Energie-Campus der Stiftung Energie & Klimaschutz

Jury-Präsident Prof. Dr. Kai Hufendiek, Leiter des Instituts für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER) an der Universität Stuttgart und Anke Wilhelm, Vorstand der Stiftung Energie & Klimaschutz (rechts und links im Bild), überreichen die Gewinnerschecks

Bild: Stiftung Energie & Klimaschutz

Die Stiftung Energie & Klimaschutz ist gemeinnützig und unabhängig. Mit dem Ziel, die Kompetenzen aus Wissenschaft, Wirtschaft, Politik und Gesellschaft zum Thema Energie und Klimaschutz zu vernetzen, wurde sie 2007 von der EnBW Energie Baden-Württemberg AG gegründet. Seither fördert die Stiftung den Austausch rund um Klimaschutz und Energiewende, u. a. durch eine Vielzahl an Gastbeiträgen namhafter Autorinnen und Autoren auf der Plattform www.energie-klimaschutz.de oder kontroversen Diskussionen auf Debatten-Abenden.

Darüber hinaus unterstützt die Stiftung auch den wissenschaftlichen Nachwuchs durch unterschiedliche Projekte. Eines davon stellt der Energie-Campus dar, ein Ideen-Wettbewerb, bei dem sich Nachwuchswissenschaftlerinnen und -wissenschaftler mit ihrer Promotion beteiligen können. Unter dem Motto „Meine Idee für Morgen“ werden die vielversprechendsten Arbeiten von einer unabhängigen Jury prämiert. Dabei trägt der Energie-Campus der Vielfalt des Mottos Rechnung – die Ausschreibung richtet sich an Promovierende aller Fakultäten. Neben einem Preisgeld erhalten die Gewinnerinnen und Gewinner eine Veröffentlichung in den „Energiewirtschaftlichen Tagesfragen“.

Die besten Teilnehmer des Wettbewerbs im Jahr 2022 sind: Malte Semmel (Karlsruher Institut für Technologie und Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE), Oussama Er-Raji (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) und Jonas Finke (Ruhruniversität Bochum).

Weitere Informationen zum Energie-Campus und den anderen Projekten finden sich auf der Seite der Stiftung www.energie-klimaschutz.de.

Entwicklung eines Reaktivdestillationsverfahrens zur Herstellung von Dimethylether

Malte Semmel und Ouda Salem

Dimethylether (DME) ist ein vielversprechender Wasserstoffträger und Ersatzkraftstoff. Das in dieser Arbeit vorgestellte INDIGO-Verfahren wurde unter Berücksichtigung der Anforderungen an Power-to-X-Prozesse entwickelt und erlaubt die effiziente und integrierte Herstellung von DME. Durch die Verfahrensoperation der Reaktivdestillation wird das entstehende DME aus dem chemischen Gleichgewicht entfernt, sodass ein vollständiger Reaktionsumsatz bei gleichzeitiger Produktreinigung erreicht werden kann. Somit kann der Prozess im Vergleich zum konventionellen Prozess hinsichtlich Energieeffizienz und Investitionskosten optimiert werden.

Einleitung

Die wetterbedingte Fluktuation sowie lokale Ballung erneuerbarer Energiequellen erfordern die großskalige Speicherung und den Transport von erneuerbarer Energie. Unter diesem Aspekt wird die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie in Form von Wasserstoff zunehmend zu einem zentralen Baustein der Energiewende. Die geringe volumetrische Energiedichte erfordert jedoch Kompression oder Verflüssigung, um Wasserstoff in eine transportfähige und speicherbare Form zu überführen [1]. Einen vielversprechenden Lösungsansatz bietet das Technologiefeld „Power-to-Liquids“ (PtL), wobei „grüner“ Wasserstoff (H_2) gemeinsam mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder Stickstoff (N_2) zu flüssigen Energieträgern umgesetzt werden [2]. Studien schätzen, dass der europäische Energiemarkt bis 2050 einen Bedarf von 550 bis 1.800 TWh an Wasserstoff und PtL-Produkten entwickelt, um eine Treibhausgasreduktion von mehr als 95 % zu erreichen [3]. Ein Großteil hiervon muss aus sonnen- und windreichen Regionen – globalen Sweet-Spots für erneuerbare Energieerzeugung – importiert werden.

In diesem Kontext ist DME ein vielversprechender Energieträger mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in unterschiedlichen Sektoren. DME kann über das Zwischenprodukt Methanol aus CO_2 und Wasserstoff nachhaltig hergestellt werden. Insbesondere ist DME umweltverträglich und kann mittels Dampfreformierung 26,1 Gew.-% an Wasserstoff freisetzen. Damit weist es eine höhere nominale Wasserstofffreisetzungskapazität als Ammoniak (17,6Gew.-%) auf. Das bei der Dampfreformierung freigesetzte CO_2 kann anschließend im selben Transportschiff wieder an den globalen Sweet-Spot zurücktransportiert werden und dort zu neuem DME umgesetzt werden. Somit entsteht ein geschlossener Kohlenstoffkreislauf (Abb. 1).

Dank des niedrigen Dampfdrucks von 0,6 MPa ist DME einfach zu verflüssigen und daher ein attraktiver Wasserstoffträger für den global anvisierten nachhaltigen Energiehandel. Weiterhin bietet DME durch Beimischung in die bestehende LPG-Infrastruktur die Möglichkeit einer schnellen unkomplizierten Defossilisierung dieses „Hard-to-abate“-Sektors. Auch die Verwendung als Dieselkraftstoff ist aufgrund der hohen Cetanzahl, sowie der rußfreien

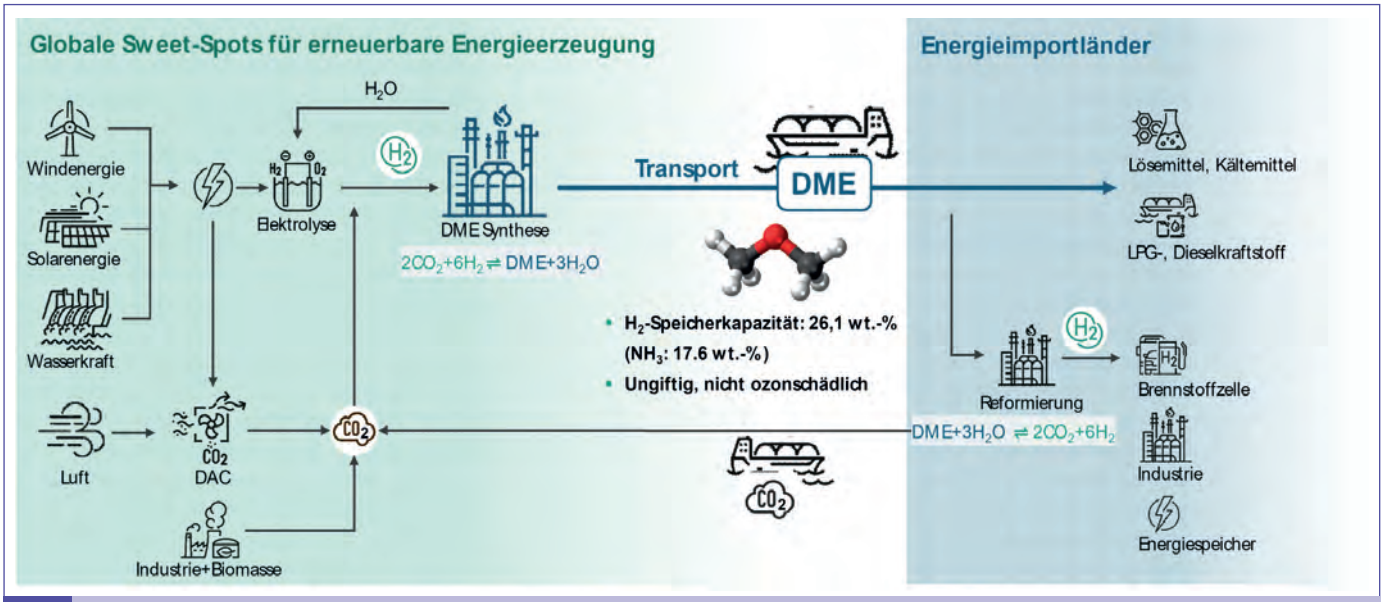

Abb. 1 Wasserstoffimport aus sonnenreichen Regionen mittels geschlossenen Kohlenstoffkreislaufs

