(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 504 188 A2 2008-03-15**

(12) Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 860/2007**
(22) Anmeldetag: **31.05.2007**
(43) Veröffentlicht am: **15.03.2008**

(51) Int. Cl.[8]: ***C01B 3/26*** (2006.01)

(30) Priorität:

05.09.2006 AT A 1478/06 beansprucht.

(73) Patentanmelder:

ELECTROVAC AG
A-3400 KLOSTERNEUBURG (AT)

(54) VORRICHTUNG ZUR PRODUKTION EINES WASSERSTOFF-HALTIGEN GASES

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Produktion eines Wasserstoff-haltigen Gases umfassend einen Reaktor, der

- einen Einlass für ein Kohlenwasserstoff-haltiges Feedgas,
- einen Einlass für einen Katalysator, der zum Cracken von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff geeignet ist,
- eine Reaktorzone mit dem Katalysator,
- einen Auslass für ein Reaktorgas, und
- einen Auslass für den Katalysator aufweist,

wobei der Reaktor für einen kontinuierlichen Betrieb ausgelegt ist und die Ein- und Auslässe derart angeordnet sind, sodass der Katalysator in der Reaktorzone im Gegenstrom zum Feedgas geführt werden kann und der Reaktor eine Kühl- und eine Heizzone aufweist, wobei der Feedgas-Einlass in der Kühlzone ist, und die Heizzone mit einem Sonnenkollektor funktionell verbunden ist, sodass die Heizzone durch Solarenergie erhitzbar ist; und ein Verfahren zur Wasserstoffproduktion.

AT 504 188 A2 2008-03-15

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Produktion eines Wasserstoff-haltigen Gases umfassend einen Reaktor, der

- einen Einlass für ein Kohlenwasserstoff-haltiges Feedgas,
- einen Einlass für einen Katalysator, der zum Cracken von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff geeignet ist,
- eine Reaktorzone mit dem Katalysator,
- einen Auslass für ein Reaktorgas, und
- einen Auslass für den Katalysator aufweist,

wobei der Reaktor für einen kontinuierlichen Betrieb ausgelegt ist und die Ein- und Auslässe derart angeordnet sind, sodass der Katalysator in der Reaktorzone im Gegenstrom zum Feedgas geführt werden kann und der Reaktor eine Kühl- und eine Heizzone aufweist, wobei der Feedgas-Einlass in der Kühlzone ist, und die Heizzone mit einem Sonnenkollektor funktionell verbunden ist, sodass die Heizzone durch Solarenergie erhitzbar ist; und ein Verfahren zur Wasserstoffproduktion.

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Wasserstoff-Herstellung.

Im Transportsektor besteht ein großes Interesse an Wasserstoff als Energieträger. Insbesondere da es beim Endverbraucher bei Verbrennung zu keinen CO_2-Emissionen kommt, wird Wasserstoff als umweltfreundlich wahrgenommen. Bei dieser Sichtweise wird allerdings vernachlässigt, dass Treibhausgas-Emissionen bei der Produktion und bei der Versorgung anfallen.

Wasserstoff, ein farb- und geruchloses Gas, nahezu unlöslich in Wasser, wurde 1766 vom englischen Wissenschaftler Henry Cavendish entdeckt. Im Labor wird es durch Elektrolyse von Wasser, oder durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Zink oder Eisen hergestellt. Industriell wird es durch Zweistufenverfahren hergestellt, wobei in der Ersten durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf CO und H_2 erzeugt wird, und in der zweiten Stufe CO durch die Wassergasreaktion ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) zu CO_2 konvertiert wird. Kohlendioxid wird dann durch Wäsche entfernt.

Schätzungen der IEA zufolge stammen 95 % der heutigen weltweiten Wasserstoffproduktion aus kohlenstoffhältigen Rohmaterialien, zumeist fossilen Ursprungs. Die meisten konventionellen Prozesse konvertieren besagten Kohlenstoff zu CO_2, welcher in die Atmosphäre entweicht. Das Wissen um den Einfluss von Treibhausgasen auf globale Klimaveränderungen bedingt nun diese konventionellen Ansätze neu zu überdenken. Auch darf davon ausgegangen werden, dass die Untertagslagerung von gesammeltem CO_2, soweit gekoppelt an herkömmliche Steam-Reforming Prozesse, nicht so schnell zur absolut sauberen Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Energieträgern führen wird.

Grundsätzlich stehen zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen zwei Wege offen; nämlich die oxidierende und nicht-oxidierende Umwandlung.

Das Steam-Reforming von Erdgas (in erster Linie Methan), auch als SMR bezeichnet, ist ein sehr weit entwickelter und kommerziell umgesetzter Prozess, womit 48 % der weltweiten Wasserstoffproduktion bewerkstelligt wird. Diese Technologie ist auch mit anderen Rohstoffen, wie Ethan oder Naphta, machbar, jedoch ist die Effizienz mit solch höhermolekularen Stoffen geringer (C.E. Grégoire Padró and V. Putsche, „Survey of the Economics of Hydrogen Technologies", September 1999, National Renewable Ener-

gy Laboratory). Die SMR-Technologie fußt auf der Reaktion von Methan mit Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators. Industriell gesehen läuft der Prozess bei ca. 800°C und einem Druck von 2,5 MPa. Die erste Prozessstufe umfasst die Konversion von Methan mit Wasserdampf zu CO und Wasserstoff. In der zweiten Stufe, auch als Wasser-Gas-Reaktion bezeichnet, wird CO weiter mit Wasserdampf umgesetzt und liefert CO_2 und weiteren Wasserstoff. Das anfallende CO_2 wird mittels Membranen vom Produktgas abgetrennt, welches in weiteren Prozessschritten von anderen Verunreinigungen befreit wird. Dieses in diesen Schritten anfallende Gas, welches immerhin zu 60 % aus brennbaren Bestandteilen besteht, wird in den Reformer rückgeführt.

Unter Bezugnahme auf das Kyoto Abkommen und verschiedene nationale Legislaturen, welche das Ziel verfolgen Treibhausgase zu minimieren, ist der größte Nachteil des SMR-Verfahrens sein hoher CO_2-Ausstoß. Diesen zu verhindern, ist ein zentraler Punkt der gegenständlichen Erfindung. Überdies gibt der hier beschriebene Prozess die wirtschaftliche Umwandlung von Kohlenwasserstoff in Wasserstoffgas und zusätzlich verwertbaren faserförmigen Kohlenstoff an („Nanotubes").

