

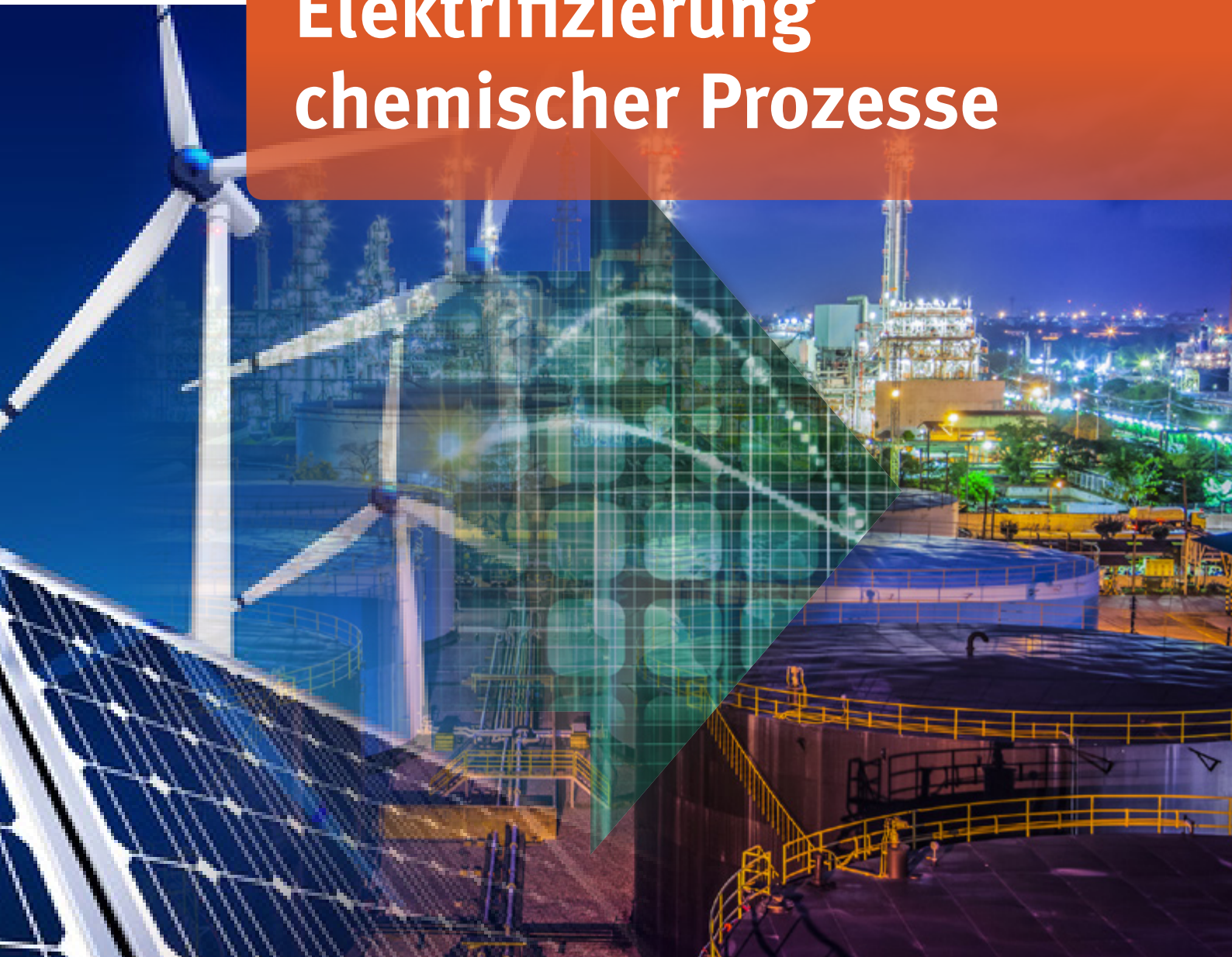


DECHEMA

Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.