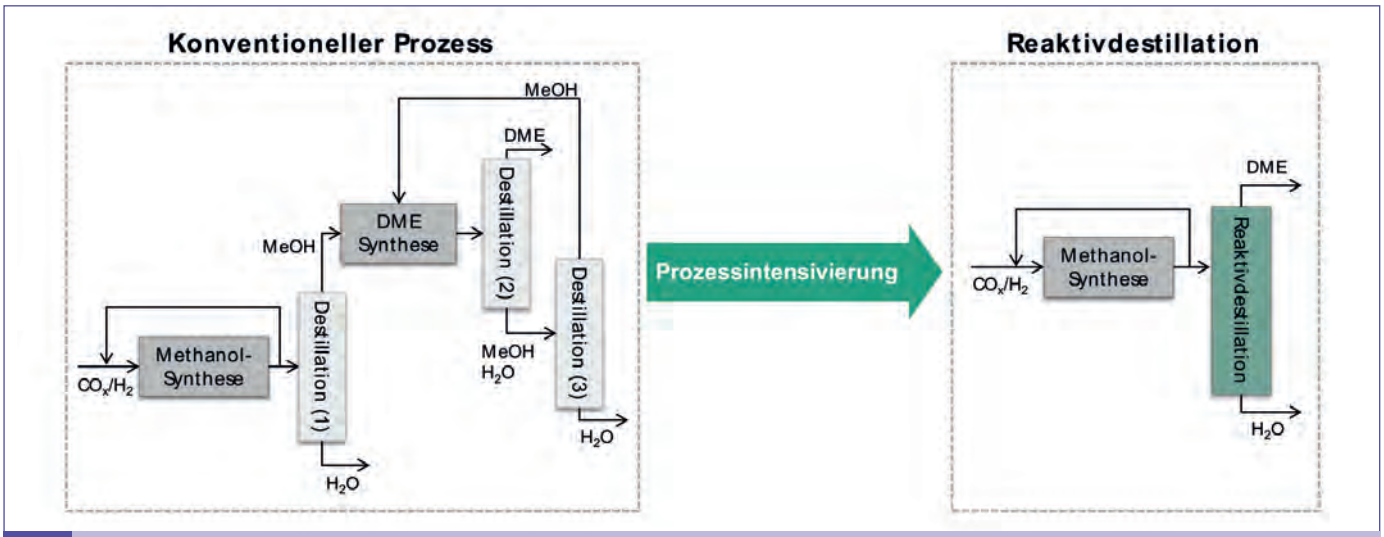

Abb. 2 Prozessfließbild des konventionellen Verfahrens und des neuen intensivierten Verfahrens

Verbrennungseigenschaften eine vielversprechende Anwendung, die z.B. von Ford [4] und Volvo [5] demonstriert wurde.

Standorte mit einer hohen Verfügbarkeit an günstiger erneuerbarer Energie gehen oft mit einer unzureichenden Infrastruktur, begrenzter Baufläche und hohen Betriebs- und Wartungskosten einher [6]. PtL-Anlagen in solchen Umgebungen müssen daher einen geringen Wartungsaufwand, einen geringen Flächenbedarf und einen geringen Energiebedarf aufweisen. Daher sind hochintegrierte und kompakte Prozesse mit hoher Energieeffizienz gefragt. In dieser Hinsicht ist das konventionelle DME-Herstellungsverfahren aufgrund der großen Anzahl von Arbeitsschritten und des hohen externen Wärmebedarfs unzureichend. Eine vielversprechende Alternative ist die DME-Synthese mittels Reaktivdestillation, bei der DME durch Destil-

