

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Methanpyrolyse Me²H₂

Forschung und Entwicklung zu Methanpyrolyse

Förderkennzeichen: 03SF0571D

Laufzeit der Forschungsarbeit: 01.06.2019 – 31.05.2022

Schlussbericht

von:

Dr. Nicolai Antweiler, Dr. Denis Krotov, Dr. Matthias Krüger, Dr. Nils Tenhumberg, Thomas Werner;

thyssenkrupp Industrial Solutions AG

Projektleiter der tkIS AG: Antweiler, Nicolai

nicolai.antweiler@thyssenkrupp.com

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung und Aufgabenstellung des Vorhabens	1
2	Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	2
3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	2
4	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
5	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	5
6	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens durch andere Stellen	15
7	Schutzrechtsanmeldungen und Veröffentlichungen zum Forschungsvorhaben	17
8	Schlussfolgerungen und Ausblick	17
9	Literaturverzeichnis	19

1 Einleitung und Aufgabenstellung des Vorhabens

Im Vorhaben „Methanpyrolyse“ wurden zwei verschiedene Verfahren zur endothermen Zersetzung von Methan, bspw. als Bestandteil von Erdgas, in die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff erarbeitet, eines davon durch ohmsche Beheizung (U1 „Ohmsch beheizte Methanpyrolyse“) und eines beheizt durch ein nicht-thermisches Plasma (U2 „Plasma-beheizte Methanpyrolyse“). Die Methanpyrolyse besitzt gegenüber der Wasserelektrolyse einen thermodynamischen Vorteil. Sie benötigt zur H₂-Erzeugung nur ca. 13% der spezifischen Energiemenge der Wasserelektrolyse. Ein funktionsfähiges Methanpyrolyse-Verfahren ist damit unter bestimmten Rahmenbedingungen alternativen Wasserstoff-Erzeugungstechnologien wirtschaftlich überlegen und würde gleichzeitig die national begrenzten Ressourcen an regenerativem Strom schonen.

Im Kern des hier beschriebenen Vorhabens ging es darum, alternative Wege der Reaktionsführung der Methanpyrolyse zu identifizieren und für wenige, ausgesuchte Varianten einen möglichen, stabilen Betrieb experimentell zu zeigen.

Für die zur Auswahl stehenden Verfahrensvarianten wurden in diesem frühen Entwicklungsschritt außerdem die Energieeffizienz und die mögliche Verwertung kommerzieller Kohlenstoffmengen bewertet und verglichen, um eine spätere, industrielle Umsetzung der ausgewählten Variante zu gewährleisten. Für das Vorhaben „Methanpyrolyse“ wurde ein Konsortium aus zwei industriellen und vier akademischen Partnern gegründet:

- BASF SE (BASF)
- thyssenkrupp Industrial Solutions (tkIS)
- Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)
- Technische Universität Dortmund (TU Do)
- Ruhr-Universität Bochum (RUB)
- VDEh-Betriebsforschungsinstitut (BFI)

Diese Entwicklungsarbeiten wurden vorbereitet durch die Bewertung der zukünftigen Positionierung möglicher Verfahrensansätze in einer geänderten Rohstoff- und Energielandschaft in Untervorhaben U0 „Zukunftsszenarien H₂-Erzeugung“, durch sondierende Arbeiten zu Optionen für die Verwertung großtechnischer Kohlenstoffmengen in Untervorhaben U3 „Kohlenstoff-Verwertung“ sowie durch Detailuntersuchungen zu den physikochemischen Grundlagen der Methanpyrolyse in

Untervorhaben U4 „Physikochemische Grundlagen“. Durch Assoziierung des Vorhabens mit dem Projektcluster Carbon2Chem[®] wurde zusätzlich die Integration eines solchen Methanpyrolyse-Verfahrens in den Stoff- und Energieverbund eines integrierten Stahl- und Chemiestandortes untersucht. Im Gegensatz zu den in Carbon2Chem[®] untersuchten technischen Verfahren sind die Grundlagen der Methanpyrolyse heute noch nicht ausreichend bekannt. Daher bedarf es vor einer Verknüpfung mit den übrigen Carbon2Chem[®]-Verfahren zunächst einer technischen *Standalone*-Entwicklung der Methanpyrolyse.

2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der wesentliche Kostenfaktor ist die Personalkostenposition 0837, gefolgt von sonstigen unmittelbaren Vorhabenkosten. Der Verfahrensvergleich aus dem Untervorhaben 0 ist eine rein theoretische Betrachtung des Marktumfeldes und untersucht die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten der Technologie. Die Arbeiten in Untervorhaben 1 sind ebenfalls zum wesentlichen Anteil Personalkosten, da in AP 1.6 ein theoretisches Anlagenkonzept für eine Greenfield-Pilotanlage erstellt wurde und für AP 1.7 auf bestehendes Laborequipment und vorhandene Simulationssoftware zurückgegriffen werden konnte, sodass für Modellierung, Validierung und Simulation ebenfalls ausschließlich Personalkosten erforderlich waren. Die Erbprobung eines vielversprechenden Ansatzes zur Intensivierung der Partikeldynamik unter Betriebsbedingungen der Methanpyrolyse wurde in einer bestehenden Technikumsanlage beim BFI (Position 0850) durchgeführt. Die über die gesamte Projektlaufzeit angefallenen Kosten in den einzelnen Positionen sind dem Verwendungsnachweis zu entnehmen.

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Für die Einhaltung der im „Übereinkommen von Paris“ formulierten Ziele ist eine Wende in der Energieversorgung Deutschlands erforderlich. Wasserstoff soll dabei eine zentrale Rolle als Energieträger ohne Kohlenstoffbestandteile für Industrie, Verkehr und Energiesektor zukommen. Die Methanpyrolysetechnologie nach dem Wanderbettverfahren ist eine CO₂-arme Wasserstofftechnologie und könnte zur Erreichung der formulierten Ziele beitragen. Neben den klimafreundlichen Eigenschaften des Verfahrens ist die Wirtschaftlichkeit unter Berücksichtigung eines sich verändernden Marktumfeldes bzw. sich verändernder Preise für Einsatzstoffe und CO₂-Zertifikate entscheidend. In Untervorhaben 0 wurde von tkIS eine eingehende Marktbetrachtung durchgeführt mit dem

Ziel, die klimafreundliche Wasserstoffproduktion im Vergleich zu alternativen Wasserstoffverfahren in einer Gate-to-Gate- und Cradel-to-Gate-Betrachtung, unter sich verändernden Rahmenbedingungen, nachzuweisen. Darüber hinaus wurde die Wirtschaftlichkeit der Technologie umfassend analysiert, wobei sich für eine große Bandbreite an volkswirtschaftlichen Rahmenbedingungen die Wettbewerbsfähigkeit gezeigt hat (Meilenstein 1). In Untervorhaben 1 hat tkIS ein Anlagenkonzept für eine Greenfield-Pilotanlage erarbeitet und damit einen nahtlosen Übergang in die sich anschließenden Entwicklungsaktivitäten vorbereitet. Im Arbeitspaket 1.7 wurden Konzepte für eine intensivierte Partikeldynamik entwickelt und untersucht. Bereits in der technischen Risikoanalyse des Vorläuferprojektes FfPaG wurden Kohlenstoffbrücken zwischen den Partikeln als eines der zentralen, technischen Risiken identifiziert, die zum Scheitern der Technologie führen können. Die entwickelten Ansätze haben gezeigt, dass mit passiven und aktiven, konstruktiven Maßnahmen eine Intensivierung der Dynamik möglich ist und das Betriebsfenster in Richtung höhere Abscheideraten des Kohlenstoffes verschoben werden kann. Dieses Arbeitspaket trägt somit direkt zum technischen und wirtschaftlichen Erfolg der Pyrolysetechnologie mit ohmsch beheiztem Wanderbett bei.

