ALTERNATIVE PRODUKTIONSMETHODEN VON WASSERSTOFF AM BEISPIEL VON HOCHTEMPERATUR-SOLARTHERMIE

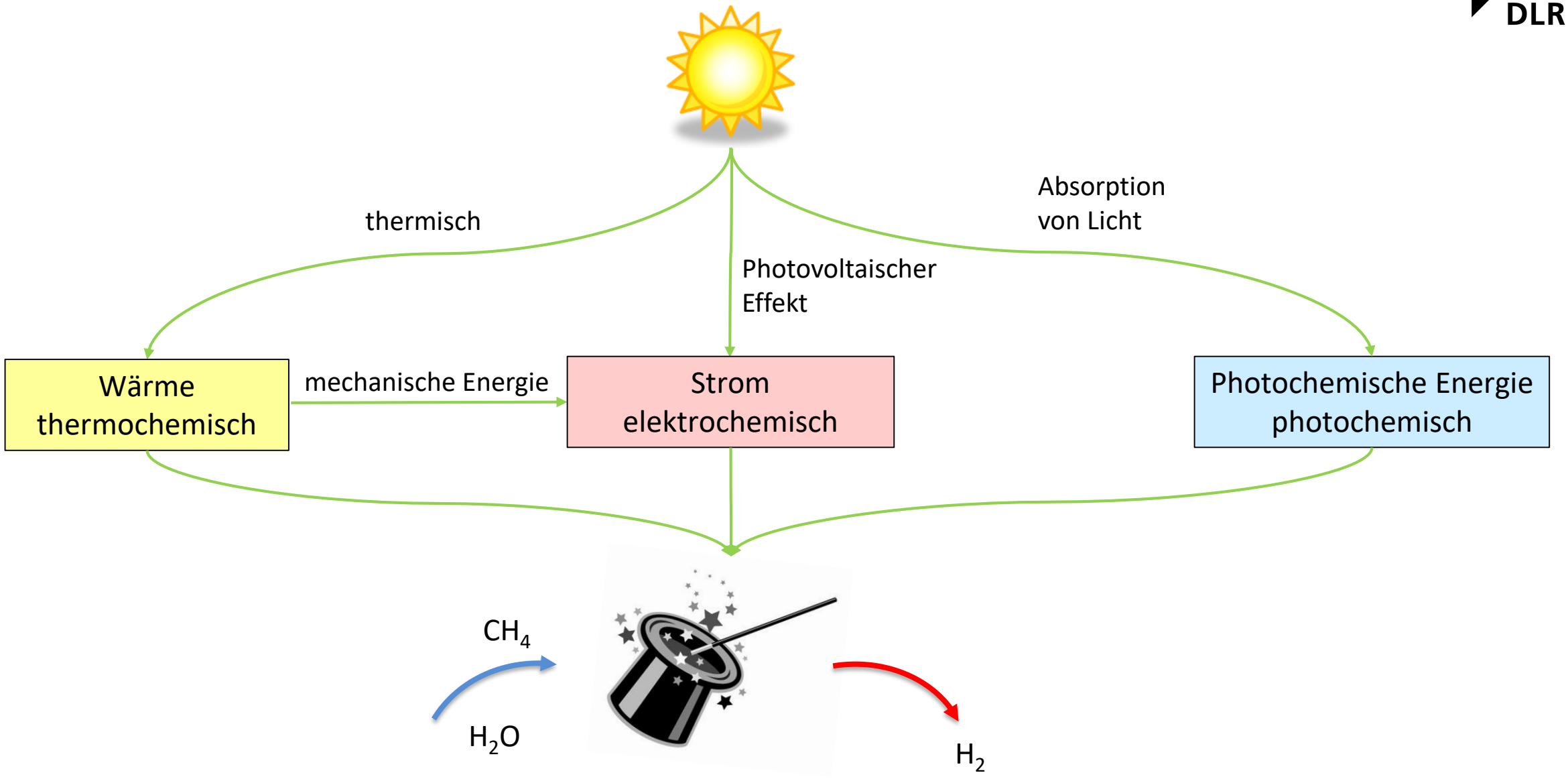
Martina Neises-von Puttkamer

Institut für Future Fuels

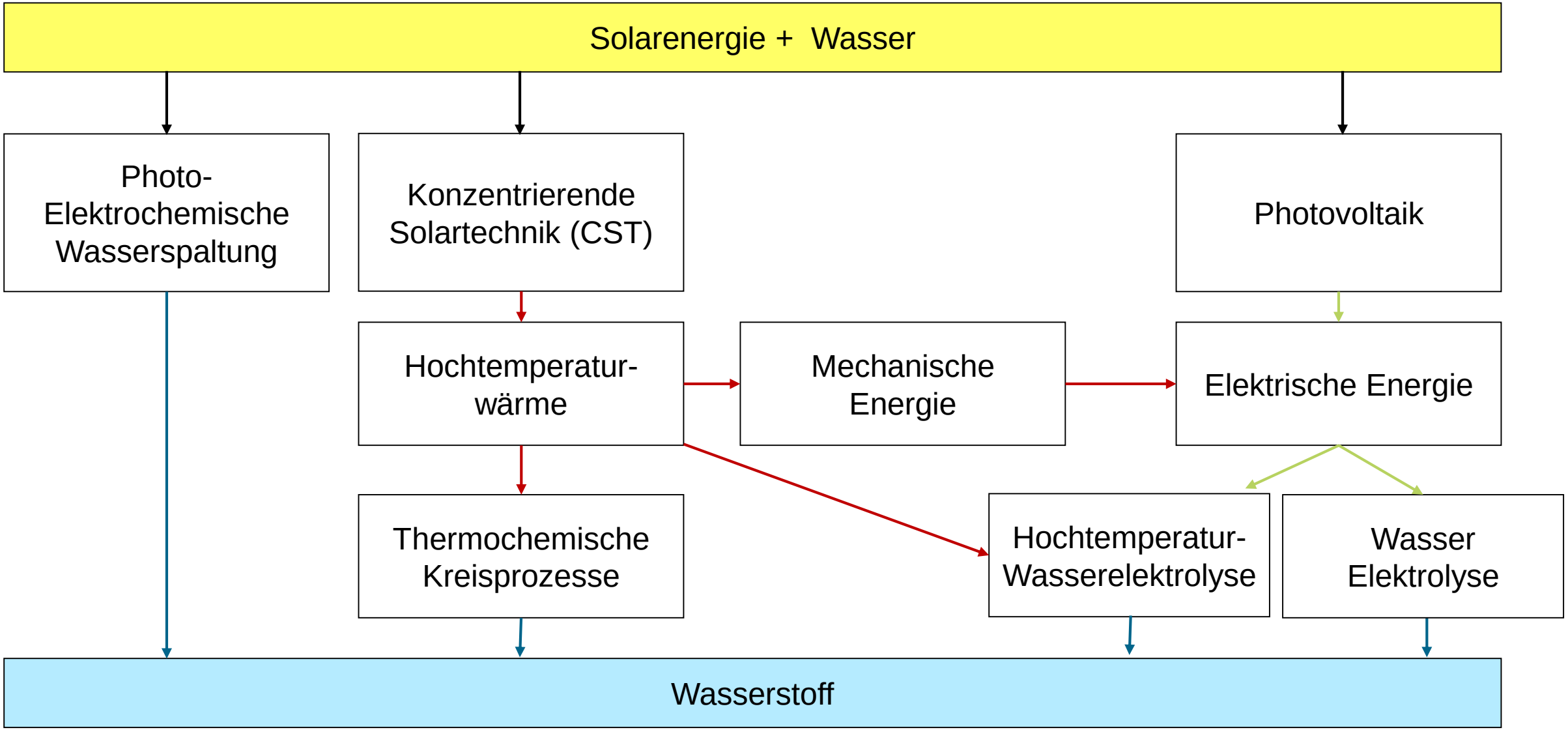
DLR, Jülich

DLR

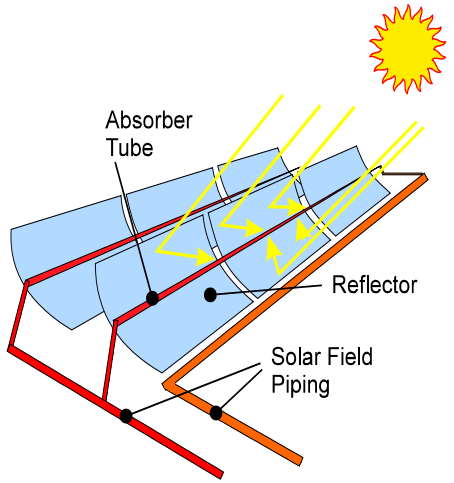
