



Synthesegasherstellung durch solare Reformierung und solar thermochemische Kreisprozesse

Martin Roeb und Christian Sattler

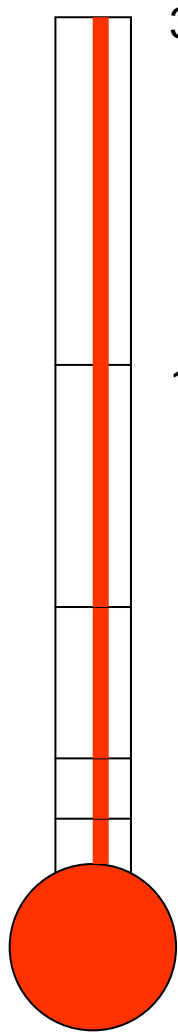
Solarzeitalter 2011, 12. Mai 2011, Lichtenwalde



Gliederung

- Solarthermie/ Solare Hochtemperaturchemie
- Solares Reformieren
- Solare Wasser and CO₂ Spaltung
- Zusammenfassung

Temperaturniveaus bei CSP



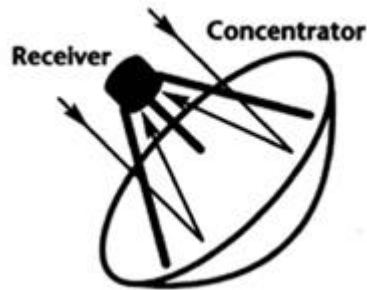
3500 °C

1500 °C

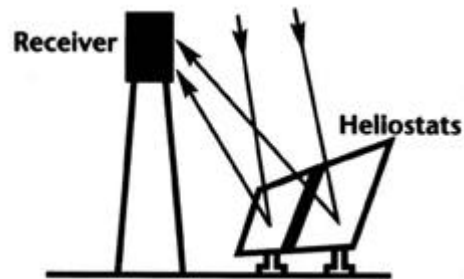
400 °C

150 °C

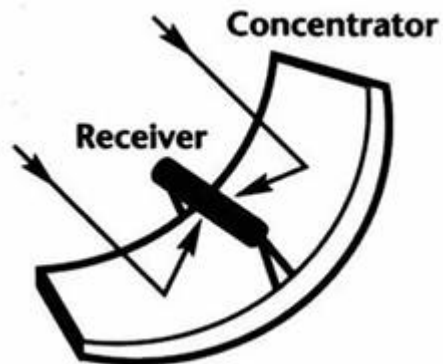
50 °C



Paraboloid: Dish



Solar tower
(Central Receiver System)



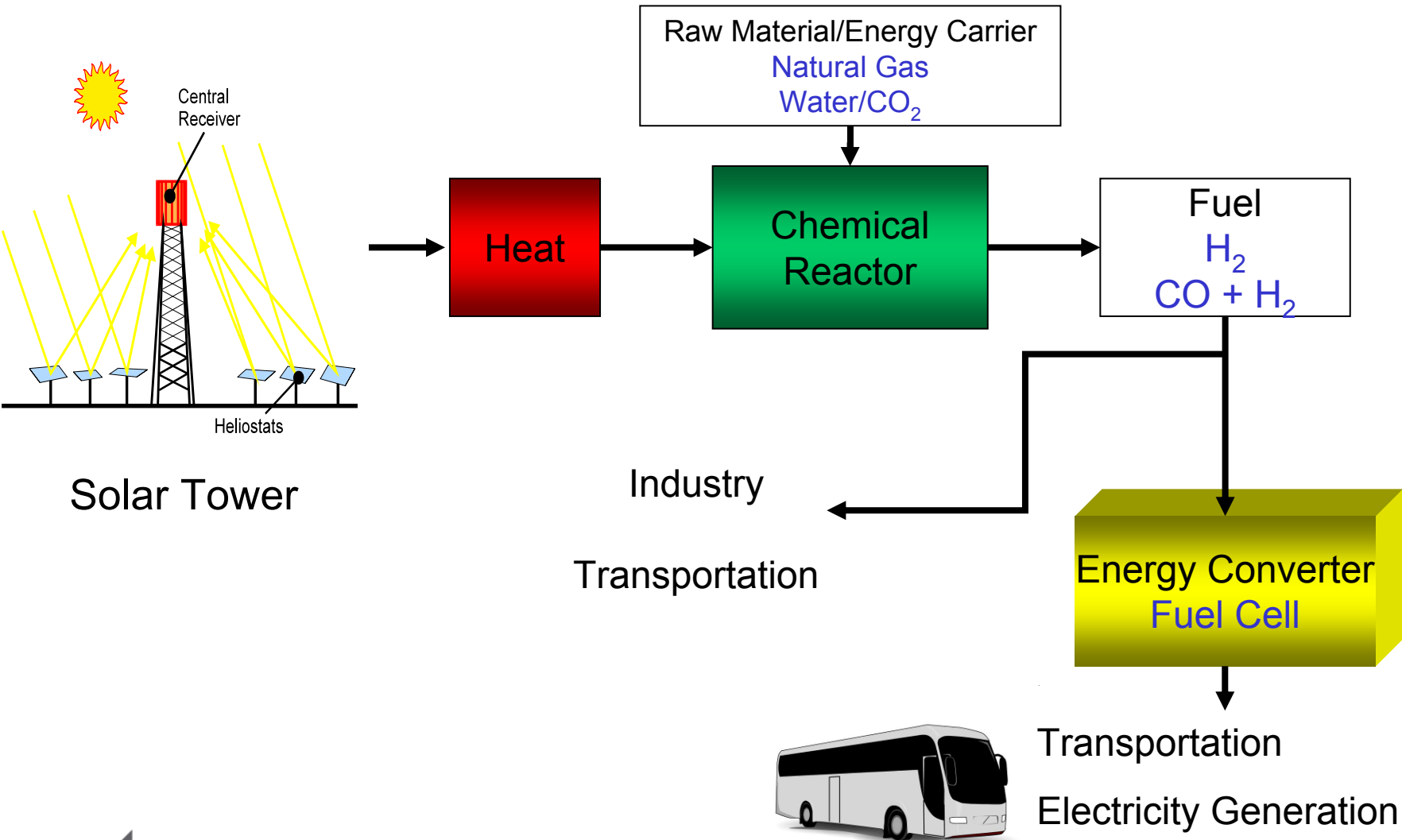
Parabolic trough



Zentralreceiversysteme zur Stromerzeugung



Prinzip der Solaren Brennstoff- Produktion



Solare Reformierung



Dampfreformierung und CO₂-Reformierung

Dampfreformierung: $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow 3 \text{H}_2 + 1 \text{CO}$

CO₂-Reformierung: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{CO}$

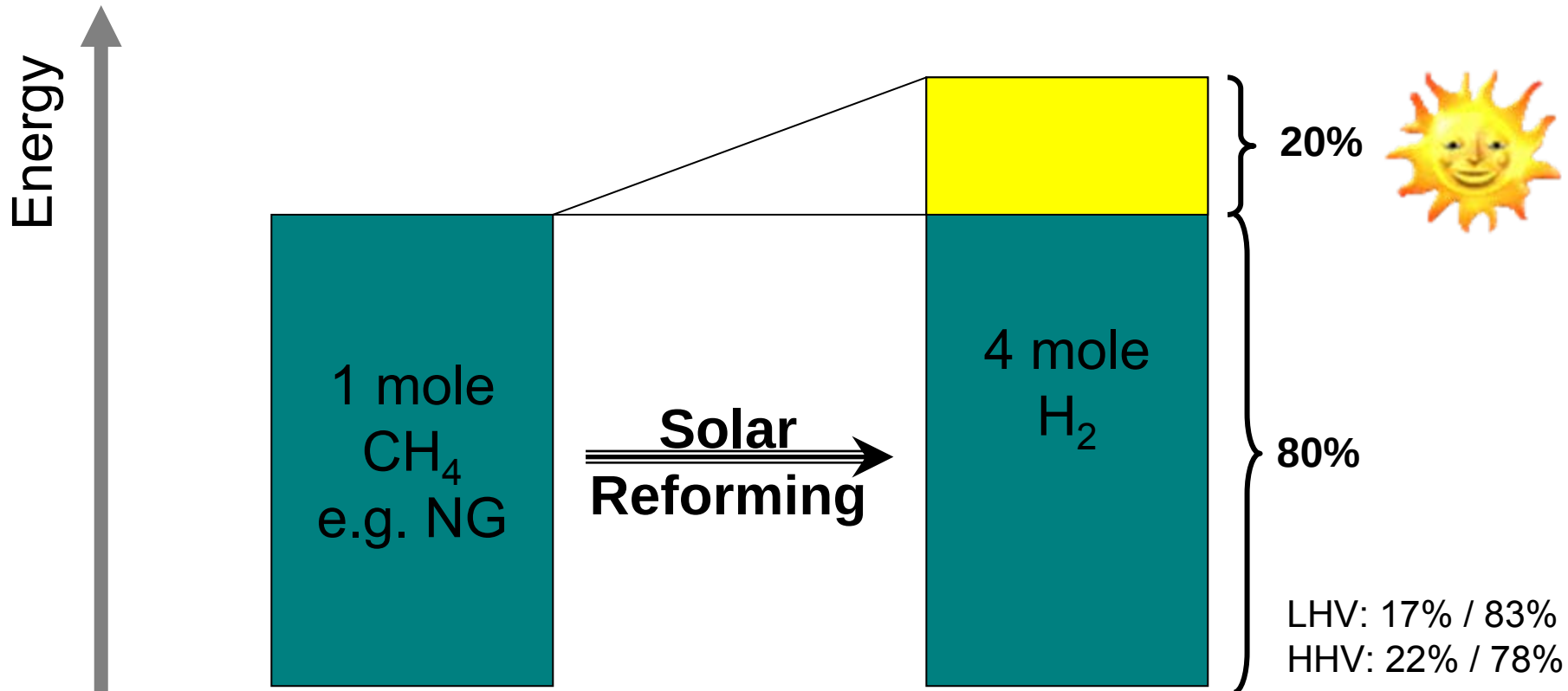
Mischungen von CO₂/H₂O möglich und üblich

Möglichkeit der stofflichen Verwertung von CO₂:

z.B. $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (Methanol)

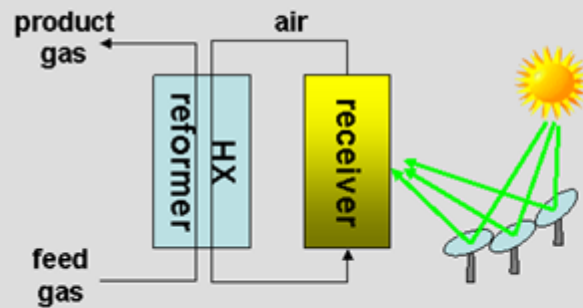
Der Energiebedarf lässt sich mit konzentrierter Solarenergie decken!

