

KOELEKTROLÝZA JAKO NÁSTROJ PRO VÝROBU HODNOTNÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK

PETRA DVOŘÁKOVÁ RUSKAYOVÁ,
ANNA TOCHÁČKOVÁ a MARTIN ŠILHAN

Centrum Výzkumu Řež s.r.o., Hlavní 130, 250 68 Husinec-Řež

Petra.Ruskayova@cvrez.cz

Došlo 3.8.20, přijato 11.11.20.

Klíčová slova: koelektrolýza, syntézní plyn, voda, CO₂

Obsah

1. Úvod
2. Princip koelektrolýzy
3. Výzkum koelektrolýzy a navazujících procesů
4. Demonstrační projekty
 - 4.1. Koelektrolýza H₂O/CO₂
 - 4.2. Koelektrolýza H₂O/N₂
5. Závěr

1. Úvod

Koelektrolýza je proces současné elektrolýzy alespoň dvou látek v jednom elektrolyzátoru. Kromě komerčně zralé technologie chlor-alkalické elektrolýzy je v současné době nejvíce rozvíjena především vysokoteplotní koelektrolýza vody s oxidem uhličitým, která produkuje syntézní plyn (směs CO a H₂), ze kterého je možné vyrábět paliva a další chemické látky, které jsou běžně získávané z ropy¹. Tato výroba je založená na Fischerově-Tropschově syntéze a jejími produkty mohou být CO₂-neutrální uhlovodíky. Pojem CO₂-neutrální uhlovodíky nejčastěji označuje uhlovodíky vyráběné s využitím obnovitelných zdrojů energie (OZE) nebo konvenčními technologiemi s využitím zachytávání CO₂. Podle platné legislativy je nutné, aby byl CO₂ získán přímou izolací ze vzduchu nebo jako produkt oxidace obnovitelné suroviny. Investiční náklady na koelektrolýzní zařízení (pro proces koelektrolýzy CO₂ s H₂O) jsou zhruba 5000 €/kW_e (cit.²). Výhodou procesu koelektrolýzy je možnost využití momentálních přebytků elektrické energie z obnovitelných zdrojů a konverze elektrické energie na chemickou, neboť jde vlastně o akumulaci elektrické energie s přidanou hodnotou.

Koelektrolýzou je možné zpracovávat např. směs dusíku a vody za vzniku amoniaku. První elektrolytická syntéza amoniaku byla provedena v roce 1998. Za použití H₂ a N₂ při atmosférickém tlaku a teplotě 570 °C bylo dosaženo konverze přes 78 %. Při koelektrolýze CO₂/H₂O

i N₂/H₂O vzniká jako vedlejší produkt čistý kyslík, který se tvoří na anodě³. Další výzkum se zabývá např. koelektrolýzou CO₂ a glycerolu. Glycerol zde může depolarizací anody a tedy oxidací na glycerinaldehyd nebo kyselinu mléčnou snížit spotřebu elektrické energie až o 53 % (cit.⁴), což by vedlo ke zlepšení ekonomiky elektrolýzy CO₂.

V České republice se koelektrolýze věnuje několik pracovišť. Na úrovni základního výzkumu se jedná o Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i., Vysokou školu chemicko-technologickou v Praze, Ústav termomechaniky AV ČR, v. v. i. nebo Laboratoř keramiky Technické univerzity v Liberci. V oblasti aplikovaného výzkumu provozuje Centrum výzkumu Řež elektrolytickou poloprovodní jednotku s elektrickým příkonem 1 kW_e, kterou je možné využít i ke koelektrolýze. Průmyslový výrobce zařízení pro koelektrolýzu v ČR zatím chybí, nejbližší je firma Sunfire GmbH v Drážďanech.

2. Princip koelektrolýzy

Při koelektrolýze oba vstupující reaktanty, zde uvedeny oxid uhličitý a voda, podléhají elektrochemické redukci na katodě (rovnice (1) a (2)) za vzniku H₂, CO a O²⁻. Následně dochází k transportu kyslíkových iontů elektrolytem na stranu anody pomocí stejnosměrného napětí. Hodnota tohoto napětí musí být dostatečná, aby stačila k dosažení reakce a k překonání gradientu parciálního tlaku kyslíku na povrchu anody⁵. Na anodě pak dochází k jejich oxidaci na kyslík za současného uvolnění elektronů (reakce (3))⁶.



