

Adsorptionstechnik zur Gewinnung und Reinigung von Wasserstoff

Seminar Haus der Technik, Essen, 27. Februar 2007

- | | |
|--|--|
| 9:30 Begrüßung, Einführung | 12:45 Mittagspause |
| 9:40 Wasserstoff: Gewinnung, Speicherung...
J. U. Keller, Siegen | 14:00 Feinreinigung des Wasserstoffs aus Sicht des Anlagen-
A. Jekow, Berlin |
| 10:30 Technische Grundlagen von
Gasadsorptionsverfahren
D. Bathen, Darmstadt | 14:30 Adsorptionsmaterialien zur...
St. Scholl, Braunscheig |
| 11:15 Kaffeepause | 15:15 Kaffeepause |
| 11:30 Gewinnung von hochreinem
Wasserstoff durch Druckwechseladsorption...
U. Hofmann, Stuttgart | 15:30 Koadsorptionsgleichgewichte
R. Staudt, Leipzig |
| 12:15 Industrielle Erzeugung von wasserstoffreichen
P. Neumann, Gräfelfing | 16:15 Hochdruckadsorptionsgleichgewichte, Messung von...
F. Dreisbach, Bochum |
| | 16:45 Diskussion |
| | 17:00 Ende der Veranstaltung |

RATSCHLAG FÜR VORTRAGENDE :

**STEH' AUF,
DASS DICH JEDER SEHEN MAG !**

**TU' S MAUL AUF,
DASS DICH JEDER HÖREN MAG !**

**HÖR' BALD AUF,
DASS DICH JEDER SCHÄTZEN MAG !**

DR. MARTIN LUTHER (CA. 1520)

Wasserstoff: Gewinnung, Speicherung, Transport und Anwendungen in der Energietechnik

J. U. Keller, Inst. Fluid- und Thermodynamik, Universität Siegen, 57068 Siegen
S. Sircar, Dept. of Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA, USA

1. Thermophysikalische Eigenschaften

2. Weltmarkt für Wasserstoff

3. Erzeugung wasserstoffreicher Gase

4. Erzeugung hochreinen Wasserstoffs (4.5)

5. Speicherung und Transport

6. Anwendungen in der Energietechnik

Literatur

1.Wasserstoff: Thermophysikalische Eigenschaften (1)

Zustand	Dichte kg/m ³	Brennwert	
		kWh/m ³	kWh/kg
Gas, 1bar, 0 C (NZ)	0.09	3 / 3.6	33 / 39.4
Luft	1.3		
Druckgas, 200 bar, 0 C	18	600	33
Flüssigkeit, 1 bar, 20 K	71	2300	33
Energiebedarf V – L			12
Metallschwamm	100	3300	33
1 bar, 0 C (NZ)			
Metall	ca. 6000		
Erdgas (C H ₄), NZ	0.7	11	16
Benzin	750	10 000	12

Wasserstoff: Thermophysikalische Eigenschaften (2)

Molekulare Geschwindigkeit (273 K)

H₂: 1845 m/s

N₂, O₂ : 500 m/s

H₂: Hohe Diffusionsfähigkeit (V, Me)

Hohe Wärmeleitfähigkeit

Geringe Adsorptionsneigung

Verdampfungsenthalpie

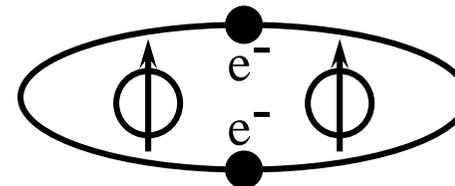
H₂: 891 J/mol (20K)

440kJ/kg (20K)

H₂O 2300 kJ/kg (373K)

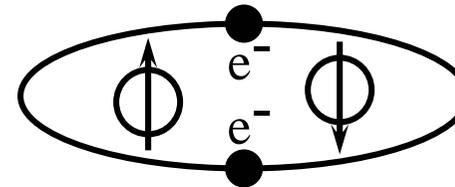
Orthowasserstoff (o-H₂)

Kernspine parallel



Parawasserstoff (p-H₂)

Kernspine antiparallel



Umwandlung nur langsam !

o-H₂ <-> p-H₂, -80 J/ mol

T / K	x _o / %	x _p / %
0	0	100
293	75	25

Wasserstoff: Sicherheitsaspekte

Verbrennung von Wasserstoff

Max. Verbrennungstemperatur:



Luft: 29 %Vol H₂: 2318 C

$\Delta H = - 289.5 \text{ kJ/mol}$
 $= - 0.08 \text{ kWh/mol}$
 $= - 40.2 \text{ kWh/kg H}_2$

O₂ : 29 %Vol H₂: 3000C

Geringe NO_x- Bildung in Luft

Zündgrenzen in Luft (NZ)
(4-80) %Vol H₂

Selbstzündungstemperatur: 585 C

Zündenergie : 0.02 mJ

Max. Flammengeschwindigkeit : 3.5 m/s

Wasserstoff: Sicherheitsaspekte

Autotanks (H₂ (Druckgas), Benzin)
Entzündung des Kraftstoffs nach Leckage



H₂-Tank: Stichflamme, ca. 1Min, Fahrgastzelle fast unversehrt.

Benzintank: Anwachsen des Flammenbereichs, Fahrzeug verbrennt !

2. Wasserstoff: Weltproduktion und Markt

Weltjahresproduktion (WJP) (2006)

> 50 M t

> 500 G Nm³

> 17 T SCFT/YR
(1m³ = 35.315 CFT)

Welthandelsmenge: 5% WJP

SCFT: Standard Cubic Foot

Verwendung von Wasserstoff

95% Herstellung von

Ammoniak

Methanol

Raffinerieprodukte (CW)

5% Nahrungsmittelindustrie

Chemie

Elektronik

Metallurgie

Verkehr

3. Erzeugung wasserstoffreicher Gase(1)

Methode	Jahresproduktion (2005) / G Nm ³	
	Welt	D
Reformierung Methan, Naphta	190	6
Oxidation Schweröl	120	3
Reformierung Benzin	90	2.5
Ethylen (Produktion, Umwandlung)	33	3.6
Elektrolyse (Chlor-Alkali)	10	1
Kohlevergasung (Wassergas)	50	2
<hr/>		
Summe	~ 500	~18

Erzeugung wasserstoffreicher Gase(2)

1.Reformierung Methan



Reformergas (SMROG)**

	% mol
H ₂	70 - 80
CO ₂	15 - 25
CO	1 - 3
N ₂	Spuren

Sättigungszustand Wasserdampf
 p= (4-30) bar, T= (20-40) C

**Steam-Methane-Reformer-Off-Gas

2.Raffineriegas (ROG)

