

Dezentrale Wasserstoffherzeugung aus Biogas durch Dampfreformierung

Dr.-Ing. Stephan Anger

DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg

2. INFO-VERANSTALTUNG ZU WASSERSTOFF IM LANDKREIS ELBE-ELSTER

Dezentrale Erzeugung von grünem Wasserstoff aus Erneuerbaren Energieanlagen und
Verwendungsmöglichkeiten vor Ort

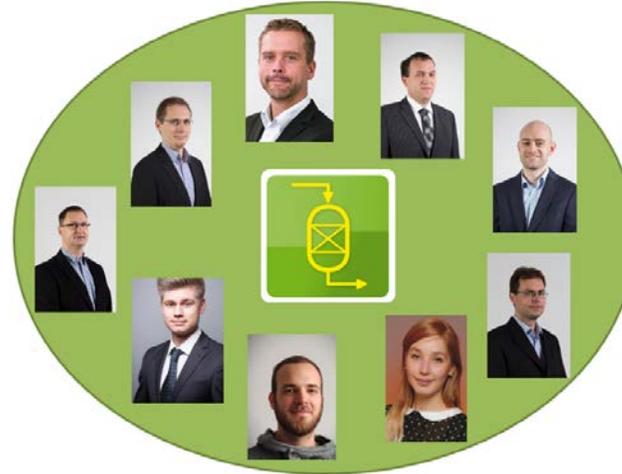
29.10.2020



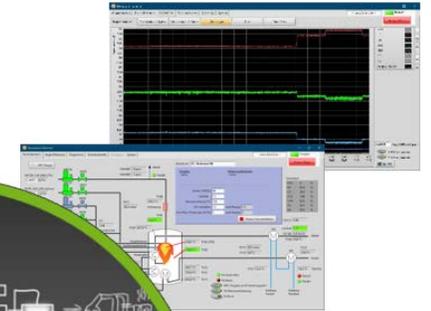
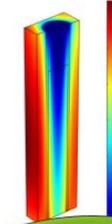
- 1 Motivation
- 2 Grundlagen der Dampfreformierung
- 3 Besonderheiten der Dampfreformierung von Biogas
- 4 Effizienz und Wirtschaftlichkeit
- 5 Projekterfahrungen am DBI
- 6 Zusammenfassung



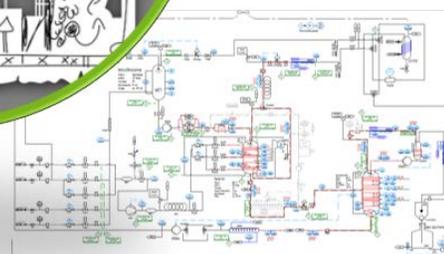
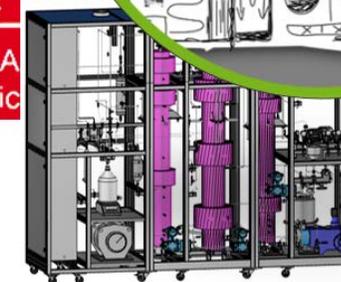
- Prozessentwicklung, -optimierung
- Katalysatorscreenings
- Kinetische Untersuchungen
- Anlagen-Engineering
- Automatisierung, Programmierung
- Simulation (Reaktionsverhalten, Strömungen)
- Wärmetechnische Auslegungen
- Komponentenentwicklung für Brennstoffzellen-BHKW
- Wirtschaftlichkeitsstudien, Machbarkeitsstudien, Potentialanalysen
- Scale-up / technische Umsetzung im halbtechnischen Maßstab



© DVGW - Foto-Roland Horn

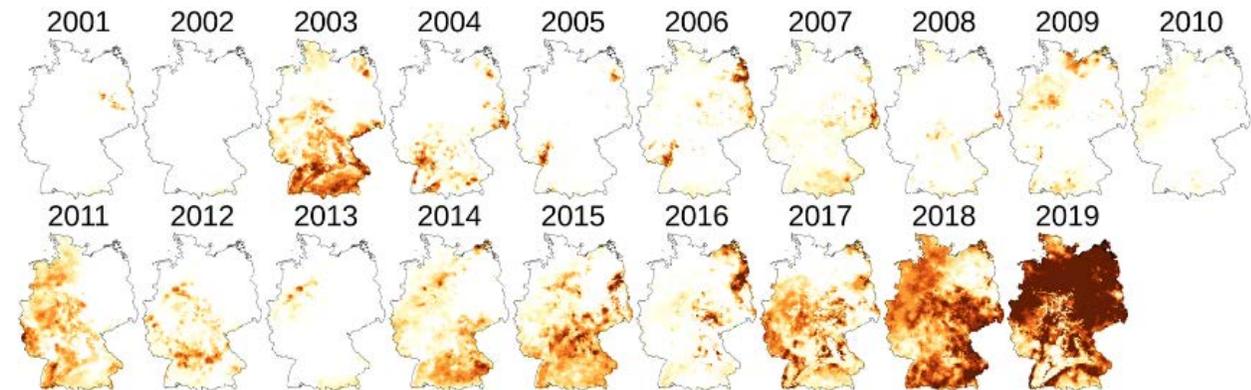


© alex.pin - Fotolia.com



- Beginn Post-EEG-Phase
 - ca. 9.500 Anlagen in D
 - alternative Wertschöpfungsketten
 - 32,5 TWh in 2019
- Klimawandel
- Was steht (neuerdings) im Hintergrund?
 - Fossile Energieträger sind endlich
 - **was danach?**
- Grüner Wasserstoff kann hier Beitrag leisten
 - Nicht nur durch Elektrolyse sondern auch

aus Biogas



Jährliche Dürrestärken in Deutschland

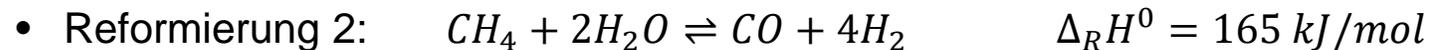
Quelle: Helmholtz Zentrum für Umweltforschung, Leipzig, <https://www.ufz.de/>

- 1 Motivation
- 2 Grundlagen der Dampfreformierung
- 3 Besonderheiten der Dampfreformierung von Biogas
- 4 Effizienz und Wirtschaftlichkeit
- 5 Projekterfahrungen am DBI
- 6 Zusammenfassung

- Dampfreformierung von Erdgas ist das häufigste Verfahren zur Wasserstoffherzeugung
- H₂-Erzeugungskapazitäten: 300 m³/h bis >100.000 m³/h
- Chemie, Petrochemie, Glas, Metall, Halbleiter
- **Kernprozess Reformierung**

– Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf zu Synthesegas

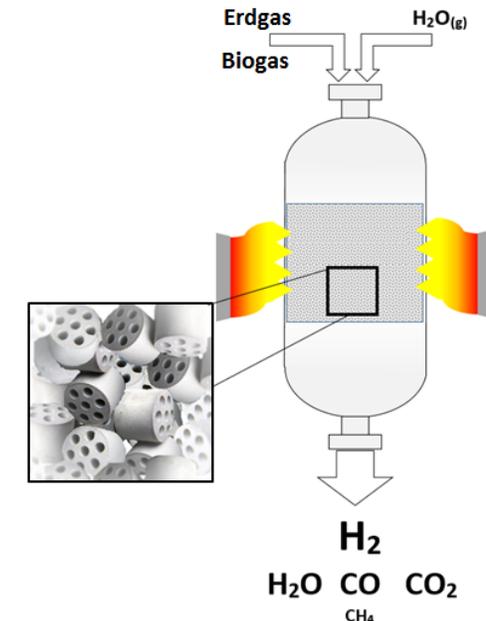
– Ablaufende Reaktionen



– Katalysatoren: Nickel auf keramischem Träger (Schüttung)

– Betriebsparameter:

- T: 700 – 900 °C
- p: 1 – 20 bar
- S/C: 1,5 – 3,5



- Thermodynamik

- Limitierung durch Gleichgewichtslage erfordert **hohe Prozesstemperaturen**

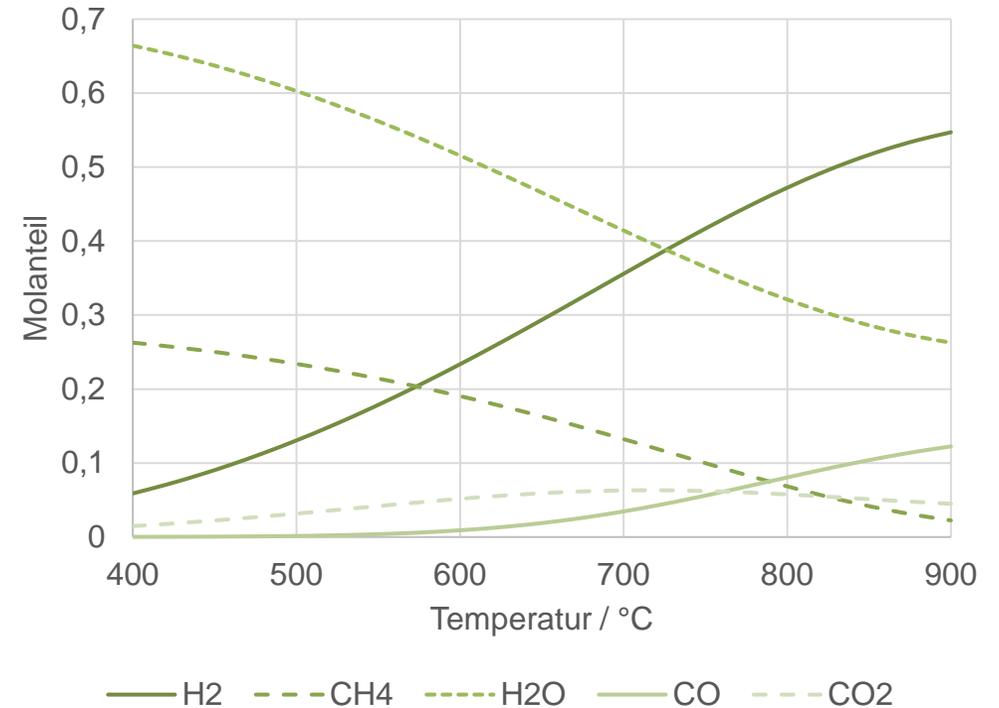
- Steigende Methanumsätze
- Steigende Wasserstoffausbeuten
- aber: Zunahme CO-Bildung

- Erhöhung des Prozessdrucks

- Sinkende Methanumsätze
- Sinkende Wasserstoffausbeuten
- Zunahme CO-Bildung
- Aber: Hoher Druck für PSA benötigt

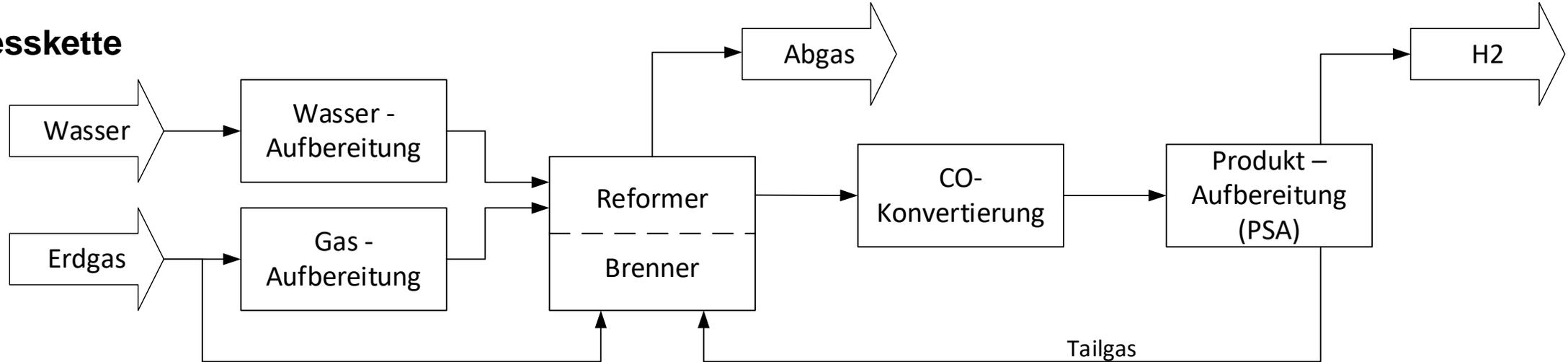
- Erhöhung S/C (Dampfzufuhr)

- Steigende Methanumsätze
- Steigende Wasserstoffausbeuten
- Abnahme CO-Bildung
- Aber: Energiebedarf für Verdampfung, Wasserverbrauch