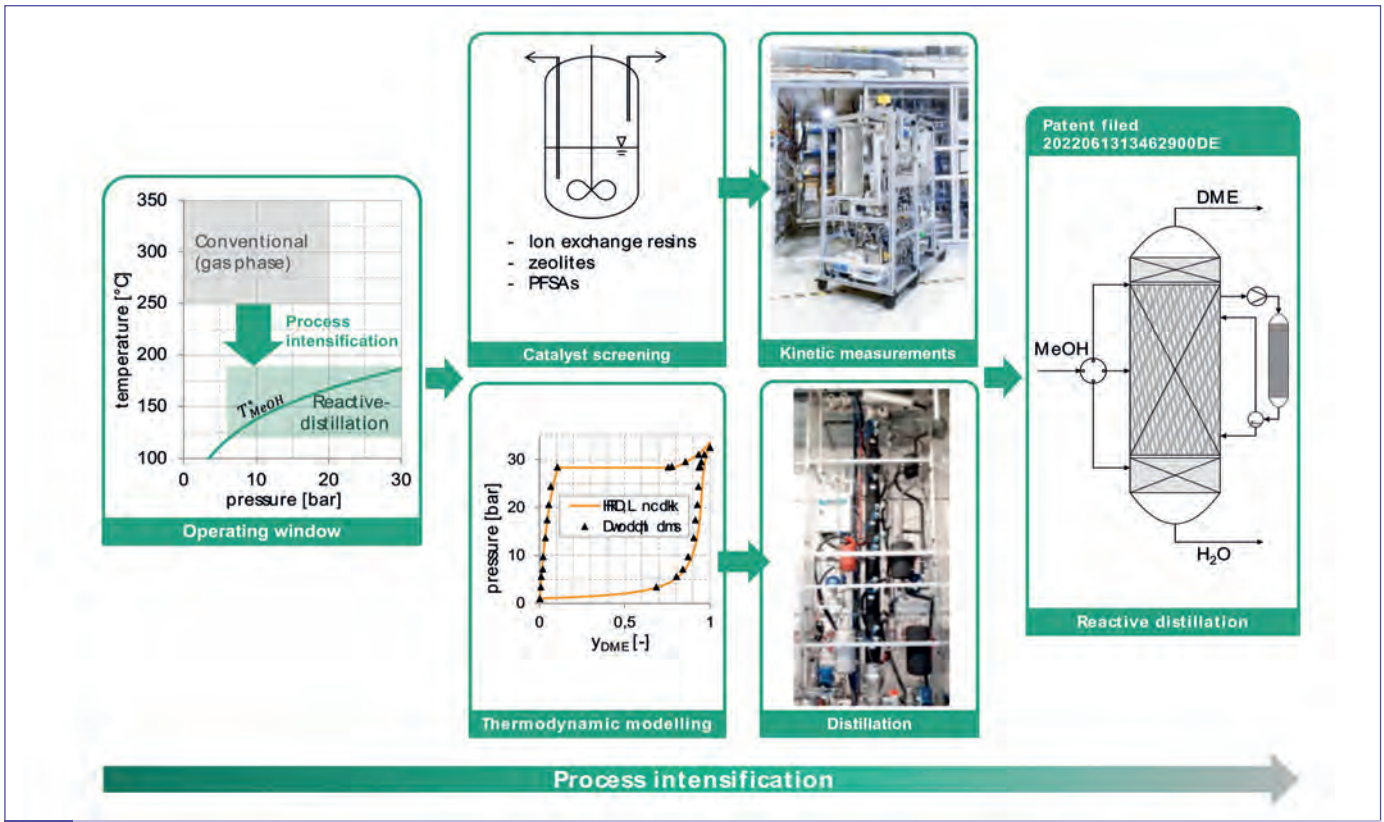

Abb. 3 Methodenüberblick zur Prozessentwicklung eines intensivierten DME-Herstellungsverfahrens

lation in-situ aus dem chemischen Gleichgewicht entfernt wird und so eine vollständige Umwandlung des Feedstocks, sowie Produktaufbereitung in einem einzigen Verfahrensschritt ermöglicht (Abb. 2) [7].

Diese Prozessalternative führt zu einer geringeren Anzahl von Anlagenoperationen und einem geringeren Wartungsaufwand und kann zudem einen energieautarken Prozess ohne externen Wärmebedarf ermöglichen [6]. Ziel dieser Arbeit ist die Demonstration dieses Konzepts im industriell übertragbaren Maßstab. Das am Fraunhofer ISE entwickelte Prozesskonzept wurde inzwischen als INDIGO-Verfahren unter der Referenznummer 2022061313462900DE zur Patentierung eingereicht.

Prozessentwicklung: Von Katalysatoruntersuchungen bis zur industrienahen Umsetzung

Zur Prozessentwicklung müssen die beiden zugrunde liegenden Prozesse der Reaktion und der Destillation genau untersucht werden. Abb. 3 fasst das Vorgehen der Prozessentwicklung vereinfacht zusammen.

Maßgebend für den gesamten Prozess ist der Betriebsbereich, der aufgrund des thermodynamischen Phasengleichgewichts der beteiligten Komponenten im Bereich der Siedekurve von Methanol verläuft. Im Gegensatz zur herkömmlichen Gasphasensynthese ergibt sich daher bei der Reaktivdestillation eine wesentlich geringere Reaktionstemperatur. Zudem wird die Reaktion in die Flüssigphase verlagert. Diese Änderung der Prozessparameter erfordert die Untersuchung neuer Katalysatoren im neuen Betriebsbereich. Hierzu wurden zunächst in einem Katalysatorscreening verschiedene potenziell geeignete kommerzielle Katalysatoren in einem high-throughput Batchreaktorsystem im für die Reaktivdestillation relevanten Betriebsbereich untersucht. Untersucht wurden hierbei übersulfonierte und chlorierte Ionenaustauscherharze, sowie verschiedene Zeolithe. Alle Katalysatoren wurden bei 150 °C miteinander verglichen, die Katalysatoren mit höherer thermischer Stabilität zudem bei 170 °C. Am Ende der Reaktionszeit wurde eine Flüssigprobe im Gaschromatographen analysiert. Die zwei vielversprechendsten Katalysatoren wurden in einem eigens entwickelten Kinetik-Teststand umfangreich vermessen.

Der Teststand verfügt über einen Profilreaktor mit kontinuierlicher faseroptischer Messung des axialen Temperaturprofils und diskreter Messung des Zusammensetzungsprofils. Hierbei wurde unter idealen Reaktionsbedingungen der Einfluss der Temperatur und der Zusammensetzung des Reaktionsmediums exakt untersucht. Auf Basis der Kinetikmessungen und einem selbstentwickelten Reaktormodell in der Software MATLAB wurde anschließend ein Kinetikfitting durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Kinetikansätze entwickelt und deren Fittingparameter unter Minimierung der Abweichung zwischen Simulation und Experiment bestimmt. Zur Optimierung wurde ein Nelder-Mead-Simplex-Algorithmus angewandt. Neben konventionellen Kinetikansätzen wurde ein neuartiges, um einen Wasserinhibierungsterm erweitertes Langmuir-Hinshelwood Modell entwickelt [8]:

$$r_{DME} = \frac{k \cdot \left(y_{MeOH}^2 - \frac{y_{DME} \cdot y_{H2O}}{K_{eq}}\right)}{y_{MeOH}^2} \cdot \frac{1}{(1 + K_W \cdot y_{H2O})^2}$$

Zur Erforschung des Destillationsprozesses wurde zunächst ein geeignetes thermodynamisches Modell zur Modellierung von Phasengleichgewichten der im Prozess beteiligten Komponenten gefunden. Das Modell ist mit experimentellen Phasengleichgewichtsdaten aus der Literatur validiert und bietet eine hohe Präzision im für die Prozessentwicklung relevanten Anwendungsbereich. Um die Gültigkeit des Thermodynamikmodells auch in der praktischen Anwendung in einer Destillationskolonne zu prüfen, wurden im Technikum eines Industriepartners an einer Druckdestillationskolonne erfolgreich Validierungsexperimente durchgeführt.

Auf Basis des entwickelten Kinetikmodells und des validierten Thermodynamikmodells konnte anschließend ein fundiertes Prozesssimulationsmodell zur Simulation des INDIGO-Verfahrens erstellt werden. Ziel ist die Evaluierung der techno-ökonomischen und ökologischen Performanceindikatoren bei verschiedenen Randbedingungen, um so einen Vergleich zum herkömmlichen DME-Herstellungsprozess zu ziehen. Hierbei wurde die industriell etablierte Simulationsumgebung Aspen Plus verwendet. Die Integration des selbstentwickelten Kinetikmodells erfolgte dabei über die Einbindung eines Fortran-Skripts.

Zur Simulation komplexer Verschaltungen der Reaktivdestillationskolonne wie mit einem Seitenreaktor musste zudem eine Alternative zum konventionellen sequentiell-modularen Lösungsalgorithmus in ASPEN gefunden werden. Hierbei erwies sich der gleichungsbasierte Lösungsalgorithmus als gut geeignet hinsichtlich des Konvergenzverhaltens und der Berechnungszeit. Mithilfe des Prozesssimulationsmodells konnte anschließend eine Reaktiv-destillationskolonne im Technikumsmaßstab (Packungskolonne, DN50, Höhe: 4,4 m) ausgelegt werden. Zur Einbringung des Katalysators in die Kolonne wurden die industriell etablierten und skalierbaren Katalysatorpackungen KATAMAX® verwendet.

Auf Basis einer hydraulischen Auslegung mithilfe des Simulationsmodells konnten zudem passende Strukturpackungen für die Auftrennung des Hauptprodukts DME und des Nebenprodukts Wasser ausgewählt werden. Weiterhin wurde die Kolonne mit einem innovativen Analytiksystem auf Basis von FTIR-Spektroskopie ausgestattet, das die Messung der Zusammensetzung an vier Stellen der Kolonne in Echtzeit erlaubt.