Kopfprodukt bei
 Trennkolonnen für Erdöl

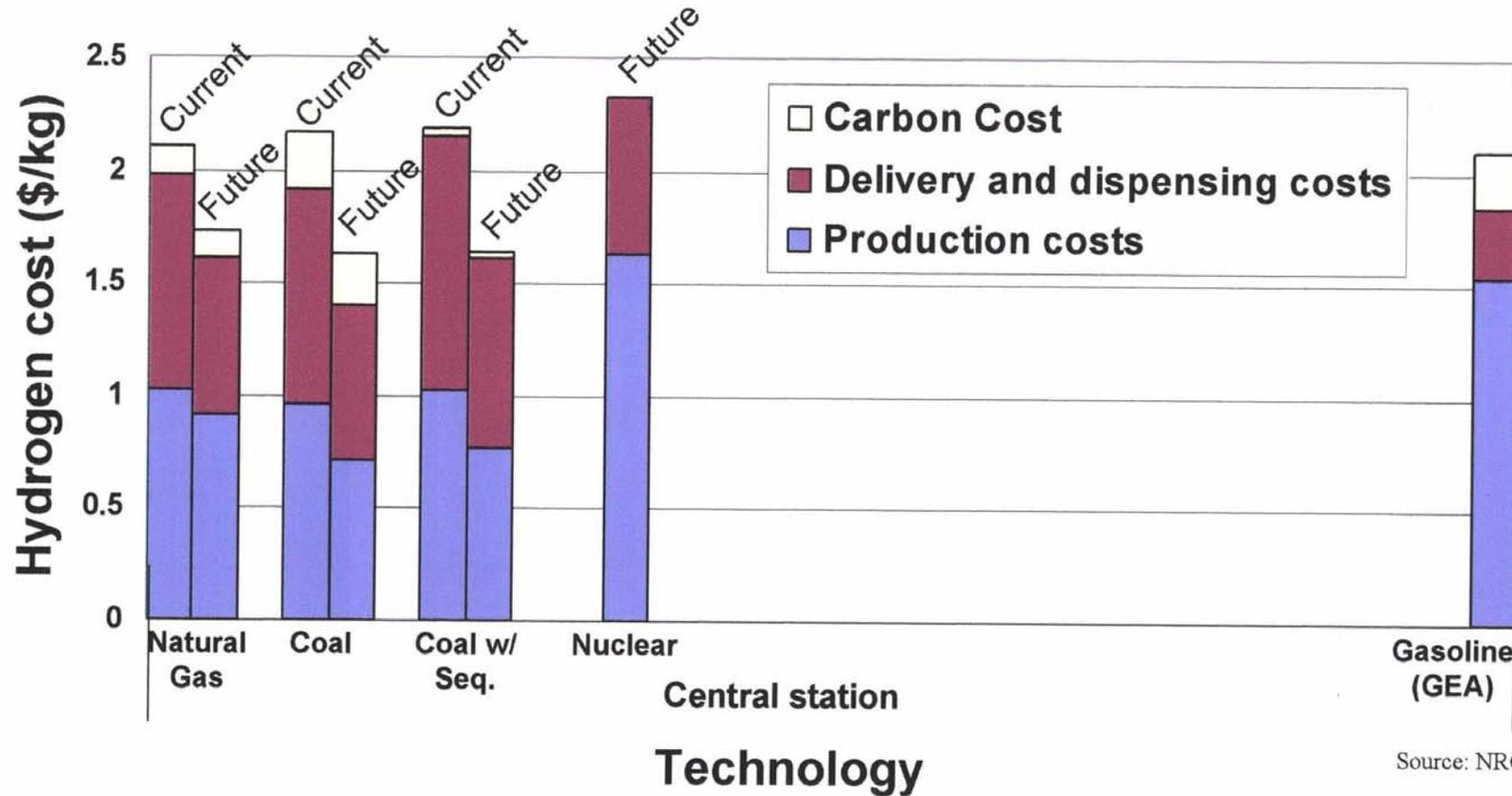
H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈

	% mol
H ₂	65 - 90
CH ₄	3 - 20
C ₂ H ₆	4 - 8
C ₃ H ₈	1 - 3
N ₂	Spuren

Wasserdampf (Sättigung)

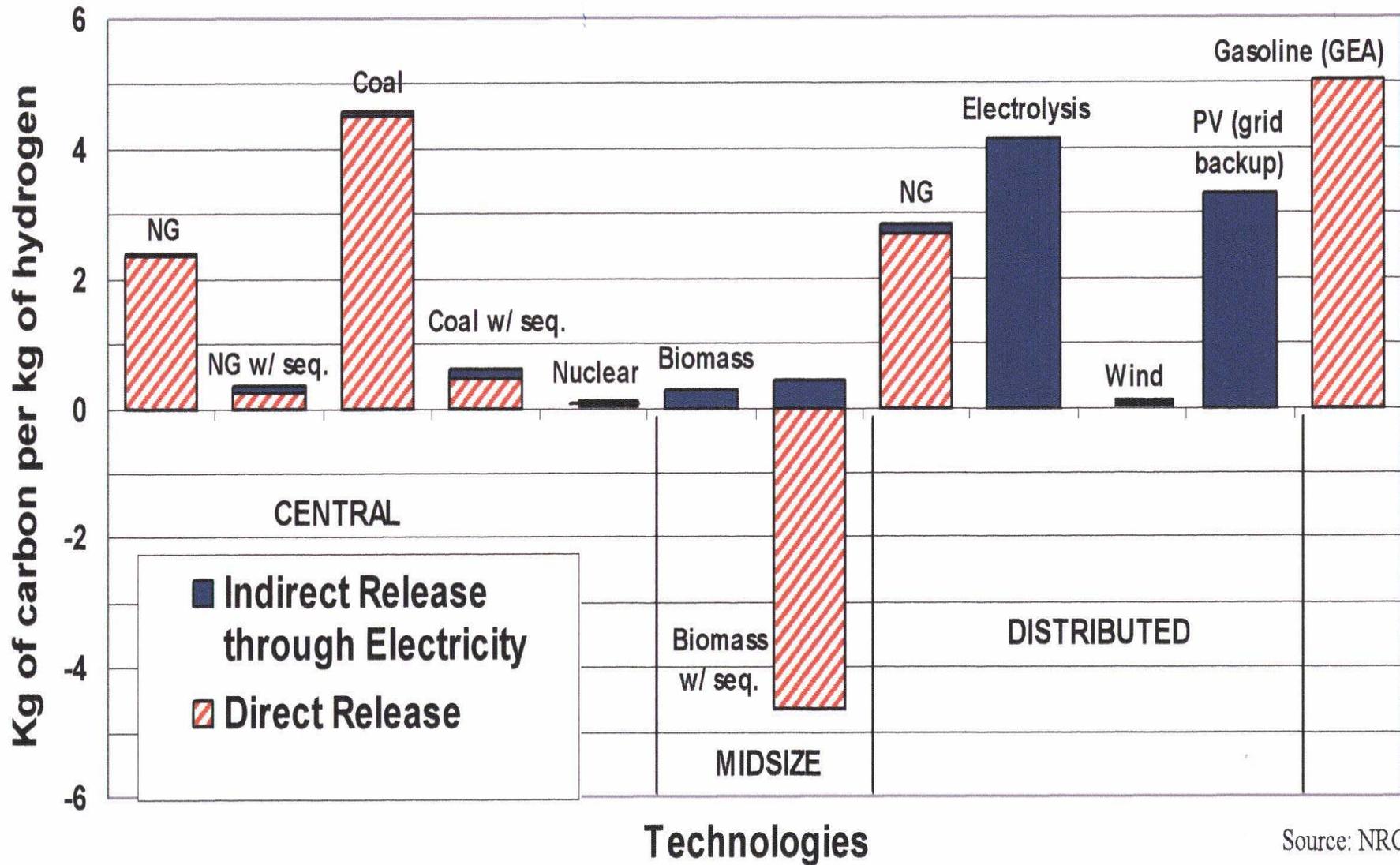
3.Reformergas aus Biomasse
 Pyrolyse von Biomasse