DISKUSSIONSPAPIER

Elektrifizierung chemischer Prozesse



Autoren

Das vorliegende Diskussionspapier wurde auf Basis eines Expertenworkshops „Elektrifizierung chemischer Prozesse“ am 24.11.2014 entwickelt. An dem Workshop und an der Erstellung des vorliegenden Dokuments haben mitgewirkt:

Dr. Florian Ausfelder	DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main
Prof. Dr. Andreas Bund	Technische Universität Ilmenau
Dr. Andreas Fischer	BASF SE, Ludwigshafen
Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger	Technische Universität München
Dr. Thomas E. Hamedinger	Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen
Günter Harp	Harp Process Chemistry Consulting, Düsseldorf
Dr. Dirk Hoormann	ThyssenKrupp Electrolysis GmbH, Dortmund
Dr. Matthias Jahn	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Dresden
Dr. Ralph Krähnert	Technische Universität Berlin
Franziska Klaucke	Technische Universität Berlin
Prof. Dr. Frank Köster	Hochschule Mittweida,
Prof. Dr. Ulrike Krewer	Technische Universität Braunschweig
Dr. Klaus-Michael Mangold	DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main
Prof.-Dr. Alexander Mitsos,	Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen
Dr. Martin Reuter	Verband der Chemischen Industrie e. V.,
Dr. Rüdiger Schütte	Evonik Industries AG
Prof. Dr. Timo Sörgel	Hochschule Aalen
Martin Trennhaus	Vestolit GmbH, Marl
Prof. Dr. Thomas Turek	Technische Universität Clausthal
Dr. Christoph A. Unger	Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
Prof. Dr. Kurt Wagemann	DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main
Dr. Manfred Waidhas	Siemens AG, Erlangen
Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel	Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Ganzhou Wang	Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen
Dr. Rainer Weber	Bayer Material Science AG, Leverkusen

IMPRESSUM

Herausgeber

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Verantwortlich im Sinne des Presserechts

Dr. Florian Ausfelder
DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt/Main
E-Mail: ausfelder@dechema.de
Homepage: www.dechema.de

ISBN: 978-3-89746-168-0

Erschienen im Februar 2015

Inhaltsverzeichnis

Autorenliste	2
Impressum	2
1. Einleitung	4
2. Bestehende Prozesse	5
3. Neue Optionen – Eintrag thermischer Energie	6
4. Neue Optionen – Die Rolle der Elektrochemie	8
5. Schlussbetrachtung	10

1. Einleitung

Als Ergebnis der Energiewende und der bereits stark gestiegenen und weiter steigende Anteile erneuerbarer Energien bei der Elektrizitätsbereitstellung sind in Deutschland unter anderem folgende Themen von hoher Relevanz:

- » die Speicherung von Elektrizität im Sekunden- bis Wochenbereich
- » das Demand-Side-Management (DSM) im Sinne eines freiwilligen Zu- und Abschaltens großer Stromverbraucher auf freiwilliger Basis zur Stabilisierung des Netzes, was marktbasierend entsprechend des energiewirtschaftlichen Gegenwerts vergütet wird, und eng damit verbunden:
- » die Entwicklung neuer Systeme und Prozesse, die zusätzliche Potentiale für dieses Zu- und Abschalten erschließen.

Die chemische Industrie ist eine der energieintensiven Branchen in Deutschland; am deutschen Stromverbrauch hat sie einen Anteil von ca. 10 %.

Insofern ist es naheliegend, die derzeitigen Potentiale eines Demand-Side-Managements und insbesondere die Chancen einer verstärkten Elektrifizierung chemischer Prozesse zur Nutzung von Überschussstrom¹ zu analysieren. Naturgemäß fällt hierbei der Blick zuerst auf die Elektrochemie; es sind aber auch andere Formen des Energieeintrags in chemische Prozesse zu betrachten wie z.B. Plasma- und Mikrowellenverfahren oder der Ersatz von Wärme aus der Verbrennung von fossilen Quellen (insbesondere Erdgas) durch Wärme aus einer Widerstands- oder einer induktiven Heizung.

Diese Überlegungen nehmen zwar ihren Ausgangspunkt von der deutschen Situation; die Entwicklung von Technologieoptionen zur Nutzung von regenerativ erzeugtem Strom ist aber auch für andere Teile der Welt relevant, in denen Strom in großem Ausmaß aus Windkraft und Photovoltaik erzeugt werden kann und gleichzeitig geeignete Verbraucher weit davon entfernt lokalisiert sind, bzw. generell in Gebieten mit eingeschränkter Netzstabilität. Dazu zählen unter anderem die USA.

