

Dr inż. Jakub Kupecki, Zakład Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych (HiTEP),
Instytut Energetyki; National Fuel Cell Research Center, University of California, Irvine, USA
Mgr inż. Grzegorz Koziński, Zakład Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych (HiTEP),
Instytut Energetyki; Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Warszawska

Zastosowanie wysokotemperaturowej elektrolizy

opartej na stałotlenkowych ogniwach
elektrochemicznych (SOC) w układach P2X

W artykule omówiono potencjalne zastosowanie wysokotemperaturowej elektrolizy opartej na stałotlenkowych ogniwach elektrochemicznych (SOE), jako kluczowej technologii w układach wytwarzania paliw syntetycznych, w tym paliw gazowych (P2G - power-to-gas), paliw ciekłych (P2L - power-to-liquid) oraz amoniaku (P2A - power-to-ammonia).

Stały rozwój odnawialnych źródeł energii oraz ich wzrastający udział w miksie energetycznym powoduje wyraźne zmiany w strukturze wytwarzania energii elektrycznej i ciepła w Polsce, Europie i na świecie. Zmiana paradygmatu krajowej energetyki uwidacznia się poprzez konsekwentne odchodzenie od scentralizowanego wytwarzania energii elektrycznej i ciepła w blokach dużej mocy na rzecz jednostek mikro (< 50 kW) oraz małych (< 1 MW), pracujących w systemie energetyki rozproszonej.

Dywersyfikacja technologii konwersji energii jest obecnie gorącym tematem środowisk związanych z wytwarzaniem i dystrybucją energii elektrycznej i ciepła. Niedawne debaty na temat znaczenia odnawialnych źródeł

energii (OZE) są nastawione na dwa kierunki. Z jednej strony rozumiana jest potrzeba sukcesywnej wymiany konwencjonalnych źródeł opartych o paliwa kopalne. Z drugiej strony groźba wyczerpania się istniejących zasobów w nadchodzących dziesięcioleciach stymuluje szereg inwestycji, którym nierzadko brakuje jednak dogłębnej analizy popartej oceną techniczną i ekonomiczną zasadności nowych przedsięwzięć. W rezultacie, energia odnawialna często wprowadzana jest na rynek w suboptymalnych lokalizacjach, a moc zainstalowana instalacji nie zawsze odpowiada rzeczywistemu zapotrzebowaniu odbiorcy końcowego. Wynika to z faktu, że zastosowane strategie eksploatacji nie zostały określone na drodze dogłębnych analiz istnieją-

cych warunków brzegowych i wieloparametrycznej optymalizacji.

Elektrownie węglowe oferują wysokie wartości współczynnika wykorzystania mocy oraz stabilną pracę w podstawie systemu energetycznego, zaś systemy rozproszone charakteryzują się zdolnością do pracy z dynamiczną zmianą obciążenia, nadążając za bieżącym popytem na energię. Pomimo odmiennych trybów działania konwencjonalnych elektrowni i rozproszonych źródeł energii opartych o wiatr, słońce i biomasę często zestawia się je ze sobą jako technologie konkurencyjne. W rzeczywistości, jak dowodzili Pacala i Socolow [1], mix energetyczny musi z definicji obejmować technologie alternatywne, a problemy związane ze zmianą klimatu można rozwiązać po-

przez równoległe wdrażanie kilku środków obejmujących m. in.: (i) działania zorientowane na zwiększenie efektywności konwersji energii, (ii) dekarbonizację źródeł energii, (iii) dekarbonizację paliw oraz (iv) działania ukierunkowane na zrównoważone wykorzystanie lasów i gleb rolniczych.