Von der Sonne zum Wasserstoff

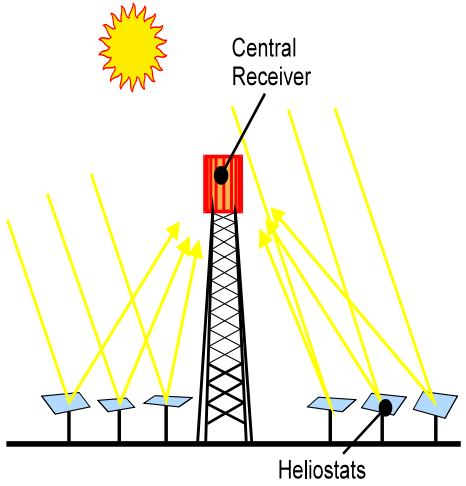


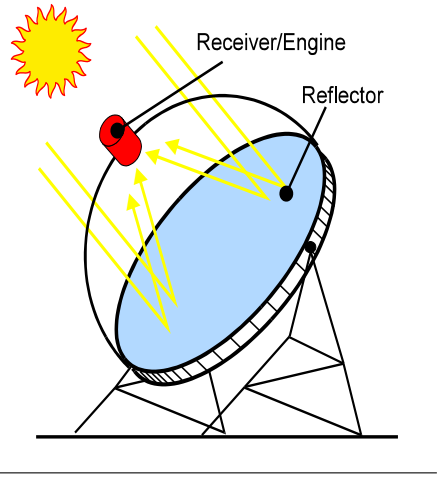
Solare Wasserstoffherstellungsverfahren



Konzentrierende Solartechnik







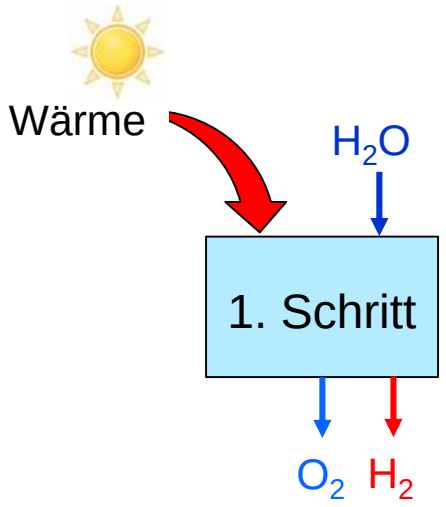
Parabolrinne

Solarturm

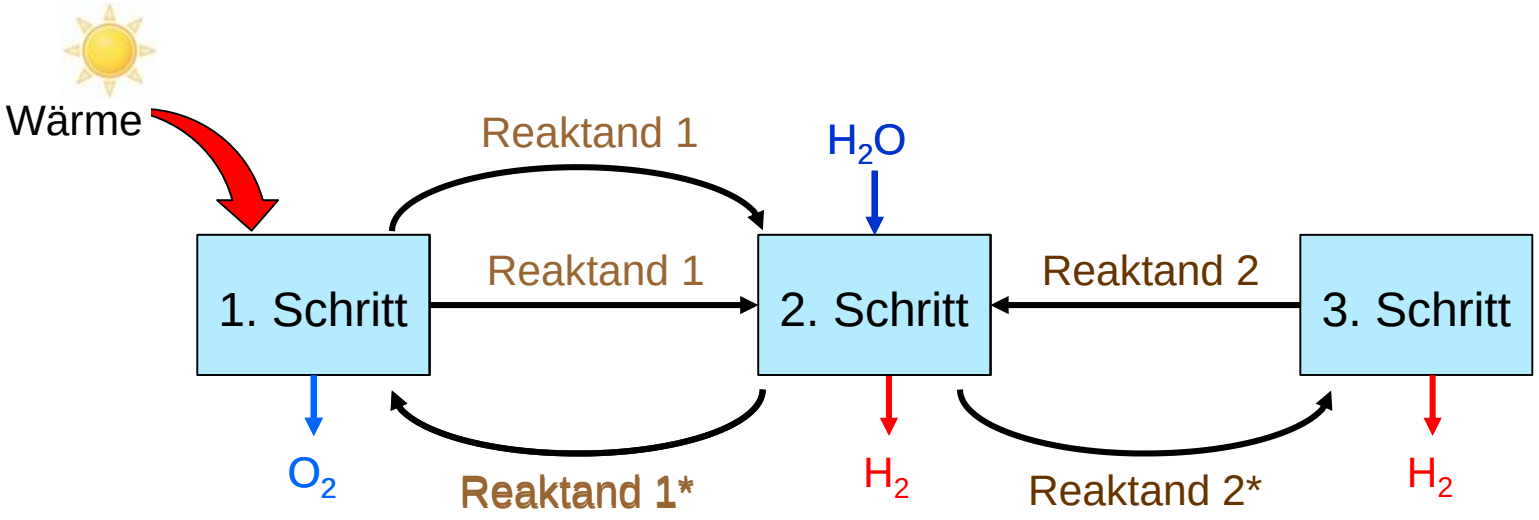
Dish

