

Entwicklung und Bewertung eines Verfahrenskonzeptes zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe unter Nutzung von CO₂

Daniel H. König, Nadine Baucks, Gerard J. Kraaij, Antje Wörner

ProcessNet-Jahrestagung
Aachen, 01. Oktober 2014



Wissen für Morgen



Inhalt

- Motivation
- Verfahrenskonzept „Power-to-Liquid“
- Prozessmodel
 - Sensitivitätsanalysen
 - Wärmeintegration
- Zusammenfassung



Motivation

Fluktuierend erzeugte erneuerbare Energien

- Saisonale Speicherung
- Geringe Speicherverluste

Flug-, Schiffs-, Schwerlastverkehr

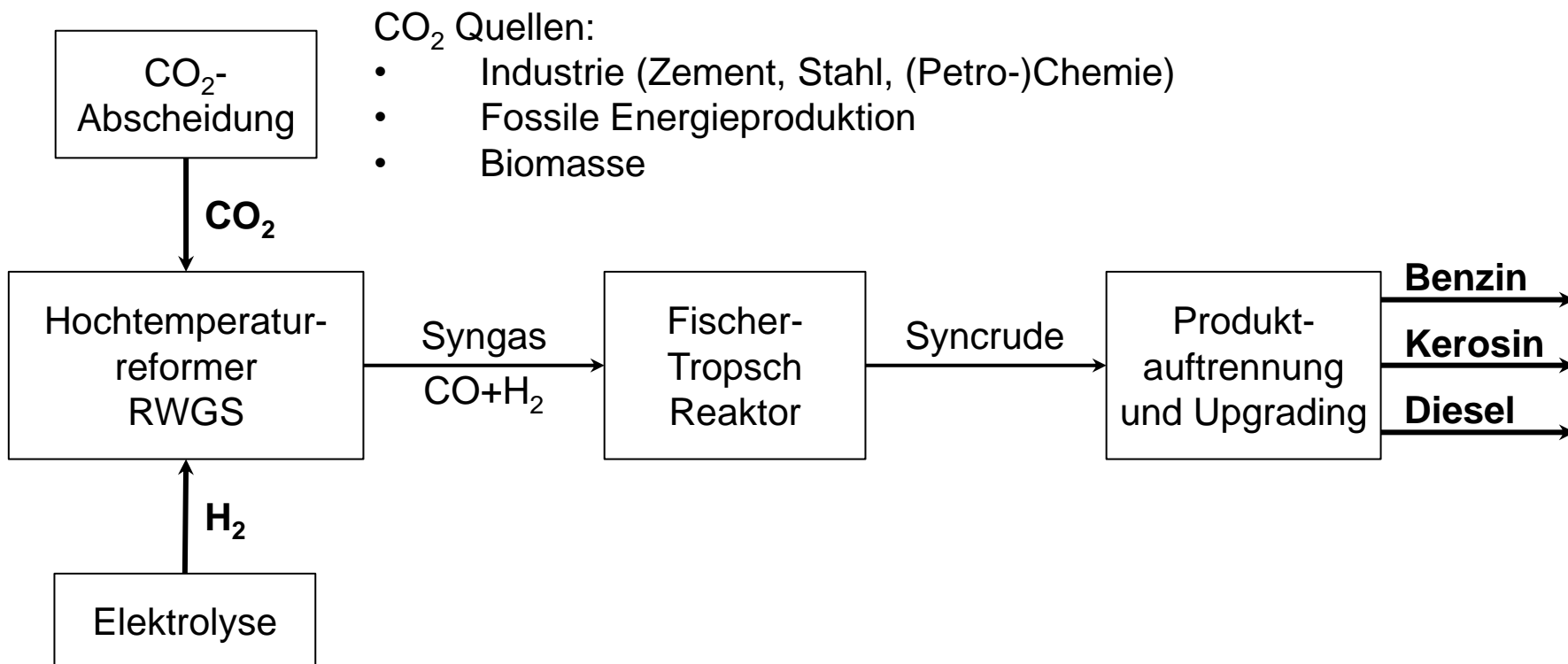
- Längerfristig auf Kraftstoffe angewiesen
- Hohe Energiedichte
- Nutzung bereits vorhandener Infrastruktur