Ergebnisse

Katalysatoruntersuchungen

In einem Katalysatorscreening wurden verschiedene potenziell geeignete Katalysatoren untereinander verglichen. Allgemein zeigten übersulfonierte Ionenaustauscherharze die höchste Katalysatoraktivität bei 150°C. Bei einer Reaktionstemperatur von 170°C ermöglichten hochtemperaturstabile chlorierte Ionenaustauscherharze jedoch höhere Reaktionsumsätze. Zeolithe wiesen insgesamt die geringste Aktivität auf.

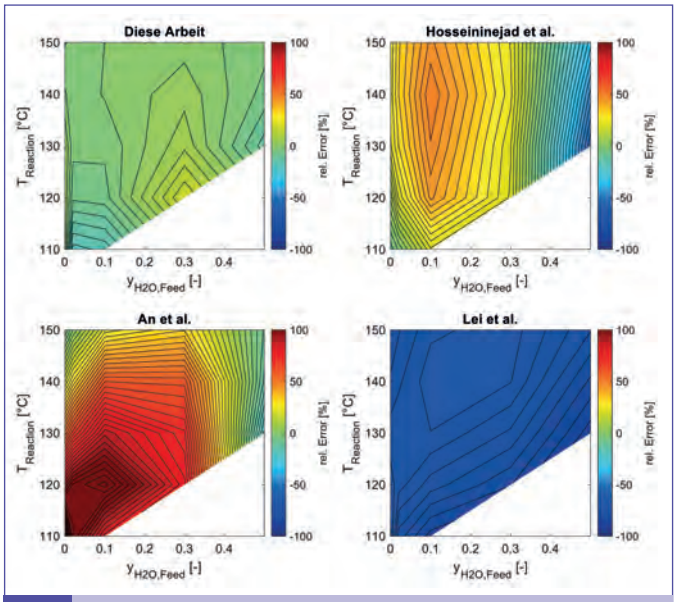

Abb. 4 Modellabweichung von den Experimentaldaten in Abhängigkeit von Temperatur und Wasseranteil

Zwei Katalysatoren wurden auf Basis dieser Ergebnisse für detaillierte Kinetikmessungen ausgewählt. Zum einen das übersulfonierte Ionenaustauscherharz Amberlyst 36 (A36) mit hoher Säurekapazität von 5,4 meq/g und verhältnismäßig geringer max. Betriebstemperatur von 150 °C. Zum anderen das chlorierte Ionenaustauscherharz Treverlyst CAT400 mit geringerer Säurekapazität von 2,7 meq/g, jedoch höherer max. Betriebstemperatur von 190°C. Für beide Katalysatoren wurden im Profilreaktor umfangreiche Messkampagnen durchgeführt, wobei die Reaktionstemperatur und der Wasseranteil im Feed variiert wurden. Anschließend wurden die Experimentaldaten mithilfe des Reaktormodells unter Verwendung von Kinetikmodellen aus der Literatur nachsimuliert.

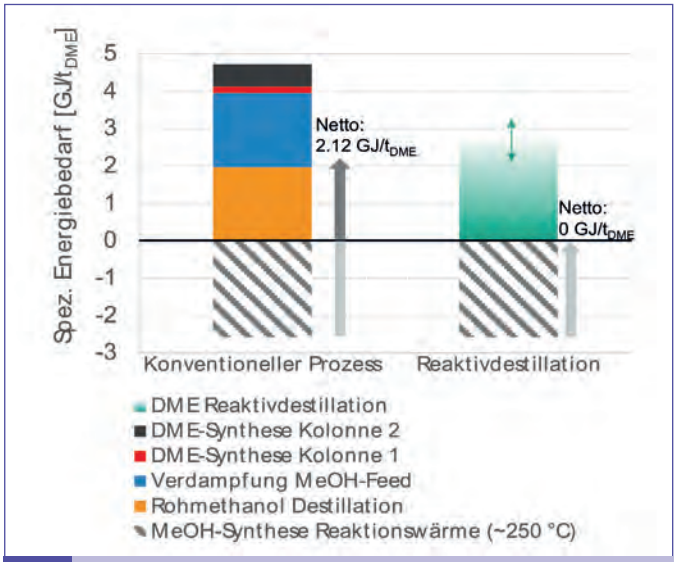

Abb. 5 Spezifischer Energiebedarf der DME-Herstellung unter Berücksichtigung der Wärmeintegration der exothermen Wärme der Methanolsynthese [6]. Vergleich des konventionellen Prozesses mit dem INDIGO-Verfahren basierend auf Reaktivdestillation

Die bestehenden Literaturmodelle erwiesen sich hierbei als ungeeignet, um die über den sehr weiten Betriebsbereich erhobenen experimentellen Messdaten beschreiben zu können. Deshalb wurde ein dedizierter Wasserinhibierungsterm in einen Langmuir-Hinshelwood Mechanismus integriert, um das selektive Quellverhalten von Ionenaustauschern und den daraus resultierenden nicht-linearen Wasserinhibierungseinfluss beschreiben zu können. Abb. 4 zeigt die Modellabweichung von den Experimentaldaten für das in dieser Arbeit entwickelte Modell, sowie die drei in der Literatur vorhandenen Kinetikmodelle. Es ist klar sichtbar, dass das erweiterte Modell eine vollumfängliche Beschreibung des experimentellen Verhaltens erlaubt, wohingegen die Literaturmodelle zu starken Abweichungen führen.

Untersuchung des Reaktivdestillationsprozesses

Auf Grundlage des entwickelten Prozesssimulationsmodells konnte eine beim Industriepartner vorhandene Druckdestillationskolonne für den Betrieb als Reaktivdestillationskolonne ertüchtigt und ausgelegt werden. Die Demonstration des Reaktivdestillationsprozesses wurde anhand industriell skalierbarer Komponenten im Technikumsmaßstab bei Kolonnendrücken von ca. 12 bar bar durchgeführt. Als Rohstoff wurde sowohl reines Methanol als auch ein für die CO_2-basierte Methanolsynthese typisches Rohmethanol mit einem Wasseranteil von 50 % genutzt. Zudem wurden Kolonnendruck, DME-Reinheit und das Rücklaufverhältnis variiert. Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass ohne weitere Aufreinigung ein nach ISO 16861 kraftstoffkonformes DME-Produkt als Destillat gewonnen werden kann. Ebenfalls konnte die vollständige Umsetzung des zugeführten Methanols ohne thermodynamische Limitierung erfolgreich demonstriert werden.

Zur Abschätzung des Potentials dieses Prozesses zeigt Abb. 5 den spezifischen Energiebedarf der DME-Herstellung unter Berücksichtigung von Wärmeintegration mit der Methanolsynthese. Im konventionellen Prozess wird die zur Verfügung stehende exotherme Wärme der Methanolsynthese nahezu vollständig für die destillative Reinigung des Rohmethanols verwendet. Durch die zusätzlich benötigte Energie zur Verdampfung des Methanols und die beiden Destillationskolonnen des konventionellen DME-Prozesses ergibt sich ein Netto-Bedarf an externer Energie von 2.12 GJ/tDME. Im Reaktivdestillationsprozess entfallen hingegen sowohl die Rohmethanoldestillation als auch die Verdampfung, da flüssiges Rohmethanol direkt als Feedstock genutzt werden kann. Bei korrekter Dimensionierung der Reaktivdestillationskolonne kann der Energiebedarf des INDIGO-Verfahrens auf die zur Verfügung stehende exotherme Wärme der Methanolsynthese abgestimmt werden, sodass sich ein energieautarker Prozess ohne externen Wärmebedarf ergibt [6].