Produktionskosten Wasserstoff (USA)



GEA = Gasoline Efficiency Adjusted – scaled to hybrid vehicle efficiency

Kohlenstoff (dioxid) – Emissionen bei Produktion und Verteilung von Wasserstoff



4. Erzeugung hochreinen Wasserstoffs (4.5)

Reinheitsanforderungen an H₂-Gas

Druckwechseladsorptionsprozess
Grundprinzip (PSA)

PSA-Entwicklung, Patentsituation

PSA-LOFIN Prozess

Sorbentien für PSA - Prozesse

Weiterentwicklungen der PSA-Technik

Oberflächenaktive Membranen (SSM)

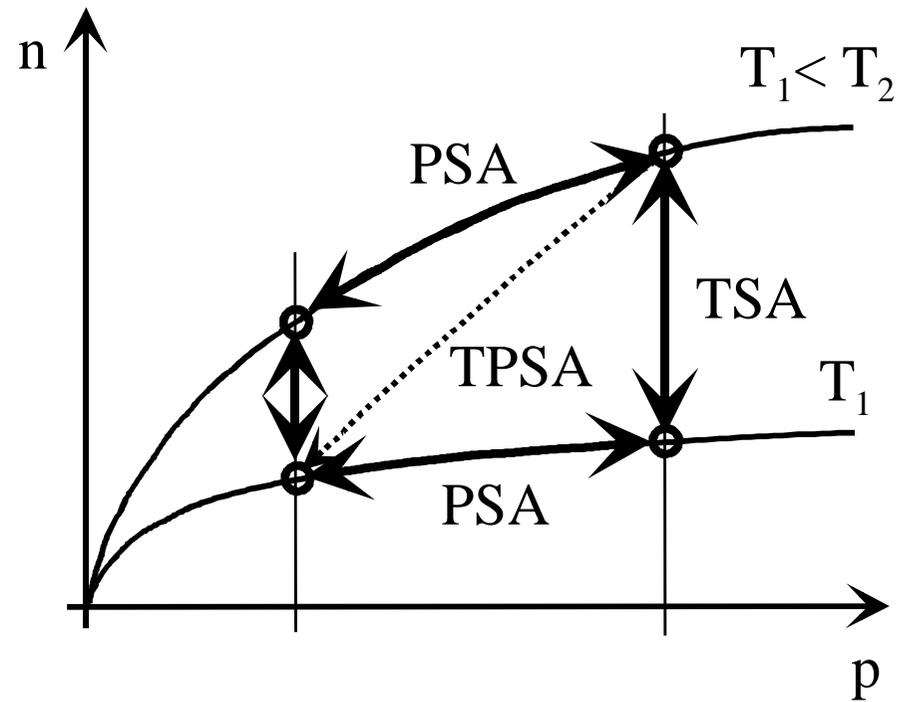
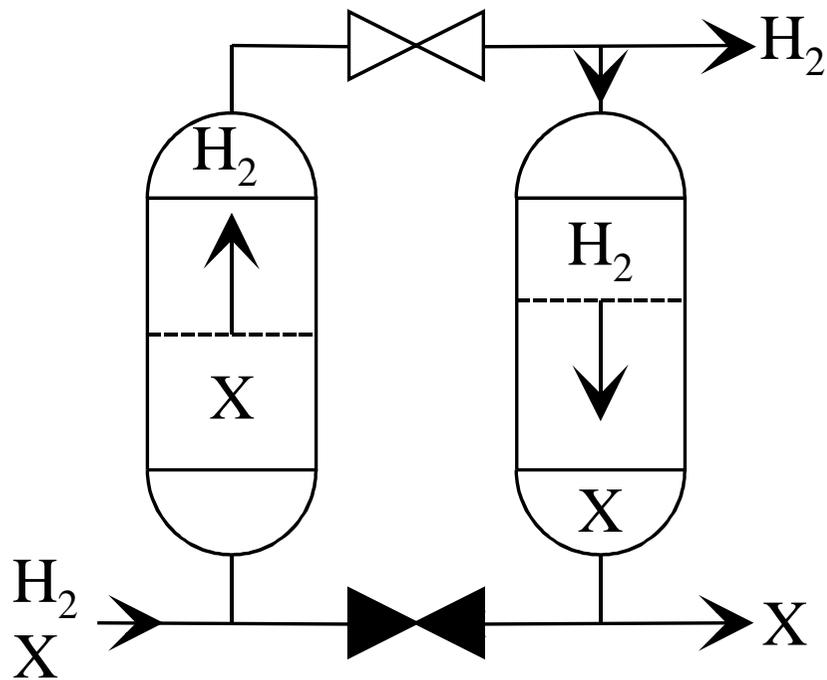
Reinheitsanforderungen für Wasserstoff(gas)

Anwendung	Reinheit
Ammoniak-Synthese	<10 ppm COX, X=1,2
Druckgas(leitung)	< 10 ppm COX, 100 ppm CH4, < 200 ppm N2
Brennstoffzelle (PEM)	< 30 ppm CO
Elektronik	< 10 ppb N2, O2, CH4, CO, HCs
Nahrungsmittelindustrie	3.1 – 5.5 (%Vol H2)

