

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

31/03/2020

Projekttitle: HyStORM – Hydrogen Storage via Oxidation and Reduction of Metals

Projektnummer: 853633

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft
FFG

Ausschreibung	2. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/03/2016
Projektende	31/12/2019
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	46 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz AVL List GmbH Rouge H2 Engineering GmbH Ing. Uwe Strohmeyer - Unternehmensberatung
AnsprechpartnerIn	Assoc.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Viktor Hacker
Postadresse	Inffeldgasse 25/C/III, 8010 Graz
Telefon	0316-873-8781
Fax	-
E-mail	viktor.hacker@tugraz.at
Website	http://ceet.tugraz.at

HyStORM – Hydrogen Storage via Oxidation and Reduction of Metals

Untertitel (überschreiben)

AutorInnen:

Viktor Hacker

Sebastian Bock

Karin Malli

Robert Zacharias

Gernot Voitic

Uwe Strohmeyer

Richard Schauperl

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
3	Inhaltliche Darstellung.....	8
3.1	Kontaktmassenentwicklung	8
3.2	Systementwicklung.....	16
3.3	Beladung des Metalloxids.....	18
3.4	Speicherung und Entladung des hochreinen Wasserstoffs.....	21
3.5	Hochdruckwasserstofferzeugung	24
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	33
5	Ausblick und Empfehlungen.....	36
6	Abbildungsverzeichnis	37
7	Literaturverzeichnis.....	39
	Kontaktdaten	40

2 Einleitung

Als Sekundärenergieträger in einem nachhaltigen Energiesystem wird Wasserstoff bei der Sektorkopplung zur intelligenten Vernetzung verschiedener Bereiche der Energiewirtschaft (Strom, Gas und Wärme) und zur Entkarbonisierung eine wichtige Rolle spielen. Wasserstoff kann dabei zur Netzstabilisierung beitragen (Power-to-Gas), Emissionen in Industrieanwendungen vermeiden (Stahlindustrie, Zementindustrie) und in Mobilitätsanwendungen für Brennstoffzellenfahrzeuge (FCEVs), die weder Kohlendioxid, Feinstaub noch Stickoxide emittieren, genutzt werden. Wasserstoff als Energieträger bietet die, für die Sektorkopplung, wesentlichen Optionen der Energiespeicherung und der zeitversetzten Nutzung. Als Sekundärenergieträger hängt der ökologische Fußabdruck von Wasserstoff stark vom Herstellungsverfahren und vom Primärenergieträger ab. Die dezentrale Erzeugung aus lokal verfügbaren, erneuerbaren Ressourcen ist dabei prinzipiell anzustreben.

Niedertemperaturbrennstoffzellen wie die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) sind technologisch ausgereift und zahlreiche Hersteller beginnen mit der Serienproduktion von Brennstoffzellenfahrzeugen. Ein wesentlicher Faktor für den zukünftigen Erfolg dieser Technologien ist die flächendeckende Verfügbarkeit von Wasserstoff an Tankstellen. Aktuell erfolgt die Wasserstoffproduktion vorwiegend zentral aus fossilen Rohstoffen. Der Wasserstoff wird anschließend komprimiert oder verflüssigt zum Verbraucher transportiert. Die Gasverdichtung und die Verflüssigung von Wasserstoff sind aufwendige und energieintensive Prozesse. Aufgrund der geringen volumetrischen Energiedichte von Wasserstoff, führt der Transport per LKW zusätzlich zu einer weiteren Erhöhung des Verkehrsaufkommens.

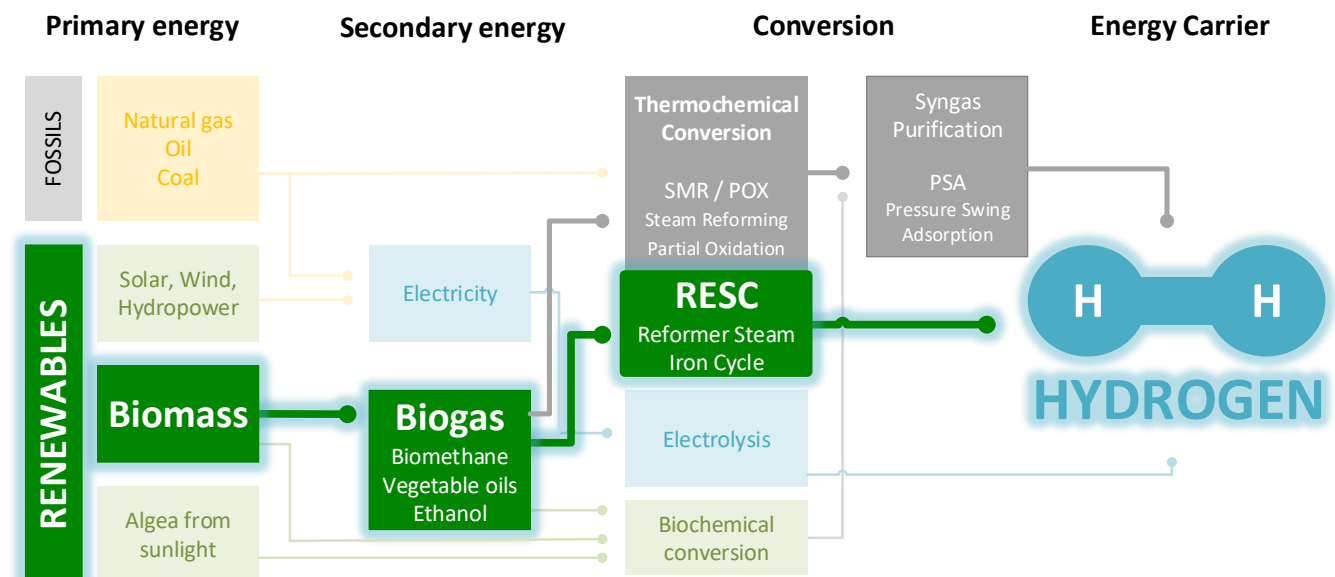


Abbildung 1: Der Reformer Steam Iron Cycle (RESC) im Kontext der Wasserstoffproduktionstechnologien.

In den letzten Jahren führten Forschungsaktivitäten dazu, Chemical Looping zur Wasserstoffproduktion einzusetzen (Chemical Looping Reforming, Chemical Looping Water Splitting). Zu letzterem zählt auch der an der TU Graz entwickelte Reformer Steam Iron Cycle

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

(RESC), der die Grundlage des dezentralen Wasserstoffproduktions- und Speichersystems im Projekt HyStORM bildet. Die Einbindung des RESC im Kontext aktueller Wasserstoffproduktionstechnologien ist in Abbildung 1 dargestellt.

Das Verfahrensprinzip des RESC-Prozesses zur Wasserstofferzeugung ist in Abbildung 2 dargestellt: Die Beladung des Speichers erfolgt durch die Reduktion einer auf Eisenoxid basierenden Kontaktmasse mit Synthesegas. Das Synthesegas wird in einem vorangegangenen Schritt aus erneuerbaren Rohstoffen mittels Reformierung oder Biomassevergasung erzeugt. Das voll beladene Speichermedium liegt anschließend als metallisches Eisen vor und kann in dieser Form sicher und verlustfrei gelagert oder transportiert werden. Die Entladung des Speichers erfolgt durch das Einspeisen von Wasser in das System. Das Wasser verdampft, oxidiert das Eisen und setzt hochreinen Wasserstoff frei.

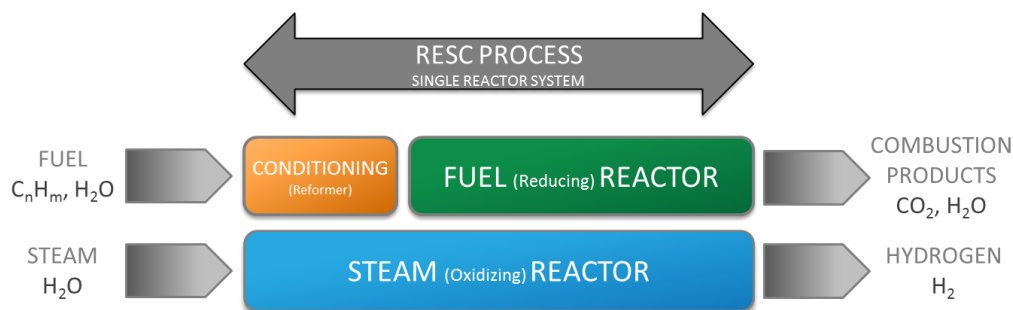


Abbildung 2: Zweistufiges Prozessschema des RESC-Prozesses zur Wasserstofferzeugung

Das System wurde von der Arbeitsgruppe für Brennstoffzellen und Wasserstoff an der TU Graz als Festbettreaktor entwickelt und ausgeführt. Der Festbettreaktor kann in kleinen, dezentralen Anlagen einfach umgesetzt werden und er bietet die Möglichkeit, das reduzierte Metalloxid zu speichern und zeitversetzt zu oxidieren, wodurch eine Entkopplung von Bedarf und Nachfrage möglich wird. Die Speicherdichte des Metalloxids übersteigt dabei die volumetrische Speicherdichte der kommerziell verfügbaren 800 bar Wasserstoffdruckspeicher, bei gleichzeitig geringen Kosten für das Speichermaterial. Dies ermöglicht die Entkopplung des Angebots erneuerbarer Ressourcen und der Energienachfrage zum Beispiel an Tankstellen, ohne zusätzliche Druck- oder Flüssigspeichersysteme zu installieren.

Mithilfe des Prozesses können potenziell verschiedene erneuerbare Energieträger wie Biogas, Synthesegase aus Biomasse oder Bioethanol verwendet werden, um Wasserstoff dezentral bereitzustellen. Das Alleinstellungsmerkmal des Verfahrens ist die Separierung des Wasserstoffs als Produktgas vom verwendeten Synthesegas in einer kompakten Einheit, wodurch der hochreine Wasserstoff direkt für PEFCs verwendet werden kann. Durch die einfache Prozessführung ist diese Technologie speziell zur dezentralen Wasserstofferzeugung geeignet.

Das **Ziel der Forschungstätigkeiten** im Rahmen des Projekts HyStORM – „Hydrogen Storage via Oxidation and Reduction of Metals“ war der Nachweis der Hochdruckwasserstoffbereitstellung mit bis zu 100 bar direkt aus dem Prozess. In Vorversuchen konnten die Projektpartner getrennt die Durchführbarkeit der einzelnen Prozessschritte erfolgreich nachweisen: (i) die Reformierung von flüssigen

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Kohlenwasserstoffen im dezentralen System, (ii) die Beladung des Wasserstoffspeichers mit Synthesegas und (iii) die Wasserstofffreisetzung bei bis zu 25 bar direkt aus dem Chemical-Looping Prozess. Die Projektziele beinhalteten:

- die Umsetzung von erneuerbaren Rohstoffen zu Synthesegas,
- die Beladung des Speichers mit Synthesegas und
- die Entladung des Speichers zur Bereitstellung von hochreinem Wasserstoff bei 100 bar.

Im Projekt wurden vorrangig folgende Forschungsfragen behandelt:

- **Hochdruckwasserstofffreisetzung bei 100 bar**

In Vorversuchen unter Druck konnte im Zuge des „Flex-Fuel-Reformer-Projektes“ die Erzeugung von Hochdruckwasserstoff bereits erfolgreich nachgewiesen werden. Ziel war es, eine aufgebaute Testanlage schrittweise zu erweitern, um schlussendlich die Freisetzung des gespeicherten Wasserstoffs bei einem Druck von bis zu 100 bar zu ermöglichen.

- **Reinheit des freigesetzten Wasserstoffes**

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist die Möglichkeit des Einsatzes unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe. Das primäre Einsatzgebiet des Systems besteht in der Kombination der Reformierung von biogenen, kohlenstoffhaltigen Rohstoffen und der Speicherbeladung. Dabei kann es zur Abscheidung von festem Kohlenstoff kommen. Eine anschließende Oxidation mit Dampf führt neben der Bildung von Wasserstoff in diesem Fall auch zur Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Da Kohlenmonoxid bereits im niedrigen ppm-Bereich zu einer Schädigung von PEFCs führen kann, muss die Abscheidung von Kohlenstoff während der Reduktion durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen verhindert werden. Einige Vorversuche zeigten bereits die Möglichkeit einer Reduktion von Eisenoxid mit Kohlenwasserstoffen und Synthesegas. Die anschließende Freisetzung des Wasserstoffes erfolgte bei 9 bar und zeigte geringe Mengen an Kohlendioxid-Verunreinigungen, jedoch keine Spuren von Kohlenmonoxid [1].

- **Stabilität und Reaktivität der eingesetzten Metalloxide**

Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen von 400-800 °C zeigen die verwendeten Eisenoxide bereits nach wenigen Zyklen erhebliche Aktivitätsverluste, verursacht durch Sintereffekte. In zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten wurde die stabilisierende Wirkung von hochschmelzenden Metalloxiden wie beispielsweise Al_2O_3 untersucht [2]. In Vorversuchen konnte dieser Effekt auch für den Eisen-Dampf Prozess unter Druck bestätigt werden [3].

- **Auswirkung von Verunreinigungen erneuerbarer Rohstoffe auf den Prozess**

Verunreinigungen des Rohstoffes durch Ammoniak, Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen, dürfen keinesfalls in den produzierten Wasserstoff gelangen.

Typischerweise befinden sich in erneuerbaren Kohlenwasserstoffen auch eine Reihe an höheren Kohlenwasserstoffen, Aromaten und Alkohole sowie Produkte der unvollständigen Zersetzung dieser am Katalysator. Ziel des Projektes war, den Einfluss dieser Komponenten auf die Wasserstoffqualität und die eingesetzten Eisenoxide zu bestimmen.

Eine Kontamination des produzierten Wasserstoffes durch Schwefel kann theoretisch erfolgen, wenn sich während der Reduktion feste Schwefelverbindungen wie beispielsweise Eisensulfide bilden. Dies ist in geringem Maße während der Reduktionsreaktion möglich. Bei der anschließenden Dampfoxidation können diese Schwefelverbindungen mit Dampf zu SO_x bzw. mit Wasserstoff zu H_2S reagieren und den produzierten Wasserstoff verunreinigen.

- **Aufbau und Betrieb einer Laboranlage**

Unterschiedliche Systemkonfigurationen und Möglichkeiten der Prozessführung werden simuliert und evaluiert. In der finalen Phase des Projekts erfolgte die Validierung der Technologie durch den Aufbau einer kompletten Laboreinheit. Das System besteht aus einem Reformier zur Synthesegaserzeugung aus biogenen Rohstoffen und einem Reaktor mit einem geeigneten Metalloxid zur Beladung (mit Synthesegas) und Entladung (zur Erzeugung von Hochdruckwasserstoff). Die Anlage dient zur Validierung der Simulationsergebnisse sowie der Überprüfung der Messergebnisse der einzelnen Arbeitspakete. Damit wird eine erste Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens unter Laborbedingungen ermöglicht.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Kontaktmassenentwicklung

Bei Festbett-Chemical-Looping Prozessen wird die Kontaktmasse gleichzeitig mehreren Belastungen ausgesetzt. Dazu gehören (I) hohe thermische Belastungen aufgrund der Prozesstemperaturen von 800-900°C, (II) signifikante thermische Gradienten zwischen exothermer Oxidation und endothermer Reduktion und (III) mechanische Spannungen, die durch Phasenumwandlungen während der Reduktions- und Oxidationsreaktionen (z.B. An- und abschwollen der Materialien) verursacht werden. Aufgrund der Bedeutung des Sauerstoffträgermaterials befassen sich internationale Forschungsgruppen mit Verbesserungen, die hauptsächlich durch (i) Optimierung der Zusammensetzung oder (ii) Optimierung der Partikelstruktur umgesetzt werden [2]. Die für industrielle Anwendungen geeigneten Materialien müssen grundlegende Eigenschaften aufweisen. Diese sind vor allem eine hohe Sauerstoffaustauschkapazität (Oxygen Exchange Capacity, OEC), mechanische Stabilität unter kontinuierlichen Reduktions- und Oxidationszyklen, hohe Reaktivität, geringe Material- und Produktionskosten sowie die Verwendung von ungiftigen und umweltfreundlichen Materialien [4,5].

