# HyCO<sub>2</sub> – CHEMISCHE SPEICHERUNG ERNEUERBARER ENERGIEN

Flüssigkraftstoffe aus Kohlendioxid und Wasserstoff



Chantal Ruppert-Winkel, Harald Hillebrecht, <u>Ingo Krossing</u>, Michael Moseler, <u>Achim Schaadt</u>, Robin White

Fraunhofer IWM, Fraunhofer ISE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Institut für Umweltsozialwissenschaften und Geographie

Freiburg, 2. Dezember 2017



# **Die Fraunhofer-Gesellschaft** Joseph von Fraunhofer (1787 – 1826)



© Deutsches Museum

#### **Forscher**

Entdeckung der »Fraunhofer-Linien« im Sonnenspektrum

#### **Erfinder**

Neue Bearbeitungsverfahren für Linsen

#### Unternehmer

Leiter und Teilhaber einer Glashütte

BURG



© Fraunhofer-Gesellschaft

IWM

#### »Fraunhofer-Linien«



# Fraunhofer ISE Auf einem Blick



BURG

Z Z Z Z Z Z Z





# **Zusammenarbeit Fraunhofer ISE und Uni Freiburg** MethaKats-Projekt: So fing alles an...

- Universität Freiburg
  - Grundlagenorientiert, Fokus auf Chemie
  - Synthese und Charakterisierung neuartiger, aktiverer Cu-Katalysatoren für die Methanolsynthese aus Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserstoff  $(H_2)$
  - Patentanmeldung
- Fraunhofer ISE
  - Angewandte Forschung, Fokus auf Verfahrenstechnik
  - Prozess-Simulation/Aufbau/Betrieb Miniplant zur Methanolsynthese bis zu 1 | Methanol/h
  - hohe Methanolreinheit & hohe Raum-Zeit-Ausbeute

BURG



ISE-Methanolsynthese, 2013



# Leistungszentrum Nachhaltigkeit Freiburg **Pilotprojekt HyCO**<sub>2</sub>

- Erstes von inzwischen 16 Leistungszentren
- Schulterschluss zwischen Universität Freiburg und den 5 Freiburger Fraunhofer-Instituten
- Entwicklung von Technologien und Lösungen für mehr Nachhaltigkeit

BURG

**NN** 

Kick-off am 6. März 2015 im Historischen Kaufhaus







#### Standorte der Leistungszentren





### Motivation: Es gibt da ein paar Herausforderungen... **Deutschlands CO<sub>2</sub>-,,Reduktionen**" nach Sektoren



#### Mobilität (Ziel: -92,5%)





#### Landwirtschaft (Ziel: -60%)



UNI FREIBURG

#### Gebäude (Ziel: -92,5%) Treibhausgasemissionen Haushalte/GHD\*, 1990 - 2015 250 200 77 - 83 150 Mio. t 100 Haushalte/GH[



Graphs: G. Rosenkranz. Agora Energiewende (2017) & Umweltbundesamt (2016)







#### Motivation: Es gibt da ein paar Herausforderungen... "Reduktion" von Abgasemissionen

BURG

**NN** 

 Abgasgrenzwerte (weiß) und durchschnittliche reale (grau) NO<sub>x</sub>-Emissionen von Diesel-Pkw verschiedener Schadstoffklassen



Darstellung © Umweltbundesamt nach Daten von Handbook Emission Factors for Road Transport 3.3, Angaben in mg  $\rm NO_x$  / km

Fraunhofer



#### Motivation: Es gibt da ein paar Herausforderungen... **Regional stark unterschiedlicher EE-Ausbau**

Stromnetzausbau kommt nur langsam voran

8

Offshore-Windenergie verstärkt Ungleichgewicht



### Motivation: Es gibt da ein paar Herausforderungen... "Ausfallarbeit" mit steigender Tendenz

Ausfallarbeit 2015:

2,6 % der gesamten Erzeugungsmenge von EE-Anlagen





#### Lösungsansatz: Power-to-Liquid-(PtL)-Prozesskette



# Ziele und Projektstruktur von HyCO<sub>2</sub>

- Ziele:
  - Entwicklung und Evaluation von energieeffizienten Prozessen und verbesserten Katalysatoren f
    ür "gr
    üne" Kraftstoffe/Chemikalien
  - Vernetzung/Publikationen/Patente
  - Initiierung von Projekten mit der Industrie



#### **Das Power-to-Liquid Team in Freiburg**



#### Methanol bietet faszinierende Perspektiven

- Wichtige Grundchemikalie bzw. Kraftstoff(additiv)
- Wachsender Markt
- Flüssig: einfache Handhabung/ hohe Speicherdichte
- Umwandlung Methanol (CH<sub>3</sub>OH) in Dimethylether (CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>, DME), Oxymethylenether  $(OME1 = CH_3 - O - CH_2 - O - CH_3)$ , etc.