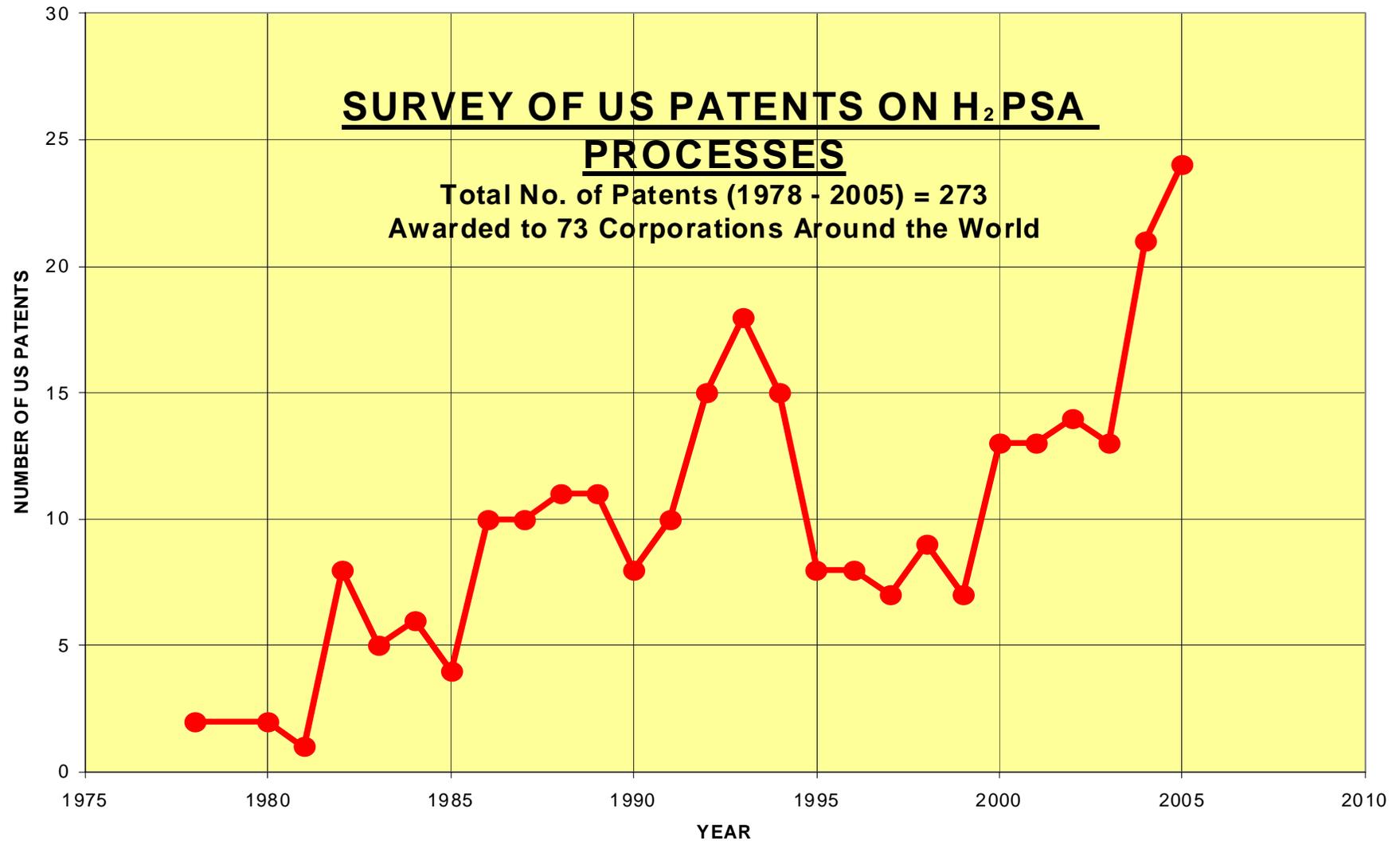
Ausbeute von Wasserstoff aus Rohgas ! (1 – 2)% Abweichungen können Wirtschaftlichkeit verändern.

Erzeugung hochreinen Wasserstoffs (4.5)

Druckwechseladsorptionsprozesse (PSA)
 Basisprozess, 2 Festbettadsorber (geschichtet)



X:Adsorption, H2:Durchgangskomponente



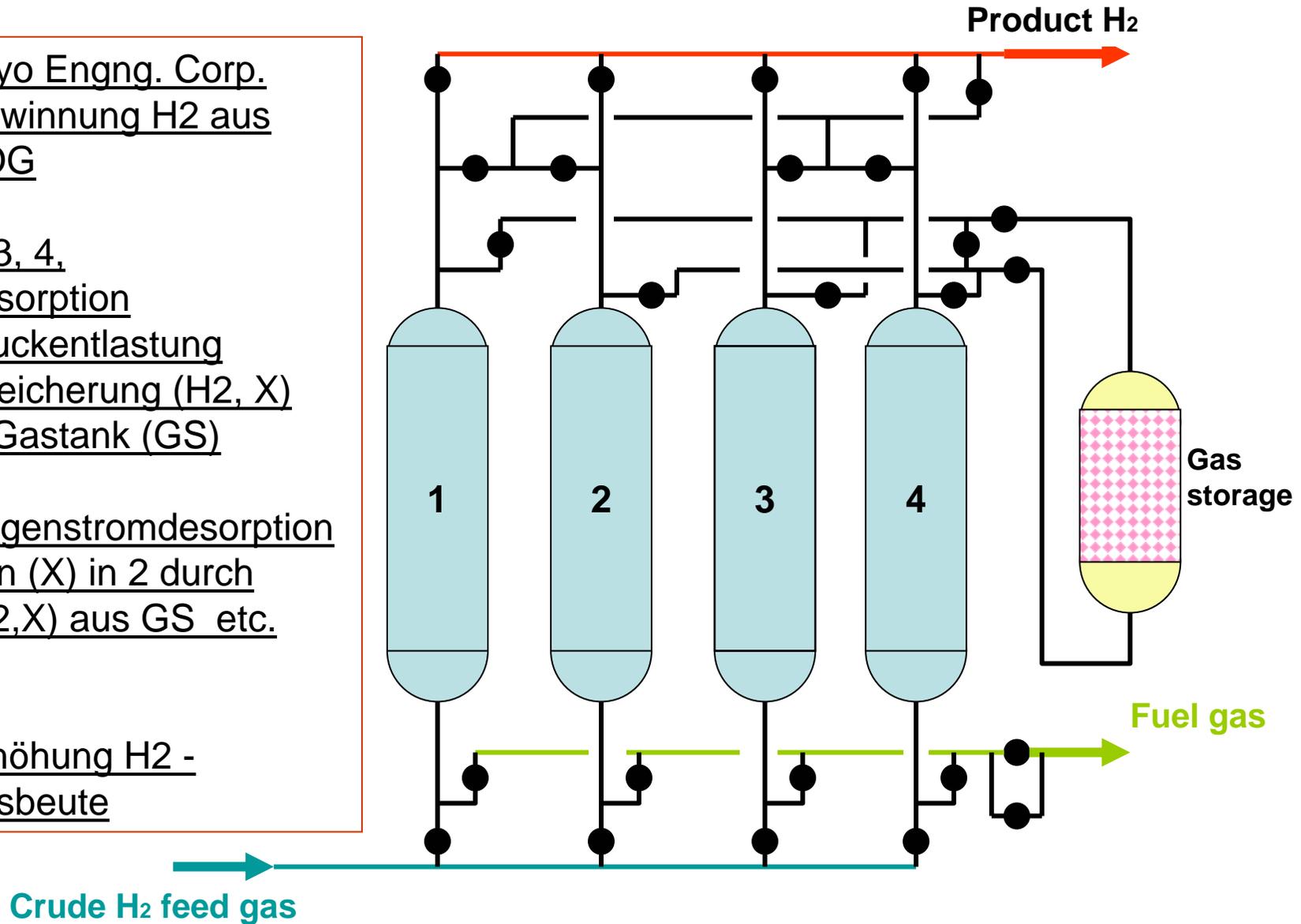
Druckwechseladsorption mit LOFIN-Schaltung

Toyo Engng. Corp.
Gewinnung H2 aus
ROG

1, 3, 4,
Adsorption
Druckentlastung
Speicherung (H2, X)
in Gastank (GS)

Gegenstromdesorption
Von (X) in 2 durch
(H2,X) aus GS etc.