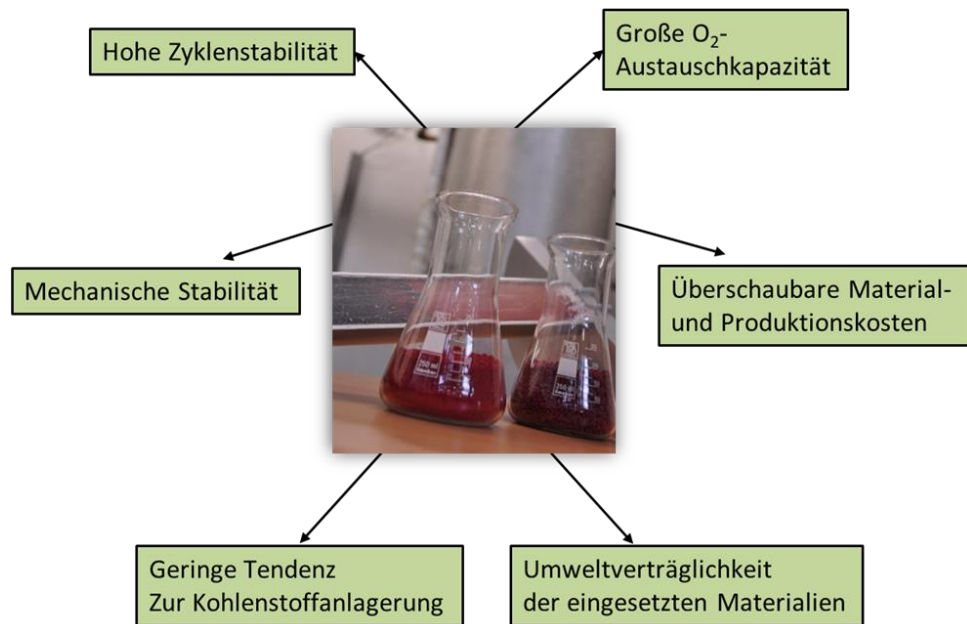


Abbildung 3: Anforderungen an das Sauerstoffträgermaterial

Sauerstoffträger auf der Basis von Fe, W, Sn, Ni, Cu, Mn und Ce wurden in der Vergangenheit untersucht. In den jüngsten Veröffentlichungen wurden jedoch aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften fast ausschließlich Sauerstoffträger auf Eisenbasis untersucht [2]. Die größten Vorteile von Materialien auf Eisenbasis sind ihre hohe Aktivität für die Reduktions- und Oxidationsreaktion, die Umweltverträglichkeit ihrer Oxide Fe_3O_4 , Fe_2O_3 und FeO sowie der niedrigere Preis im Vergleich zu anderen Oxiden [6]. Da reine Metalle die oben aufgeführten Anforderungen nicht erfüllen, werden inerte Komponenten wie Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und SiO_2 als Additive zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften verwendet.

Im Rahmen des Projekts HyStORM wurde zur Optimierung der eisenbasierten Kontaktmasse eine Evaluierung von unterschiedlichen möglichen Herstellungsverfahren durchgeführt. Dazu wurden vielversprechende Synthesemethoden in der Fachliteratur gesichtet und anschließend in Vorversuchen im Labormaßstab hergestellt. Die Auswahl der Synthesemethoden für die Vorversuche wurde vor allem basierend auf den wichtigen Parametern der Durchführbarkeit und Skalierbarkeit getroffen, um auch die für den Laborreaktor benötigte Menge reproduzierbar herstellen zu können. Es wurden die Verfahren Co-Fällung, Citrat-Methode, „Dissolution“, Imprägnierung und mechanisches Mischen untersucht.

Die hergestellten Proben wurden zu Pulver verarbeitet und die Fraktion zwischen 10 µm und 125 µm mithilfe einer thermogravimetrischen Analysewaage (TGA) auf ihre Zyklenstabilität und Reaktionskinetik verglichen. Im Vergleich zeigt sich, dass über alle Synthesewege stabilisierte Kontaktmassenproben mit einer Zyklenstabilität über 20 Redox-Zyklen erreicht werden (**Abbildung 4**). Als Vergleich ist eine nicht stabilisierte Hämatitprobe in Abbildung 12f dargestellt. Diese Probe versinterte innerhalb der ersten Zyklen sehr stark, was eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Sauerstoff-Austauschkapazität zur Folge hatte.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

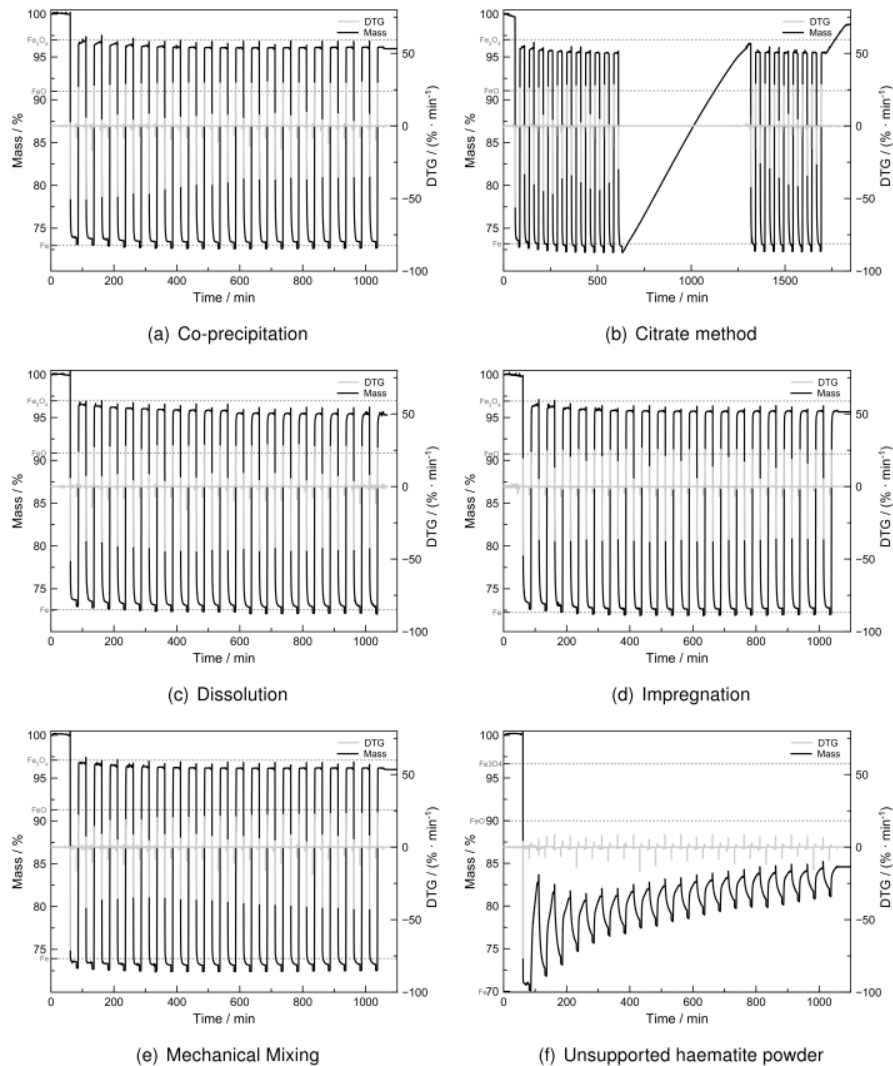


Abbildung 4: Vergleich der Zyklenstabilität und Reaktionskinetik der hergestellten Syntheseprouben: 20 Redox-Zyklen, jeweils bestehend aus Reduktion mit Wasserstoff und Oxidation mit Dampf. (Abbildung entnommen aus [7])

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde für die Auswahl einer Synthesemethode für die Reaktorfüllung die einfache Herstellbarkeit der eisenbasierten Kontaktmasse stärker gewichtet. Zusätzlich wurde die Stabilität an Sauerstoffaustauschkapazität während erster Tests in der thermogravimetrischen Analyse als wichtigstes Kriterium definiert, um in weiteren Tests eine zufriedenstellende Zyklenstabilität zu gewährleisten. Die Methode der **Imprägnierung** wies in beiden Punkten sehr gute Ergebnisse auf und soll durch weiterführende Forschung für den Einsatz in Hochdruckanwendungen optimiert werden.

Die Methode der Imprägnierung besteht aus zwei Teilschritten. Im ersten Schritt wird eine wässrige Lösung des Supportmaterials in Nitrat-Form hergestellt, unter ständigem Rühren mit der entsprechenden Menge Eisenpulver vermischt und auf 80-100 °C erhitzt. Dadurch lagern sich die in Lösung befindlichen Aluminiumverbindungen sehr fein verteilt an das Eisen an, während das Lösungsmittel langsam abgedampft wird. Unter der Temperaturentwicklung zersetzen sich die Nitrat-Ionen teilweise zu nitrosen Gasen (Synthese muss im Abzug

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

durchgeführt werden). Im zweiten Schritt wird die eingetrocknete Reaktionsmasse bei 900 °C kalziniert.

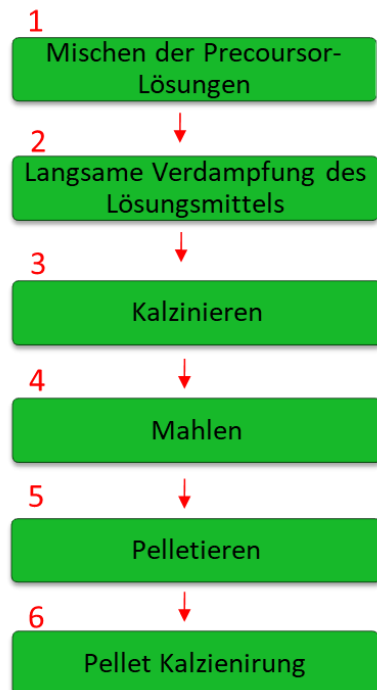


Abbildung 5: Links: Ablauf der Synthese Imprägnierung. Rechts: Foto des Experimentellen Aufbaus zur Aufbringung des Supportmaterials auf das Eisenoxid-Material.

Die pulverförmige Probe mit der Zusammensetzung Fe_2O_3 (95%) Al_2O_3 (5%) wies die höchste Sauerstoff-Austausch-Kapazität und Zyklenstabilität sowie die beste Kinetik auf. In einer Langzeitmessung von 330 Zyklen zeigte diese Probe die volle Zyklenanzahl keine Degradation der Sauerstoffaustauschkapazität (siehe Abbildung 6).

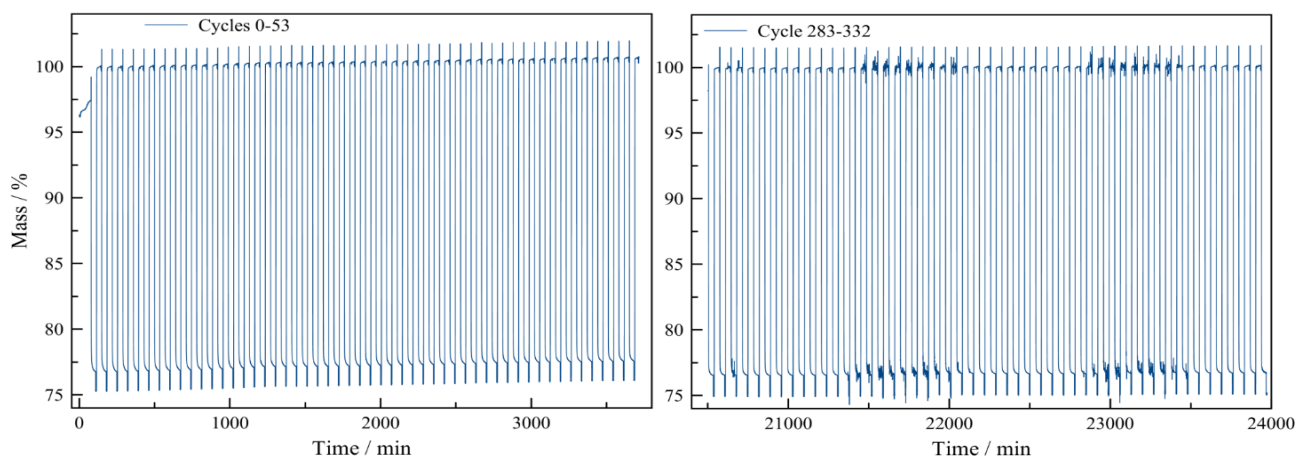


Abbildung 6: Langzeit-Stabilitätsmessung der imprägnierten Probe (95% Fe_2O_3 + 5% Al_2O_3 , 900°C Kalzinierungstemperatur)

Jedoch zeigten Untersuchungen im Laufe des Projektfortschritts, dass die Ergebnisse von Pulvermaterialtests nicht auf pelletierte Kontaktmasse für den Einsatz in Festbettreaktoren

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

übertragbar sind. TGA-Messungen zeigen die Stabilität und Reaktivität von Pulverproben oder einzelnen Pellets in der Größenordnung von einigen Milligramm. Einerseits verändert sich der Gas-Feststoff Kontakt im Festbett im Vergleich zur Pulverprobe, andererseits beeinflusst die Belastung durch das Eigengewicht der Schüttung die Stabilität der Proben. Aus diesen Gründen wurde zusätzlich zur bereits vorhandenen thermogravimetrischen Analyse ein vollautomatischer Laborteststand für pelletierte Kontaktmassenschüttungen im Maßstab von 250-500 g aufgebaut und in Betrieb genommen (siehe Abbildung 8). Darin kann die zyklische Be- und Entladung des Speichers in Langzeittests durchgeführt werden.

Mit dem Kontaktmassen-Teststand-System werden die auftretenden Redoxreaktionen vollautomatisch durch das Massenänderungssignal einer Hochpräzisionswaage auf 0,1 g genau mitprotokolliert. Zusätzlich wird der Druckverlust im Reaktor und der Feedgasstrom ständig aufgezeichnet, wodurch der Wasserstoffumsatz während der Beladung und die Gesamtmenge des produzierten Wasserstoffs während der Entladung ermittelt werden können.

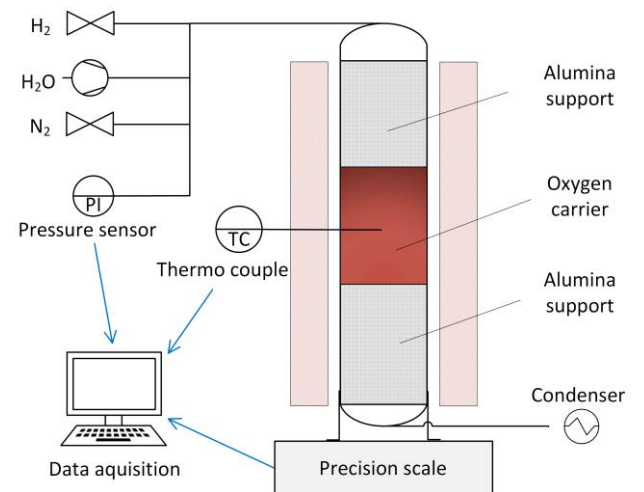


Abbildung 7: Laborteststand für die Ermittlung der Zyklenstabilität einer eisenbasierten Kontaktmasse (Abbildung adaptiert von [8]) Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0

Im Projekt wurden Sauerstoffträgerpellets auf Eisenoxidbasis, die mit 5-30 Gew.-% Aluminiumoxid stabilisiert wurden, in Langzeitbelastungstests in dem Festbettreaktorsystem untersucht um die Auswirkungen der Be- und Entladungen auf das pelletierte Sauerstoffträgermaterial zu evaluieren. Im Gegensatz zu thermogravimetrischen Messungen von Pulverproben zeigten pelletierte Proben mit der gleichen Zusammensetzung im Festbettreaktor ein stark abweichendes Verhalten während 100 Redox-Zyklen. Beobachtete Effekte waren eine geringere Sauerstoffaustauschkapazität, eine stark ansteigende Reaktortemperatur während der exothermen Oxidationsphase ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) und deutliche Unterschiede in der mechanischen Pelletstabilität in Abhängigkeit vom Oxidationszustand des Sauerstoffträgers bei längerer Lagerung (siehe Abbildung 8). Die niedrigere Sauerstoffaustauschkapazität und die langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich mit der Bildung von Kristallbrücken im Inneren des Kontaktmassenpellets erklären, die die

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

verfügbare reaktive Oberfläche verringern, aber die mechanische Pelletstabilität erhöhen. Unzureichender Wärmetransport innerhalb der Pelletschüttung führt zu dem hohen Temperaturgradienten, sowie einer hohen Maximaltemperatur während der exothermen Oxidationsreaktion. Es konnte gezeigt werden, dass je nach Oxidationszustand des Sauerstoffträgers bei längerer Lagerung eine stark variierende Pelletstabilität und Pelletlebensdauer beobachtet wird.