Zgodnie z danymi raportowanymi przez World Wind Energy Association [2], sumaryczna moc zainstalowana na wszystkich turbinach wiatrowych na całym świecie do końca 2017 r. wyniosła 539 291 MW. Blisko

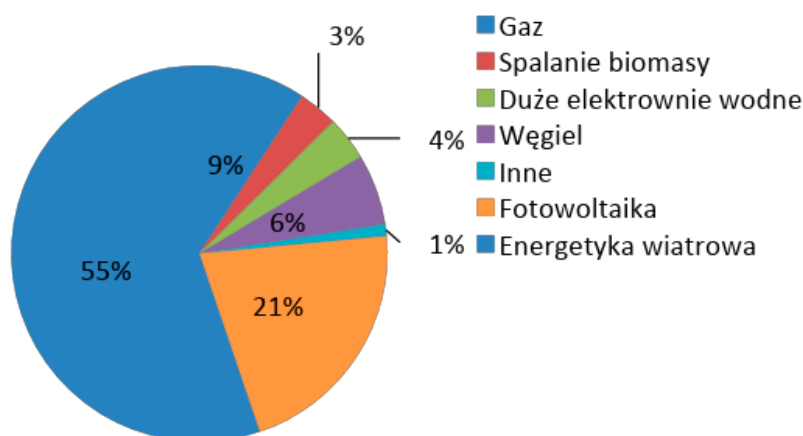
jedna dziesiąta tej wartości (52 552 MW) odpowiada nowej mocy zainstalowanej w 2017 r., czyli nieznacznie więcej niż w 2016 r. (wartość 51 402 MW). Jest to trzeci największy wynik zainstalowanej mocy siłowni wiatrowych w ciągu jednego roku, po rekordowych wartościach dla lat 2014 i 2015. Liczby te odpowiadają wzrostowi o około 10%, zaś moc zainstalowana odpowiada ponad 5% światowego zapotrzebowania na energię elektryczną. Spośród nowo zainstalowanych mocy w Europie, ponad 55%

przypada na farmy wiatrowe zarówno budowane na lądzie (ang. *onshore*), jak i poza nim (ang. *offshore*) [3]. Rys. 1 przedstawia moce nowo zainstalowanych źródeł z podziałem na technologie. Analogicznie, rys. 2 przedstawia nowo zainstalowane moce w źródłach odnawialnych.

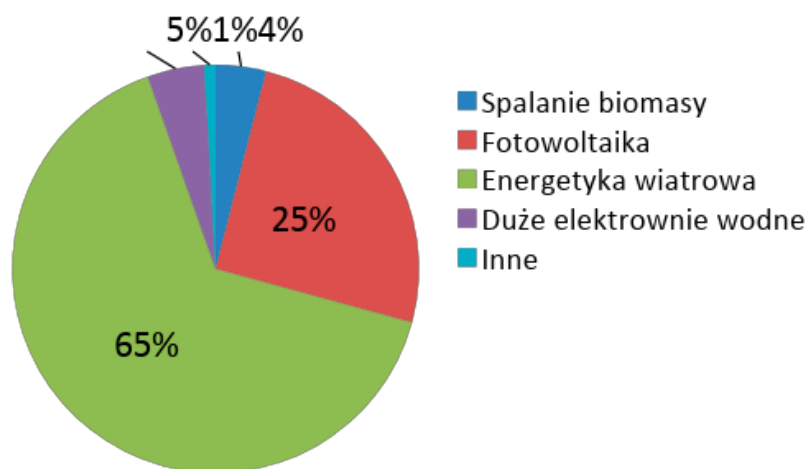
W rzeczywistości, dalszy rozwój i wzrost udziału odnawialnych źródeł wymagają ich sprzężenia z odpowiednią pojemnością układów magazynujących energię. Jest to konieczne w celu zapobieżenia niestabilności systemu energetycznego, w którym źródła o niestabilnym charakterze pracy mają znaczący udział. Jednym z potencjalnych rozwiązań jest zastosowanie wysokotemperaturowej elektrolizy w wysokosprawnych instalacjach do konwersji nadmiarowej energii ze źródeł OZE do wodoru, metanu, paliw płynnych lub amoniaku.

Wysokotemperaturowa elektroliza w ostatnich latach przeżywa renesans. Związane jest to ze znacznym postępowaniem w rozwoju stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych. Elektrolizery stałotlenkowe (ang. SOE – *solid oxide electrolyzer*) pracują w temperaturze w zakresie 650-900°C. Wysoka temperatura pracy zapewnia sprzyjające warunki termodynamiczne, a także zwiększa kinetykę procesu, jednakże pociąga za sobą konsekwencje w postaci potrzeby zastosowania dedykowanych materiałów. Elektrolizery SOE są układami przepływowymi, w których wodór wytwarzany jest w procesie wymagającym dostarczenia pary wodnej do części katodowej oraz utleniacza do części anodowej, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 3.