Erhöhung H2 -
Ausbeute



Sorbentien für Druckwechsel-Adsorptionsprozesse

Geschichtete Festbettadsorber

Sorbens

Störkomponente

Reformergas (SMROG)

Aktivtonerden (Al_2O_3)

H_2O

Aktivkohlen

CO_2

A-Zeolithe

CO , CH_4 , N_2

Raffineriegas (ROG)

Aktivtonerde

H_2O

Silikagele

C_3H_8 ...

Aktivkohle

CH_4 , C_2H_6 ...

Druckwechseladsorption zur Wasserstoff-Gewinnung Adsorbentien, Basiseigenschaften

Beladepkapazitäten für Verunreinigungen des Rohgases
(H₂O, CO, CO₂, CH₄..., N₂, H₂S...)

Kosorptionsgleichgewichte und Selektivitäten *)

Kosorptionskinetik

Kosorptionswärmen

Desorptionskinetik der Störkomponenten

*)Schlüsselgrößen !

Zukünftige Entwicklungstrends der PSA-Technologie

Rasche Druckwechselprozesse (RPSA)

Verkleinerung der Reaktoren

Sorptionsunterstützte Reaktionen zur Erzeugung von H₂ (SERP)

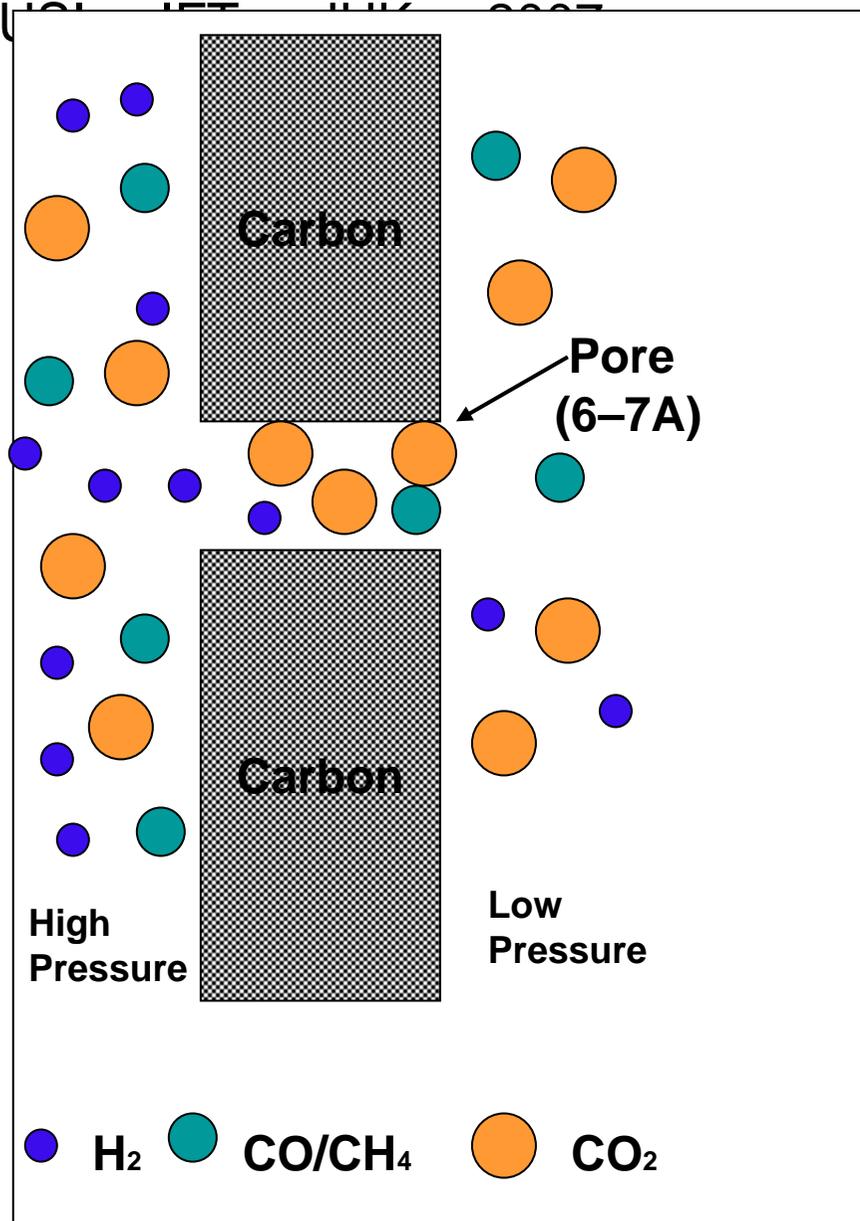
Störkomponente bei H₂-Erzeugung - z.B. CO₂ - wird sorbiert.

Hybridtechniken zur Erhöhung der Wasserstoffausbeute

Adsorptions – und Membrantechnik

Selective Surface Membranes (SSF Membranes)

Literatur: Sircar S., Golden T. C., Pressure Swing Adsorption Technology for H₂ Production, Chap. 12 in „Hydrogen Production Technologies“, Liu K., Song C., Eds., Wiley-Interscience, New York, 2006.



Oberflächenselektive Membranen

Schema des Transportmechanismus:

Nanoporen der Kohlenstoffmembran besitzen selektive Kinetik für Gaskomponenten H₂, CO, CO₂, CH₄ etc.