Reálně je proces koelektrolýzy složitější než prostá elektrolýza. Při koelektrolýze totiž kromě elektrolytických redukčních kroků dochází i ke katalytickým procesům, konkrétně k reakci vodíku s oxidem uhličitým (rovnice (4)). Při této zpětné reakci vodního plynu (RWGS, reverse water gas shift) vzniká vodní pára a oxid uhelnatý. RWGS je endotermická reakce, která se stává preferovanou při 800 °C (cit.⁷). Podle studií podléhá elektrochemické reakci primárně H₂O a CO₂ následně reaguje se vzniklým vodíkem RWGS reakcí⁶.



V elektrolyzérech s pevnými oxidy (SOEC, solid oxide electrolyzer cell) se provozní teplota koelektrolýzy pohybuje v rozmezí 700–900 °C (cit.⁶). Nejčastěji využívaný elektrolyt je zirkon s 8 mol.% Y₂O₃. Zkoumanými alternativami pak jsou La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O₃, zirkon dupo-

vaný Sc_2O_3 , cerium s Gd_2O_3 nebo s Sm_2O_3 či perovskitové elektrolyty⁵. Elektrody jsou většinou běžně používané, kdy je katoda (vodíková elektroda) vyrobena z Ni cermetu (kompozitní materiál vyrobený spékáním směsi prášků kovů a keramiky) se zirkonem stabilizovaným ytrem (YSZ). Anoda (vzdušná či kyslíková elektroda) často bývá z kompozitu $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$ s YSZ nebo $(\text{La}_a\text{Sr}_b)_w\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$. Studují se také katody pro koelektrolýzu z perovskitů či z oxidů přechodných kovů⁶.

Výhodou využívání elektrolyzérů s pevnými oxidy je možnost využívání tepla i elektrické energie⁷. Koelektrolýza tedy může kromě CO_2 z průmyslových procesů využívat i odpadního tepla. Z hlediska konstrukce rozlišujeme dva typy cel, s mechanicky nosným elektrolytem (ES, electrolyte supported) a s mechanicky nosnou elektrodou. V druhé skupině jsou anody nesené (AS, anode supported) a katodou nesené cely. Z geometrického hlediska lze pak konstrukce rozdělit mezi planární a tubulární typ. Jelikož SOEC jsou převážně tvořeny tenkou keramickou desíčkou či trubičkou, potřebují nosnou oporu, kterou zajišťuje buď elektrolyt (ES), nebo vodíková elektroda (AS). Cely AS jsou považovány za velmi slibné pro využití v koelektrolýze. Mají totiž oproti celám ES nižší ohmické ztráty i nižší provozní teplotu 700–800 °C, zatímco ES preferuje teploty nad 800 °C. Nevýhodou cel AS je pak silně porézní nosná vrstva celé cely a její nízká tolerance k redoxním a teplotním změnám⁷. Další zkoumanou formou je tubulární SOEC s vodíkovou elektrodou na vnitřní straně, na kterou je možné surovinu přivádět pod tlakem. Na vnější elektrodu je pak přiváděn vzduch⁸.

Stejně jako u elektrolyzy SOEC i u koelektrolýzy musí být vstupní surovina čistá. Tato skutečnost limituje využívání CO_2 ze spalovacích procesů. Ve vodě je problematický výskyt křemíku, např. ze skleněného těsnění článku, který se může ukládat jako SiO_2 v aktivních místech koelektrolýzy a tím výrazně urychlit degradaci zařízení. Také je vhodné udržovat konstantní proud, aby se zabránilo nežádoucí fluktuaci napětí⁷, což do jisté míry komplikuje kombinaci koelektrolýzy a OZE. Tato skutečnost je však řešitelná např. pomocí akumulace nebo pomocí udržování zařízení pro vysokoteplotní elektrolyzu při provozní teplotě a následného horkého startu.