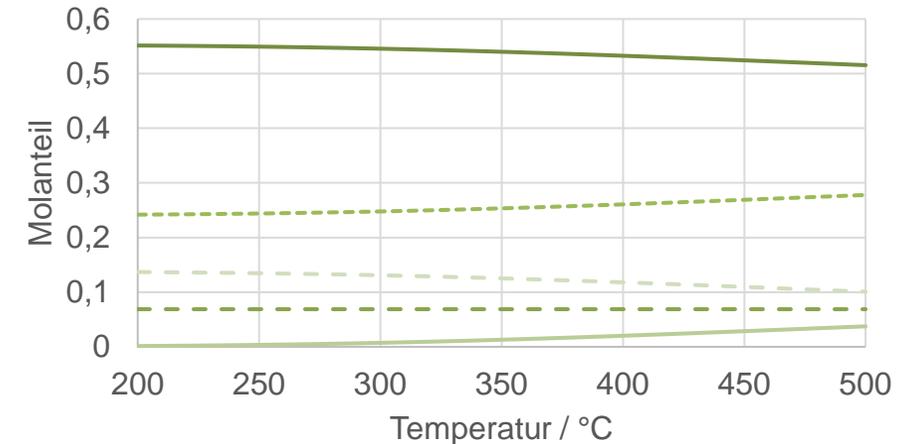


Gaszusammensetzung des Reformats in Abhängigkeit der Temperatur bei der Methanreformierung, S/C=2,5, p=20 bar (DBI: Eigene Berechnung)

Prozesskette



- Entfernung von Störstoffen (v.a. Katalysatorgifte)
- Steigerung H₂-Ausbeute (CO-Konvertierung – WGS)
 - Ablaufende Reaktion: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad \Delta_R H^0 = -41 \text{ kJ/mol}$
 - Bevorzugt bei geringen Prozesstemperaturen (300...400°C)
 - Katalysatoren: Fe/Cr oder Cu auf keramischem Träger
- Aufbereitung des Produktgases
 - Abtrennung des Wasserstoffs aus Produktgas
 - Häufigstes Verfahren: Druckwechseladsorption (PSA)
 - Thermische Nutzung der Nebenprodukte



— H₂
 - - - CH₄
 . . . H₂O
 - · - · CO
 - - - - CO₂
 Gaszusammensetzung (tr.) des Reformats nach CO-Konvertierung in
 Abhängigkeit der Temperatur bei der Methanreformierung, S/C=2,5, p=20
 bar (DBI: Eigene Berechnung)

Großindustriell

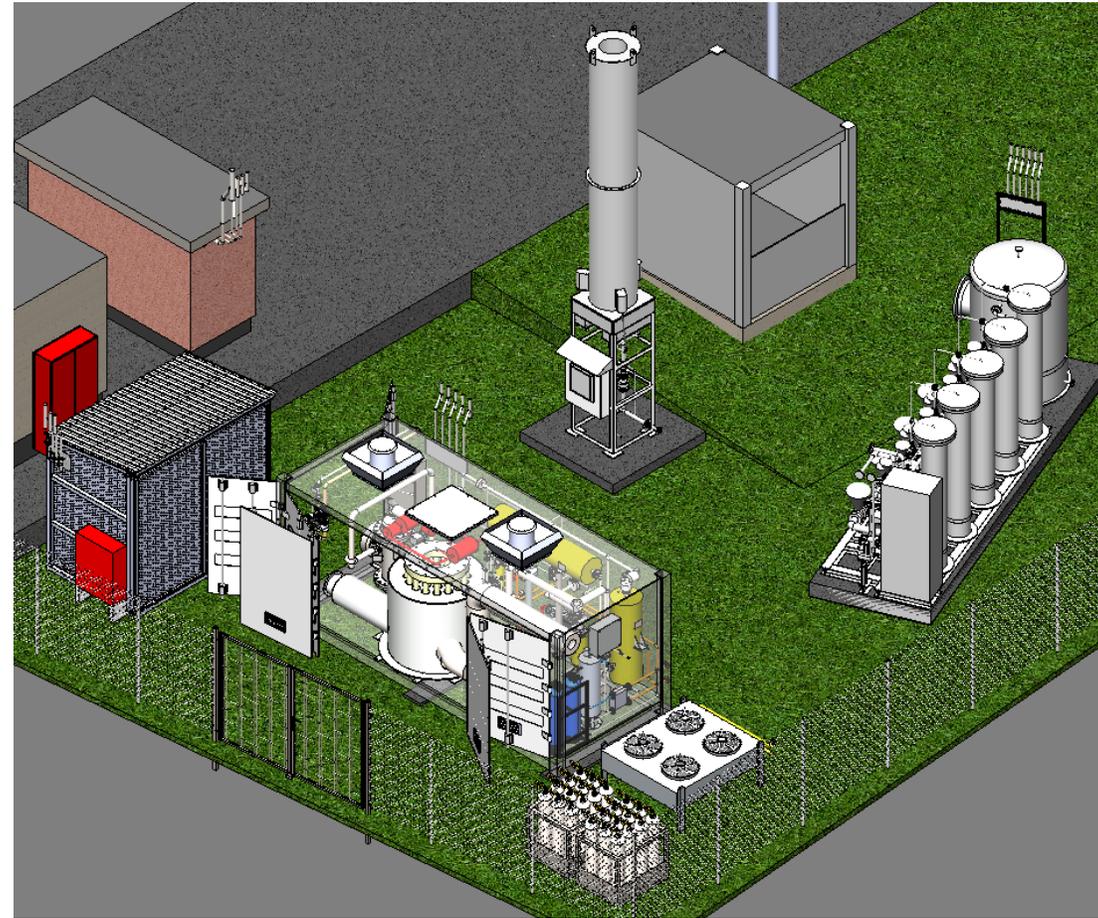


Dampfreformierungsanlage der Linde AG in Deutschland [Linde_2018]