4 Planung und Ablauf des Vorhabens

thyssenkrupp Industrial Solutions hat in den Untervorhaben U0 „Zukunftsszenarien zur H₂-Erzeugung“ und U1 „Ohmsch beheizte Methanpyrolyse“ nachfolgend aufgeführte Aspekte bearbeitet. Ziel des Untervorhabens U0 war ein Vergleich von Wasserstofferzeugenden Verfahren für einen in der Zukunft liegenden Zeitpunkt. Hierzu wurden wahrscheinliche Szenarien volkswirtschaftlicher und regionaler Rahmenbedingungen entwickelt. Unter diesen Bedingungen wurden von tkIS die Technologien Dampfreformierung von Methan, Dampfreformierung von Methan mit CCS, elektrische Dampfreformierung von Methan, blaue Dampfreformierung ("Blue Reforming"), Biomassevergasung und die Wasserelektrolyse abgebildet und mit der Methanpyrolyse bzw. anderen Wasserstofftechnologien verglichen. Ziel dieses Untervorhabens war der Vergleich der Wirtschaftlichkeit gegenüber konventionellen Wasserstofftechnologien und alternativen Verfahren, welche sich in der Entwicklung befinden. Diese Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist die Basis für eine Entscheidung über eine Fortsetzung der Technologieentwicklung. Zudem war der „Handshake“ zum Projekt Carbon2Chem[®] in U0 platziert und wurde von tkIS mit bearbeitet. Für die Einbindung des Methanpyro-

lyseprozesses in theoretische Betrachtungen zum Hüttenwerk in Duisburg im Rahmen von Carbon2Chem® wurden Prozess-Daten, wie z.B. Massen- und Energiebilanzen, aufbereitet und bereitgestellt.

Ziel von Untervorhaben 1 war die Weiterentwicklung des ohmsch beheizten Pyrolysereaktors zur Erzielung einer höheren technischen Reife. Das Vorläuferprojekt FfPaG hat gezeigt, dass die Kopplung von elektrischem Energieeintrag, elektrischem Widerstandsverhalten der Schüttung und Abscheidung von Kohlenstoff aus der Reaktion eine der zentralen Herausforderungen darstellt. Wesentliche Bestandteile der Reaktorentwicklung sind daher die Analyse der zugrundeliegenden Mechanismen der Kohlenstoffabscheidung und reaktionstechnische Maßnahmen zur Reduktion der sich ausbildenden Kohlenstoffbrücken zwischen den Kohlenstoffpartikeln. Diese Kohlenstoffbrücken führen zu einer Beeinflussung des elektrischen Widerstandsverhaltens der Schüttung und damit der Wärmefreisetzung. Darüber hinaus haben die Kohlenstoffagglomerate das Potenzial den Reaktor, insbesondere die vorhandenen Einbauten wie die Elektroden, zu blockieren. Da reaktionstechnische Maßnahmen zur Stabilisierung des Reaktorbetriebes begrenzt zur Verfügung stehen und die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens maßgeblich beeinflussen, wurden weitere Strategien zur Stabilisierung des Reaktorbetriebes evaluiert. tkIS hat hierzu theoretische, konzeptionelle und experimentelle Arbeiten zu alternativen, zwangsbewegenden Reaktionsapparaten durchgeführt. Ziel war die Entwicklung eines Reaktorkonzeptes, welches zum einen den elektrischen Energieeintrag, bevorzugt durch ohmsche Beheizung, realisiert und zum anderen die Ausbildung von Agglomeraten nicht zulässt.

Zentraler Bestandteil von Untervorhaben 1 war zudem die Konzeption einer Erweiterung der Technikumsanlage in Ludwigshafen unter Schließung des Kohlenstoff-Kreislaufs. Würde in der Projektphase eine ausreichende Technologiereife für das Reaktorkonzept erzielt werden, wird in der nächsten Projektphase der gesamte verfahrenstechnische Prozess im Technikumsmaßstab abgebildet. Um an die sich anschließende Projektphase nahtlos anknüpfen zu können, wurden daher eine Greenfield-Pilotanlage mit einer Wasserstoffkapazität von 1,000 Nm³/h konzipiert und die Auslegung einzelner verfahrenstechnischer Apparate von tkIS ausgearbeitet.

Bei wirtschaftlich sinnvollen Kohlenstoffbeladungen des Trägermaterials könnte die abgeschiedene Kohlenstoffschicht eine so große Haftkraft zwischen den Partikeln vermitteln, dass die Schwerkraft der Partikel allein nicht mehr ausreicht, diese Haftkräfte zu überwinden und einen kontinuierlichen

Feststofffluss im Reaktor zu gewährleisten. Alternativ müsste ein neuer Reaktionsapparat entworfen werden, der eine Zwangsbewegung der Kohlenstoff-Schüttung von außen ermöglicht. Dies könnte z.B. durch Rührung, Förderung oder eine andere Art der mechanischen Arbeitszufuhr in die Schüttung erfolgen. Die Herausforderung für die Konzipierung eines solchen Reaktionsapparates liegt in der Vereinigung der Zwangsbewegung mit den anderen Funktionen des Reaktors, nämlich der ohmschen Beheizung der Schüttung, des Gasdurchflusses durch die Schüttung und die Isolierung der Reaktorkonstruktion gegen die hohen Reaktionstemperaturen. Entsprechende Lösungen wurden im Rahmen dieses Projektes im Arbeitspaket U 1.7 konzeptionell erarbeitet und experimentell abgeklärt.

5 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

tkIS hat in den Untervorhaben 0 und 1 die folgend aufgeführten Arbeiten durchgeführt und Ergebnisse erzielt:

Untervorhaben 0 – Zukunftsszenarien zur H₂-Erzeugung

Ziel des Untervorhabens U0 war ein ökonomischer und ökologischer Vergleich von Wasserstoffherzeugenden Verfahren. Hierzu wurden wahrscheinliche Szenarien volkswirtschaftlicher und regionaler Rahmenbedingungen entwickelt. Um die verschiedenen Alternativen zur Wasserstoffherstellung zu bewerten, wurden die Herstellkosten der einzelnen Verfahren geschätzt und verglichen. Hierzu wurden zunächst die Randbedingungen zur Schätzung festgelegt und geprüft, ob die Methoden der Kostenschätzungen von BASF und tkIS vergleichbare Schätzungen liefern. Es wurden die folgenden Verfahren betrachtet:

- Methanpyrolyse,
 - Plasmaverfahren,
 - Liquid-Salt-Verfahren,
 - Wanderbett,
 - Katalytisches Wirbelbett,
- Dampfreformierung (SMR) basierte Verfahren,
 - SMR,
 - SMR mit Carbon Capture und Storage (CCS),
 - Elektrischer SMR,
 - Blue Reforming,
- Biomassevergaser,
- Wasserelektrolyse.

