

Global Energy Solutions

For Prosperity and Climate Neutrality

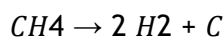
„Türkiser“ Wasserstoff durch Methanpyrolyse - Übersicht zum Status Quo

31.8.21/22.10.21

Dr. Hans Jürgen Wernicke

Wasserstoff und seine verschiedenen Derivate sind zentrale Elemente einer gelingenden globalen Energiewende. Die benötigten Wasserstoffmengen werden gigantisch sein und liegen um ein Vielfaches höher heute verfügbare Mengen. Aus vielfältigen Gründen ist nicht damit zu rechnen, dass die erwartbaren Kapazitäten alleine mit grünem Wasserstoff zu decken sein werden. Es ist daher von zentraler Bedeutung, dass auch andere Verfahren als die Elektrolyse in Betracht gezogen und bezüglich ihrer Anwendbarkeit, Skalierbarkeit und CO₂-Wirksamkeit analysiert werden.

Neben konventioneller Dampfreformierung mit Wassergas-Shift (Grauer Wasserstoff) und Elektrolyse (Grüner Wasserstoff, wenn Energiequelle grün) stellt die Methanpyrolyse eine dritte Option zur Erzeugung von Wasserstoff dar, wobei kein CO₂ entsteht bzw. bei Verwendung von Methan aus biogenen Quellen anstelle von Erdgas sogar negative CO₂-Emissionen möglich sind:

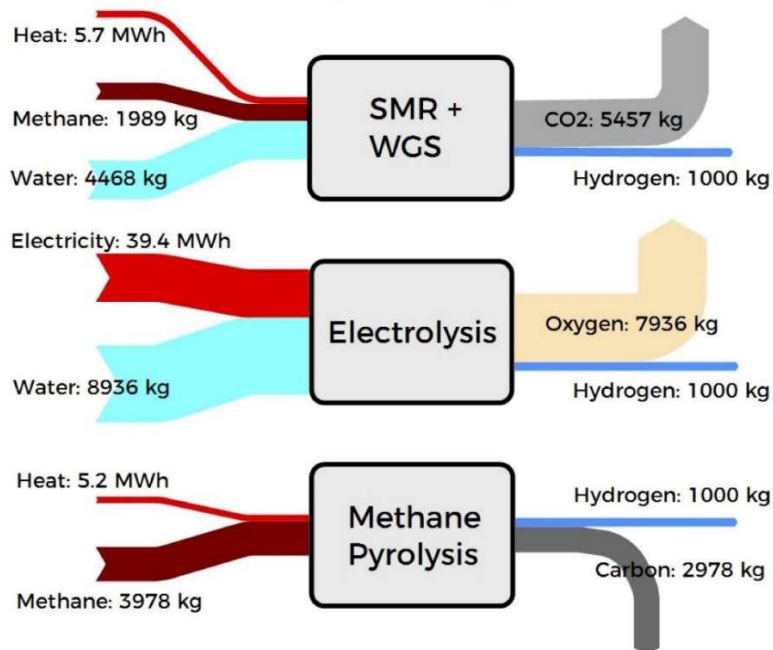


$$\Delta H_R \text{ (Reaktionsenthalpie)} = 75,6 \text{ kJ/mol}$$

Die ungefähren Energie- und Mengenverhältnisse der Verfahren sind wie folgt (Abb.1)¹:

HYDROGEN PRODUCTION PATHWAYS

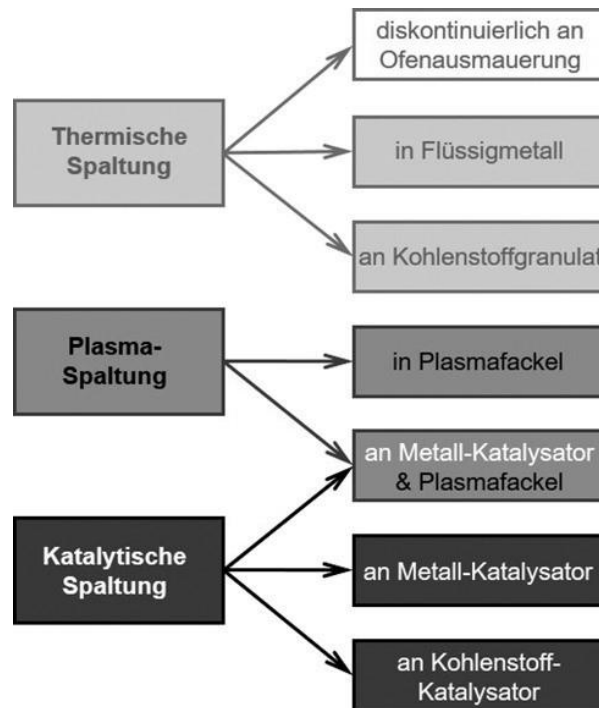
(at 100% efficiency)



¹ Abbildung in Jeff St. John, Green Tech Media, Energy Section, 9.2.2021.

<https://www.greentechmedia.com/articles/read/c-zero-raises-11.5m-to-scale-up-turquoise-hydrogen-technology>, accessed Oct. 21, 2021

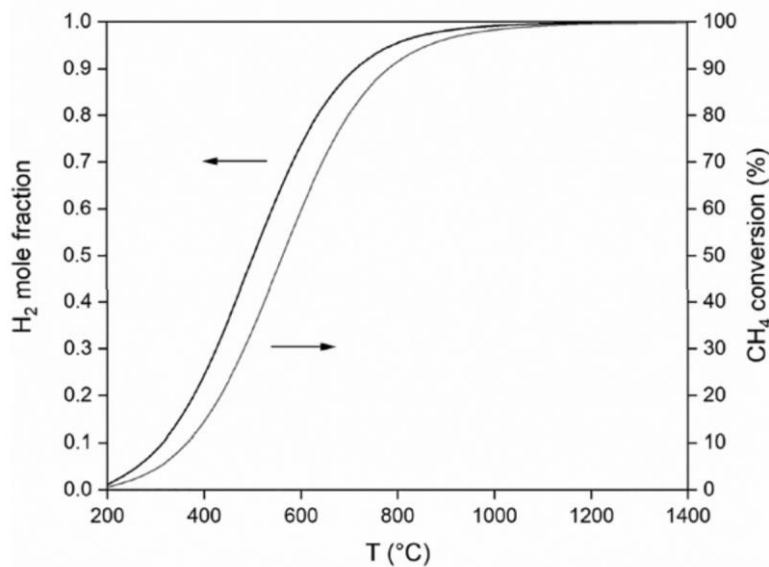
Abb.2 zeigt die prinzipiellen Möglichkeiten für die Pyrolyse von Methan ²:



Die Pyrolyse findet thermisch, thermokatalytisch oder mittels eines Plasmas bei niedrigem Druck und hohen Temperaturen, zur vollständigen Umsetzung bis $> 1000\text{ °C}$ statt, wobei sich in Abhängigkeit von der Temperatur das in Abb. 3 für Normaldruck dargestellte Gleichgewicht einstellt³:

² St.Schneider et al, Chem. Ing. Tech. 2020, 92, No. 8, 1023-1032

³ N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, „Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy”, Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60, 11855–11881



Grundsätzlich befinden sich alle Verfahren zur H₂-Erzeugung durch Methan-Pyrolyse noch im Entwicklungsstadium.

Verfahrensentwicklungen

Die Methanpyrolyse ist schon seit ca. 1930 bekannt. Sie wurde anfangs zur Herstellung hochwertiger Rußprodukte eingesetzt, die z.B. als Füllstoffe Verwendung fanden.

Es gibt bis heute kein großtechnisch einsetzbares Verfahren, um durch Methan- bzw. Erdgaspyrolyse Wasserstoff herzustellen. Viele Entwicklungen wurden wegen verfahrens- oder materialtechnischer Probleme wieder aufgegeben.

Ein Beispiel ist das industriell genutzte aber wieder aufgegebene Kvaerner-Verfahren zur Erzeugung von Ruß aus Erdgas basierend auf einem Plasma-Prozess⁴.