Anlage Druckwechseladsorption/ Caloric Anlagenbau GmbH

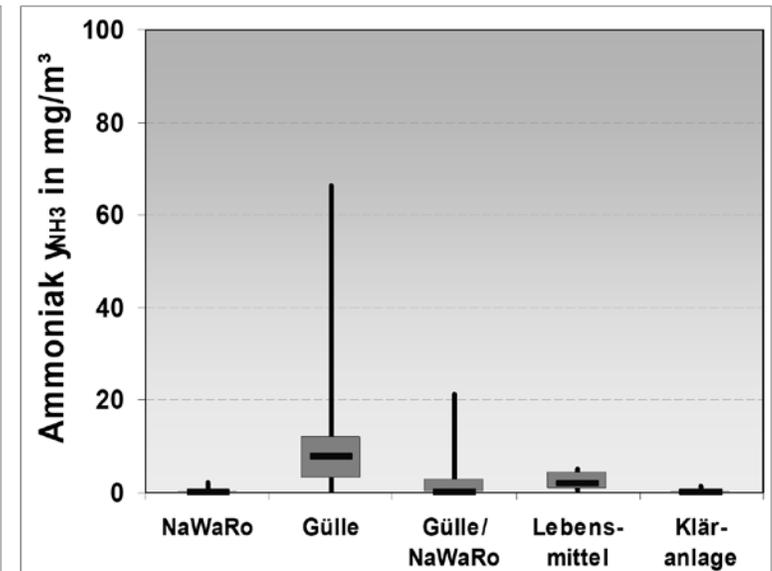
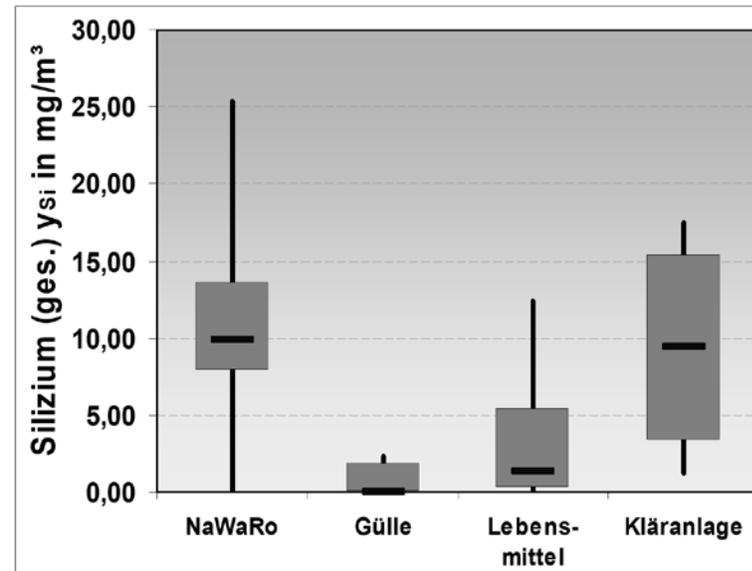
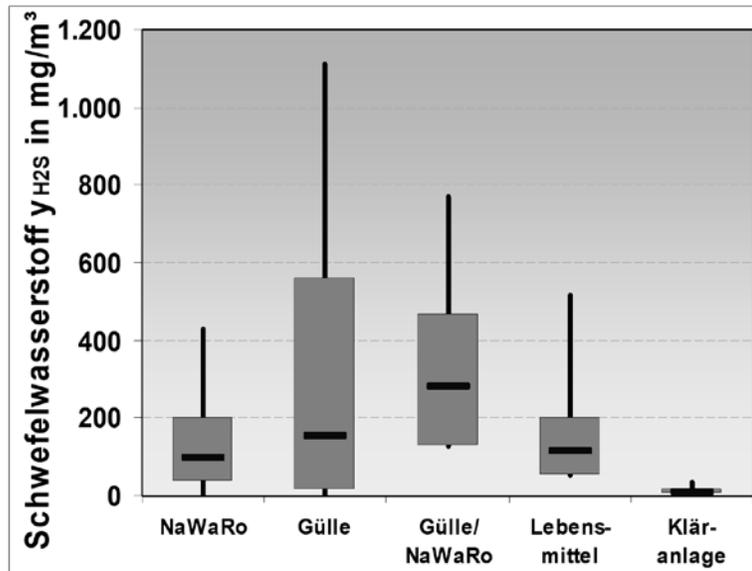
Kleinanlagen



HydroGIn-System DBI

- 1 Motivation
- 2 Grundlagen der Dampfreformierung
- 3 **Besonderheiten der Dampfreformierung von Biogas**
- 4 Effizienz und Wirtschaftlichkeit
- 5 Projekterfahrungen am DBI
- 6 Zusammenfassung