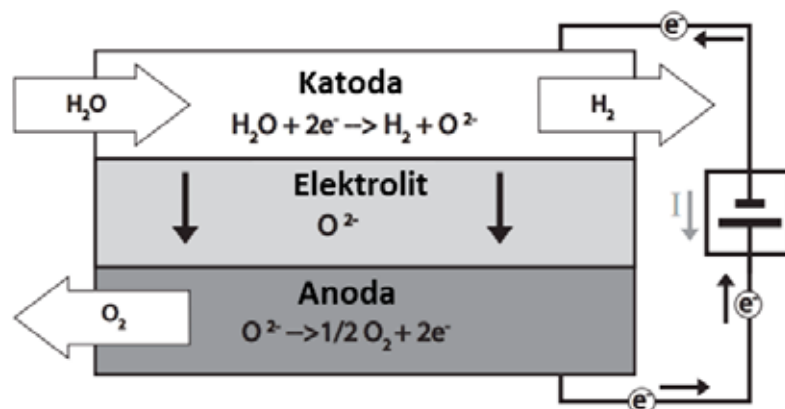
W rzeczywistym elektrolizerze stopień konwersji pary zależy od obciążenia jednostkowego powierzchni aktywnej elektrolizera oraz strumienia podawanej pary. W celu zapewnienia długotrwałej eksploatacji elektrolizerów SOE, konieczna jest częściowa recykulacja wodoru w celu zapewnienia atmosfery redukcyjnej w części katodowej,



Rys. 1. Nowe moce zainstalowane w Europie w 2017 r., na podstawie [3]



Rys. 2. Nowe moce zainstalowane w źródłach odnawialnych w Europie w 2017 r., na podstawie [3]



Rys. 3. Schemat działania stałotlenkowego elektrolizera (SOE)

co typowo odpowiada stężeniu wodoru w parze w zakresie 3-10%. Produktem ubocznym wytwarzania wodoru jest tlen, którego stężenie w najbardziej zaawansowanych elektrolizerach wynosi ok. 50% na wylocie z części anodowej. Dalsze zwiększanie koncentracji gazu może niekorzystnie wpływać na stabilność materiałów elektrolizera, jednakże jest jednym z kierunków badawczych.

Możliwe zastosowania oraz przykładowe instalacje

Elektrolizery SOE, jako moduły wytwarzania wodoru mogą zostać wykorzystane w układach:

(i) wytwarzania jedynie wodoru (ang. P2H - *power-to-hydrogen*), (ii) wytwarzania metanu lub SNG (ang. P2G - *power-to-gas*), (iii), paliw płynnych (ang. P2L - *power-to-liquid*), oraz (iv) amoniaku (ang. P2A - *power-to-ammonia*). Obszar zastosowania wysokotemperaturowej elektrolizy wykracza zatem poza jedynie magazynowanie energii elektrycznej w formie wodoru i umożliwia zastosowanie w gazownictwie, transporcie i przemyśle chemicznym. Wykorzystanie elektrolizerów SOE pozwala także na sprzężenie systemu gazowego z siecią elektroenergetyczną w myśl koncepcji sector coupling.