400 °C 1000 °C 2000 °C

Thermochemische Kreisprozesse

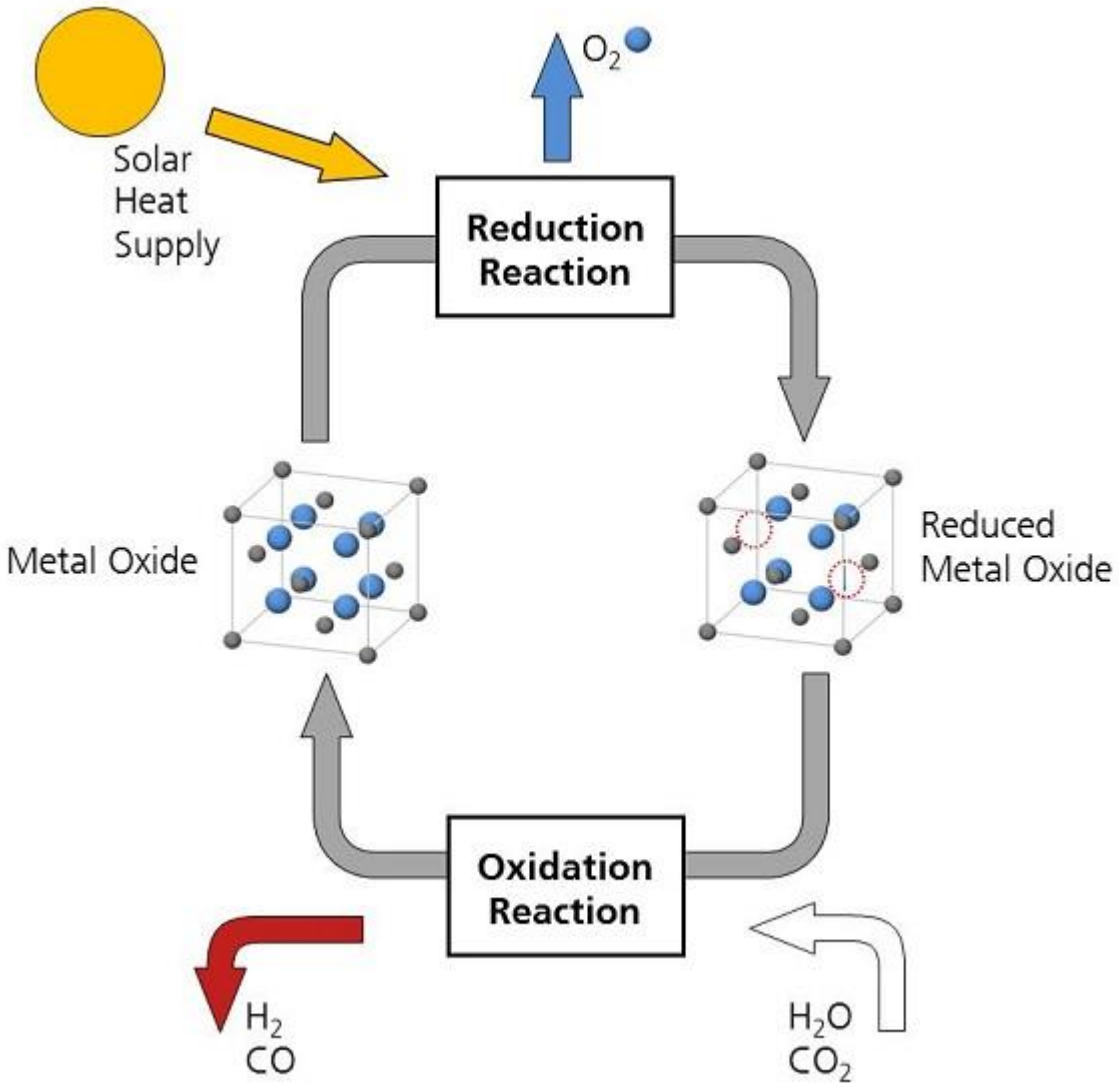


Gesamtreaktion: $H_2O \rightarrow H_2 + ½\ O_2$



- Je mehr Prozessschritte, desto niedriger die maximale Temperatur
- Kombinationen von thermo- und elektrochemischen Schritten möglich