Da die volkswirtschaftlichen Rahmenbedingungen volatil sind und stark von der geografischen Lage abhängen, wurden verschiedene Szenarien konsistenter, volkswirtschaftlicher Rahmenbedingungen aufgestellt, die ein breites Spektrum an möglichen Konstellationen abdecken. Auf diese Weise wird eine Einschätzung erhalten, welches Verfahren in welchen Regionen, heute und in Zukunft, wettbewerbsfähig ist. Da der CO₂-Fußabdruck der Verfahren zunehmend in den Fokus von Technologieentscheidungen gerät, wurde der CO₂-Fußabdruck, Gate-to-Gate- (G2G) und Cradle-to-Gate (C2G), in den unterschiedlichen Szenarien betrachtet.

Durchgeführte Arbeiten

Arbeitspaket U 0.1 umfasste eine detaillierte Recherche in der wissenschaftlich–technischen sowie in der Patendliteratur und die Erstellung von Datenbanken für die selektierten Wasserstoffverfahren, Dampfreformierung von Methan, Dampfreformierung von Methan mit CCS, elektrische Dampfreformierung von Methan, Blue Reforming, Biomassevergasung und Wasserelektrolyse.

Arbeitspaket U 0.2 beinhaltet eine detaillierte, technische Beschreibung und eine erste Betrachtung zu den Massen- und Energiebilanzen der einzelnen Wasserstoffverfahren zur Auswahl von Verfahrensvarianten mit hinreichender, technischer Reife.

In Arbeitspaket U 0.3 haben technische Austauschtreffen mit Experten und Besichtigungen der einzelnen Wasserstoffverfahren stattgefunden. Auf diese Weise wurden das Verständnis der Technologien vertieft und die Informationen um Details ergänzt, bestätigt und wo nötig korrigiert. Mit einem umfassenden Verständnis für die Wasserstoffverfahren wurden Verfahrensvarianten mit hinreichender, technischer Reife zur weiteren, vertieften technisch-ökonomischen Bewertung ausgewählt.

In Arbeitspaket U 0.4 wurden Prozess-Simulationen für die ausgewählten Verfahrensvarianten, die Dampfreformierung von Methan, die Dampfreformierung von Methan mit CCS, die elektrische Dampfreformierung von Methan, Blue Reforming, die Biomassevergasung und die Wasserelektrolyse, erstellt und durchgeführt. Mittels der Simulationsstudien wurden Massen- und Energiebilanzen für eine Wasserstoffproduktkapazität von 130,000 Nm³/h erstellt, die die Basis für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung darstellen.

In Arbeitspaket U 0.5 wurden konsistente Szenarien für den zukünftigen, volkswirtschaftlichen Kostenrahmen für Rohstoffe und Energien entwickelt. Diese Szenarien stellen den Kostenrahmen dar, unter denen die Technologien verglichen wurden.

Für einen ökologischen und ökonomischen Vergleich der ausgewählten Verfahren wurden in Arbeitspaket U 0.6 die Investitions- und Betriebskosten zur Berechnung der Herstellkosten bestimmt. Die Herstellkosten wurden in den Szenarien volkswirtschaftlicher Rahmenbedingungen aus Arbeitspaket U 0.3 verglichen und Sensitivitätsanalysen der Herstellkosten auf den Strom- und Gaspreis durchgeführt. Die Entwicklung eines klimafreundlichen Verfahrens kommt einer übergeordneten Relevanz zu. Es wurde daher der CO₂-Fußabdruck der Verfahren in den einzelnen Szenarien in jeweils einer Gate-to-Gate- und einer Cradel-to-Gate-Betrachtung durchgeführt.

In Arbeitspaket U 0.7 wurde eine Übersicht der verbotungsrechtlichen Situation der einzelnen Verfahren erstellt und eigene Schutzrechte zur Anmeldung gebracht.

Die Anbindung einer Methanpyrolyse-Anlage an einen Produktionskomplex bestehend aus einem Hüttenwerk und einer Chemieanlage nach dem Leitbild des Carbon2Chem[®]-Projektes wurde in Arbeitspaket U 0.8 betrachtet. Die Massen- und Energiebilanzen wurden erstellt und für die Modellierung des Gesamtverbundes an das Carbon2Chem[®]-Konsortium kommuniziert.

Ergebnisse

Für die ökonomische Bewertung der Wasserstoffverfahren wurden die Herstellkosten aus den Investitionskosten (CAPEX) und den Betriebskosten (OPEX) berechnet. Die Vorgehensweise bei der Bestimmung dieser Größen ist in Abbildung 1 skizziert.



Abbildung 1: Schematisches Vorgehen bei der Kostenschätzung

Zunächst wurden Simulationen auf Blockfließbildebene zur Bestimmung der Massen- und Energiebilanzen (HMBs) durchgeführt. Aus den Mengenbedarfen ergibt sich bereits das OPEX der Verfahren. Zur Bestimmung des CAPEX wurden die Verfahrensfließbilder und auf der Basis die Apparatelisten erstellt. Mit den HMBs wurden die Apparate schließlich dimensioniert und weitere Kostenfaktoren via Zuschlagskalkulation bestimmt. Die gesetzten Rahmenbedingungen bei der Schätzung des CAPEX sind:

- Anlagenkapazität von 130,000 Nm³/h,
- Wasserstoffreinheit von 99,9 % und Druck von 30 bara,
- Greenfield-Anlage,
- Erst-Preis-Schätzung,
- Standort ist Europa / Deutschland,
- Infrastruktur liegt vor.

Da die Verfahren sowohl von tkIS als auch von BASF geschätzt wurden, wurden die beiden Schätzmethoden zunächst validiert. Anhand eines beispielhaften Verfahrens mit einer bestehenden Apparateliste wurde die Anlage sowohl von tkIS als auch von BASF geschätzt. In Tabelle 1 ist der Vergleich dargestellt.

Tabelle 1: Vergleich der Kostenschätzung tkIS vs. BASF für das Methanpyrolyseverfahren aus dem FfPaG-Projekt.

	BASF	tkIS
Abweichung vom Mittelwert	-1%	+1%

Die Abweichung beträgt ca. 1% vom Mittelwert der beiden Schätzungen. Um die Herstellkosten zu berechnen, wurde eine einheitliche Methodik für alle Szenarien eingesetzt.

Die Berechnung der Herstellkosten gliedert sich in die folgenden Bereiche:

- a) Kosten für Einsatzstoffe,
- b) Kosten für Verbrauchsmaterial,
- c) Kosten für Energien,
- d) Kosten für Umwelt,
- e) Personalkosten,
- f) Kosten für Wartung der Anlage,
- g) Abschreibung,
- h) ROI,
- i) Sonstige Kosten (Allgemeinkosten).

Für die Blöcke a) – d) wurden die Kosten auf Basis der Einsatzzahlen berechnet. Für die Preise der einzelnen Positionen wurden Annahmen basierend auf Literaturdaten getroffen.

Für die Blöcke e) – i) wurden typische Prozentwerte angenommen, die sich auf die Investitionskosten beziehen. In der folgenden Tabelle 2 sind die Werte angegeben:

Tabelle 2: Prozentwerte für die Berechnung der Kostenblöcke e) - i)

Fixe Kosten	Basiswert
Abschreibung	10 %
ROI	10 %
Overhead	4 %
Wartung	3 %
Personal	2 %

Die Umweltkosten ergeben sich aus dem Produkt von CO₂-Emissionen (G2G, C2G) und Zertifikatspreis. Dabei wurden nur die direkten Emissionen (Scope 1) berücksichtigt. Die Einflüsse von Scope 2- und Scope 3- Emissionen wurden in den Szenarien betrachtet.

Um die Einflüsse der Strom-, Erdgas- und Umweltschutzkosten zu bewerten und Einflüsse verschiedener Entwicklungen in der Zukunft zu bewerten, wurden verschiedene Szenarien definiert und auf Basis ihrer Herstellkosten bewertet. Zusätzlich wurden die Abhängigkeiten der wesentlichen Einflussparameter betrachtet. Im Folgenden sind die Szenarien zusammengestellt:

1. Referenzszenario (heute, Standort Deutschland),
2. Grünes-Szenario,
 - a. Biogas, grüner Strom,
 - b. Windenergie, Biogas,
3. Grau-grünes-Szenario,
 - a. Grüner Strom, russisches Erdgas,
 - b. Grüner Strom, LNG,
4. Szenario „Wüstenregion“,
5. Szenario Atomstrom, russisches Erdgas.

Alle Szenarien wurden für die Bezugsjahre 2020 und für 2050 bewertet. Dies ermöglicht eine Betrachtung zukünftiger Vorteile von Verfahren, die heute noch nicht zum Tragen kommen. Für die

Bewertung und die Berechnung wurde auf öffentliche Daten zurückgegriffen. Diese variieren zwischen den unterschiedlichen Quellen zum Teil sehr stark. Es wurden daher Mittelwerte aus den öffentlichen Quellen verwendet

Die umfassende Analyse des Verfahrensvergleichs zeigt, dass die Dampfreformierung das günstigste Herstellungsverfahren ist. Es ist ein über Jahrzehnte optimiertes Verfahren und weist hierdurch das niedrigste CAPEX auf. Des Weiteren sind die Einsatzzahlen an Erdgas um ca. 30% geringer, da ein Teil des Wasserstoffs aus dem Dampf im Reformierungsprozess stammt. Innerhalb der Pyrolysetechnologien ist das Wanderbettverfahren in CAPEX und OPEX am günstigsten. Das Verhältnis von Erdgaspreis zu Strompreis entscheidet darüber, ob sich Pyrolyse- und Reformertechnologien gegenüber der Wasserelektrolyse durchsetzen können. Ein besonderer Hebel stellt der Zertifikatspreis dar. Da die Pyrolysetechnologien einen deutlich geringeren CO₂-Fußabdruck als die Dampfreformierung aufweisen, sind die Herstellkosten des Wanderbettverfahrens, bei entsprechend hohen Preisen der Zertifikate, geringer. Ob Technologien mit CCS wirtschaftlich sind, entscheidet, neben der grundsätzlichen Verfügbarkeit, die von Politik und Infrastruktur abhängen, der Differenzpreis von Zertifikaten und Kosten für CCS. Ist CCS nicht verfügbar, liegt ein breites Fenster volkswirtschaftlicher Rahmenbedingungen vor, die die Wanderbetttechnologie zum Wasserstoffverfahren mit den geringsten Herstellkosten machen.

In Hinblick auf den CO₂-Fußabdruck sind die Vorkettenemissionen des Stroms und des Erdgases entscheidend. Stromintensive Verfahren wie die Wasserelektrolyse weisen in Ländern mit einem CO₂-Fußabdruck für den Strom von > 80 g/kWh höhere Emissionen auf als die konventionelle Dampfreformierung, während Technologien mit geringerem Strombedarf, wie die Methanpyrolyse, einen deutlich geringeren CO₂-Footprint aufweisen. Ein zusätzlicher Beitrag bei den erdgasbasierten Verfahren resultiert aus den Vorkettenemissionen von Erdgas. Dabei spielt die Quelle des Erdgases eine entscheidende Rolle. Mit steigendem LNG-Anteil im Erdgasmix sind keine Vorteile der erdgasbasierten Alternativverfahren gegenüber der Dampfreformierung zu erwarten. Dennoch lässt sich mit diesen Verfahren sogar eine negative Kohlenstoffbilanz erzielen, indem Biomethan als Einsatzstoff verwendet wird.

Untervorhaben 1 – Ohmsch beheizte Methanpyrolyse

tkIS hat im Förderzeitraum die Arbeitspakete 1.6 und 1.7 in Untervorhaben 1 bearbeitet, deren Inhalte im Folgenden erläutert werden:

Arbeitspaket (AP) 1.6: Technisches Konzept für die Erweiterung der Technikumsanlage unter Schließung des Kohlenstoff-Kreislaufs inkl. Kohlenstoffaufarbeitung

AP 1.6 hatte das Ziel die im Projekt erarbeiteten Erkenntnisse in ein konkretes Anlagenkonzept für eine Technikumsanlage einzuarbeiten. Hierzu waren verfahrenstechnische Ausarbeitungen notwendig, bei denen insbesondere die spezifischen Aspekte der Kohlenstoff-Aufarbeitung sowie des Kohlenstoff-Transports berücksichtigt werden mussten. Um einen stationären, stabilen Betrieb zu gewährleisten, müssen Energie- und Stoffkreisläufe geschlossen werden. Des Weiteren sind die erhaltenen Prozessdaten in eine grobe Kostenschätzung der Anlage zur Vorbereitung eines möglichen Anschlussprojektes eingeflossen.

BASF und tkIS haben sich im Zuge der Bearbeitung von AP 1.6 die Bearbeitung dahingehend aufgeteilt, als dass die BASF einen stärkeren Fokus auf die Massenbilanz des Reaktors gelegt hat, während tkIS das Gesamtverfahren betrachtet hat, indem die einzelnen Aggregate zur Schleusung und Förderung des Feststoffgutes, zur Mahlung / Brechung des Austragsgutes aus dem Reaktor, zur Sichtung / Siebung des Produktes aus Mahlung / Brechung sowie zur Fraktionierung in Kreislauf- und Ausschleusungsgut zu einem gesamtheitlichen technischen Konzept für eine geeignete Kohlenstoff-Aufarbeitung kombiniert wurden.

Durchgeführte Arbeiten in AP 1.6

Für eine großtechnische Realisierung der Methanpyrolyse wurde ein verfahrenstechnischer Prozess erarbeitet, in welchem alle in der Anlage auftretenden stationärer Stoff- und Energieströme bilanziert wurden. Aus dem Vorläuferprojekt FfPaG ist ein erster Prozessentwurf bekannt, der als Basis für die durchgeführten Arbeiten verwendet wurde. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem Gas- und einem Feststoffkreislauf, welche sich im Pyrolyse-Reaktor treffen.

Im Gaskreislauf wird das Methan-reiche Einsatzgas vorbehandelt und schließlich im Pyrolyse-Reaktor zu einer Mischung aus Einsatzgas und Wasserstoff umgesetzt. Diese wird zunächst abgekühlt

und anschließend in einer Druckwechseladsorption in das Produktgas sowie ein Abgas aufgetrennt, welches wiederum in den Gaskreislauf zurückgeführt wird.

Bei der Pyrolysereaktion wird fester Pyrolyse-Kohlenstoff auf vorliegenden Kohlenstoffpartikeln abgeschieden. Nach Verlassen des Pyrolyse-Reaktors werden die Kohlenstoff-Partikel in entsprechenden Verschaltungen aus Mühlen und Sieben klassiert und verarbeitet. Dabei entsteht neben dem Pyrolyse-Produkt ein Abrieb aus Feinanteilen, welcher an die Anlagengrenze abgegeben wird. Ein Teil der Kohlenstoffpartikel wird zur Schließung des Kreislaufs in den Pyrolyse-Reaktor zurückgeführt.

Auf Basis der neuesten Ergebnisse aus dem Projekt wurde zunächst ein Fließbild erstellt, welches sämtliche notwendigen Prozess-Aggregate in Verschaltung zueinander zeigt. Alle relevanten Stoffströme zwischen den Aggregaten wurden in einer Gesamtsimulation bilanziert, so dass die für einen stationären Betrieb notwendigen Zusammensetzungen, Mengenflüssen, Temperaturen und Drücke festgelegt wurden. Praktisch erfolgte die Erstellung von Fließbild und Massenbilanz in iterativer Abstimmung. Neben der stofflichen Bilanz, die die jeweiligen Massenströme für alle Elemente an jedem Aggregat sowie für die gesamte Anlage schließt, wurde eine rudimentäre Energie- und Wärmebilanz aufgestellt. Diese berücksichtigt alle Abkühlungs- und Aufheizungseffekte, bspw. durch freiwerdende bzw. verbrauchte Reaktionsenthalpie, Wärmeeintrag durch externe Beheizung oder Wärmetauscher. Durch Optimierung der Verschaltung konnte die interne Wärmenutzung verbessert werden, so dass weniger Wärme an das Kühlwasser oder die Umgebung abgegeben wird und sich die Effizienz der Gesamtanlage hierdurch erhöht. Dabei wurde berücksichtigt, dass die Prozess-Anlage sinnvoll fahrbar ist und die Investitionskosten für weitere Bauteile den Nutzen nicht übersteigen. Aufgrund der zugrunde gelegten vergleichsweise kleinen Anlagen-Kapazität wurde auf die Nutzung von Dampf als exportierbares Wärmeträgermedium verzichtet. Neben dem sich ergebenden Temperaturprofil ist auch das Druckprofil von hoher Relevanz. Das Zusammenspiel aus betrieblich vorgegebenen Drücken und Druckverlusten verschiedener Aggregate ergibt die Druckniveaus der an die Anlage gelieferten und von der Anlage abgegebenen Gasströme sowie den Leistungsbedarf verschiedener Kompressoren, wie sie insbesondere bei Gaskreisläufen unabdingbar sind. Je nach Gasart und Kompressortyp liegen verschiedene besonders günstige Druckverhältnisse vor, welche jeweils vollständig ausgenutzten Kompressor-Stufen entsprechen.

Nach der Konzeptionierung des Grundprozesses erfolgte eine detaillierte Ausarbeitung einzelner Prozess-Aggregate. Neben einer technischen Kurzbeschreibung jeder Ausrüstung wurden verschiedene Auslegungshinweise ergänzt, die bspw. auf die Berücksichtigung von Ergebnissen aus anderen Arbeitspaketen verweisen oder verschiedene Ausführungsoptionen nennen, insbesondere im Hinblick auf eine im Vergleich zur Großanlage eingeschränkten Demonstrationsanlage. Überdies wurden verschiedene verfahrenstechnische Parameter, wie bspw. Trenn-Effizienz und Strombedarf, ergänzt. Zuletzt erfolgte für einige Prozess-Aggregate eine Abschätzung des benötigten Flächenbedarfs. Eine Kostenschätzung wurde nicht durchgeführt, da die Anzahl verschiedener Ausführungsvarianten, bspw. pneumatischer vs. mechanischer Transport oder Verschaltung / Design von Mühlen und Sieben, sowie aktuell gewonnene Projektergebnisse zu einer Vielzahl an Schätzungen führen würde, jedoch wurden sämtliche Prozess-Aggregate derart ausgearbeitet, dass eine erste Kostenschätzung auf Basis der verfahrenstechnischen Parameter möglich ist.

Ergebnisse des AP 1.6

Die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten können in den folgenden Dokumenten zusammengefasst werden:

- Fließbild des Pyrolyse-Prozess inklusive Temperatur- und Druckprofil,
- Energie- und Massenbilanz für eine Anlage spezifischer Wasserstoffkapazität aus Methanpyrolyse mit geschlossenen Gas- und Feststoffkreisläufen,
- Detailinformationen zu den einzelnen Prozess-Aggregaten, u.a. bestehend aus Apparate-liste, Auslegungshinweisen, verfahrenstechnischen Parametern und einer Abschätzung des Flächenbedarfs.

Arbeitspaket (AP) 1.7: Alternative, zwangsbewegende Reaktionsapparate für die ohmsch beheizte Methanpyrolyse

In AP 1.7 wurden alternative Reaktoren untersucht, die sich im Gegensatz zu einem Wanderbett durch eine erzwungene Bewegung der Kohlenstoffpartikel auszeichnen. Auch in diesem Fall erfolgt die elektrische Beheizung durch ohmschen Widerstand. Im Zuge der Bearbeitung wurden verschiedene Aspekte zur Feststoffein- und -ausschleusung, Gasdurchführung, Beheizung sowie konstruktive Merkmale betrachtet. Durch eine intensiviertere Partikeldynamik vergrößert sich das Betriebsfenster des Reaktors, und die Wirtschaftlichkeit verbessert sich. Aufgrund der Bewegung der Partikel können sich keine Kohlenstoffbrücken zwischen den Partikeln ausbilden, und es entstehen folglich

keine Agglomerate. Des Weiteren verhält sich der Massenstrom der Feststoffrückführung antiproportional zur Kohlenstoffabscheidung. Je mehr Kohlenstoff pro Volumenelement abgeschieden werden kann, desto weniger Kohlenstoffmaterial wird im Kreis gefahren. Der kleinere Massenstrom steht naheliegend im direkten Zusammenhang mit geringeren Prozesskosten.

Durchgeführte Arbeiten in AP 1.7

Im Arbeitspaket 1.7 wurden Ansätze zur Aufrechterhaltung des Partikelflusses bzw. Reaktorkonzepte für einen stabilen Reaktorbetrieb, bei höheren Methanumsatzgraden, erarbeitet. Hierzu wurde das Ausgangssystem modelliert und das Modell zunächst validiert. Zur Kalibrierung der Simulation wurde Partikelmaterial in den Laboren von tkIS experimentell vermessen. Hierzu zählen Kontakteigenschaften, wie Kontaktwinkel, Schüttwinkel, Abzugswinkel, Rollwinkel, Wandreibungswinkel, Innerer Reibungswinkel, Feststoffdichte, Schüttdichte, Elastizitätsmodul, Wärmeleitfähigkeit und Poissonzahl. Neben den Eigenschaften der Partikel wurden die Eigenschaften des Stahlkonus und der Ausmauerung charakterisiert, da diese Bestandteile des implementierten Modells sind. Ausgehend von dem validierten Modell wurden unterschiedliche passive und aktive Maßnahmen zur Intensivierung der Partikeldynamik entwickelt, im Modell implementiert und simulativ abgeklärt. Vielversprechende Konzepte wurden im nächsten Schritt durch experimentelle Studien eingehend untersucht.

Ergebnisse des AP 1.7

In AP 1.7 wurde das Reaktorsystem modelliert und auf Basis von experimentellen Ergebnissen kalibriert. Die physikalischen Eigenschaften von Partikelmaterial, Ausmauerung und Stahlkonus wurden experimentell vermessen und im Modell berücksichtigt. Zunächst haben Simulationsstudien bestätigt, dass ohne Maßnahmen zur Intensivierung der Partikelrelativbewegung nahezu keine Relativbewegung vorliegt. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei experimentellen Versuchen und hat die Untersuchungen, die Inhalt dieses Arbeitspaketes sind, veranlasst.

Des Weiteren wurde eine Vielzahl von Ansätzen für die Intensivierung der Partikelrelativbewegung in der heißen Zone des Reaktors konzipiert, modelliert und über Simulationsstudien abgeklärt. Es hat sich gezeigt, dass einige der Ansätze zu der gewünschten Intensivierung der Partikeldynamik führen. Nach einer technoökonomischen Bewertung wurden vielversprechende Konzepte selektiert und experimentell eingehender untersucht. In den experimentellen Untersuchungen haben sich die

positiven Ergebnisse aus den Simulationsstudien bestätigt. Damit stehen vielversprechende technische Konzepte zur Lösung dieser zentralen Problemstellung, der Kohlenstoffbrückenbildung zur Verfü- gung.

6 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens durch andere Stellen

Auf dem Gebiet der Methanpyrolyse sind während der Durchführung dieses Forschungsvorhabens keine Fortschritte durch andere Stellen bekannt geworden, die eine Verwertung der Ergebnisse grundsätzlich verhindern. Die Methanpyrolyse nach der Wanderbettverfahren wird weiterhin ausschließlich von diesem Konsortium verfolgt, zudem zeigt der ökonomische Vergleich der Pyrolyse- technologien, dass die Technologie ein hohes wirtschaftliches Potenzial hat.

Es sind jedoch Aktivitäten zur Entwicklung und Kommerzialisierung von Methanpyrolyse-Technolo- gien bekannt, die mittelfristig Einfluss auf eine Verwertung der Technologie haben können.

Forschungseinrichtungen:

Zwischen 2013 und 2016 wurden Ergebnisse eines Methanpyrolyseentwicklungsprojektes des Insti- tute for Advanced Sustainability Studies (IASS), dem Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) und der RWTH Aachen zu Laborversuchen publiziert. Untersucht wurde die Methanpyrolyse im Flüssigme- tallreaktor mit Entstehung eines rußartigen Kohlenstoffs.(1–3) Dieses Konzept wird in einem Folge- projekt von KIT und Wintershall Dea weiterentwickelt. Ziel ist es die Grundlagen für einen zukünftigen industriellen Einsatz der Technologie zu schaffen.

Weitere Konzepte wurden von der TU Dortmund untersucht und Ergebnisse publiziert.(4, 5)

Vergleichsbetrachtungen verschiedener Prozesse der Methanpyrolyse auf Basis von Laborversu- chen bzw. thermodynamischen Rechnungen und orientierenden Kostenschätzungen sind 2014 (6), 2016 (7) und 2017 (8) veröffentlicht worden.

In (6) wird ein abschnittsweise zyklisches Konzept der katalytischen Methanpyrolyse mit den Teilre- aktionen $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ und $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ betrachtet, welches auf die Bruttogleichung $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ einer Methandampfreformierung mit Shift-Reaktion führt. Ein Vorteil des Kon- zepts mit Methanpyrolyse wird in einem geringeren Temperaturniveau und damit einhergehender

CO₂-Fußabdruck-Verringerung des Prozesses gegenüber Methandampfreformierung mit Shift-Reaktion gesehen, ohne dass dies quantifiziert wird. Ein Kostenvergleich zeigt etwas höhere Kosten des methanpyrolysebasierten Konzepts, die durch verbesserte Katalysatoren sinken sollen, so dass die Kosten mit der Methandampfreformierung plus Shift wettbewerbsfähig werden. Aus Sicht des Konsortiums ist allenfalls mit einer geringen Verbesserung des CO₂-Fußabdrucks durch den in (6) dargestellten Prozess zu rechnen, und die Technologie der abschnittsweise zyklischen und katalytischen Fahrweise ist in einem frühen F&E-Stadium.

(7) untersucht vier Prozessvarianten der Methanpyrolyse zur H₂-Erzeugung mit anschließender Verstromung. Die Stromerzeugungskosten ergeben sich ohne Kohlenstoffvergütung 12 bis 58 % höher als bei der methanbasierten Stromerzeugung. Mit einer Vergütung des Kohlenstoffs > 700 €/t werden die Stromerzeugungskosten vergleichbar mit der methanbasierten Stromerzeugung. Aus Sicht des Konsortiums sind zum einen die Kosten für die methanpyrolysebasierten Verfahren eher zu gering abgeschätzt, und zum anderen sind die Kohlenstoffmärkte für die Kohlenstoffvermarktung nicht groß genug, um die bei einer umfangreichen Stromerzeugung aus Pyrolysewasserstoff anfallenden Kohlenstoffmengen zu den anvisierten Vergütungen aufzunehmen.

