
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



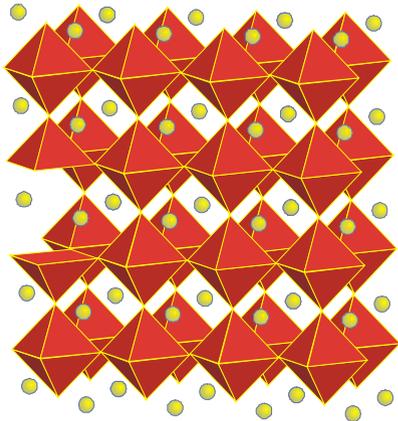
Fraunhofer

IKTS



OUTLINE

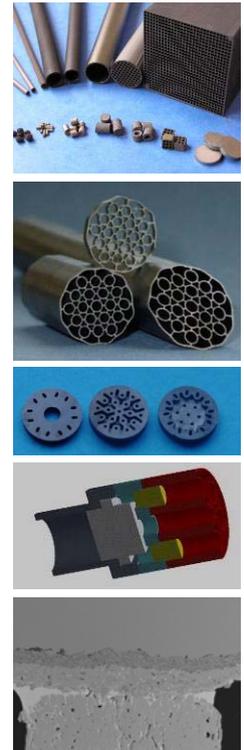
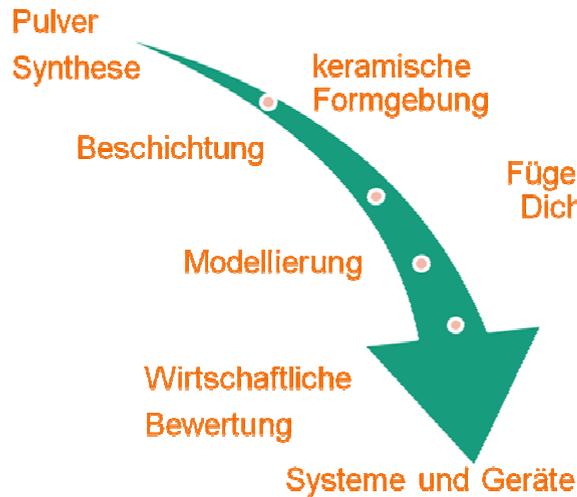
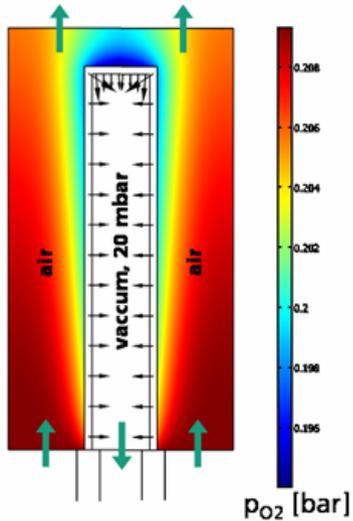
1. Einleitung
2. Material Eigenschaften
3. Membran Komponenten
4. Prozesvarianten
5. Produktion von reinem Sauerstoff
6. O₂ für Verbrennungsprozesse
7. Zusammenfassung
8. Ausblick



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^{1,2}:

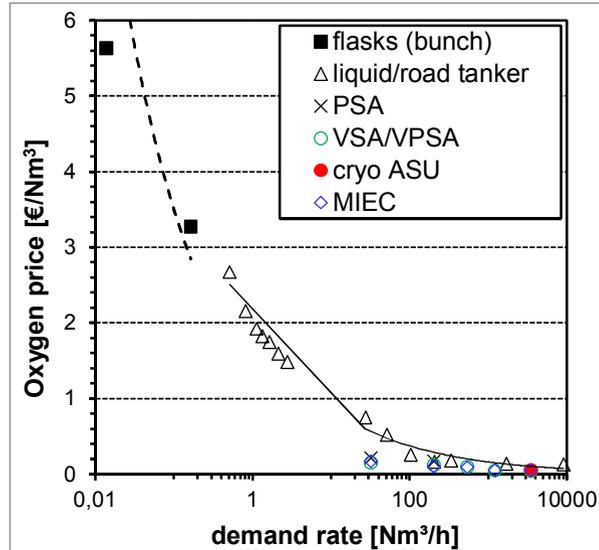
■ Verbrennungseffizienz↑, CCS (Oxyfuel), chemische Produkte, Vergasung ...

kleinskalig: > 0,9 kWh/m³

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



PSA-Generator, Boge, Germany



≈ 200*10⁶ t/a = 140*10⁹ m³/a

großindustriell: > 0,4 kWh/m³

Stahl (100 Mt/a), Chemie (35 Mt/a, GtL, C₂H₄O),
Vergasung, Energieproduktion (CCS),
Verbrennungsprozesse (Glas, Keramik ...)