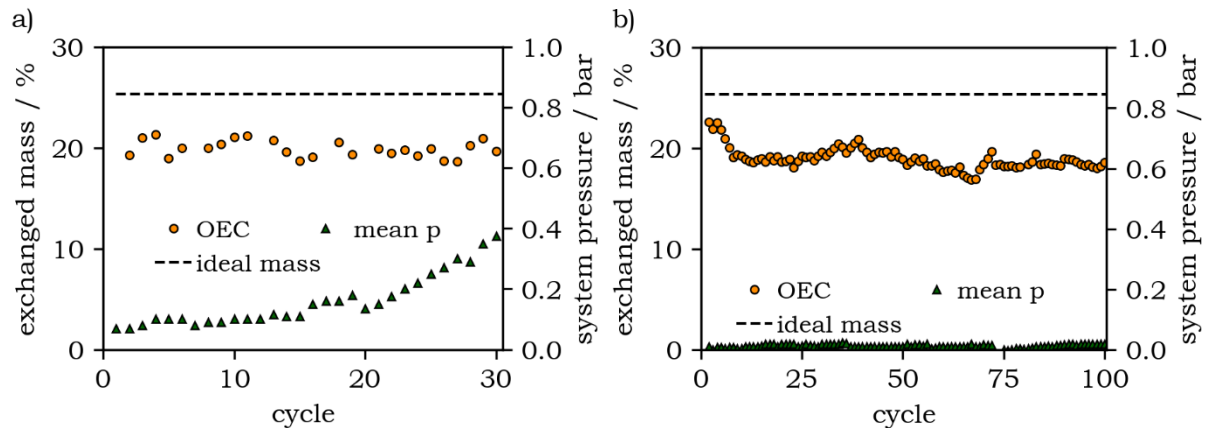


Abbildung 8: Zyklische Stabilitätstests von Pelletschüttungen der Kontaktmasse-Proben aus Fe_2O_3 mit 5 Gew.-% Al_2O_3 : (Links) Lagerung der Schüttung im oxidierten Zustand mit geringer mechanischer Stabilität und signifikantem Druckanstieg nach 30 Redox-Zyklen. (Rechts) Lagerung des Materials im reduzierten Zustand führt zu stabilem pelletiertem Material (Grafik entnommen von [8]). Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0.

Das Halten des Materials im oxidierten Zustand führte zu einer Destabilisierung der Pellets mit anschließender Pulverbildung und in Folge zum Anstieg des Systemdrucks aufgrund der Strukturverdichtung (Abbildung 8). Die im reduzierten Zustand gelagerte Probe mit einem Aluminiumoxidgehalt von 5 Gew.-% führte jedoch zu einer mechanisch stabilen Probe für 100 Redox-Zyklen ohne Druckanstieg im System. Die Materialuntersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte in der Probe im reduzierten Zustand hauptsächlich Fe und FeO, während in der Probe im oxidierten Zustand nur Fe_3O_4 vorhanden war.

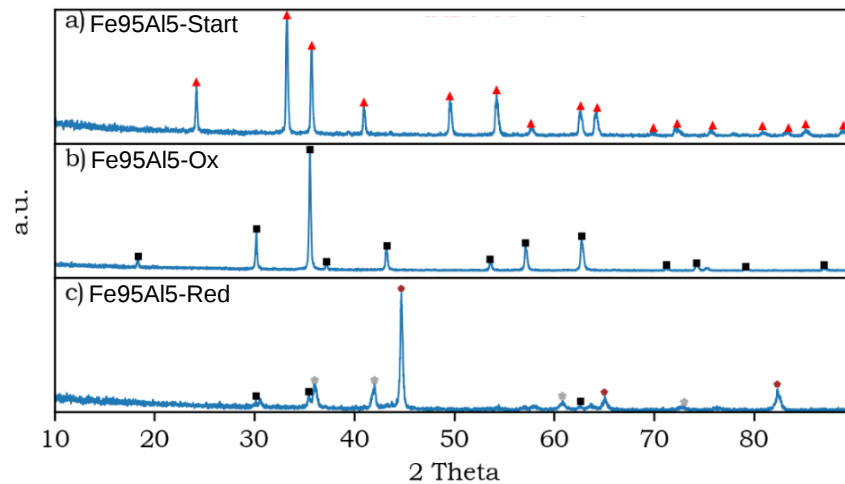


Abbildung 9: XRD-Spektren von Fe₉₅Al₅: a) Ausgangsmaterial; b) nach 30 Festbetteaktorzyklen mit verlängerter Lagerung im oxidierten Zustand; c) nach 100 Festbetteaktorzyklen mit verlängerter Lagerung im reduzierten Zustand; Fe₂O₃ (▲), Fe₃O₄ (■), FeO (●), Fe (*). (Abbildung übernommen von [9]) Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0

Die durchgeführten Pellet-Festigkeitstests in Abhängigkeit vom Oxidationszustand zeigten eine wesentlich höhere Stabilität der Oxidationsstufen Fe und FeO im Vergleich zu Fe₃O₄.

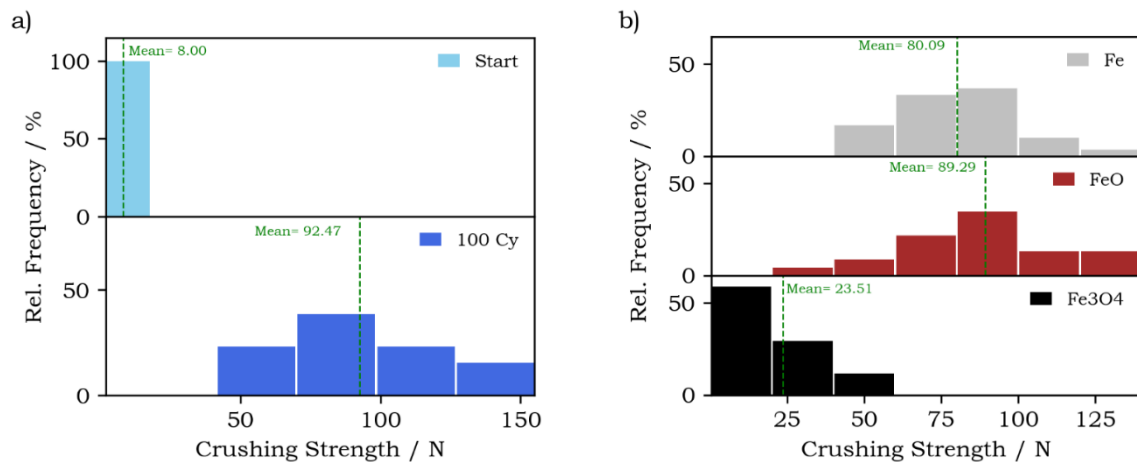


Abbildung 10: Pellet-Festigkeitstests (95% Fe₂O₃ und 5% Al₂O₃). a) Ausgangsmaterial vor Zyklisierung und Pelletfestigkeit nach 100 Redoxzyklen mit Lagerung bei Prozesstemperatur im reduzierten Zustand. b) Pelletfestigkeitstest von nicht zyklisierten Pellets: Lagerung im FeO- und Fe-Zustand zeigt eine signifikant höhere mechanische Stabilität im Vergleich zur Lagerung im Fe₃O₄-Zustand. (Abbildung übernommen von [9]) Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0

Die REM-Bilder zeigen eine poröse, kontinuierliche Struktur nach der Lagerung des Sauerstoffträgers in reduziertem Zustand mit einer geringeren BET-Oberfläche im Vergleich zur oxidiert gelagerten Probe.

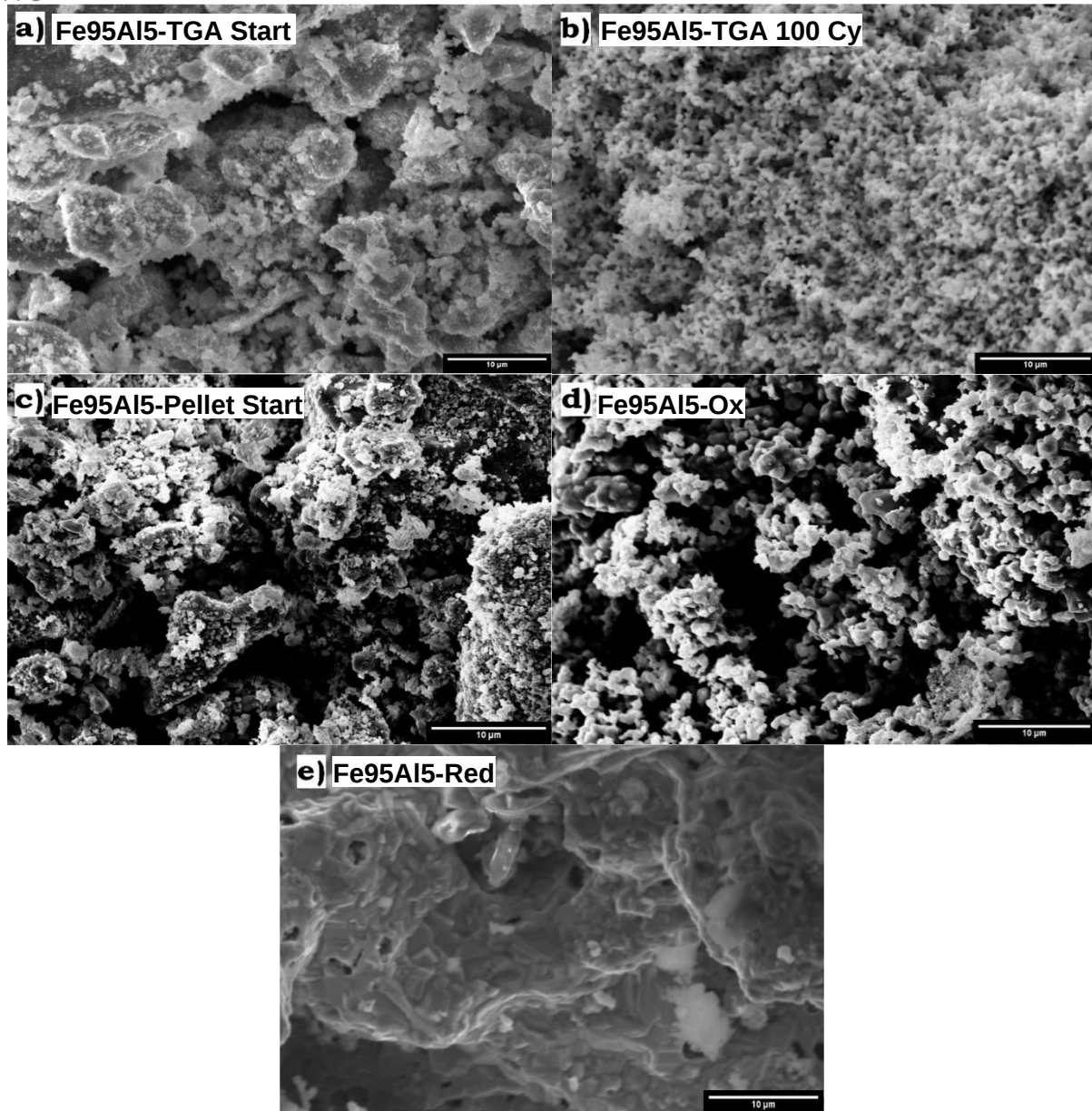


Abbildung 11: REM-Aufnahmen von Sauerstoffträgerproben (95 Gew.-% Fe_2O_3 und 5 Gew.-% Al_2O_3) bei 5000facher Vergrößerung: a: TGA-Pulverprobe vor dem Zyklisieren b: gezykelte TGA-Pulverprobe c: pelletiertes Ausgangsmaterial für Festbettversuche, d: gezykelte Festbettreaktorprobe mit oxidierte Lagerung, e: gezykelte Festbettreaktorprobe mit reduzierter Kontaktmassen-Lagerung. Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0

Die Ergebnisse zeigen, dass eine erhöhte Sinterneigung bei der Lagerung im reduzierten Zustand für die Stabilitätssteigerung der 5% Al_2O_3 Probe verantwortlich ist und dass die Bedingungen der Lagerung bei Prozesstemperatur von Sauerstoffträgern eine wichtige Rolle für die Stabilität der Sauerstoffträger spielen. Bei den weiteren Versuchsreihen wurden die Auswirkungen eines höheren Inertanteils in den Sauerstoffträgerpellets (20 Gew.-% und 30 Gew.-%) und einer höheren Kalzinierungstemperatur (1320 vs. 900 °C) auf die mechanische Pelletstabilität, die Reaktivität und die Phasenzusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass nur die mechanische Stabilität der Ausgangsmaterialien mit einem erhöhten

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Inertmaterialanteil (8N Fe95Al5 vs. 60N Fe80Al20 bzw. 47N Fe70Al30) verbessert werden konnte. Dieser Effekt war jedoch nach 100 Redoxzyklen aufgrund der zunehmenden Homogenisierung des Materials nicht mehr sichtbar. Darüber hinaus müssen die negativen Auswirkungen einer geringeren Sauerstoffaustauschkapazität und Reaktivität im Vergleich zum Aluminiumoxidgehalt von 5 Gew.-% in Kauf genommen werden. Die Effekte der Anhebung der Kalzinierungstemperatur auf 1320 °C auf die mechanische Festigkeit des Sauerstoffträger-Ausgangsmaterials waren nach 100 Zyklen Festbettreaktorbetrieb nicht mehr nachweisbar. Sowohl die Sauerstoffaustauschkapazität als auch die Reaktivität waren mit der Probe mit der niedrigeren Kalzinierungstemperatur vergleichbar. REM-Aufnahmen zeigten eine abweichende Struktur der Ausgangsmaterialien in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur. Bei den bei geringerer Temperatur kalzinierten Proben waren kleine Partikelgrößen vorhanden, während in den Bildern der Proben mit der höheren Kalzinierungstemperatur eine kompakte dichte Struktur zu erkennen ist. Nach den Langzeittests war in allen zyklisierten Proben eine kontinuierliche, poröse Struktur zu erkennen, was die ähnliche mechanische Stabilität aller Proben erklärt.

3.2 Systementwicklung

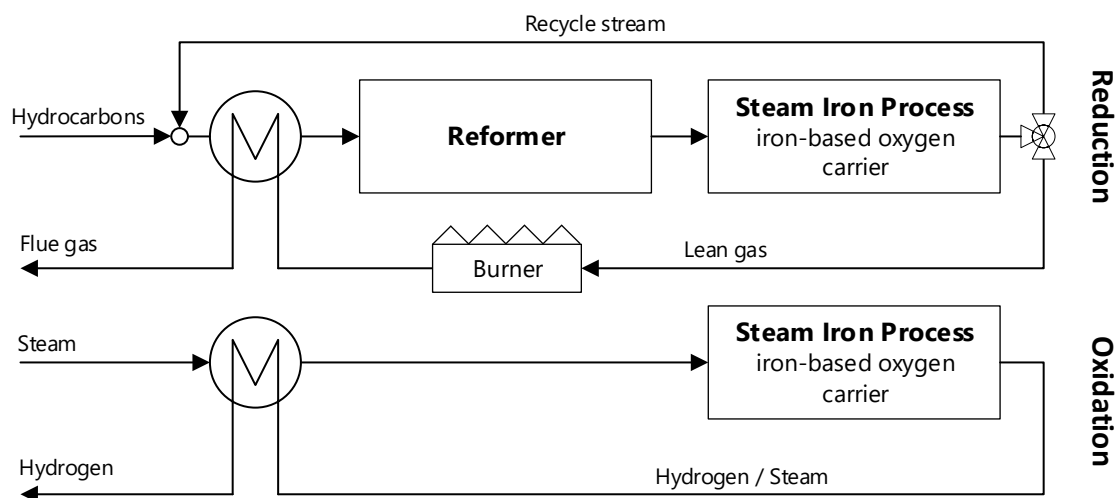


Abbildung 12: Prozessschema des RESC, basierend auf [10].

Im Projekt wurden besonders die Systementwicklung sowie die Evaluierung verschiedener erneuerbarer Kohlenwasserstoffe betrachtet. Es wurde ein Simulationstool erstellt, um den Prozess hinsichtlich der Eignung unterschiedlicher Synthesegasmischungen auf das Metalloxid zu beurteilen. Generell wurde der RESC für den Betrieb in einem einzigen Reaktor vorgesehen, was insbesondere Vorteile durch die gleichmäßige Temperaturverteilung im Reaktor sowie die Vermeidung von kalten Temperaturzonen bedeutet. Um im Speichersystem eine möglichst große Menge an Metalloxid zu speichern, wurden die Synthesegaserzeugung und die Speichereinheit entkoppelt. Zwei Prozessparameter charakterisieren den Chemical Looping Prozess im Hinblick auf das thermodynamische Gleichgewicht des Metalloxids welches im Baur-Glaessner-Diagramm [11] angegeben wird: Das Dampfverhältnis X_{H_2O} und das Kohlendioxidverhältnis X_{CO_2} beziehungsweise das entsprechende Wasserstoffverhältnis

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

und Kohlenmonoxidverhältnis. Bezugnehmend auf die thermodynamischen Verhältnisse zur Eisenreduktion wurde bei der kombinierten Anwesenheit von Dampf und CO₂ im Feed ein O/R-ratio als charakteristischer Prozessparameter definiert, welcher vergleichbare Ergebnisse für verschiedene Einsatzstoffe erzielt.