Solar-assistierte Wasserstoffherstellung



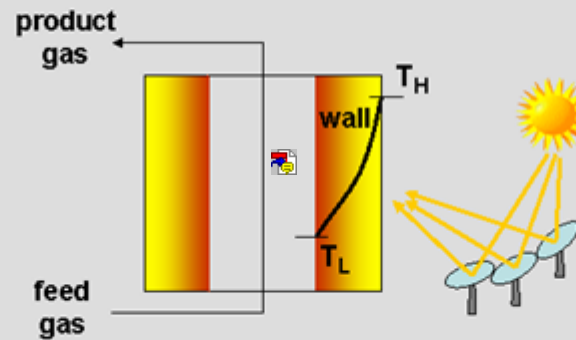
Solar-assistiertes Reformieren – Methoden

a) separated/allothermal



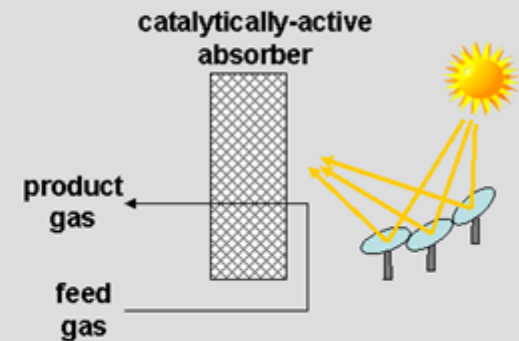
- Reformer is externally heated. (700 bis 850°C)
- Heat storage operation is possible
- e.g. project Asterix (DLR, late eighties, begin nineties)

b) indirect and e.g. tubular



- Reformer wall is irradiated (up to 850°C)
- Approx. 70 % Reformer- η
- Ongoing research at CSIRO in Australia and in Japan; research in Germany and at WIS in Israel in the eighties and nineties

c) integrated direct and volumetric

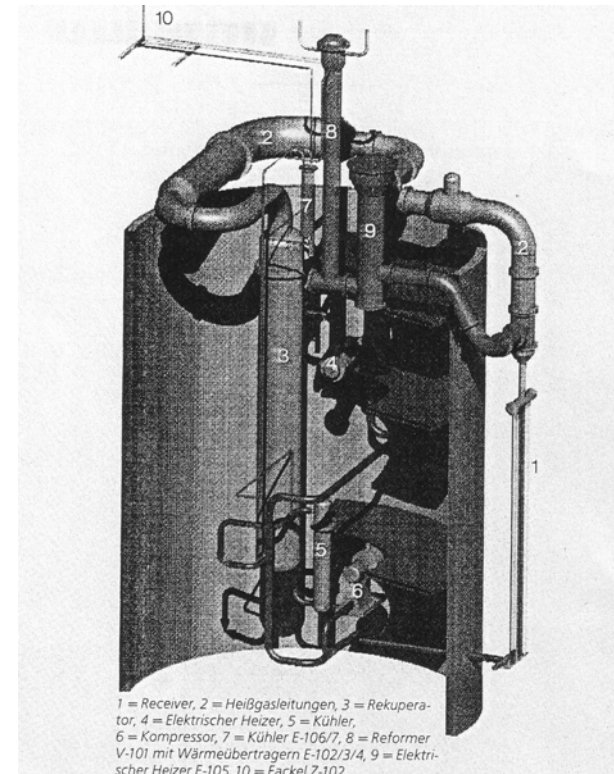


source: DLR

- Catalytically active absorber is directly irradiated
- Approx. 90 % Reformer- η
- High flux densities
- Projects coord. by DLR: (SCR, SOLASYS, SOLREF); further research in Israel and Japan

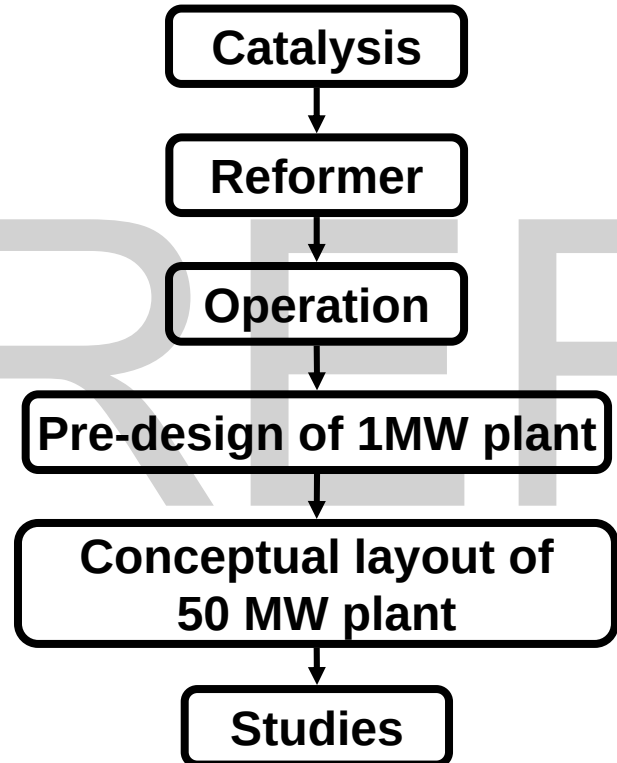
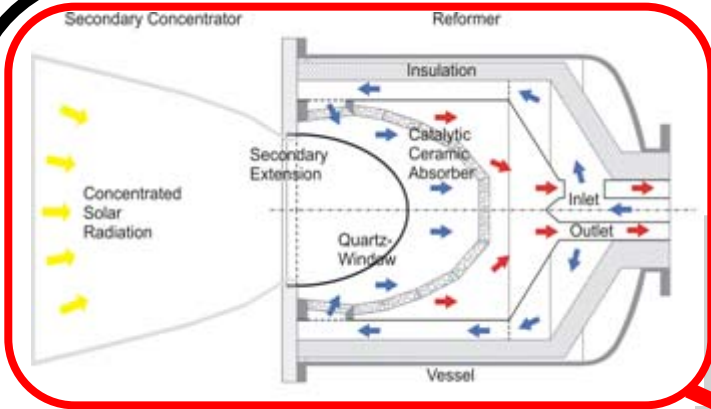
Projekt Asterix: Allotherme Dampfreformierung von Methan

- DLR, Steinmüller, CIEMAT
- 180 kW Anlage auf der PSA (1990)
- Konvektiv beheizter Röhrenspaltofen als Reformer
- Rohrreceiver für die Erwärmung des Wärmeträgers (Luft)