Nicht-oxidierende Verfahren umfassen thermische Zersetzung, auch als Temperatur-induzierte Dissoziation bezeichnet, Pyrolyse oder Cracken von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und Kohlenstoff.

Thermische Zersetzung von Erdgas wird seit langem durchgeführt und ist eines der wichtigsten Verfahren der Rußproduktion. In diesem Zusammenhang wird Erdgas bei hoher Temperatur im Bereich von 1200°C bis 1800°C zu Wasserstoff und Ruß zersetzt, wobei vorzugsweise Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf zugemischt wird, um sowohl den gebildeten Ruß zu modifizieren als auch die Reaktortemperatur aufrecht zu erhalten. Allgemeines Schrifttum zu diesem Thema ist aus der Monographie, Winnacker-Küchler, Bd. 3, anorganische Technologie II, 4. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, 1983, zu entnehmen. Eine Neuentwicklung betreffend Methanzersetzung wurde kürzlich von der norwegischen Fa. Kvaemer vorgestellt, wobei Wasserstoff und Ruß in einem Hochtemperaturplasma hergestellt werden (CB&H Prozess, Proc. 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, 697, 1998). Vorteile dieses plasmachemischen Prozesses sind hohe thermische Effizienz (> 90%) und Reinheit des hergestellten Wasserstoffs (98 Vol.%). Allerdings

ist es ein sehr energieintensiver Prozess.

Um die hohen Reaktionstemperaturen zu vermindern, wurden katalysatorunterstützte Prozesse vorgeschlagen. Dabei stellte sich heraus, dass Übergangsmetalle hohe Aktivität bezüglich der Zersetzung von Methan zeigen. Allerdings mit dem Nachteil, dass sich Kohlenstoffschichten auf der Katalysatoroberfläche ablagern. Zumeist wurde der so gebildete Kohlenstoffbelag unter Luftzutritt abgebrannt um den Katalysator zu regenerieren, was wiederum zur Folge hat, dass der gesamte Kohlenstoff zu CO_2 konvertiert wird und Wasserstoff das alleinige verwertbare Produkt ist.

Die US 1 868 921, Schmidt et al., berichtet über die Umwandlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Ethylen, zu Ruß mittels auf Kieselgur oder ZnO aufgebrachten Nickel- bzw. Kobalt-Katalysatoren bei Temperaturen um 600°C, erwähnt jedoch in keiner Weise nennenswerte Synthese von Wasserstoff. Das US Patent 2 760 847, Oblad et al., behandelt die Zersetzung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe zur Erzeugung von Wasserstoff durch Kontaktreaktion an Übergangsmetallen der Gruppen VI/b und VIII des Periodensystems der Elemente, welche in flüssiger Wirtsmetallphase dispergiert sind. Das US Patent 3 284 161, Pohlenz et al., beschreibt einen Prozess zur kontinuierlichen Herstellung von Wasserstoff mittels katalytischer Zersetzung gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Methan wird in einer Katalysatorwirbelschicht bei Temperaturen zwischen 815°C und 1093°C zerlegt. Auf Träger abgeschiedene Ni-, Fe- und Co-Katalysatoren, vorzugsweise Ni/Al_2O_3, werden in diesem Prozess eingesetzt. Der mit Kohlenstoff belegte Katalysator wird kontinuierlich dem Reaktor entnommen und der Kohlenstoff in einem Regenerator abgebrannt, worauf der wiedergewonnene Katalysator in den Reaktor rückgeführt wird.

Ermakova et al. untersuchte den Effekt des SiO_2-Gehalts auf Ni und Fe Katalysatoren zur Synthese von Kohlenstoff-Filamenten, wobei auch die Effizienz dieser Katalysatoren zur Darstellung von Wasserstoff vorgeschlagen wird (Ermakova et al., Catalysis Today, 77, (2002), 225-235). Die Autoren berichten von Ni- und $Fe-SiO_2$-Katalysatoren, welche einen Metallgehalt zwischen 85 und 90 Gew.% aufweisen und Methan effektiv in Kohlenstoff-Filamente und Wasserstoff zerlegen. Die Katalysatorherstellung umfasst ein zweistufiges Verfahren, wobei α-$Ni(OH)_2$ mit großer spezifischer

Oberfläche in ein SiO_2-hältiges AlkoSol eindispergiert wird und die daraus resultierende Mischung bei Temperaturen bis zu 700°C kalziniert wird. Obwohl der bei 700°C reduzierte Katalysator die niedrigste spezifische Oberfläche aufwies (7 m^2/g), zeigte er die höchste katalytische Aktivität. Zum Vergleich ergab der bei 250°C kalzinierte Katalysator nach BET eine spezifische Oberfläche von 400 m^2/g. Testversuche, wobei Methan katalytisch zersetzt wurde, ergaben, dass Methan mit 10 mg Katalysator zu 16 % zersetzt werden kann. Bei einer Reaktionstemperatur von 550°C und einem Volumenstrom von 20 mL/min Methan wurde die Katalysator-Lebensdauer mit 30 Stunden angegeben. Diverse weitere Katalysatoren sind umfassend im Stand der Technik bekannt:

In der US 6 315 977 B wird ein Verfahren zur Wasserstoff- und Nanotube-Produktion beschrieben, bei dem ein Kohlenwasserstoffgas an einem Reaktor mit zwei unterschiedlichen Zonen reagiert, wobei sich die Zonen in Temperatur und Katalysatorzusammensetzung unterscheiden.

Die JP 2003-146 606 A beschreibt ein Verfahren zur Wasserstoffproduktion, bei dem Kohlenwasserstoffe an Kohlenstoffnanohörnern zu Wasserstoff und Kohlenstoff zerfallen. Diese Kohlenstoffnanohörner stellen zu Metallen alternative Katalysatoroberflächen dar.

Aus der JP 2003-236 377 A geht ein Wasser-Gas-Shift-Reaktions-Katalysator hervor, der aus einem Titan-Nanotube besteht. Ein solcher Katalysator kann zur Reduzierung von NO_x aus Abgasen verwendet werden.