5. Transport und Speicherung von Wasserstoff

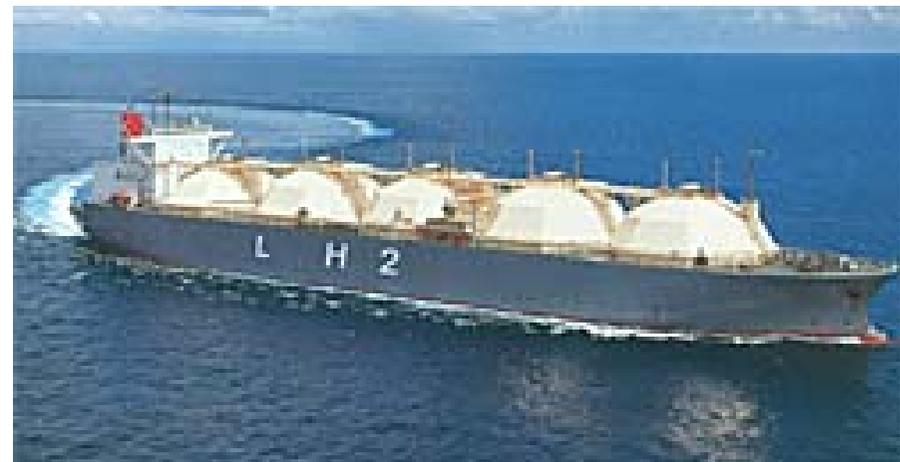
Druckgasleitungen



Flüssigwasserstoff



Tankschiff (Zukunft)



Speicherung von Wasserstoff (1)

1. Druckgas (20 C)

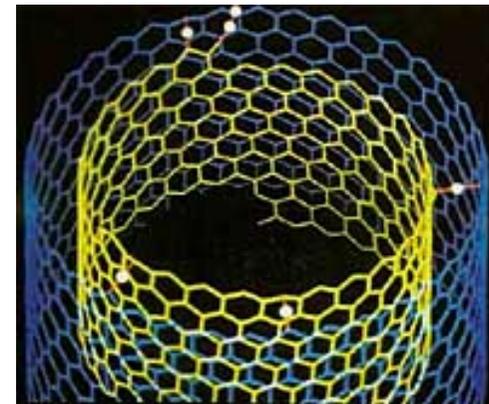
	p/bar	Verdichtungsarbeit/ Heizwert (%)
2000	300	5 – 10
2006	700	15 – 20

2. Flüssigwasserstoff

Dichte: 70 kg/m³, 1 bar, 20 K

V= 20 l ... m(H₂) = 1.4 kg (H₂, L)

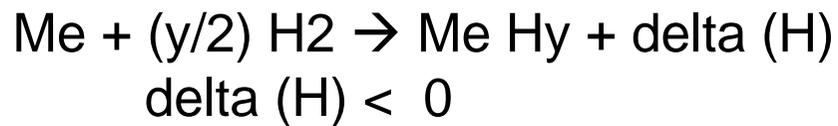
3. Kohlenstoff – Nanoröhrchen Nanofasern



% Masse (H ₂)	Druck/bar
2	40
6	150

Speicherung von Wasserstoff (2)

Metallhydride (MH)



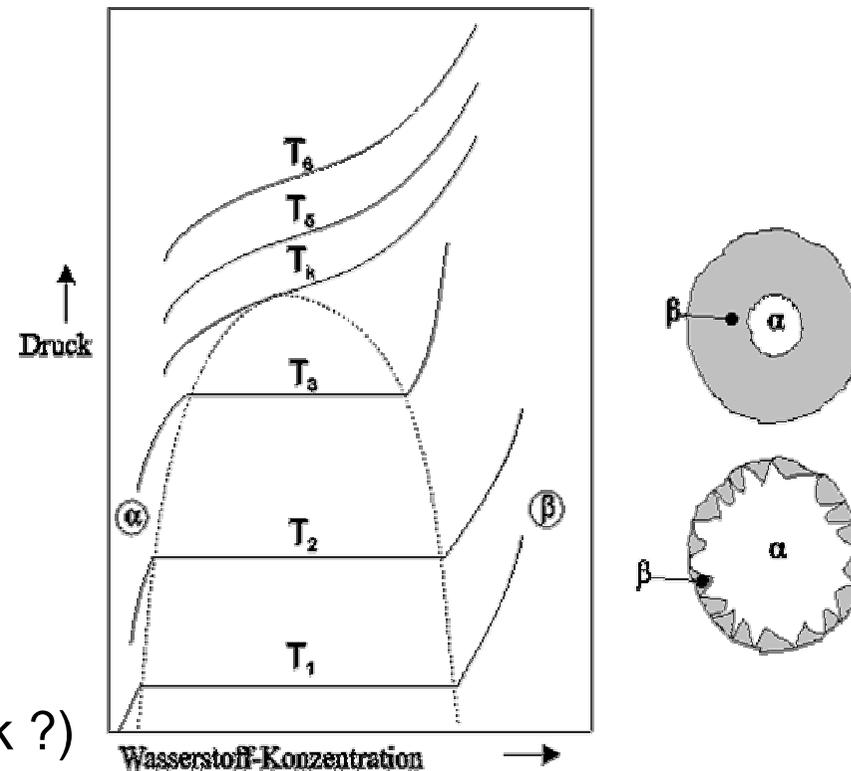
Heutige Anwendungen:
Stationäre H₂-Speicher
Medizin, U-Boote, Raumfahrt

Massenverhältnis Autotank

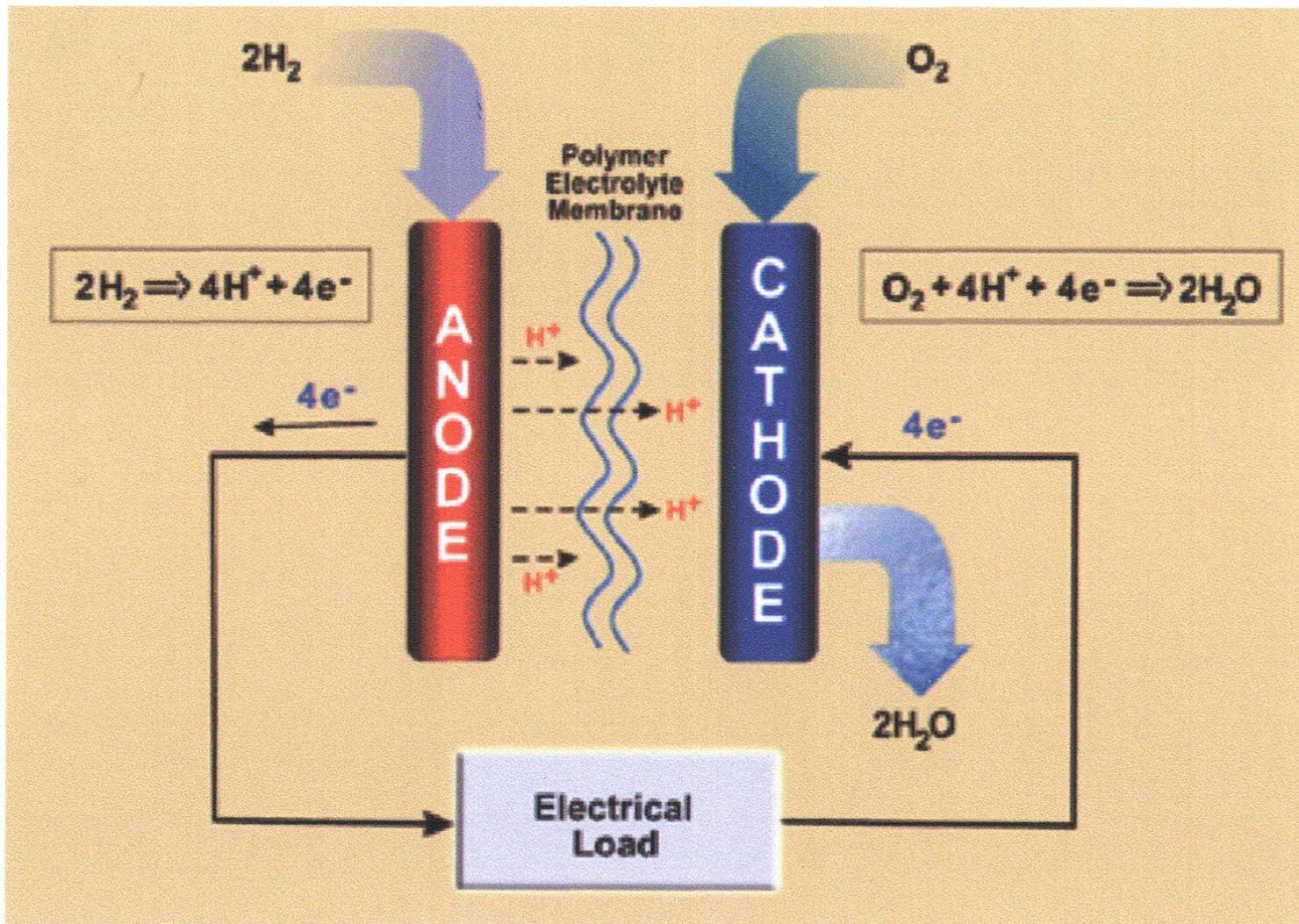
$$\text{MH} / \text{Benzin} = 8 \dots 10$$

Speicherdichten H₂

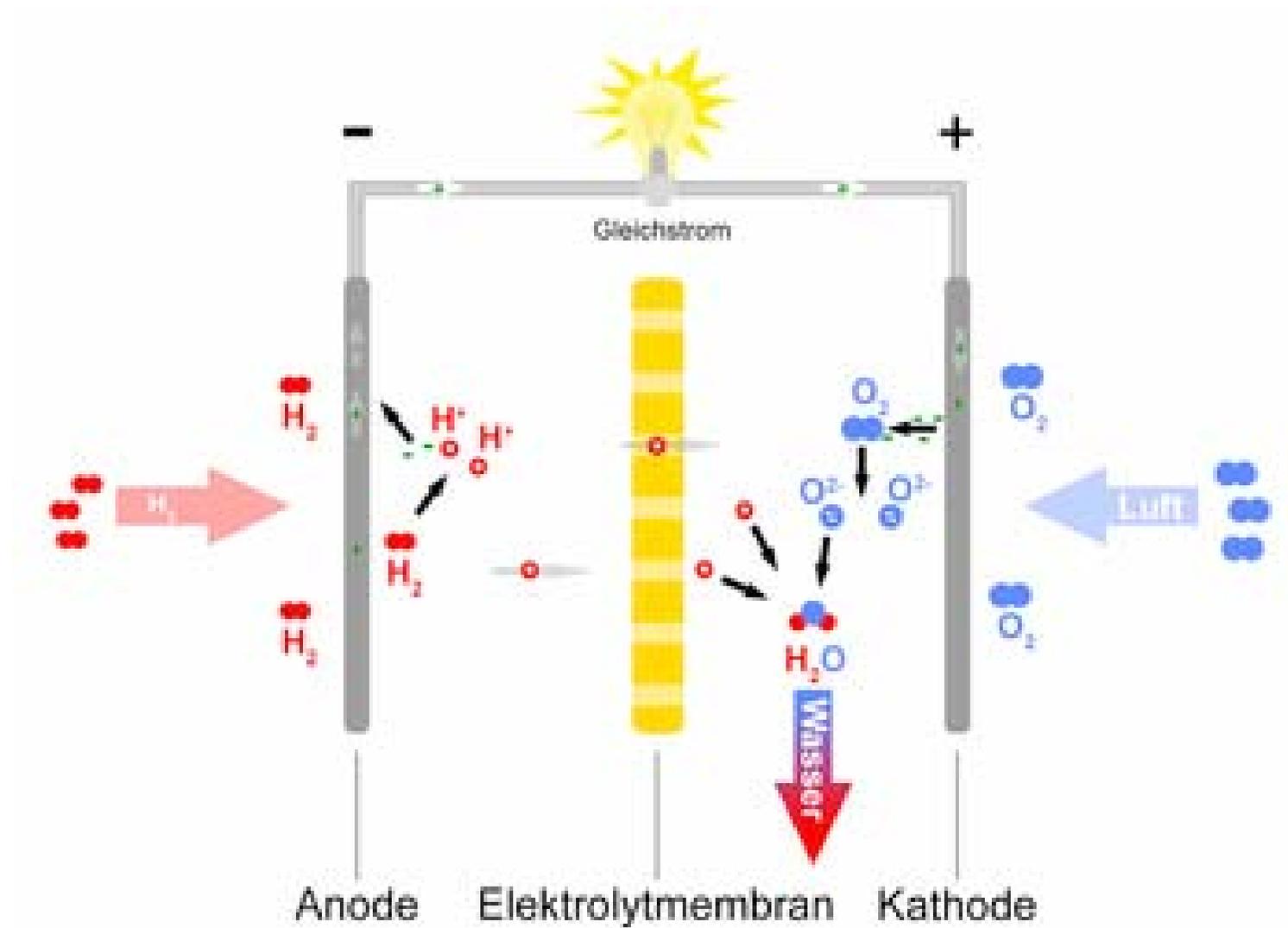
MH	% Masse (H ₂)
LaNi(4.7) Al(0.3) H ₆	1.4
Mg Ni (x) H ₂	7.3 (Kinetik ?)



6. Energetische Verwendungen von Wasserstoff: Stromerzeugung aus Wasserstoff und Sauerstoff Brennstoffzelle



Wasserstoff-Sauerstoff Brennstoffzelle



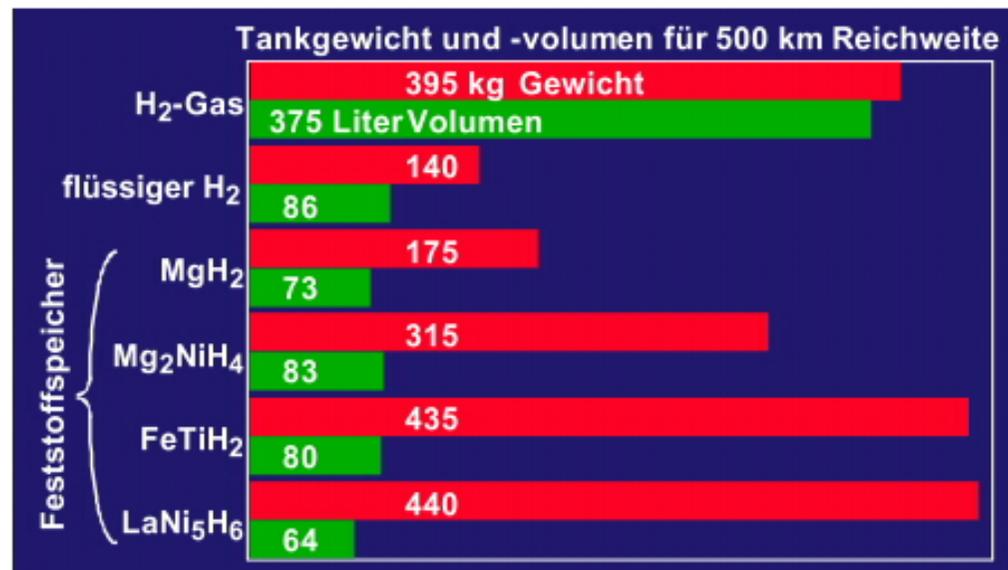
Brennstoffzellen- BHKW, Hamburg



Anwendungen von Wasserstoff in der Energietechnik (2)