Da es sich um ein sehr grundlagennahes Projekt handelte lag der Simulation kein spezifisches Anlagendesign zugrunde. Deswegen wurde zur Beurteilung der Prozesseffizienz ein Nutzungsgrad η_{H_2} als Verhältnis des oberen Heizwerts des produzierten Wasserstoffes als Produkt gegenüber dem oberen Heizwert des eingesetzten Rohstoffs als Edukt definiert.

$$\text{Steam ratio} \quad X_{H_2O} = \frac{[H_2O]}{[H_2O] + [H_2]} \quad \frac{[mol]}{[mol]} \quad (1)$$

$$\text{Hydrogen ratio} \quad X_{H_2} = \frac{[H_2]}{[H_2O] + [H_2]} \quad \frac{[mol]}{[mol]} \quad (2)$$

$$\text{Carbon dioxide ratio} \quad X_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO_2] + [CO]} \quad \frac{[mol]}{[mol]} \quad (3)$$

$$\text{Carbon monoxide ratio} \quad X_{CO} = \frac{[CO]}{[CO_2] + [CO]} \quad \frac{[mol]}{[mol]} \quad (4)$$

$$\text{Oxidizing-to-reductive compounds (O/R) ratio} \quad O/R \text{ ratio} = \frac{[H_2O] + [CO_2]}{[CH_4]} \quad \frac{[mol]}{[mol]} \quad (5)$$

$$\text{Utilization ratio:} \quad \eta_{H_2, HHV} = \frac{n_{H_2} * HHV_{H_2}}{n_{Feed} * HHV_{Feed}} \quad (6)$$

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere potentielle Rohstoffe, wie zum Beispiel Synthesegase aus der Dampfreformierung von Biogas, Bioethanol, Methanol und Erdgas, betrachtet und evaluiert. Durch die Simulation konnten optimale Betriebsparameter gefunden werden, welche eine hohe Prozesseffizienz versprechen, jedoch gleichzeitig eine Kohlenstoffbildung vermeiden. Ein hoher Nutzungsgrad wurde insbesondere bei Reduktionsgasen mit hoher reduktiver Wirkung (O/R-ratios < 2,0) erhalten.

In den experimentellen Analysen wurde übereinstimmend das überwiegende Auftreten der FeO-Fe Gleichgewichtsstufe mit einem Kohlendioxid- und Dampfverhältnis von 0,3-0,35 während der Reduktionsphase festgestellt [1,3,12,13]. Für ein O/R-Verhältnis über 1,2 wurde ein langsamerer Reduktionsfortschritt und in der Folge auch eine um etwa 20 % geringere Wasserstoffproduktion bei einem O/R-Verhältnis von 1,6 gegenüber 1,2 festgestellt [14]. Eine weitere Reduktion des O/R-Verhältnisses unter 1,2 hatte keinen positiven Einfluss auf die Rohstoffausnutzung. Durch eine geeignete Prozessführung konnte als Ergebnis der Simulationen für alle evaluierten Einsatzstoffe ein Nutzungsgrad von 60-70 % erzielt werden.

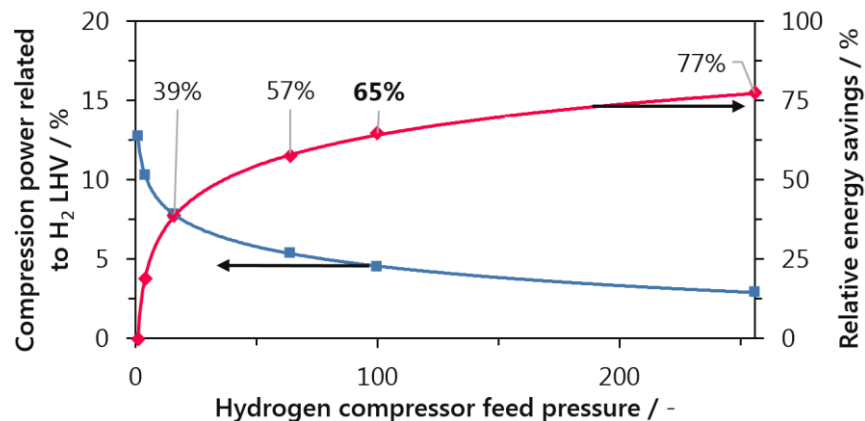


Abbildung 13: Energiebedarf für die Komprimierung von Wasserstoff sowie die relative Energieersparnis als Funktion des Vordrucks. Isentrope Verdichtung ($\eta=0.72$) mit konstantem Kompressionsverhältnis (4.0) und Zwischenkühlung (20 °C).

Eine Abschätzung des energetischen Vorteils durch die Bereitstellung eines komprimierten Wasserstoffstroms wird in Abbildung 13 dargestellt. Sie zeigt, dass durch die Bereitstellung von Hochdruckwasserstoff ungefähr 65 % der benötigten Kompressionsenergie gespart werden kann. Diese beträgt zwischen 10 und 20% des unteren Heizwertes des zu komprimierenden Wasserstoffes. Der Nachteil des Verfahrens sind insbesondere die hohen Anforderungen an das Reaktormaterial für die Auslegung eines hochdruckstabilen Systems mit 100 bar bei 850 °C. Bei der Planung des Laborsystems wurde deswegen eine umfangreiche Materialauswahl durchgeführt, um den hohen Anforderungen gerecht zu werden. In einem zukünftigen industriellen System muss deswegen eine ausgewogene Auslegung des Systems unter Berücksichtigung des energetischen Vorteils sowie der zu erwarteten Produktionskosten erfolgen.

3.3 Beladung des Metalloxids

Die Beladung des Wasserstoffspeichers wurde im Projekt mit Synthesegasen aus unterschiedlichen Rohstoffen durchgeführt. Ein Laborteststand an der TU Graz wurde betrieben, um die Beladung des Metalloxids aus Methan und synthetischem Biogas nachzuweisen. Zwei Veröffentlichungen wurden im Rahmen des Projekts in ausgewiesenen Fachzeitschriften publiziert [14,15].

S. Bock, R. Zacharias, V. Hacker, High purity hydrogen production with a 10kWth RESC prototype system, Energy Convers. Manag. 172 (2018) 418–427. doi:10.1016/j.enconman.2018.07.020.

S. Bock, R. Zacharias, V. Hacker, Experimental study on high-purity hydrogen generation from synthetic biogas in a 10 kW fixed-bed chemical looping system, RSC Adv. 9 (2019) 23686–23695. doi:10.1039/C9RA03123E. (Open Access)

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Das Laborsystem bestand aus einer Reaktoreinheit mit einem Reformer sowie dem Metalloxid. Letzteres wurde während der Beladungsphase durch ein Synthesegas aus einer vorgeschalteten Reformereinheit reduziert. Das untersuchte Laborsystem war nicht druckfest, dies hatte jedoch auf die Ergebnisse keine Auswirkungen, da die Reduktion bei Umgebungsdruck lt. thermodynamischen Simulationen vorteilhaft für einen hohen Umsatz war. Durch die Vermeidung von kalten Zonen eignete sich dieses System ausgezeichnet für die Durchführung von Versuchen zur Validierung der in der Systementwicklung erhaltenen Simulationsdaten hinsichtlich der Prozesseffizienz bei unterschiedlichen Betriebspunkten.

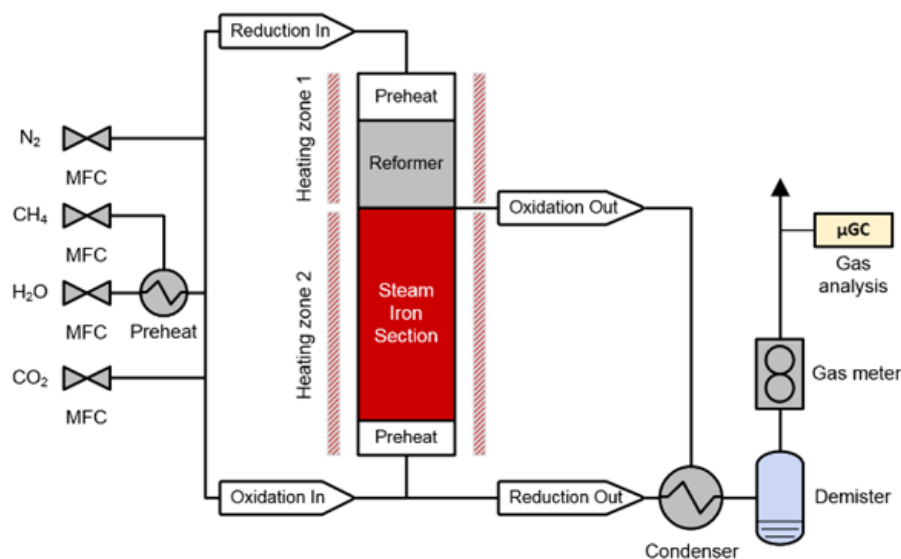


Abbildung 14: Schematische Darstellung des experimentellen Setups des Festbettreaktors.
Reprinted from [14] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.

In diesem System wurden Reformierungstests mit Biogas und Methan durchgeführt. Die Gaszusammensetzung war in erster Linie von der Zusammensetzung des Biogases abhängig. Die Wasserstoffmenge stieg mit zunehmendem Methananteil im Biogas, da durch den erhöhten Anteil an Wasserdampf im Feedgas die Methandampfreformierungsreaktion begünstigt wird. Dementsprechend wurde für Biogas ein höherer Kohlenstoffmonoxid-Anteil X_{CO} gemessen, wenn die Menge an Kohlendioxid im Biogas steigt, da die Trockenreformierungsreaktion dominiert. Diese experimentellen Daten für geringe Durchsätze, welche näherungsweise ein Gleichgewicht des Produktgases darstellen, stimmten sehr gut mit Simulationen des thermodynamischen Gleichgewichts überein. Im Rahmen des Projektes wurden auch erfolgreiche Langzeittests zur Reformierung von Bioethanol und synthetischem Biogas mit insgesamt über 1500 h Betriebsdauer durchgeführt.

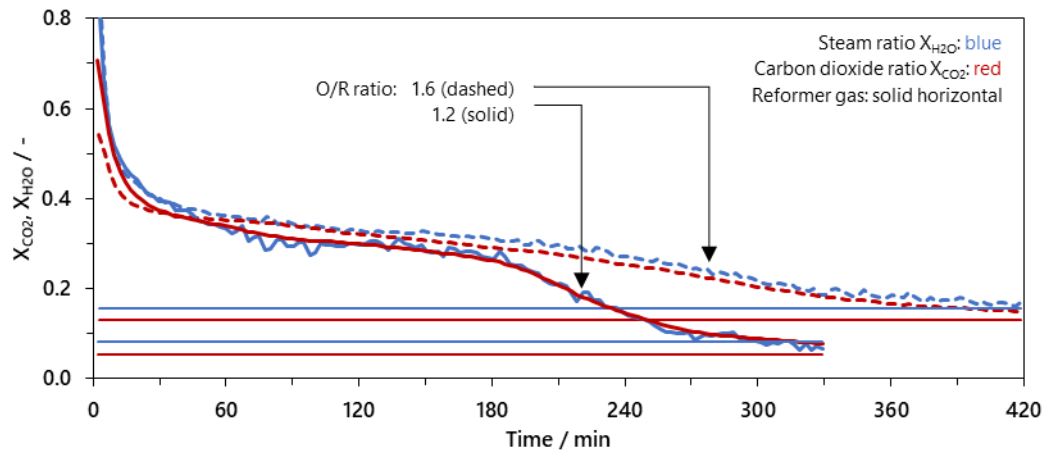


Abbildung 15: Wasserstoffspeicherbeladung mit synthetischem Biogas. Einfluss des O/R-ratio.
Entnommen aus [14] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.

Versuche zur Be- und Entladung des Wasserstoffspeichers belegten den eindeutig positiven Einfluss eines geringen O/R-ratios hinsichtlich der Reduktionsgeschwindigkeit sowie des Prozesswirkungsgrades. Die vollständige Reduktion, charakterisiert durch die Einstellung der Reformergaszusammensetzung, ist bei einem O/R-ratio von 1,2 bereits nach ca. 300 min erreicht im Vergleich zu ca. 420 Minuten bei O/R ratio 1,6 (siehe Abbildung 15). Weitere Versuche mit unterschiedlichen Feeds belegten, dass das O/R-ratio ein geeigneter Parameter zur Charakterisierung des Reformergases hinsichtlich seines Reduktionspotentials darstellt. Der Einfluss unterschiedlicher Gaszusammensetzungen (hier repräsentativ Biogaszusammensetzungen mit 25% und 55% CO₂, CH₄ bal.) auf den Nutzungsgrad während der Reduktionsphase wird durch die erzeugte Wasserstoffmenge in der Oxidationsphase charakterisiert. Die Ergebnisse zeigten einen geringen Einfluss (8-9 %) eines erhöhten CO₂-Anteils des Biogases im Feed auf die erzeugte Wasserstoffmenge. Einen deutlich negativeren Einfluss hatte die Erhöhung des O/R ratio auf 1,6 (-17%). Die erzeugte Wasserstoffmenge nach der Reduktion mit einem Synthesegas aus Biogas und reinem Methan bei O/R-ratio 1,2 war annähernd identisch. Ein ähnliches Verhalten war auch für die weiteren evaluierten Einsatzstoffe festzustellen.

Tabelle 1: Erzeugte Wasserstoffmenge nach einer konstanten Reduktionsdauer von drei Stunden mit synthetischem Biogas. Adapted from [14] - Published by The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.

O/R ratio	Biogaszusammensetzung: CH ₄ :CO ₂	
	75:25	45:55
1,2	2465 NL / 100%	2240 NL / 91%
1,6	2050 NL / 83%	1850 NL / 75%

Gleichzeitig konnte in den Versuchen der Einfluss unterschiedlicher Betriebspunkte auf die Tendenz zur Kohlenstoffbildung ermittelt werden. Synthesegase aus der kombinierten Dampf-

/Trockenreformierung eines Biogases zeigten eine deutlich höhere Tendenz zur Kohlenstoffbildung gegenüber der Dampfreformierung von Methan. Dabei wurde insbesondere der negative Einfluss eines hohen Kohlenmonoxid-Partialdrucks nachgewiesen. Kohlenstoffbildung fand vorwiegend durch das Boudouard-Gleichgewicht an metallischen Oberflächen sowie in kalten Reaktorzonen statt [1,3]. Da dem Katalysator oder Metalloxid selbst keine Kohlenstoffbildung sichtbar war, ist eine Kohlenstoffbildung durch die katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unwahrscheinlich.

3.4 Speicherung und Entladung des hochreinen Wasserstoffs

Das eingesetzte Metalloxid kann in seiner reduzierten Form in dem Reaktor verbleiben und bedarfsorientiert mit Wasserdampf oxidiert werden, wodurch Wasserstoff freigesetzt wird. Ein wesentlicher Projektinhalt war die Evaluierung des Einflusses der Lagerung des Eisenoxids auf seine Reaktivität und Stabilität in Festbetтанwendungen. Eine Analyse der produzierten Wasserstoffmenge zeigte keinen negativen Einfluss auf die Stabilität oder Reaktivität des Materials durch die Lagerung über 15 Stunden. Die Resultate zeigten eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für mehrere Betriebspunkte und Zyklen.

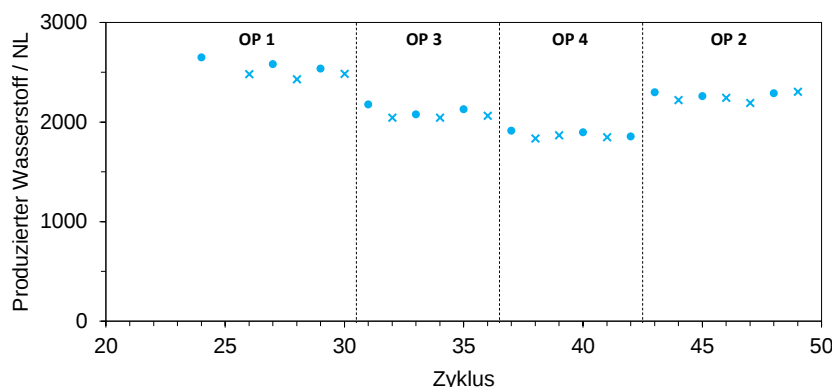


Abbildung 16: Produzierte Wasserstoffmenge bei Speicherung für 15 min (●) und 15 h (x) für verschiedene Betriebspunkte (OP). Adapted from [14] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.

Die Qualität des produzierten Wasserstoffes ist von herausragender Bedeutung, da PEFCs sehr hohe Anforderungen an die Reinheit des produzierten Wasserstoffes stellen. Im Projekt war insbesondere die Evaluierung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid als Spurenverunreinigung im Produktgas bedeutend welche einen Grenzwert von 2 ppm bzw. 0,2 ppm aufweisen. Die Ablagerung von Kohlenstoff während der Reduktionsphase musste deswegen im System vermieden werden.

