



SolarChemieR
Innovationsforum

SOLARCHEMIE

Aktueller Forschungsstand und
strategische Diskussion

Januar 2019, Jülich

Heliokon GmbH
www.solarchemieforum.de

Vorwort

Das primäre Ziel des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Innovationsforums SolarChemieR besteht darin, die Solar- und Chemiebranche miteinander zu vernetzen und eine innovationsorientierte Forschung zu fördern. Zum Erreichen dieses Ziels organisiert das Innovationsforum SolarChemieR regelmäßige Veranstaltungen, wie Workshops und Konferenzen, die den Austausch und Wissenstransfer zwischen den Akteuren dieser Branchen ermöglichen. Dadurch können Verwertungslücken und Innovationsbedarfe identifiziert, neue Ideen generiert und Kooperationen aufgebaut werden, die die Kommerzialisierung der solarchemischen Technologien vorantreiben.

Als Auftaktveranstaltung des neu gegründeten Innovationsforums fand am 17. und 18. Januar 2019 der erste Fachkongress SolarChemieR in Jülich statt. Zu diesem Anlass veröffentlicht das Forum die vorliegenden Hintergrundmaterialien zum Stand der Forschung und die strategischen Diskussionen rund um das Thema Solarchemie.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Inhaltsverzeichnis	2
Abkürzungsverzeichnis.....	3
1 Solarchemie.....	4
2 Innovationsforum SolarChemieR.....	5
3 Stand der Forschung	7
3.1 (Konzentrierende) Solarchemische Technologien.....	7
3.1.1 Solarisierte thermochemische Reaktionen.....	9
Endotherme Reaktionen von Fluiden.....	9
- Reformierung von Kohlenwasserstoffen	9
- Cracken von Kohlenwasserstoffen	10
- Solare Herstellung von Carbon-Nanotubes und Fullerenen	11
Endotherme Reaktion von Feststoffen	11
- Kalzinierung (Kalkbrennen)	12
- Vergasung von Biomasse / Kohle	12
- Solare Gewinnung von Metallen.....	12
- Solares Recycling und Abfallbehandlung	12
3.1.2 Neue solar-thermochemische Reaktoren	13
- Zweistufiger thermochemischer Kreisprozess zur Wasser- und CO ₂ -Spaltung	13
- Hybrider Schwefelsäurekreisprozess	14
- Solare Luftzerlegung	15
3.1.3 Solarthermie in Hilfsprozessen der chemischen Industrie.....	16
3.2 Chemische Produkte für konzentrierende Solarthermie	17
3.2.1 Wärmespeicher	17
Thermochemische Wärmespeicher	18
Salzspeicher	20
3.2.2 Wärmeträgermedien	20
Synthetische Öle.....	21
Salzschmelze	21
Flüssigmetalle.....	22
4 Strategische Diskussion.....	23

Abkürzungsverzeichnis

BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BP	Biphenyl
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CSP	Concentrated Solar Power
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DPO	Diphenylether
F&E	Forschung und Entwicklung
KIT	Karlsruhe Institute of Technology
KMU	kleines und mittleres Unternehmen
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PtL	Power-to-Liquid
PtX	Power-to-X
Redox	Reduktions-Oxidations-Reaktion

1 Solarchemie

Die Solarchemie stellt die Schnittmenge zwischen Solarenergie und Chemie dar. Hierzu gehören zum einen alle Verfahren und Prozesse, die mit Hilfe von Sonnenenergie eine chemische Reaktion in Gang setzen. Zum anderen umfasst sie aber auch alle chemischen Produkte und Prozesse, die in Solaranlagen zum Einsatz kommen.

Der Schwerpunkt des Innovationsforums SolarChemieR liegt auf der konzentrierenden Solarthermie. Die Technologien (Abbildung 1) nutzen die direkte Sonneneinstrahlung, um über thermodynamische und elektrische Umwandlungsprozesse Wärme, Kälte oder Strom zu erzeugen. Dabei wird das Sonnenlicht mittels fokussierender Reflektoren gebündelt und auf einem Absorberrohr bzw. einem einzigen Receiver konzentriert. Je nach Technologie lassen sich können dadurch Konzentrationsfaktoren über 1000-facher der Sonnenstrahlung erreichen.

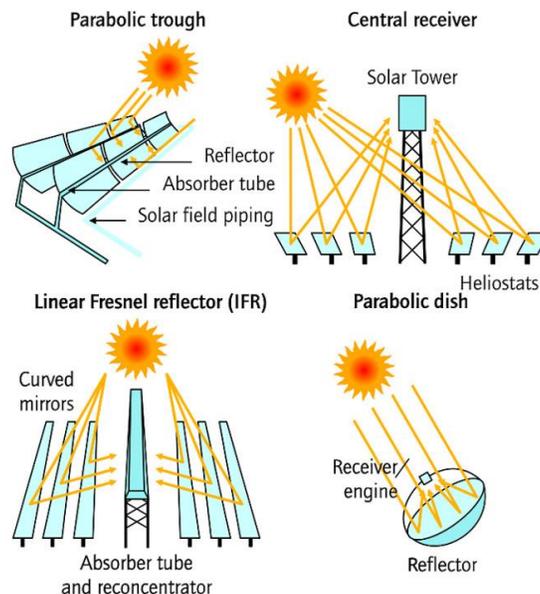


Abbildung 1: Konzentrierende Solarthermie – Haupttechnologien (Quelle: DLR)

Die Nutzung der konzentrierenden Solarthermie zur Stromerzeugung, im Englischen Concentrated Solar Power (CSP), gehört zum Stand der Technik. Im Januar 2019 betrug die weltweit installierte CSP-Leistung ca. 5,5 GW, während sich Projekte mit einer Gesamtleistung von 4,4 GW in der Entwicklungs- und Bauphase befanden¹.

Neben der Stromproduktion stellt die konzentrierende Solarthermie auch eine vielversprechende Möglichkeit dar, Grundstoffe wie z. B. Wasserstoff, Synthesegas oder Ammoniak klimafreundlich mit Hilfe der nahezu unbegrenzt verfügbaren Energiequelle Sonne zu erzeugen. Diese Stoffe werden

¹ <https://www.solarpaces.org/csp-technologies/csp-projects-around-the-world/>

entweder als Kraftstoffe und Energieträger oder als Ausgangsmaterialien weiterer Industrieprodukte verwendet.



Abbildung 2: Solare Herstellung synthetischer Kraftstoffe für Luftfahrt – Projekt SUN-to-Liquid (Quelle: DLR)

Eine weitere Schnittmenge zwischen konzentrierender Solarthermie und Chemie stellen chemische Produkte wie synthetischen Wärmeträgermedien oder verfahrenstechnische Technologien wie thermochemische Speicher dar, die in solarthermischen Kraftwerken zum Einsatz kommen.



Abbildung 3: Thermochemische Energiespeicherung – Calciumhydroxid-System (Quelle: DLR)

2 Innovationsforum SolarChemieR

Das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Innovationsforum SolarChemieR ist ein interdisziplinäres, im Rheinland angesiedeltes Netzwerk aus Unternehmen, Hochschulen und Forschungseinrichtungen. Das Ziel des Netzwerks ist es, die Zusammenarbeit zwischen den Akteuren der Solar- und Chemiebranche im Bereich Innovation und Forschung zu stärken.

Die Entwicklung von solarchemischen Anlagen erfordert eine vielfältige Expertise aus unterschiedlichen Disziplinen. Die Solarforschung stellt als zentraler Akteur aktuell die treibende Kraft bei der Entwicklung dieser Anlagen dar und wird dabei von Unternehmen der Solarindustrie unterstützt. Diese bilden zusammen die erste Säule der Branche. Im Rahmen des Innovationsforums soll eine zweite Säule aus Unternehmen, Verbänden und

Forschungseinrichtungen der Chemie und Verfahrenstechnik aufgebaut werden. Sie bringen das Know-how zur Herstellung und Weiterverarbeitung von chemischen Stoffen mit. Das Einbinden dieser Akteure stärkt die Marktperspektive und hilft dabei, Chemikalien und Prozesse entlang der gesamten Wertschöpfungskette zu identifizieren, die ein Potenzial zur Nutzung der Sonnenenergie bieten. Die Solarisierung von Chemieprozessen erfordert auch Erfahrung und Kenntnisse aus weiteren Bereichen der Industrie und Forschung. Die Entwicklung von solaren Reaktoren erfordert z. B. Kenntnisse aus dem Bereich des Anlagen- und Maschinenbaus. Für die Automatisierung der Anlagen sind Mess- und Regelungstechniker gefragt, während Material- und Oberflächentechniker die Auswahl, Entwicklung und Bearbeitung von Werkstoffen und Komponenten übernehmen können.

Das Ziel des Innovationsforums SolarChemieR besteht darin, durch regelmäßige Veranstaltungen, wie Workshops und Konferenzen, den Austausch und Wissenstransfer zwischen diesen Akteuren zu vereinfachen. Dadurch können sie gemeinsam Verwertungslücken und Innovationsbedarfe identifizieren, neue Ideen generieren und Kooperationen aufbauen, die die Kommerzialisierung der solarchemischen Technologien vorantreiben.