Zusammenfassung

DME ist ein vielversprechender Energieträger im PtX-Kontext mit großem Potential als LPG-Blend/Ersatzkraftstoff und Wasserstoffträger. Mit dem INDIGO-Verfahren wurde ein energieeffizientes und kompaktes Verfahren zur Herstellung von erneuerbarem DME aus Wasserstoff und CO_2 entwickelt. Basierend auf Profilreaktormessungen wurde ein Kinetikmodell entwickelt, das die Modellierung des Reaktivdestillationsprozesses erlaubt und somit die Auslegung einer Kolonne im Technikumsmaßstab ermöglichte.

Das neuartige INDIGO-Verfahren erlaubt die direkte Umwandlung von wasserhaltigem Rohmethanol in fertig aufbereitetes ISO-konformes DME und wurde im industriell skalierbaren Maßstab erfolgreich demonstriert. Diese Demonstration ist ein Schritt zur industriellen Realisierung der großtechnischen effizienten Produktion von erneuerbarem DME und trägt somit zum Erreichen der Energiewende bei.

Literatur

[1] Adolf J, Fischedick M (2017): Energie der Zukunft? Nachhaltige Mobilität durch Brennstoffzelle und H2. Shell Wasserstoff-Studie, Hamburg.

[2] Schmidt P, Weindorf W, Roth A et al. (2016): Power-to-Liquids: Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel, Dessau-Roßlau.

[3] Wietschel M, Zheng L, Arens M et al. (2021): Metastudie Wasserstoff: Auswertung von Energiesystemstudien.

[4] Willems W, Pannwitz M, Zubel M et al. (2020): Sauerstoffhaltige Kraftstoffe im selbstzündenden Verbrennungsmotor. MTZ Motortech Z 81:28-37. https://doi.org/10.1007/s35146-019-0186-z

[5] BioAge Group LLC (2013) Volvo Trucks to begin limited production of DME heavy-duty trucks in NA in 2015; customer trials; Oberon partnership – Green Car Congress. https://www.greencarcongress.com/2013/06/dme-20130607.html. Accessed 11 Mar 2020.

[6] Cholewa T, Semmel M, Mantei F et al. (2022): Process Intensification Strategies for Power-to-X Technologies. ChemEngineering 6:13. https://doi.org/10.3390/chemengineering6010013

[7] Azizi Z, Rezaeimanesh M, Tohidian T et al. (2014) Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 82:150-172. https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.06.007

[8] Semmel M, Steiner L, Bontrup M et al. (2022): Catalyst screening and reaction kinetics of liquid phase DME synthesis under reactive distillation conditions. Chem Eng J:140525. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140525

M. Semmel M.Sc., Dr.-Ing. O. Salem, Power to Liquids, Hydrogen Technologies, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Freiburg
malte.semmel@ise.fraunhofer.de

VDE VERLAG

Technik. Wissen. Weiterwissen.

Mit Technikwissen Energie sicher nutzen:

EnergieMarktDaten Strom I und Gas I (Set)

- Schneller Überblick über den Strom- und Gasmarkt
- Tarife, Netzentgelte und Versorgungsgebietskarten für Strom und Gas
- Grundlage für strategische Entscheidungen
- unverzichtbar für den überregionalen Vertrieb von Strom und Gas

2010, Online-Datenbank, 2 Teile
Preis für ein vergünstigtes SET-Jahresabonnement:
2.955,96 € inkl. MwSt.

Bestellen Sie jetzt: (030) 34 80 01-222 oder www.vde-verlag.de/buecher/664659

Werb.-Nr. 2301086

Structural Investigation of Perovskite Film Formation: Insights for High Efficiency Perovskite Silicon Tandem Solar Cells

Oussama Er-Raji

Renewable energy resources are a key solution for a low carbon future. Particularly, solar photovoltaic systems have been paving the way for clean and affordable electricity in the past years. Traditionally, solar panels are made of silicon, but their maximum power conversion efficiency defined as the ratio between the incoming solar energy on the panel and the converted electrical energy is getting close to the theoretical limit (29.4 %) [1]. To further enhance the efficiency, it becomes important to combine new materials with silicon in a so-called tandem solar cell. The combination of two solar cells processed on top of each other makes it possible to raise the theoretical efficiency limit up to 45 % due to an optimized use of the solar spectrum from the two materials [1]. Consequently, solar panels are expected to be cheaper in the future enabling a faster energy transition.

Metal halide perovskites make good candidates in combination with silicon for fabrication of high efficiency tandem solar cells. This class of materials is characterized by a three dimensional crystal structure and have many appealing properties.

Perovskites can be synthesized at low temperatures (200°C) using cheap processing technologies [2]. Furthermore, they have a high absorption coefficient, a tunable bandgap and are defect tolerant [3]. In a tandem structure, simulation studies indicate the necessity of processing the perovskite top cell on a fully textured silicon bottom cell (see Fig.) to reduce reflection losses and increase the tandem cell's annual energy yield [4].

However, the standard one-step wet-chemical processing technique does not allow conformal perovskite formation on textured silicon. To solve this issue, the hybrid evaporation/spincoating route emerged as the state-of-the-art processing method [5].

It relies on the reaction between thermally evaporated inorganic perovskite precursors with subsequent wet-chemically deposited organic precursors. Recently, multiple demonstrations have been reported culminating in a record power conversion efficiency of 31.25 % [6].

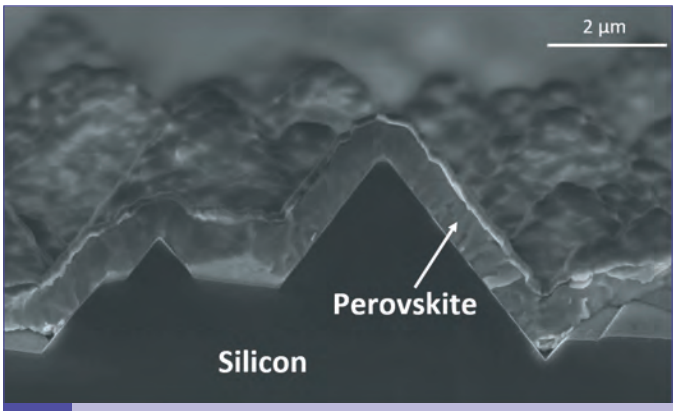

Fig. Scanning electron microscopy cross-section image of a fully textured perovskite silicon tandem solar cell

Nevertheless, the efficiency still trails behind the theoretical limit (45 %). To close this gap, control of the final perovskite film and crystal quality is crucial. This control will rely upon fundamental understanding of the mechanism and kinetics of crystal growth, which remains not thoroughly investigated.

In this context, the aim of this Ph.D. thesis is to provide a comprehensive understanding of the formation dynamics of perovskite films via the hybrid evaporation/spincoating method for realization of high efficiency fully textured perovskite silicon tandem solar cells. In a first study, using in-situ X-ray diffraction (XRD) during the annealing step, the crystallization pathway of perovskite absorbers is investigated, and key processing parameters are identified.