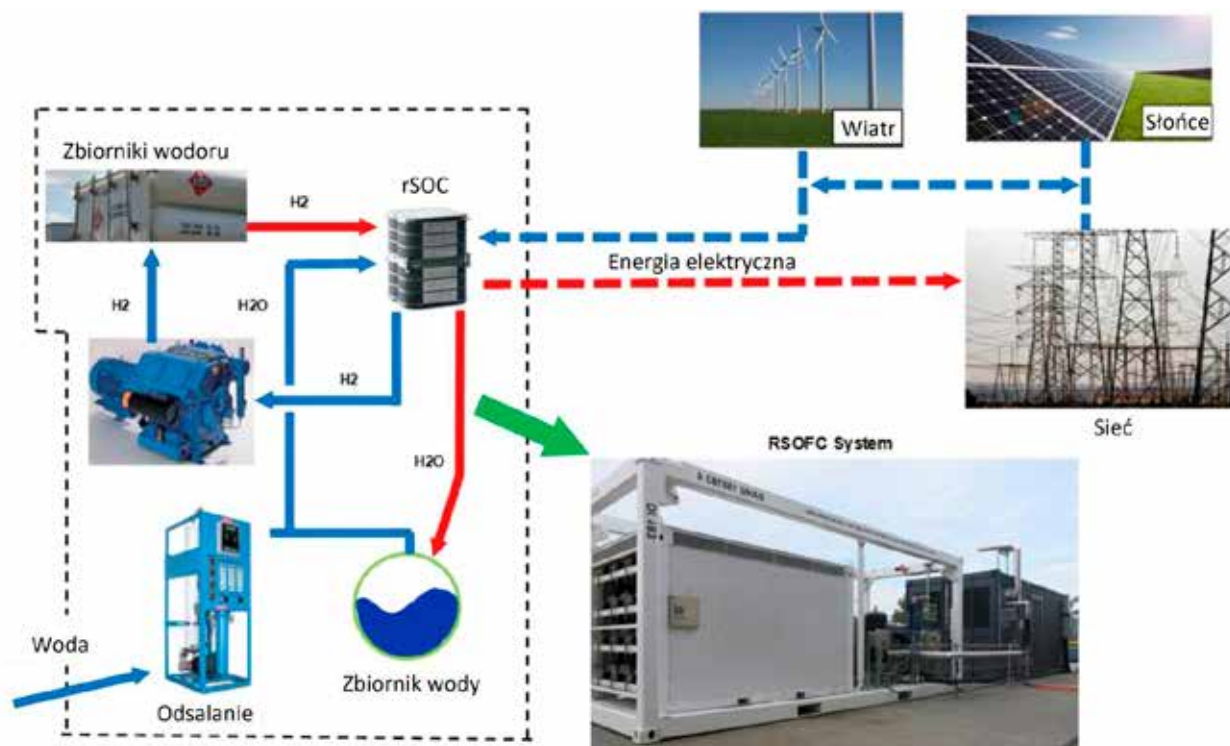
Ważnym przykładem wykorzystania technologii rSOC do bilansowa-

nia systemu jest magazyn stworzony przez konsorcjum firm Boeing i Sunfire. Magazyn produkuje wodór pobierając energię z sieci w czasie kiedy podaż przekracza popyt (najczęściej podczas dużej produkcji energii ze źródeł odnawialnych). Gaz jest następnie sprężany i zatłaczany do dedykowanych zbiorników. Kiedy następuje potrzeba wykorzystania zmagazynowanej energii, wodór wykorzystywany jest jako paliwo po przełączeniu instalacji do działania w trybie ogniw paliwowych, produkując energię elektryczną. Wadą tego rozwiązania jest jednak stosunkowo niska sprawność, która dla wspomnianej instalacji wyniosła 30%. Wartość ta jest odległa od technicznych możliwości uzyskania sprawności na poziomie 47-50% ze względu na fakt, iż omawiana instalacja była jedynie układem demonstracyjnym przewidzianym do prowadzenia badań. Warty uwagi jest fakt, iż istnieje możliwość znaczącego podwyższenia sprawności poprzez sprzężenie elektrolizerów z zewnętrznym źródłem pary [4]. Wodór wytworzony w elektrolizerach SOE może być domieszkowany do gazu ziemnego i zatłaczany do sieci gazowej. W tym zakresie obowiązują jednak dodatkowe ograniczenia techniczne i administracyjno-prawne.

Poza wykorzystywaniem czystego wodoru istnieje możliwość użycia go jako substratu do produkcji substy-