Die heute mit der Entwicklung unterschiedlicher Pyrolyseverfahren befassten Unternehmen und Institutionen sind in nachstehender Grafik zusammengestellt⁵:

⁴ M. Gautier et al, "Direct decarbonization of methane by thermal plasma for the production of hydrogen and high value-added carbon black" International Journal of Hydrogen Energy Volume 42, Issue 47, 23 November 2017, Pages 28140-28156

⁵ R. Daliah, "Technology Landscape: Key Players in Methane Pyrolysis", Lux Research, 3.5.2021 <https://www.luxresearchinc.com/blog/technology-landscape-key-players-in-methane-pyrolysis>, accessed Oct 21, 2021

1 PLASMA	
From top to bottom: corporates, small-medium enterprises, research institutes	
	
	
	

2 THERMAL	
From top to bottom: corporates, small-medium enterprises, research institutes	
	
	
	
	

3 CATALYTIC	
From top to bottom: corporates, small-medium enterprises, research institutes	
	
	
	
	
	
	

Als größeres Unternehmen verfolgt die BASF und ihre Tochtergesellschaft Wintershall die Methanspaltung mit dem Ziel einer CO₂-neutralen, Erdgas-basierten Wasserstoffproduktion. Wegen der hohen energiepolitischen Bedeutung des Themas Erdgas und spezifischer Erdgas-Interessen entwickelt die BASF mit Partnern (KIT Karlsruhe, Ruhr Univ. Bochum, TU Dortmund, ThyssenKrupp, VDEh-Betriebsforschungsinstitut) ein thermisches Verfahren. Derzeitiger Stand ist eine Technikumsanlage mit ca. 10 m³ Methandurchsatz pro Stunde bei 1400 Grad Celsius.

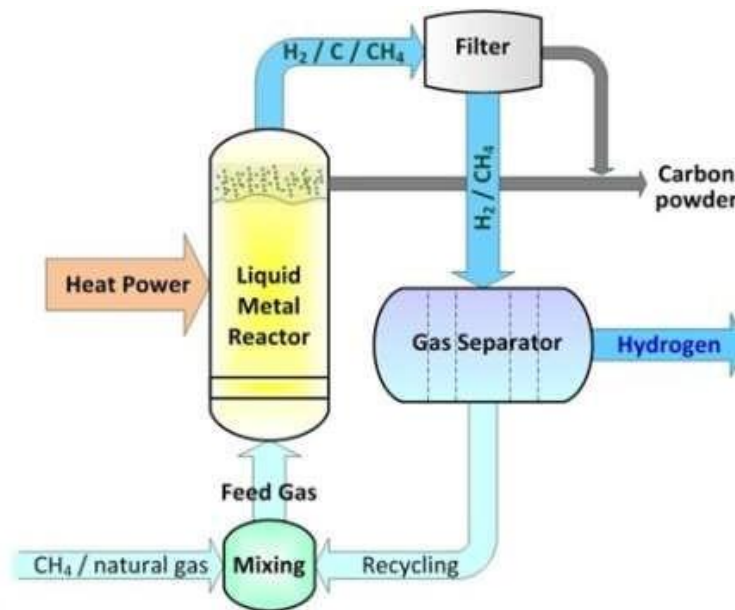
Nächster Schritt ist der Bau einer Pilotanlage bis 2022, gefördert durch das BMBF mit 8,7 Mio. €⁶.

Am Potsdamer IASS (Institute for Advanced Sustainability Studies) wurden in Zusammenarbeit mit dem KIT 2012 bis 2016 umfangreiche Daten zur thermischen Methanpyrolyse aufgenommen. Mit einem Prototypreaktor auf Basis von Zinnschmelzen wurden bei 800 Grad Celsius Konversionsraten, Werkstoffauswahl und die Verwertbarkeit des neben Wasserstoff erzeugten Kohlenstoffs untersucht⁷. Weitere Entwicklungen unter Verwendung von Metall-(Zinn-) Schmelzen bei bis zu 1200 Grad Celsius finden am KIT statt, in Kooperation u.a. mit BASF bzw. Wintershall.

⁶Projektbeschreibung BMBF/FONA, 1.7.2021, <https://www.fona.de/de/massnahmen/foerdermassnahmen/wasserstoff-aus-methanpyrolyse>, accessed Oct 21, 2021

⁷ Plevan, M., Abánades, A et al, "Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(25), 8020-8033.