Methanpyrolyse im Flüssigmetallreaktor wird in (8) in verschiedenen Prozessvarianten betrachtet. Der Vergleich mit Dampfreformierung mit Shift-Reaktion zur H₂-Erzeugung zeigt Vorteile beim CO₂-Fußabdruck von 0 bis 3,1 kg CO₂/kg H₂ gegenüber 11,5 kg CO₂/kg H₂ bei der Dampfreformierung mit Shift-Reaktion. Die Kosten sind für die Methanpyrolyseprozesse ca. 50% höher als für eine Dampfreformierung mit Shift-Reaktion. Kohlenstoffvergütung und Umsatz werden als entscheidend für die Wirtschaftlichkeit der Methanpyrolyseprozesse genannt. Aus Sicht des Konsortiums sind das Flüssigmetallverfahren noch im frühen Entwicklungsstadium und die Kosten eher unterschätzt. Technologisch bestehen noch große Risiken bei der Skalierung und bei der Kohlenstoffseparation.

Start-Ups:

Im Bereich der Lichtbogenpyrolyse hat die Firma Monolith Materials in Nebraska, USA eine kommerzielle Anlage zur Methanpyrolyse in Betrieb genommen und den Wasserstoff für die Herstellung von grünem Ammoniak eingesetzt.(9) Der entstehende Ruß wird im Reifenrußmarkt verwertet, der auf ca. 8 Millionen t pro Jahr begrenzt ist.

Das Start-up Hazer Group in Australien befasst sich mit einer katalytischen Methanpyrolyse und dem Ziel, das durch den Katalysator verunreinigte Kohlenstoffprodukt zu reinigen und zu verwerten. Geplant ist der Schritt aus Laborversuchen in eine Pilotanlage.(10)

CZero verfolgt einen Ansatz, bei dem eine Flüssigmetallschmelze auf eine Temperatur oberhalb von 800 °C erwärmt wird und das Feedgas in einer aufsteigenden Blasensäule zersetzt. Mittels einer zweiten, flüssigen Phase, einem Salz, wird der Pyrolysekohlenstoff von dem Produktgasgemisch separiert.(11)

Das Start-up Ekona nutzt für den Energieeintrag in eine Gasphasenpyrolyse, eine Impuls-Verbrennung von Off- und Produkt-Gasen. Dieses Verfahren ist angelehnt an das konventionelle Furnace-Black-Verfahren zur Herstellung von Reifenrußen.(12)

7 Schutzrechtsanmeldungen und Veröffentlichungen zum Forschungsvorhaben

Ergebnisse des Vorhabens wurden an folgenden Stellen veröffentlicht:

- N. Antweiler, D.W. Agar: Methanpyrolyse, Webseminar: P2X – From Production to Application, 08. Dezember 2020

Folgende Schutzrechtsanmeldungen wurden eingereicht:

- tkIS: Reaktor und Verfahren zur Pyrolyse von kohlenwasserstoffhaltigen Fluiden 15.03.2021, DE 102021202465A1.

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im vorliegenden Forschungsvorhaben wurde in einem Verfahrensvergleich wasserstofferzeugender Verfahren die Wirtschaftlichkeit der hier entwickelten Methanpyrolyse nach dem Wanderbettverfahren untersucht. Hierzu wurden in Untervorhaben 0 die bekannten Wasserstoffverfahren in unterschiedlichen Szenarien volkswirtschaftlicher Rahmenbedingungen und Sensitivitätsanalysen mit einander verglichen. Innerhalb der Pyrolysetechnologien ist das Wanderbettverfahren in CAPEX und OPEX am günstigsten. Das Verhältnis von Erdgaspreis zu Strompreis entscheidet darüber, ob sich Pyrolyse- und Reformertechnologien gegenüber der Wasserelektrolyse durchsetzen können. Ein besonderer Hebel stellt der Zertifikatpreis dar. Da die Pyrolysetechnologien einen deutlich geringeren CO₂-Fußabdruck als die Dampfreformierung aufweisen, sind die Herstellkosten des Wanderbettver-

fahrens, bei entsprechend hohen Preisen der Zertifikate, geringer. Ob Technologien mit CCS wirtschaftlich sind, entscheidet, neben der grundsätzlichen Verfügbarkeit, die von Politik und Infrastruktur abhängen, der Differenzpreis von Zertifikaten und Kosten für CCS. Ist CCS nicht verfügbar, liegt ein breites Fenster volkswirtschaftlicher Rahmenbedingungen vor, die die Wanderbetttechnologie zum Wasserstoffverfahren mit den geringsten Herstellkosten machen.

In Untervorhaben 1 wurde der Methanpyrolyse-Prozess nach dem Wanderbettverfahren weiterentwickelt. Ein erhebliches, technisches Risiko für den Erfolg des Reaktorkonzeptes resultiert aus den Kohlenstoffablagerungen auf und zwischen den Partikeln. Im Vorhaben wurde eine Vielzahl von Konzepten für die Intensivierung der Partikelrelativbewegung in der heißen Zone des Reaktors entwickelt, modelliert und in einem experimentell validierten Modell abgeklärt. Es hat sich gezeigt, dass einige der Ansätze zu der gewünschten Intensivierung der Partikeldynamik führen. Unter Abwägung des technischen Aufwandes wurde ein vielversprechendes Konzept selektiert und experimentell untersucht. In den experimentellen Untersuchungen haben sich die positiven Ergebnisse aus den Simulationsstudien bestätigt. Damit steht ein vielversprechendes, technisches Konzept zur Lösung dieser zentralen Problemstellung der Kohlenstoffbrückenbildung zur Verfügung. Der nächste Entwicklungsschritt der Methanpyrolysetechnologie ist die Abbildung des gesamten Prozesses unter Schließung der Kreisläufe, insbesondere des Kohlenstoffkreislaufes. Hierzu wurde von tkIS ein Anlagenkonzept für eine Greenfield-Pilotanlage mit einer Wasserstoff-Kapazität von 1,000 Nm³/h aufgestellt. Das Prozesskonzept, einschließlich Apparatliste, erstellte Massen- und Energiebilanz und Anlagen-Flächenbedarf, bereitet den nächsten Schritt, die Pilotanlagenphase, vor.

Die Methanpyrolyse wird nach Abschluss des F&E-Projektes als eine interessante Technologie zur Herstellung von Wasserstoff mit geringen CO₂-Emissionen und zu wettbewerbsfähigen Kosten eingeschätzt. Anwendungspotentiale bestehen besonders im großen industriellen Maßstab in Chemie-, Petrochemie- und Stahlindustrie.