Volumetrischer Solarreformer: SOLREF

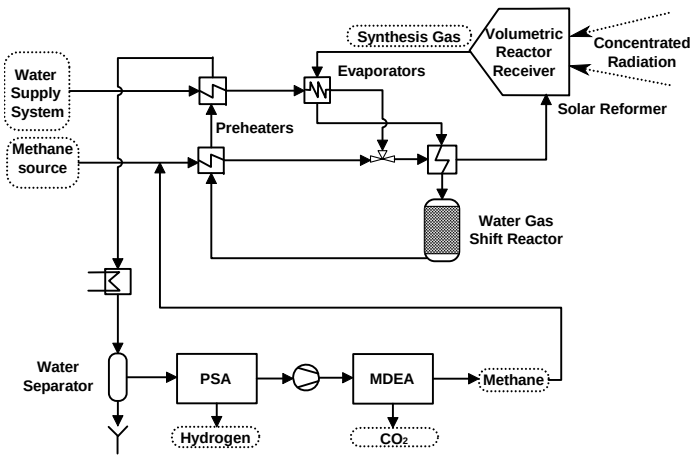
SOLASYS



1 MW_{th} Prototype Plant



Solarreformer auf dem Solarturm des Weizmann Instituts



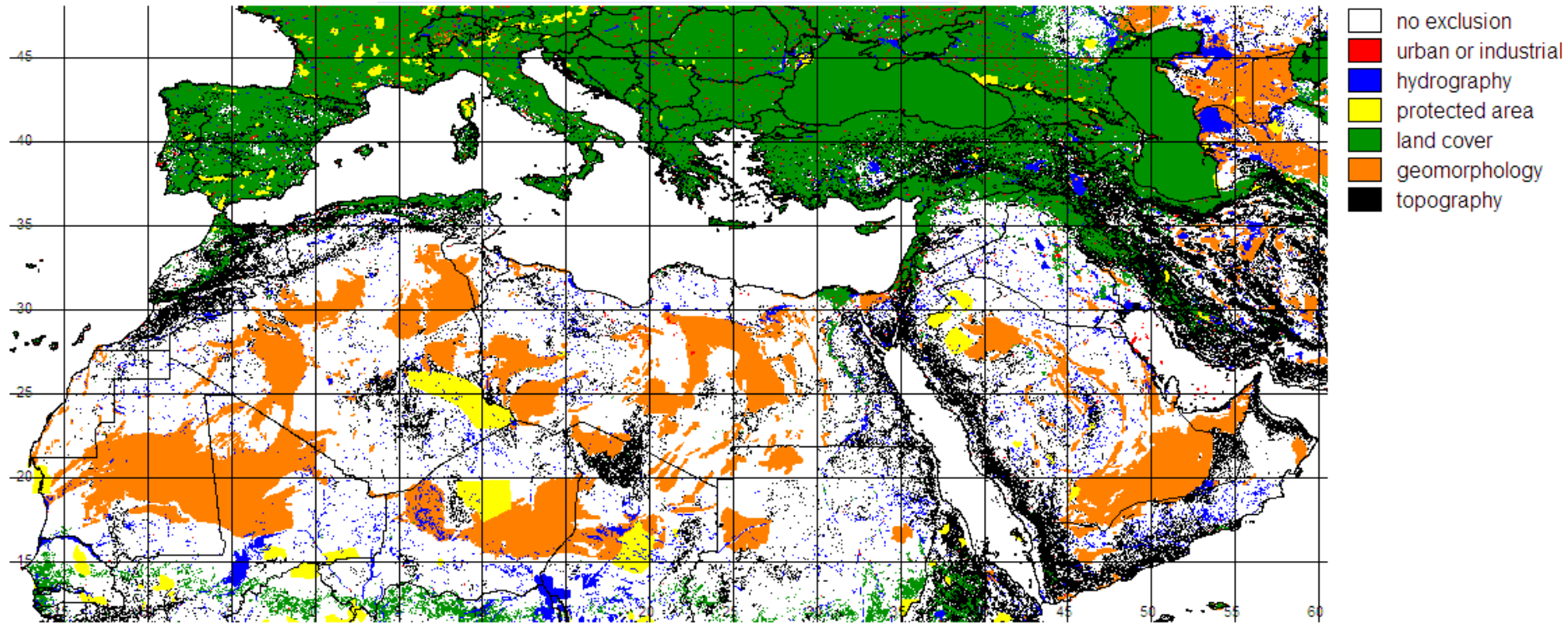
Bewertung relevanter Wege zur H₂ Erzeugung (bis 2020)

	NG SMR	NG Solar- SMR	Grid Electricity electrolysis	Wind electrolysis	Biomass
H ₂ production cost	8* €/GJ	12* €/GJ	31 €/GJ	50-67 €/GJ	25-33 €/GJ
Positive impact on security of energy supply	modest	modest - high	high	high	high
Positive impact on GHG emission reduction	neutral - modest	modest - high	negative -neutral	high	high

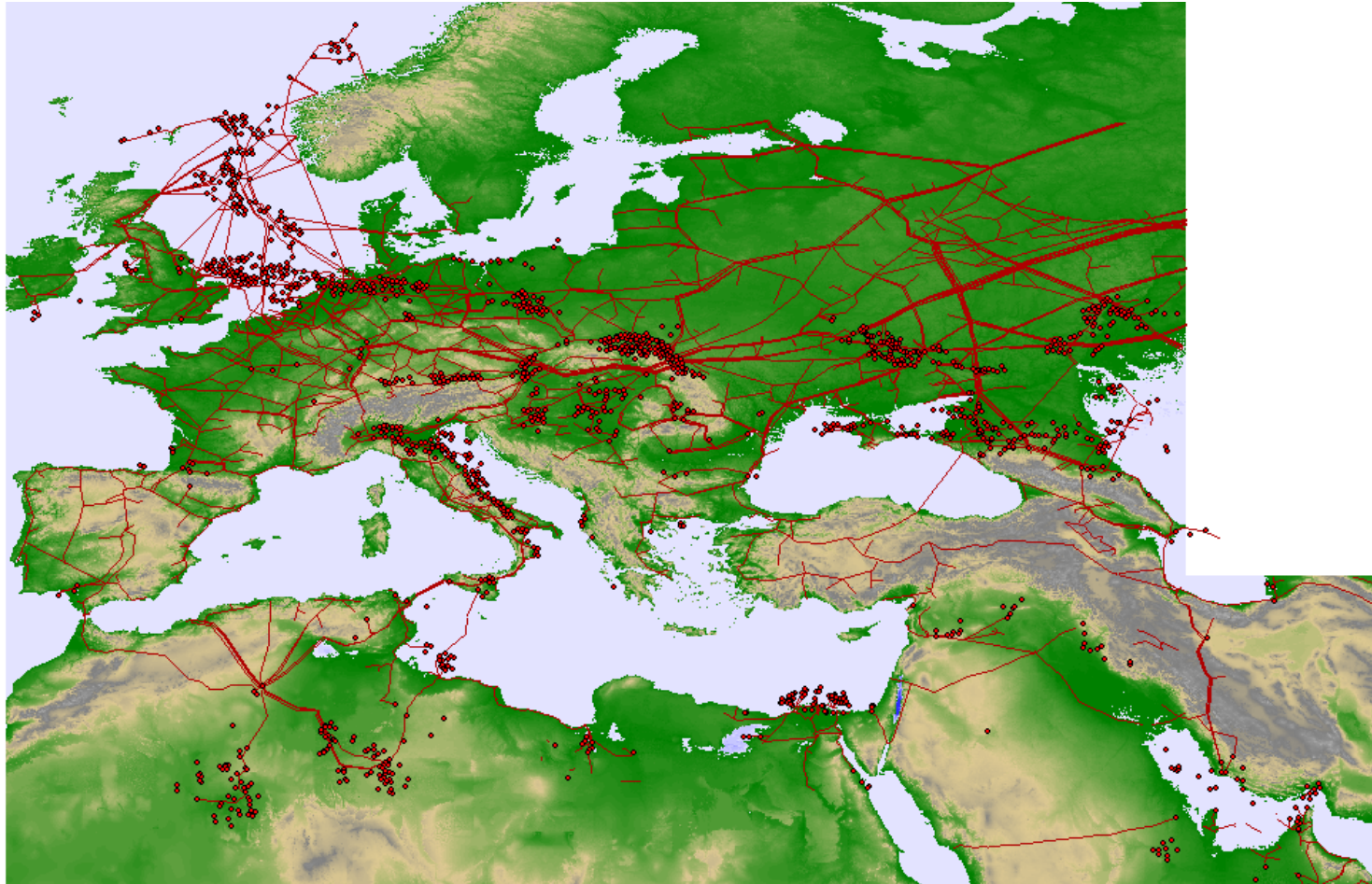
*assuming a NG price of 4€/GJ; NG Solar-SMR: expected costs for large scale, solar-only