Bei der Netzwerkbildung liegt der Fokus auf der Vernetzung kleiner und mittelständischer Unternehmen (KMU) mit Hochschulen und Forschungseinrichtungen. Durch diese Zusammenarbeit können die KMU ihre begrenzten Kapazitäten für eigene Forschung kompensieren und mit Hilfe der externen Expertise neue Hightech-Lösungen anbieten, die ihre Position auf dem internationalen Markt stärken. Größere Unternehmen können die Rolle von internationalen Multiplikatoren übernehmen. Durch die Nutzung der innovativen solaren Verfahren an ihren Produktionsstandorten können sie ihre Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen reduzieren und einen Beitrag zur Senkung der Treibhausgase leisten. Die Hochschulen und Forschungseinrichtungen können mit Hilfe der Industriepartner ihre Forschungsergebnisse validieren und die Kommerzialisierung ihrer Technologien vorantreiben.

Durch die Gründung des Netzwerks im Rheinland werden zwei regional stark vertretenen Wirtschaftszweige – Solar- und Chemiebranche – miteinander verknüpft. Somit wird die regionale Profilbildung weiter verstärkt. Die Initiatoren des Netzwerks sind jedoch bestrebt, das Netzwerk durch die Einbindung überregionaler Unternehmen und Einrichtungen auszuweiten. Langfristig soll der Innovationsstandort Deutschland als Ganzes durch dauerhafte Kooperationen der Netzwerkmitglieder gestärkt werden.

3 Stand der Forschung

Mit der konzentrierenden Solarthermie (CSP-Technologien) wird Solarstrahlung in Wärme umgewandelt und thermisch genutzt. Die Einbindung der gewonnenen Wärme in chemische Prozesse kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen: Die mit CSP gewonnene Wärme kann in irgendeiner Form in den chemischen Reaktor eingekoppelt werden, um chemische Reaktionen in Gang zu setzen. Sie kann aber auch in Hilfsprozessen genutzt werden, die zum Verdampfen oder Heizen von Fluiden verwendet werden. Die technische Umsetzung ist vor allem für thermochemische Reaktoren relevant. Bei der Nutzung der CSP-Technologien in Hilfsprozessen der chemischen Industrie handelt es sich per Definition um rein thermische Bauteile ohne Einkopplung in die chemischen Reaktoren.

3.1 (Konzentrierende) Solarchemische Technologien

Bei solarthermischen Technologien besteht die wesentliche Innovation in der Regel im Design der Reaktoren, da es die Schnittstelle zwischen bestehender Reaktortechnik bzw. Verfahrenstechnik und konzentrierender Solarthermie darstellt. Grundsätzlich lassen sich diese Systeme in **direkt bestrahlte** und **indirekt beheizte Reaktoren** einteilen². Die grundsätzlichen Konzepte sind in Abbildung 5 und Abbildung 4 schematisch dargestellt.

Bei Ersteren findet die Reaktion in einem bestrahlten Bauteil, dem Solarreaktor, statt. Hierbei kann weiter zwischen einem Reaktor unterschieden werden, in dem das Reaktionsvolumen direkt bestrahlt wird, oder einem, bei dem die Außenhülle des Reaktors bestrahlt und die Wärme durch Wärmeleitung in den Reaktionsraum transportiert wird. Bei direkt bestrahlten Reaktoren dient in der Regel der Katalysator gleichzeitig als Absorber für die Solarstrahlung. Sofern die Reaktion in einer kontrollierten Atmosphäre stattfinden soll, muss der Strahlungseintrag durch ein Quarz-Glas oder ein anderes transparentes Bauteil erfolgen. Diese Glasscheibe wird derzeit als limitierendes Bauteil für die Skalierung der direkt bestrahlten Reaktoren angesehen. Es wurden bisher keine Fenster mit einem Durchmesser von mehr als 700 mm erfolgreich im Hochtemperaturbereich eingesetzt.

Beim indirekt beheizten Konzept wird ein Wärmeträgermedium in einem bestrahlten Solarreceiver aufgeheizt und transportiert die Wärme zu einem räumlich getrennten Reaktor, in dem die Reaktion stattfindet. Das Wärmeträgermedium wird je nach den Anforderungen der Reaktion, insbesondere dem erforderlichen Temperaturniveau, gewählt. Hierbei kommen unterschiedliche Wärmeträgermedien, wie Thermoöl, Salzschnmelze, Luft oder andere Gase, sowie Partikel in Frage. Der zentrale Einflussfaktor für die Effizienz von Solarreceivern ist die Temperatur, die mit der vierten Potenz (T^4) die Abstrahlung und damit die Energieverluste beeinflusst. Gleichzeitig ist für einen zufriedenstellenden Umsatz in endothermen Reaktionen in der Regel eine hohe Temperatur nötig. Es ist daher immer ein zentrales Ziel bei der Auslegung eines indirekt beheizten Prozesses, die Temperaturdifferenz zwischen Solarreceiver und Reaktor zu minimieren.

² Vgl. von Storch, H. (2016). Methanol production via solar reforming of methane. Dissertation, RWTH Aachen. Retrieved from <https://publications.rwth-aachen.de/record/661077/files/661077.pdf>

Viele Wärmeträgermedien sind hinsichtlich ihres Temperaturniveaus begrenzt. Flüssigsalzsysteme beispielsweise werden in der Regel in einem Temperaturbereich zwischen 290°C und 565°C betrieben. Durch eine Optimierung der Wärmeträgermedien in Bezug auf ihren Temperaturbereich kann die Effizienz der Prozesse erhöht werden.

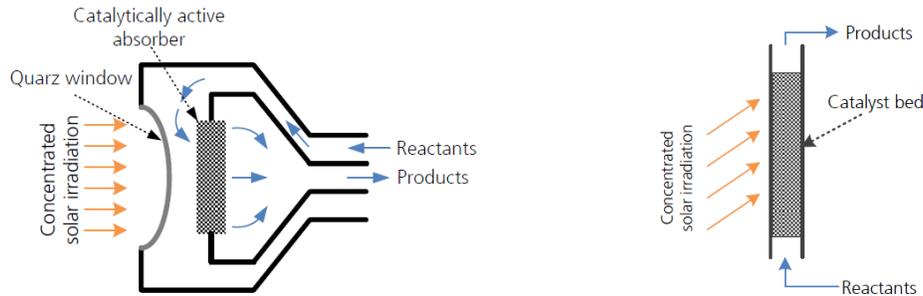


Abbildung 4 – Konzept eines direkt solar-beheizten Reaktors mit Strahlungseintrag in den Reaktionsraum (links) und Wärmeleitung durch die Reaktorwand (rechts)²

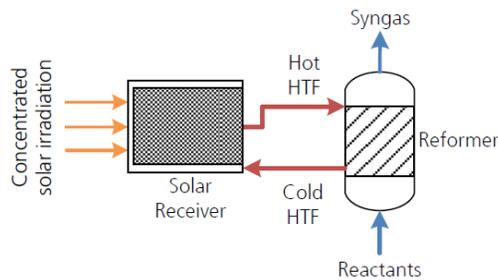


Abbildung 5 – Konzept eines indirekt solar-beheizten Reaktors²

Der zentrale Vorteil von direkt bestrahlten Solarreaktoren gegenüber indirekt beheizten liegt in ihrem höheren Wirkungsgrad. Bei direkt bestrahlten Solarreaktoren findet die Reaktion am Ort der Absorption, d.h. am heißesten Punkt des Systems statt. Bei indirekt beheizten Reaktoren gibt es aufgrund der endlichen Wärmeübertragfläche eine Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträgermedium und Reaktanten, die einen niedrigeren Wirkungsgrad verursacht. Durch die Trennung der Absorption der Solarstrahlung von der Reaktion bieten die indirekt beheizten Systeme mehr Freiheitsgrade in der Auslegung der Anlage als die direkt bestrahlten. So lassen sich beispielsweise Wärmespeicher oder eine Zufeuerung von Brennstoffen integrieren, die den Betrieb des Reaktors auch während Zeiten niedriger Einstrahlung oder ohne Sonnenschein erlauben. Dies kann für den wirtschaftlichen Betrieb der Anlage ein relevanter Vorteil sein.

Eine allgemeine Bewertung, ob direkt bestrahlte oder indirekt beheizte Konzepte vorteilhafter sind, lässt sich nicht durchführen. Je nach Anwendungsfall und Randbedingungen muss hier von Fall zu Fall eine Bewertung durchgeführt werden.

3.1.1 Solarisierte thermochemische Reaktionen

Endotherme Reaktionen von Fluiden

- Reformierung von Kohlenwasserstoffen

Die Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist wahrscheinlich der solarchemische Prozess, der am weitesten entwickelt ist. Er wurde vielfach in relevantem Maßstab (>>10 kW Strahlungsleistung) demonstriert und in verschiedenen Reviews diskutiert³. Hierbei wurden sowohl direkt bestrahlte als auch indirekt beheizte Konzepte demonstriert. Darüber hinaus gibt es verschiedene Einsatzzwecke, für die die Reformierung erprobt wurde. Grundsätzlich wird bei der Reformierung Synthesegas erzeugt. Dieses kann, wie konventionell erzeugtes Synthesegas, zu reinem Wasserstoff aufbereitet werden oder zur Erzeugung von Methanol oder Fischer-Tropsch-Produkten genutzt werden. Bei der Reformierung kann zwischen Dampfreformierung mit Wasserdampf und Trockenreformierung mit CO₂ unterschieden werden. Während die Dampfreformierung zum Stand der Technik gehört, wird die Trockenreformierung seit mehreren Jahren als Option zur Nutzbarmachung von CO₂ diskutiert. Das macht jedoch technisch nur dann Sinn, wenn die Energiezufuhr nicht fossil geschieht⁴. Eine Kombination beider Reaktionen könnte Vorteile bei der Einstellung der Produktgaszusammensetzung mit sich bringen. Die beiden Reaktionen sind im Folgenden dargestellt:

Dampfreformierung von Methan: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$, Reaktionsenthalpie: 206 kJ/mol

Trockenreformierung von Methan: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$, Reaktionsenthalpie: 247 kJ/mol

Im Bereich der Methan- oder Erdgasreformierung wurden bereits direkt bestrahlte Receiver-Reaktoren mit katalytisch beschichtetem Absorber bis 400 kW_{th} getestet (z.B. SOLREF-Projekt). In der Vergangenheit gab es auch Forschungsprojekte mit direkt bestrahlten Reaktorrohren (CSIRO-Projekte) sowie indirekt beheizten Reaktoren. Bei den indirekten Konzepten wurden vor allem Salzschmelze (ENEA-Projekte) oder Luft (ASTERIX-Projekt, aktuell INDIREF-Projekt) als Wärmeträgermedien genutzt.

