750, 850	0 – (−)0.6, 0 – (−)0.4, 0 – (−)0.9	0.5	0.1–0.7, 0.9–0.3	0.5	0.21
Overload	850	−2.5	0.5	0.1, 0.9	0.5	0.21

¹ Balanced with nitrogen.

The quality of the recorded impedance spectra may have been compromised for low frequencies by unsteady behavior of the test rig, especially due to fluctuations in the water supply and evaporation unit. To ensure physically reasonable measurement data for evaluation and post-processing, the recorded EIS were evaluated and checked using the Kramers-Kronig validity test Lin-KK provided by Schönleber et al. [23]. Subsequently, the spectra were evaluated by calculating their distribution of relaxation times (DRT). The main idea of DRT is to distinguish processes which overlap in the frequency-dependent part of an EIS. DRT analysis is used in the literature to investigate different electrochemical systems, such as SOCs [24,25], PEMFCs [26] and batteries [27].

In this study, the open source software of Wan et al. [28] was used to calculate the distribution function $\gamma(\tau)$, where τ is the relaxation time. The determination of γ is an intrinsically ill-posed problem, and in the software of Wan et al. γ is calculated by a ridge regression (Tikhonov regularization). Therefore, a regularization parameter λ needs to be given. A proper selection of λ is crucial to avoiding misinterpretation of the DRT results. If the regularization parameter is too large, the resolution in the time domain is too low and the physical processes cannot be separated. On the other hand, a very small regularization parameter leads to oscillations, and nonphysical processes are identified. In the literature, different methods are used to obtain a suitable regularization parameter. In this study, the cross-validation test from Saccoccio et al. [29] in combination with the variance test of Schlüter et al. [30,31] was used to optimize the regularization parameter. This combination is presented and tested for synthetic and measured EIS for batteries [31].

3. Results and Discussion

3.1. Physical Characterization

The laser processing of the two modified cells differs by the line pitch of the parallel meandering lines. The more narrow the line pitch is, the more homogeneous the intensity distribution in the laser process and the higher the accumulated intensity per area. In order to evaluate the quality of the laser processing, the SEM images for both line pitches are shown in Figure 2. The SEM image was taken at the boundary of the treated surface. It can be seen that a macroscopic structure was induced due to the laser treatment. By comparing both line pitches (Figure 2a,b), it becomes apparent that the more narrow the line pitch, the less pronounced the macroscopic structure. Additionally, a significant increase in the submicrometer surface roughness is visible due to the ablation of single particles. This microstructure is visible for both line pitches.

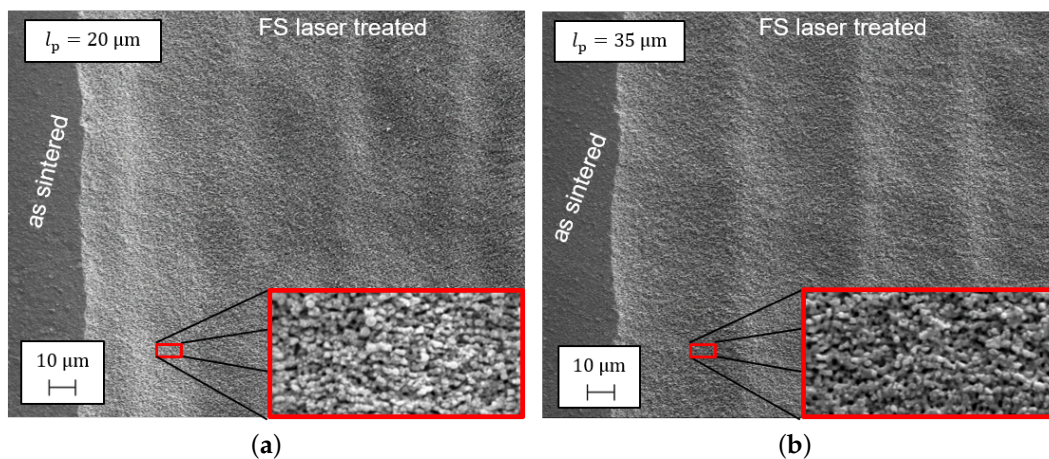


Figure 2. Scanning electron microscopy (SEM) images at the boundary of the femtosecond laser-treated area of the electrolyte with line pitches $l_p = 20 \mu\text{m}$ (a) and $l_p = 35 \mu\text{m}$ (b).

A first approximation of the topological height differences due to the laser processing can be obtained by the evaluation of the laser scanning microscopy (LSM) measurements. In Figure 3 the LSM measurements of the structured electrolytes are presented with $50\times$ objective lenses. Differences in height are indicated by a change in color. In case of the more narrow line pitch of $20 \mu\text{m}$ (Figure 3a), a height difference of up to $4 \mu\text{m}$ was obtained, and the height distribution shows no regular pattern. In Figure 3b the meandering scan lines and the line pitch of $35 \mu\text{m}$ are clearly visible as wave-like changes in altitude perpendicular to the laser scan. A height difference of up to $6 \mu\text{m}$ was obtained.

The irregular pattern in Figure 3a and the inhomogeneous shape of the scan lines in Figure 3b could be due to small micro-vibrations from the scanning translation axis and its transmission to the

mounted lens. Considering the $1/e^2$ intensity profile and the fact that a material ablation needs a critical ablation energy [18], even slight uncertainties of the laser-scanning path can have a significant impact on the material ablation. The narrower the line pitch is, the more laser pulses are overlapped at an individual spot, and the irregularities are more pronounced.

Additional LSM measurements taken at the outer border region of laser treatment reveal that the base level of the macroscopic pattern is lower than the level of the untreated region. The step height was found to be approximately $10.5\ \mu\text{m}$ for the line pitch of $20\ \mu\text{m}$ and $6.5\ \mu\text{m}$ for the line pitch of $35\ \mu\text{m}$. The overall thickness for both electrolytes was reduced due to the overlapping laser spots (spot diameter $80\ \mu\text{m}$) of the meandering lines, and thus a material ablation on the entire surface. Assuming a constant height offset of the baseline and by balancing peaks and troughs, a decrease of the average electrolyte thickness of 11.7% (FS20) and 7.2% (FS35) can be roughly estimated.

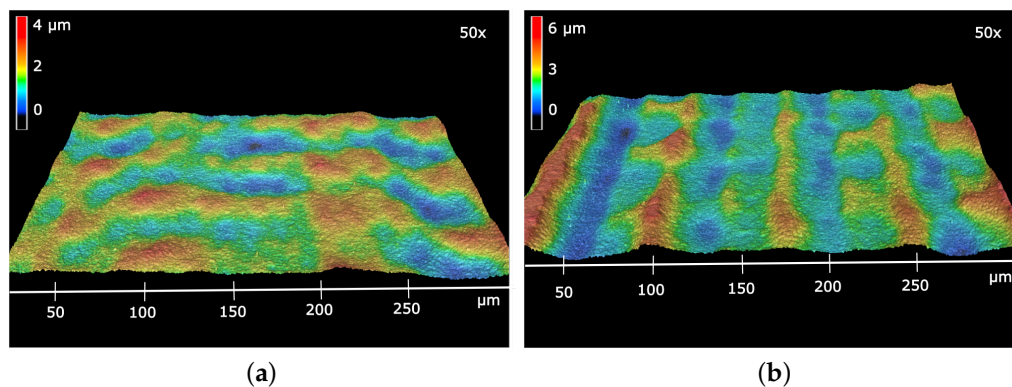


Figure 3. Laser scanning microscopy (LSM) images of the electrolyte with line pitches $l_p = 20\ \mu\text{m}$ (a) and $l_p = 35\ \mu\text{m}$ (b) with $50\times$ objective lenses and 200% vertical exaggeration.

3.2. Electrochemical Characterization

After the heating up process and the initial reduction of the fuel electrode, the gas tightness of each cell was checked by measuring the open circuit voltage (OCV) for dry hydrogen at the fuel electrode and dry synthetic air at the oxygen electrode ($0.5\ \text{Nl}/\text{min}$). The obtained OCV for all cells was slightly above $1.2\ \text{V}$; thus, the gas tightness was sufficient and not affected by the femtosecond laser treatment.

3.2.1. Constant Current Measurement

During the CC measurements, the voltage of all cells increased continuously (see Figure 4). The observed noise in the measured cell voltage was due to small fluctuations in the fuel electrode steam supply. With the exception of some voltage drops of up to $10\ \text{mV}$, the noise was below $\pm 1.5\ \text{mV}$. The steep rise in the cell voltage of the reference cell (REF) at approximately $100\ \text{h}$ was due to a failure in the oxygen electrode nitrogen supply. For a period of $10\ \text{h}$ the cell was operated with an increased oxygen partial pressure (up to $x_{\text{O}_2} = 1$), which led to a rising reversible cell voltage. After the error had been fixed, the cell voltage returned to the previous value. Thus, the performance of the cell was not affected. At $137\ \text{h}$ another steep rise in the cell voltage of the reference cell was observed. During this very steep rise, no external process parameters, such as the gas pressures, the temperatures, the gas flows and the current density, were changing. As is explained in the following, the deviation between the cells before and after the constant current measurement are also confirmed by electrochemical impedance spectroscopy. Thus, an error in the voltage measurement or data acquisition was also not very likely. The most reasonable explanation is a spontaneous increase in a resistance within the cell or in the contact to the current collector meshes ($+1.7\ \text{m}\Omega$). In order to prove the validity and repeatability, the initial voltage degradation of the reference cell was compared with previous measurements given the same operating conditions and the same test setup. The cell used here (called REF2) was completely

equal to the reference cell, but from another production/material batch. The voltage degradation during the first 200 h of operation is presented in the appendix (see Figure A1). Despite the different course of the voltage increase, the overall voltage change during the measurement is very similar (+23 mV to +21 mV). Thus, the jump of the voltage is probably related to a sudden local increasing resistance within the cell, but after the initial voltage stabilization phase it is still suitable to compare the different cells.