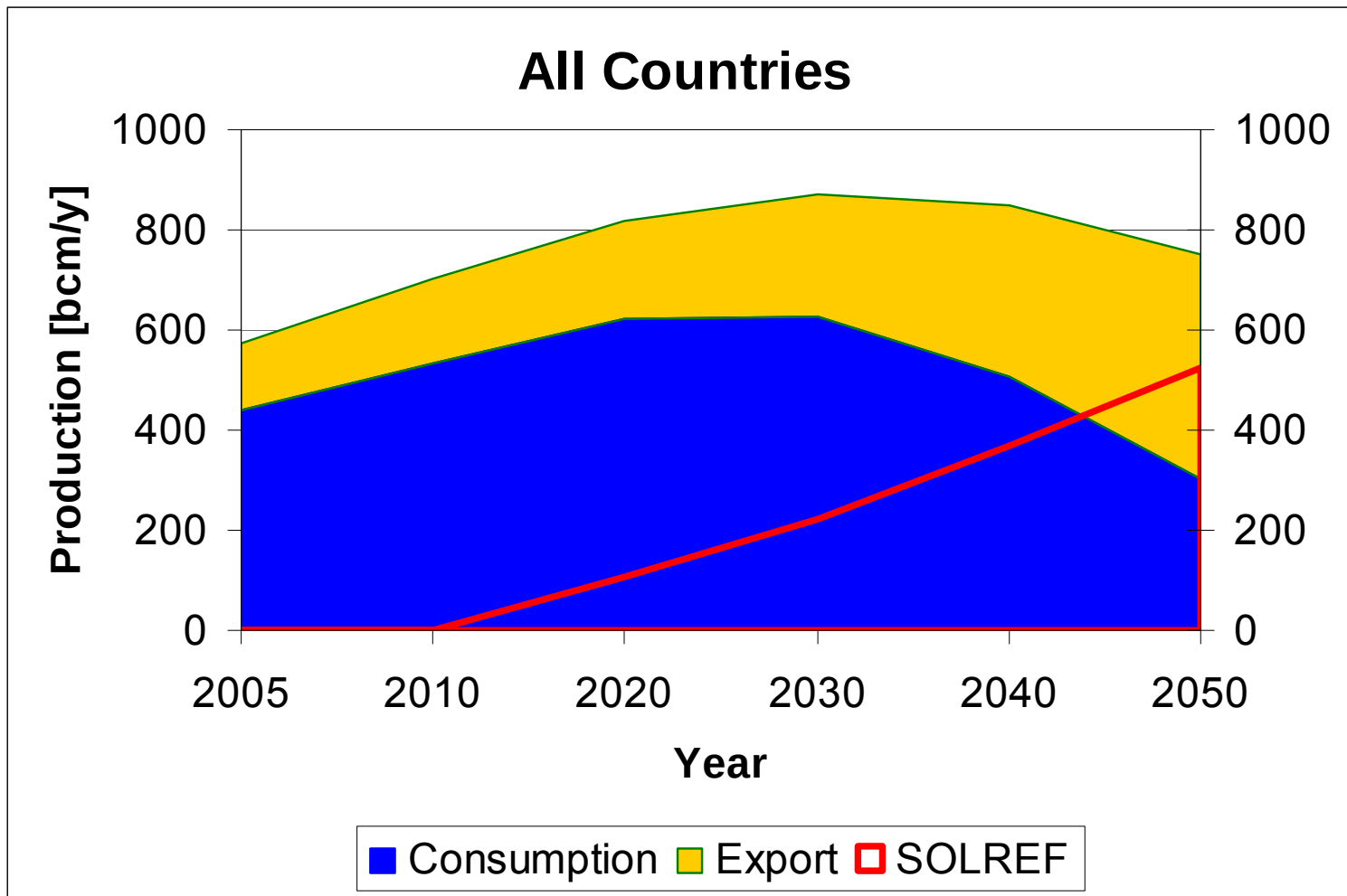
Atlas möglicher Einsatzgebiete



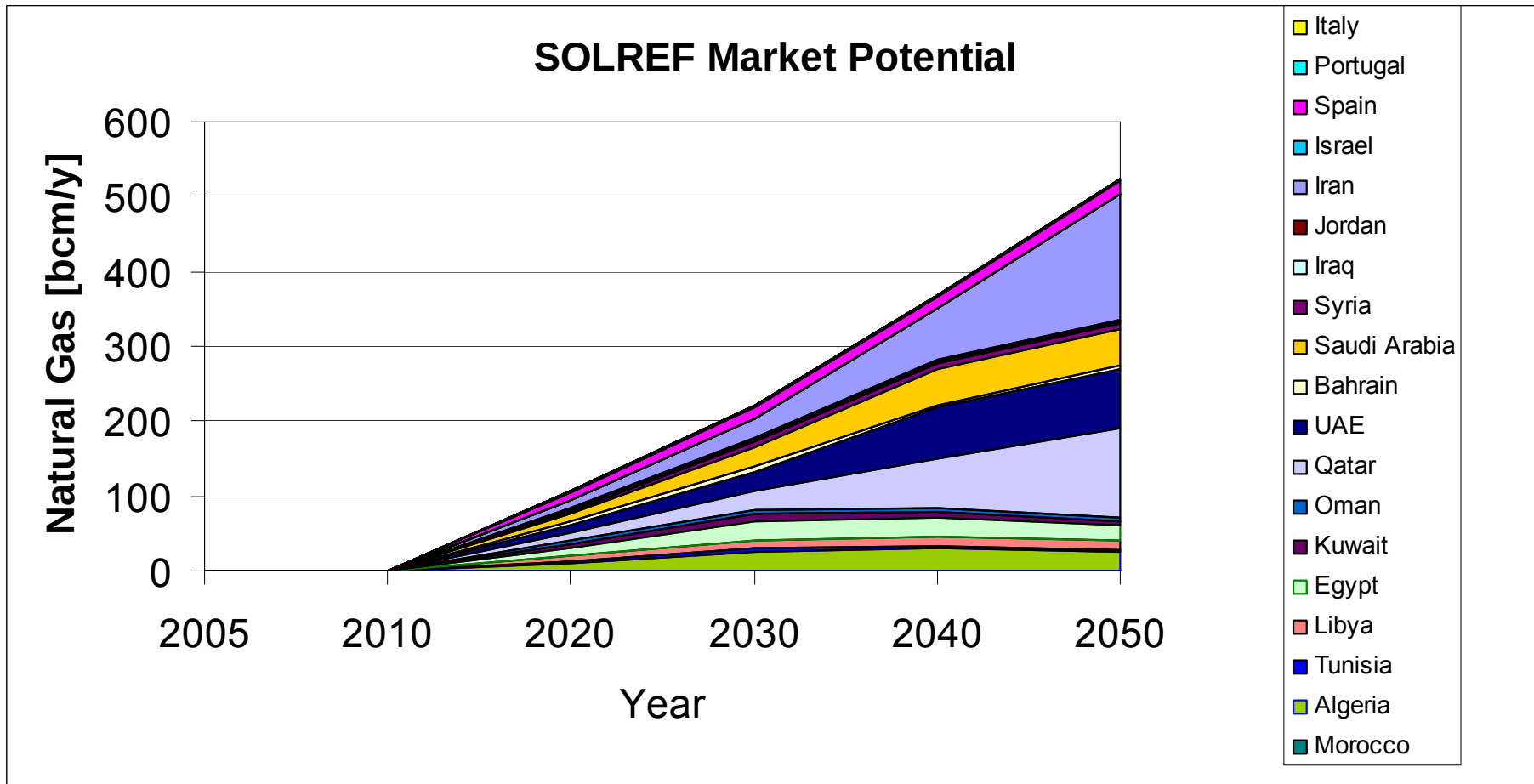
Atlas der Erdgas-Pipelines und Erdgasfelder



Mögliches Marktpotential EU-MENA

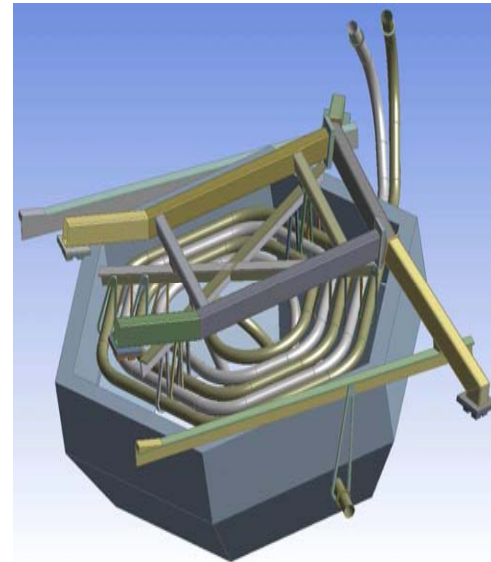


Aufteilung nach Ländern



Projektperspektiven

- Das Konsortium ermöglichte die Realisierung einer Prototyp-Anlage zur solaren Reformierung.
- Kooperation mit dem Australischen Forschungszentrum CSIRO im Rahmen eines IPHE Projekts
- Projektentwicklungsphase für ein gemeinsames Projekt