tutu gazu ziemnego (ang. SNG - *synthetic natural gas*) w reakcji Sabatiera. SNG, którego głównym składnikiem jest metan, może zostać wtłoczony do sieci gazowej, bądź wykorzystany jako paliwo do pojazdów napędzanych przez CNG lub LNG. Drugim substratem potrzebnym w procesie Sabatiera jest dwutlenek węgla, który może pochodzić na przykład z elektrowni węglowych. CO₂ wykorzystywane w ten sposób, a nie emitowane do atmosfery może wpłynąć na redukcję kosztów operacyjnych elektrowni związanych z zakupem mniejszej ilości pozwoleń na emisję gazów do atmosfery. Reakcja metanizacji może także służyć do wzbogacania biogazu w SNG. Co ciekawe, istnieje możliwość przeprowadzenia biologicznej metanizacji jeszcze wewnątrz biogazowni w postaci tzw. reaktora in situ. Z wodoru i tlenku węgla możliwa jest także produkcja ciekłych paliw węglowodorowych w reakcji Fischera-Tropscha. Paliwa produkowane w ten sposób są pozbawione zanieczyszczeń w postaci związków siarki i azotu. Istnieje także możliwość produkcji amoniaku z wykorzystaniem metody Habera i Boscha. Temperatura tego procesu wynosi typowo 650°C, co odpowiada warunkom pracy elektrolizerów SOE. Dzięki takiemu połączeniu możliwy jest znaczny wzrost sprawności instalacji, a oszczędność energii może sięgać nawet 40% [5].

Przykładem zastosowania stałotlenkowej elektrolizy jest wspomniana już wcześniej instalacja z odwracalnymi ogniwami elektrochemicznymi (ang. rSOC - *reversible solid oxide cell*), zaprojektowana i zbudowana jako efekt współpracy Boeing i Sunfire. Moc elektryczna na zaciskach stosu SOE wynosi 120 kW, co odpowiada wydajności ok. 3,5 kg wodoru na godzinę. Para wodna potrzebna do tego procesu może pochodzić ze źródła odpadowego (jeżeli takie jest dostępne), bądź może być produkowana wewnątrz instalacji z przygotowanej wody (odsalanie i dejonizacja). W trybie wytwarzania ener-



Rys. 4. Schemat instalacji rSOC, na podstawie [4]

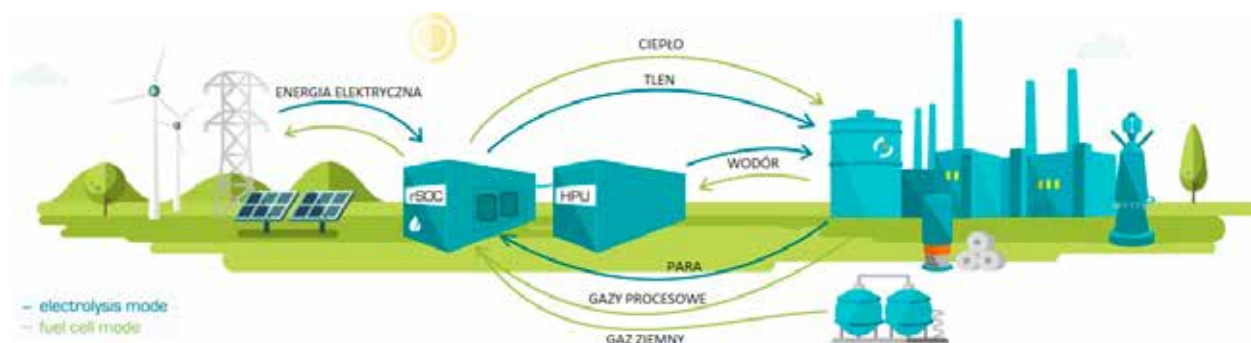
gii układ osiąga moc dochodzącą do 50 kW. Schemat instalacji widoczny jest na rys. 4.

Drugim przykładem instalacji jest finansowany ze środków europejskich poprzez Wspólną Inicjatywę Ogniw Paliwowych i Wodoru (ang. FCH-JU - Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking) projekt GrInHy (Green Industrial Hydrogen) zlokalizowany w Niemczech, przy hucie stali i żelaza Salzgitter Flachstahl GmbH. Celem projektu jest implemen-

tacja oraz weryfikacja funkcjonalności technologii rSOC w zastosowaniach przemysłowych. Wodór oraz tlen produkowane w elektrolizerze o mocy 150 kW, są wykorzystywane na potrzeby procesowe huty. W okresach zwiększonego zapotrzebowania na energię elektryczną przy jednoczesnym braku pokrycia tego zapotrzebowania przez źródła odnawialne, ogniwa pracujące w trybie generacji prądu wytwarzają energię elektryczną z wodoru, bądź ga-

zu naturalnego. W dalszym horyzoncie rozważane jest zasilanie instalacji gazami procesowymi z huty. Produkowane w tym trybie ciepło jest zużywane na potrzeby zakładu. Schemat koncepcyjny instalacji przedstawiono na rys. 5.

