

---

# SAUERSTOFF FÜR DIE MOTORISCHE NUTZUNG VON SCHWACHGASEN

R. Kriegel

Hochtemperatur Separation und Katalyse, Fraunhofer IKTS, Hermsdorf

---

Internationale Bio – und Deponiegas Fachtagung

„Synergien nutzen und voneinander lernen X“

19. / 20.IV.2016



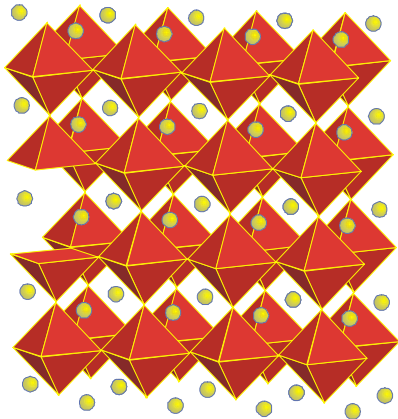
# Fraunhofer

## IKTS



# OUTLINE

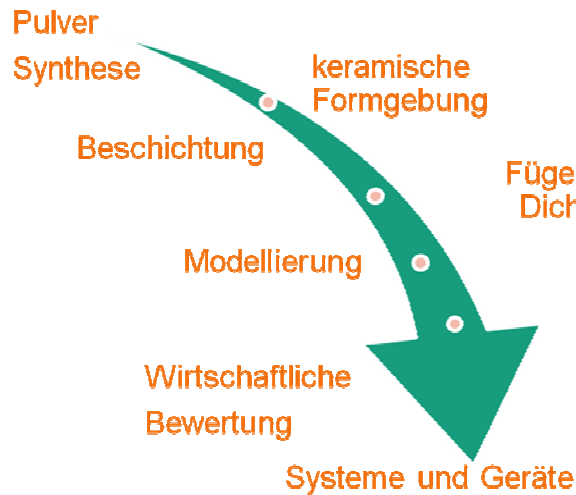
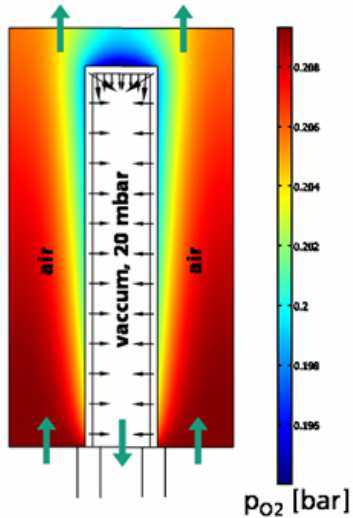
1. Einleitung
2. Material Eigenschaften
3. Membran Komponenten
4. Prozesvarianten
5. Produktion von reinem Sauerstoff
6. O<sub>2</sub> für Verbrennungsprozesse
7. Zusammenfassung
8. Ausblick



# Einleitung:

## Abteilung Hochtemperatur Separation und Katalyse

- Katalysatoren auf Basis von Mischoxiden
- Sauerstoff-Speichermaterialien (OSM)
- Gemischt leitende Membranen (MIEC)



# Einleitung: Sauerstoff - Produktion und Anwendungspotential

## Globale Produktion<sup>1,2</sup>:

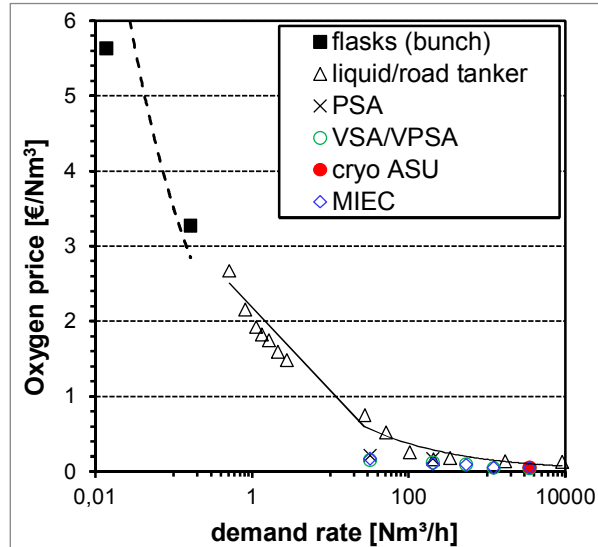
■ Verbrennungseffizienz↑, CCS (Oxyfuel), chemische Produkte, Vergasung ...

**kleinskalig: > 0,9 kWh/m<sup>3</sup>**

Medizin, Abwasser, Schweißen,  
Fischzucht ... (10 - 30 Mt/a)



PSA-Generator, Boge, Germany



**≈ 200\*10<sup>6</sup> t/a = 140\*10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>/a**

**großindustriell: > 0,4 kWh/m<sup>3</sup>**

Stahl (100 Mt/a), Chemie (35 Mt/a, GtL, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O),  
Vergasung, Energieproduktion (CCS),  
**Verbrennungsprozesse** (Glas, Keramik ...)