In den beiden bereits genannten experimentellen Studien von Bock et al. wurde diesbezüglich die Wasserstoffqualität aus Methan und synthetischem Biogas ermittelt [14,15]. Repräsentative Produktgaszusammensetzungen für die Reduktion mit Biogas sind in Abbildung 17 gezeigt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig die Eignung des linken Betriebspunktes mit einem geringen Anteil an Verunreinigungen (Wasserstoffreinheit 99,998 %) gegenüber einem ungeeigneten Betriebspunkt mit einem hohen Anteil an

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Verunreinigungen (Wasserstoffreinheit 99,9 %). Letzteres Produktgas wäre für die Verwendung in PEM-FCs nicht geeignet.

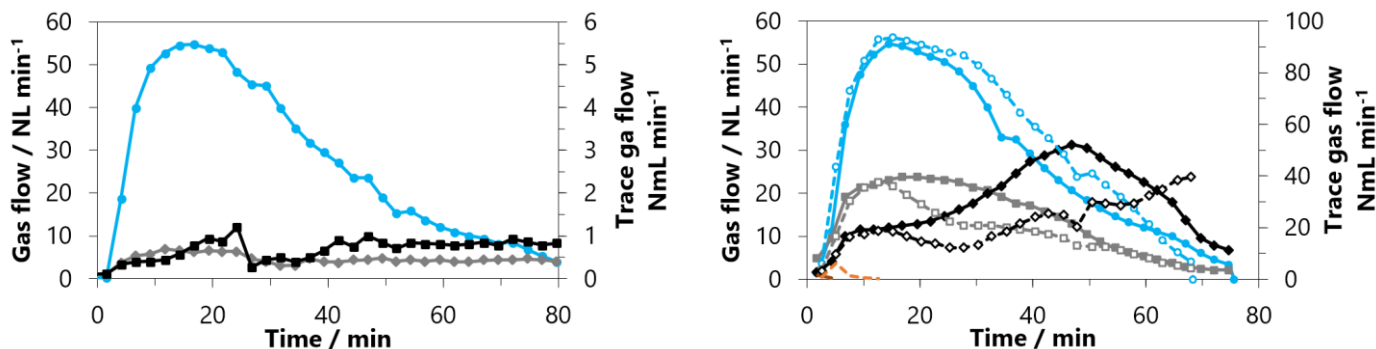


Abbildung 17: Erzeugte Wasserstoffmenge (cyan) und Spurenverunreinigungen (grau: CO, Schwarz: CO₂, Orange: Methan) für die Beladung mit Biogas mit 25 % (links) und 55 % (rechts) CO₂ (O/R-ratio 1,2). Adapted from [14] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.

Generell zeigten die experimentellen Ergebnisse, dass Kohlenmonoxid und Kohlendioxid die einzigen Verunreinigungen im System darstellen. Methan sowie andere höhere Kohlenwasserstoffe als Spurenverunreinigung konnten in mehreren experimentellen Serien durch eine ausreichende Spülung des Reaktorsystems von Reduktionsgase vollständig ausgeschlossen werden.

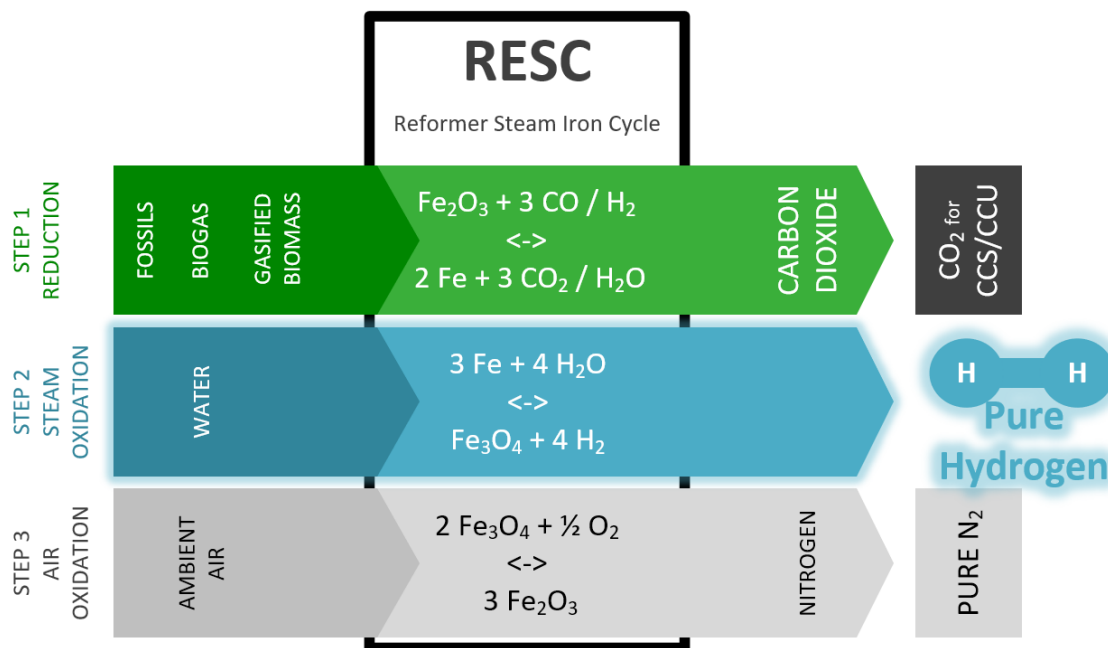


Abbildung 18: Schematische Darstellung des RESC zur Produktion reinen Wasserstoffes, Kohlendioxids und Stickstoffes.

Aufgrund des aktuell großen wissenschaftlichen Interesses wurde in einer weiteren experimentellen Studie die Eignung des Prozesses zur Herstellung hochreinen Wasserstoffes bei gleichzeitiger Sequestrierung von CO₂ in einem separaten Produktgasstrom evaluiert. Das Verfahrensprinzip basiert auf der Möglichkeit durch eine separate Luftoxidation eine

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft
FFG

vollständige Umsetzung des Synthesegases durch das Metalloxid zu erreichen. Der resultierende Abgasstrom in der Beladungsphase besteht aus CO_2 und H_2O , wobei Wasser durch Kondensation abgetrennt werden kann. Gleichzeitig kann während der Oxidation wieder Wasserstoff gewonnen werden.

Das Prinzip ermöglicht die Abtrennung von reinem CO_2 für Carbon Capture and Storage/Utilization (CCS, CCU) und wurde bereits in mehreren Publikationen nachgewiesen [9,16–18] Gleichzeitig konnte bis dato kein hochreiner Wasserstoff erzeugt werden, wodurch eine zusätzliche, aufwendige Gasreinigung notwendig wäre. Dieser Ansatz wurde im Rahmen des Projekts als aussichtsreich beurteilt, da dieses Prinzip eine dezentrale Hochdruckwasserstoffherstellung bei gleichzeitiger Abtrennung von CO_2 ermöglicht, wodurch in Kombination mit erneuerbaren Ressourcen negative CO_2 -Emissionen (Negative Emission Technology, NET) erzielt werden. Die Ergebnisse wurden in zwei Beiträgen in Fachzeitschriften veröffentlicht [9,18]:

R. Zacharias, S. Visentin, S. Bock, V. Hacker, High-pressure hydrogen production with inherent sequestration of a pure carbon dioxide stream via fixed bed chemical looping, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 7943–7957. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.257.

S. Bock, R. Zacharias, V. Hacker, Co-production of pure hydrogen, carbon dioxide and nitrogen in a 10 kW fixed-bed chemical looping system, Sustain. Energy Fuels. (2020). doi:10.1039/C9SE00980A.

Die Ergebnisse zur Hochdruckwasserstoffherstellung, basierend auf diesem Verfahrensprinzip, zeigten einen Entladungsdruck von bis zu 30 bar, wobei bedingt durch die kurze Bettlänge der Entladungsdruck nur kurzzeitig gehalten wurde. Die Wasserstoffreinheit von 99-99,9 % im Hochdruckteststand war sehr gering, was insbesondere auf dessen Design zurückzuführen war. Die Produktgase im kombinierten RESC Reaktor zeigten eine deutlich höhere Qualität von 99,998 % für Wasserstoff bei Abtrennung von Kohlendioxid (99 %) und Stickstoff (98 %).

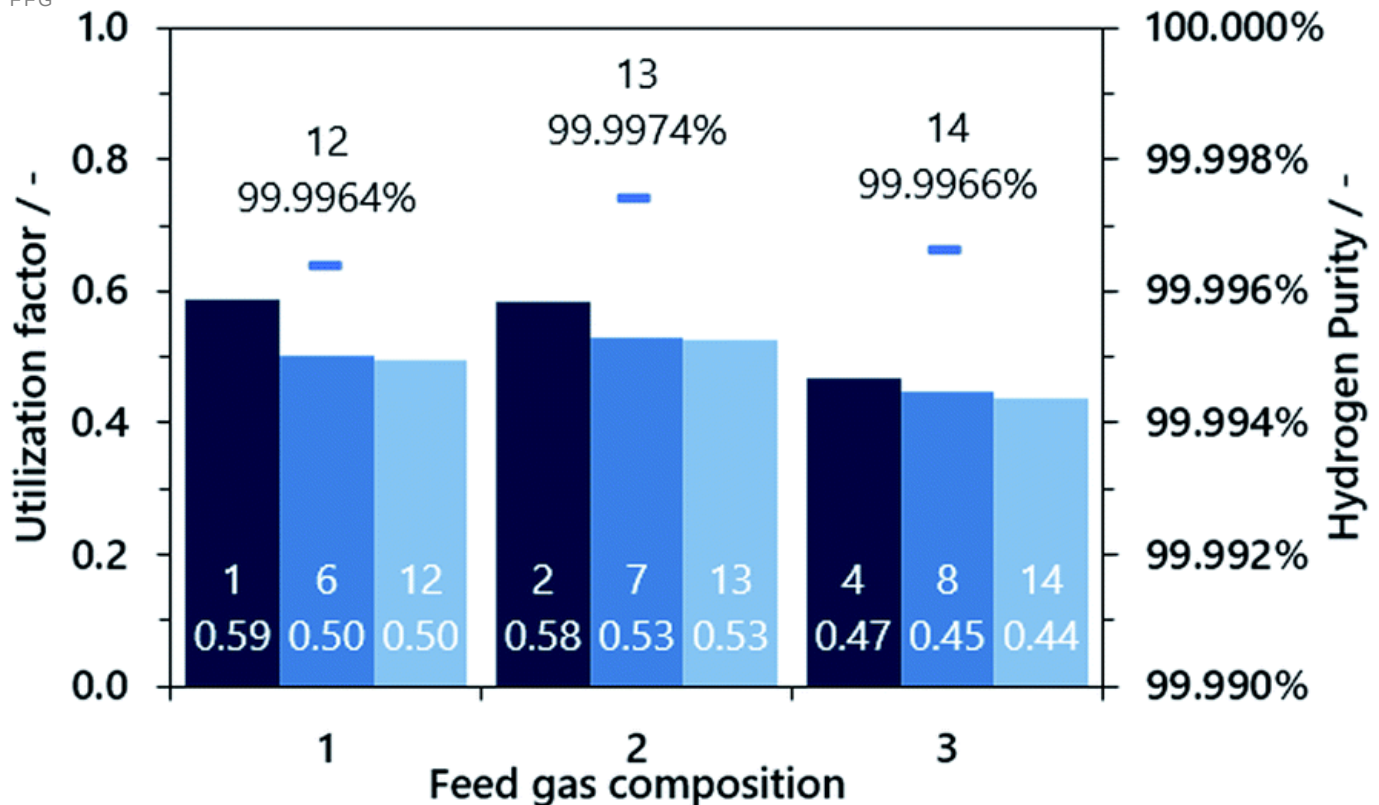


Abbildung 19: Wasserstoffqualität und Nutzungsgrad des Biogases bei gleichzeitiger CO₂-Abtrennung. Adaptiert von [9,18] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.

3.5 Hochdruckwasserstofferzeugung

Am Beginn des Projektes stand für die Druckentladungs-Versuche ein Hochdruckteststand (Microactivity der Firma PID Eng & Tech) zur Verfügung. Der darin installierte Reaktor ließ auf Grund der Dimensionierung der Wandstärke jedoch keine Versuchsdurchführung bei erhöhtem Systemdruck von bis zu 100 bar zu. Aus diesem Grund wurde ein spezieller Reaktor ausgelegt und angefertigt. Die Anforderungen an das System für die Bereitstellung von Druckwasserstoff wurden wie folgt definiert:

- eine maximale Betriebstemperatur von 850 °C
- ein maximaler Betriebsdruck von 100 bar
- Verwendung von normierten Bauteilen, um bei Bedarf einen einfachen und kostengünstigen Austausch zu ermöglichen.

Die Systembedingungen für die Versuche bei einer Temperatur von 850 °C und einem Druck von 100 bar grenzten die Auswahl an geeigneten Materialien bereits ein. Es wurde eine Nickel-Chrom-Basis-Legierung Nicrofer 5520 Co-Alloy 617 (2.4663) gewählt, welches bis zu einer Einsatztemperatur von 1050 °C für den Druckbehälterbau zugelassen ist. Zusätzlich bietet dieses Material eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber den wechselnden reduzierenden und oxidierenden Bedingungen der zyklischen Beanspruchung.

Tabelle 2: Maße und Betriebsdaten des Druckreaktors und Parameter für die Wandstärkenberechnung.

Reaktormaterial	2.4663 - Alloy 617
Länge – L	400 mm
Innendurchmesser – D_i	15.4 mm
Außendurchmesser – D_a	25.4 mm
Reaktorvolumen – V	$75 \cdot 10^3 \text{ mm}^3$
maximale Betriebstemperatur – $T_{\max}$	850 °C
maximaler Druck – p	100 bar
Betriebsstunden	10000 h
Festigkeitskennwert bei 900 °C – $K = R_{m/10^4 \text{ h}}$	$30 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$
Sicherheitsfaktor – S	1.5
Koeffizient für Schweißverbindungen – v	1
Sicherheitsfaktor für Wandstärkenabweichung und Schweißnähte – c1, c2	0

Das Anlagenschema sowie das umgebaute Testsystem sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Anlage wurde in Betrieb genommen und zyklische Druckversuche durchgeführt. Zur Durchführung der Hochdruckversuche wurde das Kontaktmassenbett im Eingangs- und Ausgangsbereich mit inerten Al_2O_3 Pellets begrenzt, um die Kontaktmasse zu stabilisieren als auch um den Gasstrom vorzuheizen.

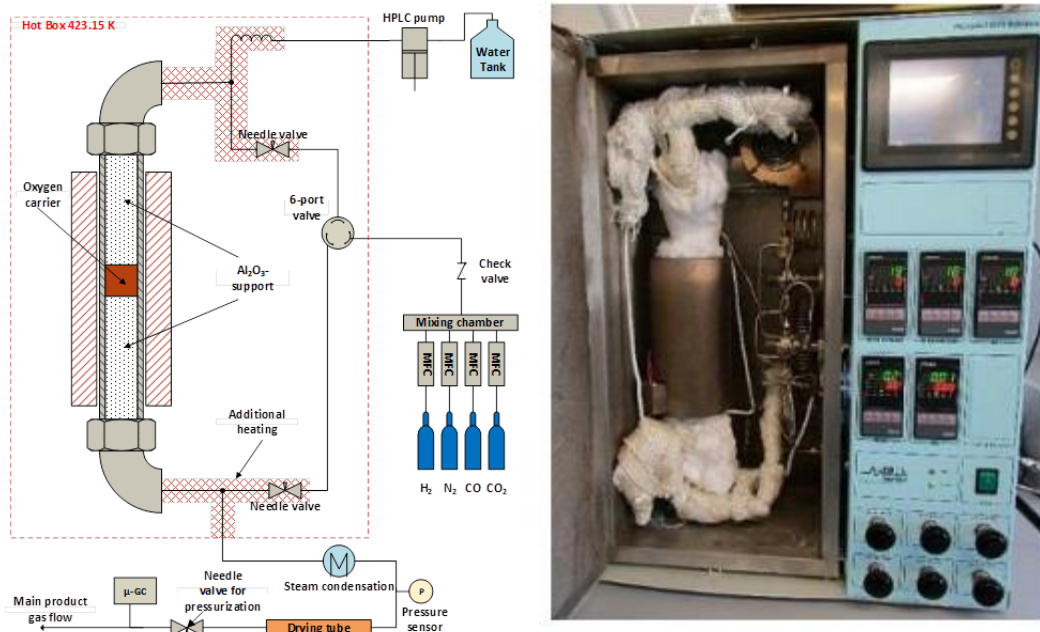


Abbildung 20: Aufbau der Hochdruck-Versuchsanlage für Drücke bis maximal 100 bar (linke Darstellung aus [9] - Publiziert von Elsevier unter CC BY-NC-ND 4.0.)

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Zunächst wurden Testserien durchgeführt, um den Einfluss des erhöhten Systemdrucks auf die Reinheit des freigesetzten Wasserstoffs zu untersuchen. Dazu wurde eine Kontaktmasse (90 % Fe_2O_3 , 5% Al_2O_3 und 5% CeO_2 , 7 g Probe) mit einem Partikeldurchmesser von 90 – 125 μm eingesetzt.

