



Direkte solare Wasserspaltung oder

Wie die Sonne bei 1000 °C grünen Wasserstoff erzeugt

Prof. Dr. Jörg Lampe

Umweltringvorlesung der TH Köln
19.04.2023

Source: DLR, Solarturm Jülich



1) Grundlagen

- Grüner Wasserstoff
- Thermochemische Wasserspaltung

2) Astor-Projekt

- Hintergrund
- Aktuelle Herausforderungen

3) Simulationsmodell

- Thermochemie Kreisprozess
- Systemverhalten

4) Zusammenfassung und Ausblick



1) Grundlagen

- Grüner Wasserstoff
- Thermochemische Wasserspaltung

2) Astor-Projekt

- Hintergrund
- Aktuelle Herausforderungen

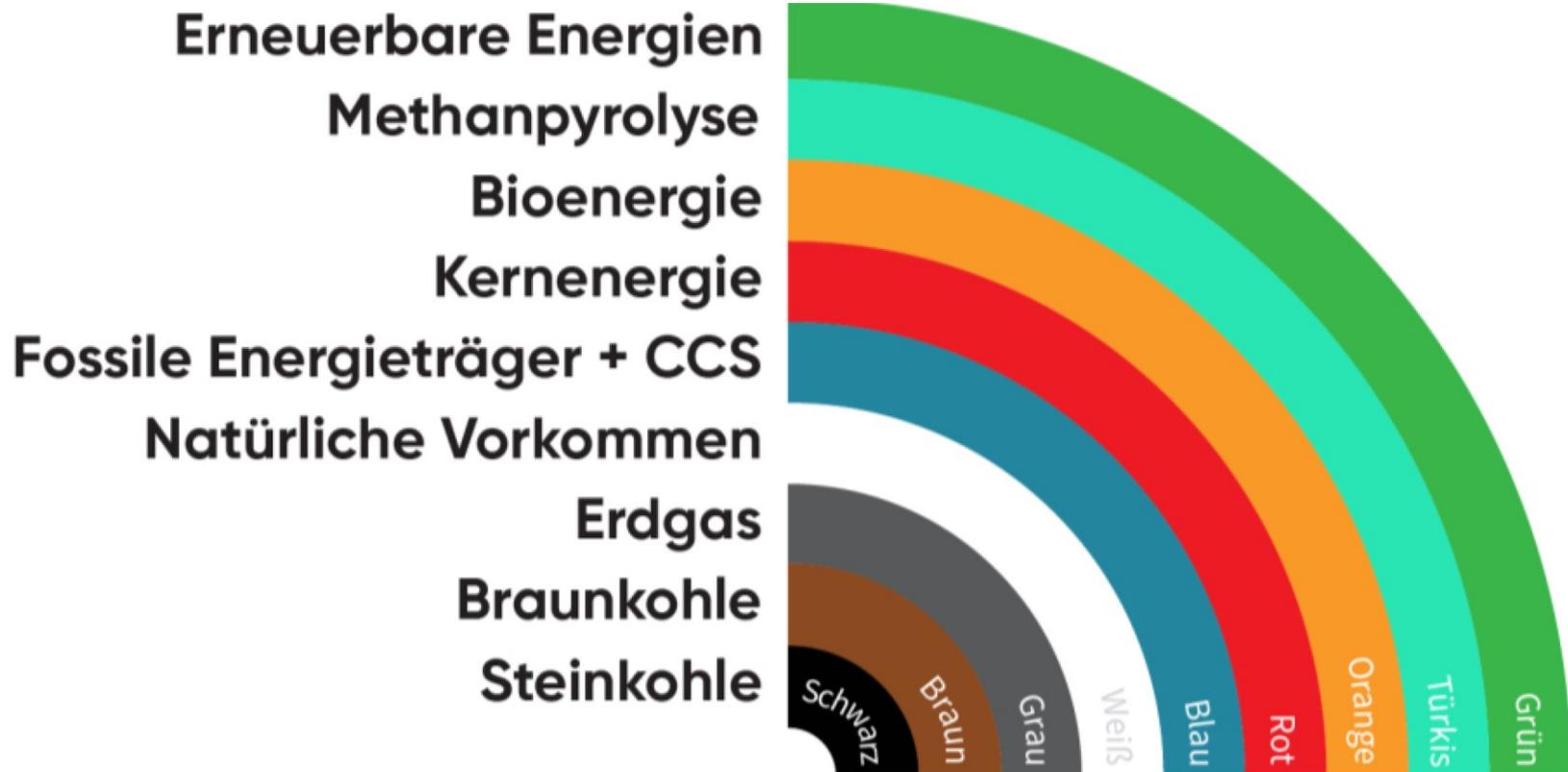
3) Simulationsmodell

- Thermochemie Kreisprozess
- Systemverhalten

4) Zusammenfassung und Ausblick



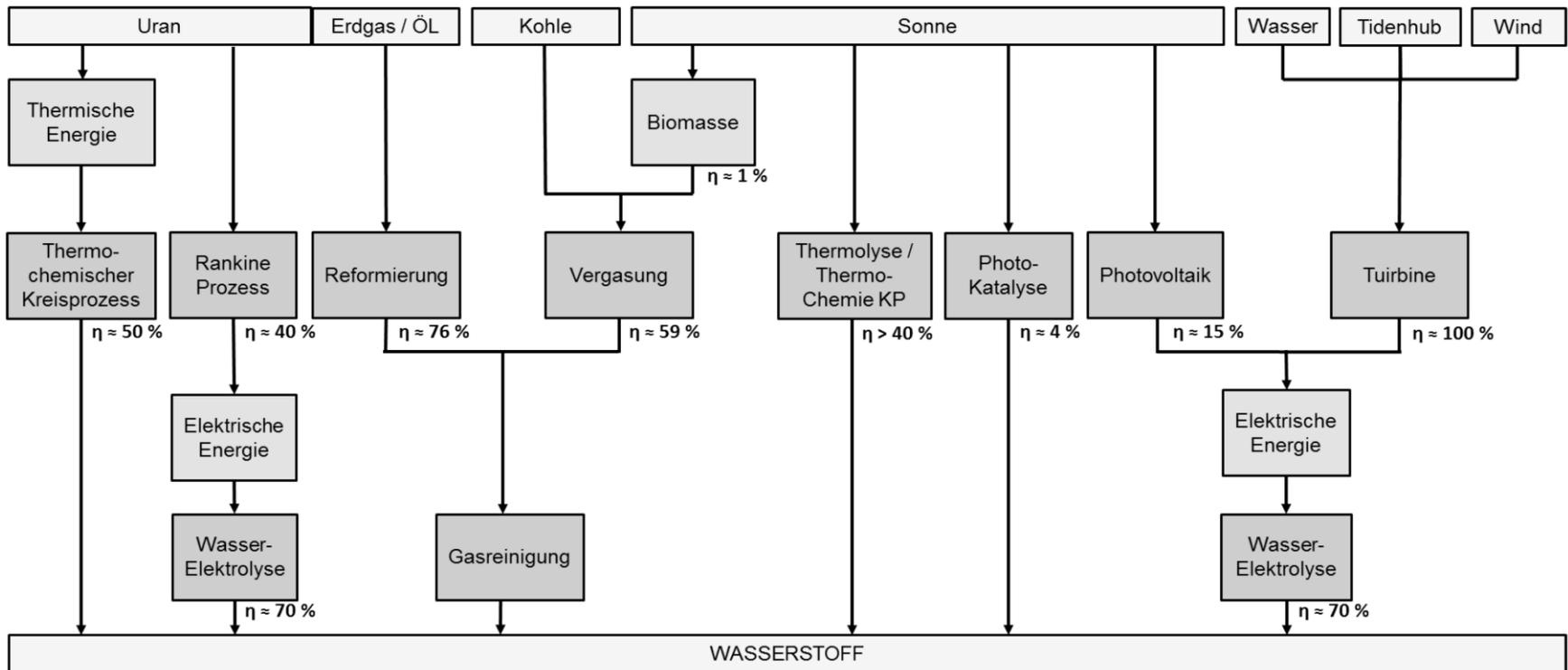
Wasserstoff-Regenbogen



Quelle: P. Horng, M. Kalis, Wasserstoff – Farbenlehre, Rechtswissenschaftliche und rechtspolitische Kurzstudie, IKEM – Institut für Klimaschutz, Energie und Mobilität e.V., Berlin/Greifswald/Stuttgart



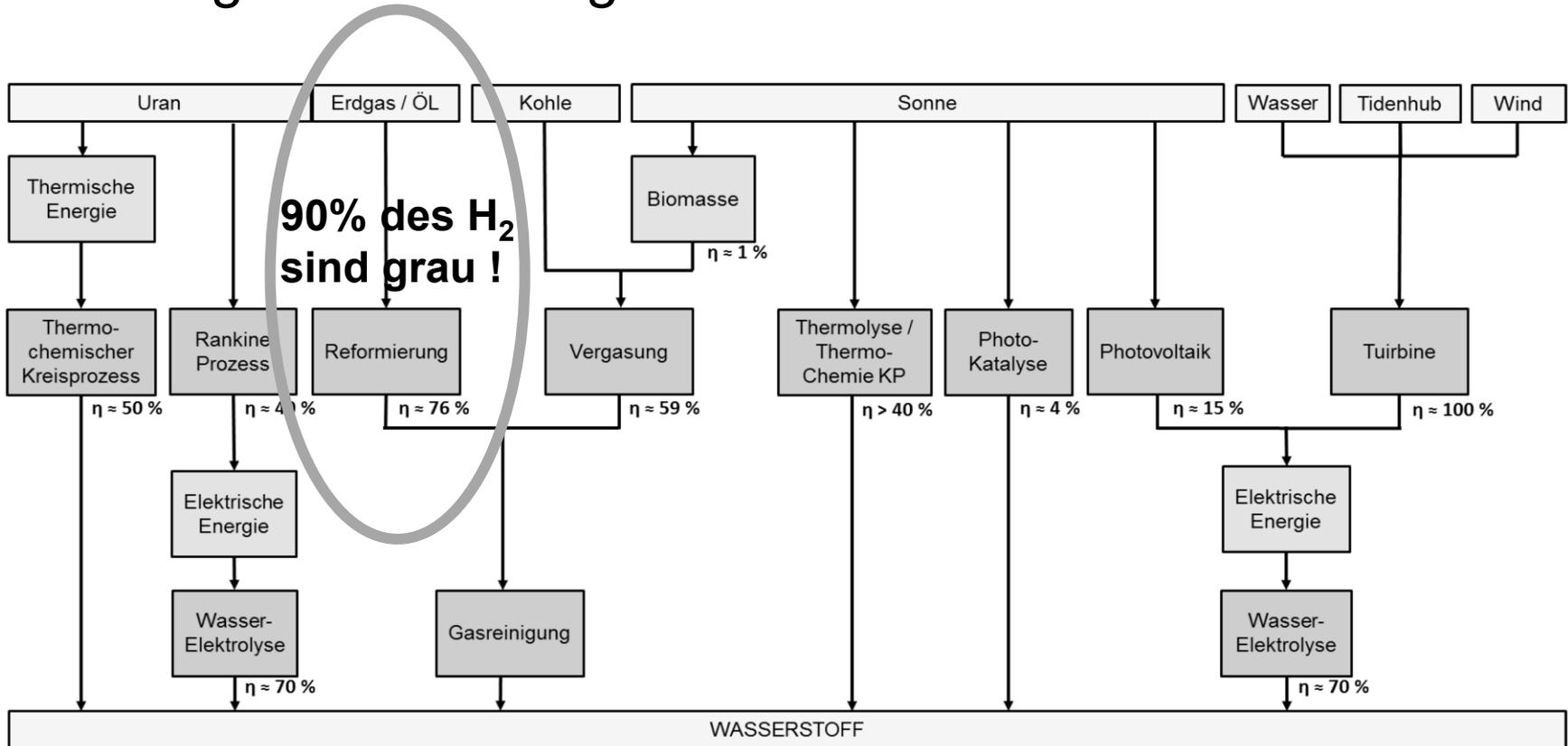
Energieumwandlung und Effizienz



Quelle: A. Brinner, M. Schmidt, S. Schwarz, L. Wagener, U. Zuberbühler, Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff), TF_Energiewende, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Baden Württemberg, 2018



Energieumwandlung und Effizienz



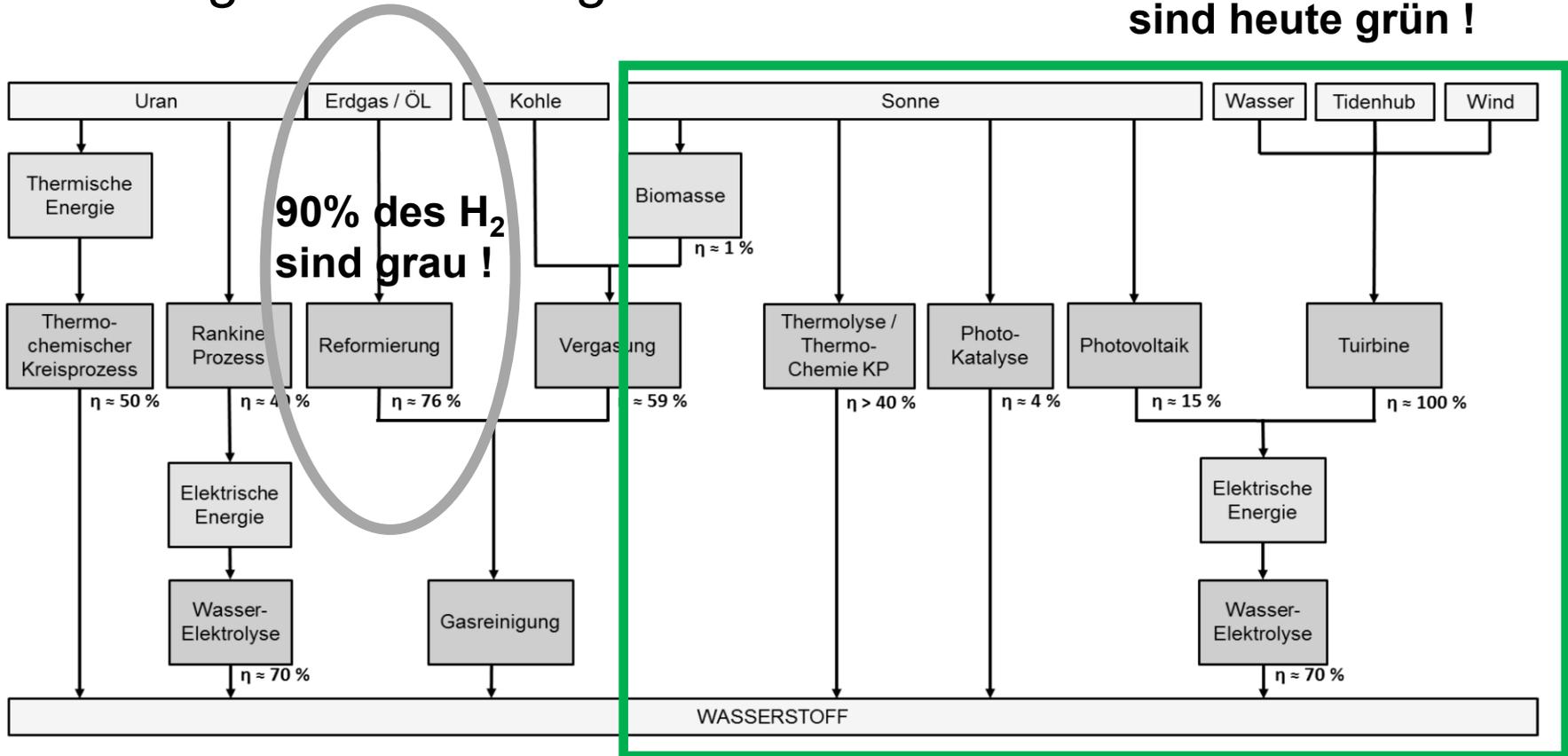
Quelle: A. Brinner, M. Schmidt, S. Schwarz, L. Wagener, U. Zuberbühler, Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff), TF_Energiewende, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Baden Württemberg, 2018



Möglichkeiten der Wasserstoffherstellung

Energieumwandlung und Effizienz

Nur 1% des H₂ sind heute grün !



Quelle: A. Brinner, M. Schmidt, S. Schwarz, L. Wagener, U. Zuberbühler, Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff), TF_Energiewende, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Baden Württemberg, 2018

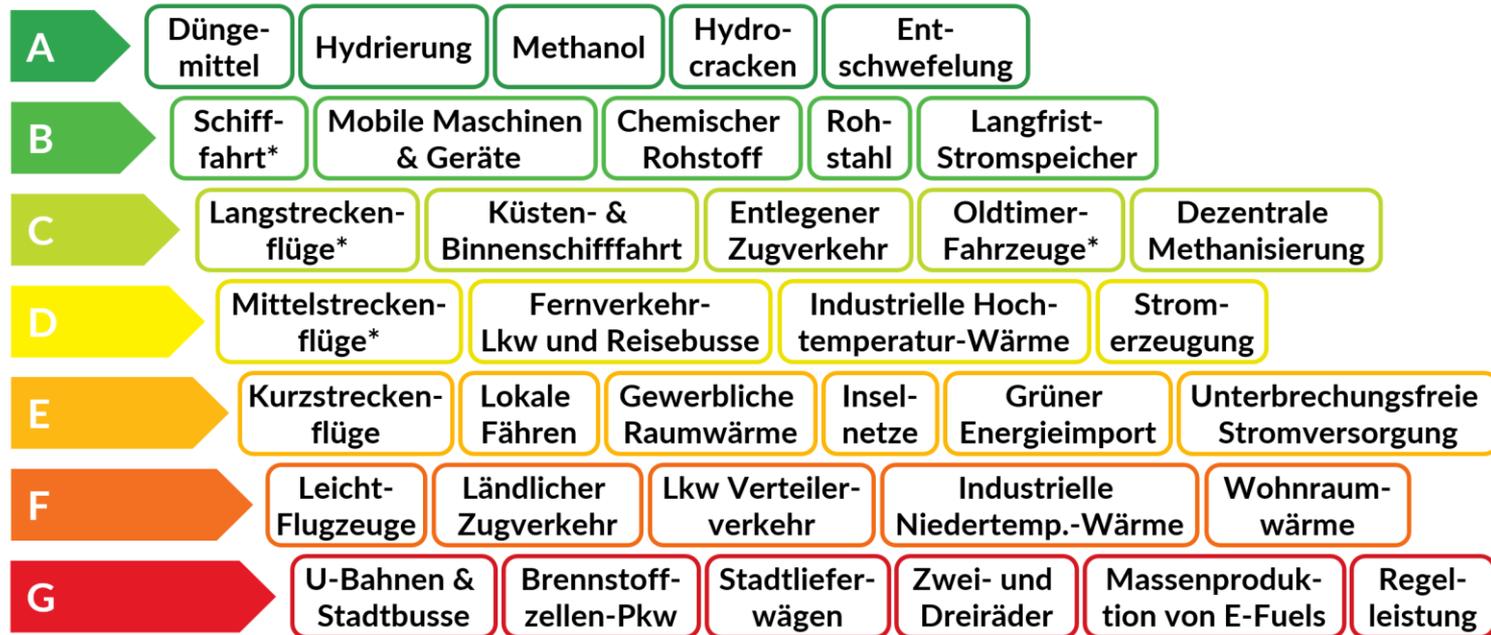


Wofür brauche ich eigentlich grünen Wasserstoff ?

Einsatzbereiche sauberen Wasserstoffs

(Schätzungen, nach Michael Liebreich, 2021)

Alternativlos



Unwirtschaftlich

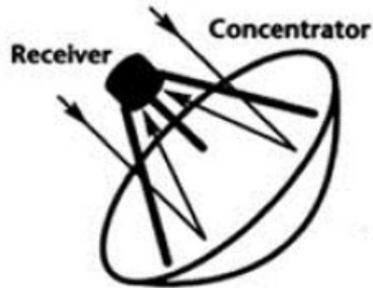
* Sehr wahrscheinlich in Form von mittels Wasserstoff erzeugten E-Fuels oder Ammoniak.

© Gregor Hagedorn, Wolf-Peter Schill & Martin Kittel, based on Michael Liebreich/Liebreich Associates, Clean Hydrogen Ladder, Version 4.1, 2021. Concept credit: Adrian Hiel, Energy Cities & Paul Martin, CC BY 4.0

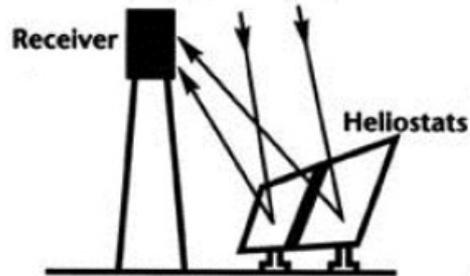
Quelle: Gregor Hagedorn, Wolf-Peter Schill & Martin Kittel, based on Michael Liebreich/Liebreich Associates, Clean Hydrogen Ladder, Version 4.1, 2021. Concept credit: Adrian Hiel, Energy Cities - <https://mobile.twitter.com/wozukunft/status/1436681783920242696>, CC BY 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=110000592>



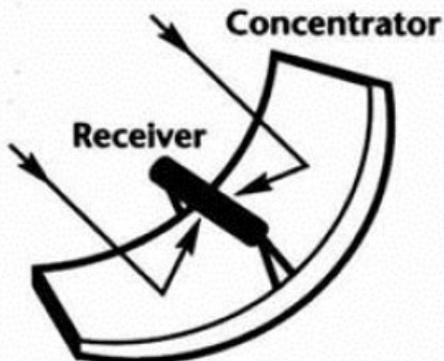
Energiegewinnung durch Sonnenwärmekraftwerke



Paraboloid
3500 °C



Solarturm
1500 °C



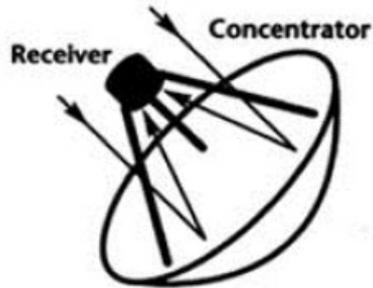
Parabolrinne
400 - 500 °C



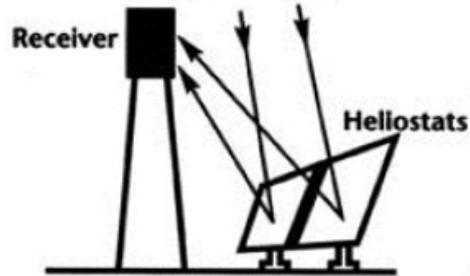
Source: DLR



Energiegewinnung durch Sonnenwärmekraftwerke

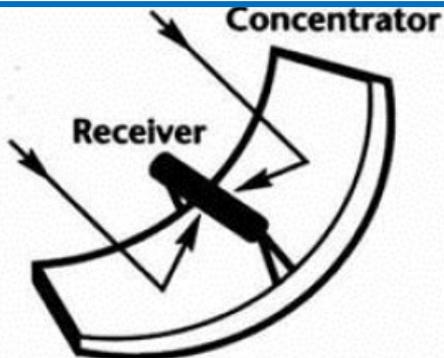


Paraboloid
3500 °C



→ Thermochemische
Wasserspaltung

Solarturm
1500 °C

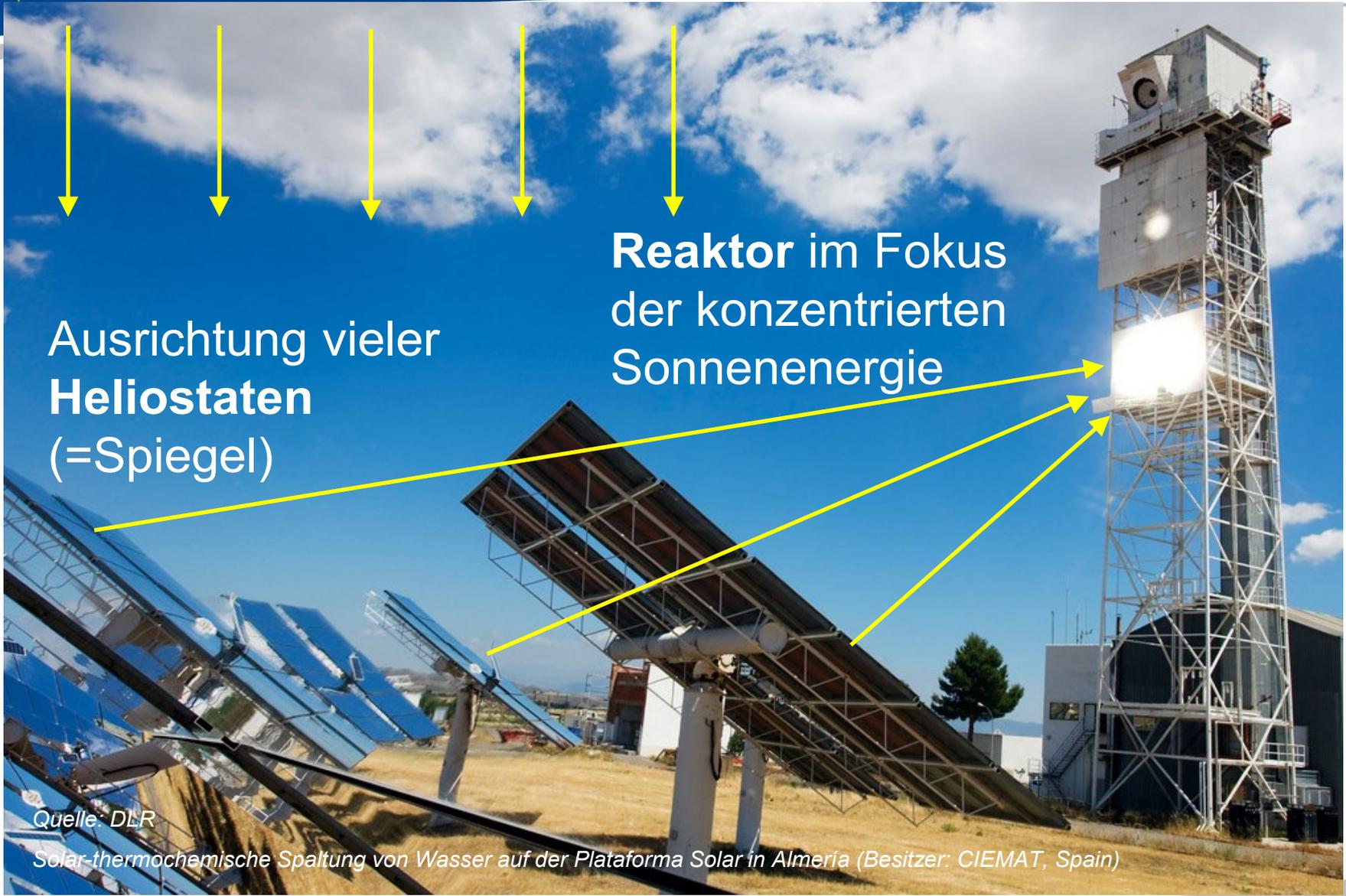


Parabolrinne
400 - 500 °C





Direkte Wasserspaltung – wie funktioniert das?



Ausrichtung vieler
Heliostaten
(=Spiegel)

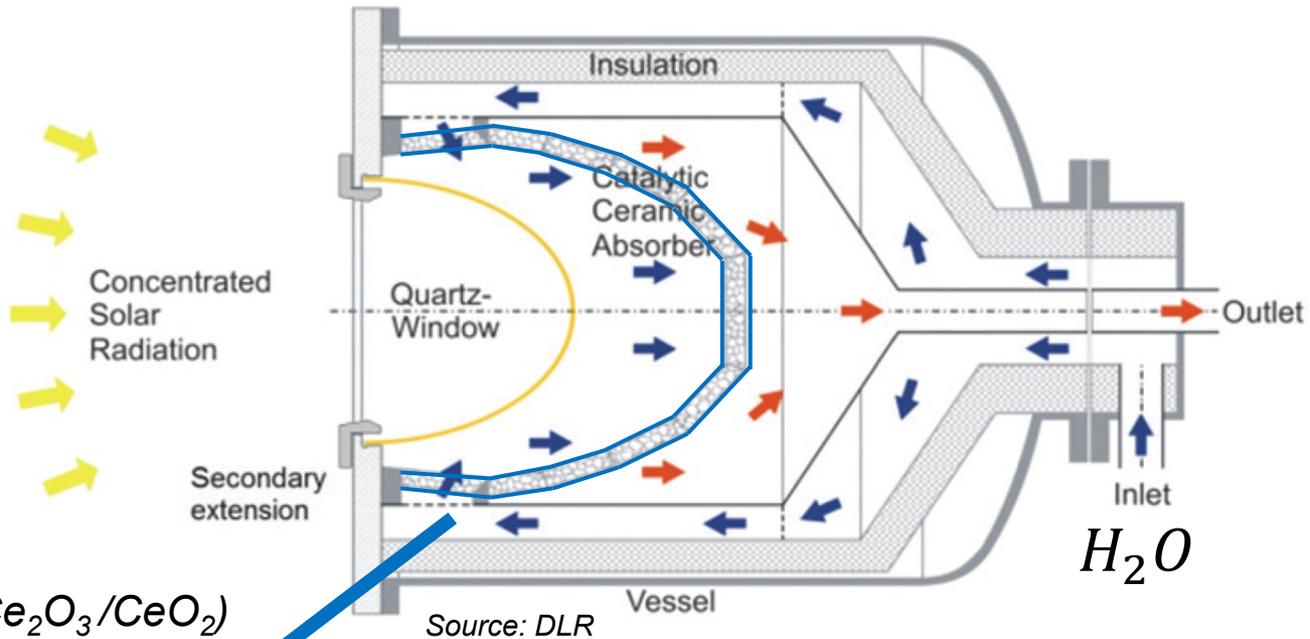
Reaktor im Fokus
der konzentrierten
Sonnenenergie

Quelle: DLR

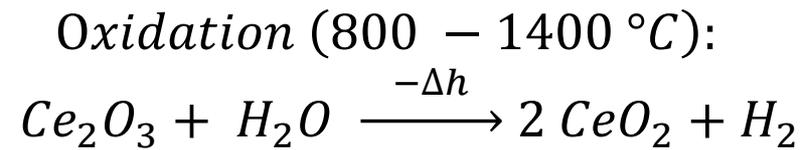
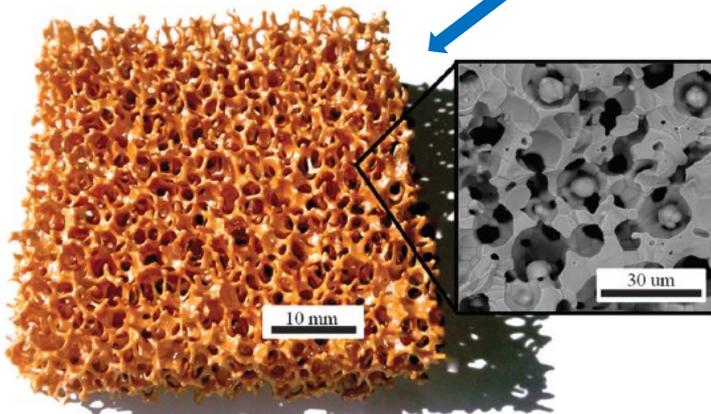
Solar-thermochemische Spaltung von Wasser auf der Plataforma Solar in Almería (Besitzer: CIEMAT, Spain)



Zweistufiger Kreisprozess – Schritt 1



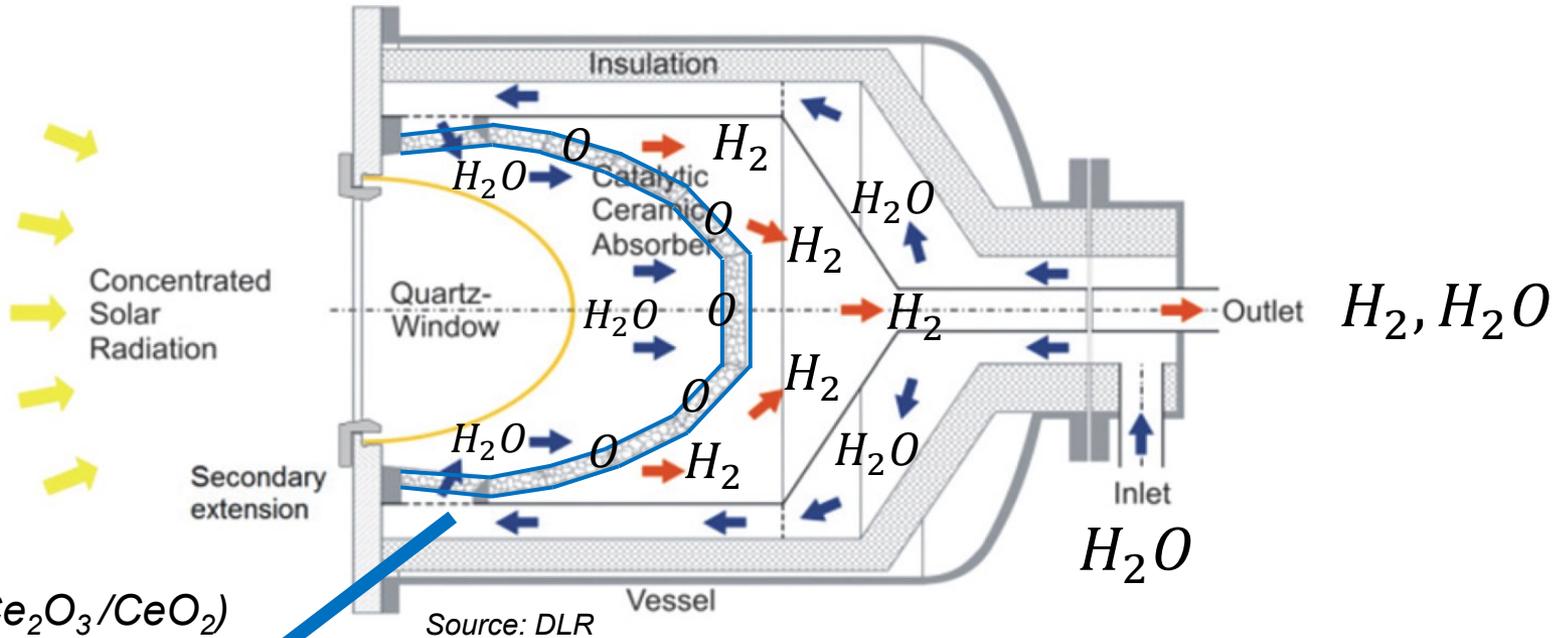
Ceroxid (Ce_2O_3/CeO_2)



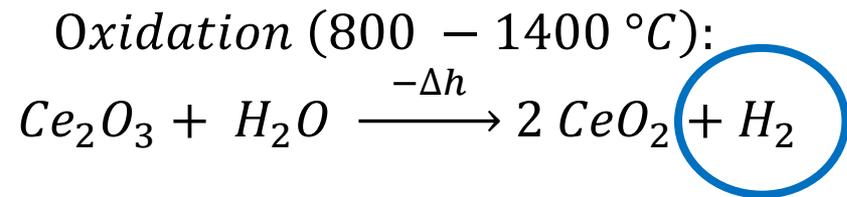
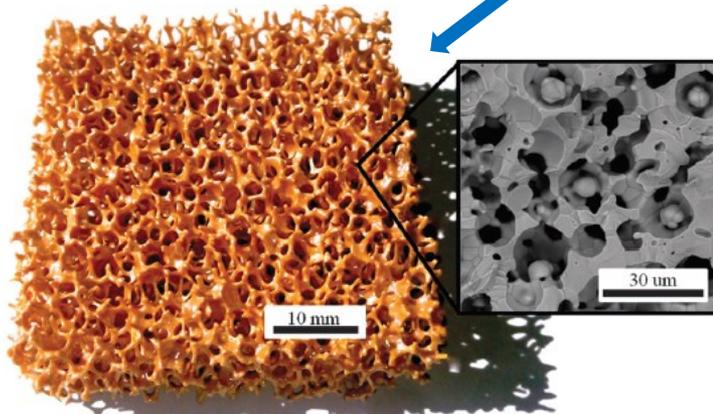
Ref: P. Furler - Thermochemical CO₂ splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dualscale porosities



Zweistufiger Kreisprozess – Schritt 1



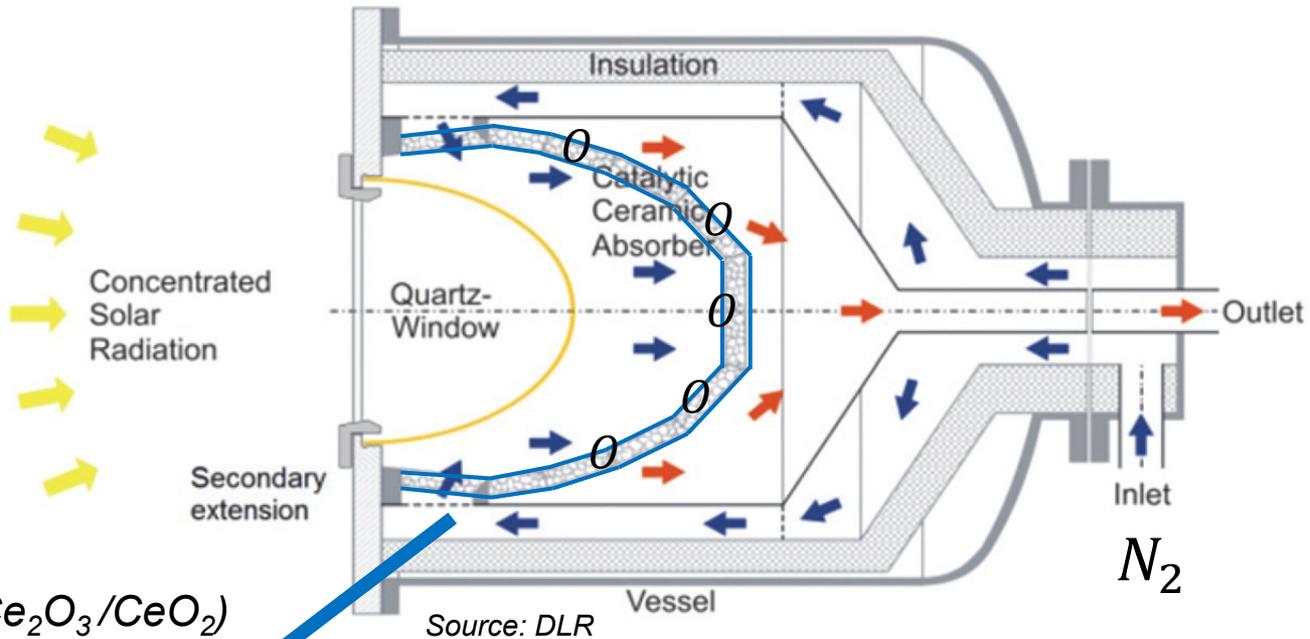
Ceroxid (Ce_2O_3/CeO_2)



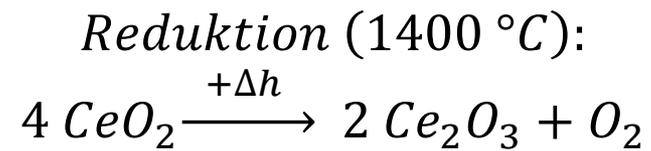
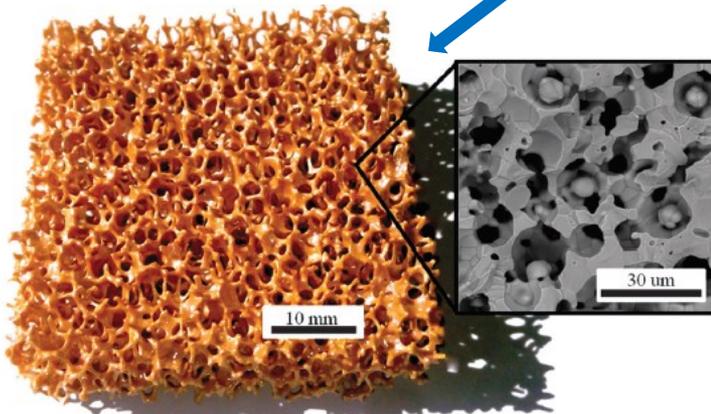
Ref: P. Furler - Thermochemical CO₂ splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dualscale porosities



Zweistufiger Kreisprozess – Schritt 2



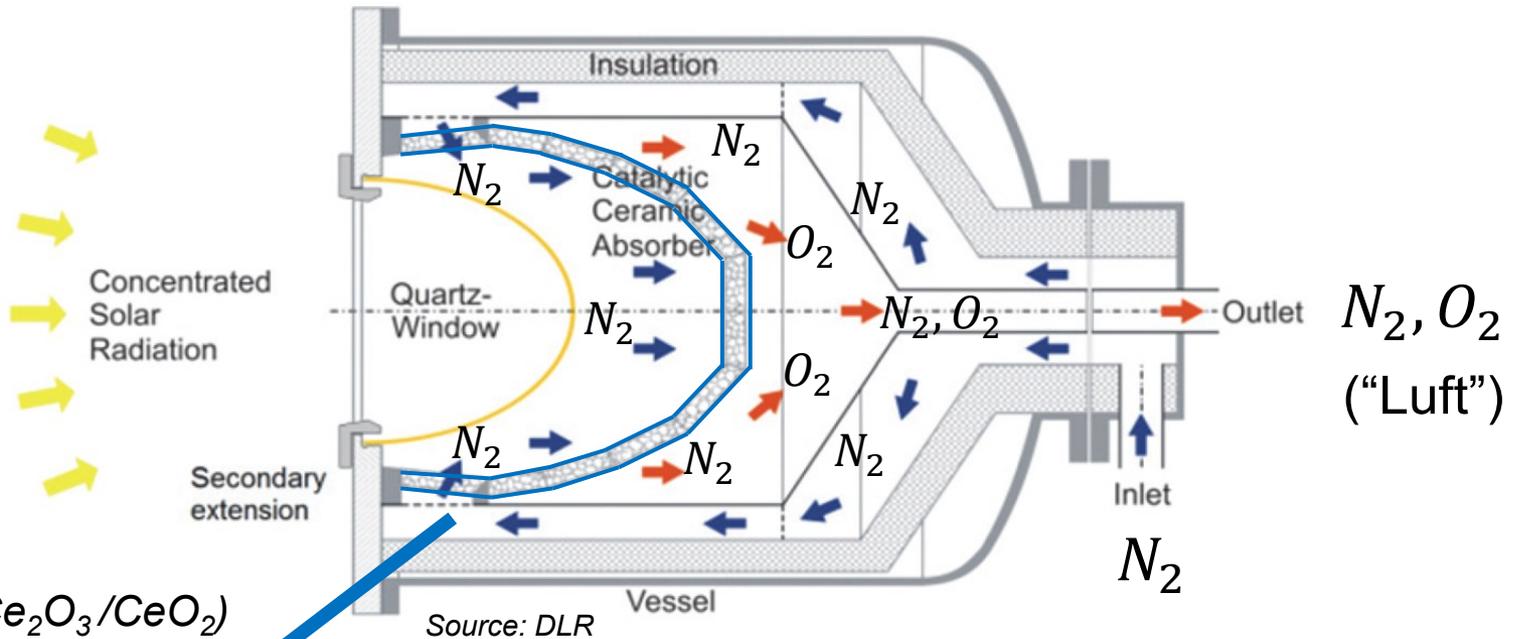
Ceroxid (Ce_2O_3/CeO_2)



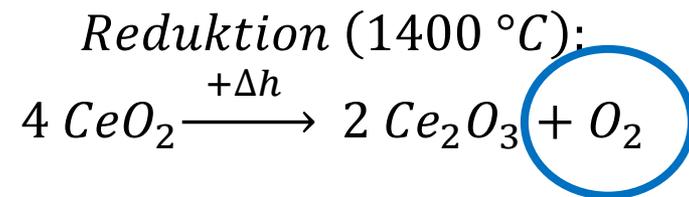
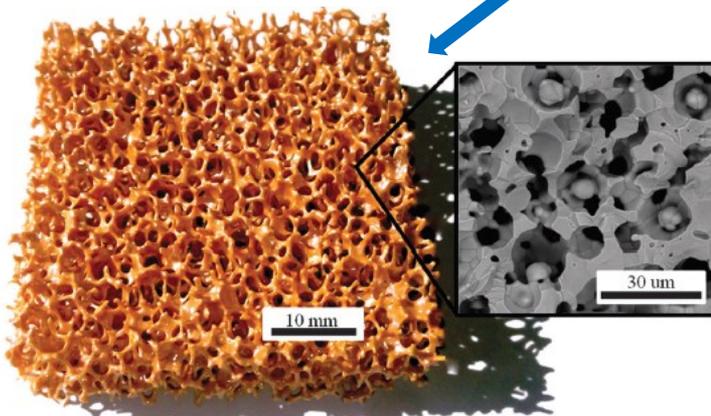
Ref: P. Furler - Thermochemical CO₂ splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dualscale porosities



Zweistufiger Kreisprozess – Schritt 2



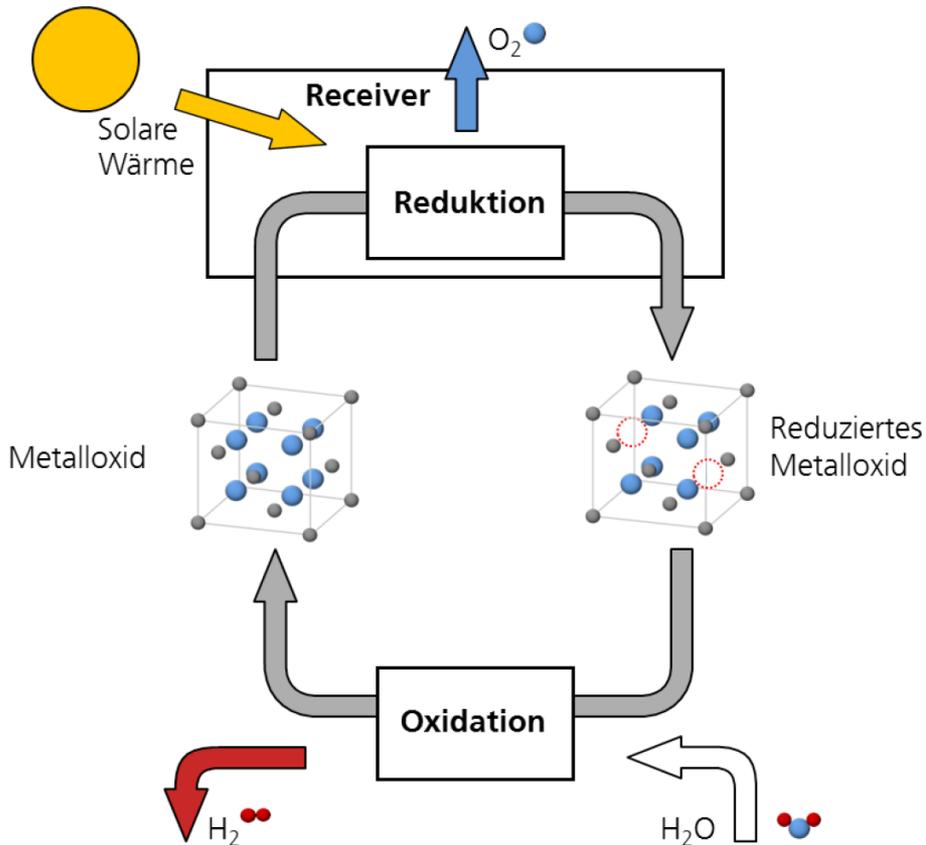
Ceroxid (Ce_2O_3/CeO_2)



Ref: P. Furler - Thermochemical CO₂ splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dualscale porosities



Redox-Prozess Übersicht



Ref: DLR, Wasserstoff als ein Fundament der Energiewende, Teil 1: Technologien und Perspektiven für eine nachhaltige und ökonomische Wasserstoffversorgung



1) Grundlagen

- Grüner Wasserstoff
- Thermochemische Wasserspaltung

2) Astor-Projekt

- Hintergrund
- Aktuelle Herausforderungen

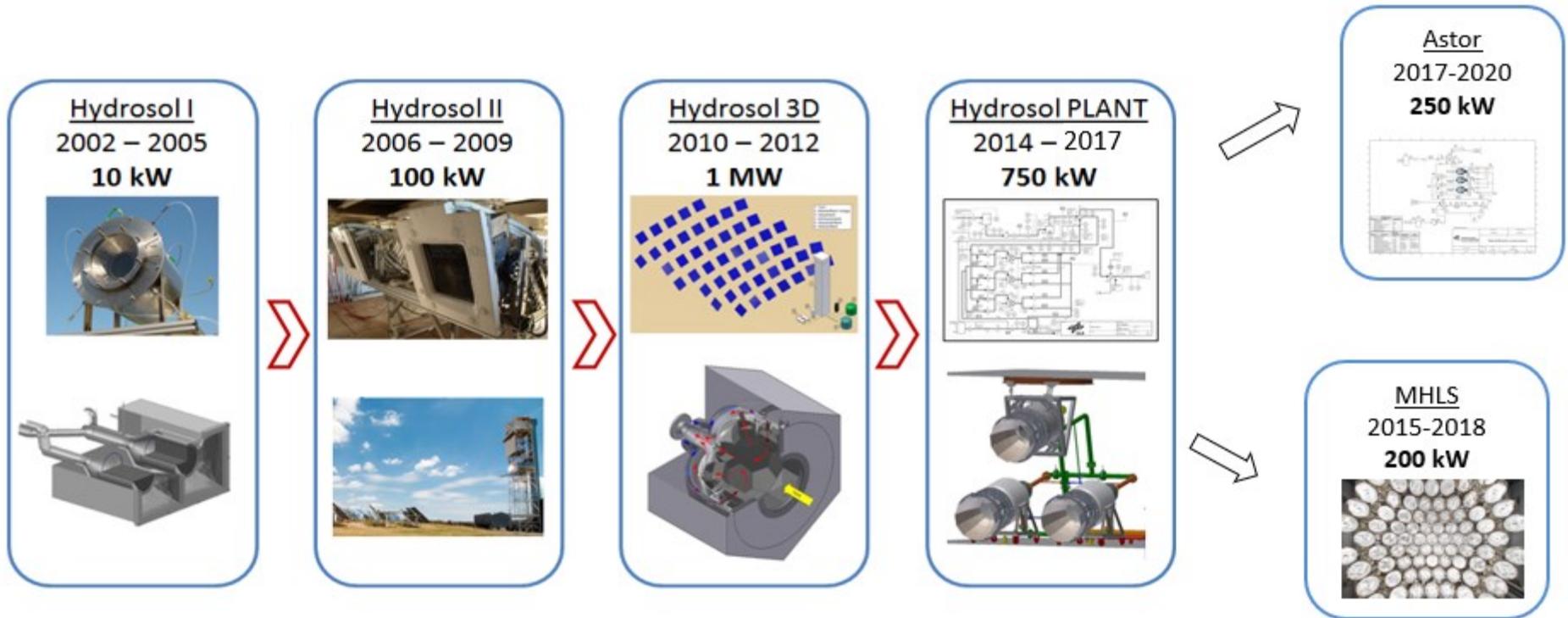
3) Simulationsmodell

- Thermochemie Kreisprozess
- Systemverhalten

4) Zusammenfassung und Ausblick



Historie der Technologie am DLR





- ASTOR (2017 - 2020), ASTOR_ST (2020 - 2023)

Automatisierung Solar-Thermochemischer Kreisprozesse
zur Reduzierung von Wasserstoffgestehungskosten auf
einem Solarturm

Forschungsgruppe an der RFH:

- 1-2 Professoren
- 1 Promotion (Dr.-Ing.)
- 5 WHK / SHK / WiMi
- >30 Bachelor- und Masterarbeiten
- >30 Forschungsprojektarbeiten



Partner

- Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR)



- Stausberg & Vosding GmbH



- Rheinische Fachhochschule Köln gGmbH



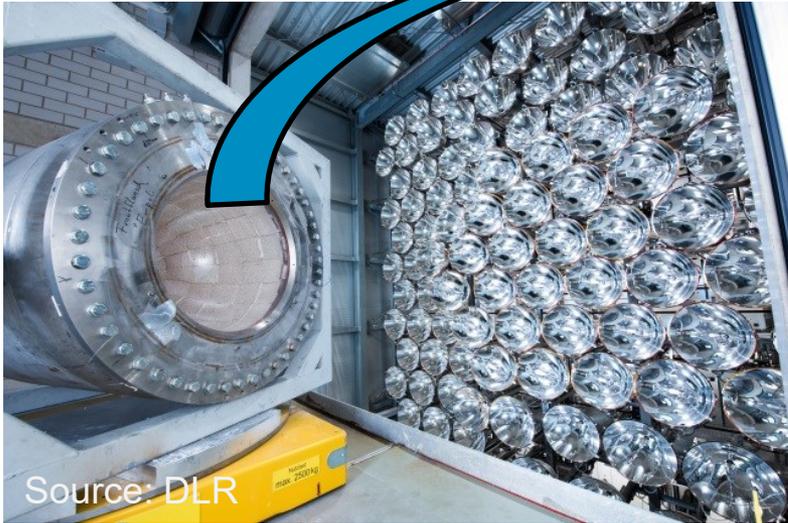
Förderung

- Europäischer Fond für regionale Entwicklung





Astor-Reaktor



Astor-Reaktor, Synlight-Labor und Solarturm in Jülich

250 kW Prototyp-Reaktor

- Automatisierung, Steuerung, Regelung
- Optimierung von Material, Struktur, Betriebsstrategie
- Software-Modell von Reaktor und Prozess



- Reaktorumbau
 - Umzug auf Solarturm
 - Prozesstechnik/Automatisierung
 - Variation der Porosität des Absorbermaterials
- Einbindung der Heliostatfeldsteuerung
 - Ansteuerung einzelner Spiegel für gleichmäßige Temperaturverteilung bzw. Gruppen von Spiegeln
 - Solarleistung kann nur in Stufen bereitgestellt werden



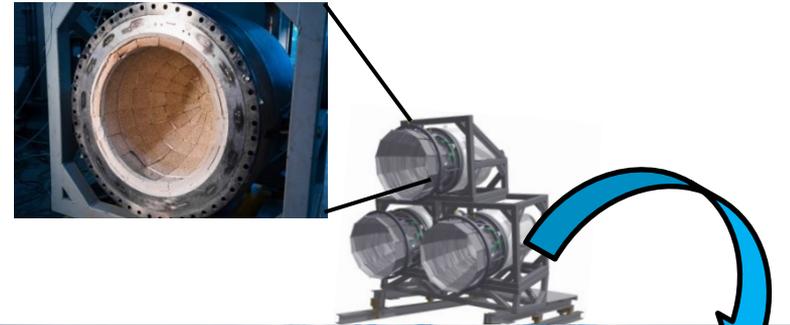


- Einbinden einer DNI-Prognose „Wettervorhersage“
 - Genauere Kurz-Zeit-Prognose der Verschattung, z.B. für nächste 10 Minuten
 - „Achtung schneller Wolkendurchzug“, was tun?
 - Mittelfristige Vorhersagen „In der nächsten Stunde regnet es“



- Automatisierung und Steuerung

- Ziel: Steuerung für 3 Reaktoren
hier: 1 physischer Reaktor +
2 virtuelle Reaktoren
- Simulation der beiden virtuellen
Reaktoren auf Echtzeit-System
→ Hardware-in-the-Loop

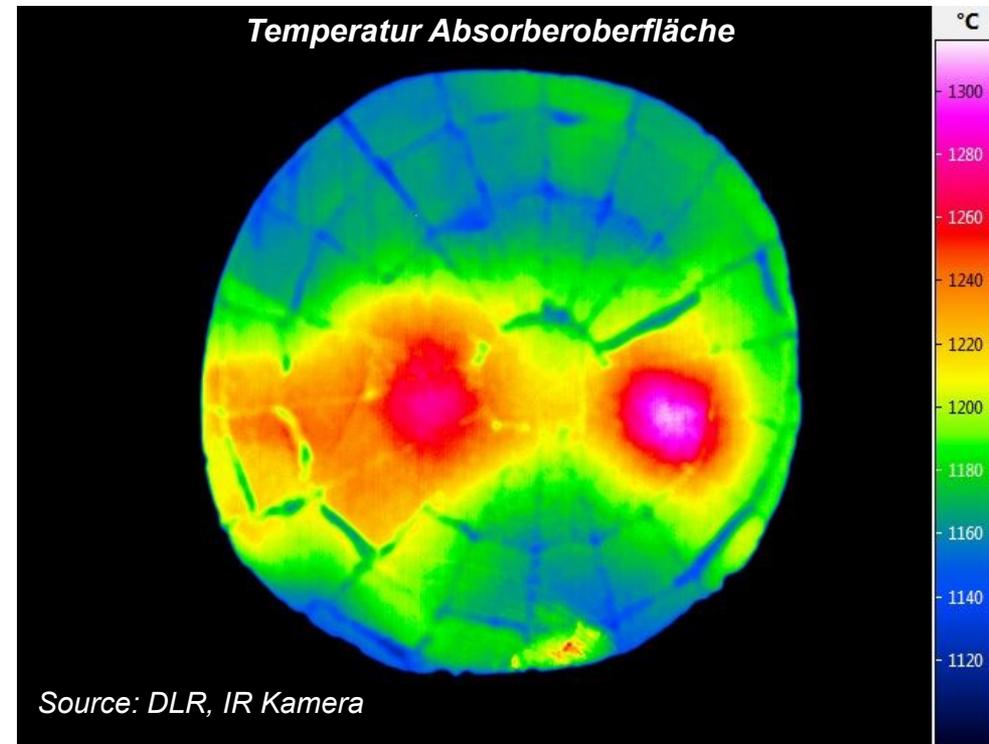


Quelle: DLR, Solar-thermochemische Spaltung von Wasser auf der Plataforma Solar in Almería (Besitzer: CIEMAT, Spain)



Regelung der Temperatur

- Regelungstechnik
 - Verhalten des Reaktors abhängig vom Betriebspunkt
 - (Temperaturniveau, Massenflüsse)
 - Nur indirekt messbare Regelgröße = Temperatur auf Oberfläche, gemessen wird Temperatur an der Absorberrückseite
 - Regler wird mindestens Gain-Scheduling beinhalten, alternativ mit Modellprädiktion





- Welches ist die optimale Betriebsstrategie?
 - Was bedeutet eigentlich „optimal“?
 - Max. H_2 pro insg. eingesetzte Energie
 - Max. H_2 pro Zeit
 - Max. H_2 pro gleichbleibende Solareinstrahlung und Spiegel-Fläche
 - Max. H_2 pro Solareinstrahlung am Tag (inkl. An- und Abfahrverhalten)
 - Theoretische Solar-to-fuel-Effizienz liegt bei 40-50%
 - Praktisch sind bis jetzt 5% realisiert worden



Potential ist höher als bei Photovoltaik + Elektrolyse (bis 20%)



Zusammenfassung

- Grüner Wasserstoff wird zur Dekarbonisierung benötigt
- Photovoltaik + Elektrolyse sind prinzipiell dafür geeignet
- Thermochemische Wasserspaltung hat ein etwa doppelt so hohes Potential bzw. theoretische Effizienz
- Das Potential ist noch nicht geborgen → mehr Forschung nötig!

Ausblick

- Verbesserung Anlagenaufbau (Modell, Material, Geometrie)
- Effiziente Betriebsstrategie (Optimierung, Wetter, Skalierung)



1) Grundlagen

- Grüner Wasserstoff
- Thermochemische Wasserspaltung

2) Astor-Projekt

- Hintergrund
- Aktuelle Herausforderungen

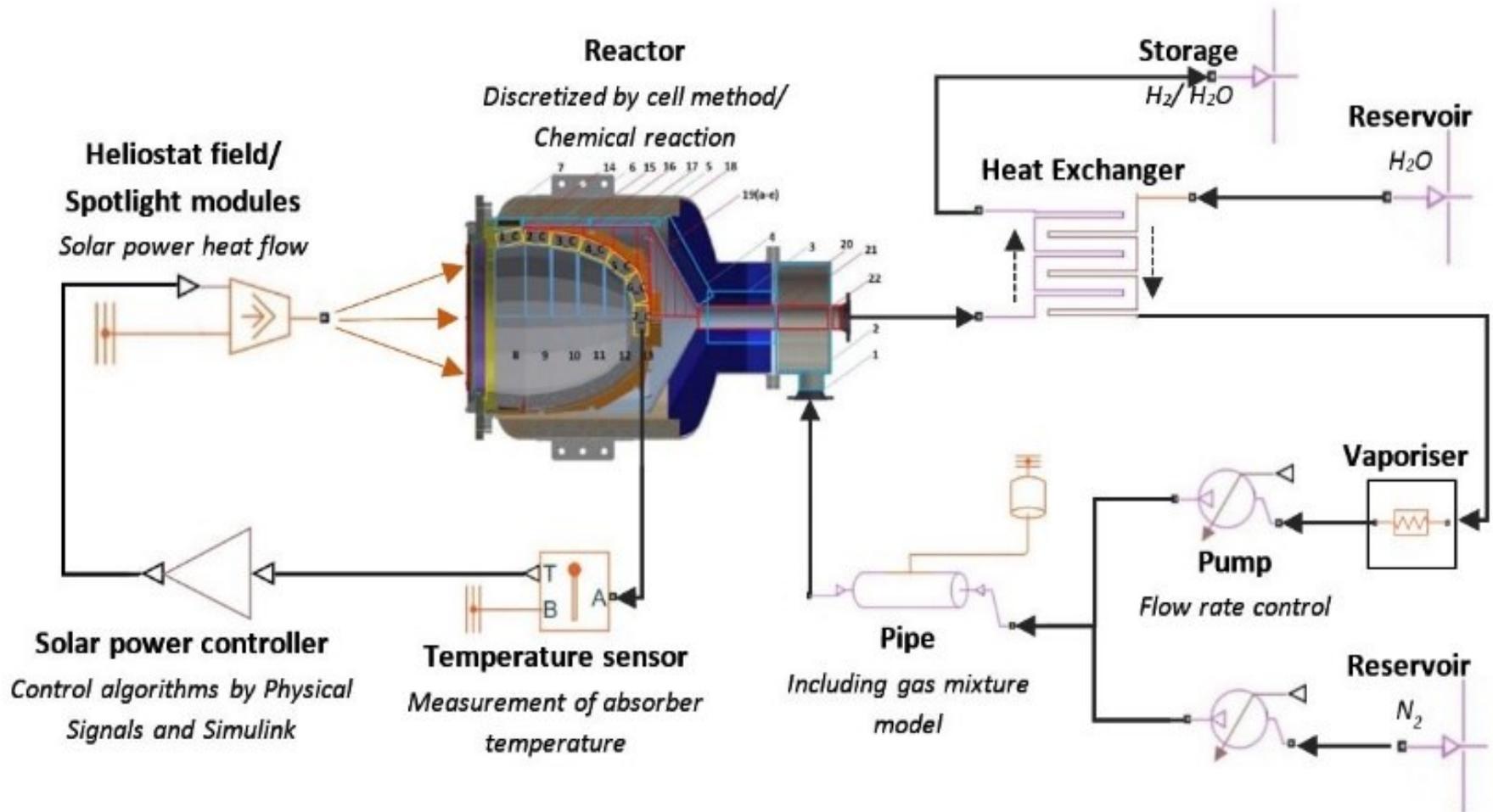
3) Simulationsmodell

- Thermochemie Kreisprozess
- Systemverhalten

4) Zusammenfassung und Ausblick

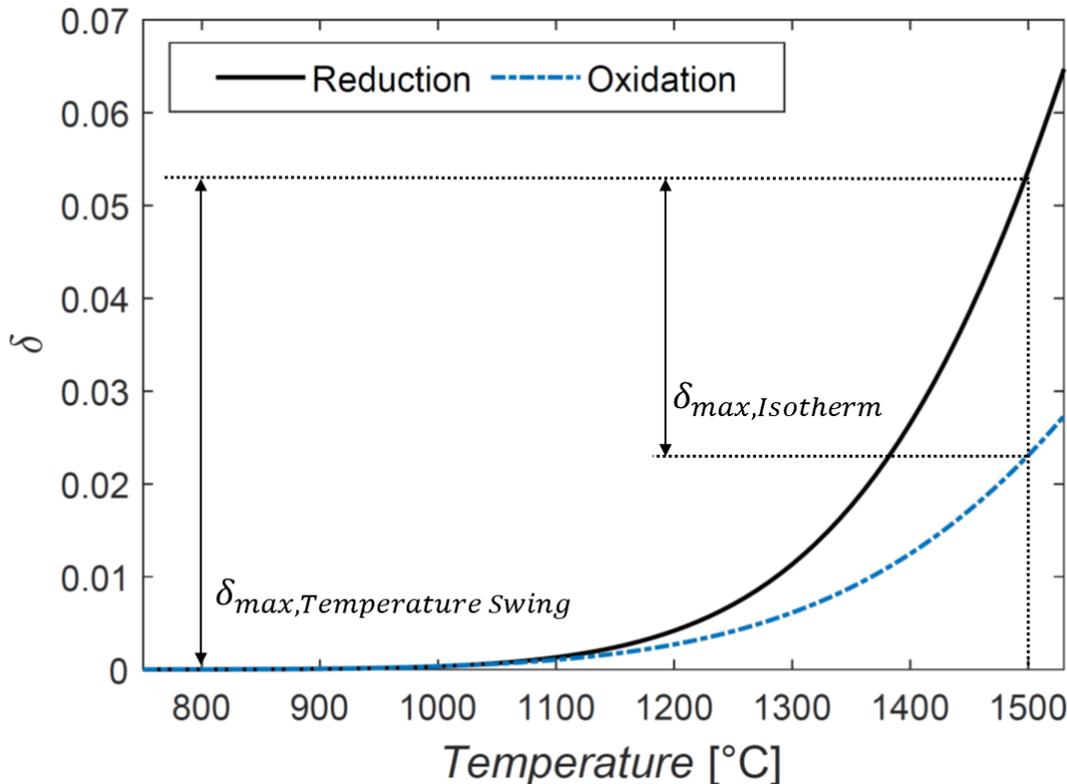


Simulationsmodell





Nicht-stöchiometrischer Koeffizient $\delta(T)$ (vom $CeO_{2-\delta}$)

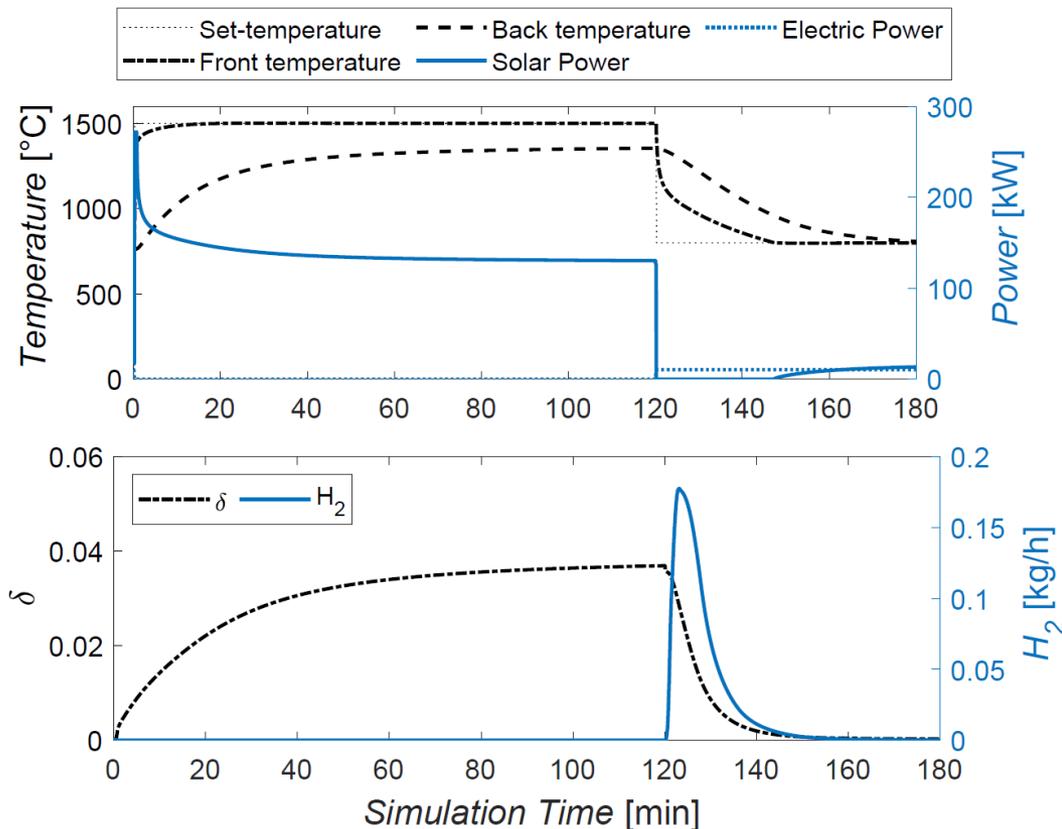


- Gleichgewichtskurven für $p_{O_2} = 10^{-5}$ bar in Red.
- δ_{max} entspricht Potential der H_2 -Erzeugung
- Isothermer Betrieb nur bei hohen Temp. sinnvoll
- Große Temp-Swings ergeben hohe δ_{max} -Werte
- Größere Temp-Swings benötigen längere Zykluszeiten



Modellverhalten des Systems

3h Temperatur-Swing-Zyklus mit $\Delta\vartheta = 700^\circ\text{C}$

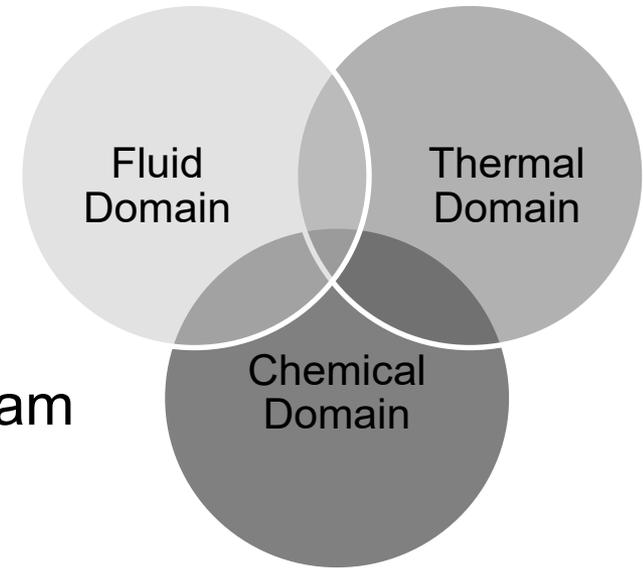


- 2 h Reduktion bei $\vartheta_{red} = 1500^\circ\text{C}$ und 100 kg/h Stickstoff
- 1 h Oxidation bei $\vartheta_{ox} = 800^\circ\text{C}$ und 15 kg/h Wasserdampf
- 27 g H₂ werden pro Zyklus erzeugt
- Rückseitentemperatur ändert sich nur langsam
- Der meiste Wasserstoff wird in den ersten 10 min der Oxidation erzeugt

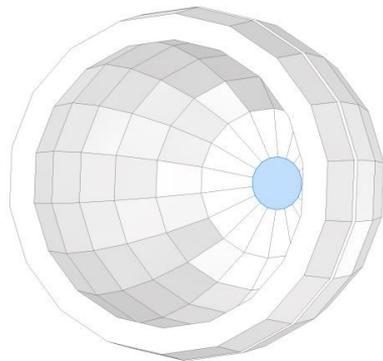


Multiphysikalisches Modell

- Prozesse sind z.T. nichtlinear (chem. Reaktion, Fluss durch poröses Material)
- Prozesse haben z.T. schnelle Dynamik (Ventile, chem. Reaktion), andere langsam (Temperaturänderung)
- „Alles hängt von allem ab“



Absorber aus 109 Blöcken



Temperaturabhängige Eigenschaften

20°C



800 °C



1400 °C

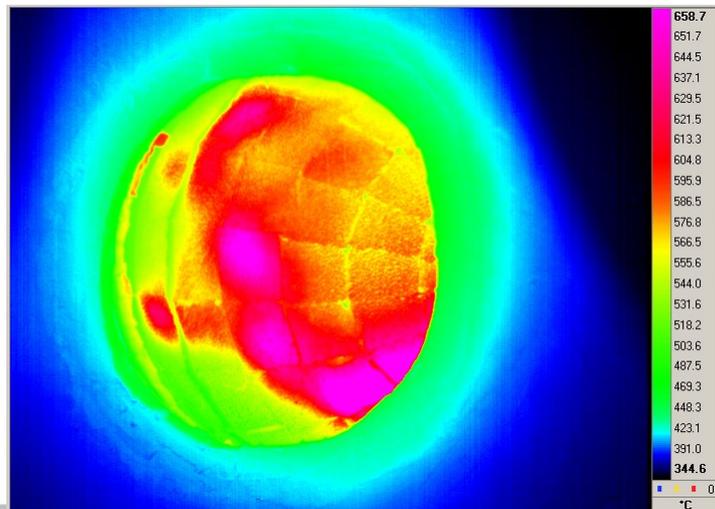
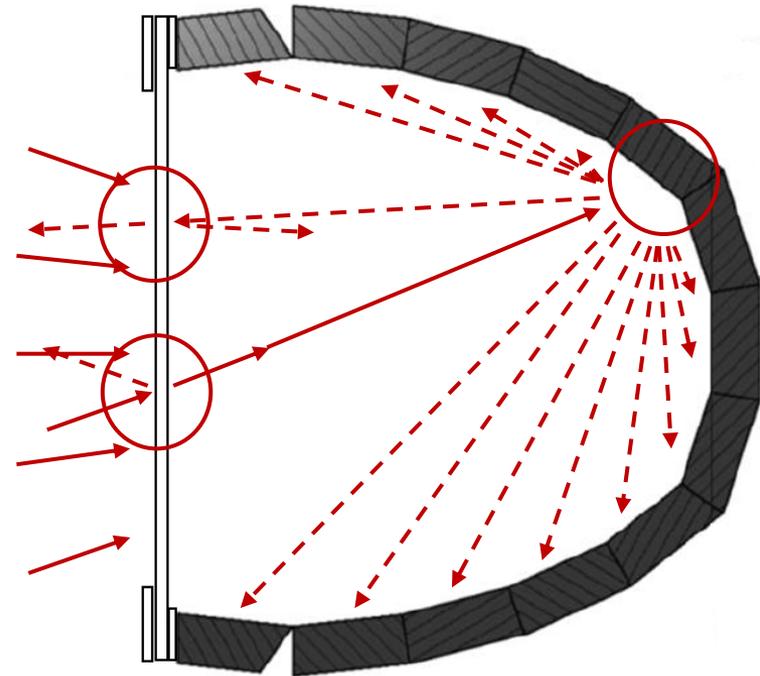


Source: DLR



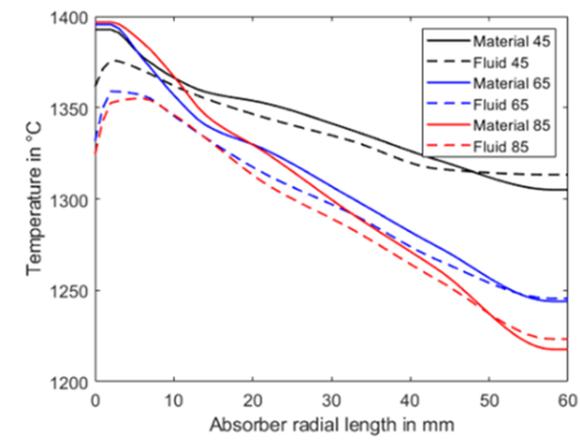
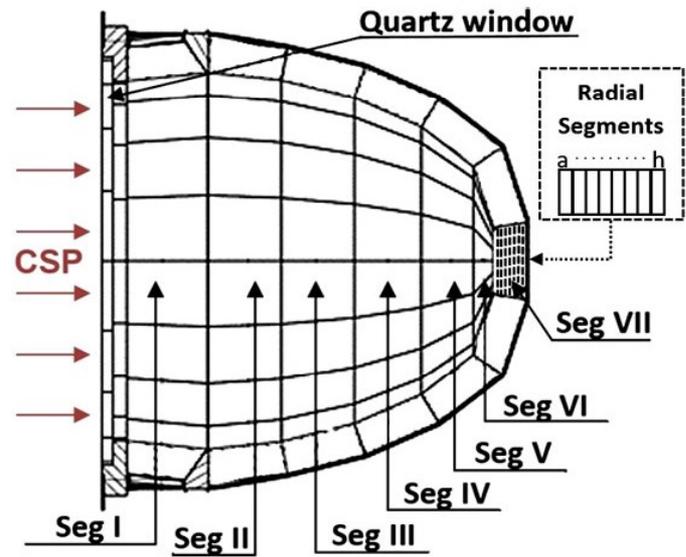
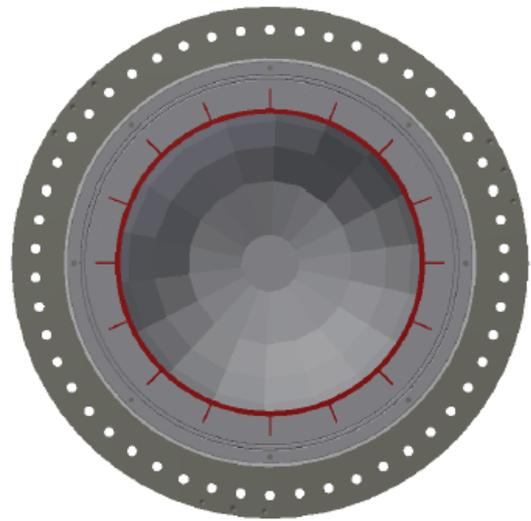
Modellierung der Strahlungsverteilung

- Solares Flussdichteprofil
- Materialeigenschaften
- Optische Eigenschaften
- Reflektierte Solarstrahlung
- Wärmestrahlung
- Geometrische Verhältnisse

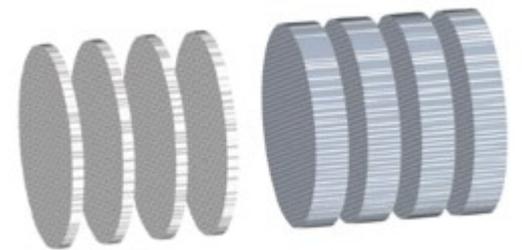
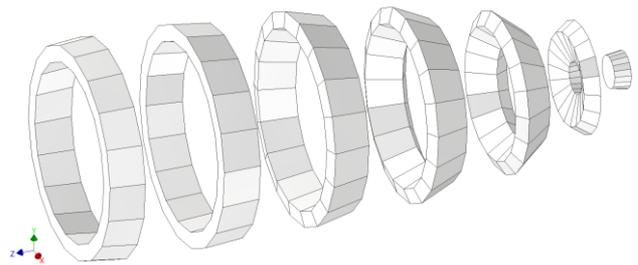
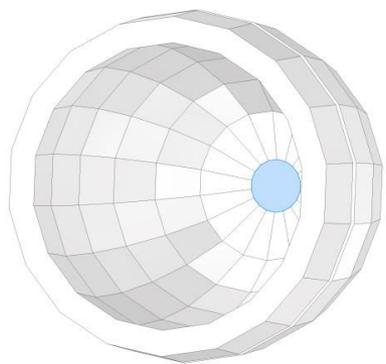




Absorber-Geometrie (7-Segment-Modell)

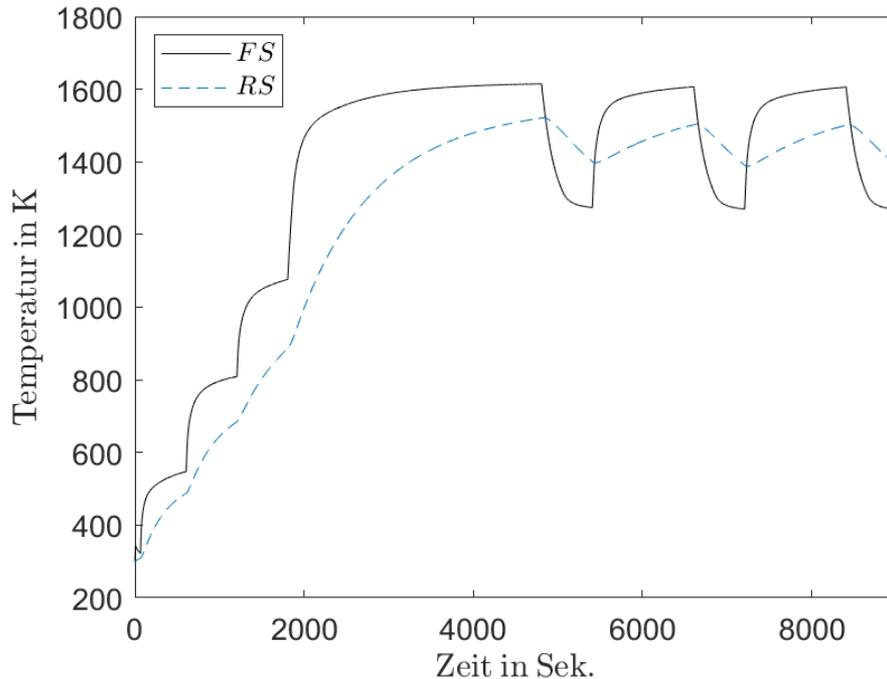


Absorber aus 109 „Platten“ → Modell mit 7 „Ringen“ → mit je 9 radialen Schichten



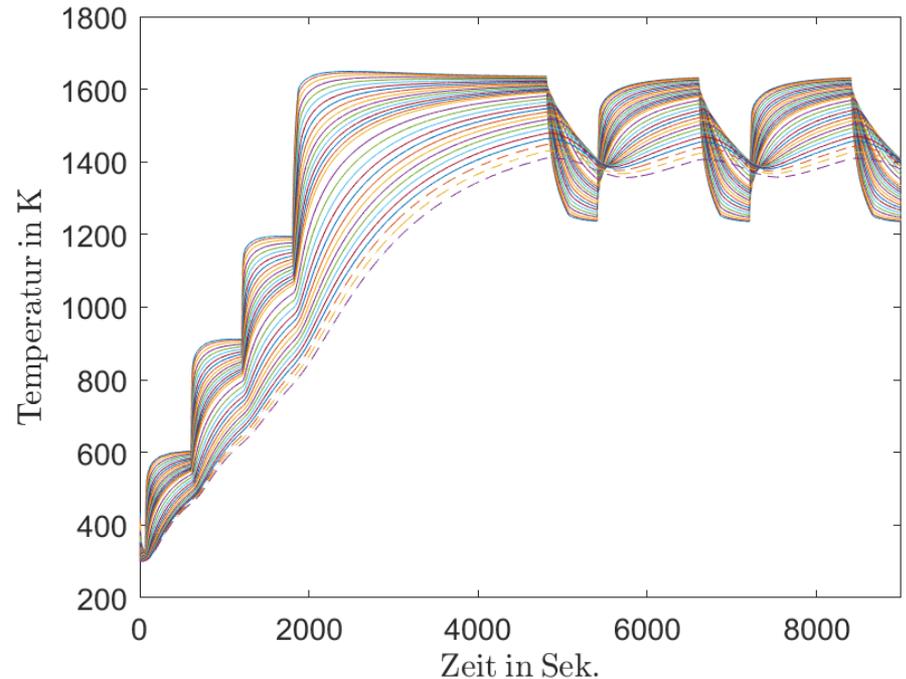


Grobe Auflösung des Absorbers mit 2 radialen Elementen



- „Ungenau“ Ergebnisse
- geringer Rechenaufwand

Feine Auflösung des Absorbers mit 32 radialen Elementen

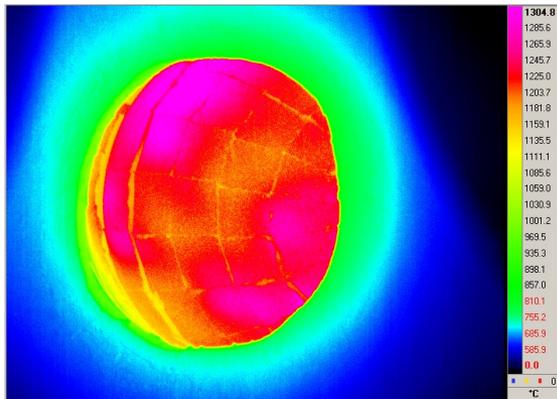
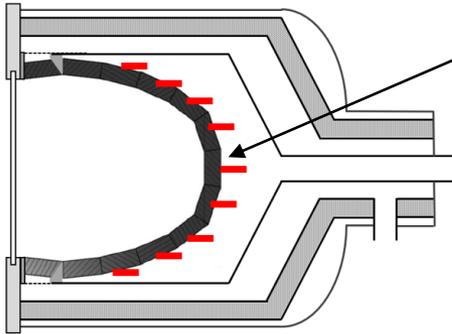