Das Prinzip eines thermokatalytischen Verfahrens zeigt Abb.3 ⁸:



Da die Reaktion nur bis zu einem Gleichgewicht abläuft, muss Restmethan abgetrennt und im Kreislauf rückgeführt werden. Der Kohlenstoff schwimmt auf der üblicherweise verwendeten Metallschmelze (Schmelzen von Zinn, Eisen, Nickel) und kann so „abgeschöpft“ werden.

Ein anderes thermokatalytisches Verfahren wird vom kalifornischen Startup C-Zero entwickelt ⁹. Kürzlich konnten 11,5 Mio. US-\$ u.a. von der Bill Gates Stiftung, der italienischen ENI und von Mitsubishi Heavy Industries eingeworben werden ¹⁰.

Anstelle von Metallschmelzen verwendet C-Zero Salzschmelzen.

Die BASF Tochterfirma Wintershall und der Leipziger Gasversorger VNG haben sich an dem britischen Startup HiiROC beteiligt zum Bau einer Pilotanlage bis 2023 auf Basis eines zur Plasmaspaltung von Methan zur Erzeugung von 400 kg H₂/Tag (5 GWh) ¹¹.

Noch im Laborstadium ist ein Plasmaverfahren, welches das Institut für Energiesysteme der TUMünchen entsteht, ¹².

Zunehmende Aufmerksamkeit erfährt die Methanpyrolyse in Russland als Teil einer Wasserstoffstrategie mit Vorrang für Exporte in einer Größenordnung von 200000 to H₂ (2024) mit Verzehnfachung bis 2035 ¹³.

Die Methanpyrolyse wird vor allem von Gazprom in Kooperation mit der Polytechnischen Universität in Tomsk verfolgt. Der Stand der Entwicklung ist nicht bekannt.

⁸ A. Heinzl et.al., „Liquid Metals as Efficient High-Temperature Heat-Transport Fluids“, Energy Technology, 2017, 5, 1026-1036.

⁹ www. <https://www.czero.energy/technology>

¹⁰ Bloomberg, C-Zero Raises \$11.5M Series A to Produce Clean Hydrogen from Natural Gas, 9. Feb.2021

¹¹ PM Wintershall DEA / VNG, 18.8.2021

¹² Th.Czechanowsky in Energate, 11.5.2021

¹³ Y. Zabanova et al, „Russia in the Global Hydrogen Race“, Stiftung Wissenschaft und Politik Comment 2021/C 34, 19.05.2021

Nordstream 2: Gazprom untersucht Optionen, so erzeugten Wasserstoff durch die neue Pipeline nach Deutschland zu exportieren. Die Pipeline ist für eine Wasserstoff/Erdgas-Mischung von bis zu 70/30 ausgelegt. Mit deutschen Partnern könnte die Methanpyrolyse auch am deutschen Endpunkt der Pipeline erfolgen ¹⁴.

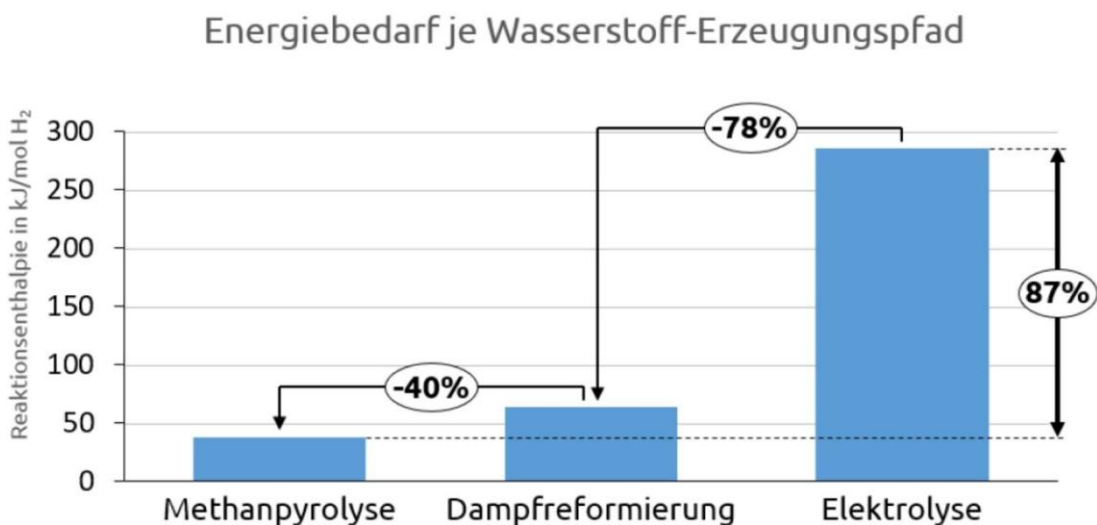
Die meisten Entwicklungen basieren auf reinem Methan. Die Verwendung von Erdgas anstelle von Methan führt zu zusätzlichen verfahrenstechnischen Herausforderungen Problemen und unerwünschten, häufig teerartigen Nebenprodukten.