Insbesondere bei der Trocken- oder gemischten Reformierung ist die Nutzung von Solarstrahlung als Wärmequelle interessant, da hiermit CO₂ umgesetzt werden kann, ohne auf Seiten der Wärmebereitstellung weiteres CO₂ zu erzeugen. Ein weiterer potenziell attraktiver Anwendungsbereich in diesem Zusammenhang ist das Upgrading von CO₂-reichen

³ Vgl. z.B. Agrafiotis, C., von Storch, H., Roeb, M., & Sattler, C. (2014). Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29(0), 656-682. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.050>

Oder Sheu, E. J., Mokheimer, E. M., & Ghoniem, A. F. (2015). A review of solar methane reforming systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(38), 12929-12955. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.005>

⁴ von Storch, H.; Becker-Hardt, S.; Sattler, C. (Solar) Mixed Reforming of Methane: Potential and Limits in Utilizing CO₂ as Feedstock for Syngas Production – A Thermodynamic Analysis. *Energies* **2018**, *11*, 2537.

Methanströmen, wie z.B. Biogas oder Deponiegas. Das Ziel ist, den Brennwert der Gase durch die solare Reformierung zu erhöhen. Dies hat gleichzeitig den positiven Effekt, dass das Verbrennungsverhalten dieser Gasarten bspw. in Gasmotoren verbessert wird. Ein Beispiel für diese Anwendung ist das Projekt SolBiopolysy, in dem Deponiegas solar-reformiert und anschließend in einem Motor in Strom umgewandelt wurde⁵.

Mehrere Studien prognostizieren für die solare Reformierung eine konkurrenzfähige Wirtschaftlichkeit, sowohl zur Wasserstoffherzeugung⁶ als auch als Teil der Methanolherstellung⁷: Möller et al.⁶ haben schon im Jahr 2005 einen Preis von 4,5 – 4,7 ct€/KWh für Wasserstoff aus einer solaren Reformierungsanlage ermittelt. Diese Kosten können vor dem Hintergrund schnell sinkender Komponentenkosten für CSP-Anlagen (vgl. Dieckmann et al.⁸) für die nahe Zukunft noch niedriger eingeschätzt werden. Die Kosten der Methanolherstellung mittels solarer Reformierung wurden von von Storch et al.⁷ ermittelt und zur besseren Vergleichbarkeit in CO₂-Vermeidungskosten ausgedrückt. Es wurde gezeigt, dass schon heute Vermeidungskosten von nur 75 \$/t_{CO2} erreicht werden können. Diese sind niedriger als viele realisierte Maßnahmen zur Nutzung erneuerbarer Energien.

- **Cracken von Kohlenwasserstoffen**

Neben der Reformierung von Kohlenwasserstoffen gab es auch verschiedene Aktivitäten zum solaren Cracken von Kohlenwasserstoffen. Cracken steht für das thermische Spalten von Kohlenwasserstoffen. Bei den solaren Prozessen wurde insbesondere das Cracken von Methan untersucht. Diese Reaktion benötigt weniger thermische Energie als die Reformierung von Methan. Sie wurde insbesondere in direkt bestrahlten Receiver-Reaktoren demonstriert, sowohl in Konzepten mit Wärmeleitung durch die Wand als auch unter Nutzung eines transparenten Fensters. Diese lagen jedoch in einem deutlich kleineren Maßstab (einstellige und niedrige zweistellige kW-Bereiche) als die solare Reformierung.

Methan-Cracking: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, Reaktionsenthalpie: 75,6 kJ/mol

Das Methan-Cracken ist besonders attraktiv, da der Kohlenstoff als Feststoff anfällt und so ohne aufwändiges Trennverfahren anderweitig genutzt werden kann. Somit stellt er ein wertvolles Nebenprodukt in dem Prozess dar. Wird der anfallende Kohlenstoff längerfristig gebunden, ist der Prozess gänzlich frei von direkten CO₂-Emissionen. Beim solaren Methan-Cracken besteht aktuell Forschungsbedarf: zum einen bei der Handhabung der hohen Reaktortemperaturen und zum anderen bei der Ablagerung des anfallenden Kohlenstoffs auf den Reaktorwänden. Die

⁵ https://cordis.europa.eu/project/rcn/86588_en.html

⁶ Möller, S., Kaucic, D., Sattler, C. (2006). Hydrogen production by solar reforming of natural gas: A comparison study of two possible process configurations. *Journal of Solar Energy Engineering*, 128 (Februar 2006), 16-23.

⁷ von Storch, H., Roeb, M., Stadler, H., Sattler, C., & Hoffschmidt, B. (2017). On the economics of solar chemical processes - case study for solar co-production of methanol and power *Solar World Congress 2017*. Abu Dhabi.

⁸ Dieckmann, Simon, et al. "LCOE reduction potential of parabolic trough and solar tower CSP technology until 2025." AIP Conference Proceedings. Vol. 1850. No. 1. AIP Publishing, 2017.

Ablagerungen führen zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs. Dies kann wiederum zur Überhitzung und zum Versagen der Bauteile führen. Des Weiteren können die Ablagerungen den Druckverlust bis hin zu einer Verstopfung erhöhen. Neuere Ansätze verfolgen die Idee, das Methan-Cracken in einem Flüssigmetallbad durchzuführen^{9,10}. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass der feste Kohlenwasserstoff auf dem Flüssigmetallbad aufschwimmt und keine wärmeübertragenden Flächen besetzt. Darüber hinaus sind höhere Umsätze als in anderen Konzepten beobachtet worden.

Neben dem Cracken von Methan ist auch das solare Cracken von Ethan denkbar. In diesem industriell weit verbreiteten Prozess wird Ethan thermisch zu Ethen gecrackt, Wasserstoff fällt als Nebenprodukt an. Der Prozess läuft bei moderaten Temperaturen von 800°C – 900°C ab und ist daher grundsätzlich dafür geeignet, solar beheizt zu werden. Außerdem wird dem Reaktor Wasserdampf hinzugegeben, dessen Bereitstellung große Energiemengen benötigt, die solar bereitgestellt werden können. Bisher ist die einzige praktische Erprobung die Demonstration der Machbarkeit im Labormaßstab an der Oregon State University¹¹.

Cracken von Ethan: $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$

- **Solare Herstellung von Carbon-Nanotubes und Fullerenen**

Die Herstellung von Carbon-Nanotubes und Fullerenen kann durch Methan-Cracken zwischen 500 und 750°C unter Zugabe von Katalysatoren erfolgen, die je nach gewünschtem Endprodukt variieren. Diese wurde von verschiedenen Forschergruppen, unter anderem Weizmann Institute, Rice University, National Renewable Energy Laboratory (kurz: NREL) und Centre National de la Recherche Scientifique (kurz: CNRS), mit bis zu 50 kW Strahlungsleistung demonstriert. Bei CNRS ist geplant, die Technologie im Bereich von über 300 kW zu demonstrieren.

Endotherme Reaktion von Feststoffen

Solarstrahlung kann auch für eine Vielzahl endothermer Feststoffreaktionen die benötigte Energie bereitstellen. Hierbei besteht jedoch bei den meisten Anwendungen weiterhin Forschungsbedarf hinsichtlich der Ablagerung von Staub am Fenster oder an den Reaktorwänden. Im Fall von Fenstern – direkt bestrahlten Reaktoren – wird die Strahlung von den Staubablagerungen am Fenster absorbiert. Hierdurch erhitzt sich das Fenster stark und wird innerhalb kurzer Zeit beschädigt. Im

⁹ Solares Konzept: Zheng, Z. J., & Xu, Y. (2018). A novel system for high-purity hydrogen production based on solar thermal cracking of methane and liquid-metal technology: Thermodynamic analysis. *Energy Conversion and Management*, 157, 562-574.

¹⁰ Nicht-solar beheizt: Geißler, T., Abánades, A., Heinzl, A., Mehrvaran, K., Müller, G., Rathnam, R. K., ... & Weisenburger, A. (2016). Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 299, 192-200.

¹¹ Vgl. *Using Solar Thermal for Chemical Processing* von Nick AuYeung et al., vorgetragen im *International Workshop on Solar Thermochemistry*, Jülich 12-14. September 2017, <https://www.egr.msu.edu/solarthermochemistryworkshop/sites/default/files/content/AuYeung%20Juelich.pdf>

Fall von indirekt beheizten Reaktoren, die die Energie durch eine Wärmeleitung in den Reaktionsraum transportieren, ist die Wärmeflussdichte sehr gering. Bei den Reaktoren, die offen zur Umgebung betrieben werden, gibt es diese Einschränkung nicht.