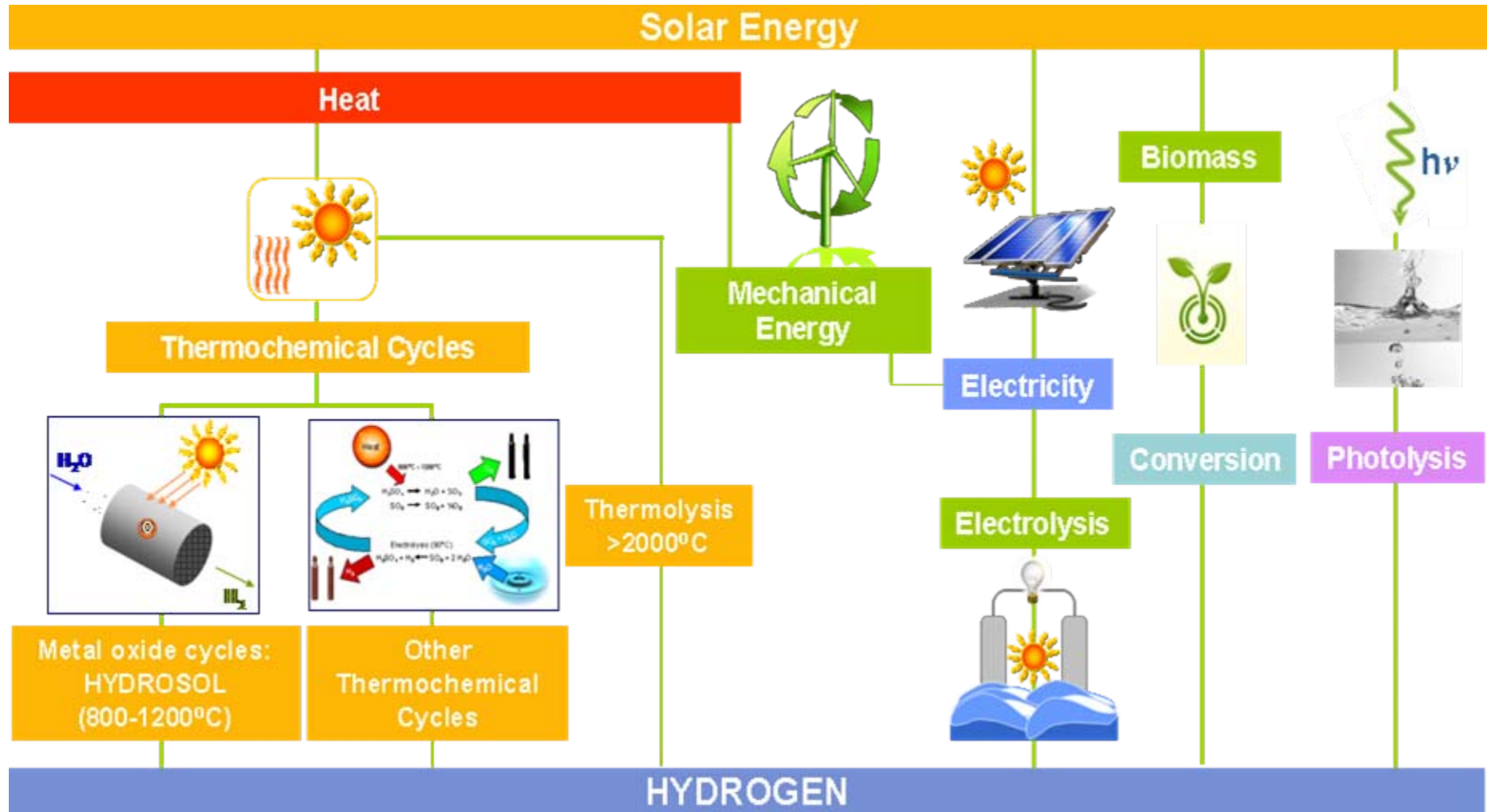




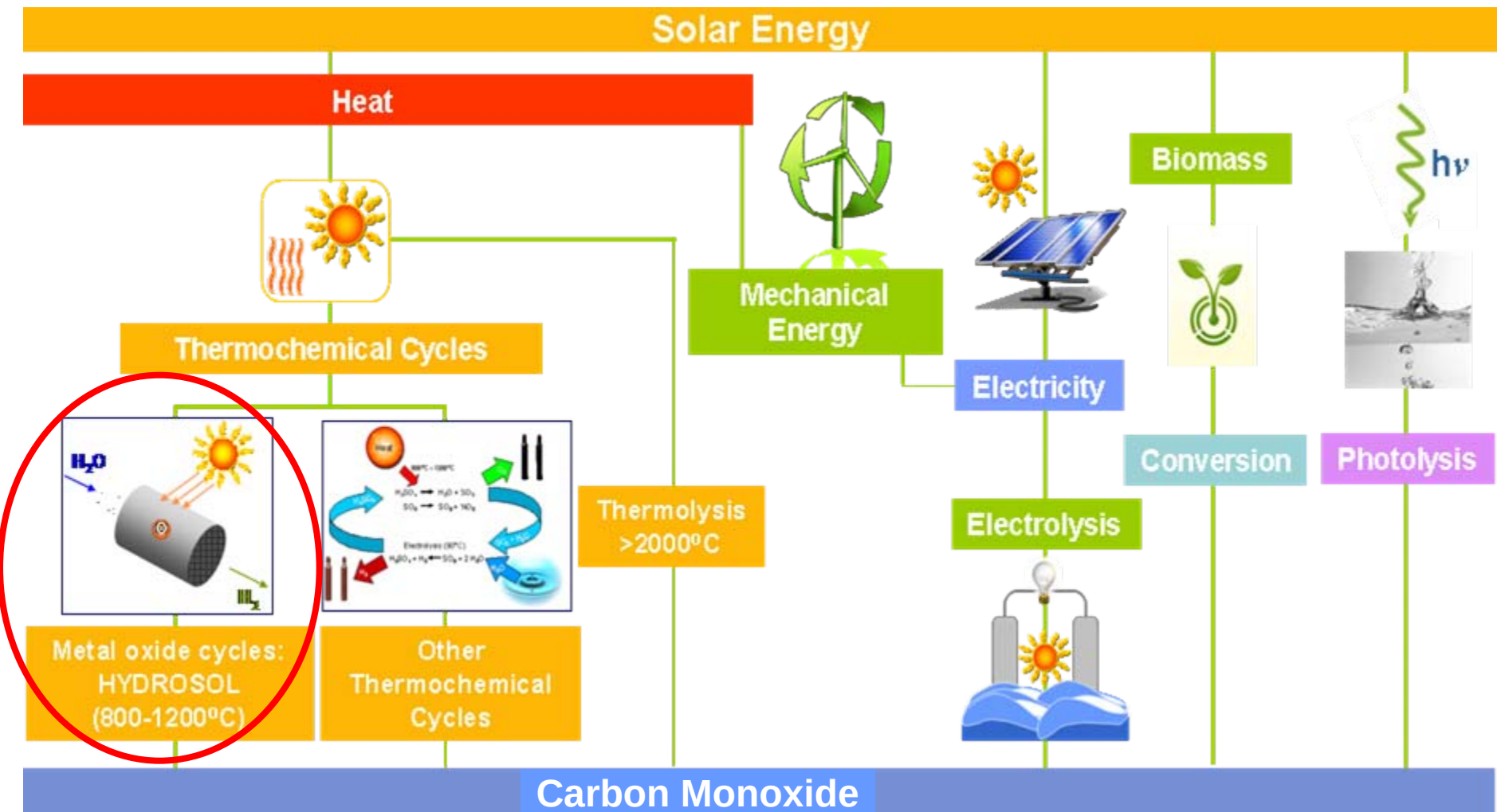
Solare Wasser und Kohlendioxidspaltung



Prozesse zur Erzeugung von “erneuerbarem” H₂ aus Wasser



Prozesse zur Erzeugung von “erneuerbarem” CO aus CO₂



Viel versprechende und gut untersuchte Zyklen

	Steps	Maximum Temperature (°C)	LHV Efficiency (%)
Sulphur Cycles			
Hybrid Sulphur (Westinghouse, ISPRA Mark 11)	2	900 (1150 without catalyst)	43
Sulphur Iodine (General Atomics, ISPRA Mark 16)	3	900 (1150 without catalyst)	38
Volatile Metal Oxide Cycles			
Zinc/Zinc Oxide	2	1800	45
Hybrid Cadmium		1600	42
Non-volatile Metal Oxide Cycles			
Iron Oxide	2	2200	42
Cerium Oxide	2	2000	68
Ferrites	2	1100 – 1800	43
Low-Temperature Cycles			
Hybrid Copper Chlorine	4	530	39

Wirkungsgradvergleich verschiedener Produktionsprozesse, SANDIA 2008

Process	T [°C]	Solar plant	Solar-receiver + power [MWth]	η T/C (HHV)	η Optical	η Receiver	η Annual Efficiency Solar – H ₂
Electrolysis (+solar-thermal power)	NA	Actual Solar tower	Molten Salt 700	30%	57%	83%	14%
High temperature steam electrolysis	850	Future Solar tower	Particle 700	45%	57%	76,2%	20%
Hybrid Sulphur- process	850	Future Solar tower	Particle 700	51%	57%	76%	22%
Hybrid Copper Chlorine-process	600	Future Solar tower	Molten Salt 700	49%	57%	83%	23%
Nickel Manganese Ferrit Process	1800	Future Solar dish	Rotating Disc Scheibe < 1	52%	77%	62%	25%

G.J. Kolb, R.B. Diver SAND 2008-1900

2-stufiger Kreisprozess zur Synthesegasherstellung aus Wasser und Kohlendioxid

- Thermochemical cycle to produce syngas

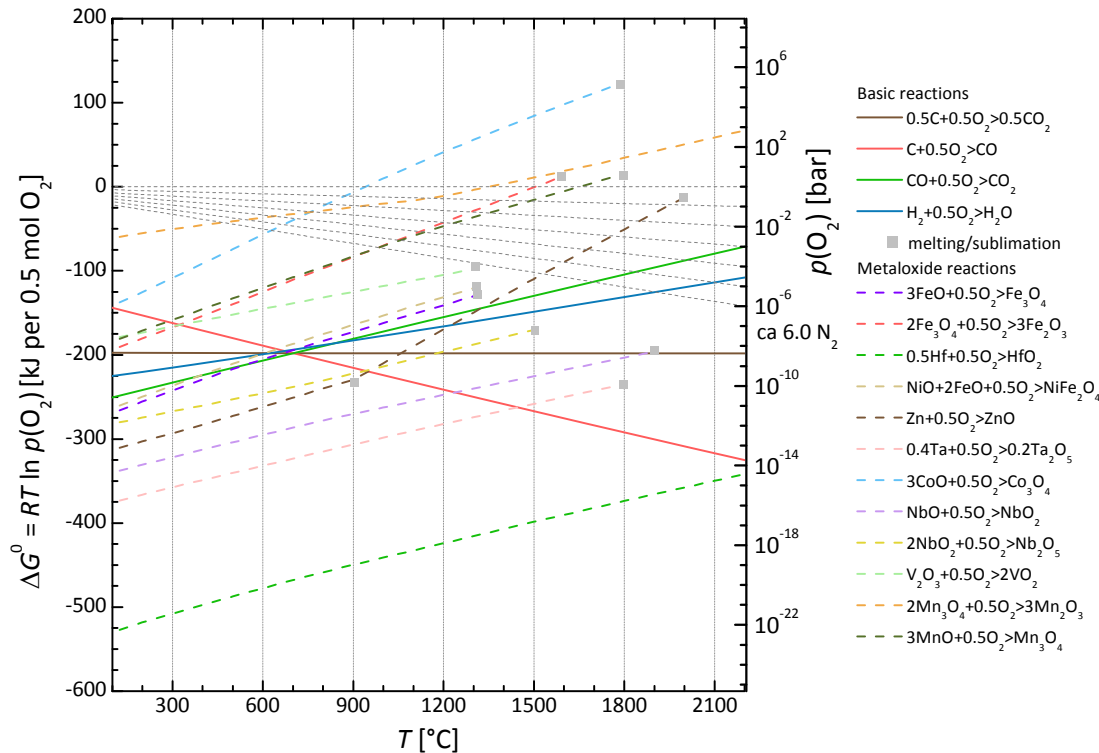
Water splitting and CO₂-splitting in several successive steps

