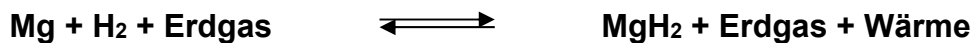


Wasserstoffabtrennung aus Erdgas / Wasserstoffgemischen durch Metallhydride

Durch die Energiewende soll dem Energieträger Wasserstoff zukünftig eine zentrale Rolle zukommen. Eine Option für dessen Verteilung ist die Einspeisung in das vorhandene Erdgasnetz. Je nach Gas-Endverbraucher wird sich dabei die Notwendigkeit der Abtrennung des Wasserstoffs vom Erdgas ergeben.

In dem durchgeführten Projekt wurde eine innovative Technik entwickelt und demonstriert, mit der eine solche Abtrennung auf Basis von Metallhydriden realisiert werden kann:

Geeignete Metalle und Metallhydride können in einem reversiblen Prozess Wasserstoff aufnehmen und wieder abgeben. Dabei ist die Wasserstoffaufnahme mit der Abgabe von Wärme (exothermer Prozess) und die Wasserstoffabgabe mit einer Wärmeaufnahme (endothermer Prozess) verbunden. Durch diese selektive H₂-Absorption kann Wasserstoff aus einem Wasserstoff-Erdgas-Gemisch abgetrennt werden. Voraussetzung ist, dass unter den gewählten Bedingungen keine weiteren Gasbestandteile mit dem Metall – in diesem Fall Magnesium – eine Verbindung eingehen.



Im ersten Schritt wird gemäß obenstehender Hinreaktion der Wasserstoff als MgH₂ unter Wärmefreisetzung abgetrennt und das verbleibende reine Erdgas zu einem Erdgas-Verbraucher oder einem Speicher geleitet.

Im zweiten Schritt – nach Entfernung des Erdgases – wird der gebundene Wasserstoff gemäß obenstehender Rückreaktion unter Wärmeaufnahme wieder in die Gasphase überführt und zu einem Wasserstoff-Verbraucher oder Speicher geleitet.

Bei einer diskontinuierlichen Betriebsweise zweier gekoppelter Hydridsysteme könnte somit sowohl wasserstofffreies Erdgas bzw. auf einen gewünschten Wasserstoff-Gehalt abgereinigtes Erdgas als auch reiner Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden.

In Abbildung 1 sind schematisch zwei mit Mg bzw. MgH₂ bestückte Reaktoren dargestellt, die analog zu einer klassischen PSA-Anlage betrieben werden:

Das Wasserstoff/Erdgas-Gemisch wird in den Reaktor 1 geführt. Dort findet die Absorption, d. h. die Aufnahme von Wasserstoff durch Hydridbildung statt. Die Betriebsbedingungen werden so gewählt, dass das am Reaktorausgang austretende Erdgas nur noch den gewünschten, niedrigen Wasserstoffgehalt aufweist.

Zeitgleich wird der Wasserstoff im Reaktor 2 (welcher analog wie Reaktor 1 zuvor betrieben wurde) durch Wärmezufuhr und bei reduziertem Druck desorbiert.

Ist die Aufnahmekapazität des Reaktors 1 erschöpft und der Wasserstoff im Reaktor 2 vollständig freigesetzt, wird das Wasserstoff/Erdgas-Gemisch nicht mehr in Reaktor 1, sondern in Reaktor 2 geführt und die Reaktoren werden jetzt in umgekehrter Weise betrieben.

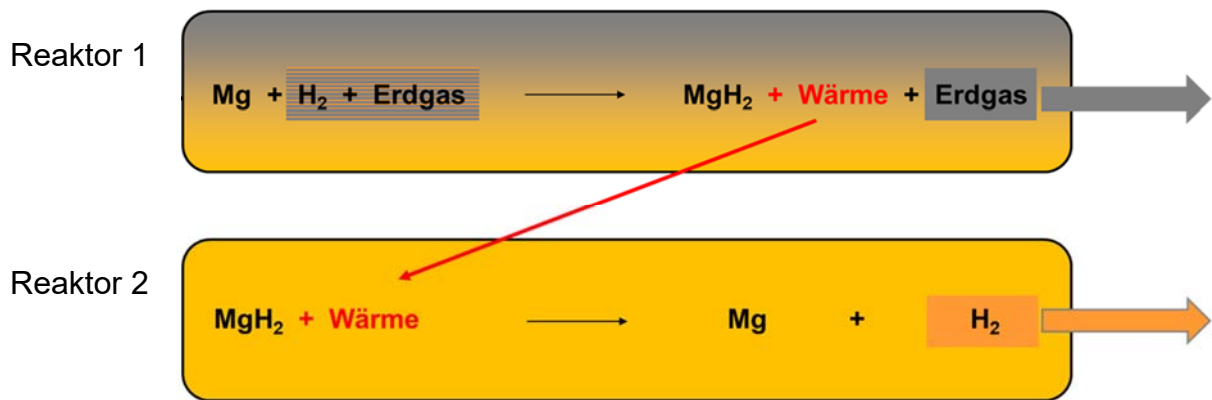


Abb. 1: Schema Reaktorsystem

Nach Vorversuchen mit einem kleinen, einfachen Reaktor wurde in Zusammenarbeit mit der Haage Anagramm Technologien GmbH ein Durchstr\u00f6mreaktor sowie ein Versuchsstand entwickelt, in welchem sowohl der Betrieb einzelner Reaktoren, als auch der Betrieb von zwei Reaktoren in Reihenschaltung und der gleichzeitige Betrieb von zwei Reaktoren in Parallelschaltung untersucht werden konnte. Bef\u00fcllt wurden die beiden Reaktoren mit jeweils 100 g Mg-Pulver mit 5 mass-% Eisen.

Bei allen in dem Versuchsstand durchgef\u00fchrten Untersuchungen zeigte sich der Einfluss des in den Reaktor gef\u00fchrten Gasvolumenstroms und der Temperatur der Sch\u00fcttung im Reaktor auf die am Reaktorausstritt gemessene H_2 -Konzentration: Prinzipiell wurden die besten Trennleistungen bei einem Volumenstrom von ca. 150 l h^{-1} und Temperaturen der Sch\u00fcttung von ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt ($100 \text{ bar H}_2/\text{CH}_4$). Niedrigere Partialdr\u00fccke von Wasserstoff f\u00fchrten zu einer schlechteren Trennleistung. Bei den Untersuchungen wurden Trennfaktoren von bis zu 0,91 und R\u00fcckgewinnungsgrade von bis zu 0,92¹ erreicht. Es konnten Reinheiten des abgetrennten Wasserstoffs $> 99 \%$ erzielt werden.

Neben den Untersuchungen mit jeweils einem Reaktor wurde der Parallelbetrieb mit zwei Reaktoren untersucht. Bei diesen Untersuchungen lag der Fokus auf der zeitlichen Synchronisation zwischen den beiden Reaktoren und der Erfassung der Zeiten der notwendigen Umschaltphasen. Hierbei wurden Daten gewonnen, wie ein zuk\u00fcnftiger automatisierter Betrieb durchzuf\u00fchren ist und welche Verbesserungen an dem System vorgenommen werden sollten. Zu nennen ist hierbei insbesondere die Installation einer aktiven K\u00fchlung der Reaktoren, da notwendige Abk\u00fchlungsprozesse einen erheblichen Zeitfaktor darstellen.

Zudem wurde bei dem Parallelbetrieb untersucht, inwieweit eine W\u00e4rme\u00fcbertragung zwischen dem H_2 -abtrennenden Reaktor (exotherme Reaktion) und dem H_2 -freisetzen Reaktor (endotherme Reaktion) m\u00f6glich ist. Als Ergebnis bleibt festzustellen, dass dies zwar prinzipiell machbar ist, die Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Reaktoren im optimalen Betrieb allerdings nur minimal sind. Eine W\u00e4rme\u00fcbertragung ist daher – zumindest f\u00fcr den hier betrachteten Versuchsstand – eine technische Herausforderung.

¹ Der **Trennfaktor TF** ist das Verh\u00e4ltnis der im Reaktor abgetrennten H_2 -Masse (von der Metall/Metallhydrid-Sch\u00fcttung aufgenommene H_2 -Masse) zu der in den Reaktor eingestr\u00f6mten H_2 -Masse. Der **R\u00fcckgewinnungsgrad RG** von Wasserstoff ist das Verh\u00e4ltnis der nach der Abtrennung nachfolgend wieder freigesetzten H_2 Masse zur bei der Abtrennung eingestr\u00f6mten H_2 -Masse.

In weiteren Versuchsreihen wurde außerdem untersucht, ob eine Hintereinanderschaltung beider Reaktoren zu einer Steigerung der H₂-Abtrennleistung führen kann. Die Untersuchungen zeigten, dass die Trennleistung erhöht wird, wenn im zweiten Reaktor die Temperatur gegenüber dem ersten Reaktor moderat abgesenkt wird (Reaktor 1: 260 °C bis 320 °C, Reaktor 2: 240 °C). Dabei wurden am Ausgang des zweiten Reaktors die niedrigsten H₂-Konzentrationen aller Versuche gemessen (0,68 vol.-%).

Im letzten Teil der experimentellen Untersuchungen wurde ein H₂/Erdgas-Gasgemisch (H₂ in „Erdgas H“) genutzt. Prinzipiell wurden bei diesen Untersuchungen keine neuen Erkenntnisse gewonnen. Es zeigten sich keine erkennbaren Unterschiede im Verhalten zu den H₂/Methan-Gasmischungen.

Es gab nach diesen letzten Versuchen keinen Hinweis darauf, dass andere Gasbestandteile (außer H₂ und CH₄) im H₂/Erdgas-Gasgemisch zur Degradation des Metall/Metallhydrids geführt haben. Eine solche Degradation wäre allerdings auch erst bei längerem Versuchsbetrieb zu erwarten.

Die Ergebnisse des Vorhabens liefern eine Produktentwicklung, die die Potenziale, Anforderungen und notwendigen weiteren F&E-Arbeiten hin zu einem ausgereiften H₂-Abtrennsystem aufzeigen.

Förderhinweis:

Das IGF-Vorhaben 20761N der Forschungsvereinigung „Umwelttechnik“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom BMWK auf Grund eines Beschlusses des deutschen Bundestages gefördert.