Koelektrolýza $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ má oproti prosté elektrolyze CO_2 několik výhod. Koelektrolýza má relativně velkou rychlost a je nákladově i energeticky efektivnější, má nižší polarizační odpor a přepětí ve srovnání s elektrolyzou CO_2 , podíl RWGS výrazně snižuje spotřebu elektrické energie. V rámci elektrolyzy CO_2 může docházet ke štěpení na uhlík, koelektrolýza je tedy účinnější, s nižšími náklady a vyšší životností⁵. Mezi nevýhody této technologie patří její nízká technologická úroveň připravenosti (TRL, technology readiness level), která se pohybuje v rozmezí 2–4 (cit.⁹). Nízká TRL je také způsobena skutečností, že koelektrolýza $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ zahrnuje 5 různých plynů a je složitější. Výzkum této technologie proto vyžaduje náročné systematické studie.

3. Výzkum koelektrolýzy a navazujících procesů

Zájem o nízkoemisní technologie celosvětově narůstá. Jedná se převážně o spojení elektrolyzy s chemickou syntézou, jako jsou koncepty Power-to-Gas, Power-to-Fuel nebo Power-to-Chemicals (souhrnně Power-to-X). Většina doposud uskutečněných pilotních projektů je zaměřena na výrobu methanu technologií Power-to-Gas (elektrolýza + methanizace), avšak jsou již v provozu i projekty vyrábějící kapalná paliva. Prozatím se jedná především o methanol ze kterého je pak dalšími procesy možné vyrábět vyšší uhlovodíky^{2,10}.

Možná následná výroba uhlovodíků závisí na poměru oxidu uhelnatého a vodíku v produkovaném syntézním plynu. Poměr 1:1 či 2:1 ve prospěch vodíku je vhodný pro Fischerovu-Tropschovu syntézu. Poměr 2:1 je také vhodný pro alkoholovou syntézu, tedy výrobu methanolu nebo ethanolu. Ještě vyšší množství vodíku (3:1) pak vyhovuje procesu methanizace⁷.

Jak již bylo zmíněno výše, využití koelektrolýzy vody s oxidem uhličitým je zkoumáno hlavně za účelem výroby vyšších uhlovodíků. Jedním ze základních kamenů pro C1 chemii je methanol, který je využíván např. při procesech „methanol to olefins“ a „methanol to gasoline“, – tedy na výrobu paliv a alkenů. Chemie C1 je souhrnně označení způsobů syntézy organických uhlikatých látek na bázi jednoduhlikatých sloučenin, jako jsou právě methanol, methan nebo syntézní plyn. V cit.¹¹ je zpracováno porovnání způsobů výroby methanolu z vody a CO_2 . Práce obsahuje především různé možnosti výroby syntézního plynu, kombinují zde elektrolyzu, koelektrolýzu, RWGS i reakci vodního plynu.

Výzkum koelektrolýzy začal v 60. letech v NASA, kdy koelektrolýza oxidu uhličitého a vody měla sloužit k výrobě kyslíku v ponorkách a kosmických lodích^{11,12}. Následně v 70. letech bylo navrženo využití koelektrolýzy pro generování O_2 v atmosféře na Marsu. V 90. letech pak výzkum přešel k možnosti využívat tuto koelektrolýzu přes den k produkci paliva a kyslíku a v noci k produkci elektřiny v režimu palivového článku. Od začátku 21. století jsou po celém světě zkoumány možnosti vývoje nových materiálů pro zvýšení životnosti, výkonu a snížení výrobních nákladů. S plánováním nových misí na Měsíc a následně Mars (2004) došlo k významnému rozvoji vysokoteplotní koelektrolýzy¹².

Při využití koelektrolýzy k methanizaci byly vypočítány náklady na koelektrolýzu, které se při různých scénářích pohybují od 8 do 67 USD/MWh. Studie kombinace koelektrolýzy s Fischerovou-Tropschovou syntézou ukázala, že vhodnými zdroji energie jsou přebytečná větrná nebo jaderná elektřina, popř. solární energie ve vhodných regionech, a náklady na výrobu paliv tímto způsobem jsou srovnatelné s technologií přeměny biomasy na kapalinu¹².