¹ „Überschussstrom“ kann es im engen physikalischen Sinne nicht geben, da Bereitstellung und Nutzung elektrischer Energie zu jedem Zeitpunkt ausgeglichen sein müssen. Generell wird unter dem Begriff eine Einspeisung (aufgrund des Einspeisevorrangs im EEG) von Strom aus erneuerbaren Erzeugern verstanden, die über den gegenwärtigen Bedarf hinausgeht. Dieses Überangebot drückt den Preis an den Strombörsen unter Umständen sogar in den Bereich negativer Strompreise.

2. Bestehende Prozesse

Die chemische Industrie bietet mit einigen stromintensiven Prozessen Potential für das DSM. Dazu gehören vor allem Chlor-Alkali-Elektrolysen, deren Produktionskapazität in Deutschland über 5 Mio. Jahrestonnen beträgt. Dies korreliert mit einer Anschlussleistung von 1450 MW; es wird geschätzt, dass davon etwa 50 % als Regelleistung im mittleren Lastbereich zur Verfügung gestellt werden können. Solche relativ leicht realisierbaren Potentiale wurden bereits frühzeitig erschlossen. Vorteile gegenüber dem Einsatz von Stromspeichern wie Batterien oder Pumpspeichern liegen im Effizienzgewinn bei einer Elektrolyse, wenn diese bei geringerer Stromdichte betrieben wird, sowie in der hohen Energiedichte in Form des gespeicherten chemischen Produkts. Generell gilt jedoch hier wie für andere große chemische Anlagen: Primäres Ziel ist eine möglichst vollständige Auslastung der vorhandenen Produktionskapazität. Um Anlagen zu flexibilisieren, müssen sie über der durchschnittlichen Abnahmemenge des Produkts ausgelegt werden und es müssen Produktzwischenpeicher installiert werden. Das lohnt sich im Regelfall aufgrund der aktuell geringen Preis-Spreads am Energy-only-Markt für das Unternehmen nicht, wenn die Flexibilität als universelle Netzdienstleistung keine weitere Vergütung erfährt und zudem Leistungsspitzen zu erhöhten Netznutzungsentgelten führen. Gleiches gilt auch für denkbare Strategien zur flexiblen Fahrweise. Ausnahmen bilden ggf. lokale Gegebenheiten mit vorhersagbaren starken zeitlichen Preisunterschieden, z.B. zwischen Tag- und Nachtstrom.

In Studien zum DSM wird auch häufig die Luftzerlegung aufgeführt². Diese Anlagen gehören ebenfalls zu den großen Stromabnehmern: Im Falle eines Luftzerlegers, der einen „Gas“-Kunden (z.B. ein Stahlwerk) bedient und daneben auch eine große Menge Flüssigprodukte für den freien Markt erzeugt (wie fast 80 % aller Luftzerlegungsanlagen), kann der Verflüssiger nach Belieben abgestellt werden. Der Verflüssiger ist oft der Hauptstromverbraucher. Bei einer Anlage, die 400 oder 600 t flüssige Luft pro Tag in die Bestandteile Stickstoff, Sauerstoff und Argon zerlegt, produziert, kann „on demand“ 15 bis 20 MW Stromleistung abgeschaltet werden. Diese Option wird bereits seit langem genutzt, um günstige Nachtstromtarife zu nutzen, mit dem Ziel einer betriebswirtschaftlichen Optimierung der Anlagen.

Generell bieten Batch-Prozesse allein über die Wahl des Startpunktes Flexibilität, ohne dass die Prozessbedingungen geändert werden müssten. Dies gilt nicht nur für elektrochemische Prozesse, sondern generell, da Strom auch für Heizen und Kühlen, Verdichten und Umpumpen benötigt wird.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass es auch noch eine einfache, technisch wenig aufwändige, verhältnismäßig leicht in eine bestehende Infrastruktur integrierbare und kostengünstige Methode gibt, um Überschussstrom zu nutzen: die Umwandlung von Strom in Prozessdampf (Power-to-Heat). Diese wird auch schon an verschiedenen Standorten in Deutschland realisiert.

² S. von Roon, Thomas Gobmaier, Demand Response in der Industrie – Status und Potenziale in Deutschland, Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V.; München; 2011; http://www.ffe.de/download/article/353/von_Roon_Gobmaier_FfE_Demand_Response.pdf

3. Neue Optionen – Eintrag thermischer Energie

Jenseits des in Kapitel 2 beschriebenen begrenzten Potentials im Falle bestehender Anlagen gilt es jedoch, neue anlagen- und prozesstechnische Optionen sowohl für bestehende als auch für neue Stoffumwandlungen zu entwickeln. Hierbei stehen großvolumige Prozesse im Vordergrund.

Eine Analyse ergibt eine Reihe von übergeordneten Aspekten, die dabei zu berücksichtigen sind:

- » Der Anlagenteil, der unter wechselnder Last gefahren wird, muss möglichst niedrige Investitionskosten aufweisen. Dies wird im Regelfall der Reaktor sein.
 - » Alle nachgelagerten Schritte (insbesondere die Produktaufreinigung) werden wieder für eine kontinuierliche Fahrweise entsprechend der maximal erwarteten Abnahmemenge ausgelegt.
 - » Dies setzt einen Speicher für das Rohprodukt voraus. Hierbei ist zu beachten, dass zwar einerseits die Bereitstellung entsprechender Tanks mit verhältnismäßig geringem Investitionsaufwand verbunden ist, andererseits insbesondere bei Chemikalien mit hohem Gefahrenpotential genehmigungsseitig Grenzen gesetzt werden.
 - » Der nachgelagerte Prozess im Sinne eines oder mehrerer Verbraucher sollte am selben Standort angesiedelt sein, um zusätzliche Transportkosten zu vermeiden.
 - » Die gesamte Prozesskette muss so ausgelegt werden können, dass bei vollständiger Überführung des Rohproduktes in den Speicher die Speicherkapazität nicht sofort erschöpft ist.
 - » Der fluktuierende Betrieb kann nicht auf 100 % der Produkt-Abnahme ausgelegt werden, da die Speicherkapazität für das Rohprodukt nicht beliebig auf alle Strommarktsituationen angepasst werden kann.
- Beispiele für zeitlich flexible Verfahren für thermische Energieeinträge in chemische Prozesse sind unter anderem:
- » Einkopplung von Energie in endotherme Prozesse kann durch Plasmen und über induktives und Widerstandsheizungen oder auch mittels Mikrowelle erfolgen. Dies bietet sich beispielsweise für katalytische Festbetschüttungen an. Allerdings ist derzeit die Erzeugung der Mikrowellen mit einem Energieverlust von etwa 50 % verbunden.
 - » In der Abwasserreinigung könnte die Nutzung eines schaltbaren Absorbers zur Eliminierung von Schadstoffen aus Wasser es erlauben, den Regenerierungsschritt zeitlich entkoppelt in Phasen niedrigen Strompreises durchzuführen.

Für die Analyse ist generell eine System-Betrachtung erforderlich. Dabei müssen vor allem die Wahl der Prozesselemente zum dynamischen Betrieb, die Effizienz der dynamisch betriebenen Teilprozesse und die Speicherkapazität integriert betrachtet werden. Die ausgewählten Prozesse müssen schnelle Dynamik aufweisen.

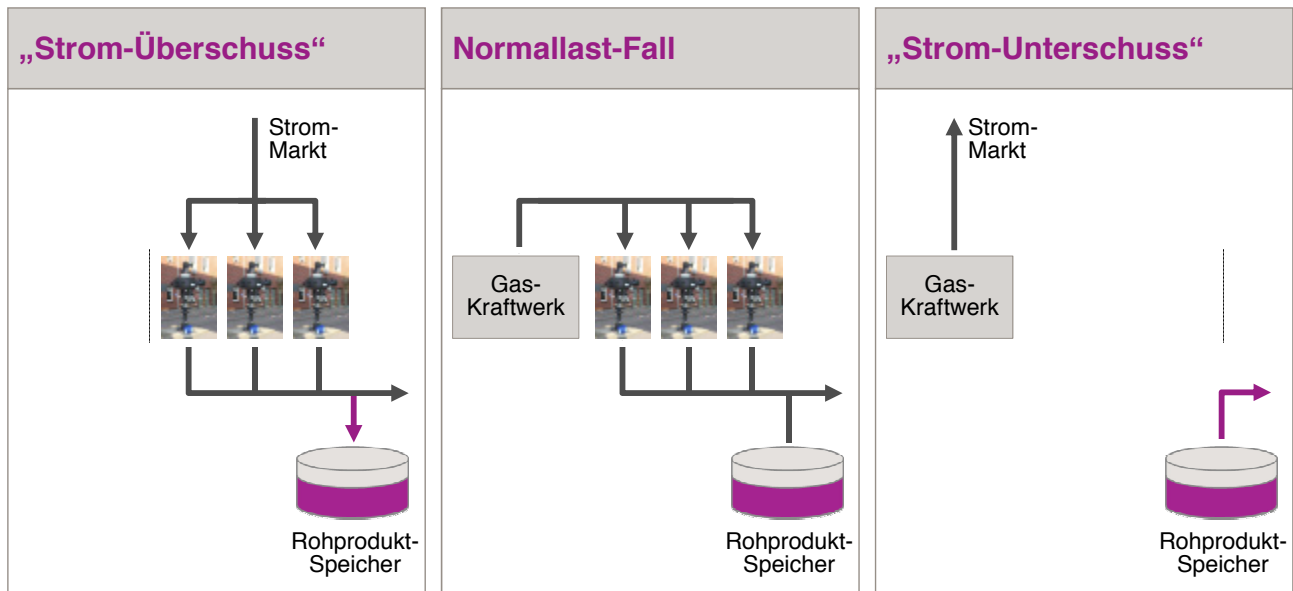


Abbildung 1: Bereitstellung von Flexibilität durch die dynamische Fahrweise eines strombasierten Prozesses in Kombination mit Gaskraftwerken und einem Rohproduktspeicher.

Beispiel:

Das Herzstück des Evonik-Konzepts zur Herstellung von Acetylen (und Ethylen) sowie Wasserstoff aus Methan mittels eines Hochtemperaturplasmas ist ein kompakter Plasmabrenner. Dieser Reaktor ist verbunden mit dem Rohproduktspeicher für das erzeugte Acetylen. Eine Möglichkeit zur Flexibilisierung der Chemieanlage ist die Kombination mit einem Gaskraftwerk. Im Falle billigen Stromangebots wird der Strom für den Plasmareaktor aus dem Netz bezogen und der Rohproduktspeicher gefüllt. Das Gaskraftwerk ruht in dieser Zeit. Im umgekehr-

ten Fall speist das Gaskraftwerk Strom in das Netz ein und der bei Strom-Überschuss befüllte Rohproduktspeicher wird entleert. In den Zeiten dazwischen kann das Gaskraftwerk genutzt werden, um den Strom für den Betrieb der Reaktoren zu erzeugen. Dies ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Kombination beider Prozesse schafft Optionen zur Bereitstellung von Flexibilität und erhöht die Auslastungen und damit die Gesamt-Wirtschaftlichkeit.

4. Neue Optionen – Die Rolle der Elektrochemie

- 1.) Die Wasserelektrolyse ist das zentrale Element vieler Power-to-X Konzepte zur Herstellung von Methan, im Sinne der Chemieproduktion insbesondere aber zur Herstellung von Methanol u.a.

Ein an der TU Clausthal entwickeltes Produktionsschema kombiniert eine Wasserelektrolyse und eine Luftzerlegung, die zusammen den Wasserstoff und den Stickstoff für eine Ammoniak-Produktion sowie den Sauerstoff herstellen, der zur Oxidation von Ammoniak in der Herstellung von Salpetersäure benötigt wird. Dies ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

Auch dieses Beispiel zeigt, dass im Regelfall eine Verschaltung von zwei oder mehr Einzelprozessen die Methode der Wahl ist, um den erforderlichen wirtschaftlichen Betrieb sinnvoll darzustellen. Im Regelfall ist eine Verbundproduktion einschließlich der dadurch gegebenen Möglichkeiten zur Integration von Wärmeströmen erforderlich³.

Die Nutzung von Sauerstoff, der bei der Elektrolyse neben dem Zielprodukt Wasserstoff anfällt, kann in einer benachbarten Chemieproduktion oder in einer Kläranlage erfolgen. Da sich der Transport von Sauerstoff nicht rechnet, müsste in jedem Fall ein Abnehmer in der Nachbarschaft zur Verfügung stehen.

Eine Alternative zur Nutzung von Sauerstoff besteht in der elektrochemischen Erzeugung eines (zur weiteren Verarbeitung bereitgestellten, lagerbaren) Peroxoprodukts.

- 2.) Die organische Elektrochemie erlebt eine neue Blüte. Wissenschaftliche und technologische Fortschritte machen die Elektrochemie für die Feinchemikalienherstellung attraktiv. Die Entwicklung Bor-dotierter Diamantelektroden hat beispielsweise neue Wege für die radikalische Oxidation eröffnet. So kann bei anodischen Kreuzkopplungsreaktionen über die Kontrolle der Stromdichte eine hohe Selektivität in Richtung des Kreuzkopplungsproduktes (AB) erreicht und die Nebenreaktionen können weitgehend unterdrückt werden. Dies ist in Abbildung 3 als Reaktionsschema dargestellt.

Im Kontext der Nutzung von Überschussstrom liefern solche Prozesse allerdings nur geringe Beiträge. Es ist daher zielführender, über großvolumige Prozesse nachzudenken. Ein Beispiel könnte die Herstellung von Adipinsäure sein. Dabei entsteht im mit Salpetersäure durchgeführten Oxidationsschritt das klimaschädliche N_2O , welches gegenwärtig in einem zusätzlichen Prozessschritt katalytisch zersetzt werden muss.

Auch für Hydrierungen stehen verschiedene alternative Prozesswege zur Auswahl; eine Option ist die indirekte Hydrierung mittels Hydridtransfer aus Isopropanol und elektrochemischer Reduktion des gebildeten Acetons.

Generell gelten bei der Analyse möglicher Prozesse einige allgemeine Randbedingungen:

- » Oxidationsprozesse sind einfacher zu realisieren als Reduktionen
- » Dabei muss es gelingen, das Produkt gegenüber Folgereaktionen zu schützen, z.B. über ein Reaktordesign, welches das Produkt schnell aus der Reaktionszone entfernt.
- » Protische Lösungsmittel sind generell besser als aprotische Lösungsmittel geeignet, da sie eine um durchschnittlich eine Größenordnung höhere Stromdichte und damit eine entsprechend höhere Raum/Zeit-Ausbeute erlauben.
- » Es gibt einen hohen Bedarf für neue, ionenleitende Membranmaterialien („Nafion 2.0“) mit höherer Leitfähigkeit und längerer Standzeit.

Bei einem Preis für ein Stromreaktionsäquivalent von 6 €ct pro Mol kann die elektrochemische Oxidation mit der katalytische Oxidation mit Luftsauerstoff – unter der Voraussetzung entsprechender Selektivitäten – nicht konkurrieren.

³ Die Möglichkeiten, die sich durch Verzahnung der diversen Energieströme im industriellen Umfeld ergeben können, werden ebenfalls ausführlich in dem Artikel „Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung“; Chem. Ing. Tech. 2015, 87, No. 1-2, 17-89; DOI: 10.1002/cite.201400183 und dem Positionspapier „Energiespeicher“ der wissenschaftlich-technischen Gesellschaften und des VCI diskutiert.

3.) Auf der anorganischen Elektrochemie beruht heute die Chlor- bzw. Chlorwasserstoff- und die Natronlauge-Herstellung. Eine neuere Entwicklung stellt die Sauerstoffverzehrelektrode dar. Sie ist für die HCl-Herstellung mittlerweile Stand der Technik; im Falle der Cl_2 -Herstellung wird sie standortspezifisch eingesetzt – in Abhängigkeit vom Wasserstoffbedarf. Ideal im Sinne der Anpassung an fluktuierende Strommarkt-Situationen wäre die Umschaltbarkeit zwischen einer Sauerstoffverzehrelektrode, die weniger, und einer Wasserstoffelektrode, die mehr Energie benötigt.

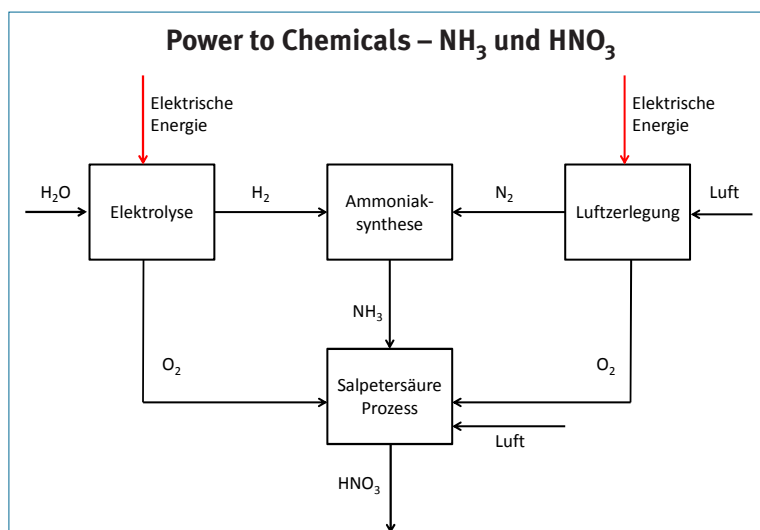


Abbildung 2: Verschaltung von Einzelprozessen zur Bereitstellung von Flexibilität am Beispiel einer Ammoniaksynthese und einer Luftzerlegung mit nachgeschalteter Salpetersäuresynthese.

Weitere Optionen umfassen zum Beispiel:

- » Die Aluminium-Herstellung; hier ist allerdings eine Flexibilisierung begrenzt durch die dadurch verringerte Elektroden-Haltbarkeit.
- » Elektrolyse-Verfahren zur Zinkgewinnung und für die Kupferraffination sowie galvanische Verfahren zur Metallbeschichtung.
- » Für das Metallrecycling könnte ein elektrochemischer Trennungsgang Anwendung finden, der primär in Zeiten eines hohen Stromangebots betrieben werden würde. Generell käme ein solches Verfahren auch für die Primärproduktion mit komplexen Erzen, beispielsweise lateritischen Nickel-erzen, als Rohstoff in Frage.

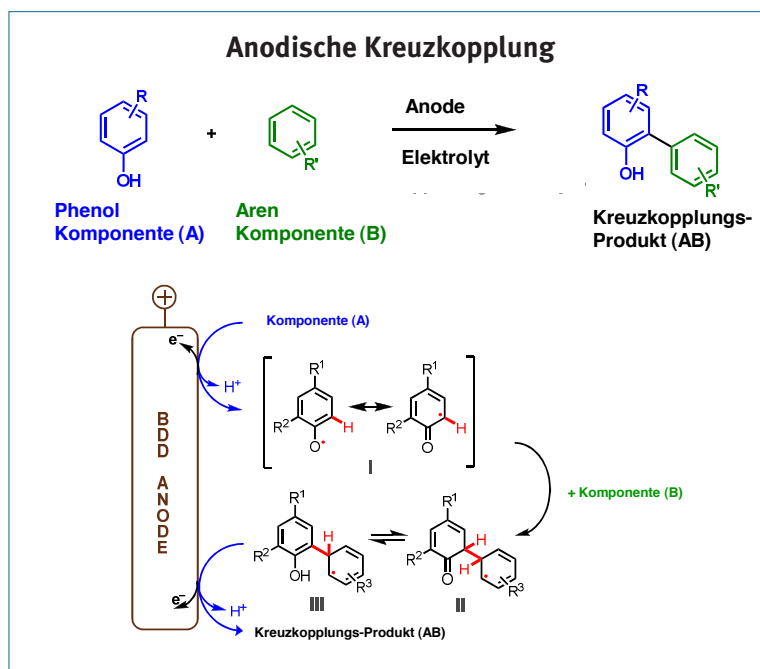


Abbildung 3: Reaktionsschema der anodischen Kreuzkopplung^{4,5,6}.