Mark Berggren, Managing Director, MMSA 3<sup>rd</sup> Methanol Technology and Policy Commercial Congress, 29.11.-1.12.2016, Frankfurt





BURG

LUN I



#### Motivation: Methanol bietet faszinierende Perspektiven

UNI FREIBURG

- Methanolsynthese
  - Synthese aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> sehr selektiv im Gegensatz zu **Fischer-Tropsch**
  - dezentrale Anlagen einfach realisierbar
  - geringere Wärmetönung als bei konventioneller Methanol-Synthese und Methanisierung:

 $CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrows CH_4 + 2H_2O$  $\Delta_{\rm r} {\rm H}^{298{\rm K}} = -165 \ {\rm kJ/mol}$ 

keine Rußbildung

1.  $CO_2 + 3 H_2 \Rightarrow CH_3OH + H_2O$  $\Delta_r H^{298K} = -49 \text{ kJ/mol}$ 

2. 
$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O$$
  
 $\Delta_r H^{298K} = 41 \text{ kJ/mol}$ 

3. CO + 2 H<sub>2</sub>  $\leftrightarrows$  CH<sub>3</sub>OH  $\Delta_{\rm r} {\rm H}^{298{\rm K}} = -90 \ {\rm kJ/mol}$ 





ISE

## Wir untersuchen die Dynamik der PtL-Prozesskette

- Elektrolyse kann der intermittierenden Stromerzeugung ohne Verzögerung folgen
- Wie dynamisch ist das Verhalten der Methanolsynthese?
- Matlab/Simulink-Modell
  - Minimierung der H<sub>2</sub>-Speichergröße



#### Wir untersuchen die Dynamik der PtL-Prozesskette

#### Matlab/Simulink-Modell

16

Systemeffizienz > 50 % (ohne Wärmeintegration)



# Wir arbeiten an der effizienten Herstellung von Oxymethylenethern (OMEs) ausgehend von Methanol

Ether der allgemeinen Formel  $H_3CO-(CH_2O)_n-CH_3$ , n = 0, 1, 2, 3,...



Derzeitige Synthesewege für OMEs sind sehr energieaufwändig

Unsere Prozessrouten basieren auf Methanol/DME:
 M. Ouda, G. Yarce, R. J. White, M. Hadrich, D. Himmel, A. Schaadt, H. Klein, E. Jacob and I. Krossing, *Reac. Chem. Eng.*, 2017, 2, 50-59.

BURG

Z Z Z Z Z Z Z





# Video in der Presse- und Öffentlichkeitsarbeit der ALU: Forschen und Entdecken



http://www.pr.uni-freiburg.de/pm/online-magazin/forschen-undentdecken/sauber-tanken







#### OMEs verfügen über bessere Verbrennungseigenschaften

- Bessere Verbrennung in Dieselmotoren: Reduktion NO<sub>x</sub> + Ruß
- Kraftstoff auch f
  ür die urbane Mobilit
  ät



UNI FREIBURG Fraunhofer

Jacob, et al. (2016) 37. Internat. Wiener Motorensymposium

#### **Prozess-Simulationen**

#### **Simulationsplattform – Experimentell validiert**



# Wie nachhaltig ist Power-to-Liquid? Life-Cycle-Assessment (LCA)

- Signifikante CO<sub>2</sub>-Einsparungen über den Lebenszyklus
- Art der Stromquelle hat eine große Bedeutung
- Weitere Kategorien wie Land-, Wasser- und Materialverbrauch, etc. sind ebenfalls wichtig
- Well-to-Wheel- statt Tank-to-Wheel-Betrachtungen



gefahrenen Kilometer

Fraunhofer

IWM

BURG

**NN** 





# Welche Anlagen gibt es schon? Pilotanlage zur Methanolsynthese in Island

Example: Carbon Recycling International in Iceland uses ISCC PLUS for its product Vulcanol