Für ausführliche verfahrenstechnische Darstellungen und Vergleiche - alle im Entwicklungsstadium - siehe ^{2, 3, 15, 16}.

Energiebedarf

Der Energiebedarf zur Wasserstofferzeugung durch Pyrolyse (37,8 kJ/mol H₂ bzw. 5,2 MWh/to H₂) liegt signifikant unter dem Energiebedarf der Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas mittels Dampfreformierung (63,3 kJ/mol H₂ bzw. 5,7 MWh / to H₂) sowie der Bereitstellung von erneuerbarem Wasserstoff mittels Elektrolyse (285,9 kJ/mol H₂ bzw. 39,4 MWh / to H₂).

Abb. 4 visualisiert die Unterschiede ^{17, 18}:



¹⁴ M. Kubiak, "Is There a Hydrogen Future for Nord Stream Two?", Eurasia Daily Monitor, Volume 18, Issue 31, Feb. 24, 2021

¹⁵ M. Msheik et al, "Methane Cracking for Hydrogen Production - A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis, Energies 2021, 14, 3107.

¹⁶ N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, "Methane Pyrolysis for CO₂-Free H₂ Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness", Chemie Ingenieur Technik Volume 92, Issue 10 p. 1596-1609

¹⁷ Zukunft Erdgas e.V., Fact Sheet Methanpyrolyse

¹⁸ B. Parkinson et al, Levelized cost of CO₂ mitigation from hydrogen production routes, Energy & Environmental Science 12 (2019), Nr. 1, S. 19-40

Nutzung des Kohlenstoffs

Der bei der Methanpyrolyse entstehende Kohlenstoff (ca. 3-3,3 kg / kg H₂) ist als Feststoff leicht transportier- und deponierbar, dies ist ein klarer Vorteil gegenüber CCS.

Wertschöpfende Nutzungsmöglichkeiten des oberflächenaktiven, Aktivkohle-ähnlichen Nebenprodukts wären z.B.:

- Bodenverbesserung in der Landwirtschaft
- als Zuschlags und Füllstoff in langlebigen Materialien (Baustoffen, Composites)
- als Filtrationsmaterial bei der Wasseraufbereitung (und nachfolgende Deponierung)
- Ersatz für natürlichen Graphit in Spezialanwendungen
- als Futtermittelzusatz zur Minderung von Methanemissionen bei der Tierhaltung¹⁹,²⁰

In allen Fällen müssten entsprechende Nutzungen noch entwickelt und erprobt werden.

Visionäre Anwendungen für die Erzeugung von C-Fasern, C-Nanotubes und Graphenen²¹ sind auf lange Sicht wohl nicht realistisch und würden die erzeugten C-Mengen auch nicht aufnehmen können.

CO₂-Minderungspotential

Die Lebenszeit von Methan in der Atmosphäre beträgt ca. 12 Jahre, wesentlich kürzer als die von CO₂. Als Klimagas ist es 25-mal so wirksam wie Kohlendioxid, daher werden bei den Produktionsverfahren für Wasserstoff auch die „Vorketten“-Emissionen relevant²².