- 2-step process using metal oxides MO



- Moderate temperatures
- Production of CO and O₂ or H₂ and O₂ in separate steps

Materialentwicklung



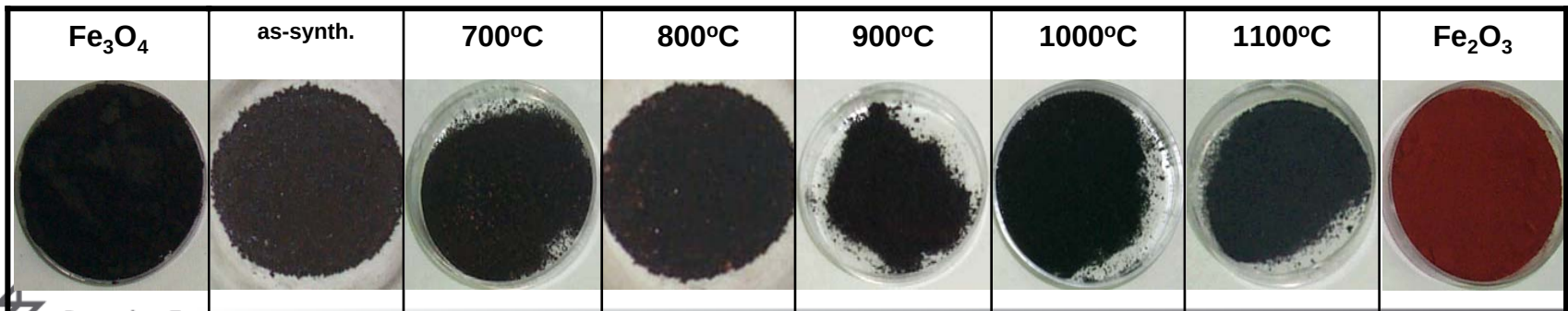
Redoxmaterialien in der Auswahl:

Ferrite $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$...

Perovskite

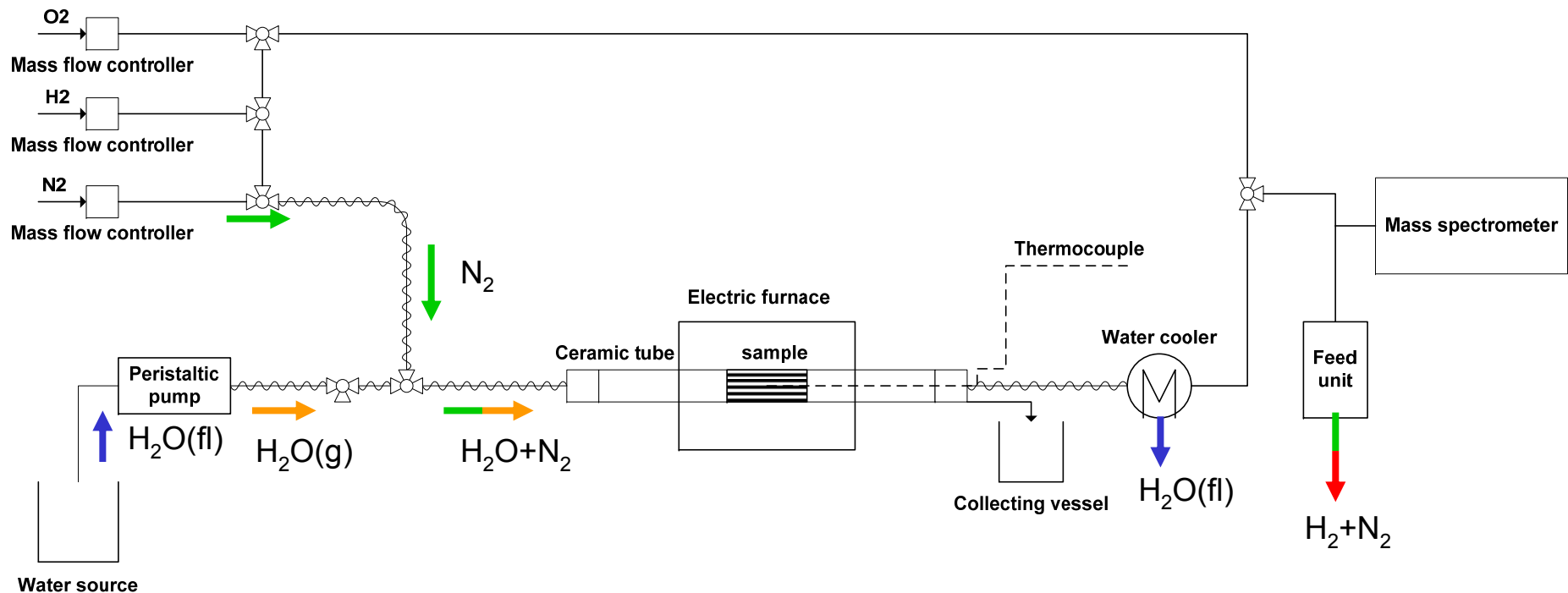
Ceroxid-basierte Systeme

Zinkoxid, Zinnoxid



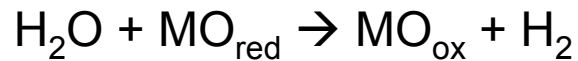
Materialqualifizierung: Experimentalaufbau im Labor

Water Splitting

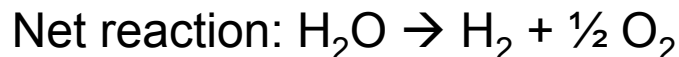
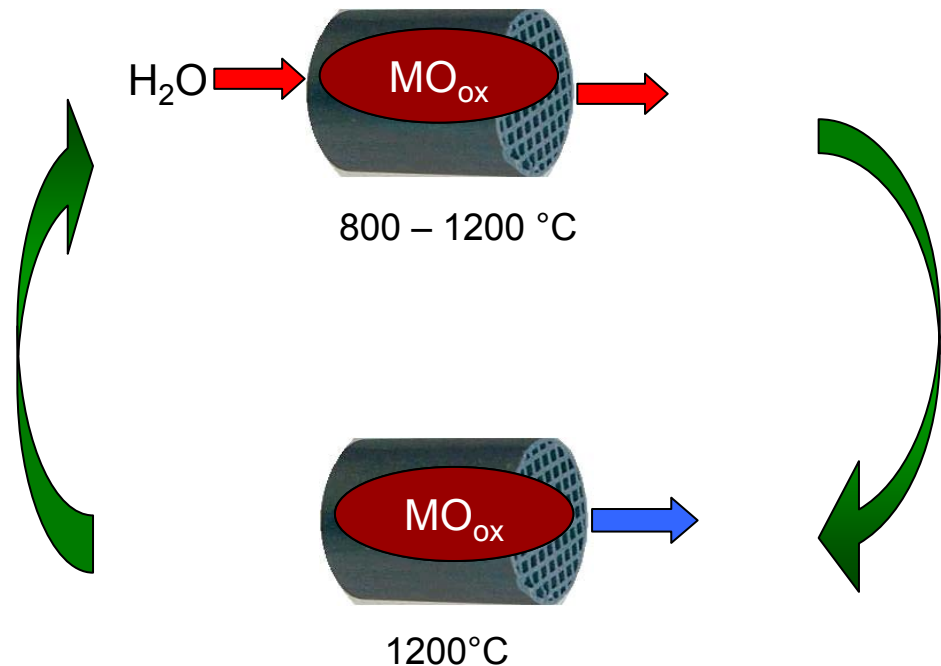


Prozessschema eines Thermochemischen Zyklus auf Basis von Metalloxiden*

1. Step: Water Splitting



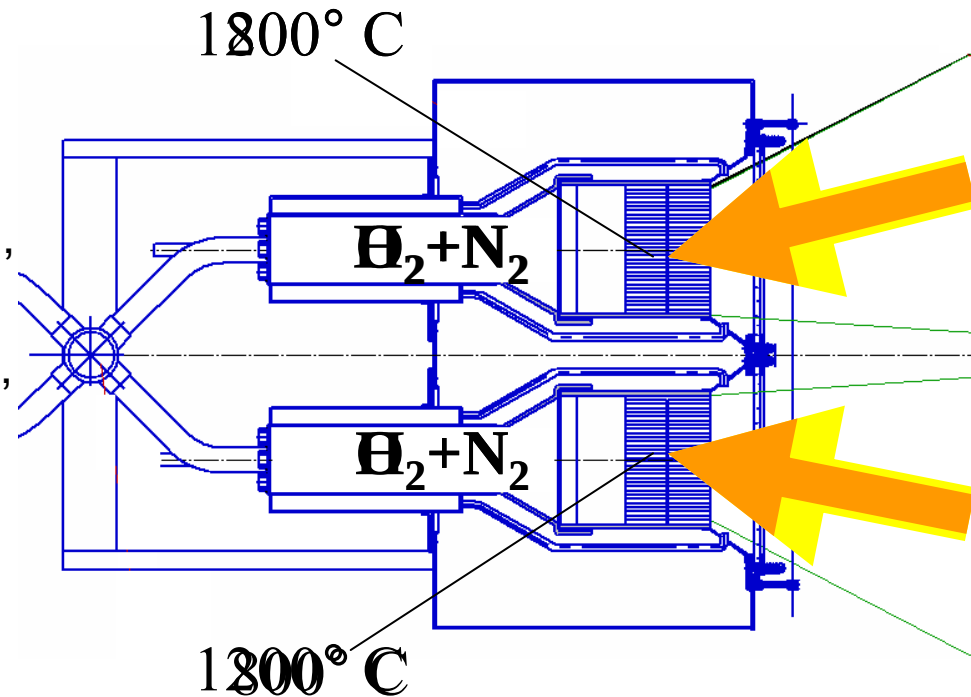
2. Step: Regeneration



*Roeb, Müller-Steinhagen, Science, Aug. 2010.