Mobile Anlagen, PKW
 DB, BMW u. A.
 Benzinmotoren, modifiziert
 H2 – Tank ?



Anwendungen von Wasserstoff in der Energietechnik (3)



DB-Bus, H₂ – Motor
Druckgastank (300 bar)



Gabelstapler

Brennstoffzelle
H₂ – Luft (O₂)

Miniferseher →



Wasserstoff – Jet, Tank: H₂ (L)



Zusammenfassung

1. Wasserstoff: Saubere Sekundärenergie

2. Produktion:

85% Jahresweltproduktion aus SMROG, ROG

PSA-Verfahren

Verbesserungen (Reinheit, Ausbeute), SERP, SSM

Zukunft:

Elektrolyse, Thermochemie, Biochemie

Solarenergie, Kernenergie (?)

3. Probleme

Bedarfsdeckung

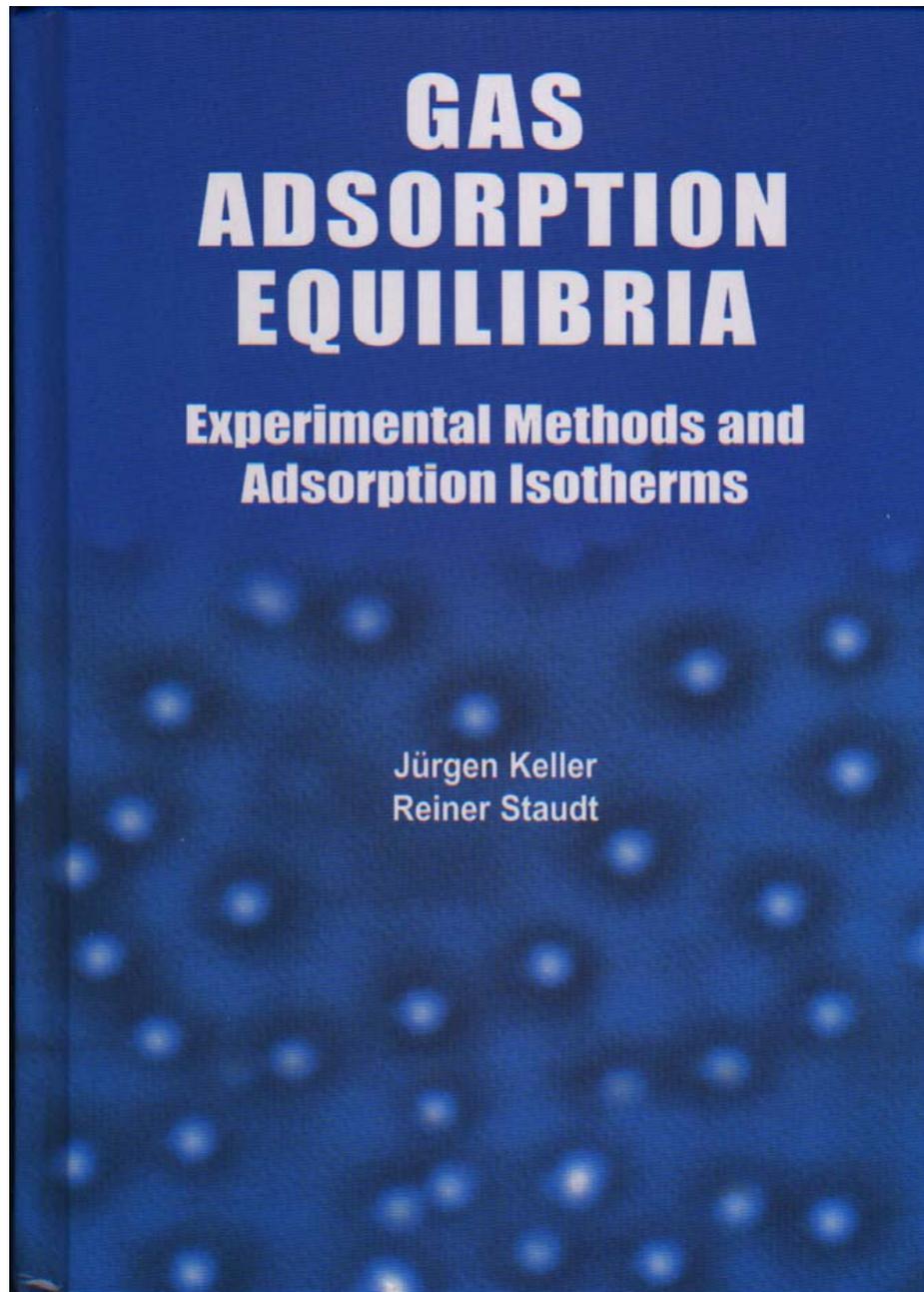
Speicherung, Verteilung

4. H₂-Technologie ist Wachstumsmarkt

Brennstoffzellen, BHKW, Verkehr, Kommunikation

Literatur (Auswahl)

1. Geitmann S., Wasserstoff & Brennstoffzellen – Die Technik von Morgen, Hydrogeit Verlag, Kremmen, 2004.
2. Rühle A.-S., Wasserstoff & Wirtschaft – Investieren in eine saubere Zukunft, Hydrogeit Verlag, Kremmen, 2005.
3. Heinloth K., Die Energiefrage, Bedarf und Potentiale, Nutzung, Risiken und kosten, 2.Aufl., Vieweg, Braunschweig, 2003.
4. Nitsch J., Luther J., Energieversorgung der Zukunft, Springer, Berlin etc., 1990.
5. Schnurnberger W., Hydrogen Technology, Subvolume C in Heinloth K., Energy Technologies, Springer, Berlin, 2003.
6. National Academy of Sciences (USA), The Hydrogen Economy, National Academy Press, Washington, D.C., 2004



Gas Adsorptions- gleichgewichte

Messung und Berechnung
J. U. Keller, R. Staudt
Springer, New York, 2005
p.422
ISBN 0-387-23597-3