

Methanpyrolyse

Herstellung von „türkischem“ Wasserstoff und festem Kohlenstoff

Ein Factsheet von HyPA, der Hydrogen Partnership Austria

Unter Pyrolyse versteht man thermochemische Umwandlungsprozesse, bei denen organische Verbindungen bei hohen Temperaturen und in Abwesenheit von Sauerstoff gespalten werden. Breiter bekannt ist dieser Effekt im Haushaltsbereich bei manchen Backrohrtypen, wo er zur Selbstreinigung eingesetzt wird. Bei der Methanpyrolyse wird Methan (CH_4) in seine Bestandteile Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoff (C) aufgespalten.

Der überwiegende Teil des in der Industrie heute benötigten Wasserstoffs wird aus Erdgas (besteht überwiegend aus Methan) durch Dampfreformation hergestellt. Bei diesem Verfahren liegt der entstehende Kohlenstoff in Form von CO_2 vor, welches unter Umgebungsbedingungen gasförmig ist. Hier liegt ein bedeutender Vorteil der Pyrolyse, bei der reiner Kohlenstoff in fester Form entsteht: Je Kilogramm Wasserstoff werden zusätzlich drei Kilogramm Kohlenstoff hergestellt – ein wertvoller Rohstoff, der vielseitig Verwendung findet.

Unterschiedliche Technologien stehen zur Verfügung

Grundsätzlich kann Methan thermisch aufgespalten werden („thermal cracking“). Das ist nur bei sehr hohen Temperaturen – je nach Verfahren teils deutlich über 700°C – möglich, die über geschmolzene Metalle oder Salze sowie über Plasma realisiert werden können.

Zu diesen Schmelzen gibt es einige Forschungsgruppen weltweit, eine Versuchsanlage dazu gibt es an der Montanuniversität Leoben. Derzeit ist dort auch ein Forschungstechnikum in Bau, wo in Zukunft in größerem Maßstab Arbeiten zur Flüssigmetallbad-Pyrolyse betrieben werden können. An der Montanuniversität wurden bereits mehrere hundert Legierungen getestet, wodurch die Erzeugung von Kohlenstoff mit einem breiten Spektrum an Beschaffenheiten ermöglicht wird. Rund 120 Wissenschaftler:innen aus 23 verschiedenen Organisationseinheiten der Montanuniversität befassen sich derzeit mit Themen im strategischen Forschungsbereich Wasserstoff und Kohlenstoff (Strategic Core Research Area SCoRe A+ Hydrogen and Carbon).

Durch die Verwendung von Katalysatoren kann die benötigte Temperatur beziehungsweise Energie für die Aufspaltung herabgesetzt werden („thermo-catalytic cracking“). Katalysatoren können dabei Metalle oder kohlenstoffbasierte Werkstoffe sein. Letztere sind billiger, weisen eine höhere Temperaturbeständigkeit auf und die Reinigung des festen Kohlenstoffs ist hier vergleichsweise unproblematisch. Dazu finden unter

anderem interessante Entwicklungen in Perth (Australien) in der Pilotanlage der Hazer-Group statt, wo als Katalysator Eisenerz verwendet wird. Vorteil dieser Technologielinie gegenüber der Plasmapyrolyse (kurz auch: Plasmalyse), ist, dass eine einfachere Hochskalierung der Leistung einzelner Anlagen und eine stabilere und kontinuierliche Betriebsweise zu erwarten sind.

Die Plasmalyse, bei der ebenfalls diese hohen Energien erreicht werden, ist dabei das Pyrolyseverfahren mit der größten Marktnähe. Dazu gibt es bereits einige Pilot- und Demonstrationsanlagen. Die bekannteste und am weitesten entwickelte ist die Olive Creek Plant in Nebraska in den USA, bei welcher der entstehende Industrieruß nach Darstellung der Betreibenden kommerziell verwertet wird. Eine weitere Anlage wurde 2023 in Oberösterreich von der RAG mit einer Produktionskapazität von 50 kg Wasserstoff pro Stunde in (Test-)Betrieb genommen. Für diese Technologie plant die Montanuniversität Leoben, einen Plasmareaktor am Forschungstechnikum zu errichten.