Reaktor zur kontinuierlichen Wasserstoffproduktion

- Reactor with two modules
- 15 kW two-chamber system
- Two different alternating processes:
 - Production: 800°C, water steam, nitrogen, exothermic
 - Regeneration: 1200°C, nitrogen, endothermic
- Transient steps like
 - Switching between half cycle
 - Start-up / Shutdown
- Closed system: quartz window
- Four-way-valve



Die HYDROSOL Projektkonsortien

EU-FP5

HYDROSOL

- APTL (GR)
- DLR (D)
- Heliotech (DK)
- Johnson Matthey (GB)

EU-FP6

HYDROSOL-2

- APTL (GR)
- DLR (D)
- STC (DK)
- Johnson Matthey (GB)
- CIEMAT (ES)

JTI FC-H2

HYDROSOL-3D

- APTL (GR)
- DLR (D)
- CIEMAT (ES)
- Total (F)
- Hygear (NL)

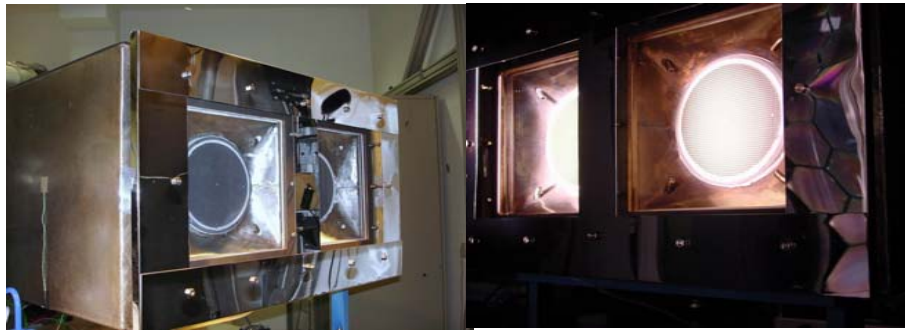


Hydrosol: Entwicklung der Technologie

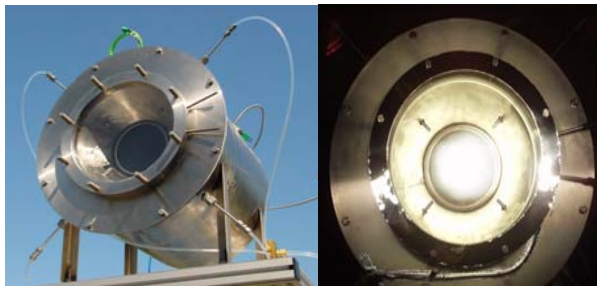


2008:
Pilot reactor (100 kW)

PSA solar tower



2005:
Continuous STC H₂ production



2004:
First solar thermochemical
H₂ production

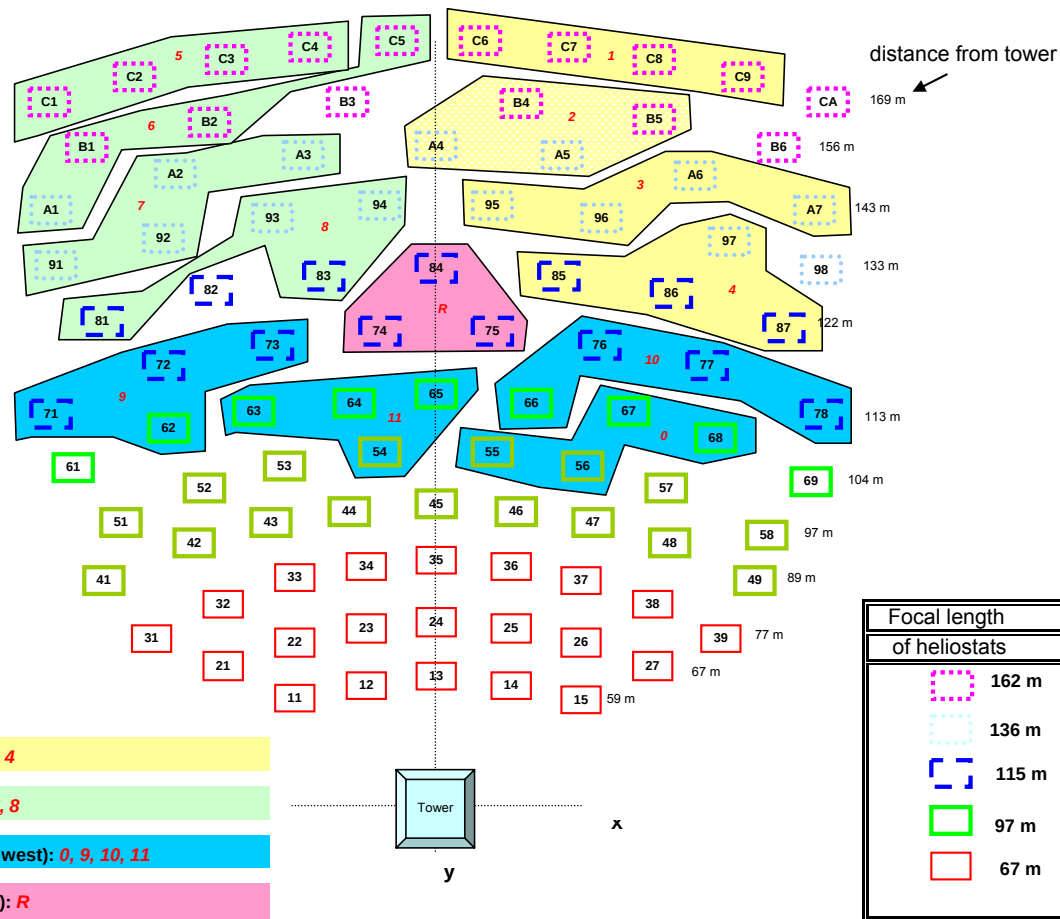
DLR solar furnace



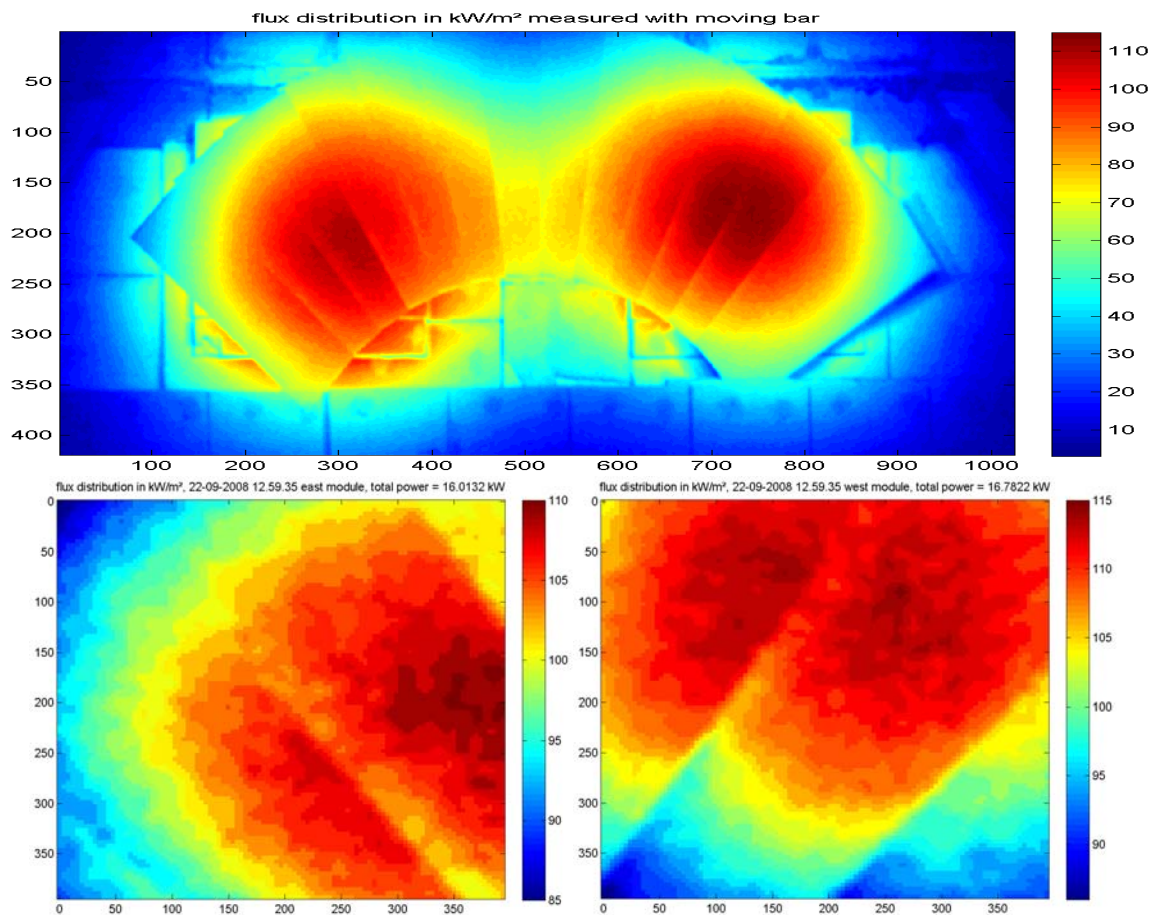
HYDROSOL II Pilot Reaktor im Betrieb auf dem Solarturm