Linde kryogene ASU, Leuna, Germany

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

Einleitung:

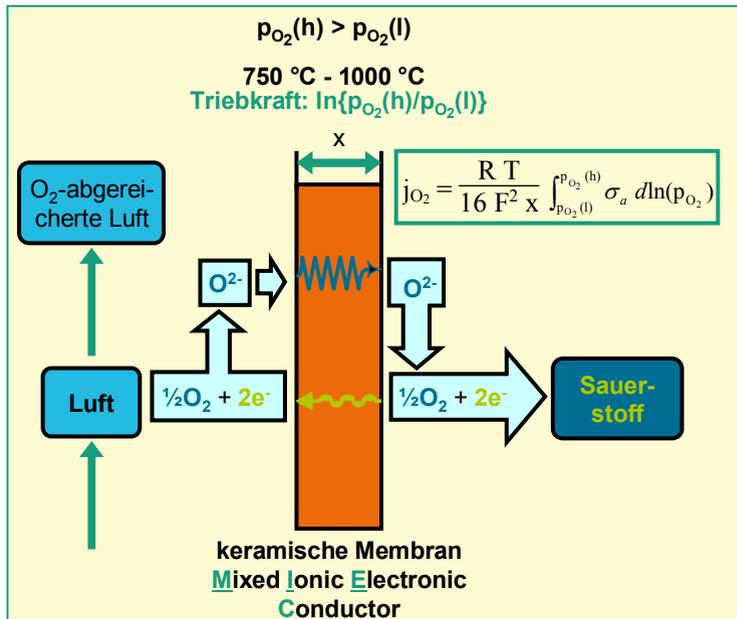
Mischleiter - MIEC - Mixed Ionic Electronic Conductor

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!**

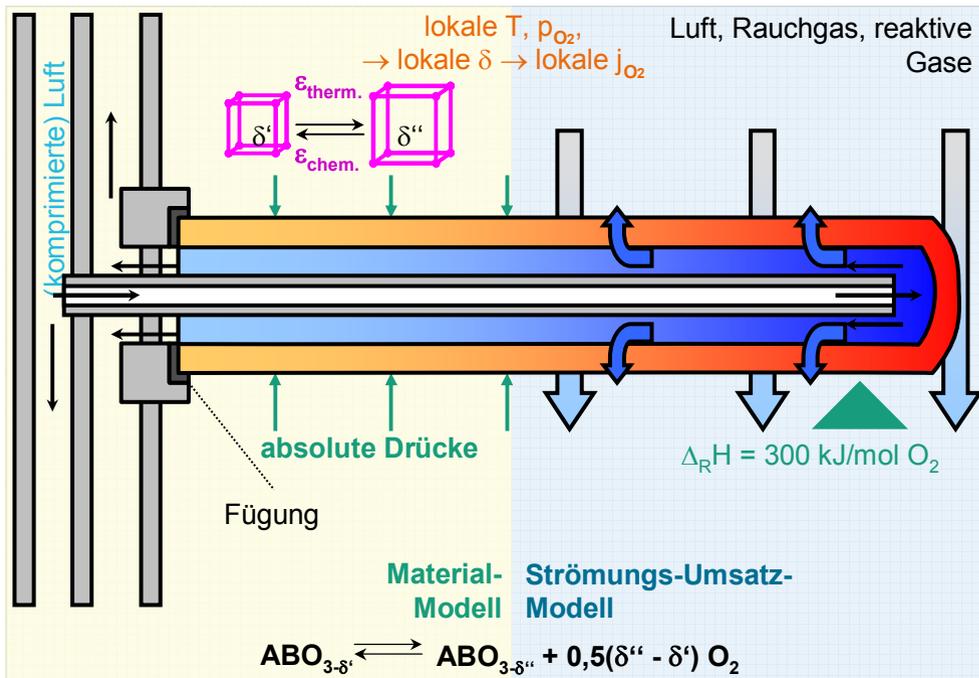
$$j_{O_2} \sim \ln p_{O_2}$$

- hohe O₂-Partialdruck-Verhältnisse (durch O₂-verbrauchende Reaktionen)
- hohe Materialbelastungen

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

- asymmetrische Membranen (dünne Trennschicht auf porösem Support)
- begrenzender O₂-Oberflächenaustausch (kritische Schichtdicke)

Materialeigenschaften: MIEC-Eigenschaften und Modellierung - Überblick



- Thermodynamische GG ✓|↔
- O₂-Permeation ✓
- δ in ABO_{3- δ} ✓
- $\Delta_R H$ des O₂-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