Instalacja generacji pary do elektrolizera wykorzystuje ciepło odpadowe pochodzące z procesów przemysłowych, dzięki czemu sprawność elektrolizy dochodzi do 80% dla punktu projektowego systemu. Moc elektryczna



Rys. 5. Schemat systemu GrInHy, na podstawie [6]

systemu podczas pracy w trybie ogniw paliwowych wynosi 25 kW, zaś sprawność elektryczna układu zasilanego gazem ziemnym osiąga 50%. Zamiana paliwa na wodór skutkuje obniżeniem sprawności do poziomu 48% z jednoczesnym wzrostem mocy elektrycznej do 30 kW.

Trzecia przykładowa instalacja to obiekt rozwijany w ramach trwającego od 2014 r. projektu HELMETH - Integrated High-Temperature Electrolysis and METHanation for Effective Power to Gas Conversion, którego celem jest opracowanie demonstratora technologii P2G, łączącego elektrolizę statlotlenkową oraz metanizację CO₂ do produkcji SNG. Elektroliza, która przebiega w warunkach podwyższonego do 15 bar ciśnienia jest zintegrowana ciepłnie z egzotermicznym reaktorem metanizacji. To rozwiązanie sprawia, że sprawność elektryczna instalacji osiąga wartość bliską 100%, co jednak wynika

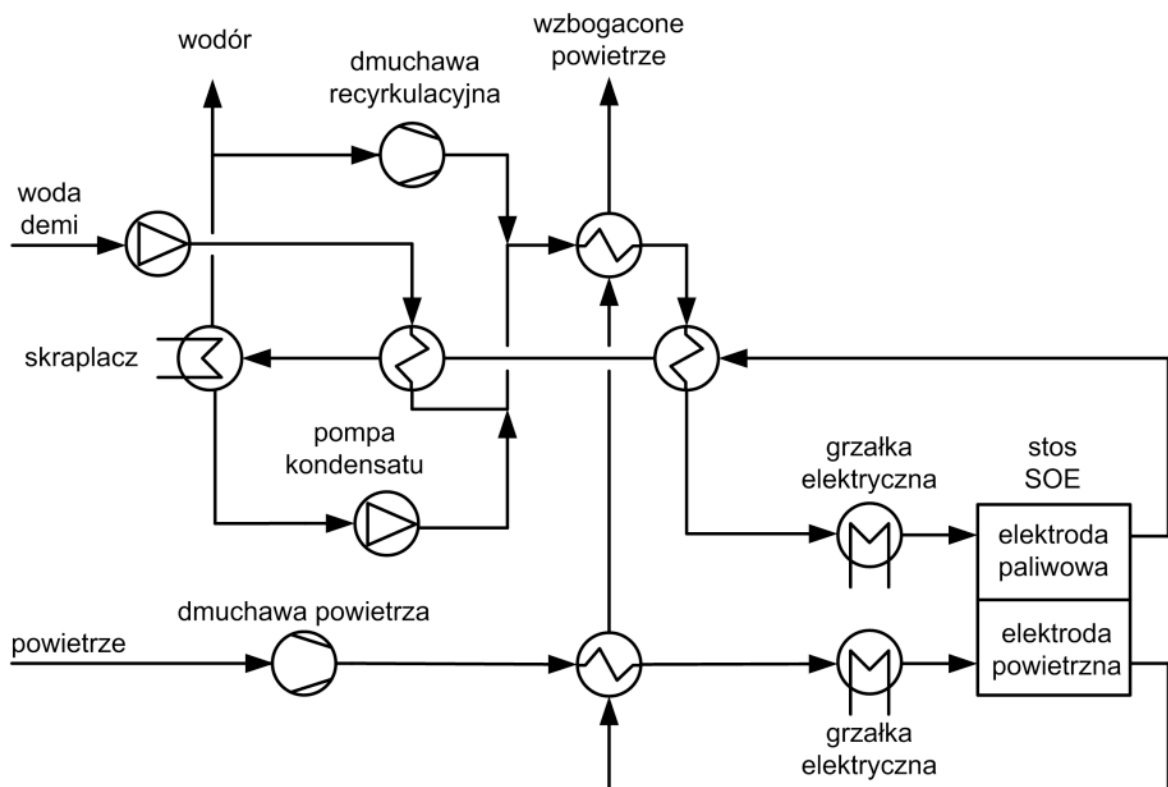
z nieuwzględnienia w bilansie energetycznym ciepła odpadowego. Metan wytworzony w instalacji jest zatłaczany do sieci gazowej. Całkowita sprawność systemu, pomiędzy energią elektryczną, a energią zawartą w metanie wynosi 76%. Jest to jednak wartość poniżej oczekiwanego poziomu 85% założonego w projekcie [7].

■ Sprawnościowa analiza wytwarzania wodoru w elektrolizerze SOE

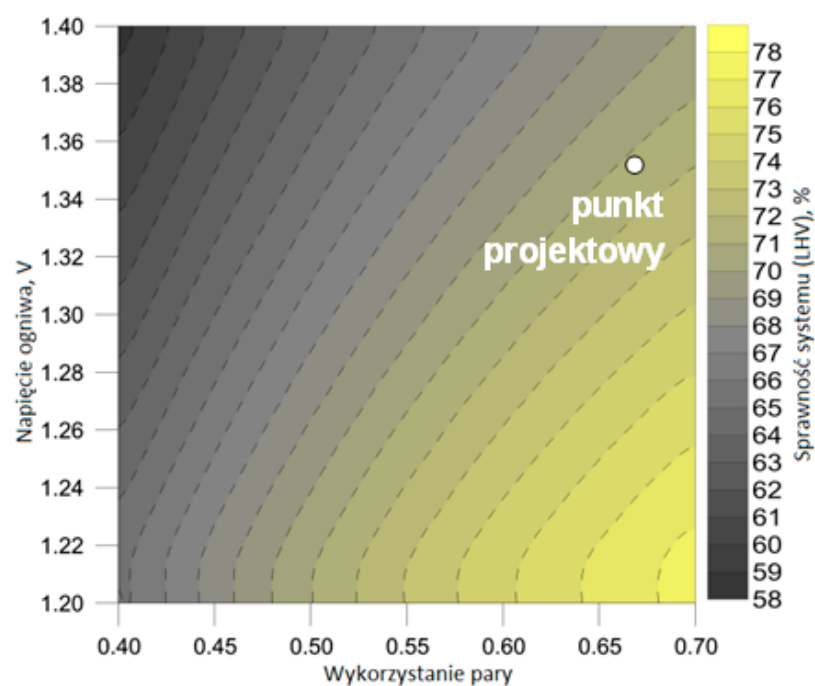
W celu określenia potencjału układu z elektrolizerem SOE, przeprowadzono wstępną ocenę sprawności instalacji klasy 10 kW. Przedmiotem analizy była instalacja przedstawiona na schemacie (rys. 6). Przyjęte zostały konserwatywne założenia dotyczące osiągnięć elektrolizerów SOE. Założenia te bazują na danych eksperymentalnych pozyskanych w Zakładzie

Wysokotemperaturowych Ogniw Paliwowych (HiTEP) Instytutu Energetyki (IEN), w których badane były ogniwa SOE wytworzone w Oddziale Ceramiki CEREL IEN.

Uwzględniając możliwe zmiany obciążenia elektrycznego elektrolizera SOE oraz możliwość jego eksploatacji w temperaturze 650-850°C określono sprawność elektryczną. We wstępnych obliczeniach uwzględniony został współczynnik wykorzystania pary, którego zwiększanie korzystnie przekłada się na uzyskiwaną sprawność wytwarzania wodoru. Zgodnie ze schematem (rys. 6) wzrost wykorzystania pary prowadzi do obniżenia strat układu w wytwornicy pary oraz w skraplaczu, jak również pozwala na obniżenie mocy pompy kondensatu. Dla tak zdefiniowanego schematu procesowego, wyznaczona została sprawność w funkcji napięcia ogniwa SOC pracującego ja-



Rys. 6. Schemat analizowanego systemu, na podstawie [8]



Rys. 7. Mapa sprawności rozważanej instalacji wytwarzania wodoru ze stałotlenkowym elektrolizerem

ko elektrolizera oraz w funkcji wartości współczynnika wykorzystania pary. Uzyskane wyniki przedstawia rys. 7, na którym zaznaczono także znamionowy punkt pracy instalacji. Jego lokalizacja wynika z uwzględnienia dodatkowych marginesów bezpieczeństwa eksploatacji urządzeń pomocniczych rozważanego układu.