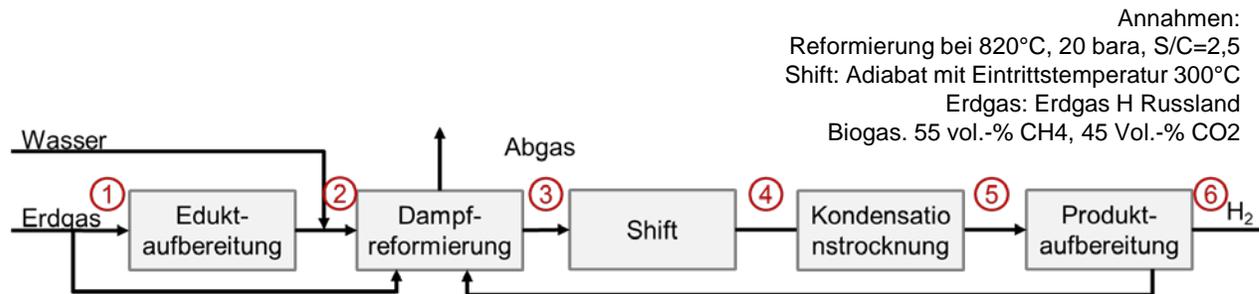
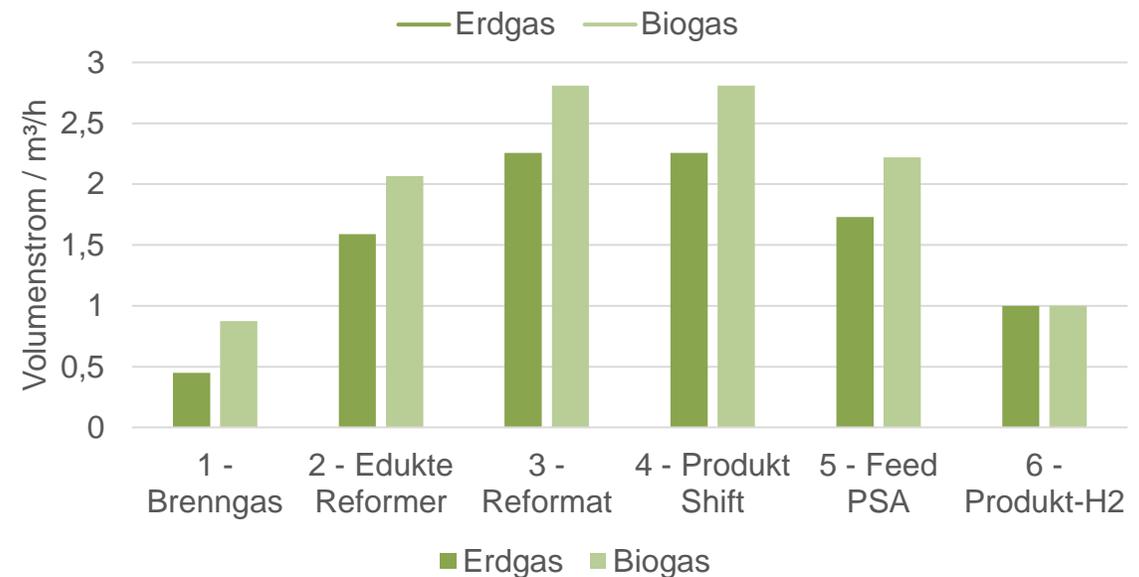
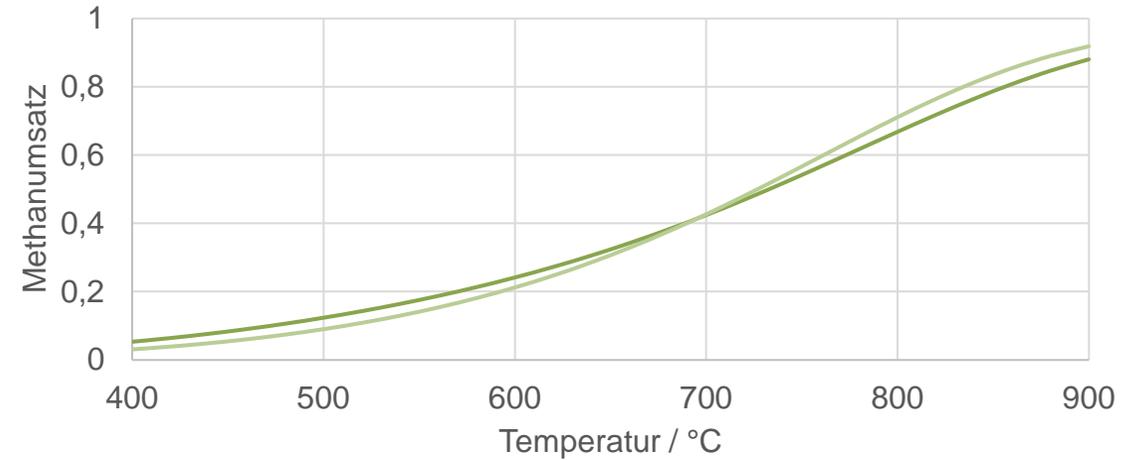
- Verwendung von Biogas beeinflusst den gesamten Prozess der Dampfreformierung
- Eduktaufbereitung
 - Erhöhter CO_2 -Gehalt
 - Erhöhte Gehalte an Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff
 - Zusätzliche Störstoffe, die im Erdgas gewöhnlich nicht auftreten
 - Siliziumverbindungen: Siloxane und Silane
 - Sauerstoff
 - Höhere, schwer reformierbare Kohlenwasserstoffe
 - Ammoniak



(DVGW-Messprogramm Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung)

- Beeinflussung des chemischen Gleichgewichtes durch erhöhten CO₂-Gehalt
 - Vorteilhaft bei T>700°C durch zunehmende Trockenreformierung

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$
- Erhöhung der Volumenströme in allen Apparaten durch CO₂-Eintrag, Beeinflussung von
 - Dimensionierung der Reaktoren
 - Wärmebedarf und Auslegung Wärmeübertrager
 - Produktaufbereitung – Dimensionierung und Trennwirkung

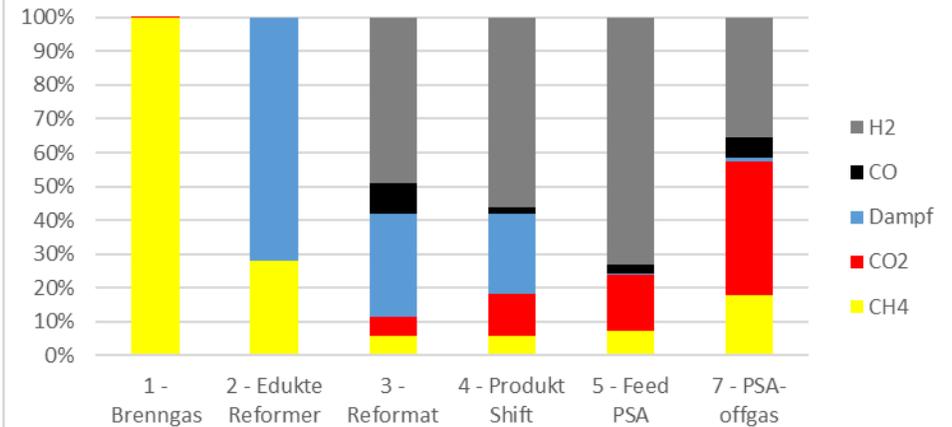


Dampfreformierung von Biogas – Auswirkungen auf Reaktionssystem

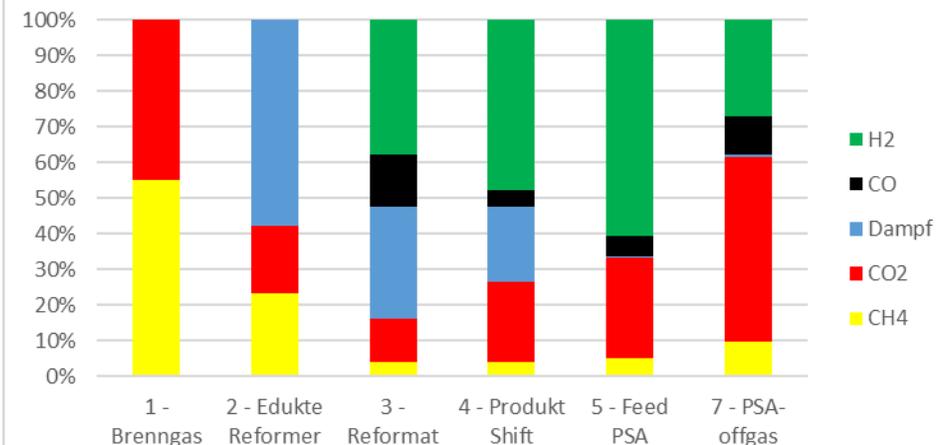
- Hoher CO_2 -Gehalt im Biogas bedingt Verschiebung der Gaszusammensetzung zu CO/CO_2
- Beeinflussung des thermodynamischen Gleichgewichts im Reformier und der CO -Konvertierung
- Beeinflussung der Trennwirkung der Aufbereitung (PSA) durch höhere Anteile von Nebenprodukten
- Erhöhung des CO_2 -Anteils im PSA-offgas führt zu Beeinflussung der thermischen Nutzung sowie Erhöhung der Abgasverluste



