

August 2020

## Speicher für grüne Energie: Methanol – *Metha-Cycle* entkoppelt Windkraft vom Strombedarf

Elektroenergie aus Windkraft fällt so spontan an, wie der Wind weht. Und nicht immer dann, wenn sie gebraucht wird. Konzepte für die Energiewende setzen daher auf Wasserstoff als Energieträger,  $H_2$ , der bei Bedarf Brennstoffzellen befeuert und Strom liefern kann.  $H_2$  lässt sich in der Elektrolyse mittels Windstrom zwar gut erzeugen, doch für den weiteren Gebrauch weder als Gas noch als Flüssigkeit einfach genug handhaben. Chemiker schlagen deshalb vor, Wasserstoff in Methanol zu speichern. Nun hat ein Forschungsverbund unter Leitung des LIKAT erstmals gezeigt, wie gut das praktisch funktionieren kann. Das Projekt heißt *Metha-Cycle* und wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft gefördert.

Das Konzept erlaubt Unternehmen und Kommunen eine vom Windkraftaufkommen unabhängige Versorgung mit „grünem“ Strom: Windkraftträder (wahlweise auch Photovoltaik-Anlagen) produzieren Elektroenergie, damit wird aus Wasser elektrolytisch Wasserstoff erzeugt, der wiederum mit  $CO_2$  in Methanol umwandelt wird.

Methanol, einfachster Vertreter in der Gruppe der Alkohole, lässt sich im Unterschied zu Wasserstoff gut speichern und transportieren – selbst über weite Strecken. Bei Bedarf kann es in  $H_2$  rückverwandelt und direkt im Anschluss in einer Brennstoffzelle zur Stromerzeugung genutzt werden. Im *Metha-Cycle*-Konzept nutzten die Forscher außerdem die Abwärme der Brennstoffzelle, um der Wasserstoff-Rückgewinnung einen Teil der nötigen Reaktionswärme zuzuführen.

„Eine solche direkte Kopplung von regenerativen Energien, Elektrolyse und  $CO_2$ -basierter Methanolsynthese sowie dessen Rückwandlung über Wasserstoff zu Elektroenergie gab es bisher noch nicht“, sagt Projekt-Koordinator Dr. Henrik Junge vom Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock, LIKAT.

Die Partner: interdisziplinäres Konsortium

Die Testanlage zur Wasserstoffherzeugung aus Methanol, errichtet vom Projektpartner an der Friedrich-Alexander-Universität (FAU) Erlangen-Nürnberg, hat im Frühjahr des Jahres mit knapp 500 Stunden Laufzeit die Funktionstüchtigkeit des Konzepts demonstriert. Die Brennstoffzelle als Teil des Demonstrators produzierte kontinuierlich Strom mit einer Leistung bis zu 39 Watt. Entwickelt wurde sie vom Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) in Duisburg. Um die Kopplung von Windkraft, Elektrolyse und Methanolsynthese kümmerte sich der Projektpartner an der FH Stralsund.

Das LIKAT entwickelte die Katalysatoren für die selektive Zersetzung von Methanol bei niedrigen Temperaturen – dem Herzstück von *Metha Cycle*. Die ATI Küste GmbH nahm Berechnungen zum Wirkungsgradpotenzial des Demonstrators vor.

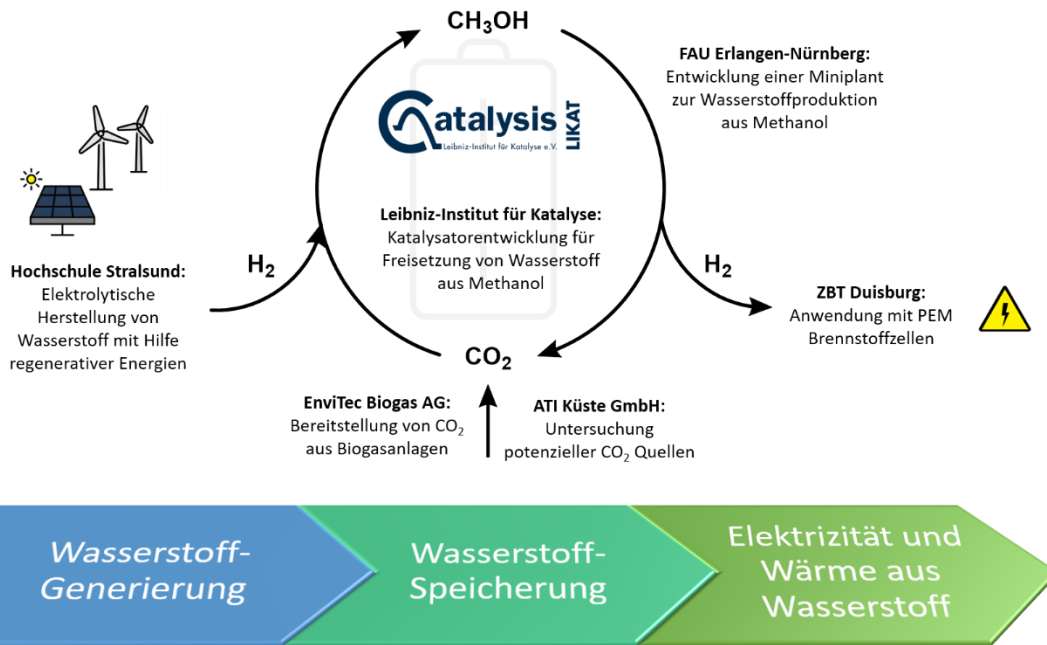


Abb. 1: Sektorkopplung im Projekt Metha-Cycle: Ein interdisziplinäres Konsortium verbindet zum ersten mal Stromerzeugung aus regenerativen Energien, Elektrolyse, katalytische Bindung von Wasserstoff in Methanol und anschließende Freisetzung und Verstromung des Wasserstoffs in Brennstoffzellen.