Ein weiterer Katalysator zur Wasserstoffproduktion wird in der JP 2004-074 061 A beschrieben. Dieser Katalysator besteht aus einem Träger auf Silica-Titan-Kohlenfaser- bzw. -Kohlenstoffnanofaser-Basis, der mit Palladium und Nickel-Verbindungen imprägniert wird.

Ein Kupferkatalysator mit einem Nanokohlenstoffmaterial zur Wasserstoffgewinnung aus Methanol geht aus der CN 1 586 718 A hervor.

Die EP 1 623 957 A beschreibt eine Methode zur Wasserstoffherstellung, bei der auch Nanokohlenstoffverbindungen anfallen, wobei ein Ni-Katalysator vorzugsweise verwendet wird.

Zum Thema der Synthese von Graphit-Fasern mit weniger als 1 µm Durchmesser, jedoch weit über 1 µm Länge, existiert eine beträchtliche Anzahl von Veröffentlichungen. Es haben sich zumin-

dest ein paar allgemein akzeptierte Basisfakten zu diesem Thema ergeben:

• Als Katalysatoren geeignet sind die Übergangselemente der VIII Gruppe des Periodensystems der Elemente, z.B. Fe, Ni und Co, welche in der Lage sind, in bestimmten Temperaturbereichen metastabile Me_3C-Zementitphasen in Gegenwart von Kohlenstoff zu bilden. Obwohl gewisse kinetische Stabilität vorliegt, sind solche Me-C-Systeme thermodynamisch nur dann im Gleichgewicht, wenn Metall und Graphit als getrennte Phasen vorliegen.

• Die Kohlenstoff liefernde Spezies muss zumindest in einem gegebenen Zeitintervall eine stabile Dampf bzw. Gasphase bilden.

• Der Durchmesser der katalytisch gebildeten Fasern oder Whisker steht im direkten Zusammenhang mit der Größe der Katalysatorpartikel.

Die vorliegende Erfindung hat u.a. eine effiziente Vorrichtung zur Produktion von Wasserstoff zum Ziel.

Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Produktion eines Wasserstoff-haltigen Gases umfassend einen Reaktor, der

- einen Einlass für ein Kohlenwasserstoff-haltiges Feedgas,
- einen Einlass für einen Katalysator, der zum Cracken von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff geeignet ist,
- eine Reaktorzone mit dem Katalysator,
- einen Auslass für ein Reaktorgas, und
- einen Auslass für den Katalysator aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor für kontinuierlichen Betrieb ausgelegt ist und die Ein- und Auslässe derart angeordnet sind, sodass der Katalysator in der Reaktorzone im Gegenstrom zum Feedgas geführt werden kann und der Reaktor eine Kühl- und eine Heizzone aufweist, wobei der Feedgas-Einlass in der Kühlzone ist, und die Heizzone mit einem Sonnenkollektor funktionell verbunden ist, sodass die Heizzone durch Solarenergie erhitzbar ist.

In dem beheizten Reaktor wird Erdgas kontinuierlich über einen Katalysator geleitet. Dabei wird Methan gecrackt und es entsteht ein Gemisch aus festem Kohlenstoff, Wasserstoff und nicht umgesetztem Methan („Reaktorgas"). Der Kohlenstoff löst sich zunächst im Katalysator und kristallisiert dann aus diesem heraus. Beim Transport in die Kühlzone wird der Kohlenstoff samt Katalysator kontinu-

ierlich gekühlt, aus dem Reaktor ausgetragen und zur weiteren Verwertung gelagert. Die Kühlung erfolgt in der Kühlzone des Reaktors zu einem wesentlichen Teil durch das einströmende Feedgas. Der Betrieb im Gegenstrom wird durch Durchschleusung - bzw. bauliche Maßnahmen hierfür - wobei der Katalysator und das Feedgas (das zum Reaktorgas durch Kontaktieren am Katalysator unter Reaktionsbedingungen umgewandelt wird) in entgegengesetzte Richtungen bewegt werden, ermöglicht. Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist die Aktivierung des Katalysators. Katalysatoren, wie z.B. Eisen-, Cobalt- oder Nickelkatalysatoren, erreichen in Gegenwart von Wasserstoff ihre Aktivität. Deswegen wird in nicht kontinuierlichen Verfahren Wasserstoff als Reaktionsstarter zugesetzt. Dabei wird der Metall-hältige Katalysator, welcher in seiner ursprünglichen Form als Oxid vorliegt, reduziert und eignet sich erst in diesem Zustand zum sauerstofffreien Crackprozess. Im erfindungsgemäßen Gegenstromverfahren, das in der Vorrichtung durchführbar ist, bewirkt der produzierte Wasserstoff, dass dem einströmenden Feedgas bereits aktiver Katalysator zur Verfügung steht. Für einen optimalen Effekt werden hierbei bestimmte optimierte Feedgas-Durchflussraten bzw. Verweilzeiten gewählt. Ein weiteres wesentliches Merkmal ist die Kühlung des produzierten Kohlenstoff-Katalysator Gemenges, das kontinuierlich ausgeschleust wird. Keine bzw. geringerfügige Abkühlungsmaßnahmen sind nach der Ausfuhr aus dem Reaktor notwendig.

Nach Abtrennung des festen Kohlenstoffs wird der ausgeschleuste Katalysator bevorzugt kontinuierlich regeneriert bzw. recycliert und kann neuerlich eingesetzt werden. Dieser Verfahrensschritt kann besonders bevorzugt automatisiert ablaufen.

Vorzugsweise wird dabei der Katalysator nasschemisch von anhaftenden Kohlenstoffverbindungen abgetrennt. Weiters wird bevorzugt, wenn der Katalysator chemisch von anhaftenden Kohlenstoffverbindungen abgetrennt wird, vorzugsweise durch ein Auflösen in Säuren. Durch z.B. ein Ätzverfahren und darauf folgende Fällungs können die metallischen Katalysatoren auf einfache Weise abgetrennt und recycliert werden. Im Falle der Erdalkalioxide als Trägermaterial, insbesondere MgO, welches nach der Säurebehandlung als Feststoff zurückbleibt, kann dieses nach Abtrennung der metallischen Katalysatorkomponenten in Gegenwart von Ammonium gelöst und anschließend basisch ausgefällt werden. Das so erhaltene MgOH kann dann in einem Calcinierungs-

schritt in das Oxid überführt werden.