4 A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel; „Anodische Phenol-Aren-Kreuzkopplung an bordotierten Diamantelektroden“, *Angew. Chem.* 2010, 122, 983-987; DOI: 10.1002/ange.200904763

5 A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel; „Anodic Phenol-Arene Cross-Coupling Reaction on Boron-Doped Diamond Electrodes“, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 971-975; DOI: 10.1002/anie.200904763

6 A. Kirste, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel; „Anodic Coupling of Guaiacol Derivatives on Boron-Doped Diamond Electrodes“, *Org. Lett.* 2011, 13, 3126-3129; DOI: 10.1021/ol201030g

5. Schlussbetrachtung

Bei allen diesen Überlegungen ist zu berücksichtigen, dass erst nach Abschalten der letzten Kernkraftwerke die zur Verfügung stehenden Stromüberschüsse signifikant werden. Für 2032 prognostizieren die Ausbaupläne der Bundesregierung für die Stromnetze und die Anteile regenerativer Quellen 2,3 TWh an nicht im Netz nutzbarer Energie („dumped energy“, Netzentwicklungsplan der Bundesregierung, Szenario B2032⁷). Daraus leitet sich ein Aufkommen von ~ 500 Mio. m³ Wasserstoff ab, woraus sich – für das Beispiel Methanol – ca. 275.000 Jahrestonnen herstellen ließen. Da der Überschussstrom nicht zentral anfiel, würde diese Menge in mehreren Kleinanlagen zu produzieren sein, die mindestens eine Größenordnung kleiner ausfielen als heutige Worldscale-Anlagen, mit entsprechenden Nachteilen für die Wirtschaftlichkeit. Wirtschaftlich betreibbare Kleinanlagen würden auch benötigt, wollte man Überschussstrom aus großen Windkraftfeldern vor Ort chemisch speichern. Unter der Annahme von einer Gesamtleistung von 100 MW und 1.000 Stunden Produktion ohne Stromabnahme durch das Netz ergäbe sich für das Beispiel Methanol eine Anlagengröße von ca. 15.000 t. Deshalb ist es dringend notwendig, durch integrierte Forschung an Katalysatoren und Anlagentechnik neue Verfahrenskonzepte für effiziente kleine, z.B. modulare Produktionsbetriebe zu entwickeln.

Am Ende wird es jedoch nicht das eine spezielle Verfahren sein, sondern eine Vielzahl von überwiegend neu zu entwickelnden Chemie-basierten Konzepten, die das vorhandene Potential erschließen. Es gilt, für diese Konzepte jeweils das geeignete Reaktordesign sowie die effizienteste Betriebsweise und Steuerung zu entwickeln. Hierfür sind bereits jetzt die nötigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten anzugehen und zu fördern. Reaktionstechnik, Elektrochemie, Systemverfahrenstechnik und andere Disziplinen werden dabei eng miteinander kooperieren müssen.

Abschließend sollte darauf hingewiesen werden, dass die Nutzung von Strom aus fluktuierender Erzeugung für die Chemie-Produktion auch von verlässlichen politischen Rahmenbedingungen – auch um Flexibilitätspotentialen zu erschließen – abhängig ist.

⁷ Netzentwicklungsplan Strom 2014. Erster Entwurf der Übertragungsnetzbetreiber. www.netzentwicklungsplan.de/_NEP_file_transfer/NEP_2014_2_Entwurf_Teil1.pdf



Mit einer zunehmenden Integration volatiler erneuerbarer Energien in den Stromsektor eröffnen sich neue Potenziale für die Nutzung von Strom in der chemischen Industrie, insbesondere für den Energieeintrag in chemische Prozesse. Dieses Diskussionspapier zeigt auf, in wie weit aktuelle Prozesse auf diese Situation reagieren können und welche Herausforderungen sich ergeben. Darüber hinaus wird der dazugehörige Forschungs- und Entwicklungsbedarf identifiziert.