4. Demonstrační projekty

4.1. Koelektrolýza $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$

Dánská společnost Haldor Topsøe ve spolupráci s několika dalšími spustili projekt BioGas – SOEC, který byl ukončen v roce 2012 a zabýval se technologickou a ekonomickou proveditelností využití bioplynu a SOEC pro produkci methanu pro dánský zemní plyn. Tento syntetický zemní plyn obsahoval min. 96 mol.% methanu, byl vysušen ochlazením pod $-8\text{ }^\circ\text{C}$ a stlačen na 40 bar. V rámci projektu byly otestovány dvě cesty výroby, koelektrolýza vody a CO_2 z bioplynu s následnou methanizací a SOEC vodní páry s methanizací vzniklého vodíku s bioplynem. Použitý elektrolyzátor využívá elektřinu z větrných elektráren. Technologie by měla zpracovat zhruba $860\text{ Nm}^3/\text{h}$ bioplynu s obsahem 35 % CO_2 . Bioplyn se před vstupem do koelektrolýzy čistí buď vymýváním nebo adsorpcí se změnou tlaku (PSA, pressure swing adsorption). Následně se bioplyn smíchá s vodní párou, která sloužila jako chladič médium pro methanizaci a společně tvoří vstupní proud do SOEC. Produkovaný syntézní plyn je veden do methanizačního reaktoru a produkovaný kyslík je možné využívat k biologickému odstraňování síry. V rámci projektu byla experimentálně zkoumána hypotéza zapojení koelektrolýzy s methanizací do jednoho kroku. Bohužel niklové elektrody SOEC katalyzují spíše reverzní reakci k methanizaci, tedy parní reforming. Tento problém je možné řešit cílenou a kontrolovanou otravou katalyzátoru zbytkovým množstvím síry, která snižuje aktivitu reformingu. Při porovnání těchto dvou cest je pro koelektrolýzu potřeba o 100 kW vyšší příkon SOEC. Také spotřeba elektrické energie na přehřev je vyšší, na druhou stranu je methanizace CO s H_2 výrazně rychlejší a vyžaduje nižší provozní tlak než methanizace CO_2 . Při porovnání celkové účinnosti procesů (vztaženo na výhřevnost) vychází 89,4 % pro koelektrolýzu a 90,3 % pro elektrolyzu¹³.

Projekt ECo (Efficient Co-Electrolyser for Efficient Renewable Energy Storage) byl podporovaný v letech 2016–2019 z programu Horizon 2020. V rámci projektu došlo k vývoji a úspěšnému testování tří verzí jednotky s SOEC, která umožňuje koelektrolýzu H_2O a CO_2 při teplotách o 50–100 $^\circ\text{C}$ nižších, než je běžná provozní teplota SOEC. Dochází tedy k výraznému snížení míry degradace zařízení. Byla vyvinuta i čtvrtá, vylepšená varianta zařízení, ale prozatím byla testována pouze v malém měřítku. Rychlost degradace jednotek odpovídá poklesu účinnosti menšímu než 1 % za 1000 h (cit.¹⁴). Jednotky jsou navrženy s ohledem na fluktuace v dodávce elektrického proudu a zahrnují katalytickou výrobu uhlovlíků, především methanu, v reaktoru s pevným ložem při teplotách 200–500 $^\circ\text{C}$ a tlaku 5–30 bar. Cílem návrhu byla maximalizace účinnosti zařízení a výtěžku methanu. Systém při testech dosáhl účinnosti až 94 % (vztaženo na spalné teplo). Nejnákladnější je provoz elektrolyzátoru, dostupnost levné elektrické energie z obnovitelných zdrojů je proto klíčová. Součástí projektu byla i případová studie integrace jednotky v různých provozech. Projekt využil dat z 20MW bioplynové stanice a modeloval dopady a pro-

dukci biomethanu pro zemní plyn v kombinaci s koelektrolýzním zařízením SOEC a methanizací v Dánsku, Německu, Francii a Švédsku¹⁵. Na základě dat z německých cementáren byl sestaven model cementárny ve variantách pro Španělsko, Francii a Německo, který popisoval recyklaci produkovaného CO_2 a výrobu paliva z něj. Z technicko-ekonomického hlediska se jako nejvýhodnější ukázalo využití v cementárně, kde technologie snížila emise o 239 kt ekv. CO_2 za rok. U ostatních aplikací emise výrazně závisely na využívaném elektrickém proudu¹⁵.

Společnost Sunfire vyrábí od roku 2014 koelektrolýzní zařízení SOEC Sunfire-SynLink produkující syntézní plyn s využitím OZE. Ze syntézního plynu zařízení následně vyrábí tzv. e-Crude, který slouží jako náhrada ropy, a další produkty, jako např. e-naftu nebo e-vosk. V listopadu 2018 společnost úspěšně spustila v rámci projektu Kopernikus zkušební provoz jednotky Sunfire-SynLink v Drážďanech. Účinnost tohoto palivového článku v průmyslu by měla dosáhnout až 80 % s příkonem 10 kW DC (direct current) a produkcí až $4\text{ Nm}^3/\text{h}$ syntézního plynu¹⁶. Technologie koelektrolýzního článku byla vyvinuta v rámci projektu Kopernikus-Project Power-to-X ve spolupráci s Technologickým institutem v Karlsruhe a byla financována německým Spolkovým ministerstvem školství a výzkumu. Technologický institut spojil koelektrolýzu s technologiemi přímého zachytávání CO_2 ze vzduchu (technologie společnosti Climeworks), Fischerovou-Tropschovou syntézou (technologie společnosti INERATEC GmbH) a hydrokrakováním. Systém je uložen v kontejnerové jednotce¹⁴. V roce 2019 zahájila společnost rozšiřování procesu do průmyslového měřítka zařízením s příkonem 150 kW DC jako součást projektu SynLink¹⁶.

Další rozšíření SOEC elektrolyzátorů Sunfire-SynLink do průmyslového měřítka zajišťuje norská firma Nordic Blue Crude, která buduje v průmyslové zóně Herøya první továrnu s kapacitou 20 MW na produkci 8 kt syntetických uhlovlíků ročně, produkovaných z CO_2 , H_2O s využitím OZE. Produkovaný Blue Crude by měl být CO_2 -neutrální alternativou surové ropy. Rafinerie mohou tuto surovinu použít k produkci vosků, chemikálií a pohonných hmot jako je benzin, nafta, petrolej, ale také raketové palivo. Společnost Sunfire předpokládá cenu nižší než 2 Euro za litr Blue Crude. Uvedení továrny do provozu je plánováno na rok 2020. Továrna by měla vyrábět ekologické palivo až pro 13 000 aut, a zabránit tak uvolnění 21 kt CO_2 z fosilních paliv¹⁷.

4.2. Koelektrolýza $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$

Jeden z mála projektů zabývajících se koelektrolýzou $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ pro přímou syntézu amoniaku je demonstrační projekt Delftské technologické univerzity, jehož cílem je dosáhnout účinnosti koelektrolýzy 65–75 %, tedy výrazně vyšší účinnosti, než má Haberova-Boschova syntéza, kterou se dnes amoniak nejčastěji vyrábí. Tato vysoká účinnost je potřebná pro ekonomickou realizovatelnost projektu a konkurenceschopnost vůči současné výrobě. Projekt byl podpořen Nizozemskou radou pro výzkum, BASF,

Shell a dalšími a jeho konec je plánován na rok 2020 (cit.¹⁸).

5. Závěr

Koelektrolýza je v dnešní době významně zkoumaná oblast vysokoteplotní elektrolýzy. Nejvýznamnější je koelektrolýza vody a oxidu uhličitého, kdy dochází k produkci syntézního plynu o složení vodík a oxid uhelnatý. Tento syntézní plyn je pak možné podle jeho poměrového složení použít na výrobu uhlovodíků, ať už methanu, methanolu nebo vyšších uhlovodíků. Jsou zkoumány i jiné možnosti koelektrolýzy jako N₂/H₂O pro výrobu amoniaku.