Schema des zweistufigen Kreisprozesses mit Metalloxiden



reaction with cerium oxide

1st step: **Reduction**

$$CeO_2 \rightarrow CeO_{2-\delta} + \frac{\delta}{2} O_2$$

1500 °C, reduced p_{O2}

2nd step: **Oxidation**

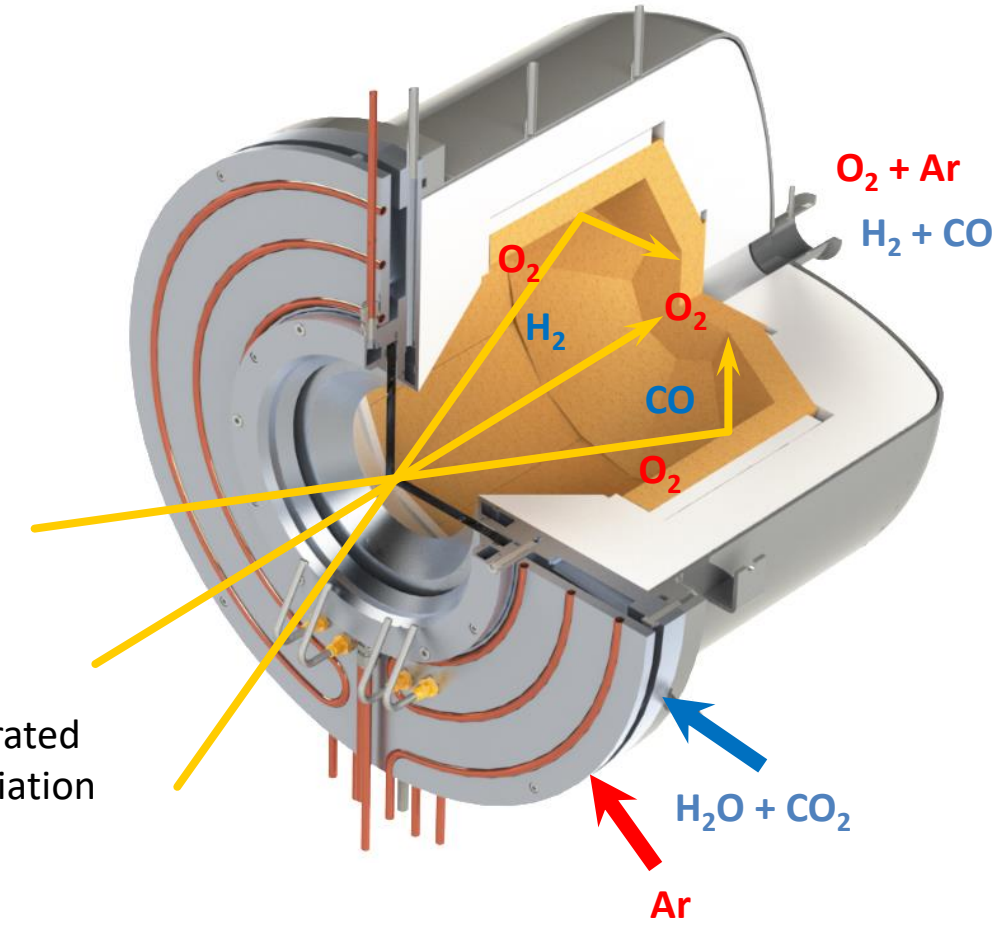
$$CeO_{2-\delta} + \delta H_2O \rightarrow CeO_2 + \delta H_2$$

$$CeO_{2-\delta} + \delta CO_2 \rightarrow CeO_2 + \delta CO$$

900 °C, atmospheric pressure

Projekt Sun to Liquid

- Ceroxid als feste Struktur



Source: adapted from ETH Sun2Liquid schematics

Sun2Liquid Anlage in Móstoles, Spanien

https://www.sun-to-liquid.eu/

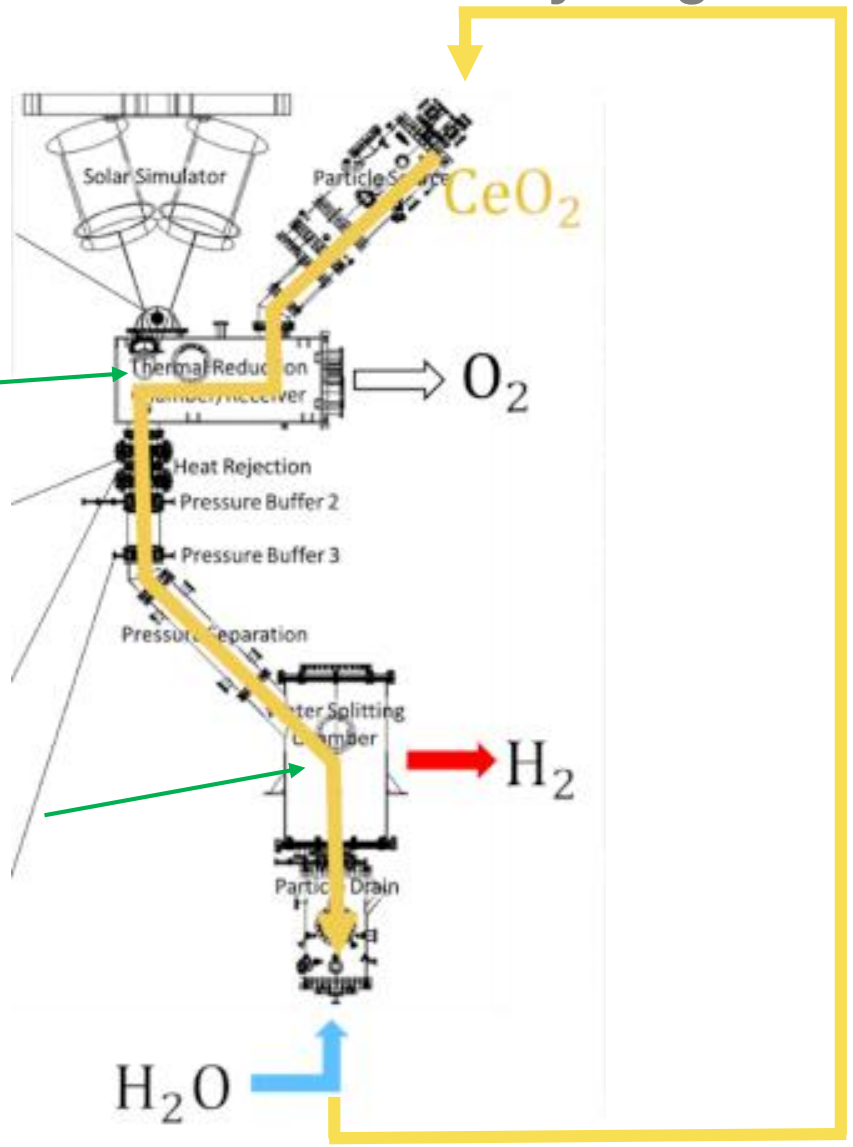
Projekt HESTHY

High Efficiency Solar Thermochemical Reactor for Hydrogen Production

- Ceroxid als Partikel
- Reduktion unter reduziertem Druck anstatt mit Spülgas

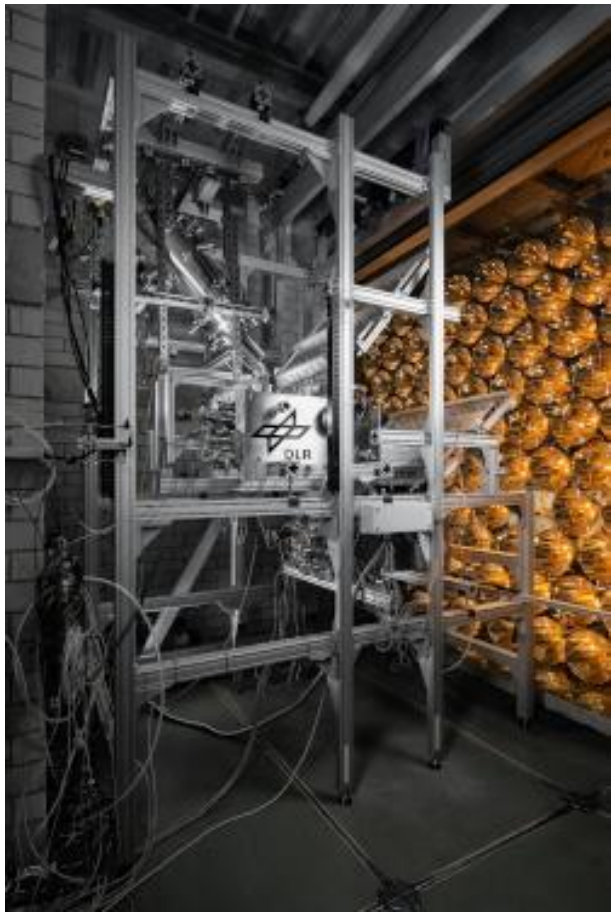
Reduktionskammer

Wasserspaltungs-kammer



DOE-STCH Project (2015-2017)

Projekt HESTHY2
Advancing Particle Receiver Design for Commercialization of Solar Thermochemical Fuels and Ammonia Production

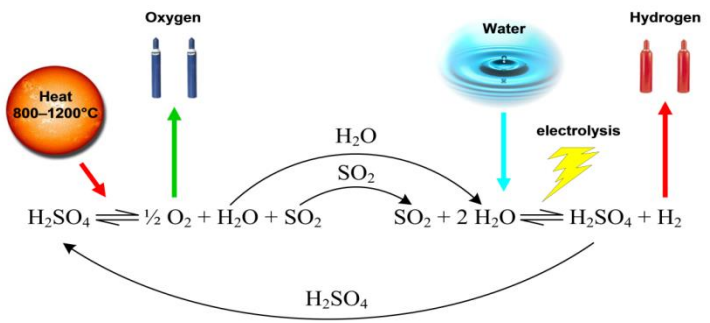


HESTHY-Receiver im Synlight des DLR (2023)

Schwefelsäure-basierte Kreisprozesse

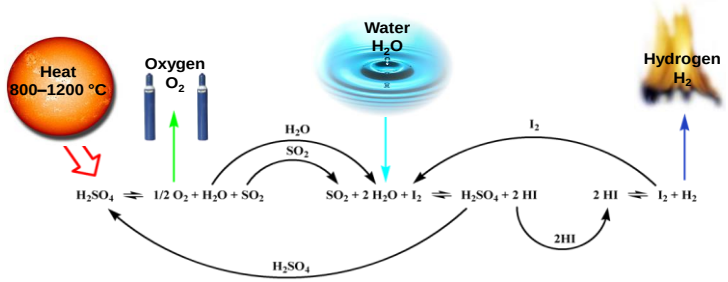
(a) the Hybrid Sulphur cycle

	Reaction	Temperature
Sulphuric acid decomposition	$H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2O(g) + SO_3(g)$	450-500°C
	$SO_3(g) \rightarrow SO_2(g) + ½\ O_2\ (g)$	700-950°C
Electrolysis	$2\ H_2O + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2\ (g)$	
Anode:	$SO_2 + 2\ H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\ H^+ + 2\ e^-$	80°C
Cathode:	$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$	



(b) the Sulphur-Iodine cycle

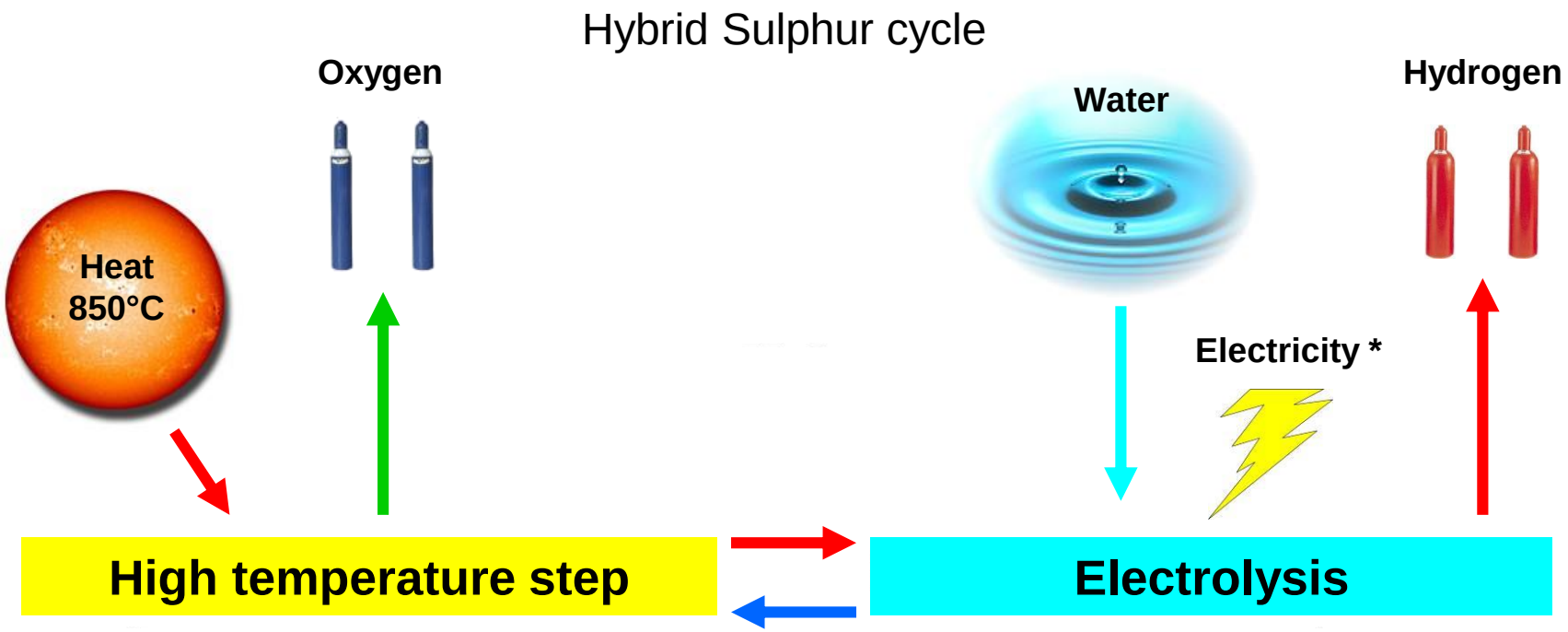
	Reaction	Temperature
Sulphuric acid decomposition	$H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2O(g) + SO_3(g)$	450-500°C
	$SO_3(g) \rightarrow SO_2(g) + ½\ O_2\ (g)$	700-950°C
Bunsen reaction	$2H_2O + SO_2 + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$	25-125°C
HI decomposition	$2HI \rightarrow I_2\ (g) + H_2\ (g)$	127-727°C



(c) the solid Sulphur cycle

	Reaction	Temperature
Sulphuric acid decomposition	$2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_3(g)$	450-500°C
	$2SO_3(g) \rightarrow O_2\ (g) + 2SO_2(g)$	700-950°C
Disproportionation	$2H_2O(l) + 3SO_2(g) \rightarrow 2H_2SO_4(aq) + S(s)$	50-200°C
Sulphur Combustion	$S(l) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$	500-1500°C

Projekte HySelect und Sul4Fuel

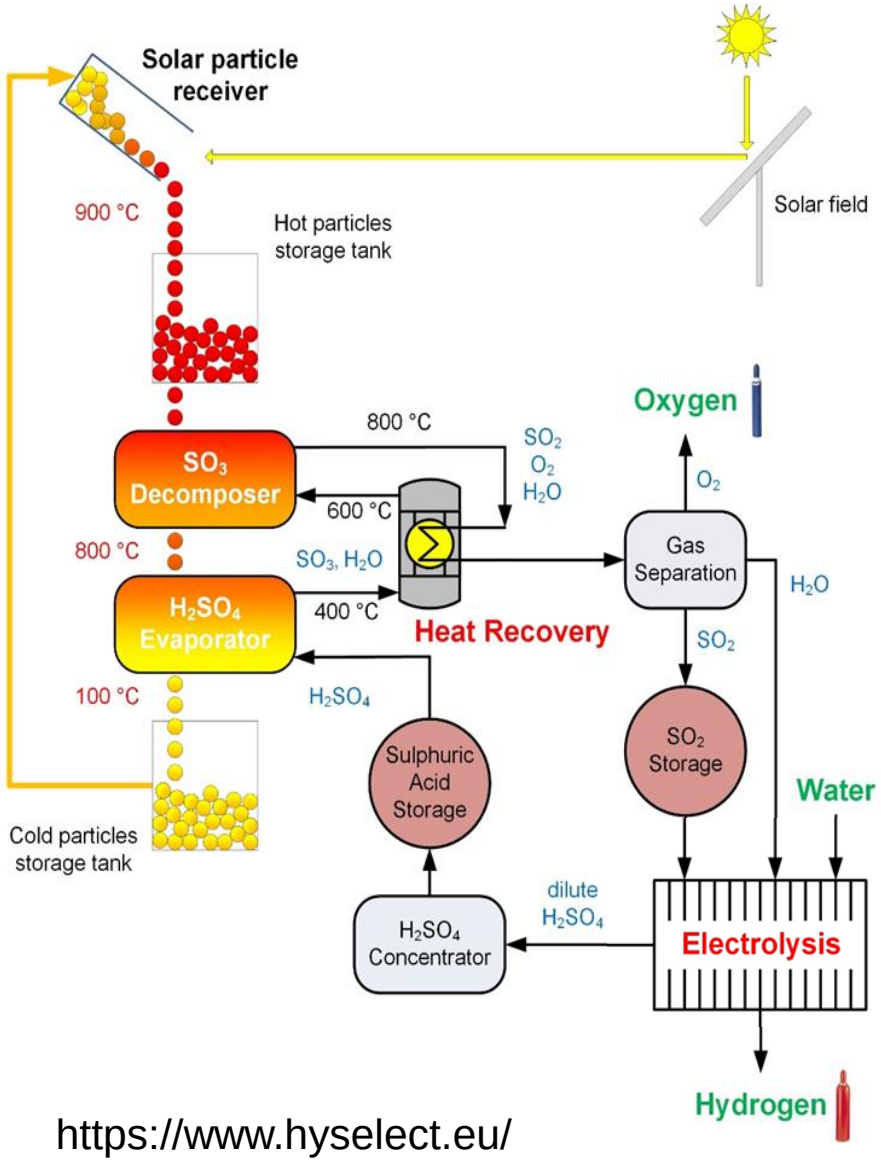


Brecher, et al. (1977) Int J Hydrogen Energ

*) ~14 % of electricity demand of conventional water electrolysis

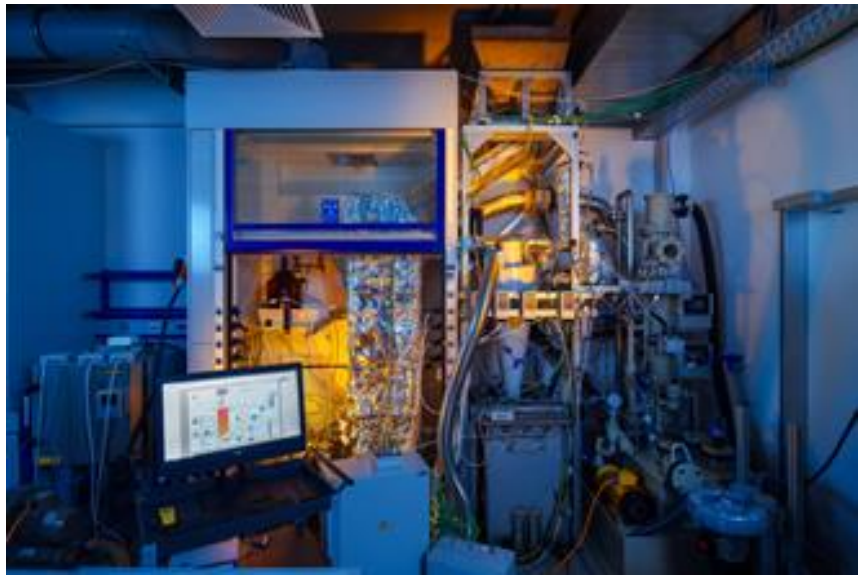
- **HySelect**: efficient water splitting via a flexible solar-powered **Hy**brid thermochemical - **S**ulphur dioxide depolarized **elect**rolysis cycle
- **Sul4Fuel**: Wasserstoff in der Zink-/Schwefel-Industrie – Entwicklung und Testbetrieb einer Pilotanlage zur SO_2-depolarisierten Elektrolyse in den Grillo-Werken Duisburg

Prozessschema



https://www.hyselect.eu/

Particle receiver at solar tower Jülich



SO_3 splitting pilot reactor at DLR

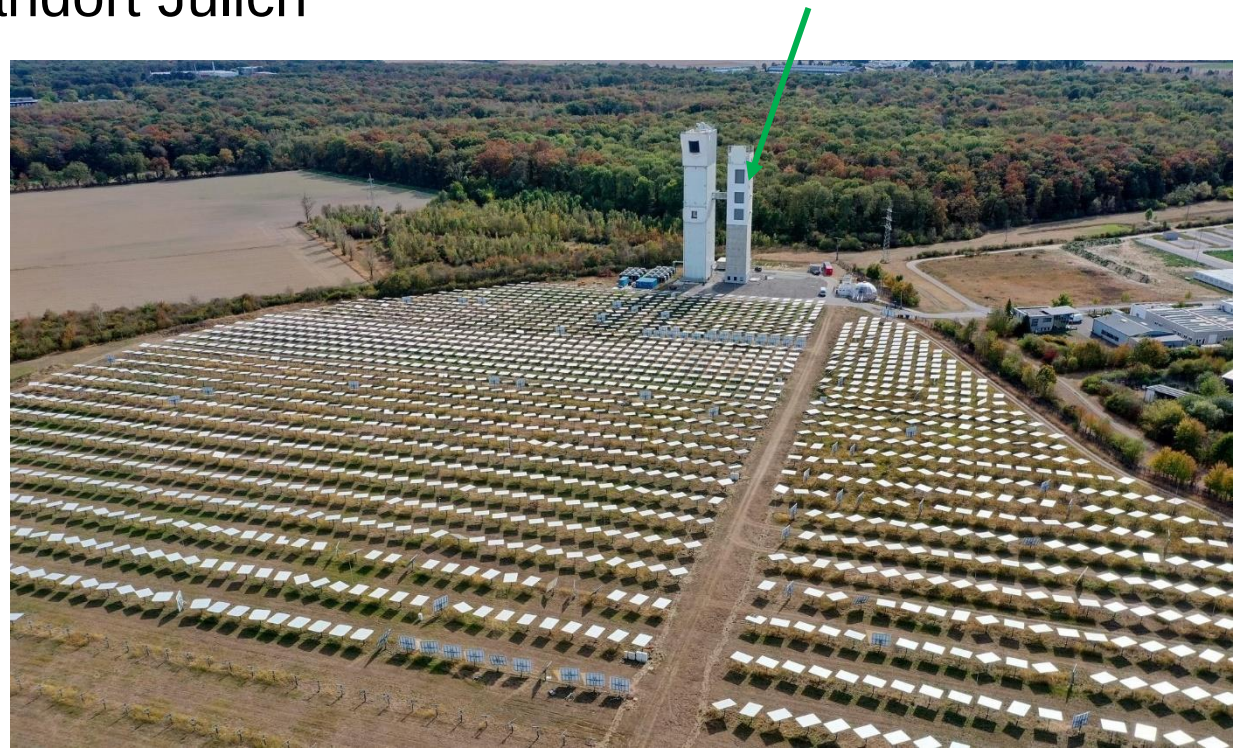
Projektziele

- Weiterentwicklung der Schwefeldioxid Depolarizierten Elektrolyse und der Schwefelsäurespaltung:

  Zur Zeit auf **TRL4 - technology validated in laboratory**

  Ziel am Ende der Projekte **TRL 6 - technology demonstrated in relevant environment**

- Aufbau einer Pilotanlage am DLR Standort Jülich



Aktueller Stand der Wasserstoffproduktion mittels Hochtemperatur-Solarthermie

- Unterschiedliche Prozesse – zur Zeit meist 2- und 3-stufige Prozesse in der Entwicklung
- Einzelne Komponenten der Gesamtprozesse auf unterschiedlichem Entwicklungsstand
- Gesamtanlagen, die den gesamten Prozess demonstrieren gibt es teilweise
  - Geringe Betriebsstunden
  - Nicht optimiert

Herausforderungen and aktuelle Entwicklungen

Materialien

- Materialien, die auch unter schwierigen Bedingungen effizient arbeiten
  - Redox-Materialien und Katalysatoren
  - Kontakt-Materialien
  - Spannungsfeld Effizienz, Lebensdauer, Kosten
  - → Materialentwicklung

Skalierung

- Skalierung in der Größe als auch in der Zeit
  - → Skalierung von einzelnen Komponenten
  - → Aufbau und Erprobung von Pilotanlagen
  - → Langzeitbetrieb

Herausforderungen and aktuelle Entwicklungen

Betriebsstrategie und Prozessführung

- Integration Erneuerbare Energien erfordert einen anderen Betrieb als mit fossilen Energieträgern
  - Spannungsfeld chemischer Prozess, Kunden-Anforderung, Kosten

  → Erprobung von Mess- und Regelungstechnik

  → Intelligente Betriebsführung

  → Einbindung von neuen Methoden der Digitalisierung (Digitale Zwillinge, KI)

Gesamtprozessoptimierung

- Optimierung der Prozesskonfiguration

  → Integration von Wärmerückgewinnung und Energiespeichern

  → Hybridisierung, Integrierte Produktionsanlagen

Prozessbewertung

- Bewertung der Nachhaltigkeit von Prozessen

  → Betrachtung auf unterschiedlichen Ebenen, wie die ökologische, ökonomische, gesellschaftliche

Danke!

Kontakt:

Dr. Martina Neises-von Puttkamer

martina.neises@dlr.de

Telefon +49 2461 93730 314

www.DLR.de/ff

Impressum

Thema:	Alternative Produktionsmethoden von Wasserstoff am Beispiel von Hochtemperatur-Solarthermie
Datum:	14.06.2023
Autor:	Martina Neises-von Puttkamer
Institut:	Institut für Future Fuels
Bildcredits:	Alle Bilder „DLR (CC BY-NC-ND 3.0)“