Günstig ist es auch, wenn der Katalysator physikalisch von anhaftenden Kohlenstoffverbindungen abgetrennt wird, vorzugsweise durch Hochtemperaturbehandlung (insbesondere oberhalb 2400°C), Abheizen, induktiv, durch RF (Radiofrequenz) oder HF (Hochfrequenz). Dieses Abtrennverfahren ist für den gebildeten festen Kohlenstoff in Form von Nano-Kohlenstoffen besonders schonend.

Weiters wird bevorzugt, dass die Heizzone für Betriebstemperaturen zwischen 300°C und 1400°C, vorzugsweise zwischen 500°C und 1000°C, ausgelegt ist. In diesem Temperaturbereich herrschen optimale Bedingungen zur Zersetzung des Feedgases zu Wasserstoff. Durch Auswahl der geeigneten Temperatur können weiters Wachstum und Struktur von Nanokohlenstoff beeinflusst bzw. sogar gesteuert werden. Bei diesem Temperaturbereich weisen erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Co-, Fe-, oder Ni-Composite-Katalysatoren sehr hohe Effizienz auf. Der Bereich mit geeigneten Temperaturbedingungen im Innenraum des Reaktors wird als Reaktorzone bezeichnet.

Die erfindungsgemäße Solarbeheizung wird durch einen oder mehrere Sonnenkollektoren (auch Sonnen- oder Solarkonzentratoren bezeichnet) bewerkstelligt, die Sonnenlicht bündeln und in einen oder mehrere Solarfänger oder Solarfallen an der Heizzone lenken. Die Heizzone ist durch Solarenergie erhitzbar, wobei Licht in einer Absorptionsschicht in der Heizzone absorbiert wird. Alternativ wird die Sonnenenergie in separaten Solarfallen durch Absorption in Hitze umgewandelt und die Hitze über Wärmeleitelemente an den Reaktor übertragen.

Die Absorptionsschicht in der Heizzone besteht aus einer stark Licht-absorbierenden Schicht, also dunkle oder schwarze Materialien, die für die Betriebstemperatur im Reaktor geeignet sind. Vorzugsweise besteht die Absorptionsschicht aus Graphit (inklusive Graphit enthaltenden Materialien).

Diese Absorptionsschicht kann direkt im inneren Mantel der Heizzone vorgesehen werden, z.B. im direkten Kontakt mit den Gasen des Reaktorinnenraums oder durch eine dünne Schutzschicht getrennt.

Außerhalb umfasst die Heizzone eine Licht-durchlässige Schicht, vorzugsweise aus Quarz, die das konzentrierte Licht der Solarkollektoren an die Absorptionsschicht weiterleitet. Diese

Schicht dient als äußerer Mantel des Reaktors. Alternativ können die Absorptionsschicht und gegebenenfalls die Licht-durchlässige Schicht in einem Teilbereich der Heizzone vorgesehen werden, z.B. in einem Fenster in beliebiger Form, z.B. rund, quadratisch, rechteckig, länglich, die je nach Form des Querschnitts des Reaktors z.B. gekrümmt geformt sein kann. Diese Schichten können auch den gesamten Umfang der Heizzone umfassen, z.B. kann die Licht-absorbierende Schicht ein Rohr, vorzugsweise ein Quarzrohr, umfassen.

In besonders bevorzugten Ausführungen umfasst die Vorrichtung eine Reflektoreinheit, die mit der Absorptionsschicht funktionell verbunden ist, sodass Licht, welches an der Absorptionsschicht oder gegebenenfalls an der Licht-durchlässigen Schicht reflektiert wurde, zurück an die Absorptionsschicht geleitet wird. Eine solche (optionelle) Reflektoreinheit ist im rechten Teil der Figur 7 als Einheit 11c dargestellt. Gegebenenfalls kann an einer solchen zusätzlichen Einheit einfallendes (und durch Solarkollektoren konzentriertes) Licht auch absorbiert werden und die Hitze in die Heizzone über Wärmeleiter geleitet werden. Durch mehrfache Reflexion in einer solchen Reflektoreinheit (absorbierend oder nicht) kann es bis zur Totalreflexion und vollständigen Umsetzung des Lichts kommen. Bevorzugt besteht die Reflektoreinheit aus einem reflektierendem Material, das mit möglichst geringer Restabsorption das Licht vollständig an die Absorptionsschicht im Reaktor zurück reflektiert.

Sonnenkollektoren (auch Solarkollektoren, Sonnen- oder Solarkonzentratoren genannt), z.B. großflächige Spiegel (auch möglich sind Linsensysteme), sind in der Lage, die natürliche Sonnenenergie um einen Faktor von bis zu 5000 oder mehr zu verstärken und an ein Ziel zu reflektieren. Mit entsprechenden Solarfängern ist es in Folge möglich, die notwendigen Temperaturen, z.B. von 850°C, im Reaktor zu erzeugen. Zu diesem Zweck können zur besonderen Lichtbündelung Spiegel in parabolischer oder paraboloider Form eingesetzt werden. In bevorzugten Ausführungsformen sind die Sonnenkollektoren in der Lage, das Sonnenlicht um mindestens einen Faktor von 3000, vorzugsweise um mindestens einen Faktor 4000, am meisten bevorzugt um mindestens einen Faktor 5000, zu konzentrieren. Zum Schutz vor Überhitzung können die Solarkollektoren automatisch gedreht werden, um den

Lichteinfall zu reduzieren. Um kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, müssen die Sonnenkollektoren in der Lage sein, dem Sonnenverlauf zu folgen und zu unterschiedlichen Tageszeiten das Licht an die Absorptionsschicht zu bündeln. Im Fall von zu geringem natürlichem Lichteinfall, kann der Reaktor über herkömmliche Methoden z.B. elektrisch oder über eine Verbrennungsheizung erwärmt werden. Alternativ kann auch bei Ausbleiben von Sonnenlicht die Gaszufuhr (für längere Verweilzeiten im Reaktor) reduziert oder gestoppt werden. Vorzugsweise werden die Röhrenfänger eingesetzt, die in der WO 2006/063450 beschrieben werden.

In besonderen Ausführungsformen weist der Reaktor eine Vorwärmzone auf. Diese Vorwärmzone befindet sich vor der Heizzone - im Hinblick auf den Katalysatorfluss. Darin wird der Katalysator kontinuierlich aufgewärmt, gegebenenfalls entwässert und vorzugsweise auch bereits mit dem Feedgas kontaktiert, wobei der Katalysator in seine aktive Form reduziert wird. In dieser Ausführungsform wird der Katalysator zuerst in die Vorwärmzone eingebracht - die separat oder durch Abwärme von der Heizzone beheizt werden kann -, gelangt anschließend in die Heizzone, wo die katalytische Reaktion unter Bildung von festem Kohlenstoff stattfindet, und Katalysator und Kohlenstoff gelangen schließlich in die Kühlzone, wo sie unter Wärmeabgabe an das Feedgas gekühlt werden. Vorzugsweise wird die Vorwärmzone für Betriebstemperaturen zwischen 100°C und 900°C ausgelegt. Insbesondere bevorzugt ist, wenn der Reaktorgas-Auslass in der Vorwärmzone oder der Heizzone vorgesehen wird, vorzugsweise in der Vorwärmzone. In bestimmten Ausführungsformen wird auch die Vorwärmzone mit einem Sonnenkollektor funktionell verbunden, sodass die Vorwärmzone durch Solarenergie (wie für die Heizzone beschrieben) erhitzbar ist.

Bevorzugt wird die Kühlzone für Betriebstemperaturen zwischen 100°C und 600°C, bevorzugt 200°C und 500°C, ausgelegt. Dieser Temperaturbereich erlaubt bei geeigneten Katalysatoren bereits die Crack-Reaktion und ermöglicht die Abkühlung des Katalysators und des festen Kohlenstoffs. Die Kühlzone kann in bestimmten Ausführungsformen auch - zusätzlich zum kühlen Feedgas - durch einen Wasserkühler gekühlt werden.

Bevorzugt wird der Auslass des festen Kohlenstoffs bzw. der Katalysator-Auslass in der Kühlzone vorgesehen. Durch die Küh-

lung von optimalen Reaktionsbedingungen (in der Heizzone) zu niederen Temperaturen wird eine einfachere Handhabung ermöglicht. Zwischen der Heiz- und der Kühlzone wird im Reaktor ein stetig abfallender Temperaturgradient vorgesehen - gegebenenfalls in der Vorwärmzone.

Vorzugsweise ist der Einlass des Katalysators in der Heizzone oder der Vorheizzone vorgesehen. In der Heizzone wird der gegebenenfalls vorgewärmte Katalysator rasch auf Betriebstemperatur erhitzt. In der Kühlzone kann gegebenenfalls ein Kühler angebracht werden, sofern zu erwarten ist, dass durch einströmendes Feedgas keine ausreichende Kühlung in der Zone zu erwarten ist. Ansonsten ist es ausreichend, wenn die Kühlzone nicht beheizt wird bzw. keine Maßnahmen hierfür vorsieht.

Die Dimension der Heizzone ist vorzugsweise bis zu 50%, vorzugsweise bis zu 40%, am meisten bevorzugt bis zu 30%, der Länge des Reaktors vom Feedgas-Einlass zum Reaktorgas-Auslass. In ähnlicher Weise ist die Dimension der Kühlzone bis zu 50%, vorzugsweise bis zu 40%, am meisten bevorzugt bis zu 30%, der Länge des Reaktors vom Feedgas-Einlass zum Reaktorgas-Auslass.

Der Reaktor umfasst vorzugsweise einen Druckregler oder -regulator für einen Überdruck von 1 bis 500 mbar, vorzugsweise von 50 bis 400 mbar, besonders bevorzugt von 90 bis 250 mbar. Die Crackreaktion kann bei Atmosphärendruck durchgeführt werden, jedoch wird, um das Einströmen von Luftsauerstoff durch undichte Stellen zu vermeiden, ein leichter Überdruck angelegt.

Der Katalysator im Reaktor wird im Speziellen einer mechanischen Vorrichtung, vorzugsweise ausgewählt aus einer Förderschnecke, einem Förderdrehrohr oder einem Bandlauf, vorgesehen ist. Solche Vorrichtungen bzw. Träger sind auch zur Beförderung und für den kontinuierlichen Transport des Katalysators von der Heiz- in die Kühlzone geeignet, und gegebenenfalls von der Vorwärm- in die Heizzone.

Vorzugsweise ist der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gruppe VIII-Übergangselementen. Insbesondere weist der Katalysator bevorzugt Composite Struktur auf und zumindest eine Komponente aus der Gruppe VIII Übergangselementen, vorzugsweise aus Fe, Ni, Co, Mo und/oder Mischungen davon, insbesondere bevorzugt MoCo. Diese Gruppe ist an sich für die Herstellung von Nanokohlenstoff bekannt.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen umfasst der Compo-

site Katalysator eine inerte Komponente, vorzugsweise ausgewählt aus Oxiden und/oder Hydroxiden von Erdalkalien, des Siliziums, des Aluminiums, des Bor, des Titans oder Mischungen hiervon, wobei kaustisch gebrannte Magnesia und/oder frisch gefälltes Magnesiumhydroxid mit spezifischer Oberfläche von > 1 m^2/g besonders bevorzugt sind. Solche Katalysatoren sind besonders für Filamentherstellung von Kohlenstoff geeignet, da die Inertkomponente im Inneren des Katalysatorpartikels einen Konzentrationsgradienten bezüglich des im Metall metastabil gelösten Kohlenstoffs bewirkt.

Bevorzugt wird, wenn als Katalysator Nickel, Cobalt und/oder Eisen zum Einsatz kommen. Die erfindungsgemäß bevorzugt zum Einsatz kommenden Katalysatoren basieren auf Ni, Fe und Co und weisen dabei noch bevorzugter Composite-Charakter auf, mit einer gegenüber der Kohlenwasserstoffzersetzung inerten Komponente.

Im Speziellen ist der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente und weist zusätzlich ein f- oder d-Übergangsmetall auf, vorzugsweise ausgewählt aus Vanadium, Chrom, Mangan, Molybdän, Palladium, Platin oder aus der Gruppe der Seltenen Erdmetalle.