Wyniki obliczeń wskazują na możliwość uzyskania sprawności wytwarzania wodoru do 78% już w instalacji o mocy 10 kW.

Wnioski

Elektrolizery SOE stanowią wysoce sprawne urządzenie do wytwarzania wodoru dla potrzeb magazynowania energii elektrycznej w postaci paliwa syntetycznego. Wodór może być produktem finalnym pracy instalacji lub może być wykorzystany do wytworzenia metanu, paliw ciekłych lub amoniaku. Z tego względu możliwe zastosowania obejmują także integrację elektrolizerów SOE z instalacjami przemysłowymi, rafineryjnymi i chemicznymi.

Elektrolizery SOE pracują w wysokiej temperaturze, co przekłada się na ich wysoką sprawność, możliwość integracji z układami wysokotemperaturowymi, zagospodarowaniem niski i średnio-temperaturowego ciepła odpadowego. Wysoka temperatura pracy stałotlenkowych elektrolizerów pozwala na bezpośrednie zasilanie ich parą z upustów turbiny parowej, co stanowi główną korzyść w przypadku sprzężenia z klasycznymi blokami parowymi lub gazowo-parowymi. W tym zakresie, potencjalną korzyścią jest także waloryzacja tlenu, który stanowi produkt uboczny wytwarzania wodoru.

Technologia elektrolizerów SOE jest na wczesnym etapie rozwoju, jednakże obserwowany jest systematyczny i znaczący postęp w zakresie osiągnięć i żywotności ogniwo pracujących jako elektrolizery. Zidentyfikowane obszary badawcze dotyczą doboru materiałów i zapewnienia ich długotrwałej eksploatacji, nowych rozwiązań konstrukcyj-

nych stosów ogniwo SOC pracujących jako elektrolizery SOE, badań i optymalizacji struktur układów P2G, P2L oraz P2A. Instytut Energetyki realizuje kilka projektów badawczych dotyczących wysokotemperaturowej elektrolizy, za 4 pracowników realizuje w tym obszarze prace doktorskie w ramach programu Doktoraty Wdrożeniowe Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

nych stosów ogniwo SOC pracujących jako elektrolizery SOE, badań i optymalizacji struktur układów P2G, P2L oraz P2A. Instytut Energetyki realizuje kilka projektów badawczych dotyczących wysokotemperaturowej elektrolizy, za 4 pracowników realizuje w tym obszarze prace doktorskie w ramach programu Doktoraty Wdrożeniowe Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

[1] S. Pacala, R. Socolow, *Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies*, *Science*, 305(2004) 968.

[2] <https://windea.org/blog/2018/02/12/2017-statistics/>, dostęp 12 września 2018.

[3] D. Fraile, A. Mbistrova, *Wind in power 2017 - Annual combined onshore and offshore wind energy statistics*, 2018.

[4] Posdziech O, et al., *Efficient hydrogen production for industry and electricity storage via high-temperature electrolysis*, *International Journal of Hydrogen Energy* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.169>.

[5] Cinti G., Frattini D., Jannelli E., Desideri U., Bidini G., *Coupling Solid Oxide Electrolyser (SOE) and ammonia production plant*, *Applied Energy*, 192, 466-476 (2017).

[6] www.green-industrial-hydrogen.com/, dostęp 25 października 2018.

[7] Manuel Gruber, Petra Weinbrecht, Linus Biffar, Stefan Harth, Dimosthenis Trimis, Jörg Brabandt, Oliver Posdziech, Robert Blumentritt; *Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation - Experimental results; Fuel Processing Technology*; 2018, 181, 61-74.

[8] Kupecki J., Motylinski K., Skrzyplakiewicz M., Naumovich Y., Brouwer J., *Energy analysis of 10 kW-class power-to-gas system based on solid oxide electrolysis (SOE) stack*, *Materiały V Konferencji International Conference on Contemporary Problems in Thermal Engineering (CPOTE 2018)*, Gliwice, Polska, 18-21 września 2018.

□