In particular, the humidity and the annealing temperature were found to highly modulate the perovskite growth. By systematically increasing the annealing temperature from 120°C to 165°C, the perovskite crystallinity was enhanced and the apparent grain size was enlarged. Nevertheless, we observed that the perovskite conversion was incomplete beyond 150°C as evidenced by unconverted PbI_2 at the bottom interface. This can be attributed to a high organics volatility during the annealing treatment at high temperature. Another important parameter for synthesis of high-quality perovskite absorbers via the hybrid route is the annealing atmosphere. We found that a higher relative humidity increases the reaction rate of the precursors which favored accelerated perovskite growth and led to improved absorber quality.

Finally, this study aimed to qualify the crystallization process and estimate the crystallization energy. We found that the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov crystallization model fits well the extracted in-situ XRD data. Consequently, Avrami constants were calculated and found in the range 0.40-0.87, indicating a diffusion-controlled 1-dimensional growth process with an associated activation energy of 54.49 kJ/mol.

Based on these results, our next step is to implement the optimized perovskite absorber in a textured perovskite silicon tandem solar cell

configuration. The identification of the impact of the crucial process parameters (temperature and humidity) for perovskite formation will enable increased solar cell efficiency and more importantly a more reproducible synthesis which is desirable for the commercialization of the very promising perovskite silicon tandem solar cell technology.

References

[1] M. H. Futscher et al.: Efficiency limit of perovskite/si tandem solar cells. *ACS Energy Letters*, page 863, 2016.

[2] F. Fu et al.: Low-temperature-processed efficient semi-transparent planar perovskite solar cells for bifacial and tandem applications. *Nat Comms*, page 8932, 2015.

[3] B. Chen et al.: Enhanced optical path and electron diffusion length enable high-efficiency perovskite tandems. *Nature communications*, page 1257, 2020.

[4] J. Lehr et al.: Energy yield modelling of perovskite/silicon two-terminal tandem pv modules with flat and textured interfaces. *Sustainable Energy Fuels*, page 506, 2018.

[5] P. S. C. Schulze et al.: Perovskite hybrid evaporation/ spin coating method: From band gap tuning to thin film deposition on textures. *Thin solid films*, page 137970, 2020.

[6] E. Bellini: Csem, epfl achieve 31.25% efficiency for tandem perovskite-silicon solar cell. *PV-magazine*, 2022.

O. Er-Raji, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
oussama.er-raji@mail.inatech.uni-freiburg.de

Wie eine globale Wasserstoffwirtschaft die Sicherheitspolitik verändert

Die Sicherung der Versorgung mit Grünem Wasserstoff wird künftig zu einem Schlüsselfaktor für die Energieversorgung und den Wohlstand in den Industriestaaten. Geopolitisch wird Wasserstoff zum Rückgrat der industriellen Produktion und des Gütertransports. Dies sind die Ergebnisse der aktuellen Studie von Deloitte „A Security Policy for the Global Hydrogen Economy“, die anlässlich der Münchner Sicherheitskonferenz vorgestellt wurde.

Die USA werden in diesem Szenario die einflussreichste Nation bleiben, die nur von China herausgefordert wird, während Russland und der Nahe Osten für die Energiesicherheit an Bedeutung verlieren. Damit bieten sich der EU in Zukunft mehr Möglichkeiten als bisher, ihre Energiebasis zu sichern. Prof. Dr. Bernhard Lorentz, globaler Leiter der Nachhaltigkeitsberatung bei Deloitte und Autor der Studie, betont: „Mittel- und langfristig ist der Klimawandel die größte globale Sicherheitsbedrohung unserer Zeit. Seine Auswirkungen mögen zunächst nicht unmittelbar sichtbar sein, aber die vollen Konsequenzen werden große Teile der Weltbevölkerung massiv schädigen. Eine konsequente Dekarbonisierung entlang der Pariser Agenda ist die einzige Antwort. Grüner Wasserstoff wird dabei eine entscheidende Rolle spielen und die globalen Machtstrukturen massiv verändern.“

Die Vereinigten Staaten werden sich weitgehend selbst versorgen können und keine Wasserstoffimporte benötigen. Darüber hinaus werden die USA als einzige Großmacht in der Lage sein, ihre Verbündeten mit Energie zu versorgen. China wird zwar der größte Hersteller von grünem Wasserstoff weltweit werden. Allerdings wird sich das Land erst nach 2050 weitgehend selbst versorgen können. Die Verringerung der Importabhängigkeit wird eines der Hauptziele der Führung in Peking sein. Theoretisch könnte auch Russland zu den Gewinnern des Wasserstoffzeitalters gehören. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass es angesichts der aktuellen Entwicklung und seiner Isolation von diesen Vorteilen profitieren wird.

Die Europäer stehen vor dem größten Dilemma aller Großmächte. Sie werden weiterhin von Wasserstoffimporten abhängig sein. Schätzungen gehen davon aus, dass die Importquote im Jahr 2050 rund 43 % betragen wird. Wirtschaftlich gesehen sollten diese Importe aus Nordafrika bezogen werden, der politisch schwierigsten Nachbarschaft Europas. Für seine Energiesicherheit wird deshalb die Fähigkeit Europas entscheidend sein, Partnerschaften zum beiderseitigen Vorteil mit seinen Nachbarn einzugehen.

Der Vorsitzende der Münchner Sicherheitskonferenz, Botschafter Dr. Christoph Heusgen, führt dazu aus: „Die künftige Entwicklung Afrikas ist mitentscheidend für die politische und wirtschaftliche Sicherheit Europas. Die Entwicklung erneuerbarer Energie gemeinsam mit Staaten im nördlichen und südlichen Afrika könnte zum Schlüssel einer neuen Beziehung auf Augenhöhe werden.“ „Aus wirtschaftlicher Sicht sollten Wasserstoffimporte in die EU aus dem nächstgelegenen starken Produktionszentrum kommen, d.h. aus Nordafrika und in deutlich geringerem Maße aus dem Nahen Osten. Diese Verbindung wäre umso wichtiger, als sie den Transport des Wasserstoffs durch Pipelines statt durch Schiffe ermöglichen würde. Darüber hinaus hat das südliche Afrika großes Potenzial.“, unterstreicht Bernhard Lorentz.

Josef Janning, Senior Associate Fellow der Deutschen Gesellschaft für Auswärtige Politik und Mit-Verfasser der Studie, zieht ein optimistisches Fazit: „Unter Berücksichtigung dieser Optionen könnten die europäischen Akteure gerechtere, widerstandsfähigere und nachhaltigere Partnerschaften aufbauen – kurz gesagt, ihre eigene Sicherheit gewährleisten. Zweifellos würde die Einbeziehung dieser Optionen mehr Ressourcen und ein größeres politisches Engagement erfordern als ein reiner Kosten-Nutzen-Ansatz. Bisher hat dieser Ansatz allzu oft dazu geführt, später mehr zu zahlen und weniger sicher zu sein. Die Europäer könnten und sollten es diesmal besser machen.“
Weitere Informationen unter https://www2.deloitte.com/de/de.html

Zielkonflikte in der Energiewende verstehen durch Mehrzieloptimierung von Energiesystemen

Jonas Finke und Valentin Bertsch

Die Energiewende hängt an gesellschaftlicher Akzeptanz und dem individuellen Verhalten vieler. Deshalb sollten die vielfältigen Interessen von Entscheidungsträgern und Stakeholdern schon in der Planung von Energiesystemen berücksichtigt werden. Wir zeigen, wie dies mit der Verwendung von Methoden der Mehrzieloptimierung in Energiesystemmodellen gelingen kann.