Synthetische flüssige Kohlenwasserstoffe

- Hohe volumetrische Energiedichte
- Infrastruktur ist vorhanden
- Einfache Lagerung und Transport
- Vielfältige Anwendungsmöglichkeiten (Verkehr, Energie, Industrie)

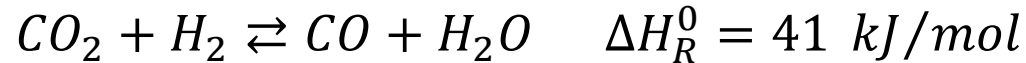


Verfahrenskonzept einer nachhaltigen „Power-to-Liquid“ Technologie



Synthesegaserzeugung (RWGS)

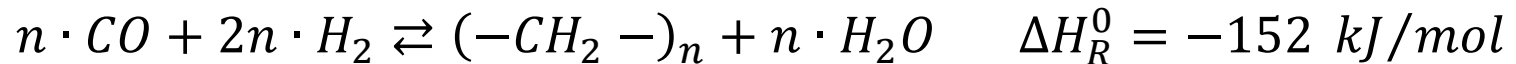
- Reformierung von CO_2 mittels reversen Wasser-Gas-Shift Reaktion



- Heterogen katalysierte Reaktion

Fischer-Tropsch-Synthese (FTS)

- Heterogen katalysierte Reaktion an Fe- oder Co-Katalysatoren



- Betriebsbedingungen der Niedrigtemperatur-FTS
 - $T \sim 225^\circ\text{C}$, $p \sim 25 \text{ bar}$
- Erzeugung einer breiten Produktverteilung



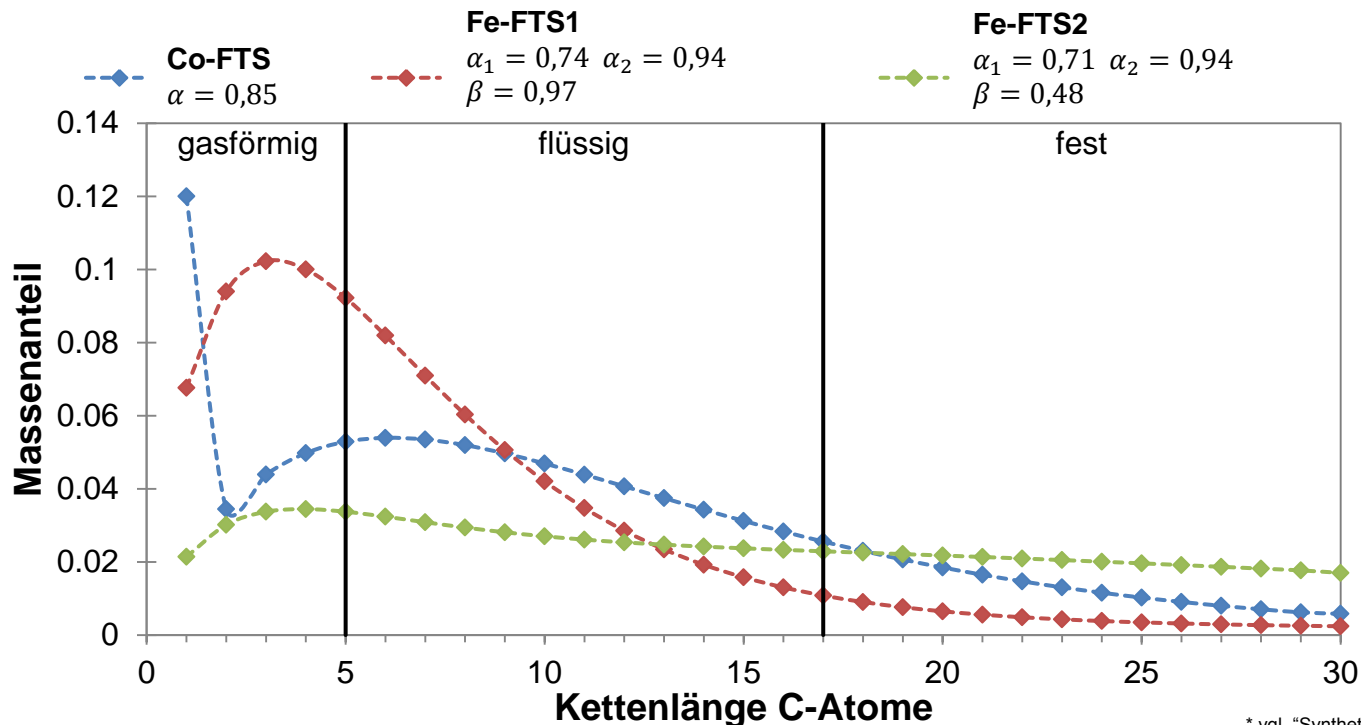
Produktverteilung für verschiedene Katalysatoren