Zusammensetzung der Prozessgase bei Erdgasreformierung



Zusammensetzung der Prozessgase bei Biogasreformierung



Gaszusammensetzung des Prozessgases Reformierung von Erdgas (Rus) und Biogas (55% CH_4 , 45% CO_2), $S/C=2,5$, $p=20$ bar (DBI: Eigene Berechnung)

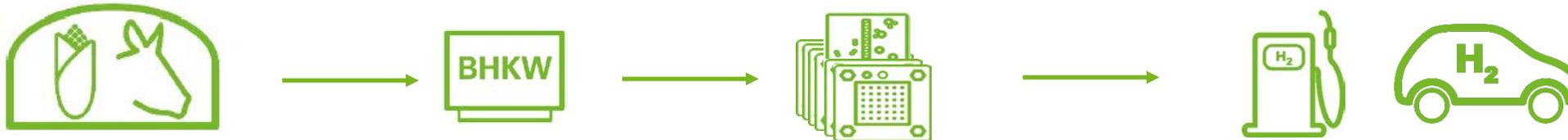
- 1 Motivation
- 2 Grundlagen der Dampfreformierung
- 3 Besonderheiten der Dampfreformierung von Biogas
- 4 Effizienz und Wirtschaftlichkeit**
- 5 Projekterfahrungen am DBI
- 6 Zusammenfassung

Effizienz

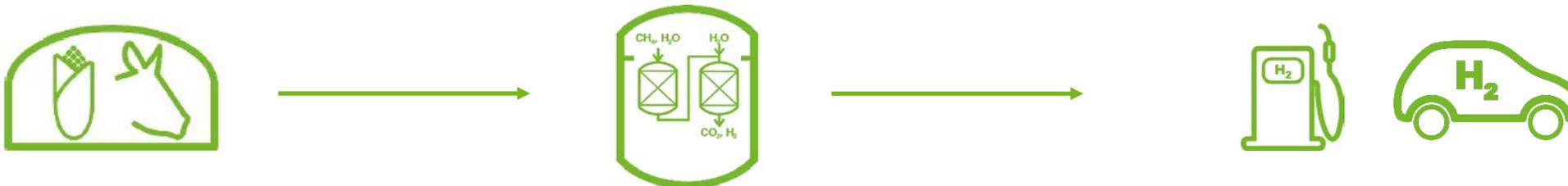
- Rohbiogas → BHKW (ca. 40%) → Übertragung, Batterieladung (86%) → Elektromotor, Mechanik (81%) → ca. **28% Gesamt-Wirkungsgrad für BEV**



- Rohbiogas → BHKW (ca. 40%) → Übertragung, Elektrolyse (67%) → Kompression, Transport (80%) → Brennstoffzelle (60%) → Elektromotor, Mechanik (81%) → ca. **10% Gesamt-Wirkungsgrad für FCV**

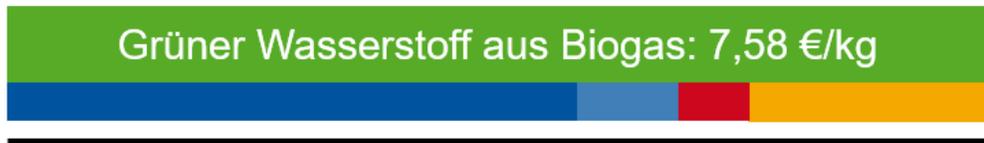


- Rohbiogas → Reformierung (ca. 72%) → Kompression, Transport (80%) → Brennstoffzelle (60%) → Elektromotor, Mechanik (81%) → ca. **28% Gesamt-Wirkungsgrad für FCV**



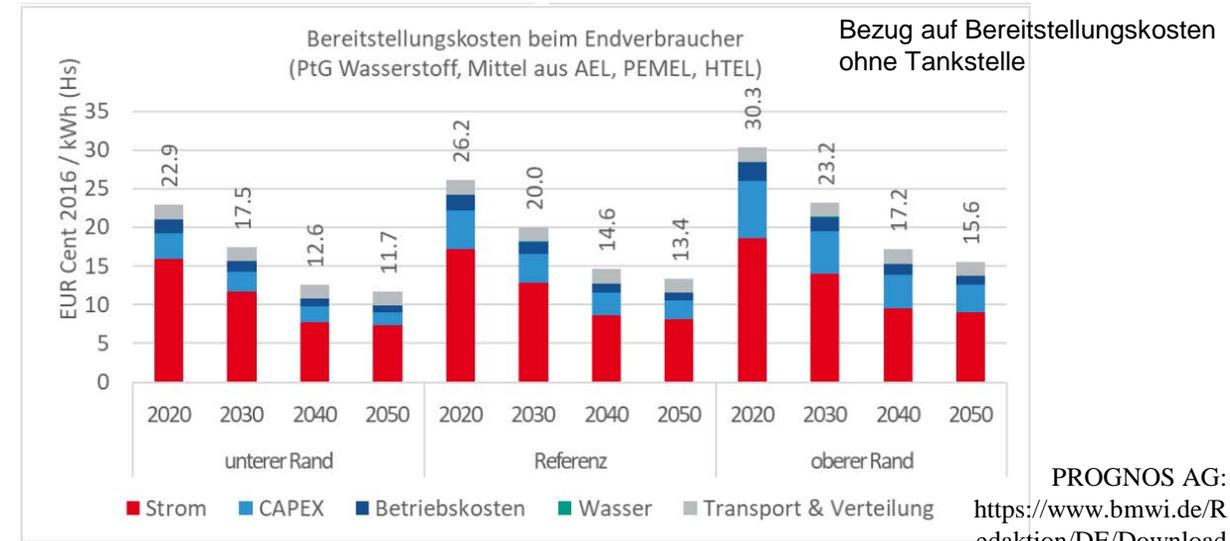
Wirtschaftlichkeit → Biogas-H₂ vs. Elektrolyse H₂

- 22,9 – 30,3 ct/kWh entspr. 7,6 – 10,1 €/kg H₂
- Referenzpreis für grauen Wasserstoff aktuell 9,5 €/kg (7,98 €/kg netto)
- Grüner H₂ aus Biogas



Energiekosten	4,40 €/kg
Verdichtung	0,8 €/kg
Betrieb und Wartung	0,55 €/kg
Abschreibung	1,83 €/kg
Summe:	7,58 €/kg