Linde kryogene ASU, Leuna, Germany

<sup>1</sup> Emsley, J.: Oxygen, Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements, Oxford UK 2001, <sup>2</sup> <http://www.gasworld.com/oxygen-global-market-report/1277.article>

# Einleitung:

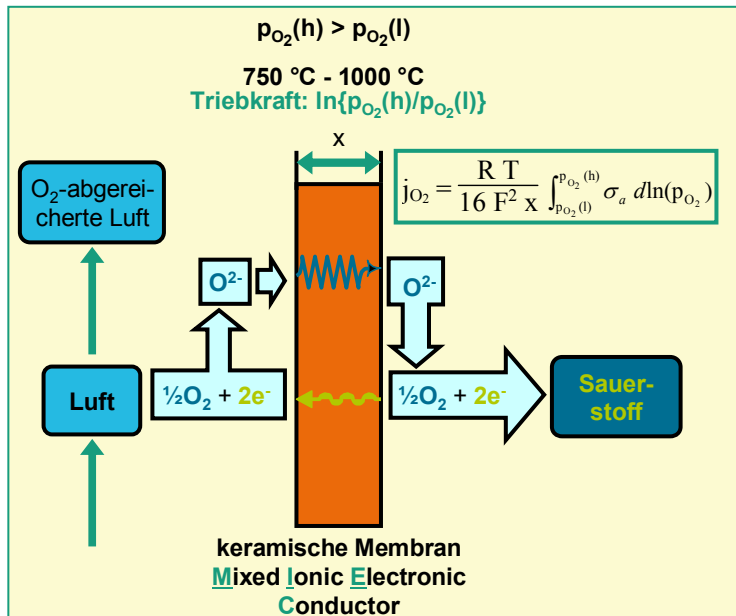
## Mischleiter - MIEC - Mixed Ionic Electronic Conductor

Wagner

$$j_{O_2} = \frac{R T}{16 F^2 x} \int_{p_{O_2(l)}}^{p_{O_2(h)}} \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} d \ln(p_{O_2})$$

Nernst-Einstein

$$\sigma_i = \sigma_{O^{2-}} = - \frac{4 F^2 [V_O''] D_V}{R T V_M}$$



$$j_{O_2} \sim \sigma_a \approx \sigma_i \sim D^* [V_O'] \quad (\sigma_e \gg \sigma_i)$$

- stabile MIEC mit hohem **D!**

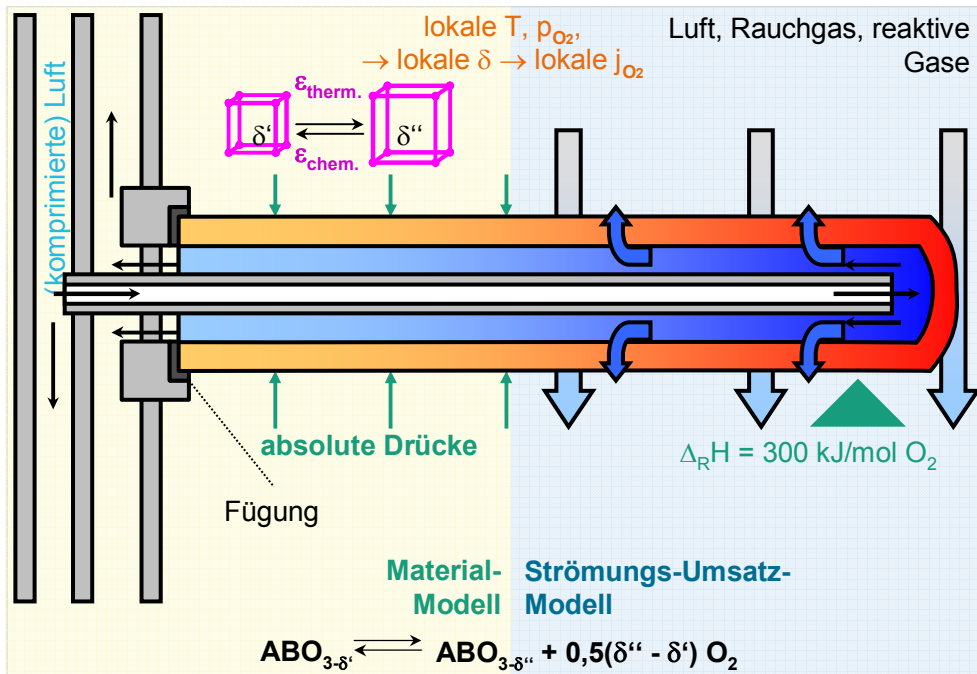
$$j_{O_2} \sim \ln p_{O_2}$$

- hohe O<sub>2</sub>-Partialdruck-Verhältnisse (durch O<sub>2</sub>-verbrauchende Reaktionen)
- hohe Materialbelastungen

$$j_{O_2} \sim 1/x \text{ (Membrandicke)}$$

- asymmetrische Membranen (dünne Trennschicht auf porösem Support)
- begrenzender O<sub>2</sub>-Oberflächenaustausch (kritische Schichtdicke)

# Materialeigenschaften: MIEC-Eigenschaften und Modellierung - Überblick



- Thermodynamische GG ✓|↔
- O<sub>2</sub>-Permeation ✓
- $\delta$  in ABO<sub>3- $\delta$</sub>  ✓
- $\Delta_R H$  des O<sub>2</sub>-Oberflächenaustauschs ✓
- chemische & thermische Dehnung ✓
- Fügung ✓|↔
- elastische Verformung ✓
- Hochtemperatur-Kriechen ↔
- Festigkeit ✓

Kombination zur **Reaktor-Simulation**

✓ internal models and methods based on own measurements; ↔ co-operation and use of published data

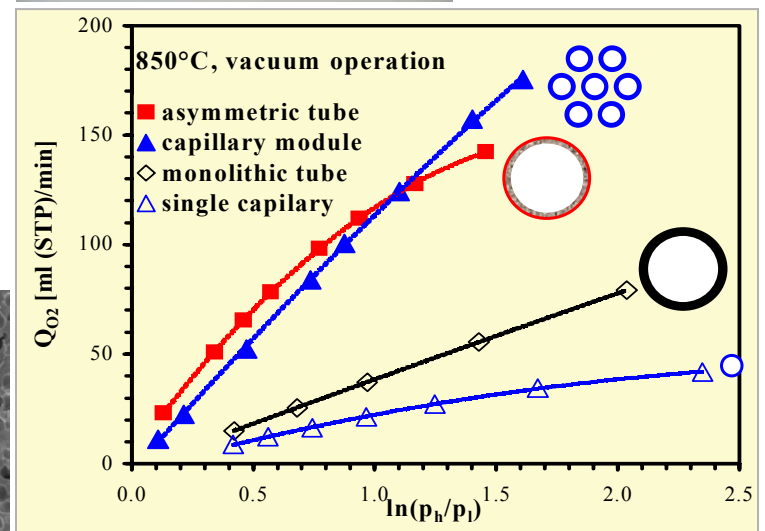
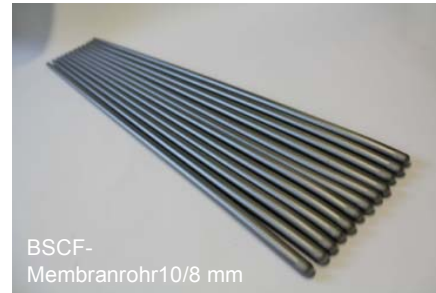
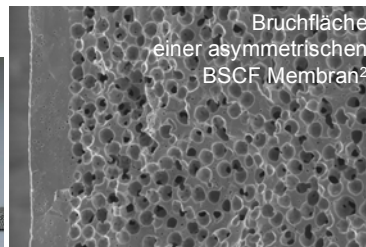
# Membrankomponenten: Vergleich hinsichtlich der O<sub>2</sub>-Produktion

## Stand der Technik am Fraunhofer IKTS:

- steifplast. Extrusion: monolithische Rohre/Kapillaren

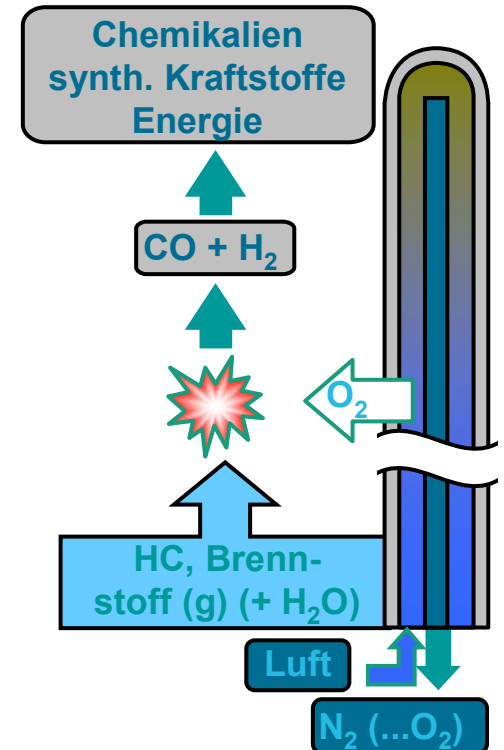
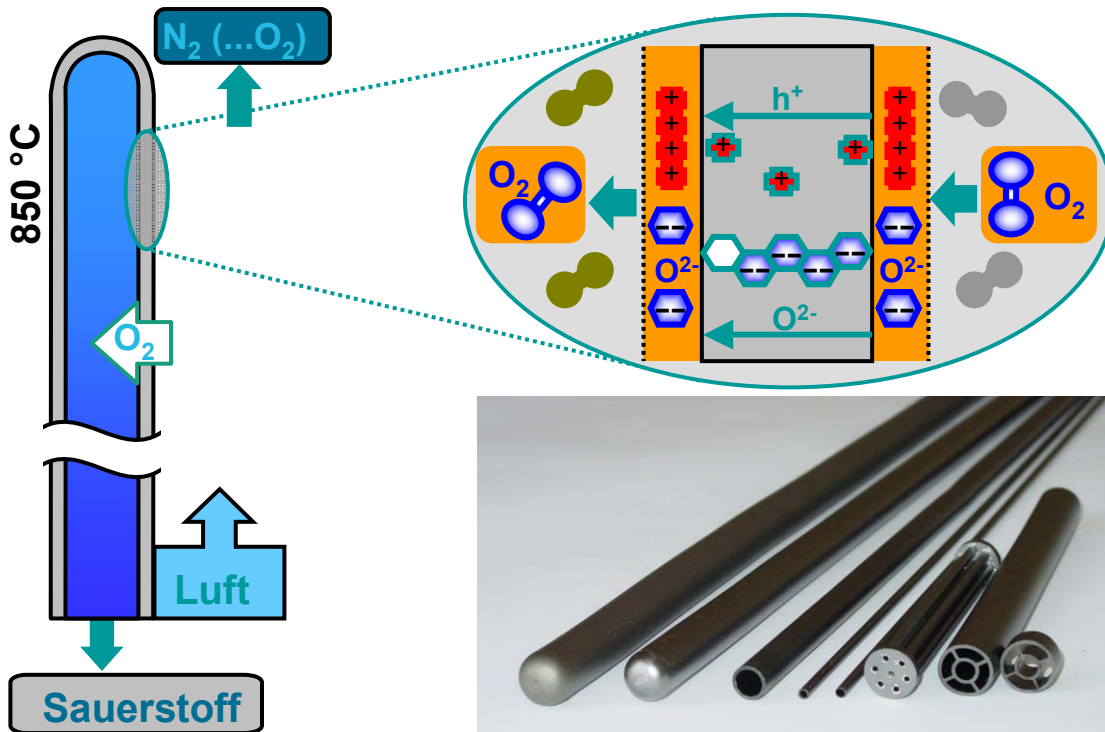
## R&D: fortgeschrittene Membranen:

- höherer O<sub>2</sub>-Fluss und Packungsdichte
- asymmetrisch: dünne Trennschicht + poröser Support
- Mehrkanalrohre und Kapillarbündel
- Kombination davon



<sup>1</sup> Schulz, M., Pippardt, U., Kiesel, L., Ritter, K., Kriegel, R., AIChE Journal 58 (2012) 10, p. 3195 – 3202; <sup>2</sup> Pippardt, U., Böer, J., Kiesel, L., Kircheisen, R., Kriegel, R., Voigt, I.: AIChE Journal 60 (2014) 1, p. 15 - 21

# Prozessvarianten: MIEC für die O<sub>2</sub>-Separation





# Produktion von reinem Sauerstoff: Demonstrations- und Pilotanlagen

MIEC-Rohre Ø 10 mm, rekuperative Wärmetauscher

MIEC-Kapillaren Ø 3 mm, regenerative Wärmetauscher

**2009<sup>1</sup>:**  
≤ 170 L/h,  
> 10 kWh/m<sup>3</sup>

**2011:**  
≤ 350 L/h  
≈ 6 kWh/m<sup>3</sup>

**2013<sup>2</sup>:**  
≤ 1.500 L/h  
< 1,6 kWh/m<sup>3</sup>



**1<sup>st</sup> Machbarkeits-  
Nachweis**

**Lang-  
zeittests**

**industrielle  
Realisierbarkeit**

**Thür. Forschungs-  
preis 2010**

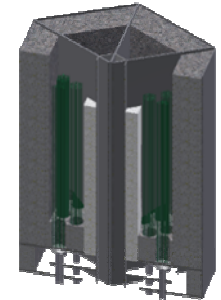
**> 9500 h**

**potentieller  
Investor**

**2015<sup>3</sup>:**  
≤ 250 L/h  
≈ 3 kWh/m<sup>3</sup>

**2015:**  
≤ 1.000 L/h  
< 1,5 kWh/m<sup>3</sup>

**2017:**  
≤ 10.000 L/h  
< 0,5 kWh/m<sup>3</sup>



**portabel  
(< 60 kg)**

**Pilotanlage für  
Gashersteller**

**max. Energie-  
effizienz**

**kleinskalige  
O<sub>2</sub>-Produktion**

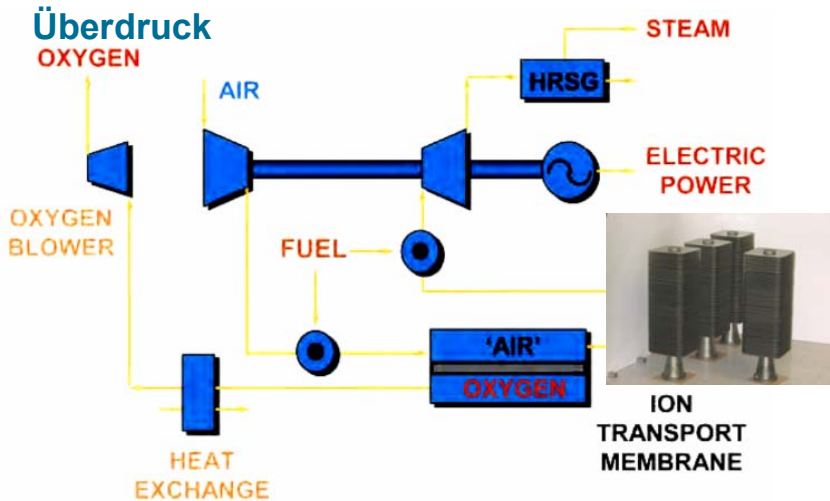
**< 0,5 kWh/m<sup>3</sup>**

**(kryogen > 0,38, PSA > 0,9 kWh/m<sup>3</sup>)**

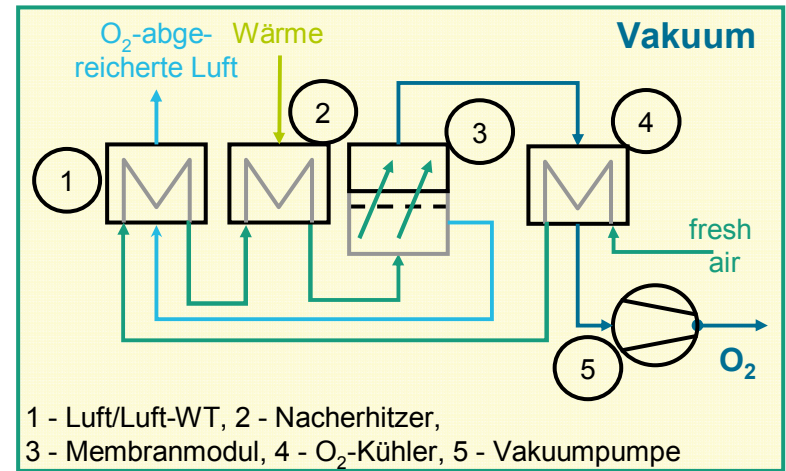
<sup>1</sup> Kriegel, R., DKG Handbuch Technische Keramische Werkstoffe, HvB-Verlag Ellerau (2010), p. 1-46; <sup>2</sup> R. Kriegel, H. Klefenz, I. Voigt, 13. ICIM, 06.-09. 07. 2014, Brisbane, Australia; <sup>3</sup> Achema 2015

# Produktion von reinem Sauerstoff: Überdruck und Vakuum-Betrieb

■ **Experten-Ansicht:** eine nicht Prozess-integrierte MIEC-O<sub>2</sub>-Anlage ist **nicht wettbewerbsfähig!**



**Air Products** (und die meisten anderen):  
Energie + O<sub>2</sub>: teuer: Kessel, Turbokomponenten  
→ für großindustrielle Anwendungen ☹️



**IKTS<sup>1</sup>:**  
Wärmetauscher & Vakuumpumpe  
→ von klein bis groß 😊



<sup>1</sup> Kriegel, R., DE102013107610A1, 19.07.2013, WO002015007272A1

# Produktion von reinem Sauerstoff: Energieverbrauch des MIEC-Vakuumbetriebs

## Berechnung für definierte Betriebsbedingungen:

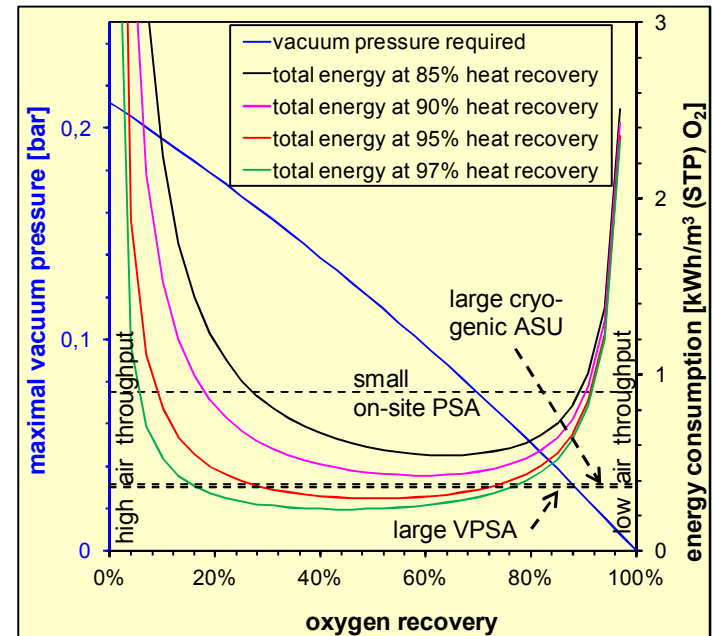
- BSCF, 850°C, Vakuumpumpe mit 0,018 kWh/m<sup>3</sup>
- variierende Wärmerückgewinnung

## Energie-Beiträge:

- Wärmeverluste ( $\sim Q_{\text{Luft}}$ ), O<sub>2</sub>-Kompression ( $\sim 1/ Q_{\text{Luft}}$ )
- gekoppelt über O<sub>2</sub>-Abtrenngrad

## Bedingungen für effizienten Betrieb:

- **30 % – 70 % O<sub>2</sub>-Abtrennung, > 92% WRG!**
- ▶ **effiziente** ( $< 0.4 \text{ kWh/m}^3$ ) **stand-alone O<sub>2</sub>-Produktion<sup>1</sup>**
- ▶ **Kostensenkungs-Potential:**  
Substitution von Strom durch Gas oder Abwärme



<sup>1</sup> Kriegel, R., DE102013107610A1, 19.07.2013, WO002015007272A1, patent pending

# Sauerstoff für Verbrennungsprozesse: Einsatz thermischer Energy für die O<sub>2</sub>-Separation

## Oxyfuel-Verbrennung:

- Wärmeverluste ↓
- Wärmeübergang ↑

### ► Einsparung

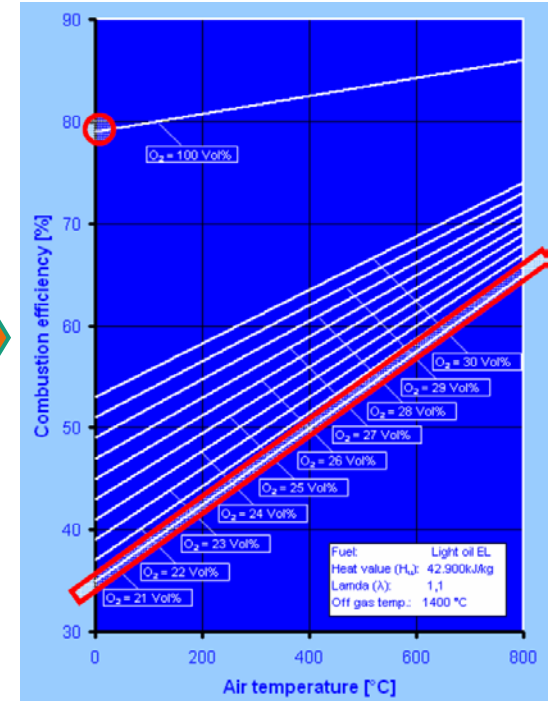
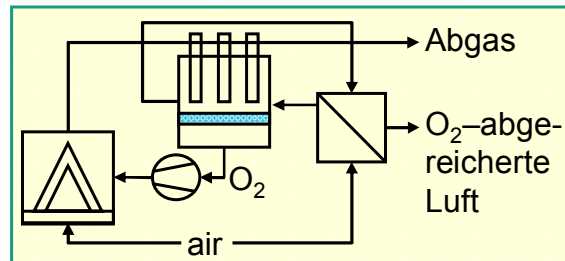
(bis 50 %, abhängig von Abgastemperatur, O<sub>2</sub>-Gehalt, Vorwärmung)

- bei Abgastemperaturen > 900 °C

### ► Beheizung der O<sub>2</sub>-Membranen

- verbleibender **Electrizitätsbedarf** für Gaskompression:

- **0,2 – 0,25 kWh/Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>**  
 kryogen: > **0,38**  
 PSA > **0,9**



Demuth, M.: Oxygen enhanced Oxipyr® combustion. 1st Int. Oxyfuel Messer Workshop Oxygen Enhanced Combustion in Steelmaking Industry, 05.–07. 05. 2015, Gumpoldskirchen, Austria

# Sauerstoff für Verbrennungsprozesse:

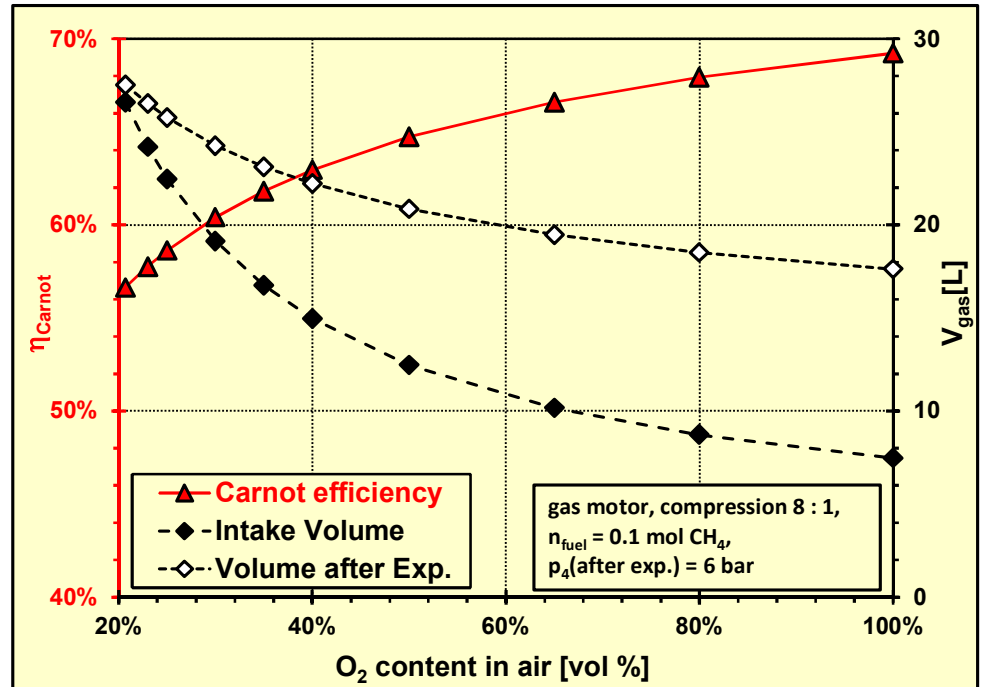
## Wirkungsgrad von Gasmotoren – O<sub>2</sub>-Anreicherung

### O<sub>2</sub>-Anreicherung für Gasmotor (BHKW):

- gleiche Energiemenge in weniger Gas
- **sehr hohe T → höhere p,  $\eta_{\text{Carnot}}$**
- Kühlung: + H<sub>2</sub>O (g, l) – hohe T →  $w_{\text{exp.}} \uparrow$

### sekundäre Effekte:

- mehr Brenngas (Wärme) im gl. Volumen
- ▶ **höhere Leistungsdichte**
- Kompensation niedriger Heizwerte
- verlängerte **Schwachgas-Nutzung** (Deponie-, Grubengas)
- reiner O<sub>2</sub>: **reines CO<sub>2</sub>-Abgas** (CCS & CCU)
- Dampf-Zugabe: **weniger NO<sub>x</sub>**

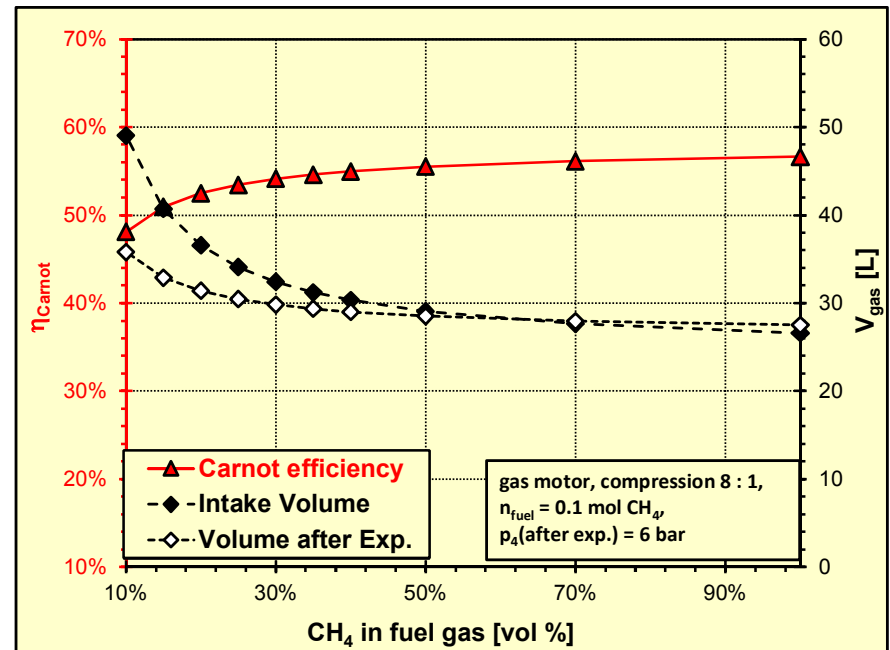
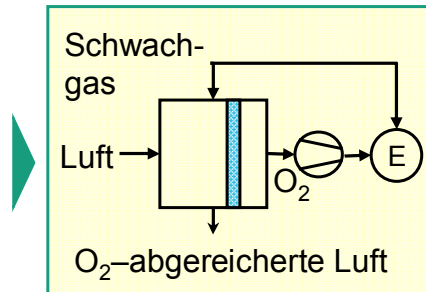


# Sauerstoff für Verbrennungsprozesse: Wirkungsgrad von Gasmotoren für Schwachgas

sinkender  $\text{CH}_4$ -Gehalt (Heizwert):

- weniger Energy im Ansaugvolumen
- geringere  $T$ ,  $p$ ,  $\eta_{\text{Carnot}}$ , Leistung
- schlecht brennbar unter  $\approx 25$  Vol-%
- $\text{O}_2$ -Anreicherung with Polymermembranen<sup>1!</sup>

- max. 30 %  $\text{O}_2$  in air, d.h. bis ca. 25 %  $\text{CH}_4$
- 0.34  $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3 \text{O}_2$
- MIEC-Membranen gasbeheizt<sup>2</sup>
- 0,22  $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3 \text{O}_2$
- 100 vol-%  $\text{O}_2$



<sup>1</sup> Backhaus, C., Werneke, H.: DBU-Abschlussbericht, Az.: 20308, 08/2003; <sup>2</sup> R. Kriegel: DE102013103426A1, 05. 04. 2013, WO002014161531A2, 01. 04. 2014, patent pending

# Sauerstoff für Verbrennungsprozesse: Wirkungsgrad von Gasmotoren für Schwachgas bei O<sub>2</sub>-Anreicherung

## O<sub>2</sub> mittels MIEC-Membranen:

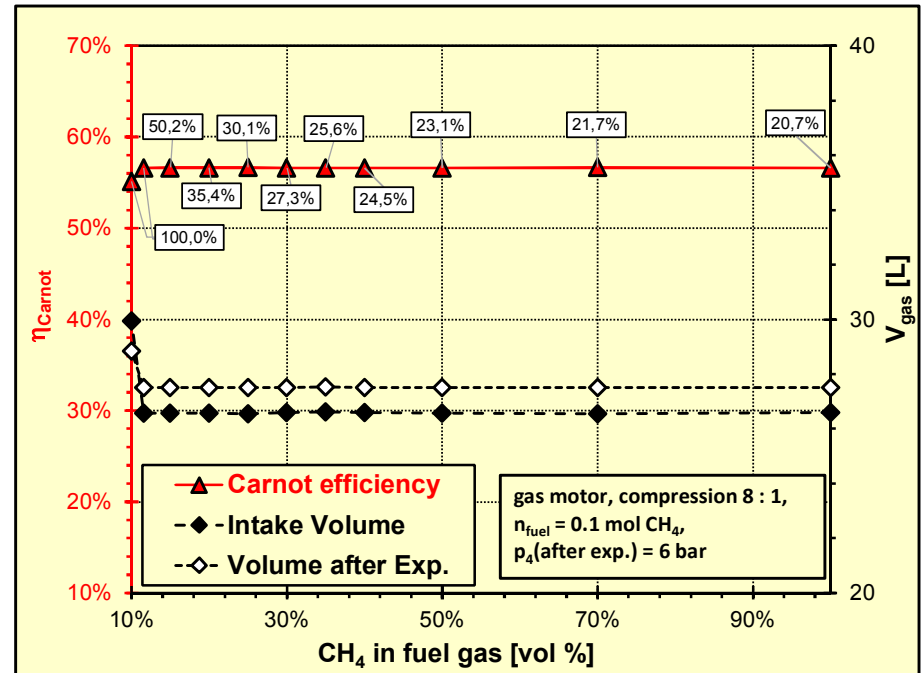
- Vakuumbetrieb - immer 100 % O<sub>2</sub>
- leichte Einstellbarkeit des O<sub>2</sub>-Gehaltes durch Mischung von Luft und O<sub>2</sub>

## Berechnung für gegebenen Motor:

- konstante Volumina und Wirkungsgrad
- Kompensation des Heizwertes durch O<sub>2</sub>
- ▶ **iterative Anpassung des O<sub>2</sub>-Gehaltes**

## Ergebnisse:

- ▶ Verstromung bis herab zu **12,6 % CH<sub>4</sub>!**
- ▶ geringere Gehalten - **komprimierter O<sub>2</sub>**



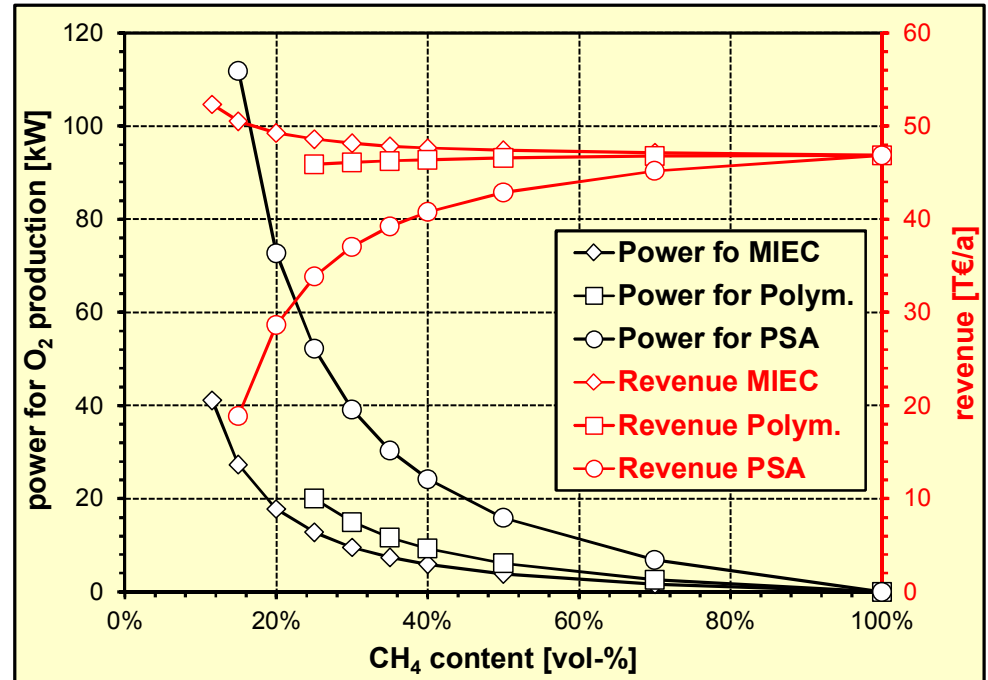
# Sauerstoff für Verbrennungsprozesse: O<sub>2</sub>-Anreicherung für ein BHKW

## vorgegebene Werte:

- 125 kW BHKW entsprechend Lit.<sup>1</sup>
- Strompreis: 5 Ct./kWh
- PSA: 0,9, Polymer: 0,35, MIEC: 0,22 (kWh/Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>)

## Ergebnisse:

- einsetzbar bis zu sehr niedrigen CH<sub>4</sub>-Gehalten
- verlängerte Verstromung
- höchste Erlöse
- ansteigend mit sinkendem CH<sub>4</sub>-Gehalt



<sup>1</sup> Backhaus, C., Werneke, H.: DBU-Abschlussbericht, Az.: 20308, 08/2003



# Zusammenfassung

## O<sub>2</sub>-Produktion:

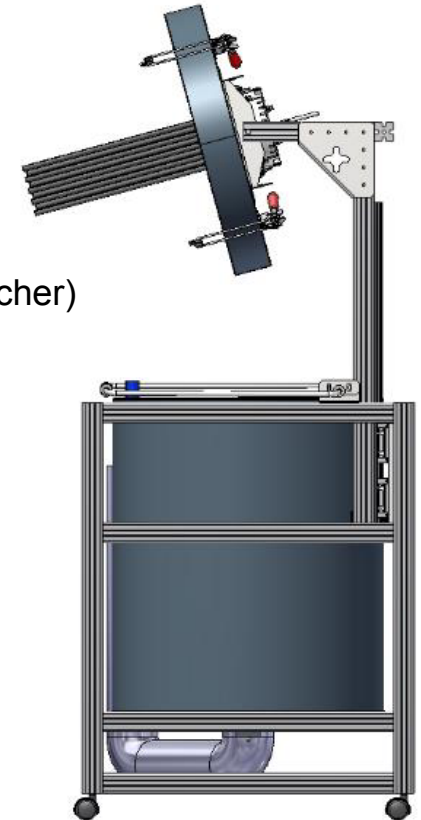
- **einfach, energieeffizienter** Vakuumbetrieb, **>9500 h** stabil
- on-site O<sub>2</sub>-Produktion ist bereits **wettbewerbsfähig** (besonders für Kleinverbraucher)

## nächste Schritte:

- Nachweis der **hohen Effizienz** – Projektende 05/17
- Serienproduktion zur Kostensenkung, Ausgründung
- Testen der Geräte: **Krankenhäuser, Vergasung, Verbrennung...**

## weitere Entwicklungen:

- **alternative Materialien** für Membranreaktoren und **chem. Reaktionen**
- Neuartige Prozesses **ohne** Bedarf an **Elektroenergie**
- **Erhöhung des Wirkungsgrades** von **Verbrennungskraftmaschinen**

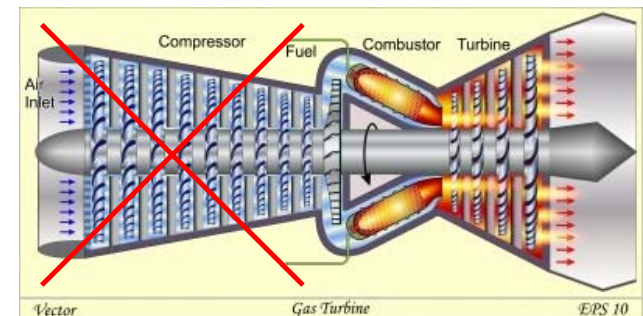
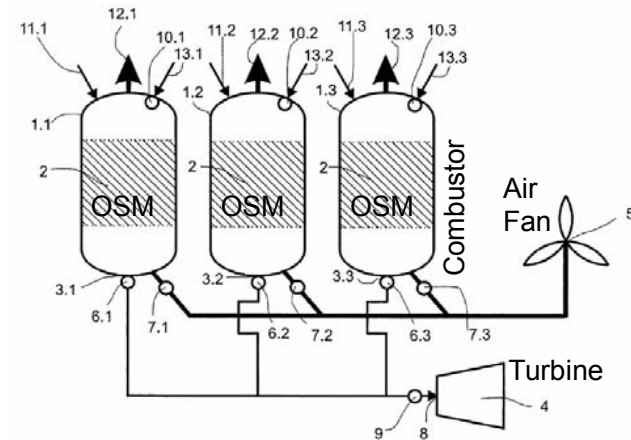


# Ausblick

## „Fester O<sub>2</sub>“ für die selbst-verdichtende Verbrennung (SPC)

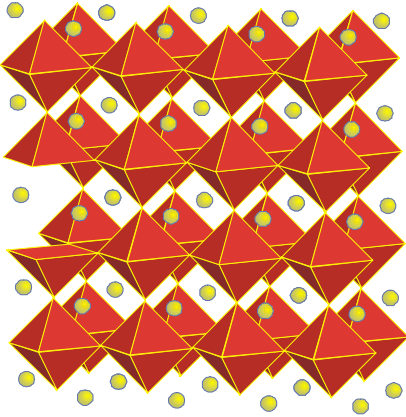
höhere erreichbare **Wirkungsgrade** von **Vkm**

- Einsatz von „festem O<sub>2</sub>“ (OSM<sup>1</sup> oder MIEC-Membranen)
- weniger Energie  $w_{\text{compr.}}$  für Gaskompression, **höhere p, T,  $w_{\text{exp.}}$**
- **Selbst-Verdichtung** des Arbeitsgases durch  $\Delta V_{\text{Comb.}}$
- ▶ bis zu **80 % Carnot-Wirkungsgrad** (Nutzarbeit)
- ▶ **höhere Leistungsdichte** (Brennraum-Volumen↓)
- ▶ einfacherer Aufbau von Motoren, Turbinen
- O<sub>2</sub> –Oberflächen-Austauschkinetikausreichend schnell?
- Langzeit-Stabilität?
- ▶ **Selbst-verdichtende Verbrennung** für die **Energieproduktion** (biomass, coal, gases)



<sup>1</sup> Kriegel, R., Lampinen, M. Kircheisen, R., Ristimäki, V., DE102013114852A1, 23. 12. 2013, WO2015096833A1, patent pending

# Danksagung



[ralf.kriegel@ikts.fraunhofer.de](mailto:ralf.kriegel@ikts.fraunhofer.de)