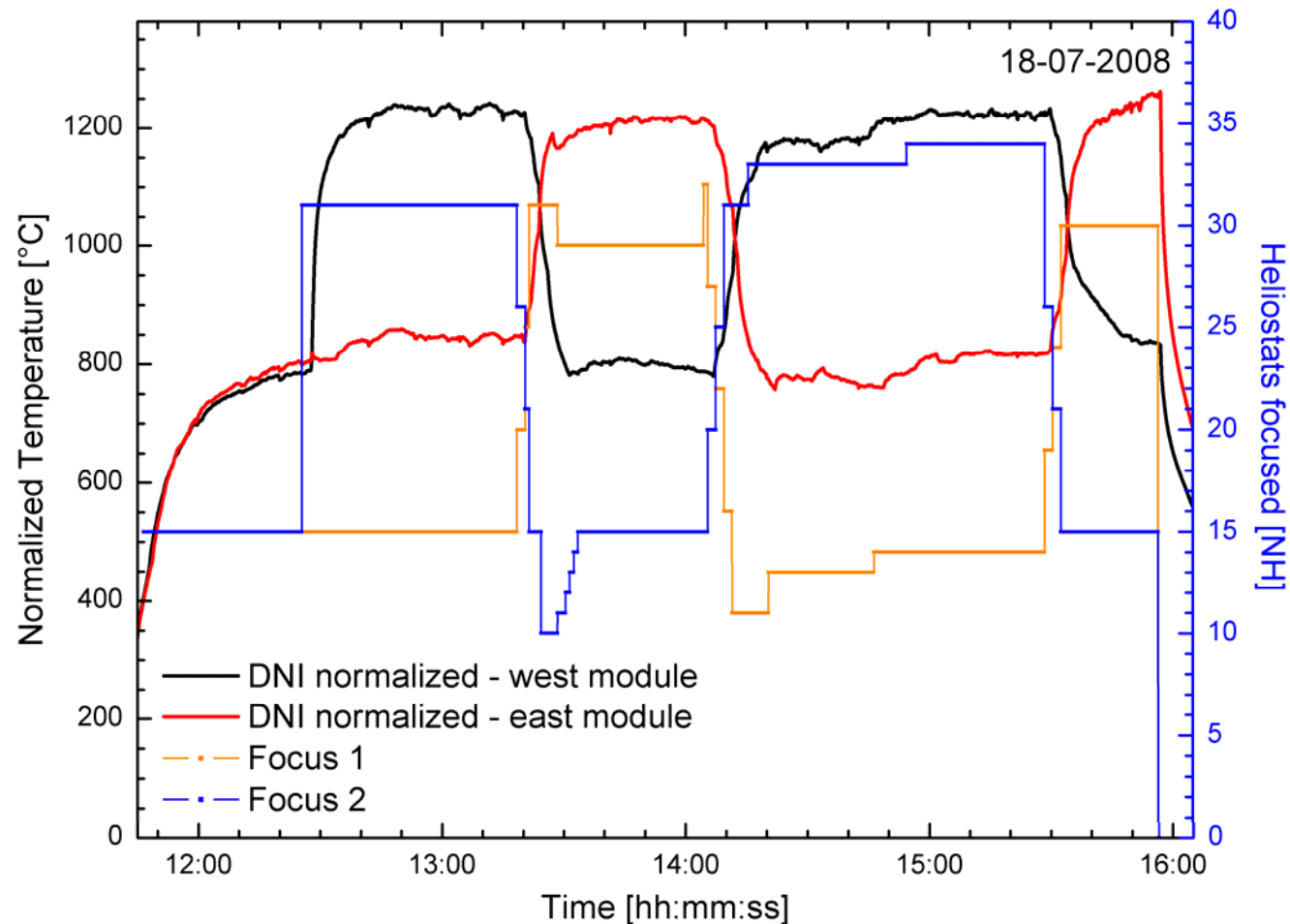
Process strategy for thermal cycling



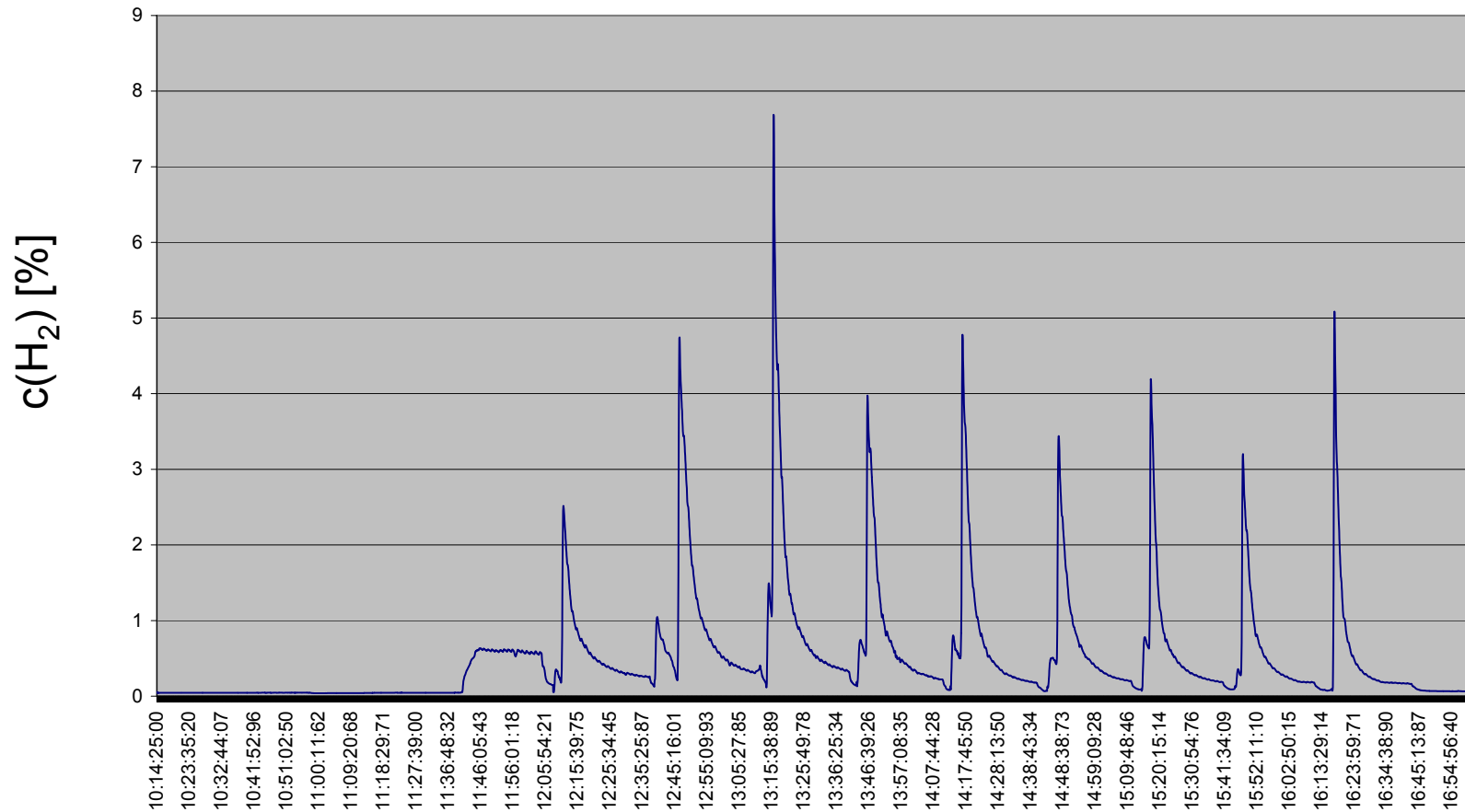
Flussdichtemessung



Thermische Zyklen



Wasserstoffproduktion mit der Pilotanlage



Demonstration in relevanter Größenordnung: Scale-up

- Realisierung einer ersten vorkommerziellen Anlage, die unter realistischen Bedingungen arbeitet
- Untersuchung von Skalierungseffekten
- Machbarkeit der Anlagenregelung
- Langzeitbetrieb
- Erfahrungen bzgl. sicherheitsrelevanter Aspekte und Genehmigungsprozeduren notwendig



Verwertungsstrategien

- Verknüpfung mit SOLAIR-Technologie möglich (Kombianlagen zur Strom, H₂, Brennstoffherzeugung)
- Anwendung in der Mittelmeerregion: „DESERFUEL“
- Verknüpfung mit CCS
- Verknüpfung mit Meerwasserentsalzungsanlagen sinnvoll
- Verknüpfung mit Ammoniakanlagen denkbar
- Künftige gemeinsame Entwicklungen mit der Industrie
- Erweiterung der Technologie auf die Herstellung von weiteren chemischen Wertstoffen möglich

Danksagung

- The Projekte HYDROSOL, HYDROSOL II; HYTHEC, HYCYCLES, H_2H_2 , INNOHYP-CA, SOLHYCARB und SOLREF wurden von der Europäischen Kommission co-finanziert.
- HYDROSOL 3-D wird co-finanziert von der Europäischen Joint Technology Initiative on Hydrogen and Fuel Cells
- HYDROSOL wurde mit folgenden Preisen ausgezeichnet
 - Eco Tech Award Expo 2005, Tokyo
 - IPHE Technical Achievement Award 2006
 - Descartes Research Price 2006





Viele Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft