

Solare Schwefelsäurespaltung in einem volumetrischen Receiver-Reaktor als Schlüsselschritt zur thermo-chemischen Wasserstoffherzeugung

Adam Noglik*, Thomas Rzepczyk, Jim Hinkley¹, Martin Roeb, Christian Sattler

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) e.V.,
Institut für Technische Thermodynamik, Solarforschung,
Linder Höhe, 51147 Köln

Zusammenfassung

Der potentielle künftige Energieträger Wasserstoff kann mit Hilfe von solar beheizten thermo-chemischen Kreisprozessen nachhaltig und umweltverträglich produziert werden. Ein Teilschritt von zwei viel versprechenden Kreisprozessen, dem Schwefel-Iod-Prozess und dem Schwefelsäure-Hybrid-Prozess, ist die Schwefelsäurespaltung. Die dazu benötigte Reaktionswärme kann durch Einkopplung konzentrierter Solarstrahlung in einen Receiver-Reaktor bereitgestellt werden. Ein Testreaktor wurde entwickelt und im Sonnenofen getestet. Die Abhängigkeit des Umsatzes und Wirkungsgrades von verschiedenen Betriebsparametern wurde quantifiziert, um die notwendige Reaktortechnik weiterzuentwickeln und eine Skalierung zu unterstützen.

1 Einführung und Ziele

Eine zentrale Rolle in einer zukünftigen nachhaltigen Energieversorgung könnte Wasserstoff als Energieträger spielen, insbesondere für mobile Anwendungen. Ein möglicher Weg zur Erzeugung von regenerativem Wasserstoff könnte die Verwendung von thermochemischen Kreisprozessen unter Einkopplung von konzentrierter Solarstrahlung sein. Thermochemische Kreisprozesse sind allgemein Prozesse, bei denen Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff durch eine Abfolge von chemischen Reaktionen unter Nutzung von Hilfsstoffen, die im Kreis geführt werden, gespalten wird.

Um die Potenziale der zukünftigen Wasserstoffproduktion unter Verwendung von zwei aussichtsreichen Kreisprozessen, des Schwefel-Iod-Kreisprozesses (SI), sowie des damit technisch verwandten Schwefelsäure-Hybrid-Prozesses zu untersuchen, wurde 2004 das europäische Verbundprojekt HYTHEC (**H**ydrogen **T**hermo-chemical **C**ycles) gestartet. [1, 2, 3]

Der Schwerpunkt der Aktivitäten eines der vom DLR koordinierten Arbeitspakete des Projektes betrifft die Auslegung, den Bau und die Erprobung von so genannten Receiver-Reaktoren zur Spaltung von Schwefelsäure bei Temperaturen bis zu 1200 °C im Sonnenofen des DLR in Köln-Porz [4]. Die Reaktoren werden in dieser Großanlage auf ihre Funktionalität sowie Effizienz getestet.

2 Resultate und Diskussion

Die flüssig in den Reaktor eintretende Schwefelsäure muss zuerst erwärmt und verdampft werden. Dies geschieht in einem keramischen Schaum aus siliziuminfiltriertem Siliziumkarbid. Der so genannte Schaumverdampfer absorbiert die konzentrierte Solarstrahlung, wandelt diese in Wärme um und verdampft so die Schwefelsäure bei etwa 330 °C.

Das Gasgemisch wird anschließend in einer keramischen, ebenfalls bestrahlten Wabenstruktur weiter erwärmt. Dabei wird zuerst die Schwefelsäure in Schwefeltrioxid und Dampf dissoziiert und anschließend das Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid und Sauerstoff gespalten. Diese SO₃-Spaltung läuft bei einer Temperatur zwischen 800 °C und 1200 °C ab. Sie läuft umso schneller, je höher die Betriebstemperatur des Reaktors ist, und kann prinzipiell homogen ablaufen, wird aber durch einen Katalysator deutlich beschleunigt. Im Reaktor kann der Katalysator als Beschichtung der Wabenstruktur integriert werden. Der Vergleich der gemessenen Umsätze mit und ohne Katalysator zeigt, dass ein Katalysator notwendig ist, da ohne Katalysator nur ein Umsatz von etwa 30 % erreicht werden kann, siehe Abbildung 1. Mit dem Katalysator Eisenoxid wurden Umsätze von etwa 70 % bei einer Betriebstemperatur von 1200 °C gemessen. Bei Verwendung von Platin konnten noch höhere Umsätze gemessen werden, die in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts liegen.

Eine Auswertung der Experimente bezüglich des Wirkungsgrades ergibt einen maximalen Reaktorwirkungsgrad während der Versuche von 33 %. Dieser kann allerdings durch eine Erhöhung des Massenstroms noch gesteigert werden, was aber in den Experimenten aufgrund der begrenzenden Kapazität der notwendigen Peripheriegeräte nicht möglich war. Der maximale Wirkungsgrad wurde nicht bei der höchsten Betriebstemperatur von 1200 °C gemessen, obwohl der Umsatz sein Maximum bei dieser Temperatur hat, sondern bei etwa 1050 °C.

Eine Energiebilanz bei verschiedenen Temperaturen verdeutlicht, dass die Rückstrahlverluste des Reaktors bei steigender Betriebstemperatur überproportional ansteigen. Dadurch wird der Zuwachs an Nutzleistung, der durch den höheren Umsatz bei einer höheren Betriebstemperatur gewonnen wird, von den deutlich höheren Rückstrahlverlusten wettgemacht, was in einem geringeren Wirkungsgrad resultiert.

* Korrespondenzautor: Telefon: +49 (0) 2203 601 2936; Fax: +49 (0) 2203 601 4141; e-mail: adam.noglik@dlr.de

¹ CSIRO Energy Centre, Mayfield West NSW 2304, Australia

Die Rückstrahlung des Absorbers ist mit Abstand die größte Energieverlustquelle des Reaktors, kann aber durch eine andere Bauweise, das so genannte Cavity-Design, deutlich reduziert werden, wodurch der Wirkungsgrad des Reaktors nochmals gesteigert werden kann.

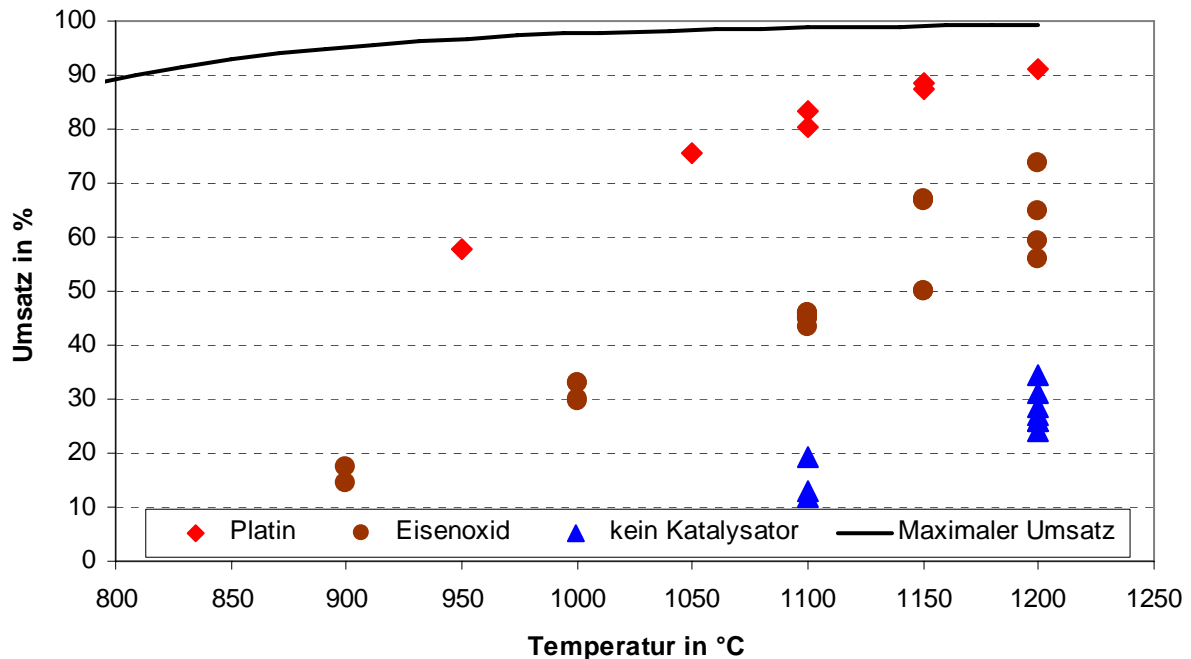


Abbildung 1: Gemessene SO₃-Umsätze mit Platin und Eisenoxid als Katalysator im Vergleich zu Messungen ohne Katalysator und dem maximalen Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur

3 Ausblick

Zurzeit wird ein Modell entwickelt, um den Reaktor numerisch simulieren zu können. Eine Validierung des Modells wird mit Hilfe der Ergebnisse aus den Experimenten erfolgen. Die Simulationen dienen der Optimierung des Reaktors und seiner Betriebsparameter. Insbesondere soll die Tiefe der Absorberstruktur optimiert werden. Außerdem ergibt sich für eine bestimmte Betriebstemperatur und für einen bestimmten Massenstrom ein maximaler Wirkungsgrad des Reaktors. Diese Betriebsparameter sollen mit Hilfe der Simulationen gefunden werden. Eine dynamische Simulation erlaubt auch die detaillierte Untersuchung des Einflusses von Schwankungen der Einstrahlung, die z. B. durch Wolken verursacht werden.

Wir danken der Europäischen Kommission für die Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen des Projektes HYTHEC (Contract No. SES6-CT-2004-502704).

Literatur

- [1] Le Duigou, A. et al., *HYTHEC : AIMS AND FIRST ASSESSMENTS OF AN EC FUNDED PROJECT ON MASSIVE SCALE HYDROGEN PRODUCTION VIA THERMOCHEMICAL CYCLES*, 16. World Hydrogen Energy Conference (WHEC), June 13 -16 2006, Lyon, France.
- [2] Le Duigou, A. et al., *HYTHEC: An EC funded search for a long term massive hydrogen production route using solar and nuclear technologies*, *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof, Available online 21 December 2006.
- [3] Roeb, M.; Noglik, A.; Monnerie, N.; Schmitz, M.; Sattler, C.; Cerri, G.; Maria, G. de; Giovannelli, A.; Orden, A.; Lorenzo, D. de; Cedillo, J.; Duigou, A. Le; Borgard, J.-M.; Development and verification of process concepts for the splitting of sulphuric acid by concentrated solar radiation, *Proceedings of 13th SolarPACES International Symposium in Seville, Spain, 20-23 June 2006*
- [4] Roeb, M.; Noglik, A.; Rietbrock, P.; Mohr, S.; Oliveira, L. de; Sattler, C.; Cerri, G.; Maria, G. de; Giovannelli, A.; Buenaventura, A.; Lorenzo, D. de; HYTHEC : Development of a Dedicated Solar Receiver-Reactor for the Decomposition of Sulphuric Acid, *Proceedings of EHEC conference in Zaragoza, Spain, 22-25 November 2005*

* Korrespondenzautor: Telefon: +49 (0) 2203 601 2936; Fax: +49 (0) 2203 601 4141; e-mail: adam.noglik@dlr.de

¹ CSIRO Energy Centre, Mayfield West NSW 2304, Australia