- Akkurate Ergebnisse
- hoher Rechenaufwand

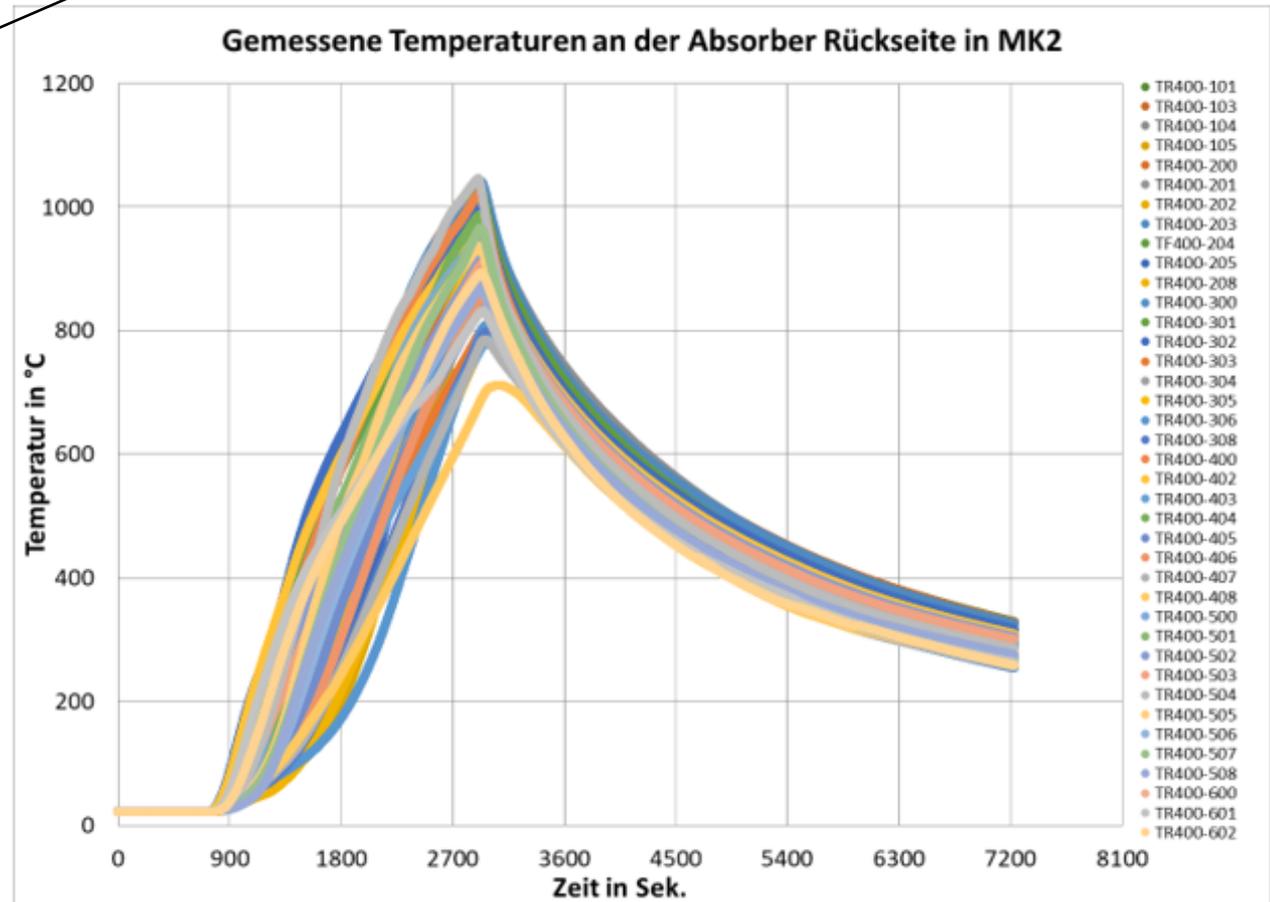


Experimentelle Messkampagnen im Synlight

Temperaturmessung mit 55 Thermoelementen an der Absorber-Rückseite



Quelle: DLR

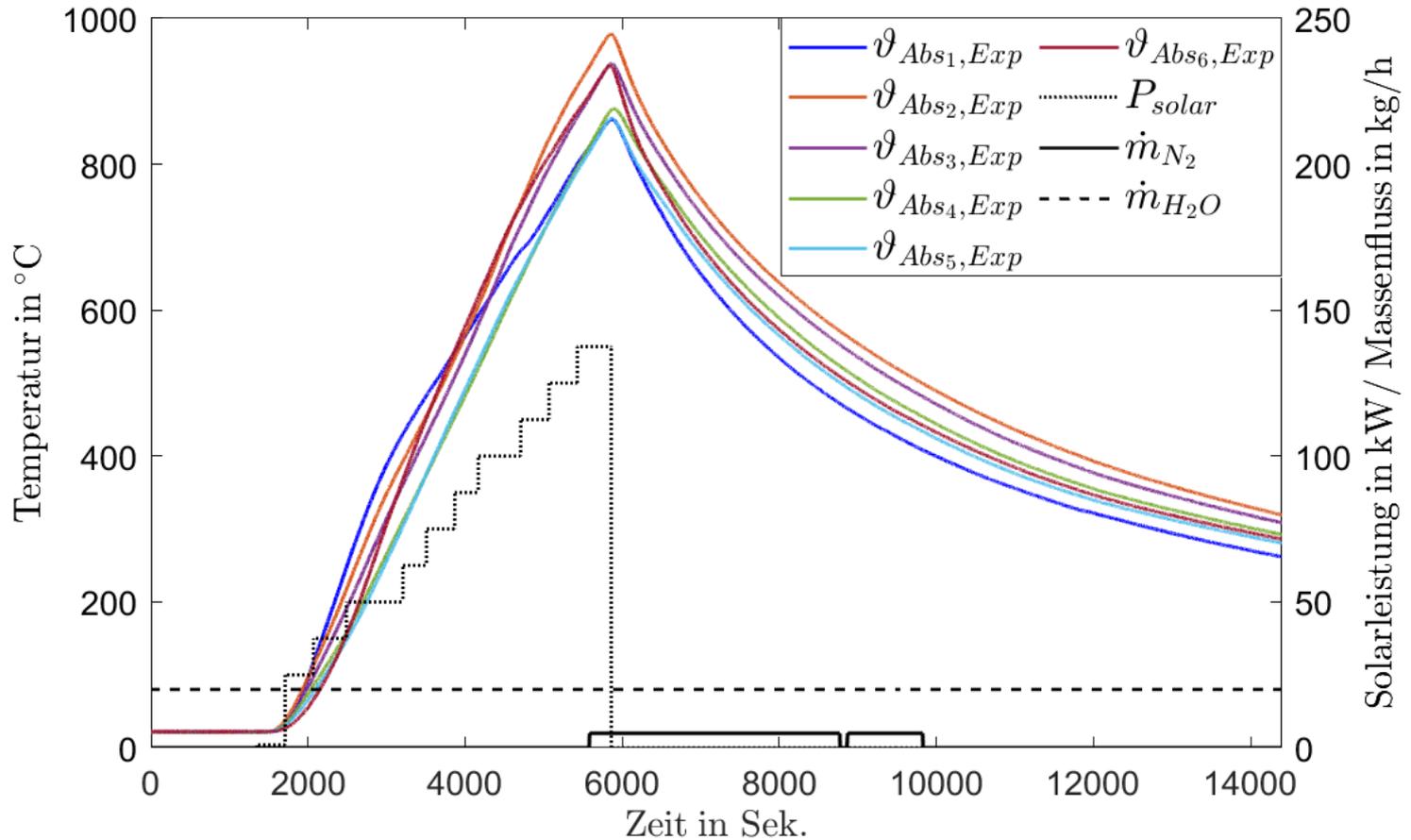


Quelle: DLR



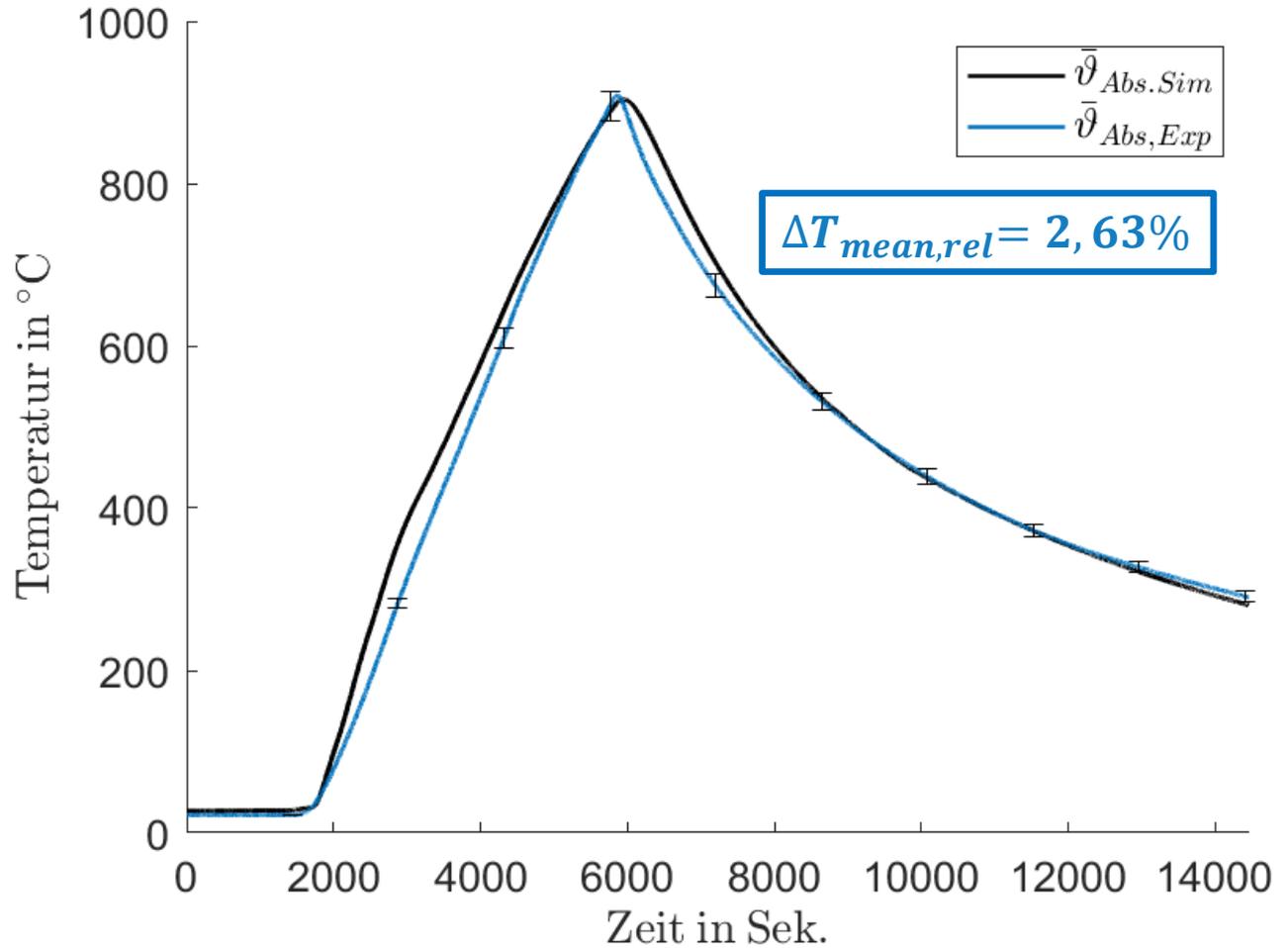
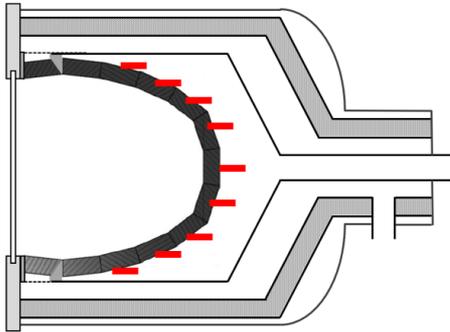
Modellvalidierung

Simulation der Bestrahlungsexperimente im Sonnenlabor Synlight





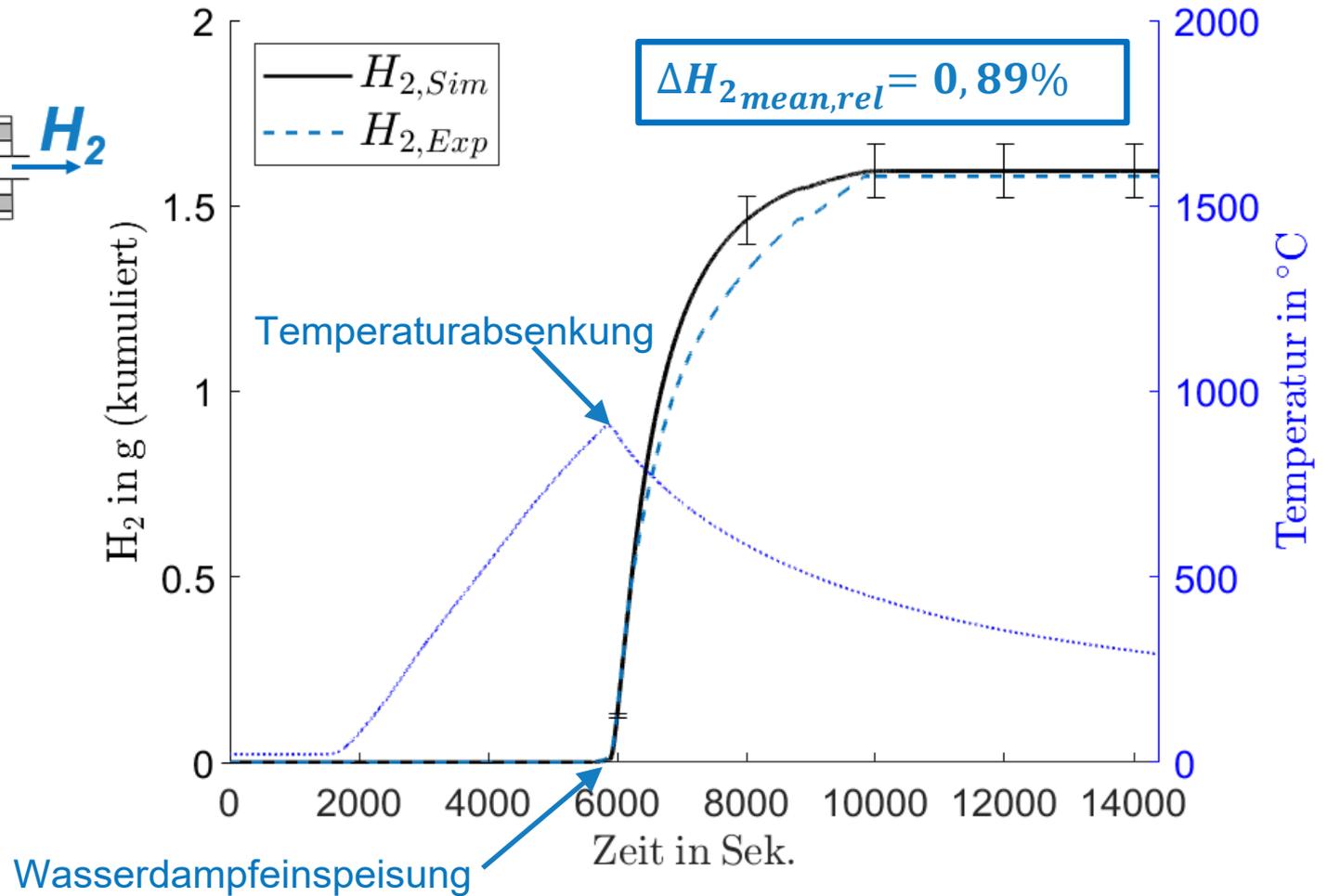
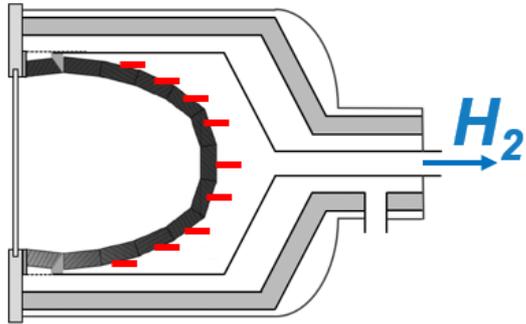
Temperaturvalidierung (Absorber-Rückseite)





Modellvalidierung

Validierung der Wasserstoffproduktion (Massenspektrometer)

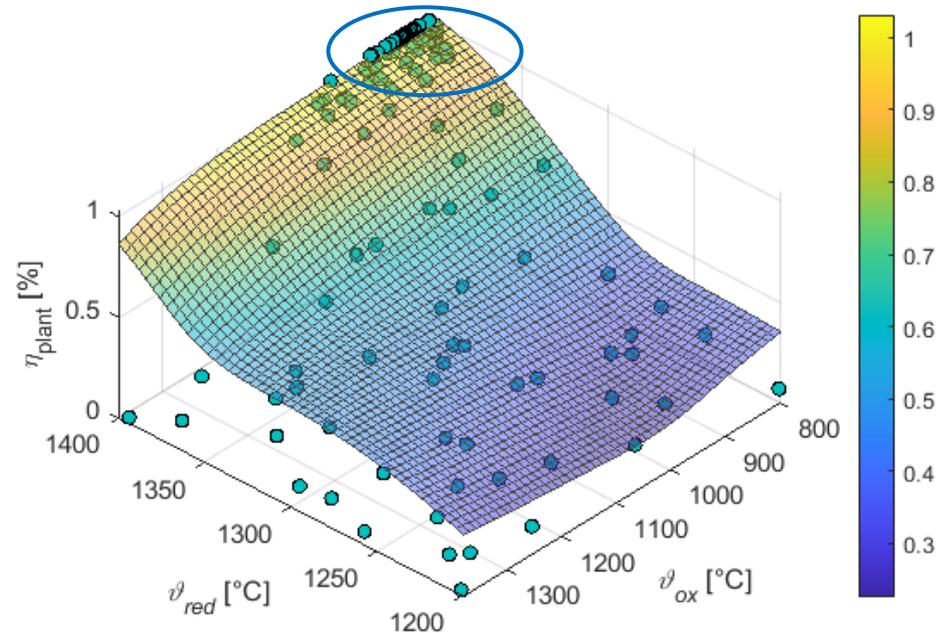




Optimierung der Betriebsstrategie

Ausgangszustand

- Annahme: Volle Solarleistung
- Maximale Effizienz bei 1,03 %
- Temperatur Red.: Maximal (1400 °C)
- Temperatur Ox.: „Niedrig“ (886 °C)
- Massenflussraten: An oberer Grenze



Optimiert auf maximale Gesamt-Effizienz der Anlage

Optimale Betriebsparameter						Schlüsselkennzahlen		
ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$\eta_{Reaktor}$	H_2	\bar{x}_{H_2}
1400	886,3	443,7	435,9	250	25	1,03	25,78	1,87
°C	°C	s.	s.	kg/h	kg/h	%	g/h	%

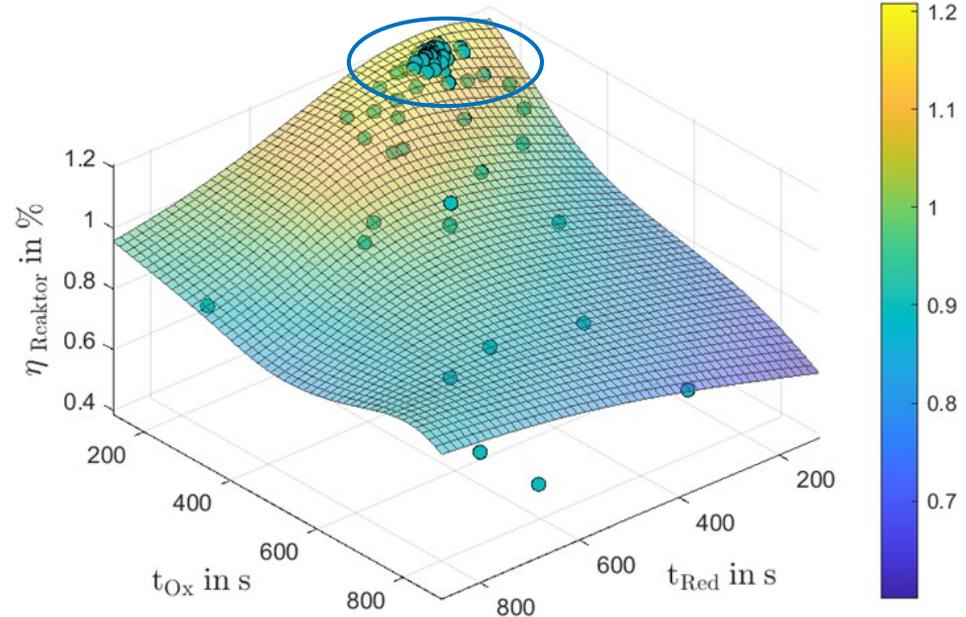
Erhöhung der Massenflussraten!



Optimierung der Betriebsstrategie

Erhöhte Massenflussraten

- Annahme: Volle Solarleistung
- Maximale Effizienz bei 1,20 %
- Temperatur Red.: Maximal (1400 °C)
- Temperatur Ox.: „Niedrig“ (893 °C)
- Massenflussraten: „gestiegen“



Optimiert auf maximale Gesamt-Effizienz der Anlage

Optimale Betriebsparameter						Schlüsselkennzahlen		
ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$\eta_{Reaktor}$	H_2	\bar{x}_{H_2}
1400	892,7	278,5	169,0	231,3	105,8	1,20	42,48	0,95
°C	°C	s.	s.	kg/h	kg/h	%	g/h	%

Red. Temperatur maximal!

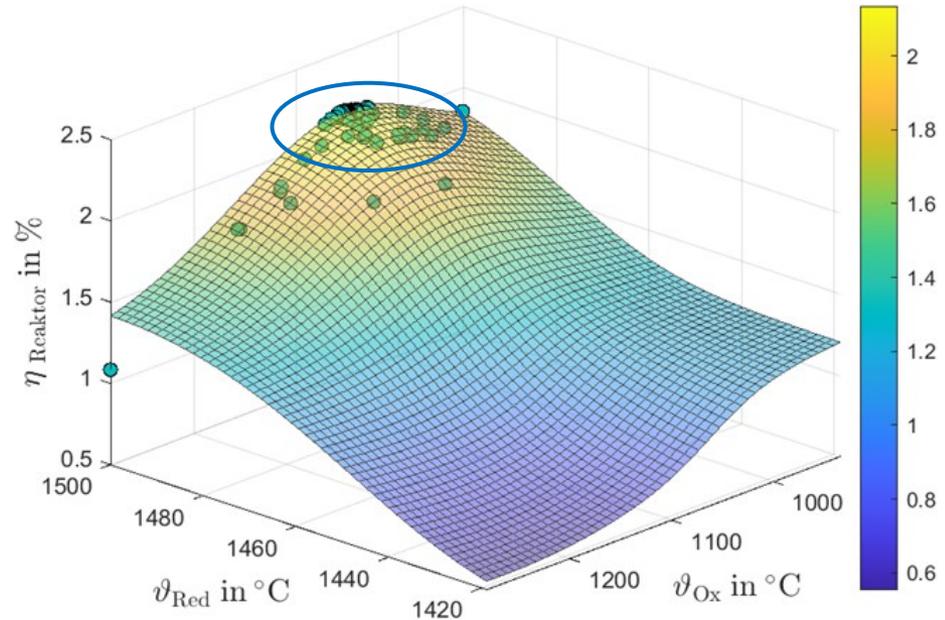
Optimum gefunden!



Optimierung der Betriebsstrategie

Erhöhte Reduktionstemperatur

- Annahme: Volle Solarleistung
- Maximale Effizienz bei 2,13 %
- Temperatur Red.: Maximal (1500 °C)
- Temperatur Ox.: „gestiegen“ (1050 °C)
- Massenflussraten: „gestiegen“



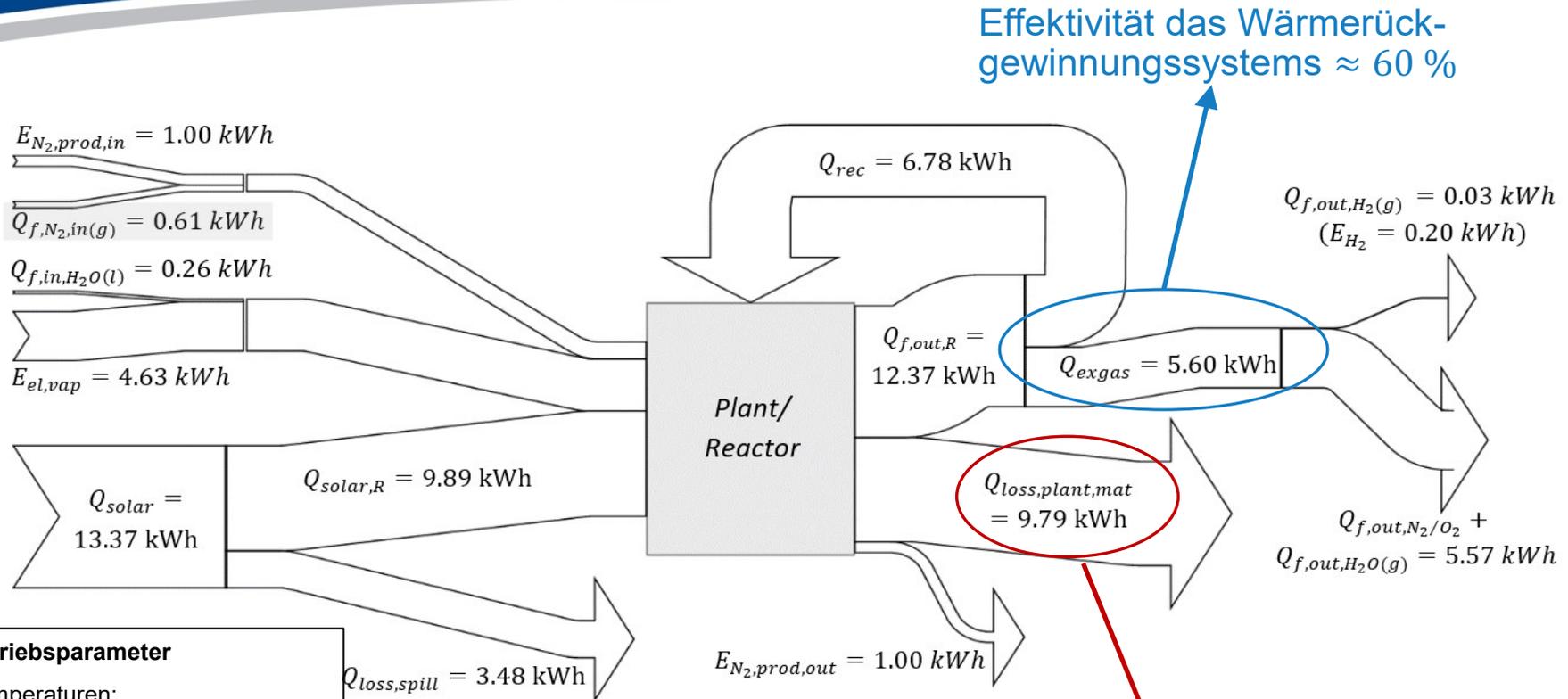
Optimiert auf maximale Gesamt-Effizienz der Anlage

Optimale Betriebsparameter						Schlüsselkennzahlen		
ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$\eta_{Reaktor}$	H_2	\bar{x}_{H_2}
1500	1050,4	237,6	150,9	163,9	130,4	2,13	87,20	1.56
°C	°C	s.	s.	kg/h	kg/h	%	g/h	%

Wenn möglich: Weitere Erhöhung der Reduktionstemperatur!



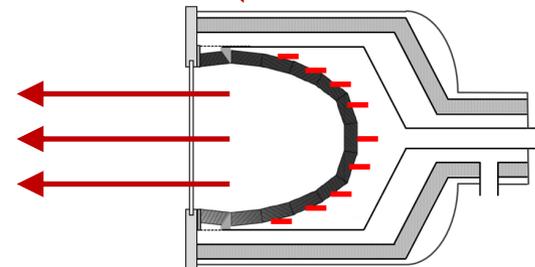
Betrachtung des Energieflusses



Effektivität des Wärmerückgewinnungssystems $\approx 60\%$

Betriebsparameter	
<u>Temperaturen:</u>	
•	$\vartheta_{red} = 1400\text{ °C}$
•	$\vartheta_{ox} = 1100\text{ °C}$ ($\Delta\vartheta = 300\text{ °C}$)
<u>Massenflüsse:</u>	
•	$\dot{m}_{N_2,red} = 100\text{ kg/h}$
•	$\dot{m}_{H_2O,ox} = 100\text{ kg/h}$
<u>Zykluszeiten:</u>	
•	$t_{red} = t_{ox} = 4\text{ Minuten}$

Großteil der Wärmeverluste aufgrund von Rückstrahlung vom Absorber zur Umgebung

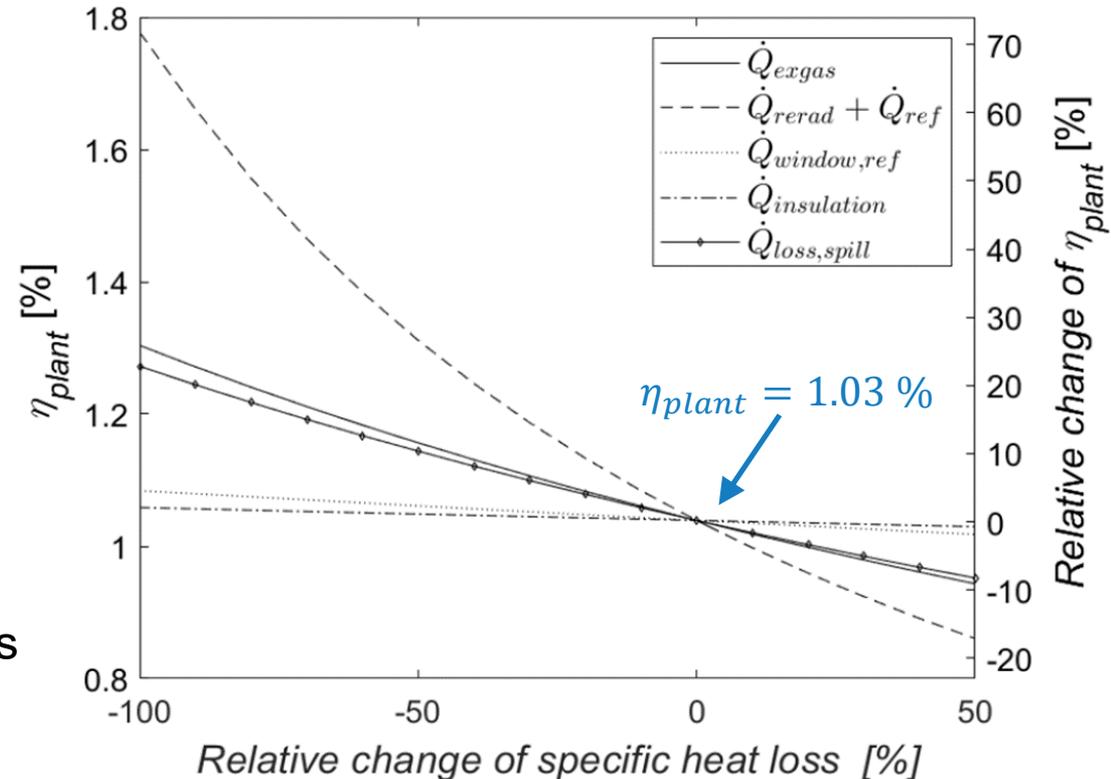




Mögliche Effizienzsteigerungen

- Sekundärkonzentrator
- Kleinere Reaktor-Apertur/
Verbessertes Reaktordesign
- Optisch selektive
Fensterbeschichtung
- Fensterschließmechanismus
- Verbesserte Absorber
Materialstruktur
- Auslegung des
Wärmerückgewinnungssystems
- Optimiertes Heliostatdesign

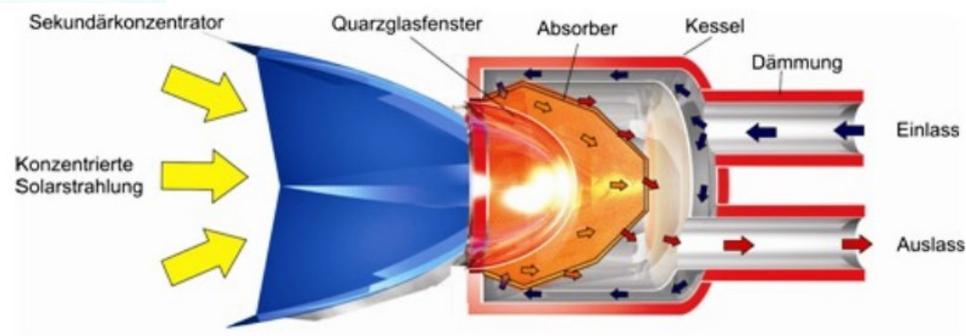
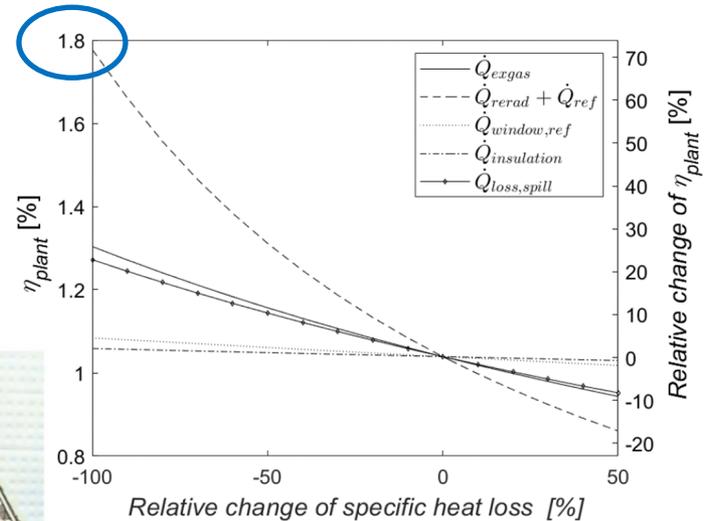
Sensitivitätsanalyse





Mögliche Effizienzsteigerungen

- **Sekundärkonzentrator**
- Kleinere Reaktor-Apertur/
Verbessertes Reaktordesign
- Optisch selektive
Fensterbeschichtung
- Fensterschließmechanismus
- Verbesserte Absorber
Materialstruktur
- Auslegung des
Wärmerückgewinnungssystems
- Optimiertes Heliostatdesign

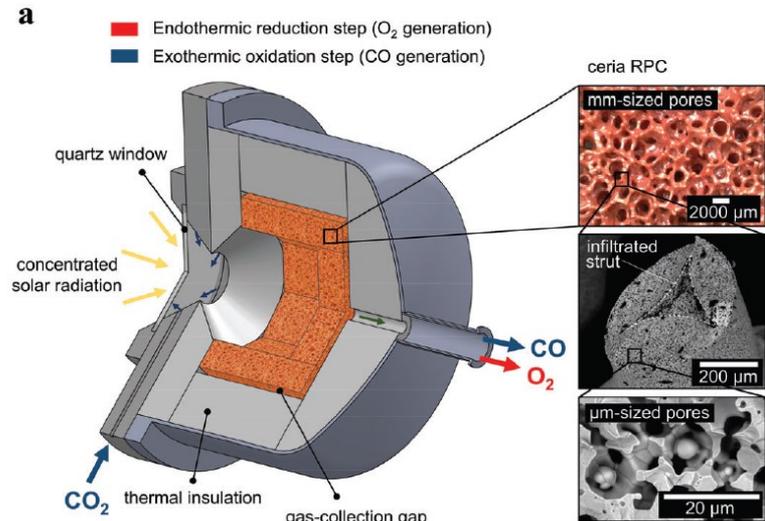
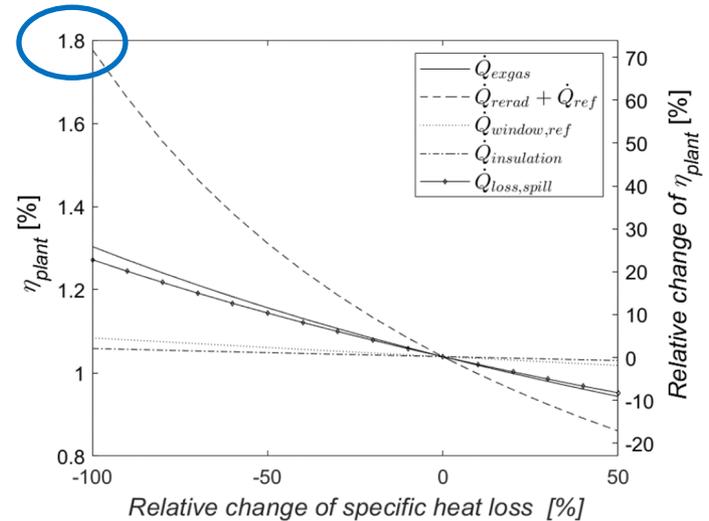


Quelle: DLR



Mögliche Effizienzsteigerungen

- Sekundärkonzentrator
- **Kleinere Reaktor-Apertur/
Verbessertes Reaktordesign**
- Optisch selektive Fensterbeschichtung
- Fensterschließmechanismus
- Verbesserte Absorber Materialstruktur
- Auslegung des Wärmerückgewinnungssystems
- Optimiertes Heliostatdesign

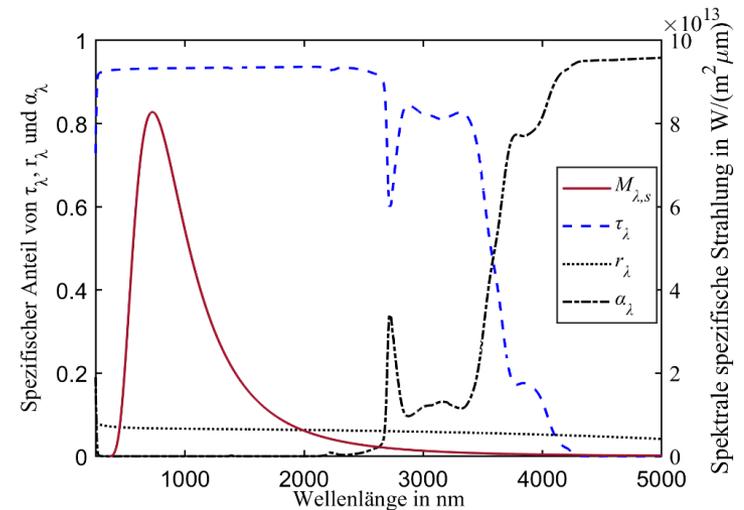
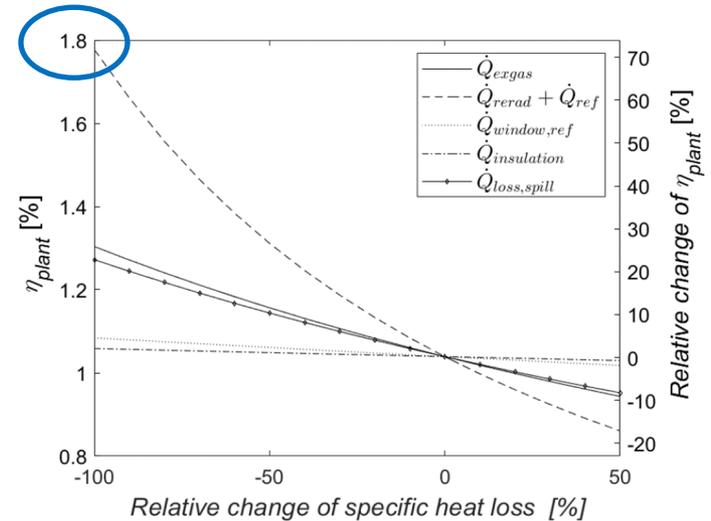


Quelle: D. Marxer, P. Furler, M. Takacs, A. Steinfeld: Solar thermochemical splitting of CO_2 into separate streams of CO and O_2 with high selectivity, stability, conversion, and efficiency, Energy & Environmental Science, 2017



Mögliche Effizienzsteigerungen

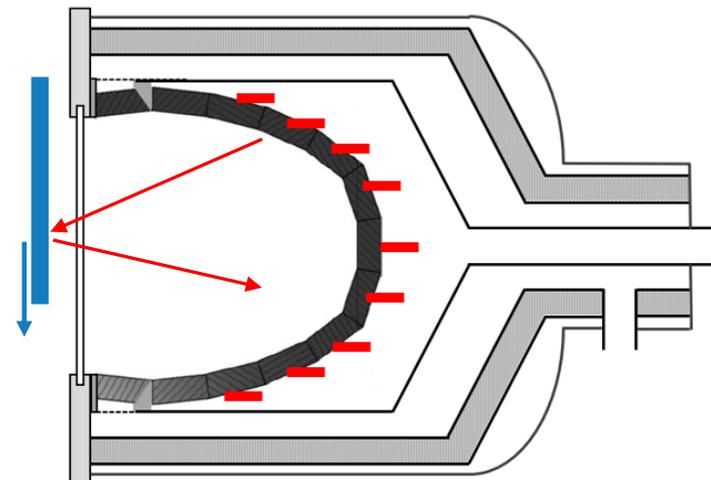
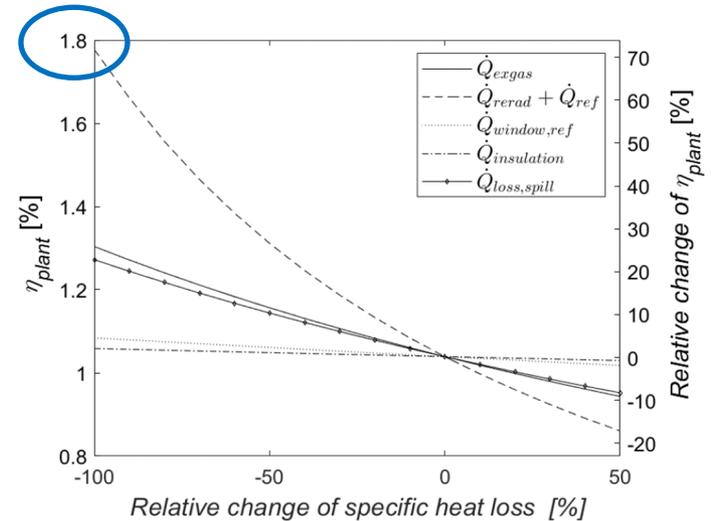
- Sekundärkonzentrator
- Kleinere Reaktor-Apertur/
Verbessertes Reaktordesign
- **Optisch selektive
Fensterbeschichtung**
- Fensterschließmechanismus
- Verbesserte Absorber
Materialstruktur
- Auslegung des
Wärmerückgewinnungssystems
- Optimiertes Heliostatdesign





Mögliche Effizienzsteigerungen

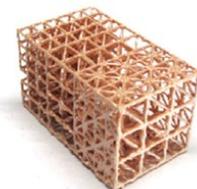
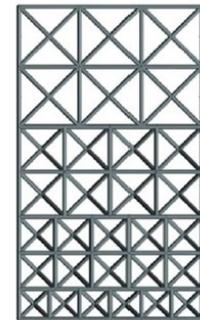
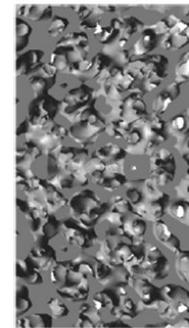
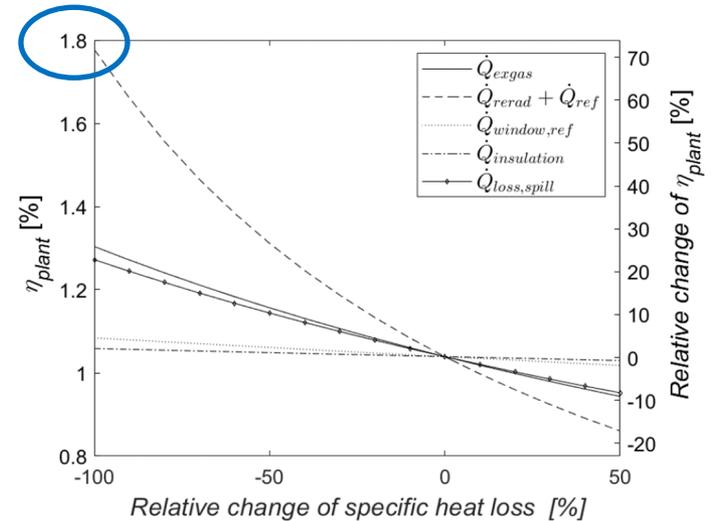
- Sekundärkonzentrator
- Kleinere Reaktor-Apertur/
Verbessertes Reaktordesign
- Optisch selektive
Fensterbeschichtung
- **Fensterschließmechanismus**
- Verbesserte Absorber
Materialstruktur
- Auslegung des
Wärmerückgewinnungssystems
- Optimiertes Heliostatdesign





Mögliche Effizienzsteigerungen

- Sekundärkonzentrator
- Kleinere Reaktor-Apertur/
Verbessertes Reaktordesign
- Optisch selektive
Fensterbeschichtung
- Fensterschließmechanismus
- **Verbesserte Absorber
Materialstruktur**
- Auslegung des
Wärmerückgewinnungssystems
- Optimiertes Heliostatdesign



Quelle: M. Joes, S. Ackermann, D. Theiler, P. Furler, A. Steinfeld: Additive-Manufactured Ordered Porous Structures Made of Ceria for Concentrating Solar Applications, Energy Technology, Volume 7, Issue 9, 2019



1) Grundlagen

- Grüner Wasserstoff
- Thermochemische Wasserspaltung

2) Astor-Projekt

- Hintergrund
- Aktuelle Herausforderungen

3) Simulationsmodell

- Thermochemie Kreisprozess
- Systemverhalten

4) Zusammenfassung und Ausblick



Zusammenfassung

- Grüne Wasserstoffherstellung aus Solarenergie bei 1000 °C
- Technische Herausforderungen im realen Betrieb im Feld
- Erstellung eines akkuraten Simulationsmodells
- Mögliche Effizienzsteigerungen: Baulich + Optimierung Betrieb

Ausblick

- Automatisierter Anlagenbetrieb auf Solarturm Jülich Mai/Juni 2023
- Verwertung der Ergebnisse zur Konzipierung von neuem Reaktor mit Effizienz > 5 % im 250 kW Maßstab



Danke für Ihre
Aufmerksamkeit!

Jörg Lampe
Joerg.Lampe@RFH-Koeln.de

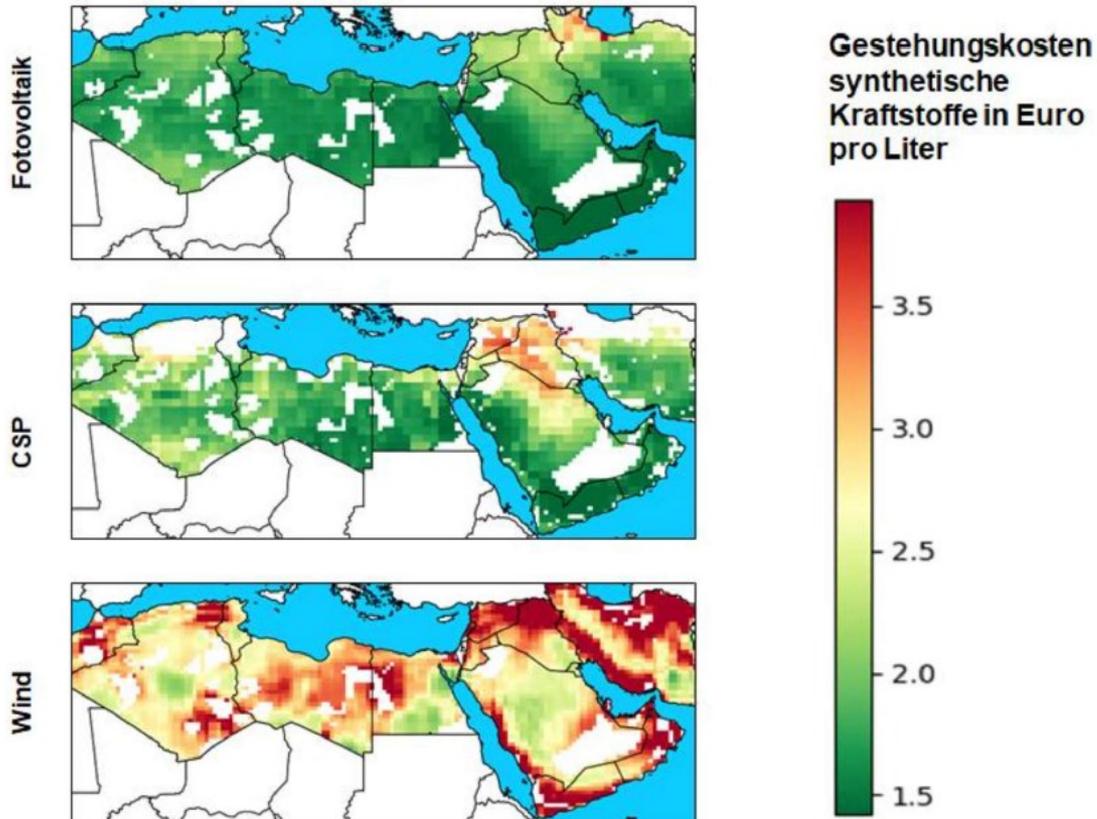
Quelle: DLR



1. Menz, S., Lampe, J., Weiler, P., Pahl, A., Tröltzsch, U., Fend, T., Seeger, T. Real time executable model for dynamic heat flow analysis of a solar hydrogen reactor. *tm - Technisches Messen*, 87/5: 360 – 371, 2020.
2. Lampe, J., Menz, S., Akinci, K., Böhm, K., Seeger, T., Fend, T., Optimizing the operational strategy of a solar-driven reactor for thermochemical hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 47, pp. 14453–14468, 2022.
3. Menz, S., Lampe, J., Krause, J., Seeger, T., Fend, T., Holistic energy flow analysis of a solar driven thermo-chemical reactor set-up for sustainable hydrogen production, *Renewable Energy*, no. 189, pp. 1358–1374, 2022.
4. Thanda, V.K., Fend, T., Laaber, D., Lidor, A., von Storch, H., Säck, J.P., Hertel, J., Lampe, J., Menz, S., Piesche, G., Berger, S., Lorentzou, S., Gonzales, A. Vidal, A., Roeb, M., Sattler, C. Experimental Investigation of the Applicability of a 250 kW Ceria Receiver/Reactor for Solar Thermochemical Hydrogen Generation. *Renewable Energy*, 198: 389 – 398, 2022.



Wie sind die wirtschaftlichen Aussichten?



Quelle: Pressemitteilung DLR über das Projekt MENA-Fuels, 2022

Hydrosol Technologie:

6–12 €/kg Wasserstoff
15–30 ct/kWh

1,5 € / l synth. Kraftstoff
15ct/kWh