In den Entladungsversuchen des Speichers wurde die Abhängigkeit des Wasserstoffdrucks auf die Reinheit untersucht. Als Verunreinigungen wurden CO und CO_2 detektiert, welche durch die Oxidation von festem Kohlenstoff durch die Dampfoxidation gebildet werden. Die Auswertung der Massenbilanz der Zyklenversuche zeigte, dass sich Kohlenstoff während der Beladung des Speichers mit Synthesegasgemischen bildet. In dieser ersten Versuchsserie wurden Entladungsexperimente bei verschiedenen Systemdrücken bis 50 bar durchgeführt und der Einfluss auf die Wasserstoffreinheit untersucht [12]. Ein charakteristischer Oxidationsverlauf ist in Abbildung 21 dargestellt. In der durchgeführten Versuchsserie wurde eine Wasserstoffreinheit zwischen 99.958 – 99.999% erzielt. Kohlenstoffmonoxid mit einer Konzentration zwischen 10 – 245 ppmv wurde als Hauptverunreinigung nachgewiesen. Die Auswertung der Wasserstoffreinheit in Abhängigkeit des Systemdrucks, dargestellt als rote Markierung in Abbildung 21 rechts, zeigte keine messbaren Wechselwirkungen in diesem Zusammenhang. Damit konnte gezeigt werden, dass das Speichersystem für die Beladung mit kohlenstoffhaltigen Rohstoffen sowie für die Freisetzung des Wasserstoffs unter Hochdruckbedingungen geeignet ist.

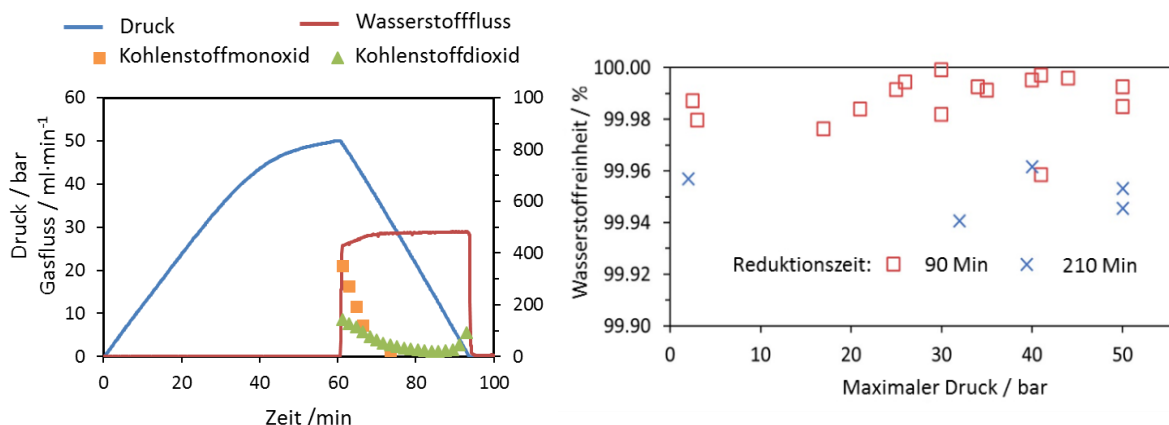


Abbildung 21: Ergebnisse der Entladungsversuche. Druckanstieg während der Entladung oben. Wasserstoffreinheit des Hochdruckwasserstoffs unten (in Anlehnung an [12] - Publiziert von Elsevier unter CC BY-NC-ND 4.0.)

In Versuchen mit längerer Beladungsdauer wurde durch die vermehrte Bildung von festem Kohlenstoff die Wasserstoffreinheit deutlich reduziert. Dabei konnte festgestellt werden, dass durch die Wasserstofffreisetzung nur ein geringer Anteil des Kohlenstoffs mit Dampf reagiert. Diese führte zu einer Agglomeration von Kohlenstoff im Reaktor und in weiterer Folge zu einer kontinuierlichen Verschlechterung der Wasserstoffreinheit. Regelmäßig durchgeführte Luftoxidationen (Abbildung 22, links) während den Entladungs-/Beladungszyklen entfernten

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

den Kohlenstoff vollständig und ermöglichten eine gleichbleibend hohe Wasserstoffreinheit. Die Analyse der Kontaktmasse mittels REM-EDX zeigte, dass die Kohlenstoffbildung in den Bereichen mit niedrigen Reaktionstemperaturen stattfindet (Abbildung 22, rechts). Die Bedingungen, welche die Bildung von Kohlenstoff begünstigten, entstanden durch einen Temperaturgradienten in axialer Richtung des Reaktors. Deshalb konnte vor allem in den Bereichen des Reaktoreingangs bzw. Reaktorausgangs Ablagerung von Kohlenstoffpartikeln nachgewiesen werden (siehe Abbildung 22).

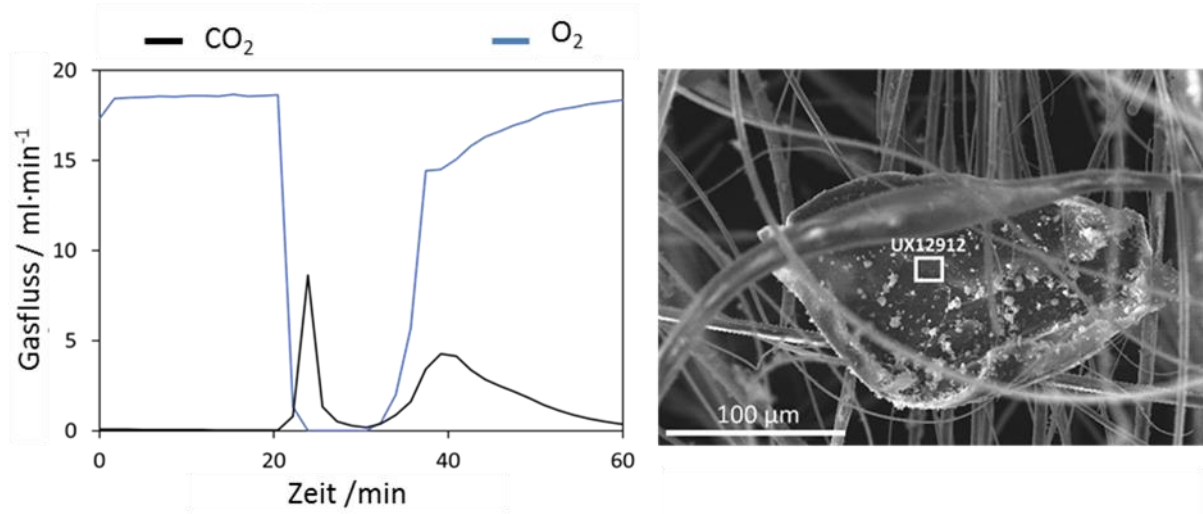


Abbildung 22: Links: Luftoxidation zur vollständigen Entfernung von festem Kohlenstoff. Rechts: Kohlenstoffpartikel im Bereich des Reaktoreingangs (adaptiert von [19]).

Dampfoxidation bis 100 bar:

In den weiterführenden Experimenten konnte der Entladungsdruck des gespeicherten Wasserstoffs auf annähernd 100 bar gesteigert werden [9], was ein wesentliches Ziel des Projektes war. Dazu wurden Reduktionen bei 750 °C mit simulierten Synthesegaszusammensetzungen bei S/C=2 (76.44% H₂, 17.74% CO, 5.82% CO₂) und S/C=1.6 (75.87 % H₂, 20.68% CO, 5.82% CO₂) durchgeführt. Drei Versuche wurden mit 60 min Reduktionszeit durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass Speicherbeladungen mit geringerem S/C Verhältnis eine höhere Wasserstoffreinheit bei der nachfolgenden Speicherentladung erreichen. So konnte eine Wasserstoffreinheit bei der Hochdruck-Entladung von 99.9% erreicht werden.

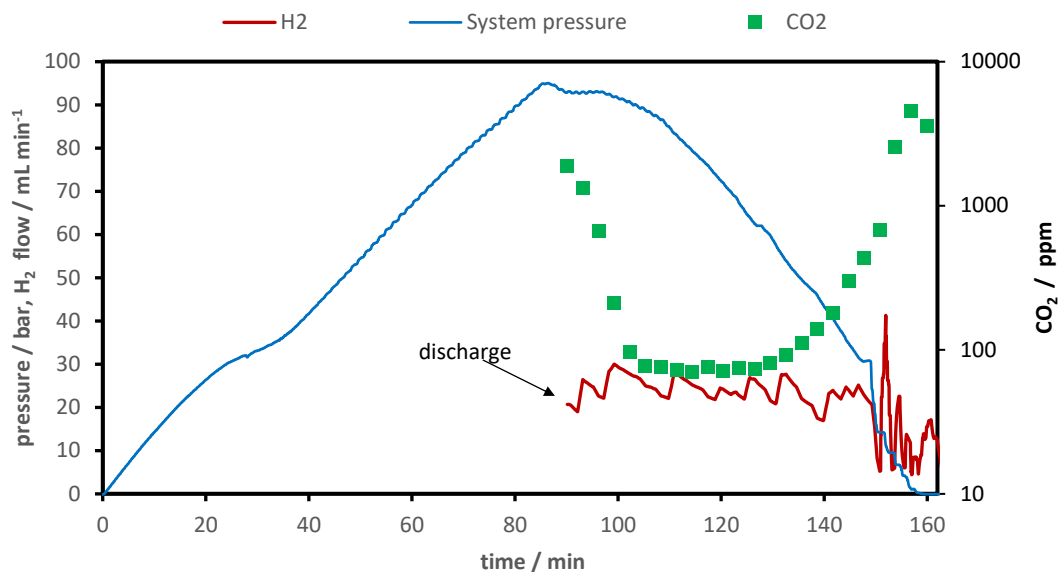


Abbildung 23 Repräsentative Hochdruck-Dampfoxidation mit $0,06 \text{ g min}^{-1}$ bei 1023 K mit einem Maximaldruck von 95 bar ; Systemauslass nach Minute 90 ; Systemdruck: blaue Linie, Wasserstofffluss: rote Linie, CO_2 -Reinheit: grüne Quadrate; CO -Konzentrationen unter der Nachweisgrenze des Gaschromatographen (entnommen von [9]) Publiziert von Elsevier unter CC BY-NC-ND 4.0)

Abbildung 23 zeigt die Druck- und Gasflusscharakteristik der Dampfoxidation bis zum Maximaldruck von 95 bar . Im linken Teil des Diagramms ist der Druckaufbau durch das geschlossene Nadelventil am Reaktorausgang sichtbar. Von Beginn bis etwa Minute 10 ist ein steiler Anstieg des Drucks bis 10 bar sichtbar, dann wird die Kurve flacher, bis der Maximaldruck bei 95 bar erreicht ist. Bisher wurde dieser hohe Auslassdruck noch nie bei der Wasserstofffreisetzung mittels Chemical Looping erreicht. Bei Minute 90 wird das Reaktorauslassventil leicht geöffnet und der Produktgasfluss (rote Kurve) und die detektierten Verunreinigungen werden sichtbar. Der Auslassgasstrom schwankt aufgrund des Druckabfalls und der damit verbundenen Abnahme des Gasflusses, die durch die Einstellung des Auslassventils korrigiert wurde. CO_2 -Verunreinigungen sind zu Beginn in einem hohen Ausmaß von fast 1900 ppm sichtbar danach sinken sie auf etwa 80 ppm , bevor sie wieder auf eine Konzentration von mehr als 3000 ppm ansteigen. Kohlenmonoxid konnte bei den Hochdruckexperimenten aufgrund der (hohen) Nachweisgrenze der Gasanalyse nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde die folgende Versuchsreihe zur Kohlenstoffabscheidung mit einem Inficon Fusion-Gerät mit einer Nachweisgrenze im unteren ppm-Bereich durchgeführt. Eine mögliche Ursache für den scharfen CO_2 -Peak zu Beginn kann in restlichen kohlenstoffhaltigen Molekülen im Reaktorsystem aufgrund einer unzureichenden Spülzeit nach der Reduktionsphase liegen. Am Ende der Oxidation wurden wieder höhere CO_2 -Verunreinigungen von 3000 - 6000 ppm festgestellt. Diese lassen sich zum einen durch die abnehmende Menge an produziertem Wasserstoff erklären, wodurch die Gasverunreinigungen relativ höher sind, und zum anderen durch einen Spüleffekt der durch das Festbett strömenden Gase, der gespeicherte CO - und CO_2 -Moleküle aus den Poren

freisetzt. Tabelle 3: Zusammenfassung der Hochdruckexperimente: fasst die wichtigsten Ergebnisse der fünf Hochdruckexperimente zusammen.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Hochdruckexperimente:

Hochdruck-Experiment Nr.	Gas Zusammensetzung in der Reduktionsphase	Maximaldruck / bar	Wasserstoff-Reinheit	CO ₂ Gehalt / ppm
1	75.76% H ₂ , 21.80% CO, 2.44% CO ₂	93.3	99.97%	332.90
2		90.1	99.95%	452.42
3		92.7	99.90%	954.76
4	75.76% H ₂ , 21.80% CO, 2.44% CO ₂ +0.0065 g min ⁻¹ H ₂ O	93.3	99.94%	634.01
5		95.0	99.94%	579.20

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Druckwasserstoff-Freisetzung nach der Reduktion mit simultaner CO₂ Abtrennung durchgeführt. Dies konnte durch das Abbrechen der Reduktion nach dem Auftreten des ersten Kohlenmonoxid-Peaks in der Messung mittels Gaschromatografie erreicht werden. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Reduktion von Fe₂O₃ zu Fe₃O₄ treten als Produktgas nur H₂ und CO₂ auf. Für die Versuche wurde ein vergrößertes Kontaktmassebett mit einer Masse von 30 g verwendet und ein Gesamtgasfluss von 50 mL min⁻¹ eingesetzt. Diese Versuchsanordnung wurde gewählt, um die Zeit, in der die Reduktion von Fe₂O₃ auf Fe₃O₄ stattfindet, zu verlängern und so den Übergang von der Hämatit- zur Magnetitreduktion, der durch das Auftreten von CO im Produktgasstrom angezeigt wird, zu verlängern. Darüber hinaus wurde die Zusammensetzung des reduzierenden Gases auf künstliche Synthesegasgemische geändert, die die Methan-Dampfreformierung bei S/C=1,6 und 2,0 simulieren, da ein geringeres Risiko der Kohlenstoffbildung angenommen wurde.

Tabelle 4: Gaszusammensetzungen für die Reduktionsexperimente, die verschiedene trockene Synthesegasmischungen aus der Methanreformierung simulieren

S/C Verh.	H ₂ / %	CO / %	CO ₂ / %
2.0	76.44	17.74	5.17
1.6	75.87	20.68	3.45

Abbildung 24 zeigt eine repräsentative Dampfoxidation für die zweite Versuchsreihe mit charakteristischen Reaktionsphasen: Ab Minute 0 beginnt der Druck durch Verdampfung des eingespeisten Wassers und die entsprechende Volumenausdehnung stark anzusteigen. Der Dampfstrom wird dann zur Oxidation der reduzierten Kontaktmasse genutzt, wobei Wasserstoff entsteht, der aufgrund des geschlossenen Gasaustritts komprimiert wird. Überschüssiges Wasser, das nicht für die Oxidation von Sauerstoffträgern verwendet wird,

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

wird am Peltier-Kühler nach dem Reaktorausgang kondensiert. Der Druck steigt stetig bis etwa Minute 25, in der die Oxidation fast abgeschlossen ist und die Druckerhöhungsrate abnimmt. Nach fünf Minuten mit einer reduzierten Oxidationsrate wird das Experiment durch leichtes Öffnen des Nadelventils abgebrochen und das Wasserstoffflussmuster erzeugt, das von Minute 35 bis 55 zu sehen ist. Während der Entladungsphase nimmt die Kurve mit fast der gleichen Steigung ab wie beim Druckerhöhung zuvor mit etwa 1 bar min^{-1} . Die zweite y-Achse in Abbildung 24 zeigt die Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen im Produktgas zu bestimmten Reaktionszeiten. Quellen für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen können feste Kohlenstoffablagerungen während der Reduktionsphase oder Rest- CO_2 -Moleküle aus der Reduktionsphase aufgrund einer unzureichenden Spüldauer sein. Sowohl die CO_2 - als auch die CO -Konzentration haben die höchsten Werte ganz zu Beginn der Einleitungsphase (40% CO_2 , 4% CO) und nehmen dann nach 10 Minuten auf 118 ppm CO_2 und 12 ppm CO ab. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten der Verunreinigungen könnte die Oxidation des abgeschiedenen festen Kohlenstoffs durch Wasserdampf zu Beginn jeder Oxidationsphase sein. Der Temperaturgradient zwischen der Reaktorvorwärmzone und dem Sauerstoffträgerbett in der Mitte des Elektroofens soll der Hauptgrund für die Kohlenstoffabscheidung sein. Dies konnte bei der Diffusion des Reaktorsystems nach den Experimenten bestätigt werden. Feste Kohlenstoffreste wurden im Reaktoreinlass gefunden - auch nach Lufoxidationen. Vergleicht man die Mittelwerte der gesamten relativen Kohlenstoffverunreinigungen bei den Experimenten mit simuliertem Synthesegas bei $S/C=2$ (5,20 +/- 1,82%) und bei $S/C=1,6$ (3,24 +/- 1,66%), so konnte keine signifikante Korrelation zwischen der Wasserstoffreinheit und dem Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis gefunden werden.