Zirka-Angaben (verfahrensabhängig):

- | | |
|----------------------|--|
| - Dampfreformierung: | 3,3 kg CO ₂ / to H ₂ (99 g / MJ H ₂) |
| - Wasserelektrolyse | < 0,1 kg CO ₂ / to H ₂ (< 0,03 g / MJ H ₂) |
| - Methanpyrolyse | 1,4 kg CO ₂ / to H ₂ (43g / MJ H ₂) |

Erzeugungskosten für türkisen Wasserstoff

Da die Verfahren großtechnisch nicht praktiziert werden, sind dies nur Anhaltswerte oder Prognosen.

In einer DLR-Studie werden Gestehungskosten von 3.- € /kg H₂ für die thermokatalytische Methanpyrolyse genannt²³.

C-Zero bzw. Partner Eni nennen eine Zielgröße von unter 2 US-\$ / kg H₂²⁴.

¹⁹ www.HiiROC.com, accessed Oct 22, 2021

²⁰ pflanzenkohle.news. 2019, „Pflanzenkohle und der Treibhauseffekt / CO₂ Fußabdruck“ In der Tierhaltung und im Düngemanagement

²¹ M.Pasqualia, C. Mesters, Proc. Natl Acad. of Science, 2021 Vol. 118 No. 31 e211208911

²² S. Timmerberg et.al., “Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas

- GHG emissions and costs”, Energy Conversion and Management, Volume 7, September 2020, 100043

²³ DLR-Studie „Wasserstoff als ein Fundament der Energiewende, Teil 1: Technologien und Perspektiven für eine nachhaltige und ökonomische Wasserstoffversorgung“, Sept. 2020

²⁴ <https://www.eni.com/en/next>

Für Wasserstoff aus der Plasmapyrolyse werden 5.- € / kg H₂ angegeben mit der Aussicht, auf 2,55 €/kg H₂ kommen zu können²⁵.

Dies vergleicht sich mit Gestehungskosten von grünem Wasserstoff im Bereich von 2,80 - 6,20 € / kgH₂, natürlich abhängig von Strompreis und allen anderen Randbedingungen.

Fazit/Relevanz für GES

Die Entwicklung der Methanpyrolyse bis zu einer technischen Reife wird noch mehrere Jahre, vielleicht über 2030 hinaus dauern. Zu diesem Zeitpunkt sollte auch der Ausbau der Elektrolysekapazität weit fortgeschritten sein.

Die Methanpyrolyse wäre eine geeignete Übergangstechnologie und Alternative zur Wasserelektrolyse, um den fossilen Energieträger Erdgas, der mit seinen bekannten Reserven noch viele Dekaden verfügbar sein wird, durch Umwandlung in Wasserstoff und deponier- bzw. verwertbaren Feststoff Kohlenstoff fast vollständig CO₂-neutral zu stellen. Daher sollte es Teil des GES-Konzepts werden.

²⁵ F.Kerscher et.al., “Low-carbon hydrogen production via electron beam plasma methane pyrolysis: Techno-economic analysis and carbon footprint assessment”, International Journal of Hydrogen Energy
Volume 46, Issue 38, 3 June 2021, Pages 19897-19912

Global Energy Solutions e.V. erarbeitet weltweite Lösungen und Geschäftsmodelle zu Energie-, Klima- und Entwicklungsfragen. Unser Ziel ist ein klimaneutrales Energiesystem - mit folgenden Elementen: grüner Strom, grüner Wasserstoff, biologisches sowie technisches CO₂-Recycling, klimaneutrale Energieträger und Treibstoffe - darunter Methanol. Bei der Produktion wird CO₂ materiell genutzt und so zu einem interessanten Wirtschaftsgut. Zusammen mit Industrie- und Wissenschaftspartnern entwickeln wir technische, unternehmerische und administrative Grundlagen für bedeutsame Investitionen in diesem Zukunftsfeld. Investitionen, die sich rechnen.

Weitere Infos unter:



global-energy-solutions.org

Kontakt:

Global Energy Solutions e. V., Lise-Meitner-Str. 9, D-89081 Ulm

E-Mail: office@global-energy-solutions.org