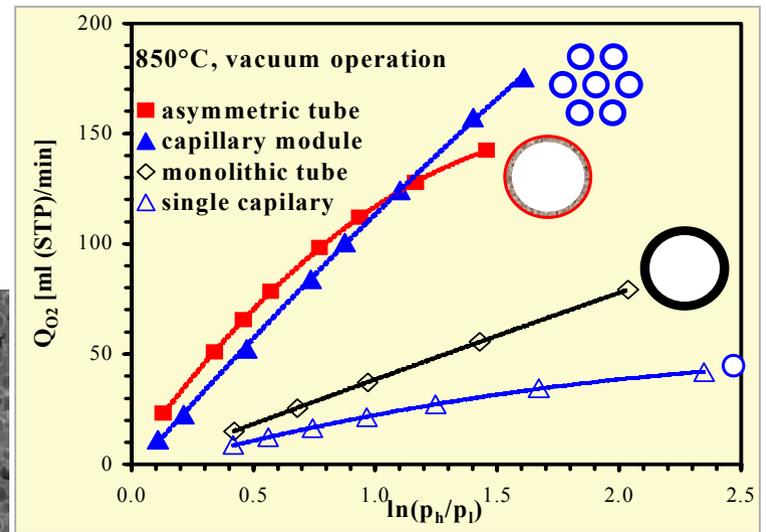
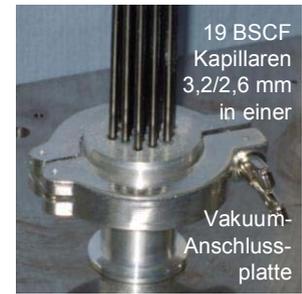
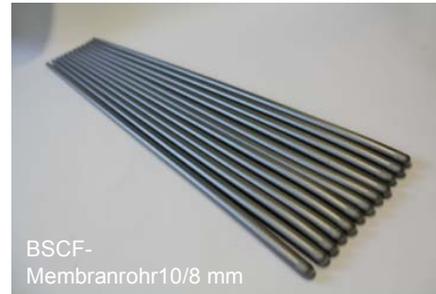
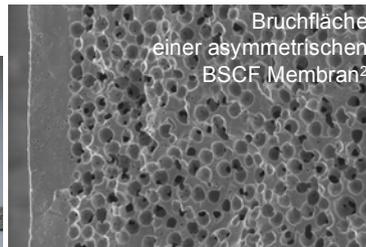
Membrankomponenten: Vergleich hinsichtlich der O₂-Produktion

Stand der Technik am Fraunhofer IKTS:

- steifplast. Extrusion: monolithische Rohre/Kapillaren

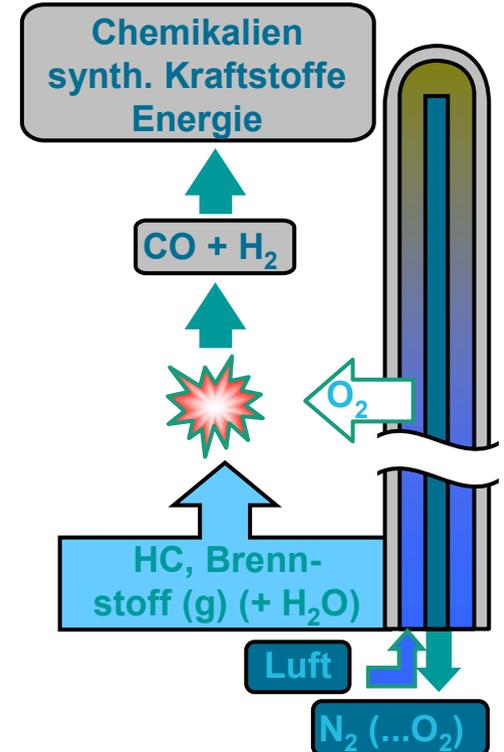
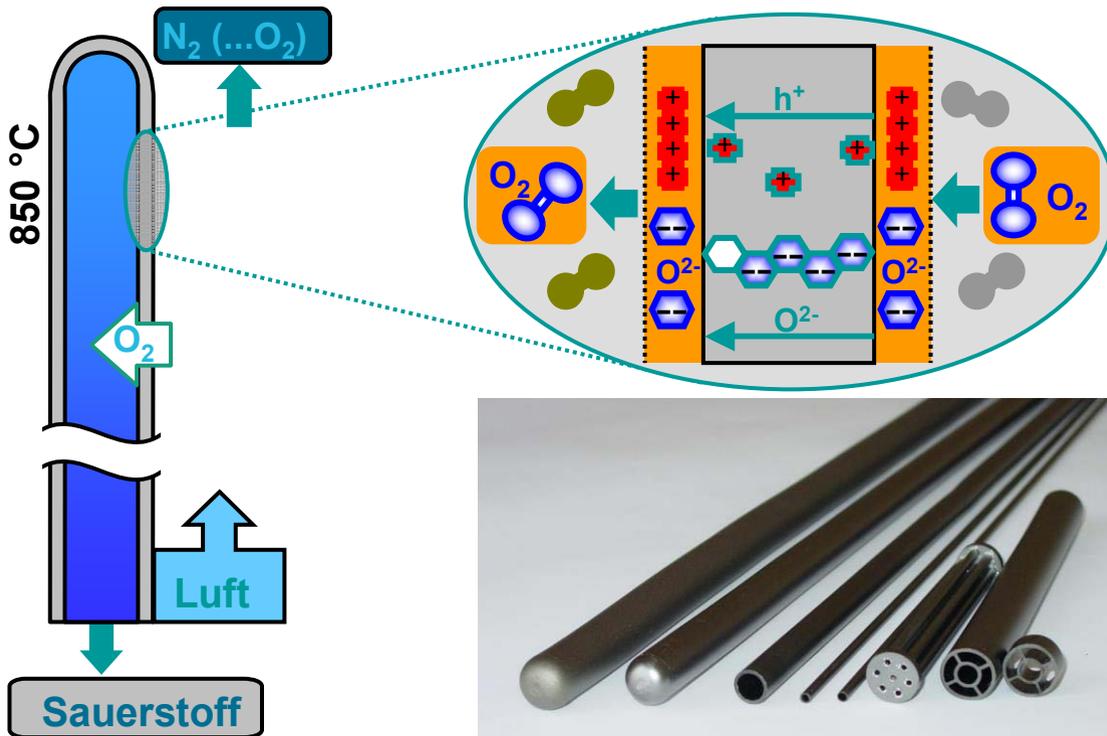
R&D: fortgeschrittene Membranen:

- höherer O₂-Fluss und Packungsdichte
- asymmetrisch: dünne Trennschicht + poröser Support
- Mehrkanalrohre und Kapillarbündel
- Kombination davon



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

Prozessvarianten: MIEC für die O₂-Separation



Produktion von reinem Sauerstoff: Demonstrations- und Pilotanlagen

MIEC-Rohre Ø 10 mm, rekuperative Wärmetauscher

MIEC-Kapillaren Ø 3 mm, regenerative Wärmetauscher

2009¹:
≤ 170 L/h,
> 10 kWh/m³

2011:
≤ 350 L/h
≈ 6 kWh/m³

2013²:
≤ 1.500 L/h
< 1,6 kWh/m³



**1st Machbarkeits-
Nachweis**

**Lang-
zeittests**

**industrielle
Realisierbarkeit**

**Thür. Forschungs-
preis 2010**

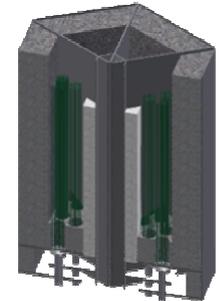
> 9500 h

**potentieller
Investor**

2015³:
≤ 250 L/h
≈ 3 kWh/m³

2015:
≤ 1.000 L/h
< 1,5 kWh/m³

2017:
≤ 10.000 L/h
< 0,5 kWh/m³



**portabel
(< 60 kg)**

**Pilotanlage für
Gashersteller**

**max. Energie-
effizienz**

**kleinskalige
O₂-Produktion**

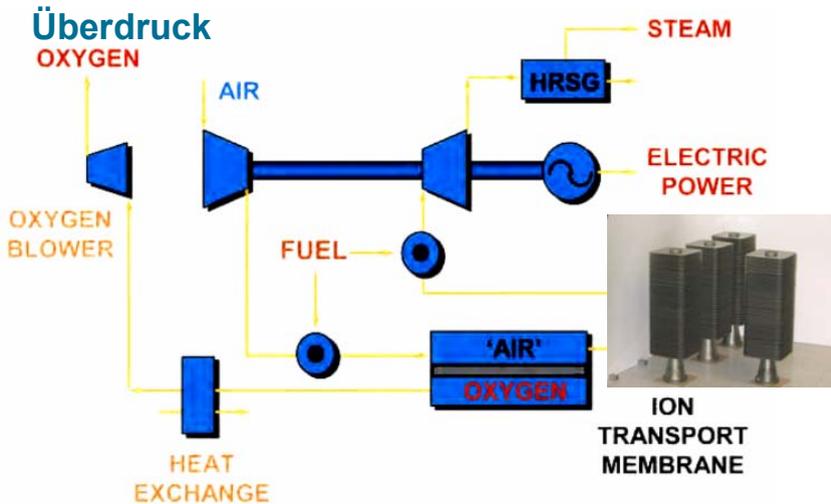
< 0,5 kWh/m³

(kryogen > 0,38, PSA > 0,9 kWh/m³)

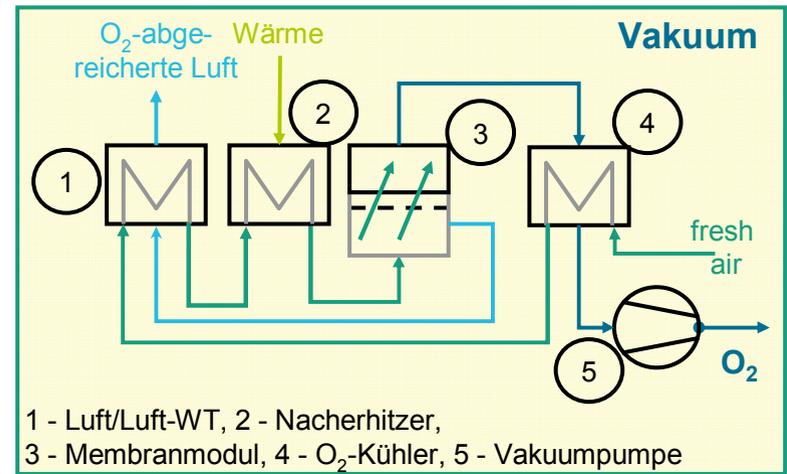
¹ Kriegel, R., DKG Handbuch Technische Keramische Werkstoffe, HVB-Verlag Ellerau (2010), p. 1-46; ² R. Kriegel, H. Klefenz, I. Voigt, 13. ICIM, 06.-09. 07. 2014, Brisbane, Australia; ³ Achema 2015

Produktion von reinem Sauerstoff: Überdruck und Vakuum-Betrieb

■ **Experten-Ansicht:** eine nicht Prozess-integrierte MIEC-O₂-Anlage ist **nicht wettbewerbsfähig!**



Air Products (und die meisten anderen):
Energie + O₂: teuer: Kessel, Turbokomponenten
→ für großindustrielle Anwendungen ☹️



IKTS¹:
Wärmetauscher & Vakuumpumpe
→ von klein bis groß 😊



¹ Kriegel, R., DE102013107610A1, 19.07.2013, WO002015007272A1

Produktion von reinem Sauerstoff: Energieverbrauch des MIEC-Vakuumbetriebs

Berechnung für definierte Betriebsbedingungen:

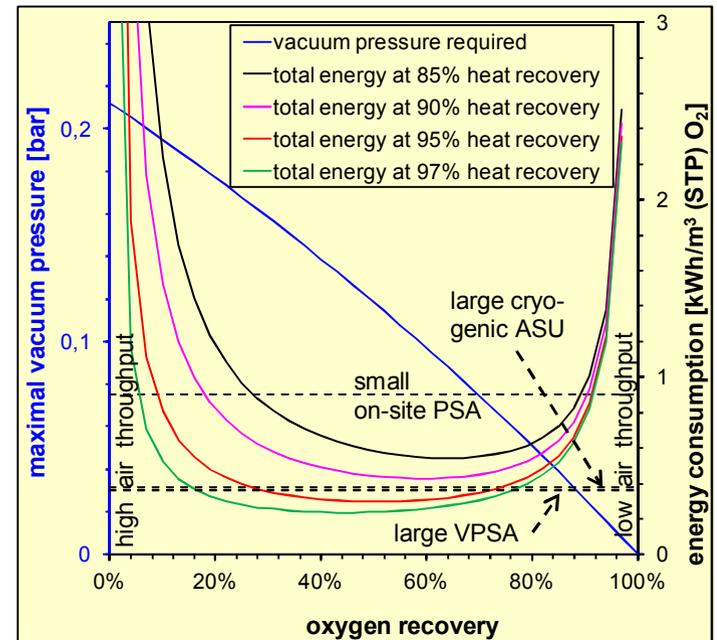
- BSCF, 850°C, Vakuumpumpe mit 0,018 kWh/m³
- variierende Wärmerückgewinnung

Energie-Beiträge:

- Wärmeverluste ($\sim Q_{\text{Luft}}$), O₂-Kompression ($\sim 1/ Q_{\text{Luft}}$)
- gekoppelt über O₂-Abtrenngrad

Bedingungen für effizienten Betrieb:

- **30 % – 70 % O₂-Abtrennung, > 92% WRG!**
- ▶ **effiziente** ($< 0.4 \text{ kWh/m}^3$) **stand-alone O₂-Produktion**¹
- ▶ **Kostensenkungs-Potential:**
Substitution von Strom durch Gas oder Abwärme



¹ Kriegel, R., DE102013107610A1, 19.07.2013, WO002015007272A1, patent pending

Sauerstoff für Verbrennungsprozesse: Einsatz thermischer Energy für die O₂-Separation

Oxyfuel-Verbrennung:

- Wärmeverluste ↓
- Wärmeübergang ↑

► Einsparung

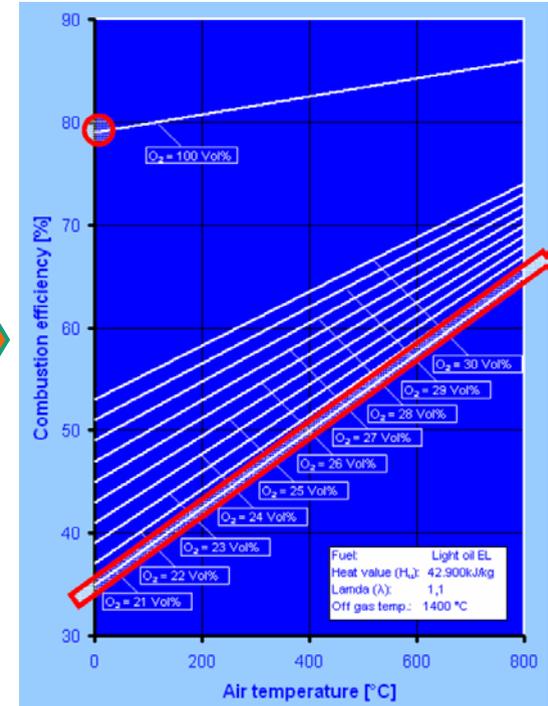
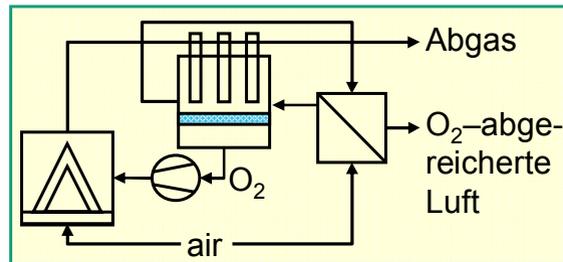
(bis 50 %, abhängig von Abgastemperatur, O₂-Gehalt, Vorwärmung)

- bei Abgastemperaturen > 900 °C

► Beheizung der O₂-Membranen

- verbleibender **Electrizitätsbedarf** für Gaskompression:

- **0,2 – 0,25 kWh/Nm³ O₂**
 kryogen: > **0,38**
 PSA > **0,9**



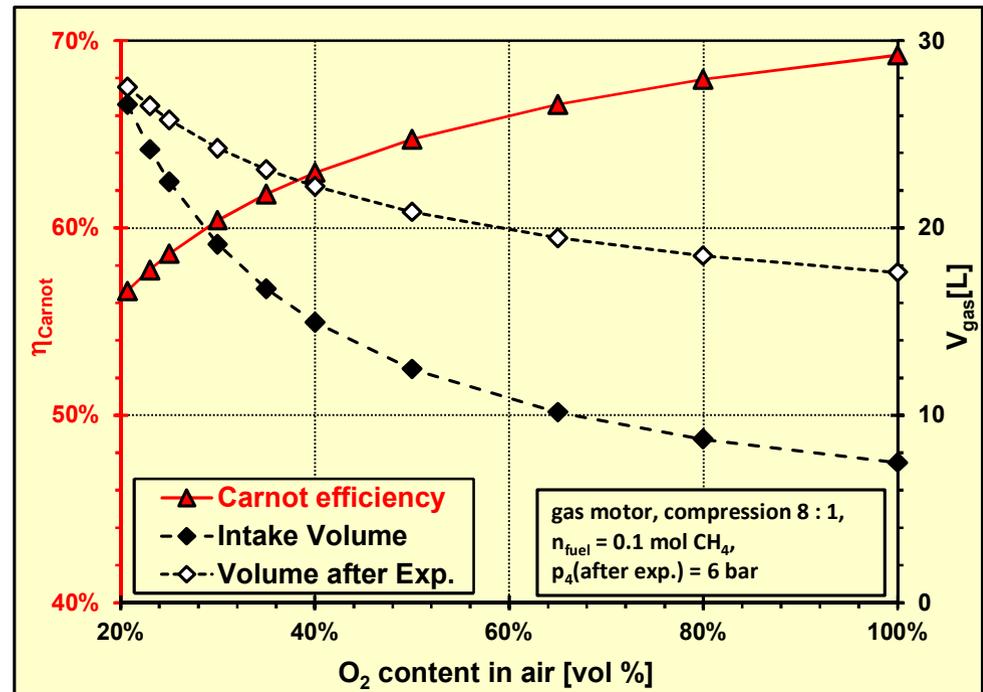
Demuth, M.: Oxygen enhanced Oxipyr® combustion. 1st Int. Oxyfuel Messer Workshop Oxygen Enhanced Combustion in Steelmaking Industry, 05.–07. 05. 2015, Gumpoldskirchen, Austria

Sauerstoff für Verbrennungsprozesse:

Wirkungsgrad von Gasmotoren – O₂-Anreicherung

O₂-Anreicherung für Gasmotor (BHKW):

- gleiche Energiemenge in weniger Gas
 - **sehr hohe T → höhere p, η_{Carnot}**
 - Kühlung: + H₂O (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 O₂: **reines CO₂-Abgas** (CCS & CCU)
 - Dampf-Zugabe: **weniger NO_x**

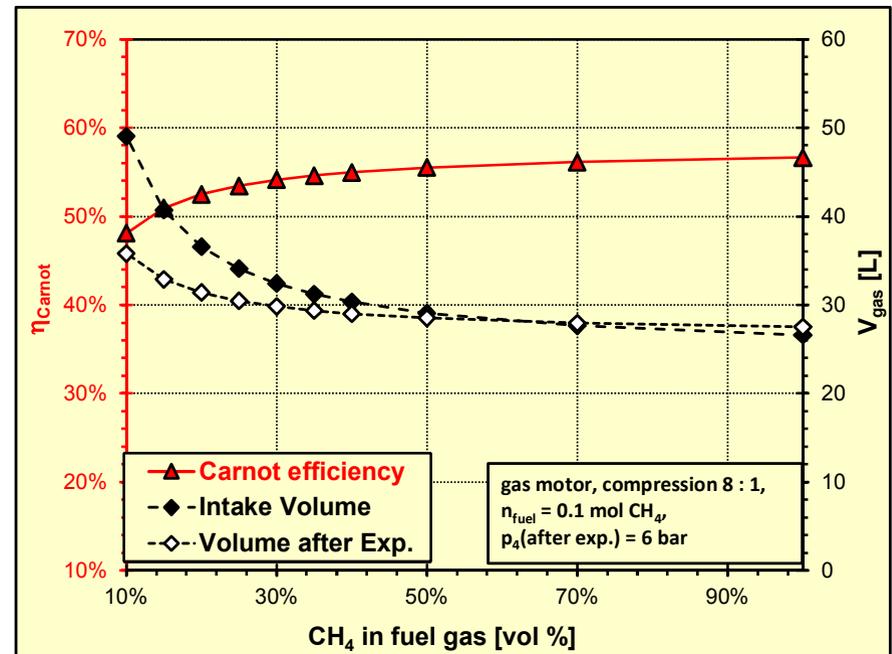
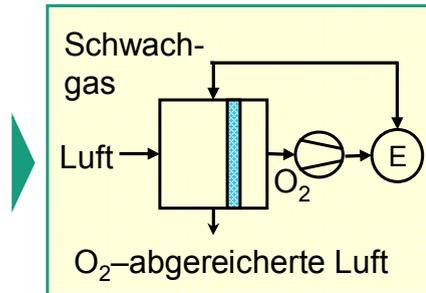