Abschreibungszeitraum von 10 Jahren

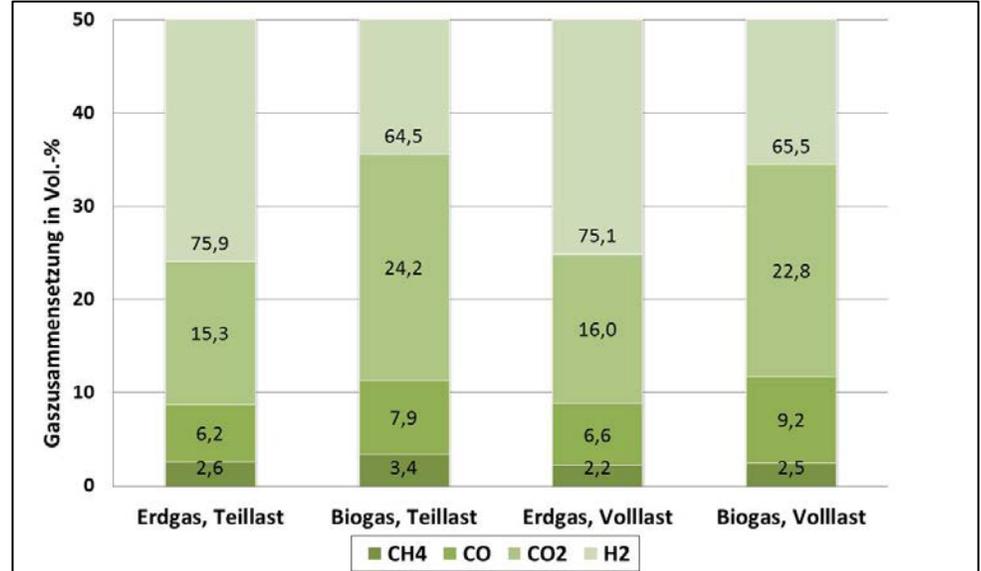
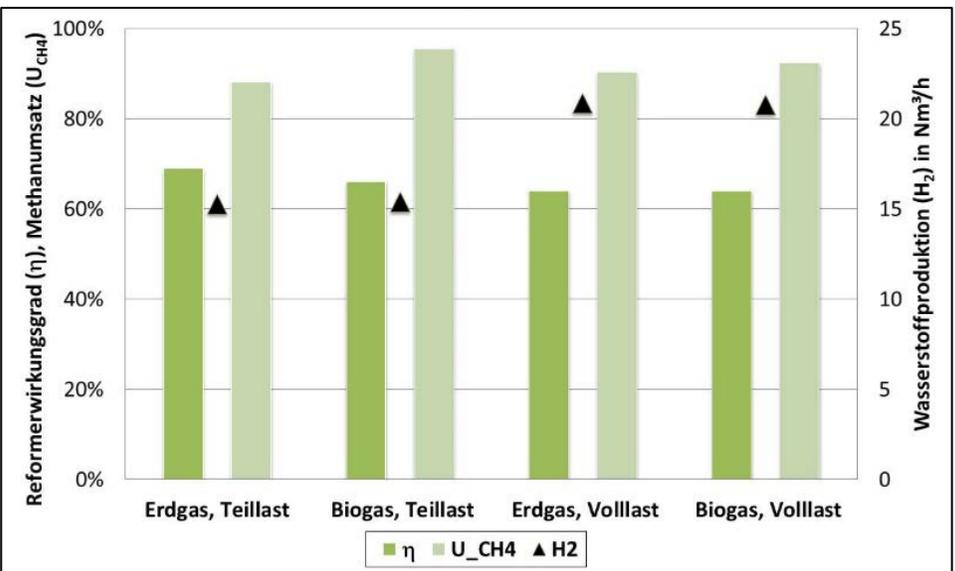
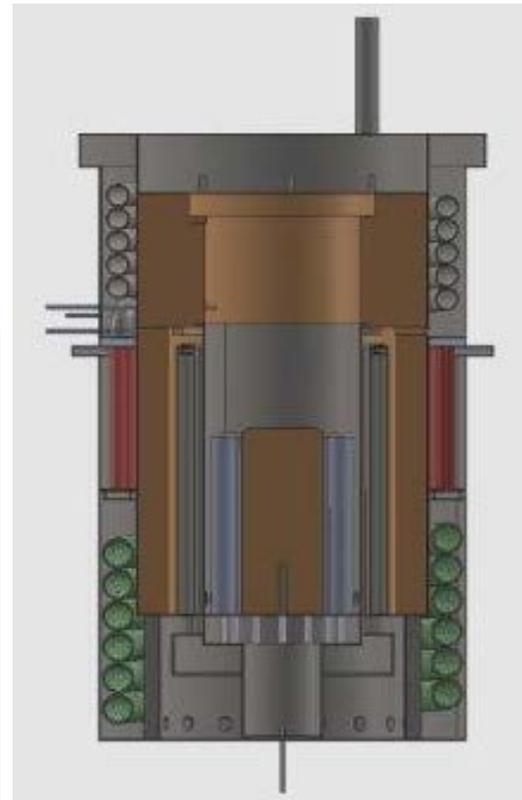


PROGNOS AG:
<https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/Studien/...>

- biogasbasierter H₂-Pfad gleichwertig
- Unabhängigkeit von Sonne und Wind
- Unabhängigkeit vom Strommarkt
- EEG 2021, Windkraftausbau fokussiert, Konkurrenzsituation: Substitution fehlenden Kohle- und Atomstroms
- Rohstoffproblematik global-politisch geringer, Bsp.: Kobalt für BEV

- 1 Motivation
- 2 Grundlagen der Dampfreformierung
- 3 Besonderheiten der Dampfreformierung von Biogas
- 4 Effizienz und Wirtschaftlichkeit
- 5 Projekterfahrungen am DBI
- 6 Zusammenfassung

- Entwicklung eines Biogas-Reformers zur Versorgung einer 20 kW PEM-Brennstoffzelle
- Kompaktes, vollintegriertes System mit internem Verdampfer, Reformer, Shift-Reaktor und CO-Feinreinigung
- Erprobung im Labor und in Kombination mit Brennstoffzelle mit Erdgas und Biogas
- Erwartete Trends im Biogasbetrieb konnten bestätigt werden
 - Zunahme Methanumsatz
 - Leichte Wirkungsgradabnahme im Biogasbetrieb
 - Anstieg CO und CO₂-Gehalte im Reformat