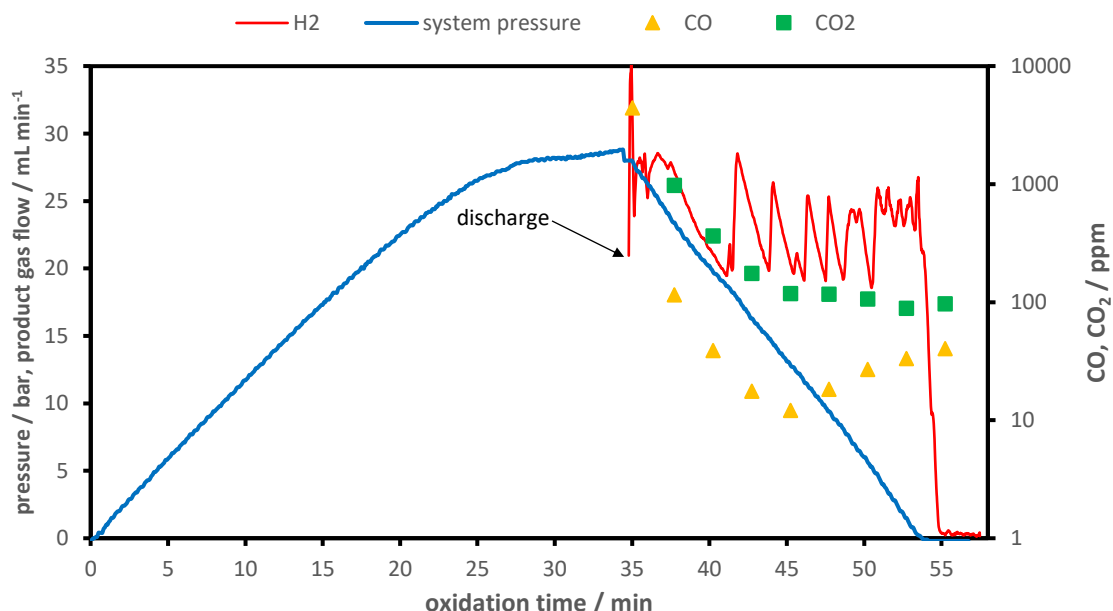


Abbildung 24: Repräsentative Oxidation während der CO_2 Abtrennungsexperimente: 1023 K, Dampffluss: $0,06 \text{ g min}^{-1}$; maximaler Druck: 28 bar, zweite y-Achse: CO - und CO_2 -Verunreinigungen in logarithmischer Skala dargestellt (entnommen von [9]).

Tabelle 5: Zusammenfassung der CO₂-Abtrennungs-Versuche

Carbon Capture experiment Nr	Reduction Time until first CO peak / min	Steam to carbon ratio	Maximum pressure / bar	Hydrogen purity / %
1	45.33	2	26.6	96.35
1a	44.09	1.6	26.8	96.35
2	45.89	2	24	93.40
2a	45.54	1.6	22.1	97.71
3	43.26	2	26.1	95.91
3a	44.93	1.6	28.8	99.26
4	43.58	2	26.2	96.41
4a	42.98	1.6	28.9	94.26
5	45.01	2	26.1	91.92
5a	43.91	1.6	30.1	96.23

Tabelle 5 zeigt eine Zusammenfassung der Wasserstoffreinheiten während der Versuchsreihe zur Kohlenstoffdioxidabscheidung, die deutlich zeigt, dass die Wasserstoffreinheit überhaupt nicht mit dem Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis des Synthesegases korreliert. Die Werte scheinen zufällig zu variieren und sind bei den Experimenten 2a, 3a und 5a sogar noch höher. Geeigneter scheint mit den gewonnenen Daten die Theorie, dass CO/CO₂ während der Reduktionsphase in Mikroporen des Sauerstoffträgers gespeichert und bei der anschließenden Oxidation aufgrund einer unzureichenden Spülzeit freigesetzt wird. Der gleiche Effekt wurde auch von Voitic et al. [12] während ihrer unter Druck stattfindenden Oxidationen gefunden.

HyStORM-Gesamtsystem zur Herstellung von Druckwasserstoff

Im Zuge des Projektes wurde ein neues Gesamtsystem für die Produktion von Druckwasserstoff von bis zu 50 bar aus flüssigen Kohlenwasserstoffen konzipiert und in Betrieb genommen. In bisherigen Versuchen der Arbeitsgruppe wurden Gase über Massenflussregler aus Flaschen zu Synthesegasgemischen oder Biogas zusammengeführt. Im HyStORM-Gesamtsystem (H₂P-System, Hydrogen to pressure) können dem realen Einsatz entsprechende Flüssigfeeds an Katalysatoren zu Synthesegas umgesetzt und untersucht werden. Zudem ist das System für höhere Gasflüsse ausgelegt und ermöglicht den Einsatz einer größeren Menge an Kontaktmasse. In den durchgeführten Versuchsreihen wurde pelletierte Kontaktmasse (65 g, 95%Fe₂O₃ + 5%Al₂O₃) eingesetzt, welche auch in den Kontaktmassentestständen zum Einsatz kam.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

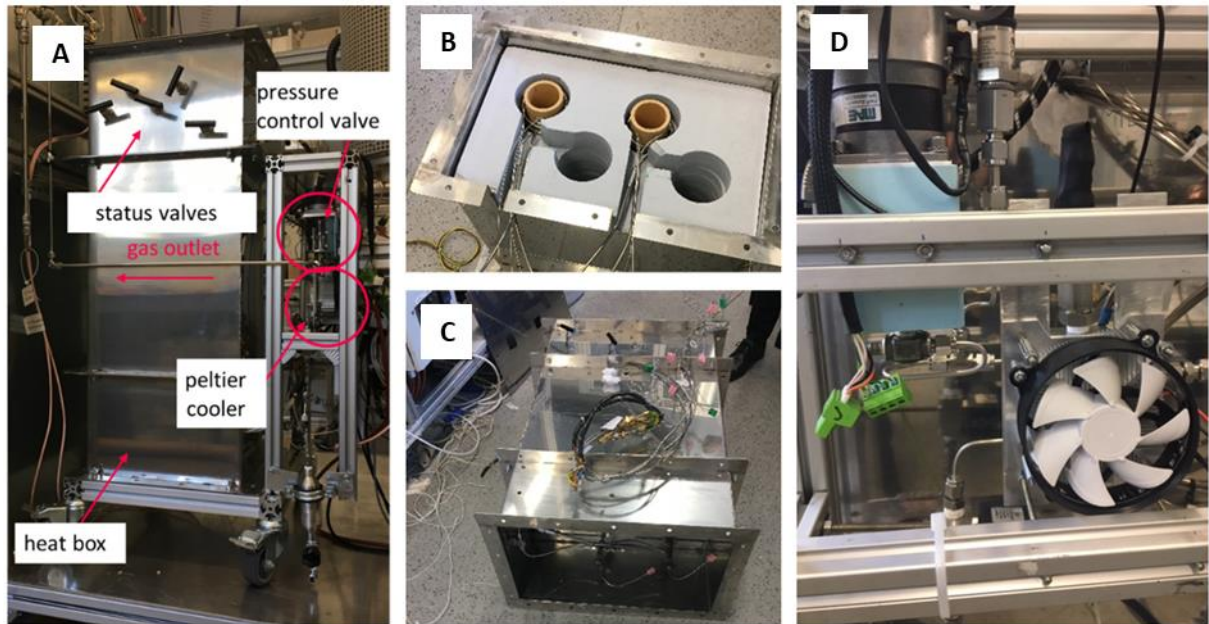


Abbildung 25: Gesamtssystem zur Erzeugung von Druckwasserstoff aus Ethanol. A) Gesamtübersicht des Teststands. B) Hotbox mit Reaktorrohrbeheizung. C) Heizschnur und Thermoэлеmente für den Betrieb der Hotbox und Reaktorheizungen. D) Automatisierte Druckregelung und Peltier-Kondensator.

Das Gesamtssystem setzt sich aus einer Reformereinheit und einem Chemical-Looping-Reaktor zusammen. Das Schalten von Handventilen erlaubt die Gasführung für verschiedene Betriebszustände (BZ). Der Reformierzustand (BZ 1) ermöglicht die Charakterisierung des eingesetzten Katalysators bei dem jeweiligen Betriebspunkt; in der Reduktion (BZ 2) wird das Produktgas des Reformers durch den Chemical-Looping-Reaktor geführt, um die Kontaktmasse zu regenerieren.

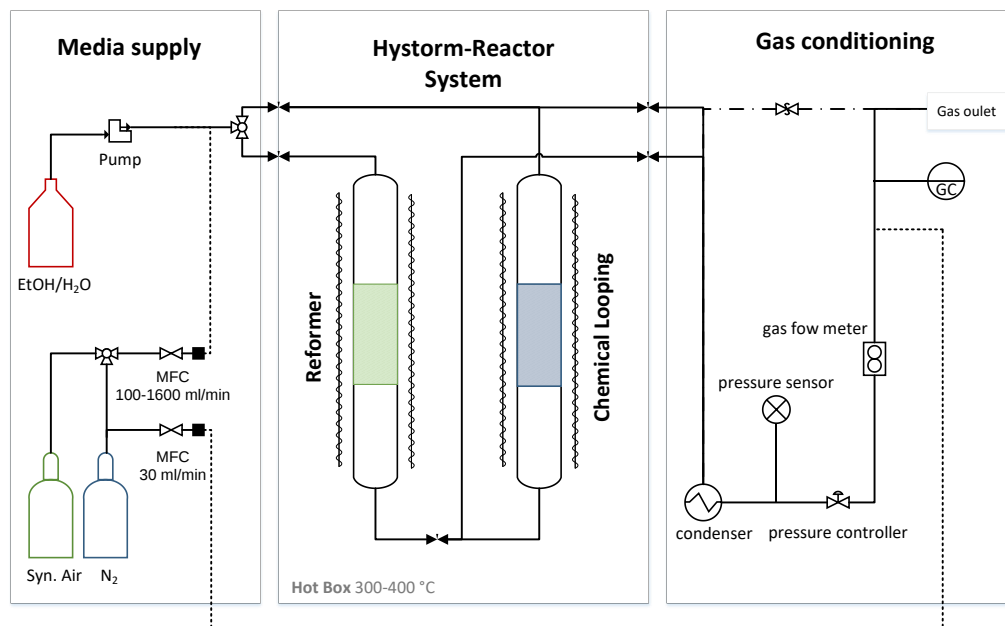


Abbildung 26: Prozess-Schema des Gesamtystems zur Erzeugung von Druckwasserstoff aus Ethanol

In der Oxidation (BZ 3) wird entgegen des Reduktionsgasflusses der Wasserdampf über das Eisenbett geführt. Während der Oxidation wird der Druck durch Verschließen eines Nadelventils nach dem Kondensator aufgebaut. Der Dampf wird im System auskondensiert, während der Wasserstoff der Produktionsrate entsprechend aus dem System gefördert wird. Mit dieser Bauweise wird gewährleistet, dass der Betriebsdruck dem Förderdruck des produzierten Wasserstoffs entspricht. **Abbildung 27** zeigt den typischen den Druckverlauf und die Wasserstoffförderung während der Oxidation.

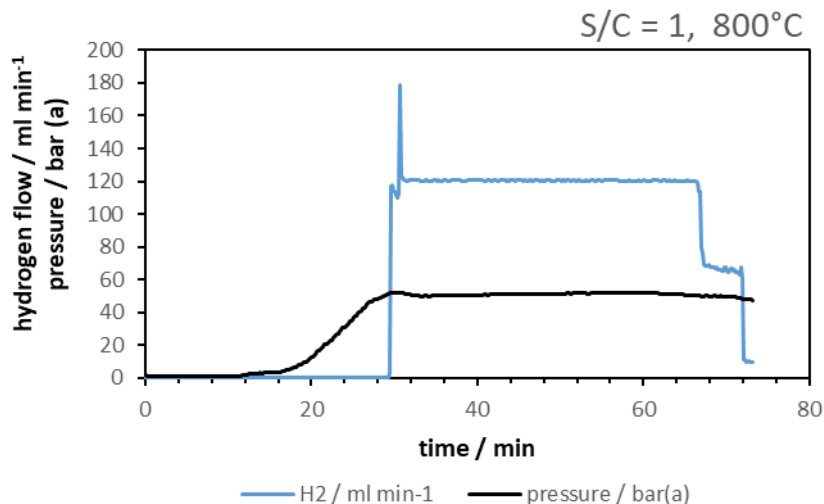


Abbildung 27: Exemplarische Druck- und Wasserstoffförderkurve bei 50 bar.

Der Milestone 6.1: „Gesamtsystem in einer Laborumgebung aufgebaut. Inbetriebnahme abgeschlossen“ wurde erfüllt.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im Projekt HyStORM konnte erfolgreich ein System zur sicheren und verlustfreien Speicherung sowie zur bedarfsgerechten Bereitstellung von Hochdruckwasserstoff entwickelt werden. Die Entwicklung dieses dezentral anwendbaren Wasserstoffspeicher- und Bereitstellungssystems kann die langfristige Umstellung zu einer auf nachhaltigen Energieträgern basierenden Gesellschaft unterstützen. Im Projekt wurde der erfolgreiche Nachweis der Hochdruckwasserstofffreisetzung im Labormaßstab bis 100 bar aus Synthesegas, sowie bis 50 bar aus einem Bio-Ethanol-Feed, demonstriert. Da die Kompression des Wassers als Edukt auf 100 bar im flüssigen Zustand erfolgt, kann gegenüber der Nachverdichtung des Wasserstoffs im gasförmigen Zustand ein Energievorteil von 8-12% (Kompression 1->100 bar(a)) angegeben werden. Des Weiteren konnte eine Wasserstoffreinheit von 99.999% aus kohlenwasserstoffhaltigen Feedgasen nachgewiesen werden. Durch die mögliche Nutzung von verschiedenen erneuerbaren Energiequellen, den hohen Bereitstellungsdruck des Wasserstoffs und die hohe erzielbare Reinheit, ergibt sich ein sehr breites Einsatzspektrum der Technologie für dezentrale Anwendungen.

Kontaktmassenentwicklung:

Die Experimente zeigten, dass es notwendig ist Materialtests in Festbettreaktoren durchzuführen, um relevante Ergebnisse für die industrielle Anwendung des Wasserstoffspeichers zu erhalten. Die Anhebung der Kalzinierungstemperatur der Pellets kann vorteilhaft sein, um die Haltbarkeit von nicht gezykelten Sauerstoffträgerpellets für den Transport oder die Lagerung mit geringeren Verlusten durch Abrieb zu erhöhen. Es konnte jedoch kein Einfluss der Temperaturbehandlung auf die mechanische Stabilität während der zyklischen Experimente gefunden werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Auswirkungen der Redox-Reaktionen auf die Struktur des Sauerstoffträger-Materials die stabilisierende Wirkung der Inertmaterial-Erhöhung oder einer erhöhten Kalzinierungstemperatur langfristig kompensieren. In der wissenschaftlichen Literatur konzentrieren sich zahlreiche Studien auf die reaktiven Eigenschaften von Sauerstoffträgern innerhalb der ersten paar Redoxzyklen [2,20]. Die Ergebnisse dieses Projektes zeigen jedoch, dass die Zugabe von Stabilisatoren und die Temperaturbehandlung lediglich stabilisierende Auswirkungen auf die Eigenschaften des Ausgangsmaterials haben können. Mit zunehmender Anzahl der durchgeführten Redoxzyklen werden diese positiven Effekte jedoch durch die Umstrukturierung des Sauerstoffträgermaterials weniger wirksam.

Systementwicklung

Das im Projekt behandelte Wasserstoffspeicher- und Produktionsverfahren erzielte in thermodynamischen Simulationen einen Wirkungsgrad von 65-70% für eine Vielzahl an erneuerbaren Kohlenwasserstoffen wie Biogas oder Bioethanol. Der separate Entladungsprozess minimiert jedoch die Effizienz, was durch den zusätzlichen Wärmebedarf für die Beheizung der Prozessgase begründet ist. Gleichzeitig kann für die Komprimierung des Wasserstoffs auf 700 bar durch die Hochdruckfreisetzung (100 bar) eine Energieeinsparung von ca. 50-60% gegenüber der Freisetzung bei 1 bar erzielt werden. Eine Verringerung der Freisetzungstemperatur ist dabei wünschenswert um günstigere Materialien für die benötigten Hochdruckreaktoren einsetzen zu können.