Sauerstoff für Verbrennungsprozesse: Wirkungsgrad von Gasmotoren für Schwachgas

sinkender CH_4 -Gehalt (Heizwert):

- weniger Energy im Ansaugvolumen
- geringere T , p , η_{Carnot} , Leistung
- schlecht brennbar unter ≈ 25 Vol-%
- O_2 -Anreicherung with Polymermembranen^{1!}

- max. 30 % O_2 in air, d.h. bis ca. 25 % CH_4
- 0.34 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3 \text{O}_2$
- MIEC-Membranen gasbeheizt²
- 0,22 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3 \text{O}_2$
- 100 vol-% O_2



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

Sauerstoff für Verbrennungsprozesse: Wirkungsgrad von Gasmotoren für Schwachgas bei O₂-Anreicherung

O₂ mittels MIEC-Membranen:

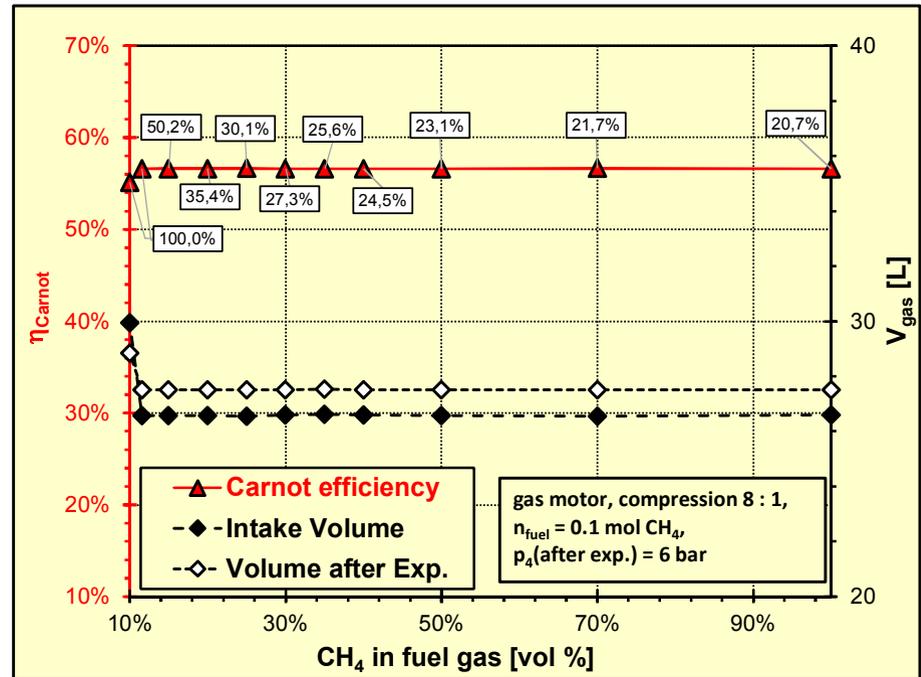
- Vakuumbetrieb - immer 100 % O₂
- leichte Einstellbarkeit des O₂-Gehaltes durch Mischung von Luft und O₂

Berechnung für gegebenen Motor:

- konstante Volumina und Wirkungsgrad
- Kompensation des Heizwertes durch O₂
- ▶ **iterative Anpassung des O₂-Gehaltes**

Ergebnisse:

- ▶ Verstromung bis herab zu **12,6 % CH₄!**
- ▶ geringere Gehalten - **komprimierter O₂**



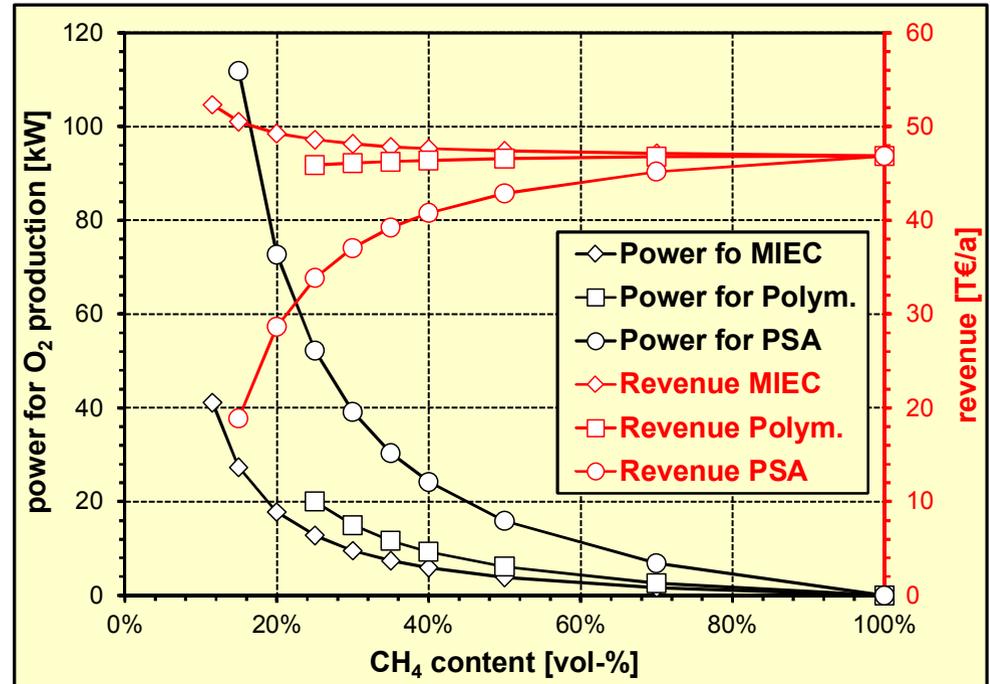
Sauerstoff für Verbrennungsprozesse: O₂-Anreicherung für ein BHKW

vorgegebene Werte:

- 125 kW BHKW entsprechend Lit.¹
- Strompreis: 5 Ct./kWh
- PSA: 0,9, Polymer: 0,35, MIEC: 0,22 (kWh/Nm³ O₂)

Ergebnisse:

- einsetzbar bis zu sehr niedrigen CH₄-Gehalten
- verlängerte Verstromung
- höchste Erlöse
- ansteigend mit sinkendem CH₄-Gehalt



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

Zusammenfassung

O₂-Produktion:

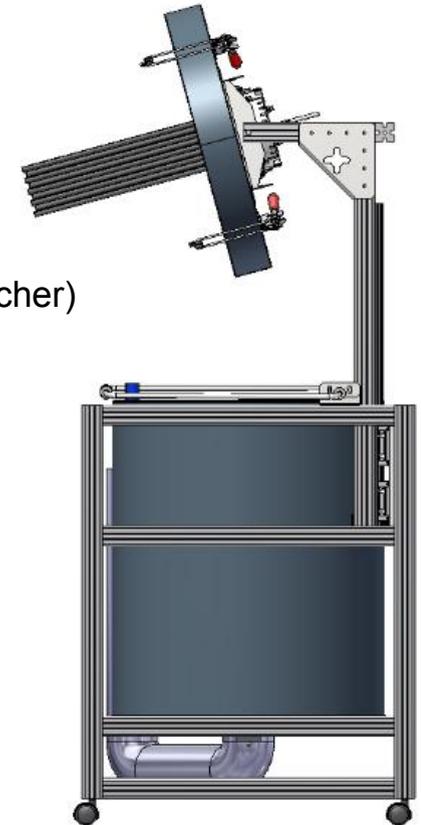
- **einfach, energieeffizienter** Vakuumbetrieb, **>9500 h** stabil
- on-site O₂-Produktion ist bereits **wettbewerbsfähig** (besonders für Kleinverbraucher)

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**

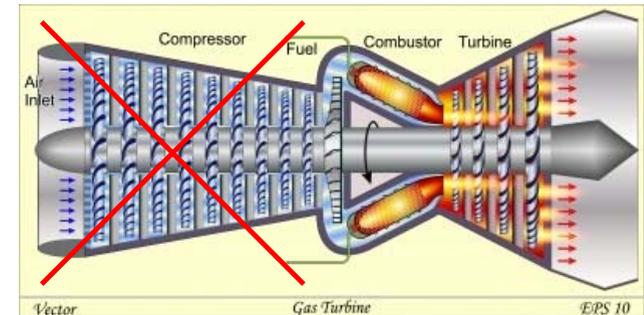
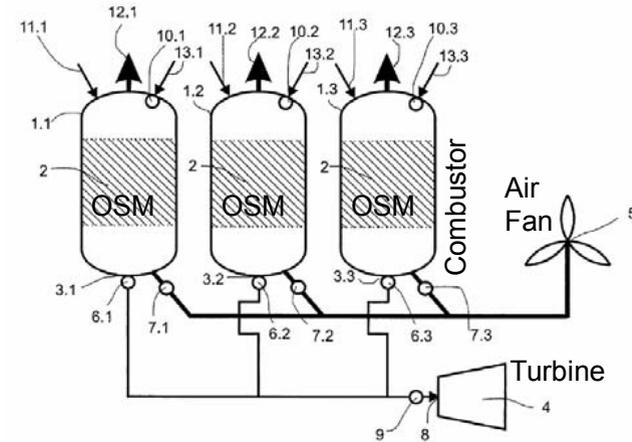


Ausblick

„Fester O₂“ für die selbst-verdichtende Verbrennung (SPC)

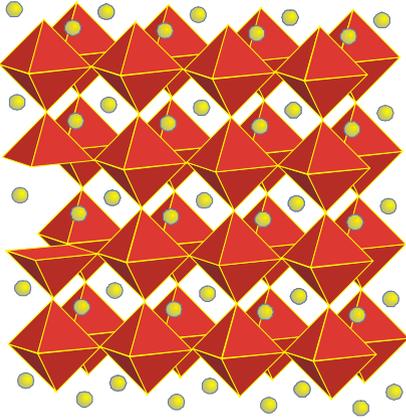
höhere erreichbare **Wirkungsgrade** von **Vkm**

- Einsatz von „festem O₂“ (OSM¹ 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
- O₂ –Oberflächen-Austauschkinetikausreichend schnell?
- Langzeit-Stabilität?
- ▶ **Selbst-verdichtende Verbrennung** für die **Energieproduktion** (biomass, coal, gases)



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

Danksagung



ralf.kriegel@ikts.fraunhofer.de