- **Kalzinierung (Kalkbrennen)**

Der Kalzinierungsvorgang, in dem Kalkstein unter Freisetzung von CO_2 zu Branntkalk reagiert, läuft bei ca. 900°C ab. Die Bereitstellung der nötigen Energie durch konzentrierte Solarstrahlung wurde bereits demonstriert. Hierfür wurden Drehrohröfen und Wirbelschichtreaktoren sowie Zyklonreaktoren eingesetzt. Obwohl diese Reaktion unter Umgebungsluft stattfindet und damit grundsätzlich kein Fenster am Reaktor nötig wäre (offener direkt bestrahlter Reaktor), wurden in den vergangenen Forschungsvorhaben Reaktoren mit Fenster verwendet (geschlossener direkt bestrahlter Reaktor). Somit konnte das Austreten des stark staubenden Materials aus dem Reaktor verhindert werden. Hier besteht weiterhin Forschungsbedarf. Die bisher demonstrierten Anwendungen lagen im Maßstab bis 50 kW und konnten zufriedenstellende Umsätze von Kalkstein erreichen.

- **Vergasung von Biomasse / Kohle**

Neben der solaren Reformierung von gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen kann auch die Vergasung von festen kohlenstoffhaltigen Stoffen, wie Kohle oder Biomasse, solar erfolgen. Hierbei wird ähnlich wie bei der solaren Reformierung von Methan Wasserdampf zusammen mit Biomasse bzw. Kohle in den Reaktor gegeben. Diese Technologie wurde bisher nur vereinzelt für Biomasse oder Abfallstoffe im Maßstab > 100 kW demonstriert.

- **Solare Gewinnung von Metallen**

Die solare Herstellung von Metallen aus dem jeweiligen Oxid wird insbesondere für Zink und Aluminium in Betracht gezogen. Das Paul-Scherrer-Institut hat diesen Prozess in einem zwei-Cavity-Receiver-Reaktor im Maßstab von 300 kW durchgeführt. Der Reaktor benötigt ein konzentratorseitiges Beam-Down-Konzept. Dieses Konzept erlaubt jedoch nur einen Batch-Betrieb. Weitere Ideen für einen kontinuierlichen Betrieb werden derzeit nicht weiterverfolgt, da das Paul-Scherrer-Institut seine Aktivitäten im Bereich der Solarforschung nicht fortführt.

Die Herstellung von Aluminium wurde von verschiedenen Forschergruppen untersucht, in der Regel mit wenig Erfolg und nur im Labormaßstab. Anspruchsvolle Reaktionsbedingungen (hohe Temperatur, niedriger Druck) sowie Nebenprodukte stellen die hauptsächlichen Herausforderungen für die solare Aluminiumherstellung dar.

- **Solares Recycling und Abfallbehandlung**

Es gibt verschiedene Ansätze, die konzentrierende Solarthermie für die Unschädlichmachung von gefährlichen Abfällen zu nutzen. Am Paul-Scherrer-Institut wurden beispielsweise anfallender Staub aus einem Lichtbogenofen und Shredderrückstände von Autos mit Kohlenstoff und Methan bei ca. 1000°C reduziert, um die im Abfall befindlichen Metalloxide wiederzugewinnen. Hierbei konnten hohe Rückgewinnungsquoten, insbesondere von Zink, erzielt werden. Der technische Aufbau war identisch mit dem Aufbau für die oben genannte Gewinnung von Primärzink.

Eine weitere Anwendungsoption ist das Einschmelzen von Aluminiumschrott, um recyceltes Aluminium zu gewinnen. Dies wurde im 10 kW Maßstab am Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt bei ca. 800°C in einem solar beheizten Drehrohrofen durchgeführt. Ein Vorteil des Aluminiumschmelzens ist, dass es grundsätzlich unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt werden kann. Somit ist prinzipiell kein Fenster am Solarreaktor nötig, an dem sich Staub ablagern kann. Weitere Arbeiten hierzu laufen aktuell im Rahmen des SOLAM-Projektes am DLR.

3.1.2 Neue solar-thermochemische Reaktoren

- Zweistufiger thermochemischer Kreisprozess zur Wasser- und CO₂-Spaltung

Der wohl am meisten untersuchte solarchemische Prozess ist der zweistufige Kreisprozess zur Spaltung von Wasser und CO₂ (kurz: Redox-Kreisprozess). Hierbei wird ein Metalloxid in einem Solarreaktor bei Temperaturen von ca. 1400°C und unter Ausschluss von Sauerstoff (entweder im Vakuum oder in Stickstoffatmosphäre) reduziert und in einem zweiten, exothermen Schritt entweder mit Wasser oder CO₂ bei Temperaturen < 1000°C wieder oxidiert. In diesem zweiten Schritt fällt dann entsprechend Wasserstoff oder Kohlenmonoxid als Produkt an. Der Prozess ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Die technischen Herausforderungen dieser Technologie liegen in der Bereitstellung von hohen abwechselnden Temperaturen und der Verbesserung des bisher niedrigen Anlagenwirkungsgrades. Letzteres kann zum Beispiel durch eine anspruchsvolle Prozessführung und ein optimiertes Wärmemanagement sowie durch den Einsatz verbesserter Metalloxide erreicht werden.

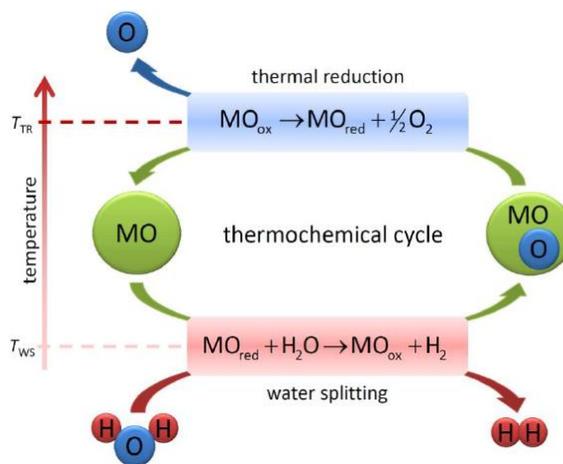


Abbildung 6 - Schematische Darstellung des Kreisprozesses zur Wasser- und CO₂-Spaltung¹²

¹² Quelle Abbildung: Roeb, M.; Neises, M.; Monnerie, N.; Call, F.; Simon, H.; Sattler, C.; Schmücker, M.; Pitz-Paal, R. Materials-Related Aspects of Thermochemical Water and Carbon Dioxide Splitting: A Review. *Materials* **2012**, 5, 2015-2054.

Hinsichtlich der Prozessführung gibt es grundsätzlich zwei Optionen: Zum einen kann das Metalloxid stationär im Receiver-Reaktor gelagert werden. In diesem Konzept muss der Reaktor zwischen Reduktion und Oxidation alternieren. Um einen kontinuierlichen Produktstrom zu ermöglichen, müssen dann mehrere Receiver-Reaktoren alternierend in Betrieb sein. Die andere Möglichkeit besteht darin, das Metalloxid in einem Kreislauf zu führen. In diesem Konzept findet die Reduktion im Solarreceiver statt. Anschließend wird reduziertes Metalloxid in einen zweiten Reaktor transportiert, in dem die Oxidation stattfindet. Für den Transport können entweder Partikel oder auch Blöcke eingesetzt werden. Durch die Trennung der Oxidations- und Reduktions-Reaktoren kann der Prozess kontinuierlich betrieben werden, ohne den Fokus der Solarstrahlung zu verschieben. Außerdem ist so denkbar, einen Zwischenspeicher für das reduzierte Metalloxid zu implementieren. Dadurch kann der Oxidationsreaktor kontinuierlich, auch über Nacht, betrieben werden. Damit erhöht sich allerdings der apparative Aufwand.

Das Wärmemanagement ist insbesondere für die Verbesserung des Anlagenwirkungsgrades von Bedeutung. Durch den Temperaturunterschied von 500 K zwischen Oxidation und Reduktion werden große Anteile der eingesetzten Energie für das Aufheizen des Materials aufgebracht. Diesbezüglich könnten Konzepte, in denen das Metalloxid im Kreislauf geführt wird, einen erheblichen Vorteil aufweisen, da eine Wärmerückgewinnung einfacher zu realisieren ist. Bis zur praktischen Umsetzung solcher Konzepte mit Wärmerückgewinnung besteht jedoch noch Forschungsbedarf.

Die Forschungsarbeiten zum zweistufigen Metalloxid-Kreisprozess haben sich in der Vergangenheit stark auf Konzepte konzentriert, bei denen das Metalloxid im Reaktor verbleibt. Diese wurden in immer größeren Maßstäben demonstriert. Dazu gehören auch die laufenden Projekte mHLS und Sun-2-Liquid. Im mHLS-Projekt untersucht das DLR den Einsatz von Ceroxid im 200 kW Maßstab. Im Sun-2-Liquid-Projekt wird das Verfahren mit einem Reaktor der ETH Zürich im 50 kW Maßstab demonstriert. Im Vergleich dazu befinden sich die Forschungsarbeiten zum Kreislaufkonzepten in ihren Anfängen. Erst in den letzten Jahren haben sich Forscher vermehrt auf diese Konzepte fokussiert. Dabei liegt der aktuelle Forschungsschwerpunkt auf dem Transport des Metalloxids und der Gastrennung zwischen den beiden Prozessschritten. Experimentell wurden bei diesem Konzept Anlagen im unteren einstelligen KW-Bereich getestet.