Hochdruck-Wasserstoff-Entladung bis 100 bar:

Die durchgeführten Experimente belegten eindeutig die Eignung des RESC für die Hochdruckwasserstofffreisetzung bis 100 bar mit einer hohen Wasserstoffreinheit von >99.99%. Weiters konnte gezeigt werden, dass die Freisetzung bei hohem Druck keine negativen Auswirkungen auf die Kontaktmassen-Stabilität hat. Verunreinigungen im Produkt der Hochdruck-Wasserstofffreisetzung verdeutlichten, dass die Prozessparameter und die Prozessführung wesentliche Einflussfaktoren für die Wasserstoffreinheit sowie die Bildung von Kohlenstoff sind.

Beladung des Metalloxids

Der Prozess zeichnet sich hinsichtlich der verwendbaren Rohstoffe insbesondere durch seine breite Einsetzbarkeit aus. Es kann eine Vielzahl an erneuerbaren Kohlenwasserstoffen (Biogas, „Holzgas“, Deponiegas, Bioethanol) im Prozess eingesetzt werden, jedoch müssen

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

besondere, bisher nicht industriell verfolgte Prozessbedingungen bei der Synthesegasbereitstellung beachtet werden. Dazu gehören insbesondere ein hoher Anteil an reduzierenden Gasen (H_2 , CO , CH_4 , C_xH_y) und möglichst geringe Anteile an Wasserdampf und Kohlendioxid. Gleichzeitig haben jedoch inerte Gase (N_2 , Argon) keine negativen Auswirkungen auf die Prozesseffizienz, was insbesondere für die Anwendung in Kombination mit Luftvergasern (Biomasse) von Bedeutung ist. Bei der zukünftigen Prozessentwicklung muss die Optimierung der Synthesegasherstellungsmethoden hinsichtlich der speziellen Anforderungen des Prozesses, die Verbesserung der Reaktivität der Kontaktmasse sowie die Ermittlung des Einflusses typischer Spurenverunreinigungen im Vordergrund stehen.

Hochdruck-Wasserstofffreisetzung mit simultanem Abtrennen eines reinen Kohlendioxid-Stromes:

Es konnte durch die Versuche gezeigt werden, dass eine simultane Kohlenstoffabscheidung während der Speicherbeladung und die darauffolgende Entladung von Hochdruckwasserstoff mit dem Eisen-Dampf-Prozess möglich ist. Somit lässt sich bei der Verwendung von biogenen Ressourcen ein negativer CO_2 -Fußabdruck erreichen. Die erreichte mittlere Wasserstoffreinheit während der Druckoxidationen nach den Kohlenstoffabtrennung lag zwischen 91 und 99,3%. In einem optimierten Laborsystem konnte eine Wasserstoffreinheit von 99.998% bei gleichzeitiger CO_2 -Abtrennung erreicht werden.

HyStORM-System zur Herstellung von Druckwasserstoff

Im Rahmen des Projektes wurde ein Gesamtsystem entwickelt und in Betrieb genommen, das die kontinuierliche Erzeugung von Druck-Wasserstoff bei 50 bar aus erneuerbaren Kohlenwasserstoffen ermöglicht. Für das System wurden spezielle Katalysatoren zur Umsetzung von Ethanol und Bio-Ethanol durch Dampfreformierung ermittelt und zu Synthesegas zur Beladung des Eisenspeichers genutzt. Die Kopplung mit dem Chemical Looping Prozess zur Erzeugung von reinem Wasserstoff bei 50 bar konnte in der Laborergebung erfolgreich umgesetzt werden.

5 Ausblick und Empfehlungen

Ausblick:

Die im Projekt HyStORM entwickelte Technologie repräsentiert ein erfolgversprechendes Verfahren für die Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff aus erneuerbaren Energieträgern. Vor allem in der dezentralen Anwendung bieten sich aufgrund des kompakten Designs, der flexibel wählbaren Rohstoffe und der Kombination aus Wasserstoffbereitstellung- und -speicherung deutliche Vorteile gegenüber etablierten Verfahren wie der Dampfreformierung oder der Elektrolyse. Um die vielversprechenden Ergebnisse aus dem Projekt HyStORM in der praktischen Anwendung umzusetzen, ist es im nächsten Schritt notwendig, mögliche Applikationen wie zum Beispiel die direkte Druckwasserstoff-Herstellung aus Biogas oder die Kopplung des Prozesses mit einer elektrochemischen Hochtemperatur-Festoxidzelle für die Speicherung von Energie und deren bedarfsgerechte Verteilung zur Strom- und Wasserstoffentkopplung zu testen und evaluieren.

Empfehlungen:

Wie die Projektergebnisse zeigen, beeinflussen die Materialauswahl und die Herstellungsmethode die Effizienz des Gesamtprozesses wesentlich. Dabei soll sowohl eine hohe Speicherkapazität als auch die mechanische Pelletfestigkeit über eine große Zahl von Redox-Zyklen erreicht werden. Um eine gleichbleibend hohe Produktgasreinheit, vor allem für den Einsatz in Niedertemperatur-Brennstoffzellen, zu gewährleisten, ist die Kenntnis der Spurenverunreinigungen im Rohstoff und die Auswirkungen auf die Produktgasqualität essentiell. Nur so können Strategien entwickelt werden, um nachhaltig die gewünschte hohe Wasserstoffreinheit produzieren zu können.

Die Kombination von Wasserstoffproduktion- und -speicherung sollte in jedem Fall weiterentwickelt werden, da sich diese kompakten Einheiten vorzüglich für die dezentrale Anwendung eignen. Um die Kosten der Wasserstoffbereitstellung weiter zu senken sollte die Entwicklung von Materialien, die eine hohe Aktivität bei geringer Temperatur aufweisen angestrebt werden. Da sich alle bisherigen Untersuchungen im Projekt HyStORM auf die Anwendung im Festbettreaktor beschränken wäre eine Evaluierung mit weiteren Prozessdesigns, wie zum Beispiel dem Moving oder Fluidized Bett denkbar. Diese könnten trotz des komplexeren technischen Aufbaus im Bereich der Materialherstellung sowie bei der kontinuierlichen Wasserstoffproduktion Vorteile bieten.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Der Reformer Steam Iron Cycle (RESC) im Kontext der Wasserstoffproduktionstechnologien.	5
Abbildung 2: Zweistufiges Prozessschema des RESC-Prozesses zur Wasserstofferzeugung	6
Abbildung 3: Anforderungen an das Sauerstoffträgermaterial.....	9
Abbildung 4: Vergleich der Zyklenstabilität und Reaktionskinetik der hergestellten Syntheseprobe: 20 Redox-Zyklen, jeweils bestehend aus Reduktion mit Wasserstoff und Oxidation mit Dampf. (Abbildung entnommen aus [7]).....	10
Abbildung 5: Links: Ablauf der Synthese Imprägnierung. Rechts: Foto des Experimentellen Aufbaus zur Aufbringung des Supportmaterials auf das Eisenoxid-Material.	11
Abbildung 6: Langzeit-Stabilitätsmessung der imprägnierten Probe (95% Fe_2O_3 + 5% Al_2O_3 , 900°C Kalzinierungstemperatur).....	11
Abbildung 7: Laborteststand für die Ermittlung der Zyklenstabilität einer eisenbasierten Kontaktmasse (Abbildung adaptiert von [8]) Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0.....	12
Abbildung 8: Zyklische Stabilitätstests von Pelletsschüttungen der Kontaktmasse-Proben aus Fe_2O_3 mit 5 Gew.-% Al_2O_3 : (Links) Lagerung der Schüttung im oxidierten Zustand mit geringer mechanischer Stabilität und signifikantem Druckanstieg nach 30 Redox-Zyklen. (Rechts) Lagerung des Materials im reduzierten Zustand führt zu stabilem pelletiertem Material (Grafik entnommen von [8]). Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0.	13
Abbildung 9: XRD-Spektren von $\text{Fe}_{95}\text{Al}_5$: a) Ausgangsmaterial; b) nach 30 Festbettreaktorzyklen mit verlängerter Lagerung im oxidierten Zustand; c) nach 100 Festbettreaktorzyklen mit verlängerter Lagerung im reduzierten Zustand; Fe_2O_3 (▲), Fe_3O_4 (■), FeO (●), Fe (*). (Abbildung übernommen von [9]) Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0	14
Abbildung 10: Pellet-Festigkeitstests (95% Fe_2O_3 und 5% Al_2O_3). a) Ausgangsmaterial vor Zyklisierung und Pelletfestigkeit nach 100 Redoxzyklen mit Lagerung bei Prozesstemperatur im reduzierten Zustand. b) Pelletfestigkeitstest von nicht zyklisierten Pellets: Lagerung im FeO- und Fe-Zustand zeigt eine signifikant höhere mechanische Stabilität im Vergleich zur Lagerung im Fe_3O_4 -Zustand. (Abbildung übernommen von [9]) Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0	14
Abbildung 11: REM-Aufnahmen von Sauerstoffträgerproben (95 Gew.-% Fe_2O_3 und 5 Gew.-% Al_2O_3) bei 5000facher Vergrößerung: a: TGA-Pulverprobe vor dem Zyklisieren b: gezykelte TGA-Pulverprobe c: pelletiertes Ausgangsmaterial für Festbettversuche, d: gezykelte Festbettreaktorprobe mit oxidiertem Lagerung, e: gezykelte Festbettreaktorprobe mit reduzierter Kontaktmassen-Lagerung. Publiziert von Elsevier unter CC BY 4.0	15
Abbildung 12: Prozessschema des RESC, basierend auf [10].....	16
Abbildung 13: Energiebedarf für die Komprimierung von Wasserstoff sowie die relative Energieersparnis als Funktion des Vordrucks. Isentrope Verdichtung ($\eta=0.72$) mit konstantem Kompressionsverhältnis (4.0) und Zwischenkühlung (20 °C).....	18
Abbildung 14: Schematische Darstellung des experimentellen Setups des Festbettreaktors. Reprinted from [14] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.....	19

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Abbildung 15: Wasserstoffspeicherbeladung mit synthetischem Biogas. Einfluss des O/R-ratio. Entnommen aus [14] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.	20
Abbildung 16: Produzierte Wasserstoffmenge bei Speicherung für 15 min (●) und 15 h (x) für verschiedene Betriebspunkte (OP). Adapted from [14] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.	21
Abbildung 17: Erzeugte Wasserstoffmenge (cyan) und Spurenverunreinigungen (grau: CO, Schwarz: CO ₂ , Orange: Methan) für die Beladung mit Biogas mit 25 % (links) und 55 % (rechts) CO ₂ (O/R-ratio 1,2). Adapted from [14] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.	22
Abbildung 18: Schematische Darstellung des RESC zur Produktion reinen Wasserstoffes, Kohlendioxids und Stickstoffes.	22
Abbildung 19: Wasserstoffqualität und Nutzungsgrad des Biogases bei gleichzeitiger CO ₂ -Abtrennung. Adaptiert von [9,18] – Publiziert von The Royal Society of Chemistry unter CC BY 3.0.	24
Abbildung 20: Aufbau der Hochdruck-Versuchsanlage für Drücke bis maximal 100 bar (linke Darstellung aus [9] - Publiziert von Elsevier unter CC BY-NC-ND 4.0.)	25
Abbildung 21: Ergebnisse der Entladungsversuche. Druckanstieg während der Entladung oben. Wasserstoffreinheit des Hochdruckwasserstoffs unten (in Anlehnung an [12] - Publiziert von Elsevier unter CC BY-NC-ND 4.0.)	26
Abbildung 22: Links: Luftoxidation zur vollständigen Entfernung von festem Kohlenstoff. Rechts: Kohlenstoffpartikel im Bereich des Reaktoreingangs (adaptiert von [19]).	27
Abbildung 23 Repräsentative Hochdruck-Dampfoxidation mit 0,06 g min ⁻¹ bei 1023 K mit einem Maximaldruck von 95 bar; Systemauslass nach Minute 90; Systemdruck: blaue Linie, Wasserstofffluss: rote Linie, CO ₂ -Reinheit: grüne Quadrate; CO-Konzentrationen unter der Nachweisgrenze des Gaschromatographen (entnommen von [9]) Publiziert von Elsevier unter CC BY-NC-ND 4.0)	28
Abbildung 24: Repräsentative Oxidation während der CO ₂ Abtrennungsexperimente: 1023 K, Dampffluss: 0,06 g min ⁻¹ ; maximaler Druck: 28 bar, zweite y-Achse: CO- und CO ₂ -Verunreinigungen in logarithmischer Skala dargestellt (entnommen von [9]).	30
Abbildung 25: Gesamtsystem zur Erzeugung von Druckwasserstoff aus Ethanol. A) Gesamtübersicht des Teststands. B) Hotbox mit Reaktorrohrbeheizung. C) Heizschnur und Thermoelemente für den Betrieb der Hotbox und Reaktorheizungen. D) Automatisierte Druckregelung und Peltier-Kondensator.	32
Abbildung 26: Prozess-Schema des Gesamtsystems zur Erzeugung von Druckwasserstoff aus Ethanol.	32
Abbildung 27: Exemplarische Druck- und Wasserstoffförderkurve bei 50 bar.	33

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. Nestl, G. Voitic, M. Lammer, B. Marius, J. Wagner, V. Hacker, *Journal of Power Sources* 280 (2015) 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.052>.
- [2] G. Voitic, V. Hacker, *RSC Adv.* 6 (2016) 98267–98296. <https://doi.org/10.1039/C6RA21180A>.
- [3] G. Voitic, S. Nestl, M. Lammer, J. Wagner, V. Hacker, *Applied Energy* 157 (2015) 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.095>.
- [4] W.C. Cho, D.Y. Lee, M.W. Seo, S.D. Kim, K. Kang, K.K. Bae, C.H. Kim, S. Jeong, C.S. Park, *Applied Energy* 113 (2014) 1667–1674. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.078>.
- [5] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7043–7050. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.069>.
- [6] H. Fang, L. Haibin, Z. Zengli, *International Journal of Chemical Engineering* 2009 (2009) 1–16. <https://doi.org/10.1155/2009/710515>.
- [7] K. Malli, *Enhancement of iron-based Oxygen Carriers for the Steam-Iron Process*. Master's thesis, Graz, 2016.
- [8] R. Zacharias, S. Bock, V. Hacker, in review (2020).
- [9] R. Zacharias, S. Visentin, S. Bock, V. Hacker, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 7943–7957. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.257>.
- [10] V. Hacker, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 311–314. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00076-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00076-4).
- [11] O. Almpanis-Lekkas, B. Weiss, W. Wukovits, *Journal of Cleaner Production* 111 (2016) 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.050>.
- [12] G. Voitic, S. Nestl, K. Malli, J. Wagner, B. Bitschnau, F.-A. Mautner, V. Hacker, *RSC Adv.* 6 (2016) 53533–53541. <https://doi.org/10.1039/C6RA06134F>.
- [13] S. Nestl, G. Voitic, R. Zacharias, S. Bock, V. Hacker, *Energy Technol.* 6 (2018) 563–569. <https://doi.org/10.1002/ente.201700576>.
- [14] S. Bock, R. Zacharias, V. Hacker, *RSC Adv.* 9 (2019) 23686–23695. <https://doi.org/10.1039/C9RA03123E>.
- [15] S. Bock, R. Zacharias, V. Hacker, *Energy Conversion and Management* 172 (2018) 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.020>.
- [16] C. Bohn, *The production of pure hydrogen with simultaneous capture of carbon dioxide*, 2010.
- [17] C.D. Bohn, C.R. Müller, J.P. Cleeton, A.N. Hayhurst, J.F. Davidson, S.A. Scott, J.S. Dennis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7623–7630. <https://doi.org/10.1021/ie800335j>.
- [18] S. Bock, R. Zacharias, V. Hacker, *Sustainable Energy Fuels* 4 (2020) 1417–1426. <https://doi.org/10.1039/C9SE00980A>.
- [19] G. Voitic, *Pure compressed hydrogen production by chemical looping technology*. Dissertation, Graz, October/2016.
- [20] Z. Huang, Z. Deng, D. Chen, G. Wei, F. He, K. Zhao, A. Zheng, Z. Zhao, H. Li, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7 (2019) 11621–11632. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01557>.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft
FFG

Kontakt Daten

Projektleiter: Viktor Hacker, Assoc.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.
Institut/Unternehmen: Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik,
Technische Universität Graz
Kontakt: Inffeldgasse 25/C/III, 8010 Graz
0316-873-8781
viktor.hacker@tugraz.at
<http://ceet.tugraz.at>

Projektpartner: AVL List GmbH
Rouge Hydrogen Engineering GmbH
Ing. Strohmeyer - Unternehmensberatung