9 Literaturverzeichnis

1. Abánades, A.; Rubbia, C.; Salmieri, D. Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy [Online]* **2013**, No. 38, 8491–8496.
2. Geißler, T.; Plevan M.; Abánades, A.; Heinzl, A.; Mehravaran, K.; Rathnam, R. K.; Rubbia, C.; Salmieri, D.; Stoppel, L.; Stückrad, S.; Weisenburger, A.; Wenninger, H.; Wetzel, T. Experimental investigation and thermo-chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *International Journal of Hydrogen Energy [Online]* **2015**, No. 40, 14134–14146.
3. Postels, S.; Abánades, A.; Assen, N. von der; Rathnam, R. K.; Stückrad, S.; Bardow, A. Life cycle assessment of hydrogen production by thermal cracking of methane based on liquid-metal technology. *International Journal of Hydrogen Energy [Online]* **2016**, No. 41, 23204–23212.
4. Munera Parra, A. A.; Agar, D. W. Molten metal capillary reactor for the high-temperature pyrolysis of methane. *International Journal of Hydrogen Energy [Online]* **2017**, No. 42, 13641–13648.
5. Schultz, I.; Agar, D. W. Decarbonisation of fossil energy via methane pyrolysis using two reactor concepts: Fluid wall flow reactor and molten metal capillary reactor. *International Journal of Hydrogen Energy [Online]* **2015**, No. 40, 11422–11427.
6. Mondal, K. C.; Ramesh Chandran, S. Evaluation of the economic impact of hydrogen production by methane decomposition with steam reforming of methane process. *International Journal of Hydrogen Energy [Online]* **2014**, No. 39, 9670–9674.
7. Keipi, T.; Hankalin, V.; Nummelin, J.; Raiko, R. Techno-economic analysis of four concepts for thermal decomposition of methane: Reduction of CO₂ emissions in natural gas combustion. *Energy Conversion and Management [Online]* **2016**, No. 110, 1–12.
8. Parkinson, B.; Matthews, J. W.; McConaughy, T. B.; Upham, D. C.; McFarland, E. W. Techno-Economic Analysis of Methane Pyrolysis in Molten Metals: Decarbonizing Natural Gas. *Chem. Eng. Technol. [Online]* **2017**, No. 40, 1022–1030.
9. MONOLITH. <https://monolith-corp.com/methane-pyrolysis>.

10. Hazer. <https://hazergroup.com.au/>.
11. CZero. <https://www.czero.energy/>.
12. EKONA. <https://www.ekonapower.com/>.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Methanpyrolyse Me²H₂

Forschung und Entwicklung zu Methanpyrolyse

Förderkennzeichen: 03SF0571D

Laufzeit der Forschungsarbeit: 01.06.2019 – 31.05.2022

Schlussbericht

von:

Dr. Nicolai Antweiler, Dr. Denis Krotov, Dr. Matthias Krüger, Dr. Nils Tenhumberg, Thomas Werner;

thyssenkrupp Industrial Solutions AG

Projektleiter der tkIS AG: Antweiler, Nicolai

nicolai.antweiler@thyssenkrupp.com

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Kurzfassung

Das Gesamtziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines Verfahrens für eine wettbewerbsfähige, energieeffiziente, klimafreundliche und industrielle Wasserstofferzeugung durch Methanpyrolyse.

Das Vorhaben „Methanpyrolyse“ (Me^2H_2) knüpft an das Vorläuferprojekt „Feste und Fluide Produkte aus Gas“ (FfPaG) an. Im Projekt FfPaG wurden ein technisches Reaktor- und Prozesskonzept für die thermische Zersetzung von Methan entwickelt, welche auf einem Wanderbett mit ohmscher Beheizung basieren. Mittels einer Anlage im Labormaßstab konnte ein Proof of Principle des Reaktorkonzeptes erreicht werden. Im Vorhaben Me^2H_2 wurden zwei verschiedene Verfahren zur endothermen Zersetzung von Methan untersucht und weiterentwickelt, eines beheizt durch eine ohmsche Beheizung (Untervorhaben 1) und eines durch ein nicht-thermisches Plasma (Untervorhaben 2). Die Wirtschaftlichkeit der Technologien im Wettbewerbsumfeld wasserstofferzeugender Verfahren unter sich verändernden Rahmenbedingungen der Rohstoff- und Energielandschaft wurde im Untervorhaben 0 „Zukunftsszenarien H_2 -Erzeugung“ betrachtet. Diese Arbeiten wurden ergänzt durch sondierende Arbeiten zu Optionen für die Verwertung von großtechnischen Pyrolysekohlenstoffmengen im Untervorhaben 3 „Kohlenstoff-Verwertung“ und Detailuntersuchungen zu den reaktionstechnischen Grundlagen der Methanpyrolyse im Untervorhaben 4 „Physikochemische Grundlagen“.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung im Untervorhaben 0 hat gezeigt, dass die Methanpyrolyse nach dem Wanderbettverfahren über große Bereiche volkswirtschaftlicher Rahmenbedingungen gegenüber konkurrierenden Wasserstoff-Herstellungsverfahren wirtschaftlich ist und deutlich geringere Kohlenstoffdioxidemissionen, ausgedrückt durch den CO_2 -Fussabdruck, im Vergleich zu konventionellen Wasserstoffverfahren aufweist. Entscheidend für den Erfolg der Technologie sind das Verhältnis von Erdgaspreis zu Strompreis und die Zertifikatkosten für Kohlenstoffdioxid. Zum einen kann sich die Methanpyrolyse gegenüber konventionellen, etablierten Technologien, wie bspw. der Dampfreformierung von Methan, durchsetzen, wenn der Zertifikatpreis die günstigeren Herstellkosten eines optimierten Verfahrens kompensiert, zum anderen setzt sich die Methanpyrolyse mit steigenden Strompreisen und sinkenden Erdgaspreisen gegenüber alternativen, grünen

Technologien durch. Diese Betrachtungen sind die Basis für weitere Entwicklungsarbeiten, da wirtschaftliche Erfolgsaussichten der Technologie in Aussicht gestellt werden.

Im Untervorhaben 1 wurden durch thyssenkrupp Industrial Solutions (tkIS) alternative Reaktionsapparate für die Methanpyrolyse zur Intensivierung der Partikelrelativbewegung konzipiert und entwickelt. Die Konzeptideen für die alternativen Reaktionsapparate wurden in einem validierten Modell simulativ untersucht, und vielversprechende Ergebnisse ausgewählter Konzepte wurden in weiteren experimentellen Untersuchungen validiert. Es konnten Ansätze zur Stabilisierung des Reaktorbetriebes identifiziert und entwickelt werden, die keine vollständige Abkehr vom Wanderbettkonzept erfordern und somit direkt zum Erfolg des ohmsch beheizten Wanderbettverfahrens beitragen. Darüber hinaus wurden in Simulationsstudien alternative, zwangsbewegte Reaktorkonzepte abgeklärt, die im Falle eines Scheiterns des Wanderbettkonzeptes zur Anwendung kommen könnten.

Für die weitere Entwicklung der Technologie sind die Schließung der Stoffkreisläufe, insbesondere des Kohlenstoffkreislaufes, und die Erzielung eines stabilen Dauerbetriebes erforderlich. tkIS hat mit der Erstellung eines Greenfield-Pilotanlagenkonzeptes für eine Methanpyrolyseanlage mit einer Wasserstoffkapazität von 1,000 Nm³/h diesen Schritt vorbereitet.

Die Methanpyrolyse wird nach Abschluss des F&E-Projektes weiterhin als interessante Technologie zur Herstellung von Wasserstoff mit geringen CO₂-Emissionen und zu wettbewerbsfähigen Kosten eingeschätzt. Anwendungspotentiale bestehen besonders im großen industriellen Maßstab in der Chemie-, Petrochemie-, Aluminium- und Stahlindustrie.