- **Hybrider Schwefelsäurekreisprozess**

Der hybride Schwefelsäurekreisprozess – auch bekannt als *Westinghouse Sulphur Cycle*¹³ – nutzt sowohl Hochtemperaturwärme als auch elektrischen Strom, um über einen Kreisprozess Wasserstoff aus Wasser herzustellen. In einem ersten Schritt wird Schwefelsäure (H_2SO_4) verdampft und hierbei in Wasser und SO_3 zerlegt. Dieser Schritt läuft bei moderaten Temperaturen $< 500^\circ\text{C}$ ab. Die größte Herausforderung hierbei ist die hohe Korosivität der verdampfenden Schwefelsäure. In einem zweiten Schritt wird SO_3 katalytisch bei ca. 850°C in SO_2 und Sauerstoff zerlegt. Das SO_2 wird

¹³ Vgl. auch IEA Veröffentlichung „Hybrid Sulphur Cycle“ aus dem Task „High Temperature Hydrogen Production“ <http://ieahydrogen.org/pdfs/Hybrid-Sulfur-Cycle.aspx>

dann in einem Schwefeldioxid-Elektrolyseur zusammen mit Wasser zu Schwefelsäure und Wasserstoff umgesetzt. Der wesentliche Vorteil gegenüber der konventionellen Elektrolyse liegt in dem 75 % geringen Stromverbrauch dieser Technologie.

Der hybride Schwefelsäurekreisprozess wurde ursprünglich im Zusammenhang mit der Nutzung von nuklearer Hochtemperaturwärme erforscht. Der solare Betrieb des Prozesses ist erst in den letzten zwanzig Jahren in den Fokus der Forschungsaktivitäten gerückt. Der Schwerpunkt lag hierbei auf dem thermischen Teil des Prozesses. Unter Federführung des DLR konnten Anlagen bis in den 100 kW Maßstab erfolgreich demonstriert werden. Die großen technischen Herausforderungen stellen dabei die Korrosivität der verdampfenden Schwefelsäure und der niedrige Wirkungsgrad des Spaltungsreaktors (SO₃) dar. Letzteres ist auf die langsame Kinetik der Reaktion zurückzuführen.

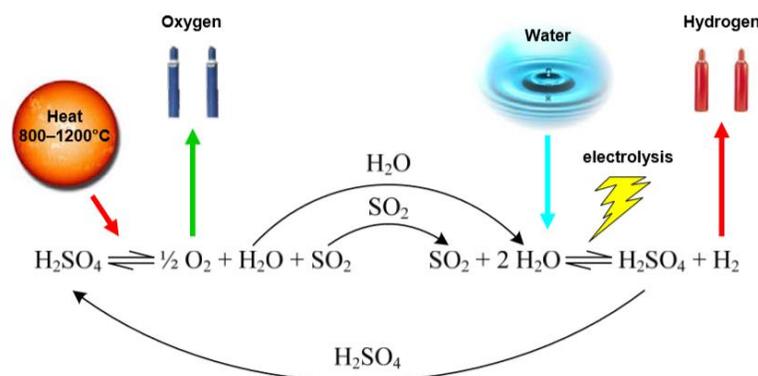


Abbildung 7 - Hybrider Schwefelsäurekreisprozess¹⁴

Neben der solaren Wasserstoffherzeugung können Teile des hybriden Schwefelsäurekreisprozesses zu anderen Zwecken eingesetzt werden. Einen solchen Teilprozess stellt beispielsweise die Verdampfung von Schwefelsäure dar, die auch in der konventionellen Schwefelsäureindustrie angewendet wird, um SO₂ zu erzeugen. Die aktuell laufenden Projekte Pegasus¹⁵ und BaSiS verfolgen das Ziel, diesen Teilprozess, d.h. die Verdampfung von Schwefelsäure, zu solarisieren. Das solar erzeugte SO₂ kann anschließend in einem Disproportionierungsreaktor durch die Zugabe von Wasser zu elementarem Schwefel und Schwefelsäure umgesetzt werden. Der so erzeugte Schwefel dient dann als fester Energiespeicher und kann nach Lagerung und/oder Transport in einer entsprechenden Gasturbine effizient zur Stromerzeugung eingesetzt werden.

- Solare Luftzerlegung

In Analogie zu dem oben beschriebenen zweistufigen Redox-Kreisprozess existieren auch Ansätze, Sauerstoff durch die Nutzung eines Metalloxids aus der Luft zu trennen. Das Abtrennen von

¹⁴ Quelle Abbildung: Thomey, Dennis und de Oliveira, Lamark und Schöllgen, Daniel und Roeb, Martin und Sattler, Christian (2011) *Solar thermochemical hydrogen production: Experimental analysis and modelling of a solar reactor for decomposition of sulphuric acid*. 14. Kölner Sonnenkolloquium, 13. Jul. 2011, Jülich.

¹⁵ <https://www.pegasus-project.eu/>

Sauerstoff aus der Luft (Luftzerlegung) wird unter anderem in der Ammoniakproduktion verwendet. Durch die Solarisierung des Prozesses kann der Verbrauch fossiler Energie in der Ammoniakproduktion reduziert werden.

Die Bandbreite der grundsätzlich einsetzbaren Metalloxide ist hierbei größer als die zur Wasserstoff- oder CO-Erzeugung, da das verwendete Metalloxid nicht in der Lage sein muss, Wasser bzw. CO₂ zu spalten. Hierdurch können signifikant niedrigere Prozesstemperaturen realisiert werden. Das erleichtert wiederum die Prozessführung und kann einen positiven Einfluss auf den Anlagenwirkungsgrad haben. Bisher ist keine Demonstration in relevantem Maßstab bekannt. Zu den aktuellen Forschungsaktivitäten in diesem Bereich zählt das DÜSOL-Projekt am DLR, dessen Konzept in Abbildung 8 dargestellt ist¹⁶.

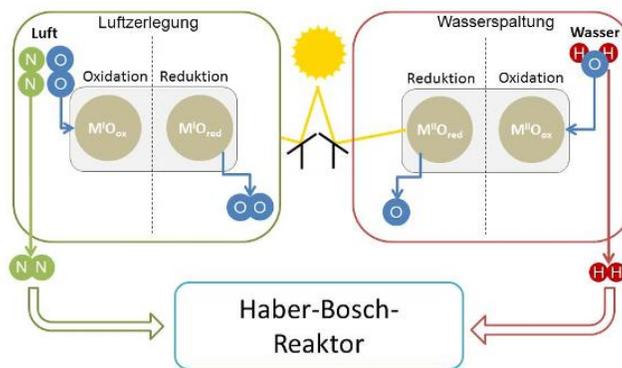


Abbildung 8 – Prozessschema zur solaren Ammoniak-Produktion durch solare Luftzerlegung und Wasserspaltung¹⁷

3.1.3 Solarthermie in Hilfsprozessen der chemischen Industrie

Die Nutzung von Solarthermie in Hilfsprozessen ist grundsätzlich mit einer großen Zahl kommerziell verfügbarer Technologien möglich. Dazu gehören beispielweise die Bereitstellung von Warmwasser bis ca. 100°C aus nichtkonzentrierenden Systemen, von Dampf bis ca. 400°C aus Parabolrinnen oder Fresnel-Systemen, oder von Dampf bis 565°C aus Solarturmsystemen. Alternativ kann Wärme mit Thermoöl oder Salzschnmelze in den genannten Temperaturniveaus eingekoppelt werden. Auch die Bereitstellung von Heißluft (bis 680°C) wurde im industriellen Maßstab am Solarturm Jülich demonstriert. Diese kann beispielsweise zum Trocknen genutzt werden. Die Bereitstellung von Luft bei noch höheren Temperaturen ist mit der existierenden Technologie grundsätzlich möglich.

Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit ein solarthermisches Kraftwerk zur Bereitstellung von elektrischer Energie in eine Chemieanlage zu integrieren. Dies kann an Standorten attraktiv sein, die weit vom Stromnetz liegen, bzw. keine zuverlässige Stromversorgung vorweisen können.

¹⁶ http://www.dlr.de/sf/de/desktopdefault.aspx/tabid-9315/16078_read-48401/

¹⁷ Quelle Abbildung: DLR (https://www.dlr.de/sf/de/desktopdefault.aspx/tabid-9315/16078_read-48401/)

3.2 Chemische Produkte für konzentrierende Solarthermie

In solarthermischen Kraftwerken wird neben den aus den konventionellen Kraftwerken bekannten Wasserchemie auch im Bereich der Wärmespeicher und Wärmeträgermedien die Expertise der chemischen Industrie sowie des Anlagenbaus benötigt. Grundsätzlich ist es möglich, dasselbe Material als Wärmeträgermedium und Wärmespeichermedium zu verwenden. In diesem Fall wird das Wärmeträgermedium nach der Aufnahme der Energie in einen gut isolierten Speichertank gefüllt, um seine Energie zu einem späteren Zeitpunkt bereit zu stellen. In der bisherigen Praxis wurden jedoch oft zwei verschiedene Medien genutzt. Das Wärmeträgermedium gibt in diesem Fall in einem Wärmeübertrager die Wärme an das Speichermedium ab, die möglichst verlustarm gespeichert wird. Im Folgenden wird auf einige Beispiele für Wärmespeicher und Wärmeträgermedien in solarthermischen Kraftwerken eingegangen.

3.2.1 Wärmespeicher

Wärmespeicher lassen sich im Allgemeinen in drei wesentliche Kategorien aufteilen: sensible Wärmespeicher, Latentwärmespeicher und thermochemische Speicher. In sensiblen Wärmespeichern wird die Temperatur des Speichermaterials verändert (sensible Wärmezu- oder -abfuhr). Das bekannteste Beispiel hierfür ist der Warmwasserspeicher im häuslichen Gebrauch. In Solarkraftwerken sind diese Speicher Stand der Technik. In der Regel wird ein Thermoöl oder eine Salzschnmelze auf einem hohen und einem niedrigeren Temperaturniveau gespeichert. Hierbei ist die Temperaturspreizung durch das Wärmeträgermedium vorgegeben. Die Temperaturspreizung von Thermoölen liegt zwischen 60°C und 400°C, während Salzschnmelzen bei höheren Temperaturen zwischen 290°C und 565°C genutzt werden. Bei Salzschnmelzen stellt der Gefrierpunkt von deutlich über 200°C eine Herausforderung für den Betrieb dieser Anlagen dar. Um Frostschaden zu vermeiden, müssen bei dieser Technologie alle Rohre und Behälter auch bei Stillstand beheizt werden.

In Latentwärmespeichern nimmt bzw. gibt das Speichermaterial bei einem Phasenwechsel auf einem konstanten Temperaturniveau große Energiemengen auf bzw. ab. Für Solarkraftwerke gibt es Ansätze, das Erstarren und Schmelzen von Salz zur Wärmespeicherung zu nutzen. Ein wesentlicher Nachteil hierbei ist, dass der Phasenwechsel immer bei einer festen Temperatur abläuft. Diese Temperatur kann über die Betriebsbedingungen und Auswahl des Speichermaterials zwar beeinflusst werden, schränkt jedoch die Freiheit der Systemauslegung ein.

In thermochemischen Speichern wird eine reversible chemische Reaktion durchgeführt. Hierbei wird die thermische Energie über die Reaktionsenthalpie in chemische Bindungsenergie umgewandelt. Ein zentraler Vorteil hiervon ist, dass durch die Trennung der Reaktionsprodukte auch bei Abkühlen des Speichermaterials keine Rückreaktion stattfinden kann. Somit kann die Energie prinzipiell verlustfrei über sehr lange Zeiträume gespeichert werden.

Chemische Reaktionen spielen bei allen oben genannten Wärmespeichertechnologien eine relevante Rolle: zum einen bei der Herstellung der Speichermaterialien, zum anderen bei möglichen Zersetzungsprozessen im Betrieb sowie bei Wechselwirkungen zwischen dem Speichermedium und den Materialien der Anlagen. Am offensichtlichsten wird die Notwendigkeit der chemischen Expertise bei den thermochemischen Speichern, die aufgrund des ähnlichen Grundprinzips

wesentliche Parallelen zu den thermochemischen Kreisprozessen aufweisen. Aus diesem Grund wird hinsichtlich der Speichertechnologien der Fokus auf thermochemische Speicher gelegt.

Thermochemische Wärmespeicher

Wie bereits im vorangehenden Absatz beschrieben läuft in thermochemischen Energiespeichern eine reversible chemische Reaktion ab, die in der Regel dem Schema $AB \rightarrow A + B$ folgt. Diese Reaktion stellt eine Dekomposition dar, ist endotherm und benötigt damit einen Wärmezufuhr, um abzulaufen¹⁸. Nach Ablauf der Reaktionen können die Produkte A und B separat voneinander gespeichert werden, um die Rückreaktion zu verhindern. Das grundsätzliche Schema ist in Abbildung 9 dargestellt.

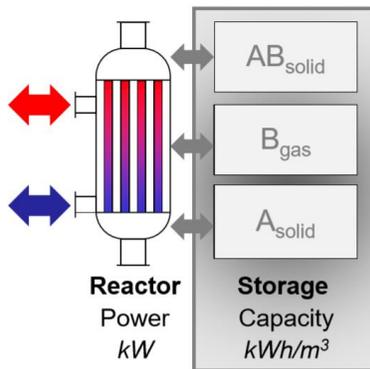


Abbildung 9 – Schema eines thermochemischen Speichers¹⁸

In der Praxis ist eines der Reaktionsprodukte oft Wasser oder Sauerstoff. Grundsätzlich lässt sich durch die hohe Reaktionsenthalpie der meisten betrachteten Systeme eine hohe Speicherdichte erzielen. Da die Lagerung der Reaktionsprodukte bei Umgebungstemperatur möglich ist, erlauben thermochemische Wärmespeicher eine lange Speicherdauer ohne Energieverlust. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Reaktionsprodukte transportiert und an anderer Stelle wieder entladen werden können. Das ist insbesondere für Systeme mit Sauerstoff oder Wasser als B-Produkt interessant, da dann nur ein Reaktionsprodukt transportiert werden muss. Ähnlich dem Phasenwechsel von Stoffen lässt sich die Reaktionstemperatur durch den Druck im Reaktor, bzw. den Partialdruck der Reaktanten, beeinflussen. Werden die Speichermaterialien außerhalb des Reaktors gelagert, der gleichzeitig auch als Wärmetauscher dient, lässt sich eine Entkopplung von Leistung und Kapazität erzielen.

Grundsätzlich ist eine Vielzahl von Reaktionssystemen für den Einsatz als thermochemische Speicher denkbar. Es sind hierbei jedoch einige Anforderungen zu berücksichtigen, die in Anlehnung an Sattler und Wörner¹⁸ im Folgenden aufgelistet sind:

- Hohe Reaktionsenthalpie

¹⁸Vgl. C. Sattler, A. Wörner, Overview on German and European R&D Programs and the work carried out at the German Aerospace Center DLR, Presentation at TCES Workshop, 8. January 2013

- Reversible Reaktion
- Thermodynamik und Kinetik sollten zu dem Prozess passen, d.h. die Reaktion läuft mit hinreichender Geschwindigkeit bei geeignetem Temperaturniveau ab.
- Langzeitstabilität sowohl thermo-physisch, als auch mechanisch
- Verfügbarkeit und Preis, so dass ein wirtschaftlicher Betrieb möglich ist.
- Giftigkeit und Umweltaspekte sollten handhabbar sein.
- Life Cycle Assessment sollte positiv sein.

Entsprechend dieser Anforderungen kommen folgende Systeme als vielversprechende thermochemische Speicher in Frage (in Anlehnung an ¹⁸):

1. Calcium-Hydroxid-System: $\text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ (endotherm)
2. Manganoxid-System: $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ (endotherm)
3. Cobaltdioxid-System: $2\text{Co}_3\text{O}_4 \leftrightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2$ (endotherm)
4. Schwefelsäure-/Schwefel-System (mehrstufig):
 $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ (endotherm)
 $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}$ (endotherm)
 $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ (exotherm)

Alle diese Systeme werden im Rahmen von Forschungsprojekten derzeit für ihren Einsatz als thermochemische Speicher untersucht. Das System, das am weitesten entwickelt ist, ist das Calcium-Hydroxid-System, das bereits im 10 kW Maßstab am DLR getestet wurde.

Die Integration eines Calcium-Hydroxid-Speichersystems in ein solarthermisches Kraftwerk ist beispielhaft in Abbildung 10 dargestellt. In der Abbildung ist zu sehen, dass ein separater Wasserdampf-Kreislauf benötigt wird, um den Speicher in den Wärmeträger-Kreislauf zu integrieren.

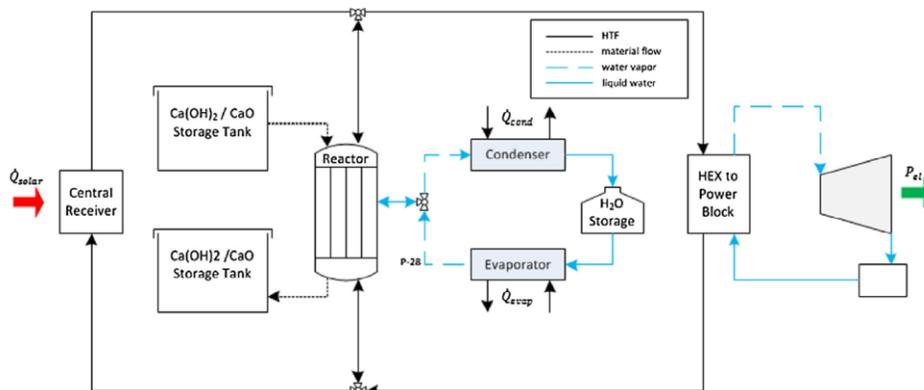


Abbildung 10 - Thermochemisches Speichersystem in CSP-Kraftwerk integriert, Quelle: Fehler! Textmarke nicht definiert.

Neuere Arbeiten am DLR zu thermochemischen Speichern zielen auf eine weitere Einsatzmöglichkeit im Wohngebäudesektor ab. Bei diesem Ansatz soll überschüssiger Photovoltaikstrom im Sommer im thermochemischen Speichersystem eingespeichert werden. Das Speichermaterial kann dann bis in den Winter gelagert und zur Bereitstellung von Wärme im Winter genutzt werden. Die hierfür benötigte Speichergöße ist in etwa mit der Größe eines heute üblichen Heizöltanks vergleichbar. Bei der Einspeicherung im Sommer fällt unvermeidbare Abwärme bei der

Kondensation des Dampfes an. Wenn diese z. B. zur Warmwasserbereitstellung genutzt wird, kann die Gesamteffizienz verbessert werden. Zur optimalen Nutzung des Systems sollte das Verhältnis aus Wärme für Heizung und Warmwasser ca. 1:1 betragen. Dieses Konzept kann unter Berücksichtigung der niedrigen Photovoltaikpreise auch eine attraktive Möglichkeit für den saisonalen Ausgleich des Angebots erneuerbarer Energien in Deutschland bieten.

Salzspeicher

Die Nutzung von Flüssigsalzwärmespeichern – auch Salzspeicher genannt – in solarthermischen Kraftwerken ist heute Stand der Technik: Laut NREL¹⁹ sind von 118 CSP-Kraftwerken, die sich zurzeit in Betrieb oder im Bau befinden, 49 mit einem Salzspeicher ausgestattet. Die Stromerzeugungskapazität dieser 49 Kraftwerke beträgt 3480 MW. Das entspricht 50% der gesamten CSP-Stromerzeugungskapazität weltweit. Bei den im Bau befindlichen Anlagen sollen sogar ca. 80 % mit einem Salzspeicher ausgestattet werden (1138 MW von 1440 MW). Hierbei ist anzumerken, dass bei einigen geplanten Kraftwerken keine Information zur Speichertechnologie vorliegt, so dass die tatsächliche Zahl höher sein könnte.

Seit 2018 wird zunehmend auch der Einsatz von Salzspeichern in stillgelegten Kohlekraftwerken diskutiert²⁰. Der Grundgedanke hierbei ist, die bestehenden Kraftwerksblöcke mit den ursprünglich für CSP entwickelten Salzspeichern auszurüsten. Dadurch kann der Überschussstrom aus erneuerbaren Energien in Form von Wärme in der Salzschnmelze gespeichert werden. Bei nicht ausreichender Verfügbarkeit von Strom wird die Wärme dann im Kraftwerksblock in Strom umgewandelt. An verschiedenen Stellen laufen derzeit Machbarkeitsstudien zu diesem Thema.

3.2.2 Wärmeträgermedien

Der zentrale Zweck des Wärmeträgermediums in solarthermischen Kraftwerken ist es, die Wärme aus dem Solarreceiver bzw. Solarabsorber zum Ort der Wärmenutzung, also dem Wärmeüberträger, oder direkt in die Turbine zu transportieren. An Wärmeträgermedien werden daher eine Reihe von Forderungen formuliert: ein großer Temperaturbereich, hohe Wärmeleitfähigkeit, große Wärmekapazität, niedriger Dampfdruck und niedrige Viskosität, Kompatibilität mit den strukturellen Materialien des Kraftwerks, geringe Sicherheitsrisiken und geringe Kosten.

Synthetische Öle und Salzschnmelze gehören zu weit verbreiteten Wärmeträgermedien in solarthermischen Kraftwerken. Darüber hinaus gibt es auch Solarkraftwerke, in denen Luft oder andere Gase wie CO₂ oder Helium als Wärmeträgermedium genutzt werden. In einigen solarthermischen Kraftwerken wird außerdem auf ein separates Wärmeträgermedium verzichtet. In diesen Anlagen wird das Wasser, das im Kraftwerksblock genutzt wird, in dem solaren Anlagenteil direkt verdampft. Außerdem wird seit den 1980er Jahren die Nutzung von Flüssigmetall als Wärmeträgermedium diskutiert. Im Folgenden wird auf synthetische Öle, Salzschnmelze und

¹⁹ <https://solarpaces.nrel.gov/>

²⁰ <http://www.spiegel.de/wissenschaft/technik/kohlekraftwerke-koennten-bei-energie-wende-helfen-als-umgebaute-speicher-a-1219402.html>

Flüssigmetalle eingegangen, da sich hierbei relevante Fragestellungen für die chemische Industrie und den Anlagenbau stellen.

Synthetische Öle

Synthetische Öle sind nach wie vor das primäre Wärmeträgerfluid in Parabolrinnenkraftwerken. Derzeit werden sie in ca. 70 Kraftwerken mit einer Gesamtleistung von 4,6 GW als Wärmeträgermedium genutzt²¹. Stand der Technik ist hierbei eine eutektische Mischung von Biphenyl (BP) und Diphenylether (DPO) mit einer maximalen Betriebstemperatur von 400°C. Die aktuelle Forschung im Bereich der synthetischen Öle fokussiert sich auf die Auswirkungen der Zersetzung der Öle im Betrieb und die Ermöglichung größerer Temperaturbereichen. Beides steht im Zusammenhang zueinander. Höhere Temperaturen können zum Beispiel die Zersetzung der Öle beschleunigen. Die Zersetzung macht sich durch die Freisetzung von Wasserstoff bemerkbar, der durch das Absorberrohr in das Vakuumrohr diffundiert. Hierdurch wird die Wärmeleitfähigkeit des äußeren Absorberrohrs erhöht. Dies führt wiederum zu höheren Wärmeverlusten und beeinträchtigt dadurch die Performance der Anlage. Aktuell werden am DLR Strategien zur Minderung der hieraus resultierenden Effekte entwickelt²¹.

Während höhere Betriebstemperaturen einen besseren Wirkungsgrad der Stromerzeugung ermöglichen, stellt der hohe Gefrierpunkt des gängigen BP/DPO-Gemisches (ca. 12 °C) ein weiteres Verbesserungspotenzial dar. Durch die Senkung des Gefrierpunkts können aufwändige und teure Heizsysteme entfallen. Ein aktuelles Beispiel eines Beitrags der Chemiebranche für die CSP-Industrie zielt auf diese zwei Anforderungen ab. In einem Verbundvorhaben hat die Firma Wacker Chemie AG mit mehreren Partnern ein neues Thermoöl für den Einsatz in solarthermischen Kraftwerken entwickelt²². Das neu entwickelte Thermoöl Heliosol® erlaubt einen Betrieb bei 430°C. Hierdurch lassen sich die Stromgestehungskosten um 5 % reduzieren. Die Erstarrungstemperatur konnte von den üblichen 12°C auf -65°C reduziert werden, wodurch in den üblichen Einsatzgebieten keine Gefahr der Erstarrung mehr besteht. Gleichzeitig konnten Sicherheitsaspekte wie die Brennbarkeit des Thermoöls verbessert werden.

Salzschmelze

Die Nutzung von Salzschmelze als Wärmeträgermedium in Solarturmkraftwerken wurde bereits in mehreren kommerziellen Anlagen wie Gemasolar²³ in Spanien und Crescent Dunes²⁴ in den USA

²¹ Christian Jung, Wasserstoffmonitoring und Zustandsüberwachung von Wärmeträgermedien solarthermischer Parabolrinnenkraftwerke, 21. Kölner Sonnenkolloquium, 4. Juli 2018

²² E. Schaffer, J. Dersch, Dörrich, C. Hilgert, C. Jung, Heliosol® - ein Siliconöl basierter Wärmeträger für CSP Kraftwerke, 19. Kölner Sonnenkolloquium 2016, 07.06.2016, [https://www.dlr.de/sf/Portaldata/73/Resources/dokumente/soko/soko2016/DLR-Sonnenkolloquium2016_Schaffer_\(Wacker\)_HELISOL-Ein_Siliconoel_fuer_CSP_Kraftwerke.pdf](https://www.dlr.de/sf/Portaldata/73/Resources/dokumente/soko/soko2016/DLR-Sonnenkolloquium2016_Schaffer_(Wacker)_HELISOL-Ein_Siliconoel_fuer_CSP_Kraftwerke.pdf)

²³ <http://torresolenergy.com/en/torresol-energy-commissions-19-9mw-gemasolar-power-plant-in-spain/>

²⁴ <https://www.solarreserve.com/en/global-projects/csp/crescent-dunes>

erprobt. In beiden Anlagen wird die Salzschnmelze gleichzeitig auch als Speichermedium genutzt und ermöglicht die Grundlastfähigkeit der Kraftwerke.

Trotz der weiten Verbreitung von Salzschnmelzen in Wärmespeichern besteht weiterhin Forschungsbedarf bei der Nutzung von Salzschnmelze als Wärmeträgermedium. Beispielsweise wird derzeit der Einsatz von Flüssigsalz als Speicher- und Wärmeträgermedium in Parabolrinnen in Évora, Portugal, demonstriert²⁵. Hierbei werden kritische Prozesse bei der Nutzung von Salzschnmelze, wie z.B. der Befüllvorgang oder die Entleerung des Systems, demonstriert und untersucht.

Flüssigmetalle

Flüssigmetalle sind vielversprechende Kandidaten als Wärmeträgermedium, da sie eine sehr hohe Betriebstemperatur erlauben und eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit haben. Die Wärmeleitfähigkeit bei 550°C ist beispielsweise mehr als 100 Mal so hoch wie die von Salzschnmelze und 1000 Mal höher als die von Luft. Hierdurch wird auch der Wärmeübergangskoeffizient stark erhöht. Unter realistischen Randbedingungen wäre der jeweilige Wert in einem hocheffizienten Kraftwerk mit Flüssigmetall als Wärmeträgermedium mehr als 2000 Mal höher als in einem ähnlichen Kraftwerk mit Luft als Wärmeträgermedium. Dies kann prinzipiell sehr hohe Wirkungsgrade bei kleinen wärmeübertragenden Bauteilen ermöglichen.

Aus diesem Grund gab es in den 1980er Jahren sehr intensive Forschungsarbeiten zum Thema Flüssigmetall als Wärmeträgermedium in CSP-Anlagen. Aufgrund der hohen Brennbarkeit von Natrium, die auch zum Brand auf der Plataforma Solar de Almeria in Spanien führte, wurden die Aktivitäten aber weitgehend eingestellt. Im Zusammenhang mit der Forschung zu Kernenergie wurden jedoch Flüssigmetalle weiterhin als Trägermedium untersucht. Dazu zählen auch Untersuchungen zu anderen Metallen als Natrium. In Deutschland hat sich insbesondere am Karlsruhe Institute of Technology (KIT) eine Expertise zum Thema Flüssigmetalle erhalten und ausgebaut²⁶. Hierzu gehören mehrere Testeinrichtungen, bei denen in den vergangenen Jahren zunehmend die Anwendung in CSP-Kraftwerken in den Vordergrund gerückt ist. Dies wird insbesondere durch den Bau eines Sonnenofens am KIT unterstrichen. Bisher wurden keine kommerziellen Solarkraftwerke mit Flüssigmetall als Wärmeträgermedium gebaut. Der aktuelle Forschungsbedarf besteht insbesondere in der Betriebssicherheit und Zuverlässigkeit des Systems.

²⁵ https://www.dlr.de/sf/de/desktopdefault.aspx/tabid-9315/22254_read-53165/

²⁶ Thomas Wetzel, Luca Maroco, Julio Pacio – Flüssigmetalle als Wärmeträgermedium für CSP – ein neuer Anlauf:
https://www.dlr.de/sf/Portaldata/73/Resources/dokumente/soko/soko2014/presentationen/Wetzel_-_Liquid_metal_CSP_Wetzel_Server.pdf

4 Strategische Diskussion

Die Auswertung der Diskussionen auf den durchgeführten Workshops und dem Fachkongress sowie der Vorträge auf dem Fachkongress des Innovationsforums SolarChemieR lässt einige strategische Aspekte erkennen, die im Folgenden erläutert werden.

Trotz neuer Ansätze für die Kreislaufwirtschaft und die Elektrifizierung des Verkehrsbereichs werden bis weit über das Jahr 2050 hinaus große Mengen von alternativen Kraftstoffen und Grundstoffen, wie Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, benötigt, um die Ziele des Pariser Klimaabkommens erreichen zu können. Im Verkehrssektor besteht der größte Bedarf im Luft-, See- und Schwerlaststraßenverkehr. In der Industrie betrifft dies die energieintensiven Sektoren wie die chemische Industrie.

Die Solarchemie – im Sinne der Nutzung von konzentrierter Solarstrahlung in thermochemischen Prozessen – stellt eine vielversprechende Möglichkeit dar, erneuerbare Kraftstoffe und Chemikalien bereitzustellen und damit einen relevanten Beitrag zur globalen Energiewende zu leisten. Die hierbei genutzte Primärenergie, die Solarstrahlung, liefert ein Vielfaches der global benötigten Energiemenge und kann prinzipiell den gesamten Weltenergiebedarf decken.

Wie bei vielen anderen innovativen Technologien ist die Entwicklung der thermochemischen Prozesse noch nicht so weit, dass diese im freien Wettbewerb mit fossilen Kraft- und Grundstoffen konkurrieren könnten. Aus diesem Grund sind erst einmal die Gesetzgeber weltweit in der Pflicht, die passenden regulatorischen Rahmenbedingungen zu schaffen, die eine Markteinführung der Technologien ermöglichen. Dies kann in Form von F&E-Förderung stattfinden, um die Verfahren, Prozesse und Komponenten zu verbessern und die Kosten der Anlagen zu reduzieren. Hierzu ist es auch nötig, zeitnah die ersten Pilotanlagen in Betrieb zu nehmen, um sie durch Begleitforschung effizienter und kostengünstiger zu machen. Für die Kommerzialisierung der Technologien können außerdem gesetzliche Rahmenbedingungen in Form von Anreizen oder Regularien hilfreich sein.

Einen weiteren strategischen Aspekt stellen die Konkurrenztechnologien dar. Aufgrund der dramatischen Verringerung der Stromgestehungskosten der Photovoltaikanlagen werden strombasierten Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen (PtX) derzeit eine bessere Wirtschaftlichkeit prognostiziert als solar-thermochemischen Verfahren. Trotzdem sollten solar-thermochemische Verfahren und PtX-Verfahren nicht als konkurrierende, sondern sich ergänzende Systeme angesehen werden. Beispielweise ist es abzusehen, dass konzentrierende Solartechnik auch in der PtL-Raffinerie, z.B. für die Reformierung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und das Recycling der wertvollen Rohstoffe Wasserstoff und Kohlenstoff gewinnbringend eingesetzt werden kann. Durch die Kombination beider Technologien können Synergien genutzt werden, die eine höhere Performanz und geringe Kosten ermöglichen. Solche Synergieeffekte sind auch aus der kombinierten Nutzung von Photovoltaik und solarthermischen Kraftwerken bekannt. Hier konnte ein niedriger Strompreis bei gleichzeitiger Grundlastfähigkeit erzielt werden.

Die Bereitstellung von Kohlenstoff für die Produktion von Kohlenwasserstoffen ist ein kritisches Thema, dem in der Vergangenheit zu wenig Beachtung geschenkt wurde. Die Nachhaltigkeit der Kohlenstoffquelle ist eine Voraussetzung für die Nachhaltigkeit des Gesamtprozesses. Die Nutzung

von CO₂-Emissionen aus fossil befeuerten Kraftwerken oder Prozessen der produzierenden Industrien ist aus Systemsicht kritisch zu hinterfragen. Als Faustformel ist zu prüfen, ob die Abschaffung der CO₂-Quelle einfacher bzw. günstiger ist als der Aufwand für die Herstellung des nachhaltigen Kraft- oder Grundstoffs, inklusive der Wasserstoffbereitstellung. Somit scheiden konventionelle fossile Kraftwerke als langfristige CO₂-Quelle aus. Für Stahl- oder Zementwerke muss dies im Detail geprüft werden. Für die Übergangsphase in den kommenden Jahrzehnten kann es aus praktischen Erwägungen dennoch sinnvoll sein, CO₂ aus nicht-nachhaltigen Quellen zu nutzen. Dies kommt insbesondere für die ersten Demonstrationsanlagen in Frage, deren Zweck nicht primär die Reduktion der Treibhausgasemissionen, sondern die Demonstration und Weiterentwicklung der jeweiligen Technologie ist. Langfristig könnte das benötigte CO₂ für die Herstellung nachhaltiger Kohlenwasserstoffe aus biomassebasierten Quellen und aus der Luft gewonnen werden. Dabei gilt es zu bewerten bzw. zu quantifizieren, in welchem Umfang diese Quellen in den kommenden Jahrzehnten genutzt werden können. Einen weiteren kritischen Punkt stellt außerdem die geringe Anzahl von Unternehmen und Forschungseinrichtungen dar, die sich mit der Entwicklung von Technologien zur Abscheidung von CO₂ aus der Luft beschäftigen.

Ein weiterer Aspekt, der in der strategischen Diskussion rund um das Thema Solarchemie zu berücksichtigen ist, stellt die Nutzung von technischen Synergien dar. Dieser Punkt lässt sich am Beispiel der Speichersysteme für solarthermische Kraftwerke verdeutlichen. Der weltweite Markt für solarthermische Kraftwerke ist aus unterschiedlichen Gründen hinter den noch vor zehn Jahren bestehenden Erwartungen zurückgeblieben. Vor diesem Hintergrund haben sich in der jüngsten Vergangenheit alternative Nutzungsmöglichkeiten für Energiespeichertechnologien ergeben, die zum Einsatz in solarthermischen Kraftwerken entwickelt wurden. So gibt es zum Beispiel neue Ansätze, das thermochemische Kalkspeichersystem im Gebäudebereich als saisonalen Speicher einzusetzen, oder Salzspeicher in stillgelegte Kohlekraftwerke zu integrieren. Diese Beispiele zeigen, wie Nutzen aus Entwicklungen gezogen wird, auch wenn sie nicht im ursprünglich vorgesehen Anwendungsfeld eingesetzt werden.

Basierend auf den oben erläuterten Aspekten lassen sich folgende vier strategische Empfehlungen für die Solarchemiebranche ableiten:

1. Solarchemie auf Basis von solar-thermochemischen Prozessen und strombasierte Verfahren auf Basis von erneuerbarem Strom sollten nicht als konkurrierende, sondern als sich ergänzende Technologien gesehen werden. Daher sollten diese Synergien im Rahmen von Forschungsprojekten in Verbundanlagen untersucht und demonstriert werden.
2. Der nachhaltigen Bereitstellung von Kohlenstoff sollte eine größere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Dies sollte insbesondere durch eine intensive Systemanalyse, die Entwicklung von Technologien zur CO₂-Abscheidung aus der Luft und die Förderung entsprechender unternehmerischer Aktivitäten erfolgen. Langfristig müssen die hieraus gewonnen Erkenntnisse auch in die rechtlichen Rahmenbedingungen einfließen.
3. Neben F&E-Vorhaben sollten zeitnah erste Demonstrationsanlagen gefördert werden, um zeitnah eine zweite effizientere und wirtschaftlich konkurrenzfähige Anlagengeneration zu ermöglichen.

4. Bei der Entwicklung von Technologien und Komponenten für die Energiewende sollte frühzeitig geprüft werden, ob die Anwendung in mehreren Bereichen möglich ist und hierdurch eine Markteinführung begünstigt bzw. beschleunigt werden kann.