Die Energiewende stellt Entscheidungsträger vor Herausforderungen. Von der häuslichen Wärmebereitstellung bis zur kontinentalen Stromversorgung und von konventionellen Kraftwerken über Speicher bis zu erneuerbaren Erzeugungsanlagen stellen sich Fragen nach technischer Machbarkeit, Wirtschaftlichkeit von Investitionen und Wahrung ökologischer Grenzen. Diese Vielfältigkeit an Energiesystemen und Interessen wird zusätzlich durch starke Verwobenheit der Systemkomponenten, große Unsicherheiten und Beteiligung einer großen Anzahl von Mitmenschen verkompliziert.

Daher werden schon seit Jahrzehnten Energiesystemmodelle genutzt, um solide Entscheidungsgrundlagen zu liefern. Energiesystemmodelle sind abstrahierte Darstellungen von realen Energiesystemen als Gleichungen, die von Computern gelöst oder optimiert werden. Solche Modelle haben in der Regel einen techno-ökonomischen Schwerpunkt, das heißt, sie fokussieren auf technische Systemeigenschaften und Kostenstrukturen.

Der meist vertretene Ansatz ist hierbei, das kostengünstigste System zu ermitteln, das Nachfragen deckt und dabei gewissen technischen Randbedingungen genügt, also z.B. Übertragungs- und Erzeugungskapazitäten nicht überschreitet. Es werden zunehmend auch ökologische Aspekte in Energiesystemmodellen berücksichtigt, wobei diese häufig auf Treibhausgasemissionen beschränkt bleiben. Auf die Einbeziehung von Menschen mit ihren vielfältigen Interessen und Verhaltensweisen wird bisher jedoch häufig verzichtet [1, 2].

Vielfältige Energiesysteme – vielfältige Interessen

Dabei sind die Interessen, die Stakeholder und Entscheidungsträger an Energiesystemen haben, mindestens so vielfältig wie die Systeme selber und gehen häufig über reine Kostenfragen hinaus. Mangelnde lokale Akzeptanz des Ausbaus von Stromerzeugungs- und Übertragungsinfrastruktur verdeutlicht dies für großskalige Systeme [3]. Auf Haushalts- und regionaler Ebene treiben z.B. Autarkiebestreben die Abkehr von konventionellen Energieträgern oder Komfortempfinden das Heizverhalten.

Sollen mehrere solcher Interessen gleichzeitig optimiert werden, dann spricht man von einer Mehrzieloptimierung. Hier ist es ist nicht mehr eindeutig, welches System das „beste" ist. Stattdessen sind alle Lösungen *Pareto-optimal*, bei denen Verbesserungen einer Zielgröße nur möglich sind bei gleichzeitiger Verschlechterung einer anderen Zielgröße.

Pareto-Fronten als Lösungsmengen

Das Ergebnis einer Mehrzieloptimierung ist dementsprechend nicht eine einzige Lösung, sondern eine Menge von Pareto-optimalen Lösungen, die sog. *Pareto-Front*. Die Berechnung und Analyse solcher Pareto-Fronten sind oft aufwändig. Daher gibt es zwei häufig verwendete Ansätze, um die Bestimmung von Pareto-Fronten zu umgehen und eine – zumindest scheinbar – eindeutige Lösung zu erhalten. Entweder werden Zielgrößen einfach ignoriert oder es werden a priori, z.B. in Form von festen Gewichten oder Grenzwerten, Annahmen über die Präferenzen von Entscheidungsträgern getroffen.

Beide Ansätze haben wesentliche Nachteile gegenüber der Bestimmung von ganzen Pareto-Fronten. Erstens wird der Lösungsraum und damit auch der Spielraum für Entscheidungen nur unvollständig dargestellt. Zweitens ist die so ermittelte Lösung nicht unbedingt Pareto-optimal, das heißt „kosten-freie" Verbesserungspotenziale bleiben mitunter unentdeckt. Drittens ist die Ermittlung

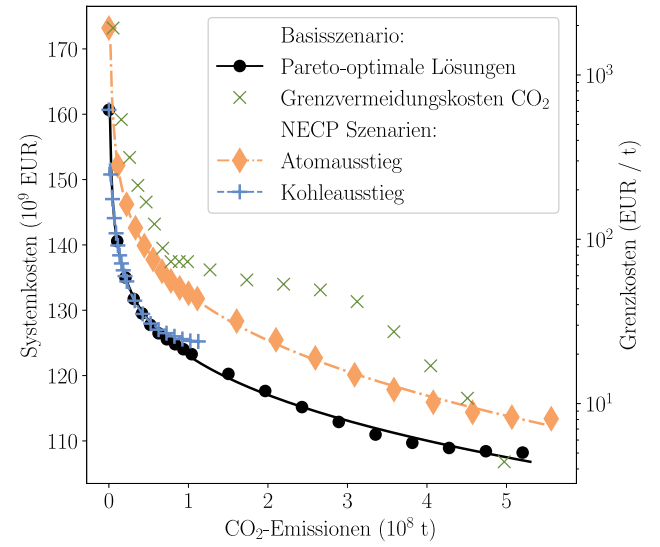

Abb. 1 **Pareto-Fronten und Grenzkosten der ersten Fallstudie zur Optimierung von Kosten und CO_2-Emissionen eines multi-nationalen Stromsystems**

von Präferenzen extrem unzuverlässig wenn der mögliche Raum für Entscheidungen, konkrete Alternativen und ihre jeweiligen Konsequenzen unbekannt sind [4].

Im Folgenden möchten wir deshalb anhand von zwei stark vereinfachten Fallstudien veranschaulichen, wo hier die Vorteile von Mehrzieloptimierungen liegen, die als Ergebnis eine ganze Pareto-Front zeigen. Die erste Studie entwirft ein multinationales Stromsystem mit minimalen Kosten und CO_2-Emissionen, während die zweite Studie ein sektorgekoppeltes häusliches System für Kosten, CO_2-Emissionen und Wärmekomfort optimiert. Sie nutzen dabei eine äußerst flexible Methodik zur Mehrzieloptimierung von Energiesystemen, die auf verschiedenste Systeme und Zielfunktionen angewendet werden kann und keinesfalls auf die hier gezeigten Beispiele beschränkt ist [5].

Grenzkosten der CO_2-Minderung im Stromsektor

Die erste Fallstudie [5] ist eine für Kosten und CO_2-Emissionen optimierte Investitions- und Betriebsplanung des Stromsystems von 11 Ländern in Süd- und Westeuropa im Jahr 2050 (siehe Abb. 1). Dargestellt ist eine Teilmenge der Pareto-Front, die den Möglichkeitsraum für verschiedene Kosten und Emissionen aufspannt. Außerdem sind die Grenzvermeindungskosten für CO_2 zwischen je zwei benachbarten Lösungen linear interpoliert aufgeführt.