Reformatzusammensetzung nach Reformer

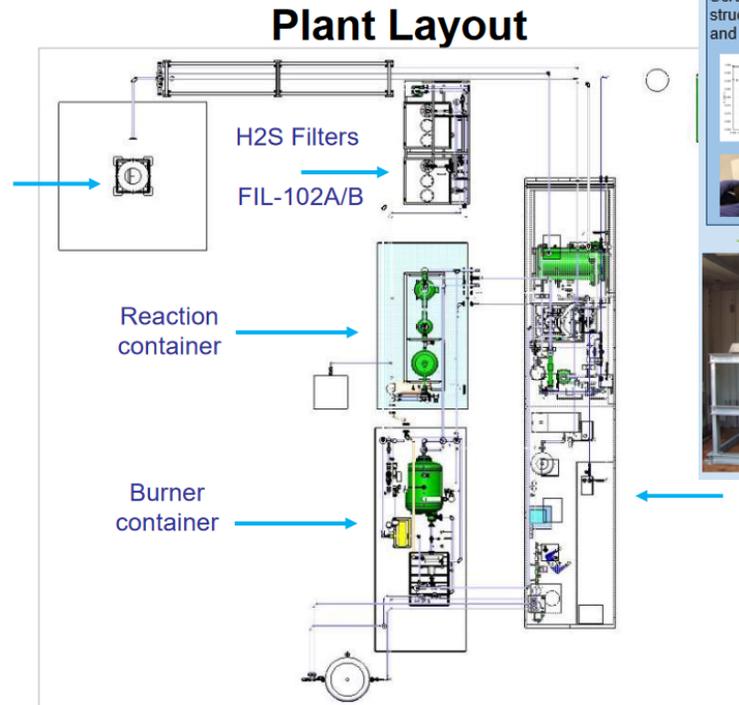
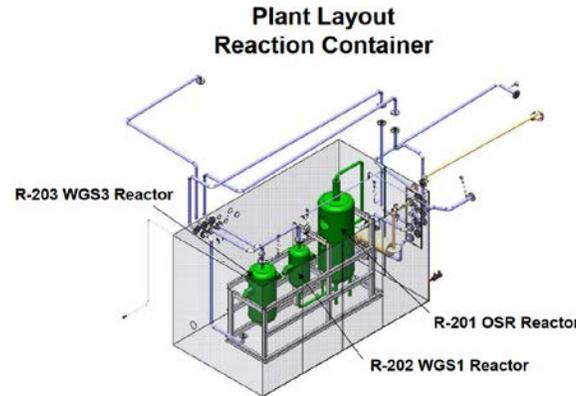
- Entwicklung eines **Biogas-Kompaktreformers** zur Bereitstellung von Synthesegas für eine Fischer-Tropsch-Synthese
- Ziel: Herstellung von **Wachsen für Kosmetikindustrie**
- Herausforderung: konstant niedrige H_2/CO -Verhältnisse (ca. 2) trotz wechselnder Biogaszusammensetzung
- Biogasdurchsatz: ca. $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (Demonstrator)
- Erprobung im Labor und in Kombination mit der Syntheseanlage
- Integrierte Verwertung von Restgasen der Synthese → Mehrstoffbrenner für Biogas, H_2 , höhere Kohlenwasserstoffe
- Aufbau in einem Container und Einsatz an einer Biogasanlage



Projekterfahrungen am DBI – „BioRoburPLUS“



- Hintergrund:
 - Grüner Wasserstoff zur Dekarbonisierung
 - Erzeugung von 50 m³(i.N.)/h H₂
- Zielsetzung:
 - Demoanlage
 - Nutzung DR und Trockenreformierung
 - Innovative Katstrukturen, Funktion
- Lösungsansatz:
 - O₂-unterstützte Dampfreformierung
- Ergebnisse/Fortschritt:
 - Inbetriebnahme der Anlage Beginn 2021
- Partner: EU-Projekt, 12 Partner (KIT, Johns. M., Polito Turin, Erbiccol, u.a.)



01/2017
Start: An optimized thermal interconnection coupled with the successful results of BioROBUR.

08/2017
Thermodynamic investigations, parameter settings for thermal design, first catalyst screenings

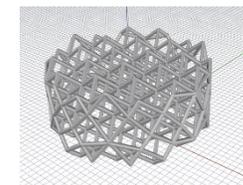
02/2018
Thermal design, CFD-Simulations for details and validation, thermal calculations

10/2018
Screening of the innovative catalyst structures with optimized formulation and support

09/2018
Final construction and start of assembly

04/2018
Mechanical design under reusing of materials from previous project

Intermediate result 05/2019
Assembled and insulated section of the gas processing section:
 • Oxidative Steam Reforming
 • 2-step Water-Gas-Shift
 • Heat recovery
 Transfer to partners for the assembly of the entire BioROBURplus-System



- 1 Motivation
- 2 Grundlagen der Dampfreformierung
- 3 Besonderheiten der Dampfreformierung von Biogas
- 4 Effizienz und Wirtschaftlichkeit
- 5 Projekterfahrungen am DBI
- 6 Zusammenfassung

- Biogas-H₂ ist eine attraktive Alternative zu Elektrolyse-H₂
- Gesamtwirkungsgrad Biogas zu kinetischer Energie (FCV) sehr hoch! Vergleichbar mit BEV!
- Dampfreformierung (DR) als ausgereifter kontinuierlich laufender Prozess steht bereit (TRL hoch!)
- Unabhängigkeit von Sonne und Wind; Strommarkt
- EEG 2021, Windkraftausbau fokussiert, Konkurrenzsituation: Substitution fehlenden Kohle- und Atomstroms
- Rohstoffproblematik global-politisch geringer, Bsp.: Kobalt für BEV
- Detailfragen sind standortspezifisch zu klären (v.a. Zusammensetzung Biogas)
 - Störstoffe, Katalysatorgifte → Aufbereitung der Edukte
 - CO₂-Gehalt: Anpassung des Verfahrens / Apparate allgemein
 - Gleiches gilt für O₂, N₂, NH₃ und Kohlenwasserstoffe (org. Säuren, Alkohole, Ketone)
 - Wasseraufbereitung
 - Integration Abwärme in Betriebsprozesse
 - Nutzung des anfallenden CO₂ (grün)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Ihr Ansprechpartner

Dr.-Ing. Stephan Anger

Fachgebietsleiter Gasverfahrenstechnik

DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg
Halsbrücker Straße 34
09599 Freiberg

Web: www.dbi-gruppe.de

Tel.: (+49) 3731 4195-346

E-Mail: stephan.anger@dbi-gruppe.de