Anderson-Schulz-Flory-Verteilung (ASF) für Co-Katalysator

$$x_n = \alpha^{(n-1)} \cdot (1 - \alpha)$$

3-Parameter-Verteilung* für Fe-Katalysatoren

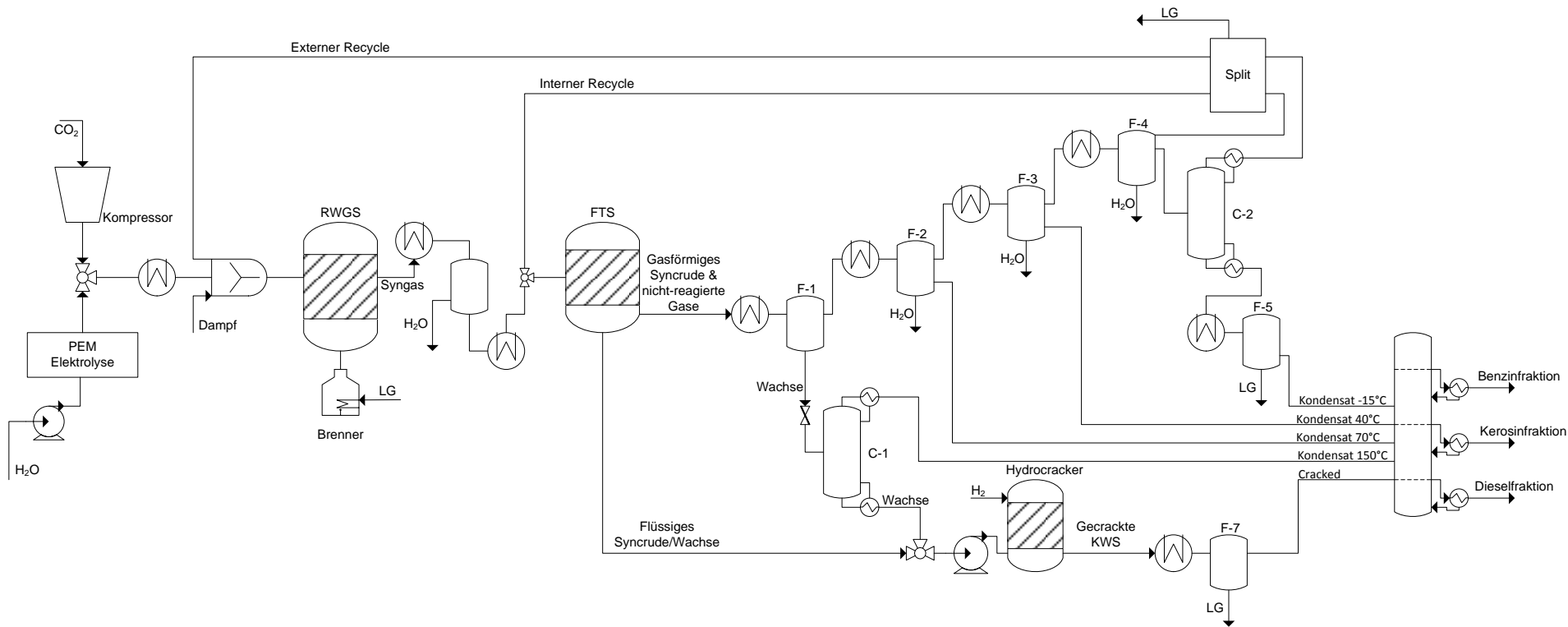
$$x_n = \beta \cdot \alpha_1^{n-1} \cdot (1 - \alpha_1) + (1 - \beta) \cdot \alpha_2^{n-1} \cdot (1 - \alpha_2)$$



* vgl. "Synthetische flüssige Kohlenwasserstoffe" A. Jess



Prozessfließbildes des Syntheseprozesses



Prozessbewertungsgrößen

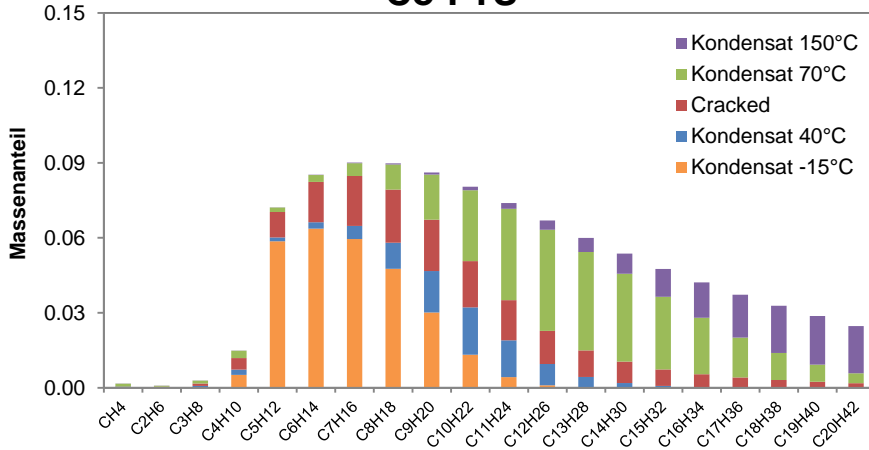
- Chemischer Wirkungsgrad $\eta_E = \frac{\dot{m}_{KWS} \cdot LHV_{KWS}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}$
- Power-to-Liquid Wirkungsgrad $\eta_{PtL} = \frac{\dot{m}_{KWS} \cdot LHV_{KWS}}{P_{EL} + P_{Utilities}}$
- Stoffumsätze $\eta_C = \frac{\dot{n}_{C,KWS}}{\dot{n}_{C,in}}$ / $\eta_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,KWS}}{\dot{n}_{H_2,in}}$
- Recycleverhältnis $R = \frac{\dot{m}_{FEED} + \dot{m}_{RECYCLE}}{\dot{m}_{FEED}}$
- Einteilung der Produktfraktionen

	Gase	Benzin	Kerosin	Diesel	Wachse
C-Atome	C1-C4	C5-C9	C8-C16	C12-C20	C20+

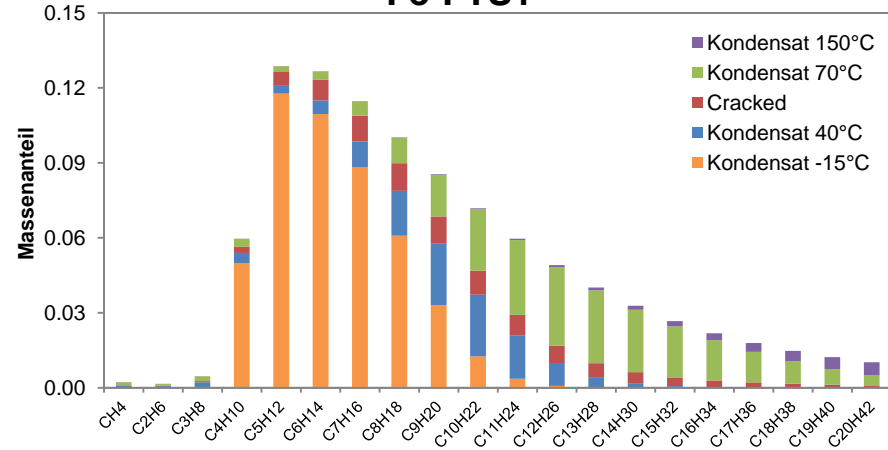


Produktzusammensetzung für verschiedene Katalysatoren

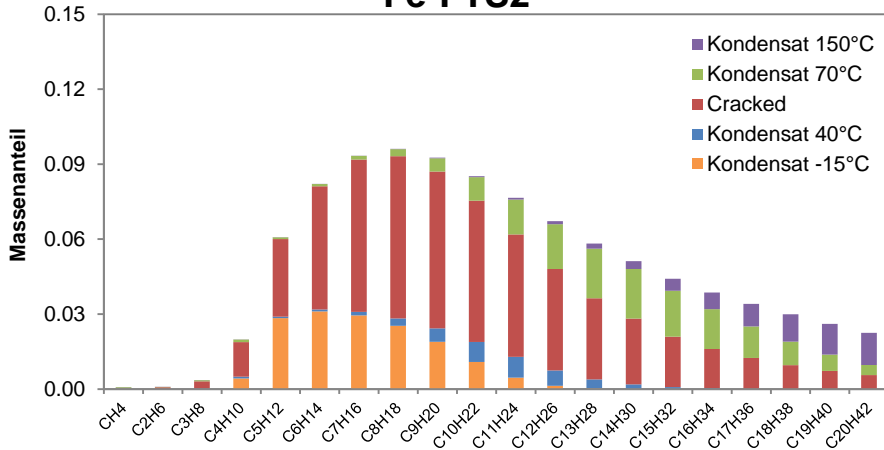
Co-FTS



Fe-FTS1



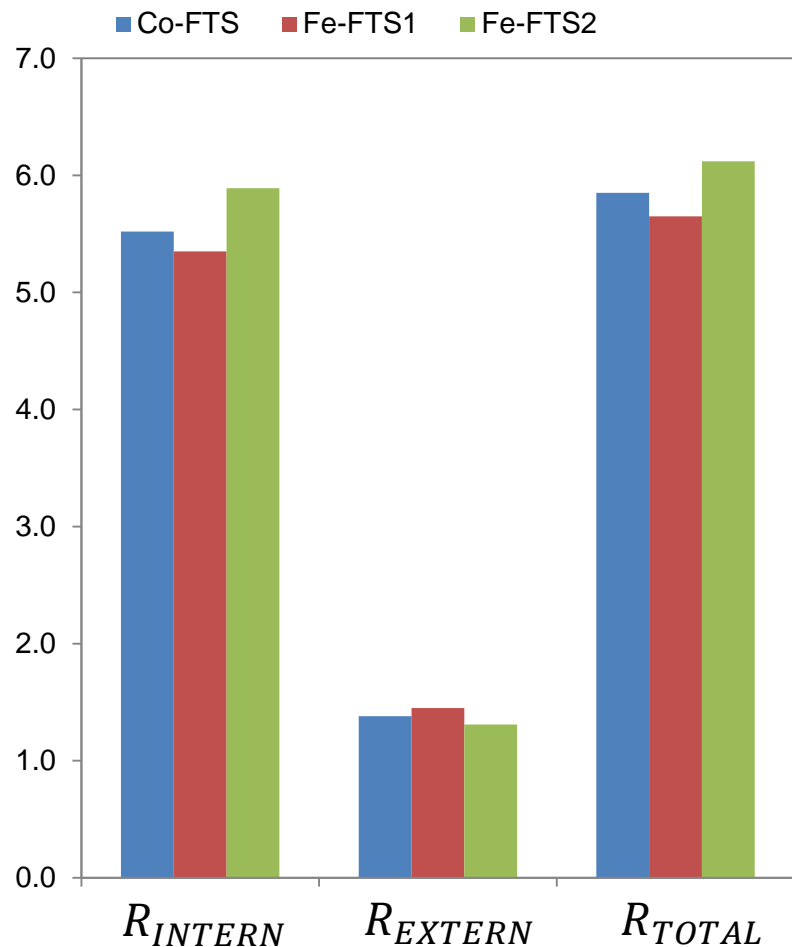
Fe-FTS2



- Einfluss von α auf Produktzusammensetzung
- Einfluss der Gasrezyklierung auf das Produkt
- Einfluss des Hydrocrackerdesign auf das Produkt



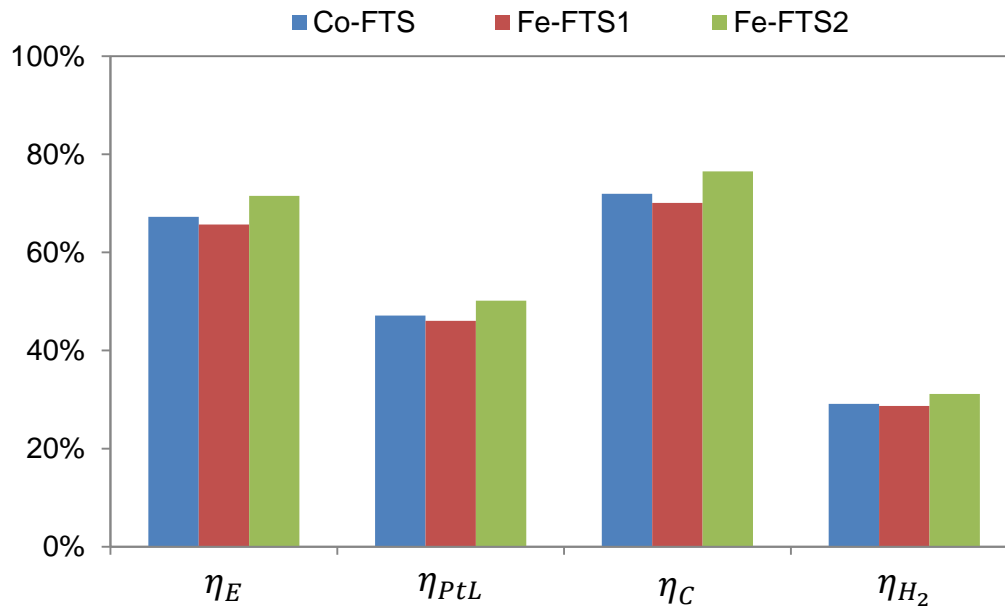
Stoffrecycle für verschiedene Katalysatoren



- Interner Recycle steigt mit der Kettenlänge
 - Externer Recycle sinkt mit der Kettenlänge
- Geringerer Gasanteil des Produktes
- Geringere Gasmenge muss reformiert werden



Prozessperformance für unterschiedliche Katalysatoren



	Benzin	Kerosin	Diesel
Co-FTS	27%	44%	29%
Fe-FTS1	40%	37%	23%
Fe-FTS2	26%	46%	28%

- Steigende Effizienz mit größerem α
- Für Kerosin- und Dieselproduktion große α von Vorteil

$$\eta_E = 66\% - 72\%$$

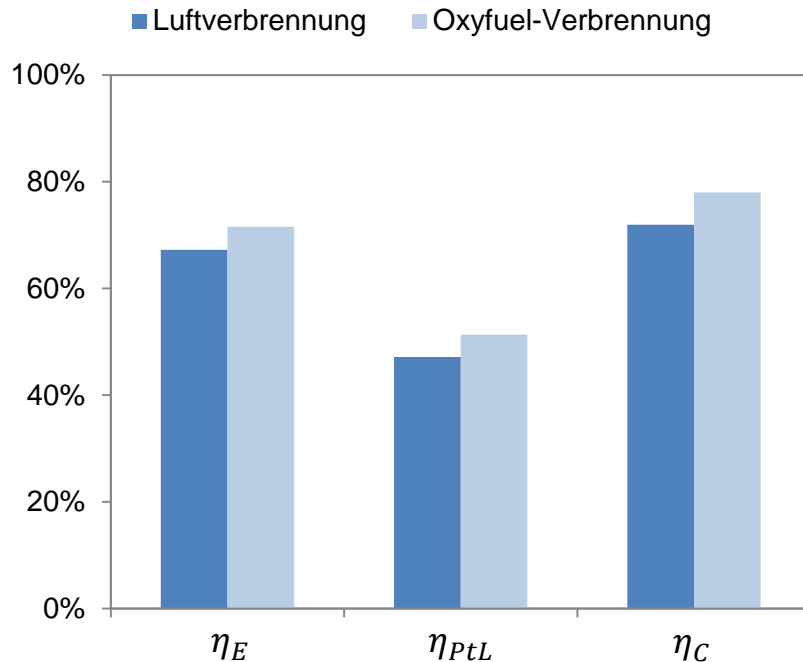
- Spezifischer Energieverbrauch Elektrolysesystem $4.2 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$

$$\eta_{PtL} = 46\% - 50\%$$

$$\eta_C = 70\% - 77\%$$



Benchmark Verbrennung mit 100% O₂

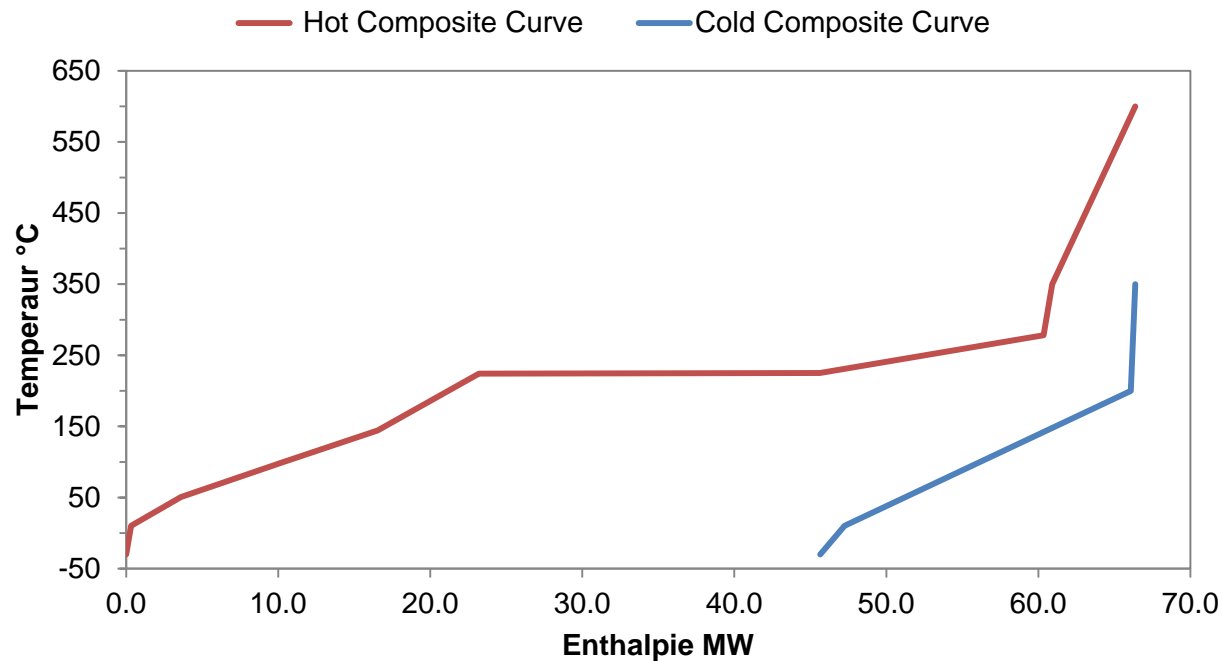


- Temperaturniveau der Energiebereitstellung für die rWGS liegt bei $T > 900^\circ\text{C}$
 - 19% des erzeugten Sauerstoff werden eingesetzt
 - Benötigte Brennstoffmenge sinkt um 29%
- Flammtemperatur nicht mehr im technisch realisierbaren Bereich



Wärmeintegration des Prozesses ohne CO₂-Abscheidung

Input: 100 MW H₂ (LHV)



	ohne CO ₂
Wärmebedarf	0 MW
Kältebedarf	45.7 MW
Brennerabgas	2.8 MW
FTS-Dampf	21.3 MW
	95%
Kühlwasser	17.8 MW
Kühlen (-15°C)	1.8 MW

- Kühlung Fischer-Tropsch durch Dampferzeugung (225°C, 25 bar)
- Wärmebedarf intern gedeckt
- Kältebedarf muss durch Utilities gedeckt werden



Wärmeintegration Sensitivitäten

Fall	HEX-Fläche	Kapital	Betrieb
Standard	100%	100%	100%
Min. Kühlwasser	160%	130%	90%
Min. Kühlleistung	109%	105%	95%

Wärmeintegration Optimierung

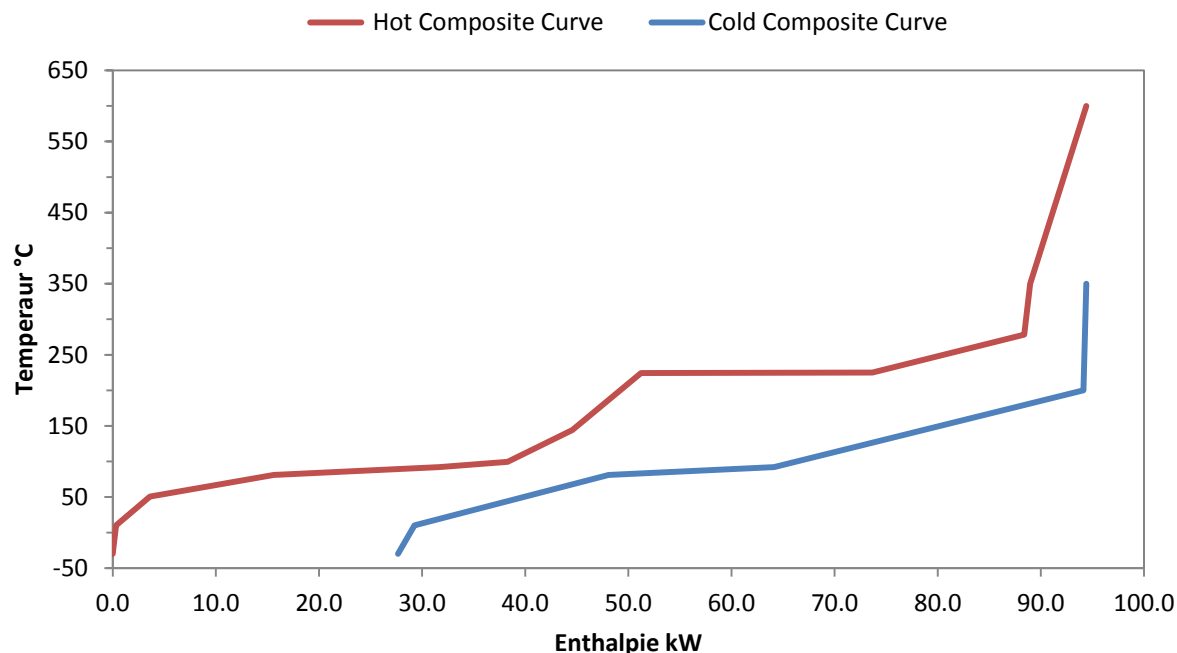
- Brennerabgasrestwärme (2.8 MW) verwendet für Luft-Vorwärmung

	Ohne LuVo	Mit LuVo
η_E	67 %	70%
η_{PtL}	47%	50%
η_C	72%	76%



Wärmeintegration des Prozesses mit CO₂-Abscheidung

Input: 100 MW H₂ (LHV)



	ohne CO ₂
Wärmebedarf	0 MW
Kältebedarf	27.7 MW
FTS-Dampf	0 MW
	0%
Kühlwasser	23.4 MW
Kühlen (-15°C)	1.8 MW

- CO₂-Abscheidung durch MEA-Abscheidung
- Wärmebedarf für die CO₂-Abscheidung kann gedeckt werden
- Höherer Anteil an Niedrigtemperaturkühlung erforderlich



Zusammenfassung

- Power-to-Liquid Wirkungsgrad $\eta_{PtL} = 46\% - 50\%$
- Kohlenstoffumsatz $\eta_C = 70\% - 77\%$

Größe	Wert
H ₂	0.51 kg/kg _{KWS}
CO ₂	3.59 kg/kg _{KWS}
Kühlwasser	370 kg/kg _{KWS}
Strom	27.55 kWh/kg _{KWS}
O ₂	4.1 kg/kg _{KWS}
Dampf (225°C, 25 bar)	13 MJ/kg _{KWS} 7.56 kg/kg _{KWS}



Absolute Schätzung Energiebedarf

Leistung Windpark	Fläche Windpark	H ₂ Menge	CO ₂ Menge	KWS Menge	Vergleichsgröße (jährl. Verbrauch)
1 GW	116 km ²	80 kt/a	560 kt/a	200 Mio. Liter/a	Deckung ca. 200.000 KFZ/a
27 GW	3.000 km ²	2,1 Mt/a	14,7 Mt/a	5,4 Mrd. Liter/a	Deckung Kerosinverbrauch FRA
323 GW	37.500 km ²	25,8 Mt/a	181 Mt/a	67,3 Mrd. Liter/a	Deckung Kraftstoffverbrauch Straßenverkehr D



Vielen Dank!

Daniel H. König

DLR
Institut für Technische
Thermodynamik

daniel.koenig@dlr.de
www.dlr.de\TT



Helmholtz-Energie-Allianz
„Synthetische flüssige
Kohlenwasserstoffe – Speicher
höchster Energiedichte“



Wissen für Morgen