Technologie koelektrolýzy představuje zajímavou možnost produkce nízkoemisních paliv, organických látek nebo agrochemikálií, její nízká hodnota TRL však vyžaduje další výzkum a vývoj a případné finanční podpory pro demonstrační projekty.

Prezentované výsledky byly finančně podpořeny Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy – projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována na velké infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293.

LITERATURA

- Keçebaş A., Kayfeci M., Bayat M., v knize: *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies* (Calise F., D'Accadia M. D., Santarelli M., Lanzini A., Ferrero D., ed.), kap. 9, str. 299. Academic Press, Londýn 2019.
- Herz G., Reichelt E., Jahn M.: *Appl. Energy* 215, 309 (2018). doi:10.1016/j.apenergy.2018.02.007.
- Amar I. A., Petit Ch. T.G., Mann G., Lan R., Skabara P. J., Tao S.: *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 4322 (2014).
- Verma S., Lu S., Kenis P. J. A.: *Nat. Energy* 4, 466 (2019).
- Andika R., Nandiyanto A. B. D., Putra Z. A., Bilad M. R., Kim Y., Yun Ch. M., Lee M.: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 95, 227 (2018).
- Zheng Y., Wang J., Yu B., Zhang W., Chen J., Qiao J., Zhang J.: *Chem. Soc. Rev.* 46, 1427 (2017).
- Wang Y., Liu T., Lei L., Chen F.: *Fuel Process. Technol.* 161, 248 (2017).
- Gunduz S., Deka D. J., Ozkan U. S., v knize: *Advances in Catalysis*, kap. 3, str. 113. Elsevier, San Diego 2018.
- Dueñas D. M. A., Riedel M., Riegraf M., Costa R., Friedrich K. A.: *Chemie Ingenieur-Technik* 92, 45 (2020).
- Mehran M. T., Yu S. B., Lee D. Y., Hong J. E., Lee S. B., Park S. J., Song R. H., Lim T. H.: *Appl. Energy* 212, 759 (2018).
- Roh K. a 15 spoluautorů: *Green Chem.* 22, 3842 (2020).
- Wulf C., Linßen J., Zapp P.: *Energy Procedia* 155, 363 (2018). doi:10.1016/j.egypro.2018.11.041.
- <https://www.nwo.nl/en/research-and-results/research-projects/i/58/28558.html>, staženo 22. 4. 2020.
- <https://www.greencarcongress.com/2019/01/20190116-sunfire.html>. staženo 20. 7. 2020.
- <https://www.sunfire.de/en/company/news/detail/first-commercial-plant-for-the-production-of-blue-crude-planned-in-norway>, staženo 17. 7. 2020.
- Hagen A.: *Delivarable report*. Fuel cells and hydrogen joint undertaking, Roskilde 2019.
- Sadok R., Benveniste G., Wang L., Clavreul J., Brunot A., Cren J., Jegoux M., Hagen A.: *J. Phys. Energy* 2, 24006 (2020).
- Haldor Topsøe: *Final report*. Haldor Topsøe, Lyngby 2012.

P. Dvořáková Ruskayová, A. Tocháčková, and M. Šilhan (Research Centre Řež): Coelectrolysis as a Tool for the Production of Valuable Chemicals

The article describes the principles of coelectrolysis, as well as selected demonstration projects focused on the production of fuels or chemicals. Current research is mostly focused on the coelectrolysis of water and carbon dioxide, from which low-emission hydrocarbons can be produced. It is also possible to produce nitrogen fertilizers from water and nitrogen by means of coelectrolysis.

Keywords: coelectrolysis, synthesis gas, water, CO₂

Acknowledgment

The presented results were financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports – project LQ1603 Research for SUSEN. The work was carried out on a large infrastructure Sustainable Energy (SUSEN) built within the project CZ.1.05 / 2.1.00 / 03.0108 and CZ.02.1.01 / 0.0 / 0.0 / 15_008 / 0000293.