LIKAT: Expertise zu Wasserstoff

LIKAT-Chemiker und -Chemikerinnen forschen seit längerem an der Speicherung von Energie aus erneuerbaren Quellen. Anfang der 2000-er Jahre gelang es ihnen als erstem Labor, Ameisensäure als Wasserstoffspeicher zu nutzen und quasi bei Raumtemperatur  $H_2$  zu gewinnen. Dr. Junge: „Für uns lag es nahe zu erkunden, ob das auch für Methanol möglich ist.“ Methanol ist noch effektiver als Ameisensäure: Es vermag fast die dreifache Menge an Wasserstoff chemisch zu binden. Doch üblicherweise braucht es hohen Druck und Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius, um aus dem Methanol wieder den Wasserstoff zu gewinnen. Das macht eine allgemeine Anwendung wenig attraktiv.

2013 beschrieben LIKAT-Chemiker und -Chemikerinnen im Magazin Nature, wie sie mithilfe eines Ruthenium-Katalysators bei milden Bedingungen unter hundert Grad Celsius aus einer wässrigen Methanollösung  $H_2$  und  $CO_2$  erzeugten. Diese Reaktion galt es nun zu optimieren. Denn um z.B. eine Brennstoffzelle dauerhaft befeuern zu können, muss der Prozess ausreichend  $H_2$  pro Zeiteinheit zur Verfügung stellen, und dies auch in gewisser Reinheit.

Der Weg: „mechanistische“ Analysen

Zu diesem Zweck nahm sich die Forschergruppe um Dr. Junge und LIKAT-Direktor Prof. Matthias Beller vor, die molekularen Abläufe der Reaktion zu analysieren. Mit Partnern für ein förderfähiges Verbundprojekt war Henrik Junge schon im Gespräch. Ziel der Forschungen war es von Anfang an, „das Aufkommen regenerativer Energie von ihrem Verbrauch zu entkoppeln“, wie er sagt. Inzwischen begann alle Welt über die Rolle von Wasserstoff und Methanol für eine Energiewende zur Rettung des Klimas nachzudenken. Das BMWi übernahm schließlich im Herbst 2016 die Förderung von *Metha-Cycle* für dreieinhalb Jahre mit einem Gesamtumfang von insgesamt 1,8 Millionen Euro.

Die LIKAT-Forscher und -Forscherinnen analysierten für ihren Teil, wie der Ruthenium-Katalysator in der Methanollösung arbeitet, um zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zu kommen und somit den Wasserstoff wieder freizusetzen. Bei diesen „mechanistischen Untersuchungen“, wie sie die nennen, entdeckten sie drei kaskadenartig verbundene Schritte, an deren Ende jeweils schon ein Teil des Wasserstoffs und zusätzlich eine Substanz entsteht, ein sogenanntes Intermediat, das dann im Beisein des Katalysators weiterverarbeitet wird.

Dr. Junge: „Der dritte Schritt erwies sich als der langsamste, der bremste das gesamte System.“ Um die Kaskade auf Trab zu bringen, entschieden die Forscher und Forscherinnen sich letztlich für ein bi-katalytisches System: sie gaben ihrem Ruthenium-Katalysator als Helfer einen zweiten Katalysator beiseite. Überraschenderweise brauchten sie dazu ihren ersten Katalysator nur etwas zu modifizieren.



Abb. 2: Mechanistische Untersuchungen finden im Labormaßstab statt; Wasserstofffreisetzung an immobilisierten Katalysator im Reaktor.

#### Letzter Schliff in Erlangen

In Erlangen machten die beteiligten Partner am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (CRT) der FAU den Katalysator schließlich für einen kontinuierlichen Prozess in der Testanlage fit, mit der das Forschungskonsortium die Funktionstüchtigkeit des Konzepts letztlich unter Beweis stellte. Sie imprägnierten einen festen hochporösen Träger mit dem katalytisch aktiven Komplex aus Rostock. Über diesem Träger fließen kontinuierlich Methanol- und Wasserdampf. Ebenso kontinuierlich wird der entstandene Wasserstoff abgeleitet, um in der angeschlossenen Brennstoffzelle sofort verstromt zu werden.

#### Literatur:

C. H. Schwarz, A. Agapova, H. Junge, M. Haumann, *Catalysis Today* **2020**, 342, 178-186; Immobilization of a selective Ru-pincer complex for low temperature methanol reforming – material and process improvements.