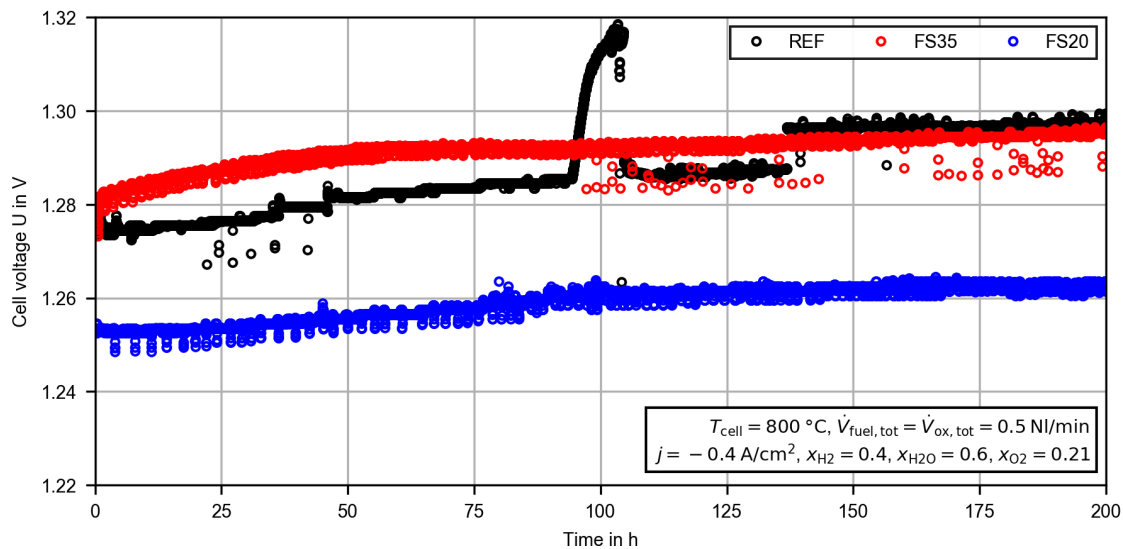


Figure 4. Time evolution of the cell voltage during the constant current (CC) measurement for the reference cell (REF) and the femtosecond laser-treated cells (FS35, FS20).

During the entire measurement process, the cell voltage of the FS20 cell was the lowest. As the largest decrease in the average thickness of the electrolyte was observed for cell FS20, the reduced cell voltage was comprehensible (see Section 3.1). However, despite the observed reduced average electrolyte thickness of cell FS35, the cell voltage was very similar to the reference cell, especially at the end of the CC measurement. Thus, multiple effects seem to be superimposed. In order to quantify these effects, the EIS measurements were evaluated.

Figure 5 presents the measured EIS (at open circuit conditions) before and after the CC measurement for all cells. The operating conditions are given in the figure and in Table 1. For all EIS measurements, the high frequency resistance (HFR), in the following interpreted as the ohmic resistance of the cell and its electrical contact to the meshes, is given at approximately 35 kHz. The low frequency resistance, interpreted as the area-specific resistance (ASR) at the measured operating point, is given at 0.05 Hz. To ensure the measurement quality, the Kramers–Kronig validity test was carried out for all presented spectra. In Figure A2 in the appendix, the residual between a representative EIS measurement of the reference cell before CC operation and the corresponding Kramers–Kronig-ideal fitted spectrum is shown. Apart from several low frequency outliers with absolute values smaller than 1.0%, presumably caused by a fluctuation in fuel electrode steam supply, the residuals remained sufficiently low for interpretation and post-processing.

As can be seen in Figure 5a and Table 2, before the CC measurements, the lowest ASR was observed for the femtosecond laser-treated cell FS20 and the highest for the femtosecond laser-treated cell FS35. After the CC measurement, the ASR of cell FS20 was 10% below the ASR of the cell REF which is almost equal to the ASR of cell FS35. During the 200 h CC measurement, the ASR of cell REF waws increased by 7.9%, of cell FS35 by 5.5% and of cell FS20 by 3.2%. For both treated cells, the ASR degradation was reduced in comparison to the reference cell. Thus, the laser processing seems to have a positive impact on the initial voltage stabilization phase. This is also visible in the voltage change during the constant current measurement (see Figure A1 in the Appendix A). In order to

evaluate the long-term degradation behavior, measurements of at least 1000 h are necessary, but these are, unfortunately, not in the scope of this proof of concept study.

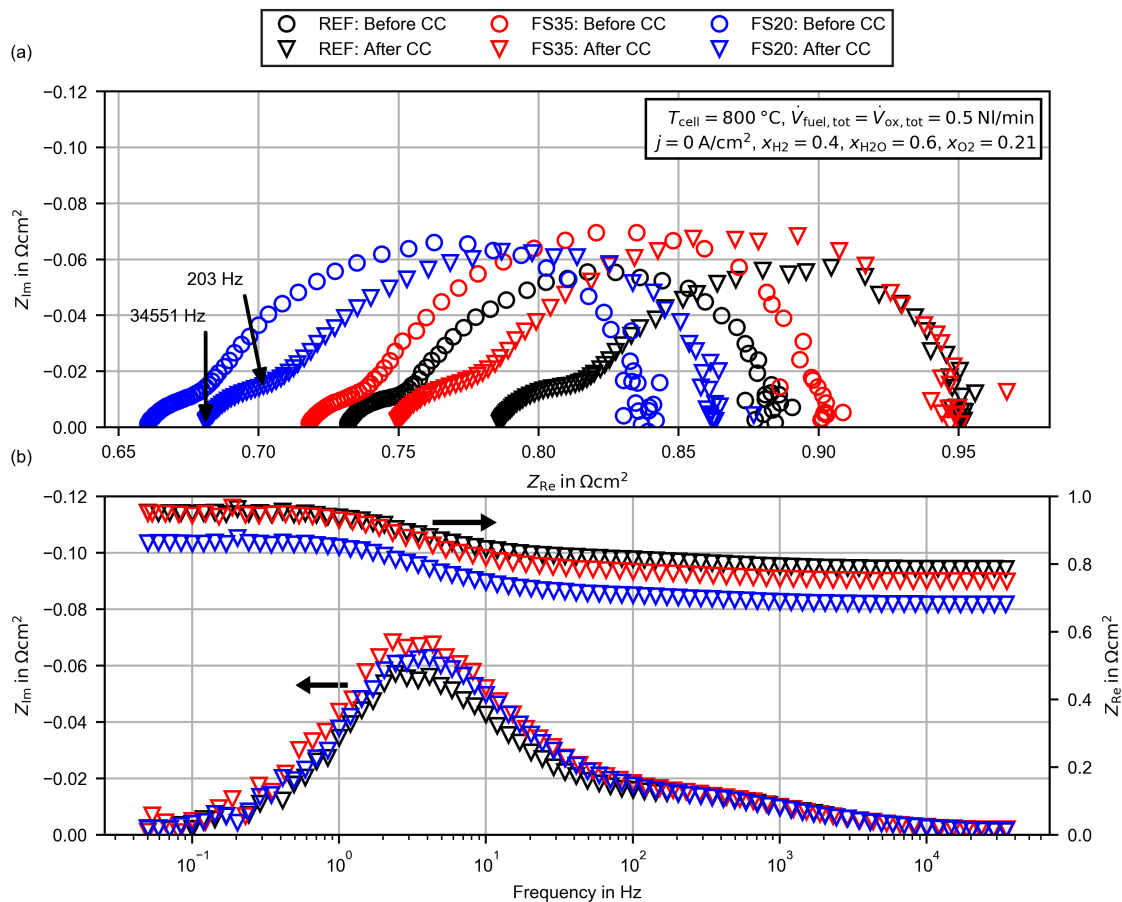


Figure 5. Electrochemical impedance spectra for the reference cell (REF) and the femtosecond laser-treated cells (FS35, FS20) before and after the 200 h constant current (CC) measurement: (a) Nyquist plot including the frequency of the HFR and the frequency at which the imaginary part of the impedance begins to deviate between the cells. (b) Bode-plot for the spectra after the CC measurement.

Table 2. Summary of the high frequency resistance (HFR) and the area-specific resistance (ASR) for the reference cell (REF) and the femtosecond laser-treated cells (FS35, FS20) before and after the 200 h constant current (CC) measurement.