BURG

NH NH





# THG-Einsparungen: Zertifizierung Methanol Pilot Plant in Island durch ISCC

PtL hat Vorteile bzgl. Flächenverbrauch und CO<sub>2</sub>-Emissionen gegenüber Biokraftstoffen

Conventional biofuels will have problems reaching rising GHG emission thresholds



UNI FREIBURG

Norbert Schmitz (2013) 2nd Conference on CO<sub>2</sub> as Feedstock for Chemistry and Polymers



# Carbon2Chem<sup>®</sup>: Hüttengas als große CO<sub>2</sub>-Quelle Hüttengas als Rohstoff für Methanol, etc.

- 2 Mio m<sup>3</sup>/h Hüttengas nur im Stahlwerk Duisburg
- Carbon2Chem®-Verbundprojekt mit vielen Partnern aus Industrie (z. B. thyssenkrupp) und Wissenschaft (Max-Planck-Gesellschaft, etc.)
- Energieeffiziente Methanolsynthese: Miniplant-Entwicklung, Prozess-Simulation (instationär!), Verfahrensentwicklung, LCA



Kick-off Carbon2Chem® am 27. Juni 2016



Miniplant-Anlage zur Methanolsynthese © ISE 2017







# Wo kann PtL könnte eine Rolle spielen?

- Verbrennungsprozesse werden noch lange eine wichtige Rolle spielen
  - Lkws, Autos (Altbestand beachten: 2,76 Mio Fahrzeuge in D sind älter als 20 Jahre)
- Chemie: OME z. B. exzellente Lösungsmittel für CO<sub>2</sub>
- Hausenergieversorgung als flüssiger Energiespeicher für die sog. "Dunkelflaute" (Rückverstromung)

- Flugzeuge
- Schiffsverkehr
- Stationäre Motoren/ Gasturbinen/Brenner









#### Wir evaluieren die Wirtschaftlichkeit des PtL-Prozesses

BURG

**NN** 



#### Low Solar Bids (2013-2016)

Prices agreed to under 20- and 25-year power purchase agreements. Note that the low bids in Texas are actually lower than the amounts represented in the chart... but exact figures have not been revealed.

Subsidized Price (e per kWh)
Unsubsidized Price (e per kWh)



Aber:

- Sinkende Kosten von PV- und Windstrom
- Einfachere Methanolreinigung
- Nutzung von O<sub>2</sub>
- Wärmeintegration
- CO<sub>2</sub> -Zertifikatehandel/Steuer
- Erhöhung Versorgungssicherheit
- Erhöhung Netzstabilität
- Verminderung Netzausbau





26

# Wir evaluieren die Wirtschaftlichkeit des PtL-Prozesses Anzahl der Volllaststunden ist wichtig

- Gewisse Vollaststundenzahl notwendig (min. 3.000 pro Jahr)
- Sog. "Überschuss-Strom" ist nicht ausreichend



UNI FREIBURG Fraunhofer

#### Wir evaluieren die Wirtschaftlichkeit des PtL-Prozesses Kombination aus PV und Wind erhöht Volllaststundenzahl



#### Wir evaluieren die Wirtschaftlichkeit des PtL-Prozesses PV- und Windenergie ergänzen sich gut

- Kombination aus PV und Wind erhöht Volllaststundenzahl
- Herstellkosten von PtL an vielen Orten weltweit günstiger als in D
- PtL-Prozess wäre oftmals grüner als in D (Netzstrom in D hat hohen CO<sub>2</sub>-Footprint); Import von flüssigem Energieträger günstig/CO<sub>2</sub>-arm
- Großer Vorteil von PtL, dass es geographisch flexibel ist
- PtL benötigt keine neue Infrastruktur (Ladestationen, Tankstellen, etc.)







#### Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Fraunhofer-Institut für Solare Energiesystem ISE achim.schaadt@ise.fraunhofer.de

www.ise.fraunhofer.de



Foto Joscha Feuerstei

Lehrstuhl für Molekül- und Koordinationschemie und Freiburger Materialforschungszentrum FMF

STUNGSZENTRUM

NACHHALTIGKEIT FREIBURG



Von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff auf energieeffizienter Route zu den Oxymethylendimethylethern...!





FMF





## Wie kommt man effizient von $CO_2/H_2$ zu den $OME_n$ ...?



BURG

NH NH

**OME**<sub>n</sub>

Fraunhofer





#### Wirtschaftlichkeit auf einem Bierdeckel...

- Elektrolyse (noch recht teuer...)
- mittelfristige H<sub>2</sub>-Kosten: ca. 3 €/kg
- Bedarf H<sub>2</sub> für Methanol: ca. 0,19 kg H<sub>2</sub>/kg Methanol
- ca. 0,57 €/kg Methanol nur für H<sub>2-</sub>-Herstellung
- Weltmarktpreis Methanol ca. 0,35 €/kg …



Quelle: Siemens AG Tremel et al. (2014) GeCatSs Info-Tag, Frankfurt





#### Thermodynamische Evaluation...

34



#### Reaktionsnetzwerk...



<sup>[1]</sup> D. Himmel, R. J. White, E. Jacob, I. Krossing, *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 1177-1183.

UNI FREIBURG



Fraunhofer

#### **Unser alternativer Prozess...**



# Katalysatorentwicklung: Was macht der eigentlich...?



UNI FREIBURG

Reaktionswea —

#### **z.B.:** Fossile Methanol Synthese: $2 H_2 + CO \rightarrow CH_3OH$

Reaktion möglich, aber kinetisch gehemmt! Katalysator senkt  $E_{\Delta}$  ab, so dass Reaktion überhaupt abläuft.





#### Reaktionsnetzwerk...



<sup>[1]</sup> D. Himmel, R. J. White, E. Jacob, I. Krossing, *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 1177-1183.



💹 Fraunhofer

# Methanol aus CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: Thermodynamik vs. Kinetik

$$\Delta_{r}G^{298K} = +3.5$$

$$CO_{2} + 3H_{2} \iff CH_{3}OH + H_{2}O \Delta_{r}H^{298K} = -49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

UNI FREIBURG



MeOH Synthesis from CO<sub>2</sub> / 3 H<sub>2</sub>:

=> One needs an **active catalyst** that operates already at low temperatures with **good rates**.

Isothermal thermodynamics at 40 bar. Mixture of  $H_2$ : $CO_2$  3:1





# Der Standard: Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für Syngas CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

Strained interface

region



M. Behrens et al., ChemCatChem, 2010.





4-9 nm Cu particles

Discrete oxide particles

Disordered oxide matrix

T. Lunkenbein et. al., Ang. Chem. Int. Ed. 2015.







#### Alternativen...?



BURG

N

\*Arena et. al., J. Cat. 2007, 249, 185-194.





#### Unser Benchmark-System: Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>



BURG

E. Frei, A. Schaadt, Th. Ludwig, H. Hillebrecht, I. Krossing, ChemCatChem 2014, 6, 1721-1730.





#### Charakterisierung...



BURG



RT / RT 40 / RT 70 / RT 85 / RT 70 / 70

IWM

43 © Fraunhofer ISE

🖉 Fraunhofer 🛛 📓 Fraunhofer ISE

20

0

#### Katalyseteststände @ FMF



Quadruple fixed bed reactor Size: 0.1 - 0.25 mL Catalyst Volume Online gas chromatography

Single fixed bed reactor Size: 0.5 - 4 mL Catalyst Volume











#### Scale Up (Really - no fake)



Stepwise from 500 mL to 50 L !



0.5 L reactor





10 L reactor

BURG

50 L reactor





#### **Computergesteuerte Synthesestation...**



#### Synthesestation

BURG

NE





#### Methanol aus CO<sub>2</sub> / 3 H<sub>2</sub>: Das (F-)Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> – System





**Fraunhofer** 

#### **Studies on Binary Systems...**



#### Mechanismus der Methanol-Bildung



#### Experimental and Quantum chemical Investigations...



# Modeling of the catalyst

- Active sites: Oxide on metal, Zn-Cu interface
- Global optimisation of ZnO-clusters on Cu
  - Zn<sub>3</sub>O/Cu(111) is minimal thermodynamically stable model under typical reaction conditions

#### Different ZnO/Cu models



#### Accuracy of density functional theory

- Check of quality of DFT by comparison with high level quantum chemistry results on Cu<sub>4</sub>Zn<sub>3</sub>O-cluster model
  - DFT describes energetics qualitatively correct



Fraunhofer

IWM

BURG

#### Favorisierter Reaktionspfad mit Periodischen DFT-Rechnungen







#### **Reaction network**

- Path via Formate is most favorable on Zn<sub>3</sub>O/Cu(111)
- Results insensitive towards:
  - Temperature & pressure changes
  - Enlargement & variation of model system
  - general mechanism for Cu-Zn catalysts
- Initial activation of CO<sub>2</sub> depends on oxide
  - Variation of the oxide changes reaction mechanism





IWM

Fraunhofer

BURG





#### Verbindung Experiment und Rechnung...

DRIFTS – Measurements: IR Spectra of Intermediates...

IWM

0 bar 10 bar

20 bar

839

750

Harricks, Praying Mantis

Different gases ٠

 $H_2/CO_2/N_2$ 

CO

Zu

53

- Pressures up to 32 bar ٠
- Temperatures: RT to 800 °C
- PhD Project Samuel Fehr.



N

0,10

#### **Einstufige DME Synthese...?**



*Isothermal thermodynamics at 40 bar* with a mixture of H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> 3:1



#### **Einstufige DME Synthese...?**



BURG

Z Z Z Z Z Z Z

Fraunhofer



#### **Einstufige DME Synthese...!**



UNI FREIBURG





# Nachhaltige Synthese der OME<sub>n</sub>...



#### **Diesel Additive / Alternative**

- Reduction of soot emission  $\checkmark$
- Compatible with diesel fuel  $\checkmark$
- High cetane number (29-90; Diesel: 80)  $\checkmark$

#### Liquid Energy storage

heating value: ~18-22 MJ mol<sup>-1 [1]</sup>

(Diesel: 43 MJ mol<sup>-1</sup>)<sup>[2]</sup>

Sustainable Synthesis (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>)...?

<sup>[1]</sup> M. Härtl, K. Gaukel, D. Pélerin, G. Wachtmeister, MTZ worldwide eMagazine 2017, 78, 52–58. <sup>[2]</sup> E. Köhler, R. Flierl, Verbrennungsmotoren. Motormechanik, Berechnung und Auslegung des Hubkolbenmotors, 6. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.

BURG

NH NH



#### Nachhaltige Synthese der OME<sub>n</sub>...



<sup>[1]</sup> D. Himmel, R. J. White, E. Jacob, I. Krossing, *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 1177-1183.

BURG



ISE

#### **FA-Generator...**

Source of FA for OME<sub>n</sub>-**Catalysis: Trioxane-Splitting** 



#### **Tuneable FA Production:**

→ 5 - 26 Vol%
ightarrow 6 - 36 mmol h <sup>-1</sup>
ightarrow 2 - 12 mmol L <sup>-1</sup>

M.Sc. Thesis and starting PhD-Thesis: A. Peter

BURG





#### Nachhaltige Synthese der OME<sub>n</sub>...



BURG

L NI

Simulation: M. Ouda and F. Mantei, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, using our data from React. Chem. Eng. 2017, 2, 50–59. Fitting according to: S.-E. K. Fateen, Comp. Appl. Eng. Educ. 2016, 24, 899–904.





# Nachhaltige Synthese der OME<sub>n</sub>...

#### Now we have:

Small scale batch process.

What do we need...?

Large scale continous process.

BURG



IWM





61

# **Summary -** From Carbon Dioxide and Hydrogen to Liquid Fuels and Base Chemicals

Establishing a benchmark catalytic system based on Cu/Zn/Zr

- Scale up to 100 mL of precatalyst @ Uni FR
- Testing in large scale @ Fh ISE

Exciting new catalytic systems containing fluoride

- Fluoridination with F<sub>2</sub>, HF

□ Connecting QM with Experiments @ Fh IWM and Uni FR

- Understanding, Mechanism and Model Systems
- □ Novel anhydrous route to **OMEs**...
  - Energy efficient, no expensive separation from aqueous products.
  - Early state, Transfer Batch => Continous Process necessary.















Website: http://portal.uni-freiburg.de/molchem