Die zukünftigen Herausforderungen bei der Weiterentwicklung liegen demnach in der Hochskalierung, der Sicherstellung eines kontinuierlichen Betriebs, der Vermeidung teurer Katalysatoren und der Erzeugung von Kohlenstoff in gut verwertbarer Qualität. Da das Methan in den Prozessen nicht vollständig aufgespalten wird, sind jedenfalls Rückführungsschleifen vorzusehen. Mögliche Methanemissionen sind wegen des hohen Treibhausgaspotentials unter allen Umständen zu vermeiden.

Pyrolyse und Biomasse

Grundsätzlich kann auch Methan biogenen Ursprungs (z. B. gereinigt aus Biogasanlagen) mit dieser Technologie aufgespalten werden. Der daraus entstehende Wasserstoff kann als „grün“ bezeichnet werden, würde aber nicht den Kriterien für RFNBO (erneuerbare flüssige und gasförmige Kraftstoffe nicht-biologischen Ursprungs) der RED II beziehungsweise III entsprechen – was für die Anrechenbarkeiten diverser Ziele mittlerweile erforderlich ist. Die Gesamteffizienz wäre auch vergleichsweise niedrig: Biogas aus Fermentation enthält je nach Feedstock und Prozessführung 40 bis 75 % Methan. Nur rund 8 bis 10 kg Wasserstoff könnten aus einer Tonne feuchter Biomasse („Biotonne“) hergestellt werden. Da bereits erneuerbares Methan zukünftig in großen Mengen benötigt werden wird, ist eine weitere großtechnische Aufspaltung in Wasserstoff nicht zu erwarten.

Die Pyrolyse von Biomasse selbst, also biogenen Roh- und Reststoffen, ist weit komplexer als die Methanpyrolyse, bedarf einer eigenen Prozessgestaltung und Nachbehandlung und erzeugt gleichzeitig Prozessgase (CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , weitere organische Verbindungen, Wasserdampf), Pyrolyseöl (besteht aus mehreren hundert Verbindungen wie Carbonsäuren, Phenolen, Aldehyden und Ketonen) sowie feste Biokohle.

Vergleich mit der Elektrolyse

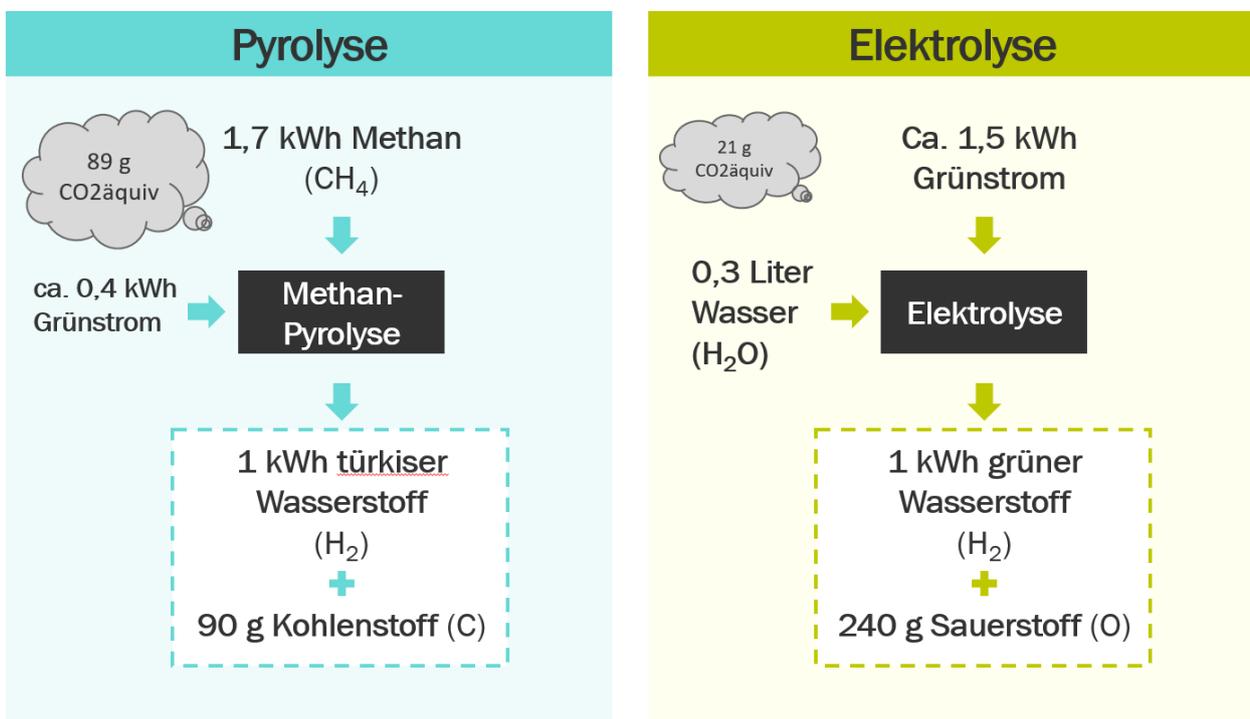
Beim Vergleich der Pyrolyse mit der Elektrolyse sind zahlreiche Aspekte zu beachten. Über Wirkungsgrade und Energieverbräuche von Pyrolyseanlagen im realen Betrieb wurde bisher wenig publiziert. In diesem Vergleich wurde ein Bedarf von 0,4 kWh Strom pro kWh erzeugten Wasserstoff angenommen.

Literaturwerte liegen teils knapp darunter, teils deutlich darüber. Für beide Verfahren wurde der Strombeziehungswise Ressourcenbedarf der Hilfsaggregate sowie für Reinigung, Aufbereitung, Steuerung et cetera nicht berücksichtigt. Methan hat einen Heizwert von 13,9 kWh/kg – eine Tatsache, die in manchen Vergleichen der Pyrolyse mit der Elektrolyse gerne „vergessen“ wird.

Bei den treibhausgasrelevanten Emissionen (CO₂e) sind auch jene der Vorkette des Erdgases zu berücksichtigen, das hat auf die Treibhausgaswirksamkeit des Pyrolyseverfahrens entscheidenden Einfluss. Hier wurde der Wert des Umweltbundsamtes (UBA) für die indirekten Emissionen von 49 g CO₂e/kWh angenommen (die direkten Emissionen des Erdgases liegen bei der Pyrolyse bei null). Bei den treibhausgasrelevanten Emissionen des Stroms aus erneuerbaren Energieträgern wurde ebenfalls der Wert des UBA herangezogen (Umweltzeichen „Grüner Strom“ 14 g CO₂e/kWh). Bei beiden Verfahren wird 1 kWh Wasserstoff hergestellt (Berechnungen wurden über den Heizwert durchgeführt, 1 kWh Wasserstoff entspricht hierbei 30 g).

- Bei der Pyrolyse entstehen aus 1,7 kWh Methan und 0,4 kWh Strom aus erneuerbaren Energieträgern neben 1 kWh „türkischem“ Wasserstoff auch 90 g fester Kohlenstoff. Die treibhausgasrelevanten Emissionen aus dem Input von Strom und Erdgas liegen bei 89 g CO₂e. Weiters hat der in der Pyrolyse erzeugte Kohlenstoff einen beträchtlichen Heizwert – der jedoch nicht energetisch genutzt werden kann, wenn man die Freisetzung als Treibhausgas vermeiden will.
- Bei der Elektrolyse werden 0,3 Liter Wasser mit 1,5 kWh Strom aus erneuerbaren Energieträgern aufgespalten in 30 g grünen Wasserstoff (1 kWh) und 240 g Sauerstoff. Die treibhausgasrelevanten Emissionen des Stromeinsatzes betragen 21 g CO₂e.

Abbildung: Vergleich Pyrolyse und Elektrolyse



Dieser einfache Vergleich zeigt:

- Der Energieinput liegt bei der Pyrolyse um 40 % höher als bei der Elektrolyse.
- Hingegen ist der Strombedarf der Elektrolyse rund viermal so hoch wie bei der Pyrolyse.
- Die treibhausgasrelevanten Emissionen liegen bei der Verwendung von Erdgas und grünem Strom (Umweltzeichen) bei der Pyrolyse fast viermal so hoch: 89 g im Vergleich zu 21 g CO₂e. Zum Vergleich: Falls 1 kWh grauer Wasserstoff über die Dampfreformation aus Erdgas hergestellt wird, betragen die gesamten (direkten und indirekten) treibhauswirksamen Emissionen des dafür eingesetzten Erdgases über 330 g.

Da die Pyrolyseprozesse bei sehr hohen Temperaturen stattfinden, werden die Wärmeverluste beziehungsweise die Nutzung der Wärme ein wichtiges Thema werden. Bei der Elektrolyse stehen im Gegensatz dazu auch Technologien zur Verfügung, die mit Temperaturen unter 70 °C arbeiten. Wärmebedarfe, Abwärme und deren mögliche Nutzung wurden in diesem einfachen Vergleich nicht betrachtet. Ein Kostenvergleich ist wegen fehlender zuverlässiger Technologiekosten derzeit nicht möglich.

Wasserstoff ist gut, aber was tun mit dem festen Kohlenstoff?

Bei entsprechender Verfahrensgestaltung kann Pyrolysekohlenstoff in Industrieruß-Qualität, grafit-ähnlich oder in der Struktur ähnlich zu Biokohle produziert werden. Industrieruß (englisch: carbon black) wird in der Industrie benötigt und derzeit aus fossilen Energieträgern hergestellt. Es handelt sich dabei um eine Kohlenstoff-Modifikation mit einem besonders hohen Oberfläche-zu Volumen-Verhältnis, oft in Form von kugelförmige Partikeln mit einer Größe von deutlich unter einem Tausendstelmillimeter. Die Herstellung über Pyrolyse aus Erdgas unter Einsatz von grünem Strom könnte die treibhausgasrelevanten Emissionen dieses Prozesses um bis zu 90 % reduzieren.

Im Sinne einer vollständigen Ressourcennutzung und Vermeidung von (späteren) treibhausgasrelevanten Emissionen ist die nachhaltige Verwendung dieses elementaren Kohlenstoffs von entscheidender Bedeutung. Ergebnisse eines durch ein breites Konsortium von österreichischen Organisationen durchgeführten Forschungsprojektes zeigen zwei mögliche Einsatzgebiete auf – Baustoffindustrie und Landwirtschaft:

- Einerseits kann der Kohlenstoff in der Baustoffindustrie als Zusatz in Isolationsmaterialien sowie in konstruktiven Baustoffen zur gezielten Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften eingesetzt werden. Die hier einsetzbaren Mengen von Pyrolysekohlenstoff können noch nicht abgeschätzt werden.
- Darüber hinaus kann der Kohlenstoff auch als Bodenhilfsstoff in der Landwirtschaft eingesetzt werden, wenn die entsprechenden Grenzwerte eingehalten werden. Hier sind positive Effekte auf die Nährstoff- und Wasserspeicherkapazität des Bodens, ein gezielter Aufbau von Humus wie auch ein positiver Beitrag gegen klimaschädliche Bodenemissionen zu erwarten. Insbesondere die höhere Resilienz der so verbesserten Böden gegenüber Trockenstress ist ein wichtiges Forschungsfeld zum Thema Klimawandelanpassung. Der Kohlenstoff kann auch als Additiv in der Kompostierung und bei der

Herstellung von organischen Düngerpellets verwendet werden. Die Studie kommt zu dem Schluss, dass es „notwendig [ist], dass die langfristigen Folgen von Pyrolysekohlezusatz auf das Ökosystem besser verstanden werden, was sich nur durch mittel- bis langfristige Feldexperimente ermitteln lässt. In allen Fällen ist der Forschungsbedarf noch hoch und weitere langfristige Betrachtungen unumgänglich.“

Links und Quellen

Olive Creek Plant in Nebraska: <https://monolith-corp.com/nebraska-story>

Hazer Process: <https://hazergroup.com.au/>

RAG: <https://www.rag-austria.at/kontakt/presse/pressemeldungen/details/article/klimatechnologie-methan-elektrolyse.html>

Forschung an der Montanuniversität Leoben: <https://www.unileoben.ac.at/research-h2-c>

Emissionsfaktoren Umweltbundesamt: <https://secure.umweltbundesamt.at/co2mon/co2mon.html>

Untersuchung der nachhaltigen Verwertung von Kohlenstoff aus der Methanpyrolyse, J. Burkert et al
Herausgeber: BMK, Schriftenreihe 63/2023 <https://nachhaltigwirtschaften.at/de/projekte/kohlenstoff-methanpyrolyse.php>

Über dieses Factsheet

Verfasst von: Andreas Indinger, Österreichische Energieagentur

Erste Auflage

Wien, April 2024

Das vorliegende Factsheet wurde im Rahmen von HyPA, der Partnerschaft für Wasserstoff in Österreich, erstellt. HyPA ist eine Initiative von BMK und BMAW sowie dem Land Tirol und wird von der Österreichischen Energieagentur sowie der Standortagentur Tirol umgesetzt. Die Österreichische Energieagentur hat die Inhalte der vorliegenden Publikation mit größter Sorgfalt recherchiert und dokumentiert. Für die Richtigkeit, Vollständigkeit und Aktualität der Inhalte können wir jedoch keine Gewähr übernehmen.