Parameter	REF		FS35		FS20	
	Before CC	After CC	Before CC	After CC	Before CC	After CC
HFR in Ωcm^2	0.732	0.786	0.718	0.749	0.660	0.681
ASR in Ωcm^2	0.885	0.952	0.903	0.950	0.837	0.864

The HFR of both femtosecond laser-treated cells was reduced in comparison to the reference cell. After the CC measurement, the HFR of cell FS20 was reduced by 13.4% and that of cell FS35 by 4.7%. The polarization resistances of cell FS20 (+10.1%) and FS35 (+21.1%) were increased in comparison to the reference cell. This was unexpected, as the laser treatment was below the adhesion layer, and thus the active area of the cells was influenced only slightly by the macroscopic structure. As can be seen in Figure 5b, the imaginary part of the impedance begins to deviate between the cells below a frequency of approximately 200 Hz. As presented in Figure 5a, the impedance at 200 Hz is

located at the transition between the high and low frequency arcs in the Nyquist plot. A more detailed discussion of the deviations and a possible explanation for the increased polarization resistance of the laser-treated cells are given in Section 3.2.4.

3.2.2. Voltage/Current Density Characteristic

Figure 6 presents the U_j -characteristics of all cells for 750, 800 and 850 °C. All U_j -characteristics have more or less linear behavior, as is typical for SOCs. For all three temperatures, the current-dependent voltages of cell FS20 were the lowest, followed by cell FS35. At 850 °C the current density at the thermoneutral point j_{th} became -0.689 A/cm^2 for cell REF, -0.717 A/cm^2 for cell FS35 and -0.751 A/cm^2 for cell FS20. For cell FS20, the relative increase of the current density at the thermoneutral point, with respect to cell REF, became even larger for lower cell temperatures. In contrast, the deviation between cell FS35 and cell REF decreased with decreasing temperature and the performance became very close, as is also recognizable in the already presented CC and EIS measurements at 800 °C. A more in-depth analysis of the performance deviation dependent on the operating conditions was performed by a separate analysis of the HFR and the polarization resistance.

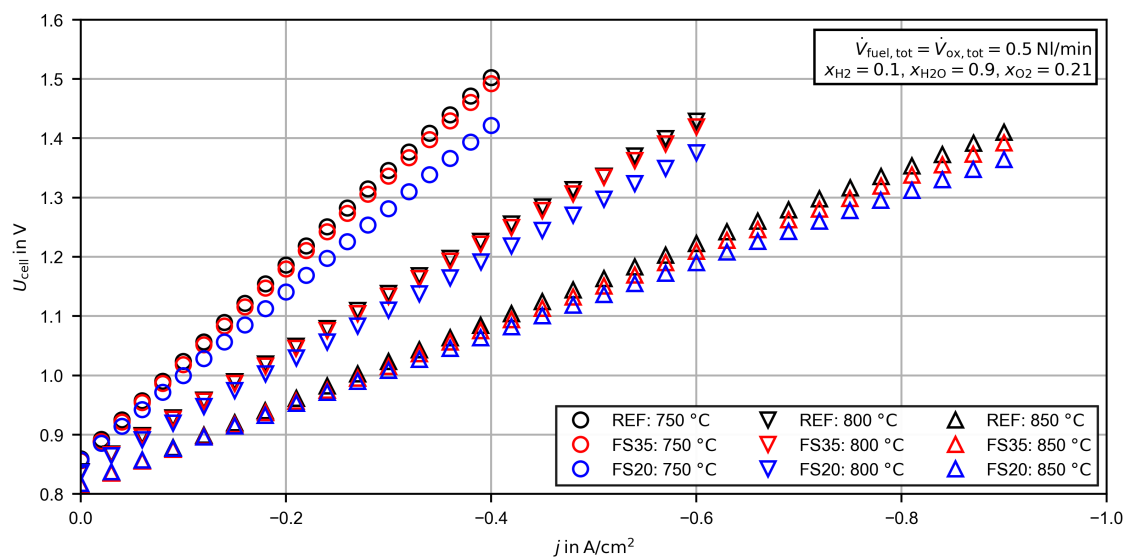


Figure 6. Voltage/current density characteristics for the reference cell (REF) and femtosecond laser-treated cells (FS35 and FS20) at different cell temperatures.

3.2.3. Evaluation of the High Frequency Resistance

Figure 7 shows the HFR for each cell dependent on the temperature. The given HFR was calculated by averaging the HFR of all open circuit impedance spectra ($j = 0 \text{ A/cm}^2$) after the CC measurement. The standard deviation is given as the uncertainty interval. Slight changes in the HFR were due to temperature changes dependent on the gas supply and a low but continuous cell degradation during the characterization. Based on the experimental data, the Arrhenius equation (see Equation (1)) was fitted for all three cells and plotted as a dotted line:

$$HFR(T) = B_{\text{ohm}} T \exp\left(\frac{E_{\text{ohm}}}{RT}\right), \quad (1)$$

with R as the molar gas constant. The activation energy E_{ohm} and the pre-exponential factor B_{ohm} are given in Figure 7. Except for the HFR of cell REF at 800 °C, the fitted Arrhenius equation is within the uncertainty interval of the experimental data. This deviation might be a result of further degradation. The measurements were done first at 800 °C, afterwards at 750 °C and finally at 850 °C.

As can be seen in Figure 7 the HFR of the femtosecond laser-treated cells are below the HFR of the reference cell for all three measured temperatures. As shown in Section 3.1, the femtosecond laser treatment leads to a decrease in average electrolyte thickness. Thus, the lower HFR of the femtosecond laser-treated cells meets the expectation. The deviation increases with decreasing temperature, as can be seen by the lowered calculated activation energies (see Figure 7). At 850 °C the HFR of cell FS35 is reduced by 9.3% and that of cell FS20 by 13.1% with respect to the reference cell. Using the given ionic conductivity of the 3YSZ electrolyte at 850 °C (0.22 S/cm [32]) and the approximated thickness reduction of the electrolyte, the HFR can be separated in the pure electrolyte resistance and other ohmic resistances. Additional contributions to the ohmic resistance are, for example, contact resistances due to degradation mechanisms such as the formation of interlayers or delamination [12]. Furthermore, the contact resistance between the cell and the contact meshes and the ohmic resistance of the CGO barrier and adhesion layers increase the HFR. The additional ohmic resistance of the reference cell at 850 °C was 138 mΩcm² and was reduced by 8.8% for cell FS35 and by 17.2% for cell FS20. The femtosecond laser treatment seems to affect the contact resistance between the electrolyte and the CGO adhesion layer, and the thickness of the adhesion layer as well.

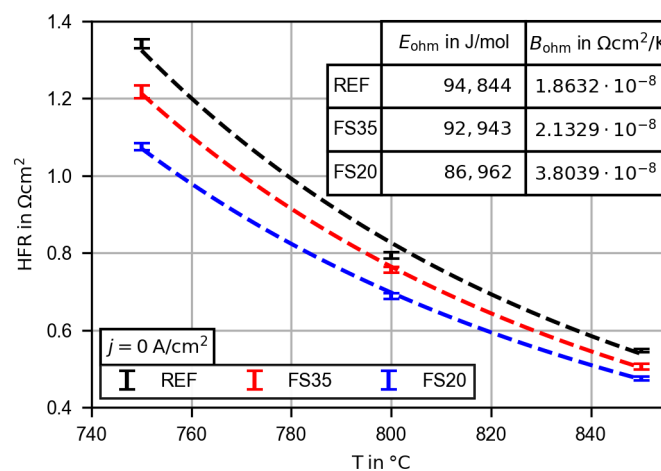


Figure 7. High frequency resistance (HFR) at approximately 35 kHz and open circuit conditions dependent on the cell and temperature. The given HFR is the average of all measurements at 750, 800 and 850 °C. The curves are calculated by fitting an Arrhenius equation (Equation (1)).

3.2.4. Evaluation of the Polarization Resistance

The polarization resistances of each cell dependent on the fuel composition and temperature were evaluated using the distribution function of the DRT analysis. An optimal regularization parameter was chosen based on the results of the EIS evaluation procedure from Schlüter et al. [31]. The cross-validation and variance tests were applied to the three EIS after the CC measurement (see Figure 5). For each EIS the normalized results dependent on the regularization parameter λ are presented in Figure A3 in the Appendix A. The threshold values for an increased error in the cross-validation test (CV) or in the variance test (σ_{tot}^2) are almost equal for all three cells. At regularization parameters below 10^{-4} , σ_{tot}^2 increases significantly and at values above 10^{-2} CV increases. Following this, all distribution functions were calculated with a regularization parameter of $\lambda = 10^{-4}$.

In Figure 8a the distribution functions of the reference cell at the three operating temperatures are presented as functions of the relaxation frequency (inverse of the relaxation time). The underlying impedance spectra were measured at open circuit conditions and at the same operating conditions as in the U_j-characteristics in Figure 6. For all obtained spectra, five peaks, labeled P1 to P5 from low to high relaxation frequency, can be observed. With the chosen regularization parameter, the peaks P3 and P4

are not clearly separable from each other and are therefore evaluated as one. At 750 °C the peaks P1 and P2 begin to merge as well. The peaks P2, P3 and P4 are shifted to higher relaxation frequencies with increasing temperature. The relaxation frequencies of the peaks P1 and P5 remain almost constant. The size of every peak seems to be reduced with increased temperature. In Figure 8b, the distribution function of the reference cell at 750 °C is compared to the corresponding functions of the femtosecond laser-treated cells FS35 and FS20. It becomes apparent that the major differences in the polarization resistances occur in the low frequency peak P1, whereas the peaks P3, P4 and P5 appear to be almost identical. Due to the merging peaks P1 and P2m a clear statement for the peak P2 is not possible.

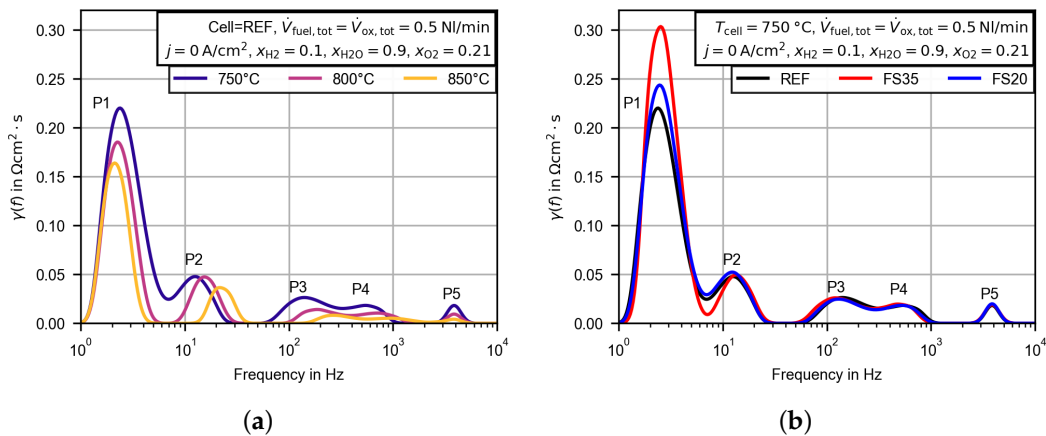


Figure 8. Calculated DRT plots for the EIS measured in open circuit conditions and at the the beginning of the voltage/current density characteristics presented in Figure 4. (a) Temperature dependence of the distribution function for the reference cell. (b) Distribution function for the reference cell in comparison to the femtosecond laser-treated cells at 750 °C.

Before performing a quantitative analysis, the peak resistances need to be corrected. As shown in previous modeling studies [33–35] and experimental studies for symmetrical cells [36,37], the low frequency polarization resistance is increased by a gas diffusion and gas conversion resistance, even for open circuit measurements. The sum of both resistances is also named gas concentration resistance R_{gas} [38]. This gas concentration resistance is related to the test environment and not to the cell itself [33]. For thin porous electrode layers, as used in this study, the gas diffusion resistance of the cell is typically negligible [33]. The gas concentration resistance and its main origin (conversion or diffusion resistance in the gas channel) depend especially on the measurement setup and the gas supply. Unfortunately, R_{gas} cannot be separated by a single peak in the DRT due to an overlapped electrode process for Ni/CGO electrodes [37]. A possible approach to approximate R_{gas} would be the characterization of a cell with a Ni/YSZ fuel electrode, which has no characteristic overlapping process at the relevant relaxation frequency. This approach is used by Riegraf et al. [37], to correct the low frequency polarization resistance of a symmetrical Ni/CGO cell by R_{gas} of a single chamber test environment. Due to high flow rates, small electrodes and the single chamber setup R_{gas} are mainly related to the gas diffusion in the channel. As is shown in a modeling study of Geisler et al. [35], in the case of convective transport in the fuel channel of a solid oxide fuel cell, the gas concentration in the gas channel perpendicular to the gas flow direction remains almost constant. Thus, the gas concentration resistance is mainly attributed to the gas conversion resistance, and an increasing gas flow rate decreases R_{gas} significantly, and it becomes zero for an infinite gas flow rate. It should be noted that the use of contact meshes can increase the gas diffusion resistance and lead to more complex flow conditions, which is not accounted for in the aforementioned modeling approaches.

In this study, a new approach to approximate the gas concentration resistance R_{gas} , which in this setup mainly is related to a gas conversion resistance, is presented. This approach is also applicable when electrode processes overlap the gas concentration resistance. Therefore, additional measurements

with varying gas flow rates at the fuel and oxygen electrode were performed. The experiments were done with the same commercial cell type (Keracell III, 3YSZ) as the reference cell. In Figure 9a,b the Nyquist plots of the measured EIS dependent on the total flow rate at the fuel and oxygen electrode are presented. It should be mentioned that the operating conditions chosen here represent a borderline case due to the high temperature of 850 °C and the low hydrogen amount of 10%. Thus, the gas concentration resistance at the fuel electrode reaches its maximum value with respect to the operating conditions in this study. As can be seen in Figure 9a, the polarization resistance increases significantly for a total flow rate of 0.5 NI/min. In comparison, the oxygen flow rate has a minor influence on the polarization resistance (see Figure 9b). As can be seen in the distribution functions presented in Figure 9c,d, the gas concentration resistance at the fuel electrode $R_{\text{gas,fuel}}$ affects the sizes and the relaxation frequencies of the peaks P1 and P2. The gas concentration resistance at the oxygen electrode $R_{\text{gas,ox}}$ affects the size of peak P1 only. As the area below each peak is equal to its corresponding single polarization resistance $R_{\text{pol},i}$, the results can be evaluated quantitatively. In Figure 9e,f the polarization resistances of the peaks P1 and P2 are presented as functions of the flow rate at each electrode. For the fuel electrode, the variation of the gas flow rate decreases the polarization resistance of P1 significantly at first, but becomes nearly constant for a gas flow rate above 1 NI/min. As can be seen in Figure 9c, this behavior is not directly visible due to the simultaneous change of height and width of the peak P1 in the distribution function. The changed shape of the distribution function shall not be discussed in detail, as the integral values are relevant for the correction of the polarization resistance. The peak resistance of peak P2 decreases continuously. An increasing flow rate at the oxygen electrode decreases the peak resistance of peak P1 only slightly (Figure 9f) and peak P2 remains constant. As it can be seen in the modeling results of Bessler et al. [34], the gas concentration resistance as a function of the gas flow rate can be described by a power law over a wide flow rate range. In order to approximate the gas concentration resistance, the single peak resistances and the sum of the peak resistances P1 and P2 are fitted by the following approach:

$$R_{\text{pol},i}(\dot{V}) = R_{\text{gas},j}(\dot{V}) + R_{\text{pol},i}^* \quad (2)$$

$$R_{\text{gas},j}(\dot{V}) = m \cdot \dot{V}_j^c \quad (3)$$

where $R_{\text{pol},i}^*$ is the “true” polarization resistance corrected by the gas concentration resistance $R_{\text{gas},j}(\dot{V})$.

In Figure 10a the results of the fitted Equation (3) are compared to the measured polarization resistances of the peaks minus $R_{\text{pol},i}^*$, denoted as $R_{\text{gas},i}$. $R_{\text{pol},2}^*$ is calculated to be zero, so the entire polarization resistance of peak P2 is related to the gas concentration resistance. The approximated gas concentration resistance is nearly equal for the separate calculated gas concentration resistance of the single peaks or by using the sum of both peak resistances. At a temperature of 850 °C, a gas flow rate of $\dot{V}_{\text{fuel,tot}} = 0.5 \text{ NI/min}$, $x_{\text{H}_2} = 0.1$ and $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9$; the approximated gas concentration resistance $R_{\text{gas,fuel}}$ at the fuel electrode is 47.6 mΩcm². The same approach is used at the oxygen electrode, and the gas concentration resistance $R_{\text{gas,ox}}$ is approximated to be 11.9 mΩcm² ($T = 850 \text{ °C}$, $\dot{V}_{\text{ox,tot}} = 0.5 \text{ NI/min}$, $x_{\text{O}_2} = 0.21$).

The temperature and gas composition dependencies of the gas concentration resistances at open circuit conditions are calculated in a similar way as given in the approach of Primdahl et al. [33]:

$$R_{\text{gas,fuel}}(T, x_i) = k_{\text{fuel}} \cdot T \cdot \left(\frac{1}{x_{\text{H}_2}} + \frac{1}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (4)$$

$$R_{\text{gas,ox}}(T, x_i) = k_{\text{ox}} \cdot T \cdot \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2}} \right). \quad (5)$$

The parameters k_i are used as fitting parameters and are valid only for a single gas flow rate and the specific test environment ($k_{\text{fuel}} = 3.814 \times 10^{-6} \text{ Ωcm}^2/\text{K}$, $k_{\text{ox}} = 2.224 \times 10^{-6} \text{ Ωcm}^2/\text{K}$ at 0.5 NI/min). In order to validate the approach, another experiment with varying gas flow rate at

the fuel electrode was conducted. In this case the temperature was lowered to $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ and the gas composition was changed to an equimolar amount of hydrogen and water. The same fitting procedure was performed and the approximated gas concentration resistance is presented in Figure 10b. Additionally, the calculated gas concentration resistance, using Equation (4), is shown in the figure. Good agreement between the approximated gas concentration resistance and the calculated value at $\dot{V}_{\text{fuel,tot}} = 0.5\text{ NI/min}$ was obtained.

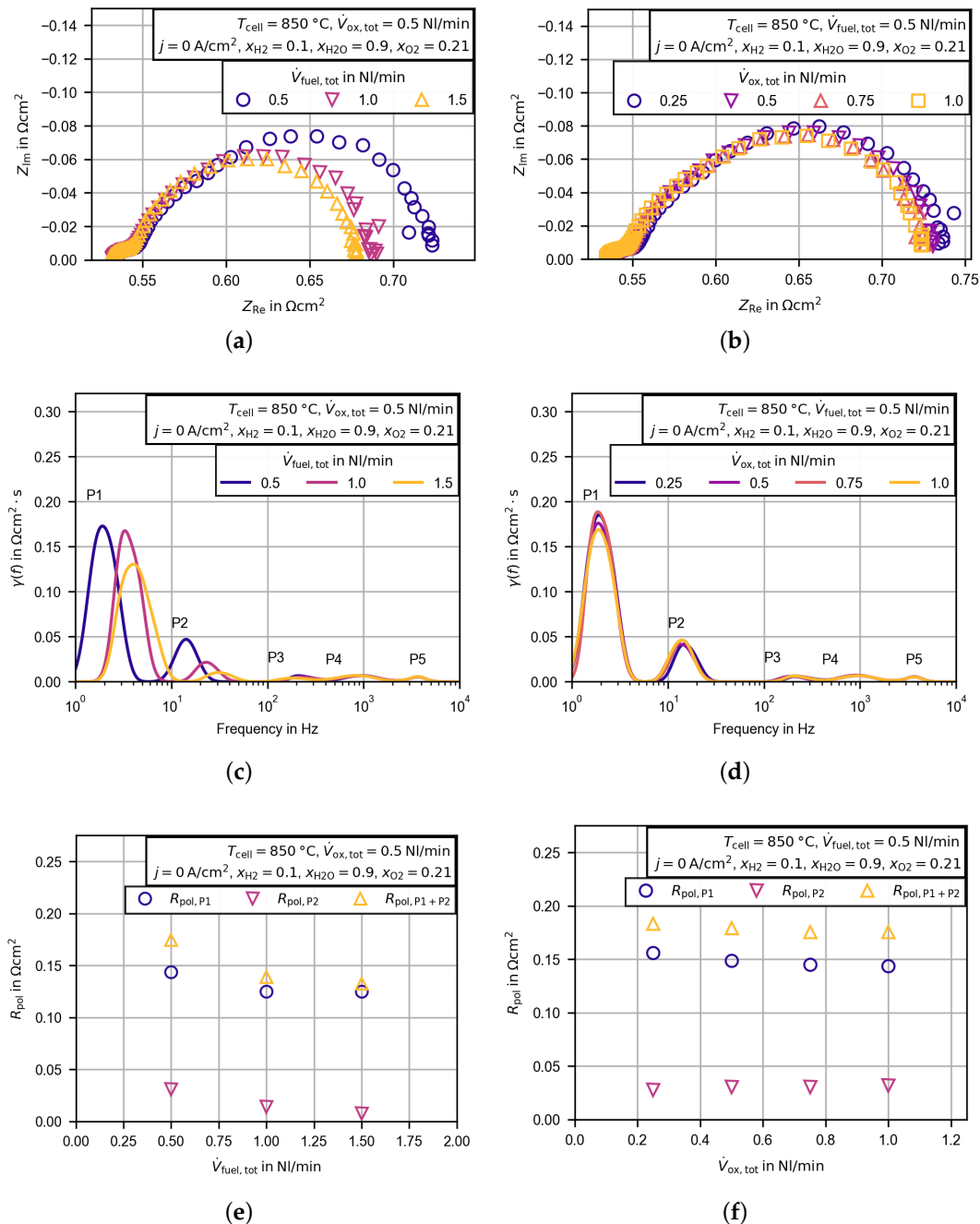


Figure 9. Variation of the total flow rate at the fuel and oxygen electrode to reduce the gas concentration resistance of the test environment. Measurements were conducted with an additional commercial cell (Keracell III, 3YSZ), which was equal to the reference cell. Results are presented as Nyquist plots dependent on the total flow rate at the fuel electrode (a) and dependent on the total flow rate at the oxygen electrode (b). Additionally, the distribution functions for the electrochemical impedance spectra in (a,b) were calculated (c,d) and the peak integrals of the peaks P1 and P2 were evaluated (e,f).

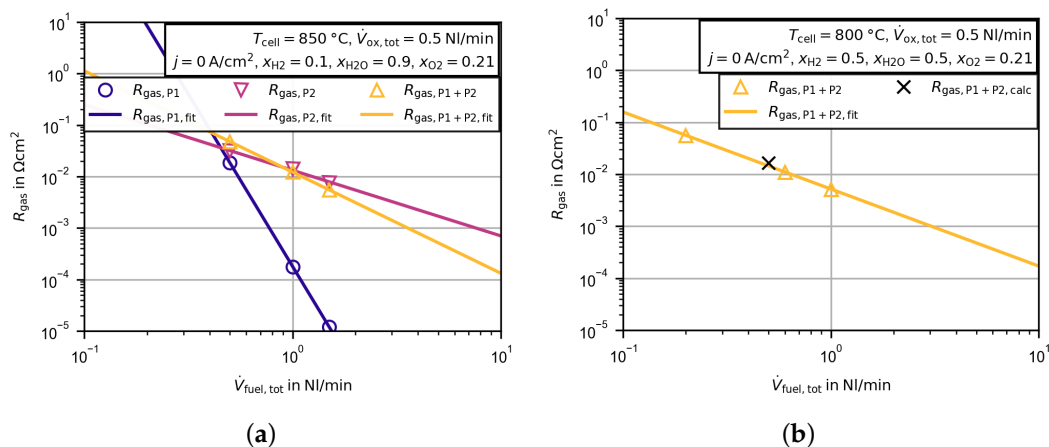


Figure 10. Approximated gas concentration resistance dependent on the flow rate at the fuel electrode. $R_{\text{gas},i}$ presents the measured peak resistance minus the corrected polarization resistance of the peak $R_{\text{pol},i}^*$. $R_{\text{gas},i,\text{fit}}$ represents the fitted function of Equation (3). (a) Gas concentration resistance of the single peaks P1 and P2 and the total gas concentration resistance found for the sum of both peaks. (b) Approximated gas concentration resistance for another operating point compared to the gas concentration resistance calculated with Equation (4).

In the following, the peaks P1 and P2 are summarized for a low frequency polarization resistance and the peaks P3 and P4 for a middle frequency resistance. P5 is evaluated separately, as it is distinguishable for all operating conditions. The low frequency polarization resistance P1 + P2 is corrected by the gas concentration resistance using Equations (4) and (5).

The peak integrals of all cells are displayed separately as functions of temperature in Figure 11. The low frequency polarization resistance P1 + P2 is by far the most dominant process of all cells. It accounts for 78–87% of the overall polarization resistance. As the temperature decreases, the peak resistances $R_{\text{pol},\text{P1}+\text{P2}}$ increase. The values for the femtosecond laser-treated cells are generally higher, and cell FS35 with the wider line pitch has the highest polarization resistance. This suggests that the more pronounced macroscopic structure is not favorable. One possible explanation for the increased resistances could be a debonding of the electrode at the valleys of the macroscopic structure due to mechanical stresses during the sintering process. This was observed by Cebellero et al. [39] at the interface of a wavy structured electrolyte and the oxygen electrode. In order to explain the increased resistance in more detail, an extended optical characterization of the contact between the different layers would be necessary.

The evaluation of the joint peak integrals of P3 and P4 in the upper right part of Figure 11 reveals that the deviations between the cells are small. In general the polarization resistance of cell FS35 is slightly above that of the reference cell (1.6–7.9%) and that of cell FS20 is slightly below that of the reference cell (−1.2–−7.4%). In the lower left part of Figure 11 the peak resistance of P5 is presented. P5 has the smallest impact on the overall polarization resistance with a share of up to 2.8%. The differences between the cells are lower than $1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Compared with the deviation of the larger low frequency peak, this difference may be neglected. Finally, the overall polarization resistance dependent on the temperature is shown in the lower right part of Figure 11. Due to the large impact of the low frequency polarization resistance, the values for the femtosecond laser-treated cells are generally higher. The percentage deviation with respect to the reference cell increases from 19.2% at 750°C to 29.1% at 850°C for cell FS35 and from 8.1% at 750°C to 19.1% at 850°C for cell FS20. All in all, the area-specific resistance, as the sum of the HFR and the corrected overall polarization resistance, is reduced by up to 14% for cell FS20.

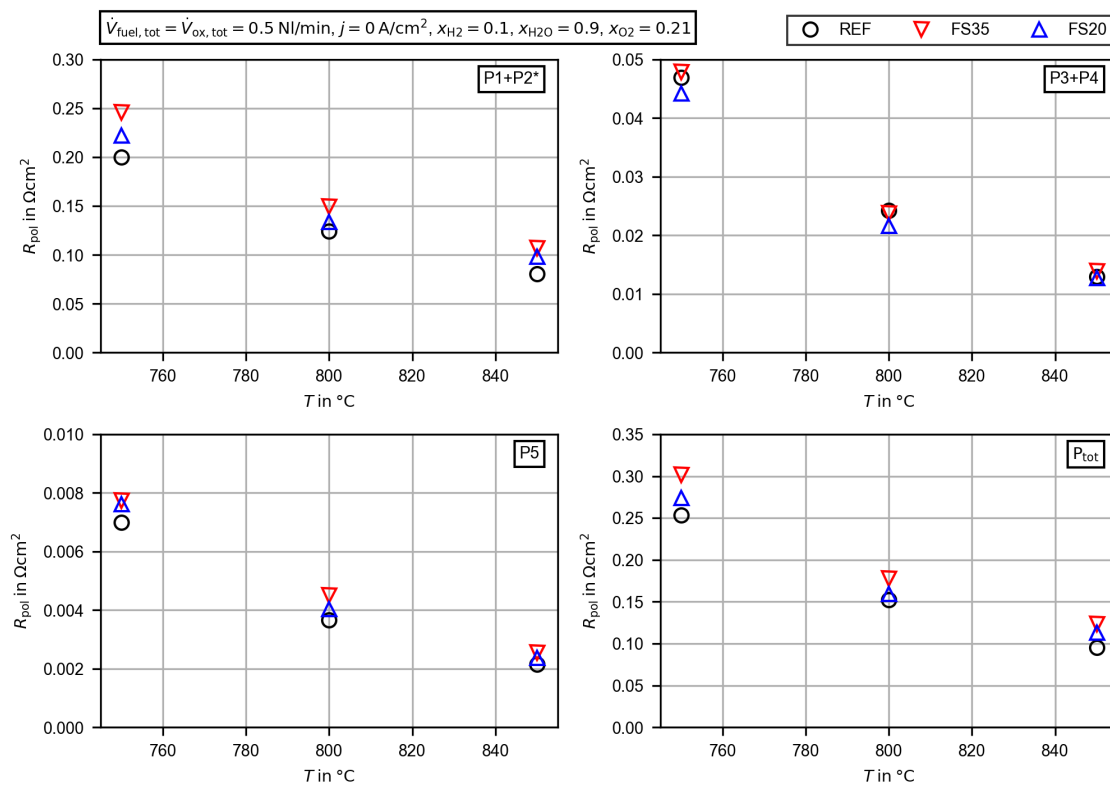


Figure 11. Peak integrals from the calculated distribution of relaxation times for the untreated cell (REF) and the femtosecond laser-treated cells (FS35 and FS20) dependent on the cell temperature. The peaks are labeled P1–P5, as shown in Figure 8. * The low frequency polarization resistance P1 + P2 is corrected by the gas concentration resistance (Equations (4) and (5)).

In order to assign the obtained peaks from the DRT analysis to the electrodes, the gas composition at the fuel and oxygen electrode was varied. Figure 12 presents the peak integrals for the variation of the water (a) and hydrogen (b) mole fractions. For better visualization in the logarithmic plots, the markers are connected by straight lines. The low frequency peak P1 + P2 decreases for increased water and hydrogen mole fractions. A variation of the oxygen mole fraction at the oxygen electrode does not affect the low frequency peak resistance (see Figure 13). Additionally, a comparison with measurements of a symmetrical cell from the literature with the same fuel electrode as used in this study [37] shows good agreement for the size and the relaxation frequency of the low frequency polarization resistance. Thus, the peak can be assigned to a process, eventually the charge transfer process [37], at the fuel electrode. The middle frequency peak P3 + P4 behaves differently and decreases with an increased water mole fraction, but increases for an increased hydrogen mole fraction. An increasing oxygen mole fraction decreases the peak resistance slightly. It therefore appears that the electrode processes are overlapping, and a clear assignment to the fuel or oxygen electrode is not possible. Finally, the high frequency peak P5 is only affected by the variation of the oxygen mole fraction. Thus, the process is assigned to the oxygen electrode. The general behavior is very similar for all three cells and the aforementioned deviations in the discussion of Figure 11 also apply.

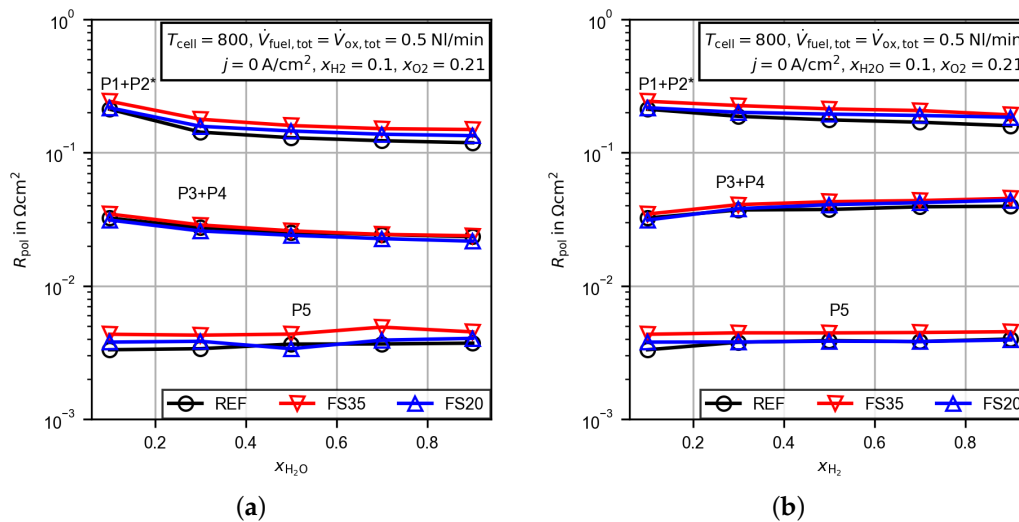


Figure 12. Peak integrals from the calculated distribution of relaxation times for the untreated cell (REF) and the femtosecond laser-treated cells (FS35 and FS20) dependent on the gas composition at the fuel electrode. The peaks are labeled P1–P5, as shown in Figure 8. (a) Variation of the water mole fraction, (b) variation of the hydrogen mole fraction. * The low frequency polarization resistance P1 + P2 is corrected by the gas concentration resistance (Equations (4) and (5)).

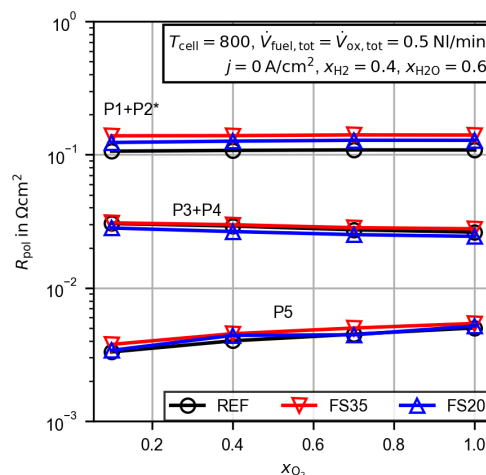


Figure 13. Peak integrals from the calculated distribution of relaxation times for the untreated cell (REF) and the femtosecond laser-treated cells (FS35 and FS20) dependent on the oxygen mole fraction. The peaks are labeled P1–P5, as shown in Figure 8. * The low frequency polarization resistance P1 + P2 is corrected by the gas concentration resistance (Equations (4) and (5)).

4. Conclusions

A femtosecond laser was used to structure the electrolyte surface assigned to the fuel electrode sides of two yttrium-stabilized zirconium samples (3YSZ). The femtosecond laser treatment enabled the ejection of submicrometer particles. Femtosecond laser treatment was used for the first time for structuring the electrochemically active layers in solid oxide cells. The objectives of the study were to investigate (i) the micro- and macrostructure of the treated surface and (ii) the impact on the electrochemical cell performance. Area processing was done by a meandering laser scan, and two different line pitches were chosen in order to evaluate different ablation rates. The treated electrolytes were analyzed by optical laser scanning microscopy (LSM) and scanning electron microscopy (SEM). In the LSM images, the macroscopic material ablation is visualized. The average electrolyte thickness

was reduced by 6.5 μm (−7.2%) for a line pitch of 35 μm and 10.5 μm (−11.7%) for a line pitch of 20 μm . The more narrow line pitch induced an irregular change in altitude of up to 4 μm , and the larger line pitch induced a wave-like change in altitude with a height difference of up to 6 μm . Additionally, the SEM images reveal that this macroscopic structure is superimposed with significantly increased submicrometer surface roughness.

The treated electrolytes were used to build a solid oxide cell with a LSCF oxygen electrode and a Ni/CGO fuel electrode. CGO was used as a barrier and adhesion layer. Additionally, an untreated commercial cell from the same batch was used as a reference. All three cells were characterized extensively in electrolysis mode. The characterization procedure consisted of a constant current measurement and extended parameter variations of temperature and gas composition. The electrochemical performance was analyzed by measuring U_j characteristics and electrochemical impedance spectra (EIS). During the electrochemical characterization, no influence on gas tightness due to the femtosecond laser treatment was observed.

A comparison of the EIS in open circuit conditions before and after the 200 h constant current measurement revealed that the initial degradation of the treated cells was reduced. The area-specific resistance increased by 7.9% for the reference cell and by 3.2% for the laser-treated cell with a line pitch of 20 μm . Additionally, it was found that after the constant current measurement, the area-specific resistance was reduced by up to 14% with respect to the reference cell. This was mainly attributed to decreased high frequency resistance due to the reduced thickness of the electrolyte and the probably improved contact between the structured electrolyte and the adhesion layer. The polarization resistance of all cells was further evaluated by calculating the distribution of relaxation times. The necessary regularization parameter was found by using a novel optimization method from the literature. In total, five peaks were found for each cell, and only the low frequency peaks below a frequency of 200 Hz were affected by the laser treatment.

In advance of a quantitative evaluation, an approach for the approximation of the gas concentration resistance, which was attributed to the experimental setup and not the cell itself, was presented. Based on the variation of the gas flow rate and the calculation of the peak polarization resistances, a model approach for the calculation of the gas concentration resistance from literature was fitted. The low frequency polarization resistances were then corrected by the gas concentration resistance obtained.

For both laser-treated cells, the low frequency polarization resistance increased. The highest increase of up to 29.1% was obtained for the cell with the wider line pitch. This suggests that the more pronounced macroscopic surface structure is not favorable. A possible explanation could be the debonding of the electrode in the valleys of the wave-like structure, which was observed in the literature.

In this “proof of concept” study a single laser parameter was changed. In order to detect electrochemically favorable laser processing settings, more extensive parameter variation is necessary. Additionally, the mechanical strength of the treated electrolyte should be tested in comparison to the untreated electrolytes. In order to gain more information about the long term degradation behavior, longer measurements of at least 1000 h are mandatory.

Author Contributions: Conceptualization, T.M. and T.G.; methodology, T.M. and T.G.; software, T.M.; formal analysis, T.M. and J.H.; investigation, T.M., J.H. and T.G.; writing—original draft preparation, T.M. and J.H.; writing—review and editing, T.G. and S.K.; visualization, T.M.; supervision, W.S. and S.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge the Energy Research Centre of Lower Saxony (EFZN) for the establishment of a discussion platform within the framework of the Competence Network for Water Electrolysis of Lower Saxony, from which this cooperation emerged. We also thank Kerafol Keramische Folien GmbH for preparing the cells and providing sample electrolytes for preliminary tests. We thank Nicolas Schlüter for providing a calculation tool to optimize the regularization parameter and Nele Geesmann for supporting the performed measurements. The Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) provided the experimental setup

for the electrochemical characterization as part of the major research instrumentation program with contract number INST 187/630-1 FUGG. The publication of this article was funded by the Open Access Fund of the Leibniz Universität Hannover.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

ASR	Area-specific resistance
CC	Constant current
DRT	Distribution of relaxation time
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
FS20	Femtosecond laser-treated cell with 20 μm line pitch
FS35	Femtosecond laser-treated cell with 35 μm line pitch
HFR	High frequency resistance
LSM	Laser scanning microscopy
REF	Reference cell
SEM	Scanning electron microscopy
SOC	Solid oxide cell
SOEL	Solid oxide water electrolysis

Appendix A

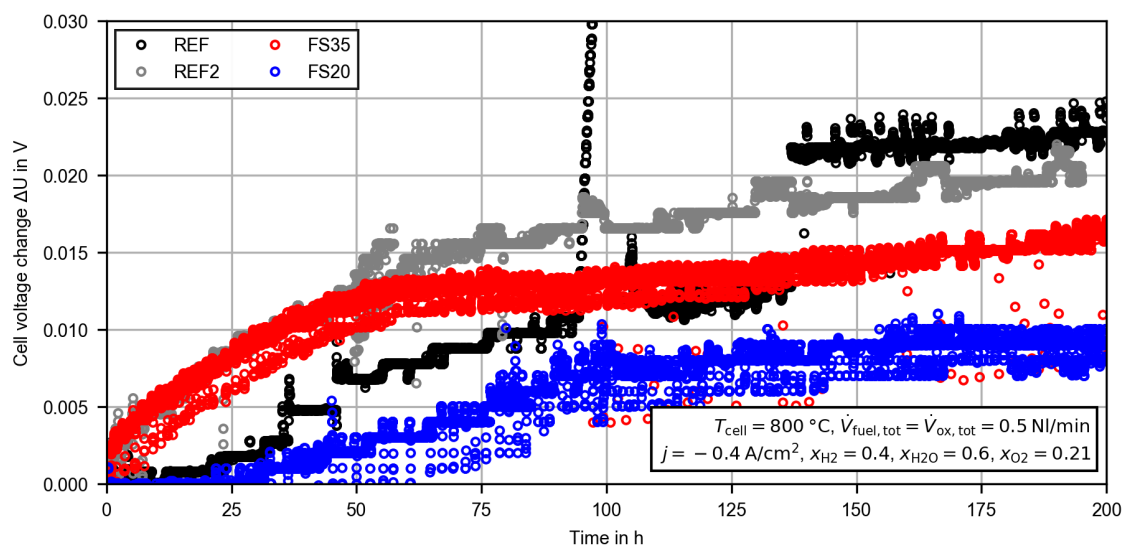


Figure A1. Time evolution of the voltage change with respect to the starting voltage during a constant current (CC) measurement. For the calculation, the average cell voltage of the first hour of operation is used as the starting voltage. Results are presented for the reference cell (REF), an equal cell from another material/production batch (REF2) and the femtosecond laser-treated cells (FS35, FS20).

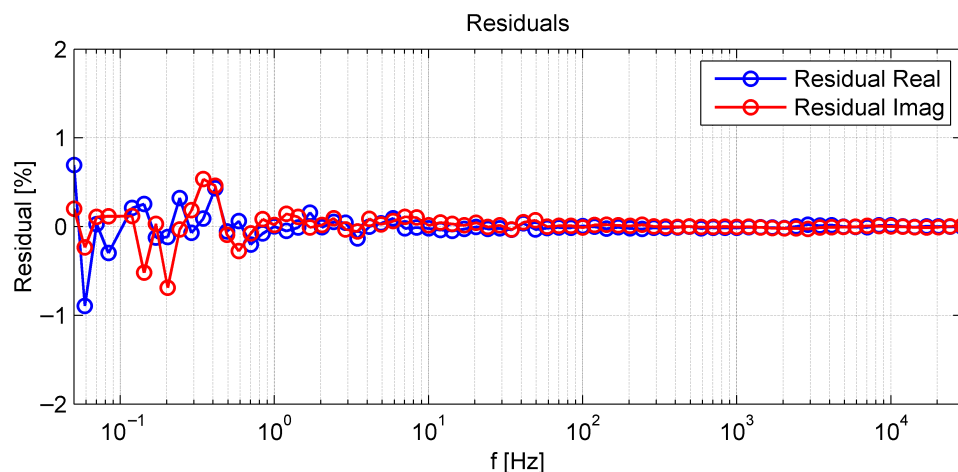


Figure A2. Residual between the measured electrochemical impedance spectra of the reference cell before CC (as shown in Figure 5) and the according Kramers-Kronig-ideal fitted spectrum provided by Lin-KK software.

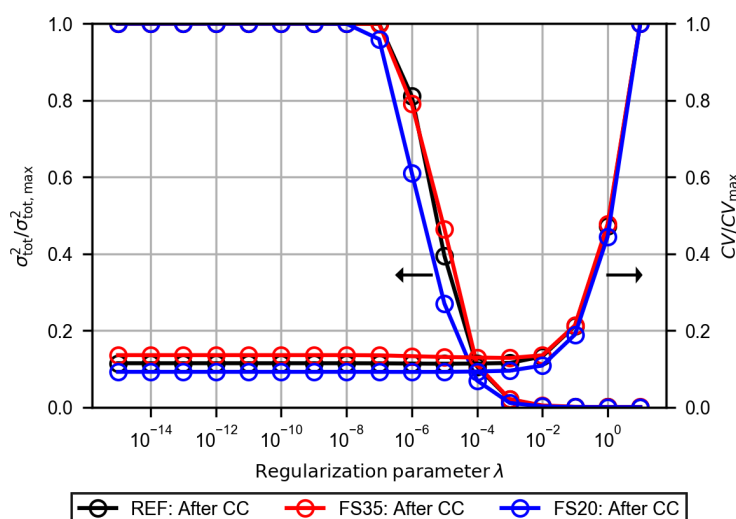


Figure A3. Normalized results of the cross-validation test and the variance test dependent on the regularization parameter λ . The calculations are based on the electrochemical impedance spectra after the CC measurement of each cell (as shown in Figure 5).

References

- IEA. The Future of Hydrogen. Available online: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen> (accessed on 18 August 2020).
- Da Silva Veras, T.; Mozer, T.S.; da Costa Rubim Messeder dos Santos, D.; da Silva César, A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 2018–2033. [CrossRef]
- Arens, M.; Worrell, E.; Eichhammer, W.; Hasanbeigi, A.; Zhang, Q. Pathways to a low-carbon iron and steel industry in the medium-term—The case of Germany. *J. Clean. Prod.* **2017**, *163*, 84–98. [CrossRef]
- Timmerberg, S.; Kaltschmitt, M.; Finkbeiner, M. Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas—GHG emissions and costs. *Energy Convers. Manag.* **2020**, *7*, 100043.
- Buttler, A.; Spliethoff, H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 2440–2454. [CrossRef]
- Brisse, A.; Zeller, M.; Ludwig, B.; Brabandt, J. Solid Oxide Electrolyzer System Operational at the H2 Refueling Station of Karlsruhe. *Fuel Cells* **2019**, *19*, 408–416.

7. Lei, L.; Zhang, J.; Yuan, Z.; Liu, J.; Ni, M.; Chen, F. Progress Report on Proton Conducting Solid Oxide Electrolysis Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1903805. [[CrossRef](#)]
8. Wood, A.; He, H.; Joia, T.; Krivy, M.; Steedman, D. Communication-Electrolysis at high efficiency with remarkable hydrogen production rates. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F327–F329. [[CrossRef](#)]
9. Sun, X.; Hendriksen, P.; Mogensen, M.; Chen, M. Degradation in Solid Oxide Electrolysis Cells During Long Term Testing. *Fuel Cells* **2019**, *19*, 740–747. [[CrossRef](#)]
10. Knibbe, R.; Traulsen, M.; Hauch, A.; Ebbesen, S.; Mogensen, M. Solid oxide electrolysis cells: Degradation at high current densities. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B1209–B1217. [[CrossRef](#)]
11. Wang, Y.; Li, W.; Ma, L.; Li, W.; Liu, X. Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2020**, *55*, 35–55. [[CrossRef](#)]
12. Schefold, J.; Brisse, A.; Poepke, H. 23,000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 13415–13426. [[CrossRef](#)]
13. Schefold, J.; Brisse, A.; Surrey, A.; Walter, C. 80,000 current on/off cycles in a one year long steam electrolysis test with a solid oxide cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 5143–5154. [[CrossRef](#)]
14. Kusnezoff, M.; Trofimenko, N.; Müller, M.; Michaelis, A. Influence of electrode design and contacting layers on performance of electrolyte supported SOFC/SOEC single cells. *Materials* **2016**, *9*, 906. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Laguna-Bercero, M. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *J. Power Sources* **2012**, *203*, 4–16. [[CrossRef](#)]
16. Larrea, A.; Sola, D.; Laguna-Bercero, M.; Pea, J.; Merino, R.; Orera, V. Self-supporting thin yttria-stabilised zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells prepared by laser machining. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, B1193–B1197. [[CrossRef](#)]
17. Cebollero, J.; Laguna-Bercero, M.; Lahoz, R.; Silva, J.; Moreno, R.; Larrea, A. Optimization of laser-patterned YSZ-LSM composite cathode-electrolyte interfaces for solid oxide fuel cells. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39*, 3466–3474. [[CrossRef](#)]
18. Heiroth, S.; Koch, J.; Lippert, T.; Wokaun, A.; Günther, D.; Garrelie, F.; Guillermin, M. Laser ablation characteristics of yttria-doped zirconia in the nanosecond and femtosecond regimes. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 014908. [[CrossRef](#)]
19. Gabler, A.; Müller, C.; Rauscher, T.; Gimpel, T.; Hahn, R.; Köhring, M.; Kieback, B.; Röntzsch, L.; Schade, W. Ultrashort-pulse laser structured titanium surfaces with sputter-coated platinum catalyst as hydrogen evolution electrodes for alkaline water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 7216–7226. [[CrossRef](#)]
20. Koj, M.; Gimpel, T.; Schade, W.; Turek, T. Laser structured nickel-iron electrodes for oxygen evolution in alkaline water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 12671–12684. [[CrossRef](#)]
21. Rauscher, T.; Müller, C.; Gabler, A.; Gimpel, T.; Köhring, M.; Kieback, B.; Schade, W.; Röntzsch, L. Femtosecond-laser structuring of Ni electrodes for highly active hydrogen evolution. *Electrochim. Acta* **2017**, *247*, 1130–1139. [[CrossRef](#)]
22. Suermann, M.; Gimpel, T.; Bühre, L.; Schade, W.; Bensmann, B.; Hanke-Rauschenbach, R. Femtosecond laser-induced surface structuring of the porous transport layers in proton exchange membrane water electrolysis. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4898–4910. [[CrossRef](#)]
23. Schönleber, M.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochim. Acta* **2014**, *131*, 20–27. [[CrossRef](#)]
24. Leonide, A.; Sonn, V.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B36–B41. [[CrossRef](#)]
25. Subotić, V.; Königshofer, B.; Juričić, D.; Kusnezoff, M.; Schröttner, H.; Hochenauer, C.; Boškoski, P. Detailed insight into processes of reversible solid oxide cells and stacks using DRT analysis. *Energy Convers. Manag.* **2020**, *226*, 113509. [[CrossRef](#)]
26. Weiß, A.; Schindler, S.; Galbiati, S.; Danzer, M.; Zeis, R. Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra. *Electrochim. Acta* **2017**, *230*, 391–398. [[CrossRef](#)]
27. Hahn, M.; Rosenbach, D.; Kralowski, A.; Nazarenius, T.; Moos, R.; Thelakkat, M.; Danzer, M. Investigating solid polymer and ceramic electrolytes for lithium-ion batteries by means of an extended Distribution of Relaxation Times analysis. *Electrochim. Acta* **2020**, *344*, 136060. [[CrossRef](#)]

28. Wan, T.; Saccoccio, M.; Chen, C.; Ciucci, F. Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools. *Electrochim. Acta* **2015**, *184*, 483–499. [[CrossRef](#)]
29. Saccoccio, M.; Wan, T.; Chen, C.; Ciucci, F. Optimal regularization in distribution of relaxation times applied to electrochemical impedance spectroscopy: Ridge and Lasso regression methods—A theoretical and experimental Study. *Electrochim. Acta* **2014**, *147*, 470–482. [[CrossRef](#)]
30. Schlüter, N.; Ernst, S.; Schroeder, U. Finding the Optimal Regularization Parameter in Distribution of Relaxation Times Analysis. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 6027–6037. [[CrossRef](#)]
31. Schlüter, N.; Ernst, S.; Schröder, U. Direct Access to the Optimal Regularization Parameter in Distribution of Relaxation Times Analysis. *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 3445–3458. [[CrossRef](#)]
32. Keramol Keramische Folien GmbH. Manufacturer Data Sheet. Available online: <https://www.keramol.com/sofc/komponenten-fuer-brennstoffzellentechnologie/elektrolytsubstrate> (accessed on 20 October 2020).
33. Primdahl, S.; Mogensen, M. Gas diffusion impedance in characterization of solid oxide fuel cell anodes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2827–2833. [[CrossRef](#)]
34. Bessler, W.G.; Gewies, S. Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B548. [[CrossRef](#)]
35. Geisler, H.; Kromp, A.; Hirn, S.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. Model based interpretation of coupled gas conversion and diffusion in SOFC-Anodes. *ECS Trans.* **2013**, *57*, 2691–2704. [[CrossRef](#)]
36. Sonn, V.; Leonide, A.; Ivers-Tiffe, E. Combined deconvolution and CNLS fitting approach applied on the impedance response of technical Ni8YSZ cermet electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B675–B679. [[CrossRef](#)]
37. Riegraf, M.; Costa, R.; Schiller, G.; Friedrich, K.A.; Dierickx, S.; Weber, A. Electrochemical impedance analysis of symmetrical Ni/gadolinium-doped ceria (CGO10) electrodes in electrolyte-supported solid oxide cells. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, F865–F872. [[CrossRef](#)]
38. Bessler, W.G. Gas concentration impedance of solid oxide fuel cell anodes: I. Stagnation point flow geometry. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1492–A1504. [[CrossRef](#)]
39. Cebollero, J.; Lahoz, R.; Laguna-Bercero, M.; Larrea, A. Tailoring the electrode-electrolyte interface of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) by laser micro-patterning to improve their electrochemical performance. *J. Power Sources* **2017**, *360*, 336–344. [[CrossRef](#)]

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

C Lebenslauf

Allgemeine Angaben

Name Tobias Marquardt
Geburtsdatum und -ort 23.08.1989, Friesoythe

Berufspraxis

02/2022 – heute **Team Lead Process Engineering H2-Technology**, green-H2-systems by FEST Group, Goslar
02/2021 – 01/2022 **Process & R&D Engineer H2-Technology**, green-H2-systems by FEST Group, Goslar

- Auslegung, Entwicklung und Inbetriebnahme von PEM-Wasserelektrolyse-Systemen
- Durchführung von Sicherheitsanalysen (Risikobeurteilungen, HAZOP, LOPA)
- Erarbeitung von Projektskizzen und Beantragung von Fördermitteln (Fördergeber u.a. BMBF, EU-MICall)

04/2015 – 12/2020 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. S. Kabelac, Institut für Thermodynamik der Leibniz Universität Hannover

- Bearbeitung und Leitung von Forschungsprojekten zum Thema Diesel und LNG betriebene Brennstoffzellensysteme, BMVI-Förderkennz. 03B10602 & 03B1060
- Erarbeitung von Projektskizzen und Beantragung von Fördermitteln (Fördergeber u.a. BMVI, DFG)
- Erarbeitung und Betreuung von Lehrveranstaltungen (u.a. Brennstoffzellen und Wasserelektrolyse, Thermische Verfahrenstechnik, Thermodynamik chem. Prozesse)

05/2014 – 07/2014 **Praktikum** Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen

12/2013 – 03/2014 **Studienarbeit** BASF Pharmachemikalien GmbH, Minden

04/2012 – 03/2013 **Studentische Aushilfskraft** Bilfinger EMS GmbH, Cloppenburg

Hochschulstudium

10/2012 – 03/2015 Masterstudium Maschinenbau, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Schwerpunkt: Energie- und Verfahrenstechnik Master of Science: Note 1,2

10/2009 – 01/2013 Bachelorstudium Maschinenbau, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Schwerpunkt: Energie- und Verfahrenstechnik Bachelor of Science: Note 1,6