Diese Grenzvermeidungskosten von z. B. unter 100 €/t bei 90 % Emissionsreduktion sind politisch besonders relevant, weil sie dem CO_2-Preis entsprechen, der in einem perfekten Markt nötig wäre bzw. sich einstellen würde, um die entsprechenden CO_2-Emissionsreduktionen zu realisieren. Zusätzlich sind Pareto-Fronten zweier Szenarien für Kohle- und Atomausstiege gemäß der Nationalen Energie- und Klimapläne (NECPs) von 2019 [6] dargestellt. So kann

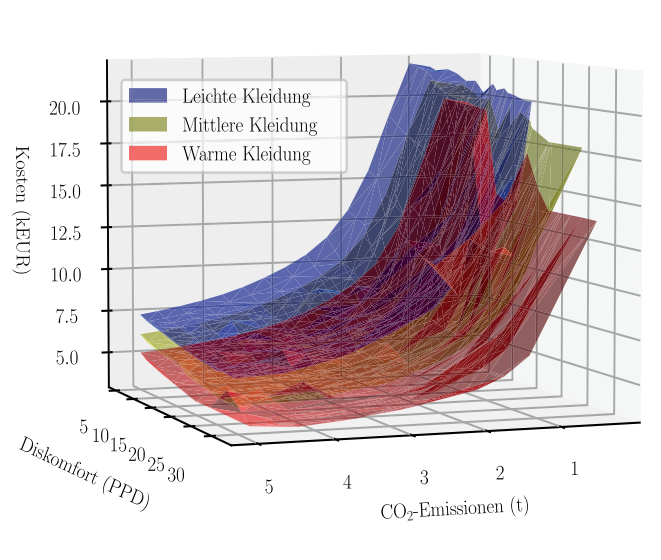

Abb. 2 **Pareto-Fronten für verschiedene Kleidungslevel der zweiten Fallstudie zur Optimierung von Kosten, CO_2-Emissionen und Wärmekomfort eines sektorgekoppelten Gebäudemodellss**

der Einfluss dieser exogenen Entscheidungen entlang der gesamten Pareto-Fronten analysiert und z.B. gezeigt werden, dass solch ein Kohleausstieg den Möglichkeitsraum um die Alternativen mit hohen Emissionen beschneidet, für niedrige Emissionen aber effektlos bleibt, da die Entscheidung gegen Kohle unter diesen Bedingungen ohnehin endogen erfolgt.

Einbeziehung von Wärmekomfort und Bekleidungsverhalten

Die zweite Fallstudie [7] betrachtet ein sektorgekoppeltes Strom-Wärme-System auf häuslicher Ebene und bezieht Kosten, CO_2-Emissionen und Wärmekomfort der Bewohner als drei gleichzeitig zu optimierende Zielfunktionen ein. Es wird eine Investitions- und Betriebsplanung mit Photovoltiak, Batterie- und Wasserstoffspeicher sowie Wärmepumpe und Brennwertkessel durchgeführt.

Der Einbezug des Komforts gelingt, indem die Raumtemperatur innerhalb des Gebäudes zu einer modellendogenen Variablen gemacht wird, die durch Betriebsentscheidungen der Heizung erhöht werden kann [8]. Die Raumtemperatur wird dann durch die empirisch fundierte und in Normen [9] verwendete Metrik *Predicted Percentage Dissatisfied* (PPD) in einen Wert für den erwarteten Anteil Menschen übersetzt, die den Zustand als unkomfortabel empfinden würden. Diese Übersetzung wird neben der Raumtemperatur auch durch die Kleidung der Bewohner beeinflusst, die variiert werden kann.

Für die drei Szenarien eines leichten, mittleren und warmen Kleidungslevels ist je eine Pareto-Front zwischen Kosten, CO_2-Emissionen und durchschnittlichem PPD dargestellt (siehe Abb. 2). So können zwei menschliche Einflussfaktoren untersucht werden, erstens die Inkaufnahme eines niedrigeren Komfortniveaus, um innerhalb einer Pareto-Front Kosten oder Emissionen zu reduzieren und, zweitens, Reduktionen bei gleichbleibendem Komfort durch wärmere Kleidung, also einen Wechsel zwischen den Pareto-Fronten.

Der so aufgezeigte Möglichkeitsraum inklusive der potenziellen Auswirkungen menschlichen Verhaltens kann nun als Basis für Entscheidungen und Handlungsempfehlungen dienen. Vor dem Hintergrund der aktuellen Diskussion um Senkungen von Energieverbräuchen und Raumtemperaturen ist hierbei besonders relevant, dass deutliche Energie-, Kosten und Emissionseinsparungen durch wärmere Kleidung auch ohne Verringerung des Komforts erzielt werden können.

Zur näheren Quantifizierung können die Pareto-Fronten mit einer vertikalen Ebene von links nach rechts, also für ein festes Komfortlevel, geschnitten werden. Daraus resultiert je Kleidungslevel eine Teilmenge der Pareto-Front in 2D (ähnlich zu den Szenarien in Abb. 1). Die horizontalen und vertikalen Abstände zwischen diesen entsprechen dann den Einsparpotenzialen von Emissonen und Kosten- bei gleichbleibendem Komfort durch Kleidungsanpassung.

Neben den beiden hier gezeigten Fallbeispielen erstrecken sich die Anwendungsgebiete für die Mehrzieloptimierung von Energiesystemen über verschiedenste Umweltwirkungen, gesellschaftliche

Akzeptanz, Autarkie oder ungedeckte Nachfragen als Zielgrößen. Auch die Nutzung von Pareto-Fronten in interaktivem Austausch mit Entscheidungsträgern ist ein vielversprechender Ansatz, um zu einem Gelingen der Energiewende beizutragen.

Literatur

[1] Pfenninger S, Hawkes A und Keirstead J: Energy systems modeling for twenty-first century energy challenges. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014, 33, 74-86.

[2] Huckebrink D und Bertsch V: Integrating behavioural aspects in energy system modelling – A review. In: Energies 2021, 14, 4579.

[3] Bertsch V, Hall M, Weinhardt C und Fichtner W: Public acceptance and preferences related to renewable energy and grid expansion policy: Empirical insights for Germany. In: Energy 2016, 114, 465-477.

[4] Eisenführ F, Weber M und Langer T: Rational decision making. Springer, Berlin und London 2010.

[5] Finke J und Bertsch V: Implementing a highly adaptable method for the multi-objective optimisation of energy systems. In: Applied Energy 2023, 332, 120521.

[6] European Commission: National energy and climate plans (NECPs): Final NECPs. 2019, URL: https://ec.europa.eu/energy/topics/energy-strategy/national-energy-climate-plans_en [abgerufen am 7. September 2021]

[7] Huckebrink D, Finke J und Bertsch V: Environmental and economic impacts of integrating thermal comfort and clothing levels in residential energy system models. Work in progress.

[8] Huckebrink D und Bertsch V: Decarbonising the residential heating sector: A techno-economic assessment of selected technologies. In: Energy 2022, 257, 124605.

[9] ISO 7730:2005: Ergonomics of the thermal environment – Analytical determination and interpretation of thermal comfort using calculation of the PMV and PPD indices and local thermal comfort criteria, 2005.

J. Finke, Wissenschaftlicher Mitarbeiter, V. Bertsch, Professor für Energiesysteme und Energiewirtschaft, Ruhr-Universität Bochum
jonas.finke@rub.de

Hinweis
Zur besseren Lesbarkeit wird in der „et“ das generische Maskulinum verwendet. Die verwendeten Personenbezeichnungen beziehen sich auf alle Geschlechter.