Bezogen auf die Reaktionstemperatur ist mit den hier angegebenen Katalysatoren, je nach Zusammensetzung, ein Wirkungsbereich von 300°C bis 1400°C abgedeckt. Erfindungsgemäß wird mit dem Verfahren die größte Effizienz mit Methan als Kohlenwasserstoff erzielt; dies auch mit dem Hintergrund, dass Methan das günstigste C/H Verhältnis aufweist und obendrein in ausreichender Menge aus biologischen Prozessen heraus gewonnen werden kann und die Unabhängigkeit von Kohlenwasserstoffen fossilen Ursprungs gewährleistet ist. Ohne auf eine Theorie festgelegt zu sein, lassen sich die Katalysatoren in ihrer Grundstruktur in einfacher Weise auch für andere Kohlenwasserstoffe spezifisch effizient gestalten. Somit sind auch höhere Kohlenwasserstoffe der Alkane, Alkene, Alkine, zyklische Kohlenwasserstoffe und deren thermische Zersetzungsprodukte, sofern sie in der Dampf- bzw. Gasphase unter den angegebenen Reaktionstemperaturen existent sind, durchaus geeignet den katalytischen Zersetzungsprozess zu durchlaufen. Wird auf den Reinheitsgrad des so produzierten Wasserstoffes kein so großer Wert gelegt, können in diesem Verfahren auch Kohlenwasserstoffgase mit Verunreinigungen, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, über den Reaktor

verarbeitet werden. Die Verunreinigungen können sowohl in der Luft als auch im Kohlenwasserstoff eingebunden (z.B. als Bestandteil einer funktionellen Gruppe) sein. Bevorzugt sind allerdings Feedgase ohne solche Verunreinigungen, insbesondere ohne Stickstoffverunreinigungen über 3%, bevorzugt über 2%. Somit lassen sich akzeptierbare Grenzkonzentrationen des Zersetzungsgases, welches den Reaktor verlässt, in weiten Bereichen einstellen. Zum einen wird dies durch die Zusammensetzung des Feedgases, zum anderen durch die Komposition des/der Katalysators/en erreicht. Wie unschwer zu verstehen, liegt der Schlüssel in der Chemie Nanokohlenstoff mittels ausreichend katalytisch aktiver Katalysatoren herzustellen. Die Darstellung solcher Partikel, speziell im Hinblick auf Kontrolle der durchschnittlichen Durchmesserverteilung, wird durch Fällung von Ni, Fe, Co, oder beliebigen Mischungen davon aus wässriger Lösung unter Einstellung alkalischer Bedingungen erreicht. Damit werden Hydroxid-Niederschläge, welche sehr große spezifische Oberflächen bilden und damit Voraussetzung für deren Nanostruktur sind, erhalten. Basische Reagenzien, welche zur Einstellung von pH-Werten größer/gleich 8 Verwendung finden, sind sowohl Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Erdalkalioxide, Ammoniak oder Ammoniumhydroxid. Verwendet man Alkalihydroxide, muss darauf geachtet werden, dass der fertige Katalysator keine Alkalimetallverunreinigungen mehr aufweist, da diese die Aktivität des Katalysators beeinträchtigen würden. Anders ist der Sachverhalt, wenn mit Erdalkalihydroxid bzw. Erdalkalioxid gefällt wird, da Erdalkalioxid sich im Composite-Katalysator als inerte Zusatzkomponente positiv auf seine katalytische Aktivität auswirkt. Demzufolge sind Composite-Katalysatoren mit MgO, CaO, MgO/CaO u. a. als Inertkomponente einfach zugänglich. Bevorzugt werden Katalysatoren wie in der EP 1 623 957 beschrieben verwendet und behandelt.

Vorzugsweise ist der Katalysator ein nanostrukturierter Katalysator, geeignet zur Nanokohlenstoffproduktion. Wie literaturbekannt, übt SiO_2 einen sehr positiven Einfluss auf die Aktivität von Übergangsmetallen der VIII-Gruppe aus. Zentraler Punkt ist auch bei diesen Katalysatoren, dass, ausgehend von in-situ erzeugten Metallhydroxid-Niederschlägen, entweder durch Parallelfällung oder unmittelbar darauf folgende Fällung das „Si" oder SiO_2 ebenso nanostrukturiert mit dem Hydroxid vereinigt

wird.

Bevorzugt werden SiO_2-häl̈tige Co-, Ni- und Fe-Katalysatoren bzw. Ni-, Fe- und Ni/Fe-hältige Hydroxid- oder Oxid-Pulver durch Fällung von SiO_2 „auf" das Metallhydroxid, welches in Wasser, Alkohol, Aceton oder anderen geeigneten Lösungsmitteln dispergiert ist, erhalten. SiO_2 wird durch die Zersetzung von Tetraoxysilan (TEOS) durch Basenzugabe (z.B. NH_3/H_2O) direkt auf das Hydroxid abgeschieden. In weiterer Ausgestaltung werden substöchiometrische SiO_2-$Ni(OH)_2$, SiO_2-$Fe(OH)_3$ oder SiO_2-Ni/Fe-Hydroxide durch direkte, einhergehende Fällung mit Basezusatz in einem Schritt erhalten. Auch in diesem Fall sei festgehalten, dass die Hauptkomponente des Composite-Katalysators das Gruppe VIII-Übergangsmetall darstellt, wobei dieses zumindest in einem Verhältnis von größer als 50 mol% vorliegt, bzw. bevorzugt größer als 80 mol% und noch bevorzugter im Verhältnis von größer als 90 mol%. Werden die Katalysatorbestandteile aus organischen Lösungsmitteln (z.B. Alkohol, Aceton, THF, Acetonitril, Nitromethan u. a.) direkt ausgefällt, wobei als Fällungsreagenzien sowohl anorganische als auch organische Basen (z.B. NaOH, NH_3, NH_4OH, TMEDA, u.a.) herangezogen werden können, erhält man Niederschläge mit Composite-Charakter, welche sowohl hochmolekulare Silikon-Verbindungen, Metall-Hydroxid und Metall-Si-Metallorganyle enthalten. Diese Mischung, welche den festen Niederschlag bildet, garantiert sehr große spezifische Oberflächen (> 20 m^2/g) und somit die Nanostruktur dieser Composite-Katalysatoren.

Um hochreinen Wasserstoff zu erhalten, umfasst die Vorrichtung eine Druckwechsel-Adsorptionsanlage (PSA-Anlage - Pressure Swing Adsorption) nach dem Reaktorgasauslass. In der PSA-Anlage kommen spezielle poröse Materialien als Molekularsieb zum Einsatz um Moleküle entsprechend ihres kinetischen Durchmessers zu adsorbieren. Hierbei wird Wasserstoff von unreagiertem Feedgas (z.B. Methan) getrennt. Wassertoff kann gespeichert werden oder einem Verbraucher zugeführt werden und das unreagierte Gas ggf., z.B. in einer Fackel, abgebrannt werden - vorzugsweise um die Heizzone des Reaktors zu beheizen. Sofern im unreagierten Feedgas die Konzentration von reaktionsabträglichen Gasen (z.B. Stickstoff) für den Crackprozess ausreichend gering ist, kann es dem Reaktor als Feedgas wieder zugeführt werden.

Die Vorrichtung umfasst in einer speziellen Ausführungsform einen Filter nach dem Reaktorgasauslass und gegebenenfalls vor

008453

einer Druckwechsel-Adsorptionsanlage. Ein Filter wird nach dem Reaktor, im Sinne des Feedgas/Reaktorgasflusses geschaltet um Staubpartikel abzufangen.

Nach dem Filter kann ein Reaktorgaskompressor vorgesehen werden (nach dem Reaktorgasauslass und gegebenenfalls nach einem Filter bzw. vor der PSA-Anlage) um das Produktgas zu verdichten und ggf. in einem Tank zu speichern oder der PSA-Anlage zuzuführen.

Vor dem Reaktor wird vorzugsweise eine Feedgas-Mengenregelung und ggf. ein Feedgas-Kompressor vorgesehen (jeweils vor dem Feedgas-Einlass) um den Einstrom in den Reaktor steuern zu können.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Produktion eines Wasserstoff-haltigen Gases in einem Reaktor, der

- einen Einlass für ein Kohlenwasserstoff-haltiges Feedgas,
- einen Einlass für einen Katalysator, der zum Cracken von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff geeignet ist,
- eine Reaktorzone mit dem Katalysator,
- einen Auslass für ein Reaktorgas, und
- einen Auslass für den Katalysator aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor kontinuierlich im Gegenstrom des Feedgases zum Katalysator betrieben wird und der Feedgasstrom in Richtung des Auslasses des Reaktorgases erwärmt wird und die Reaktorzone durch Solarenergie erhitzt wird. Dabei wird vorzugsweise der in Richtung des Katalysator- Auslasses beförderte Katalysator und gegebenenfalls produzierter fester Kohlenstoff abgekühlt - in der Kühlzone des Reaktors wie oben stehend definiert. Bevorzugt wird dabei Sonnenlicht durch einen oder mehrere Sonnenkollektoren reflektiert (und konzentriert) und in einem Solarfänger am Reaktor absorbiert, vorzugsweise an einer Absorptionsschicht in der Heizzone, in der das eingeleitete und konzentrierte Licht, wie oben beschrieben, in Wärme umgewandelt wird.

Das katalytische Cracken des Feedgases im Reaktor wird vorzugsweise bei einem Überdruck von 1 bis 500 mbar, vorzugsweise von 50 bis 400 mbar, besonders bevorzugt von 90 bis 250 mbar durchgeführt um das Einströmen von Luft zu verhindern.

Als weiteren Verfahrensschritt zur Produktion von reinem

008453

Wasserstoff wird eine Trennung von Wasserstoff und unreagiertem Feedgaas im Reaktorgas vorgenommen, z.B. in einer PSA-Anlage.

Die durchschnittliche Verweilzeit des Feedgases im Reaktor (Reaktorvolumen über Katalysator/Feedgas-Durchfluss) beträgt in speziellen Ausführungsformen zwischen 5 und 100 Sekunden, vorzugsweise zwischen 5 und 50 Sekunden, besonders bevorzugt zwischen 5 und 30 Sekunden, am meisten bevorzugt zwischen 5 und 20 Sekunden, insbesondere zwischen 10 und 15 Sekunden.

Bevorzugt wird der Eingangsdruck des Feedgases und der Ausgangsdruck des Reaktorgases am Reaktor im Wesentlichen gleich gehalten. Bei der endothermen Crackreaktion von Methan als wesentlichster Bestandteil von Erdgas fallen pro Methanmolekül zwei Wasserstoffmoleküle als gasförmiges Produkt an. Das ausströmende Gasvolumen ist als kennzeichnender Verfahrensparameter daher höher als das Volumen des einströmenden Feedgases bei gleichem Druck.

Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommt als Feedgas Erdgas, insbesondere Methan, zum Einsatz. Erdgas stellt die billigste und am leichtesten zugängliche Variante eines Feedgases dar, gegebenenfalls wird es vor dem Einsatz von Schwefelverbindungen gereinigt.

Besonders bevorzugt wird, wenn als Feedgas ein gegebenenfalls vorgereinigtes Biogas zum Einsatz kommt. Dieses ist in seiner Zusammensetzung dem Erdgas sehr nahe und erlaubt eine Abkopplung von fossilen Energieträgern.

Vorzugsweise ist der Katalysator ein nanostrukturierter Katalysator, an dem das Feedgas zu Wasserstoff und Nanokohlenstoff, bevorzugt ausgewählt aus hochwertiger technischer Rußе, Nanoonions, Nanohorns, Nanofibers und/oder Nanotubes, umgesetzt werden kann.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer Vorrichtung, wie hierin beschrieben, zur Produktion eines Wasserstoff-haltigen Gases, insbesondere nach dem hierin beschriebenen Verfahren.

Vorzugsweise wird die Vorrichtung zur direkten Produktion eines wasserstoffhältigen Gases an Tankstellenanlagen zum Vertrieb an einen Verbraucher verwendet.

Schlüsseltechnologien, notwendig für den Durchbruch von Wasserstoff als Kraftstoff, betreffen neben der Wasserstoffproduktion auch dessen Speicherung, Transport und Umwandlung in

Energie. Wasserstoff kann nur unter Energieaufwand in großen Mengen gespeichert werden, in der Regel entweder gasförmig oder flüssig. Für sehr große Volumina werden Gasometer verwendet. Mittlere Mengen werden als Gas in Druckspeichern bei ca. 30 bar gelagert. Kleinere Mengen können in Druckgasflaschen aus Stahl oder kohlefaserverstärktem Verbundmaterial mit derzeit bis zu 400 bar abgefüllt werden. Wasserstoff kann aber auch in flüssiger Form bei minus 253°C gespeichert werden. All diese Speicherungsformen sind mit einem erheblichen Energieaufwand verbunden sowohl bei der Einlagerung als auch beim Aufrechterhalten z.B. eines gekühlten Lagertanks. Die Versorgung eines Tankstellennetzes kann schließlich mit Tanklastwagen erfolgen. Speichert man Wasserstoff in Druckgasflaschen aus Stahl, kann bei erheblichem Gewicht nur sehr wenig Gas transportiert werden. So kann ein 40-Tonnen-Lkw nur etwa 530 Kilogramm gasförmigen Wasserstoff in Stahlflaschen befördern. Dagegen ist der Transport von tiefkaltem Wasserstoff in extrem gut isolierten, doppelwandigen Tankbehältern auch für große Mengen wirtschaftlich. Derselbe 40-Tonnen-Lkw kann mit entsprechendem Tanksystem rund 3300 Kilogramm flüssigen Wasserstoff laden. Wie bei der Lagerung ist beim Transport mit erheblichen Energieverlusten zu rechnen. Eine wesentliche Grundvoraussetzung für die Einführung von Wasserstoff als Fahrzeug-Kraftstoff ist ein Herstellungs- und Verteilungssystem, das nicht komplizierter als das heutige sein darf.

Um Transportwege zu verkürzen, wird in der US 6,432,283 B1 vorgeschlagen, direkt an Tankstellen mittels Elektrolyse Wasserstoff aus Wasser herzustellen. Aufgrund des hohen Energieverbrauchs in Form von elektrischem Strom bei der Wasserelektrolyse ist diese Methode allerdings weder ökonomisch noch ökologisch, wenn man bedenkt, dass Strom hauptsächlich aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe gewonnen wird.

Ein weiteres Problem beim Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff für Kraftfahrzeuge ist seine geringere Energiedichte im Vergleich zu Benzin oder Diesel aber auch Erdgas. Aus diesem Grund entsteht ein größerer Kraftstoffverbrauch und die Notwendigkeit größere Tanks im Fahrzeug unterzubringen. Um den Energiegehalt des Kraftstoffes an den Bedarf auszurichten, werden höherwertige Kraftstoffe gesucht, die relativ umweltschonend sind. Als Zwischenstufe zu reinen Wasserstoff-betriebenen Fahrzeugen werden Hythan-betriebene Fahrzeuge angesehen. Hythan ist

006453

ein Gemisch aus Wasserstoff und Methan, mit variablen Zusammensetzungsanteilen. Aus der CA 2141065 und der EP 0 805 780 B1 ist ein Verfahren bekannt, Hythan aus Methan herzustellen, das eine Zusammensetzung mit etwa 5-20% Wasserstoffanteil aufweist. In einem Pilotprojekt mit Hythan-betriebenen Bussen in Montreal konnte gezeigt werden, dass Hythan-betriebene Busse bedeutend umweltschonender sind als mit Erdgas (Methan) betriebene Busse. Beispielsweise wurde die NO_x Emission durch diese Wahl des Kraftstoffs um ca. 50% reduziert. Bei diesem Projekt betrug der Wasserstoffanteil im Kraftstoff 20 Vol-% (bzw. 6% am Energieanteil). Zu bedenken ist bei der Einstufung von Hythan auch, dass reiner Wasserstoff an sich nicht NO_x-frei verbrennt (Luftstickstoff). Durch die hohe Verbrennungstemperatur von Wasserstoff bei vergleichbarem Luft/Treibstoff-Verhältnis entstehen tatsächlich höhere NO_x-Emissionen durch die Verwertung im Verbrennungsmotor. Optimal niedrige NO_x-Emissionen können mit Hythan mit einem Wasserstoffanteil von zwischen 20 und 30% erzielt werden.

Der Aufbau einer Wasserstoff-orientierten Infrastruktur ist ein teures Projekt. Nicht nur müssen Kosten bei der Produktion gesenkt werden, sondern Transport- und Lager-Kosten reduziert werden. Zur Zeit ist Wasserstoff nicht in der Lage am Markt zu herkömmlichen, Kohlenwasserstoff-basierten Treibstoffen in Konkurrenz zu treten. Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung sowohl diesen Übergang zu beschleunigen als auch die Versorgung von Kraftfahrzeugen an Tankstellen mit Wasserstoff zu ermöglichen.

Die vorliegende Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt eine Tankstellenanlage umfassend:

- eine Einleitung für ein kohlenwasserstoffhältiges Feedgas,
- eine Vorrichtung mit einem erfindungsgemäßen Reaktor oder einer hierin beschriebenen Vorrichtung,
- eine für den Wasserstofftransport geeignete Abgasleitung,
- einen Kompressor oder eine Kühlvorrichtung und

eine Zapfvorrichtung, geeignet für die Abnahme entweder des wasserstoffhältigen Fluids oder des wasserstoffhältigen Gases.

Erfindungsgemäß können mit der Tankstelle bzw. der erfindungsgemäßen Anwendung diese Probleme angesprochen bzw. behoben werden. Vorzugsweise ist die Tankstelle bzw. die Verwendung zur Produktion an Tankstellen wie in der österreichischen Anmeldung

00453

AT 1789/2005 definiert.

Durch die Tankstelle bzw. Tankstellenanlage, die zur Betankung von Kraftfahrzeugen geeignet ist, können nun wasserstoffbetriebene Fahrzeuge bzw. Fahrzeuge, die durch ein Wasserstoffgemisch betrieben werden, in einfacher Weise betankt werden. Erfindungsgemäß wird hierbei auch der aufwendige Transport von Wasserstoff durch die CO_2-arme in-situ-Produktion vermieden. Vorzugsweise ist der Katalysator ein nanostrukturierter Katalysator, geeignet zur Nanokohlenstoffproduktion. Des Weiteren kann durch die Verwendung nach der vorliegenden Erfindung ein Gasgemisch mit vom Kunden wählbarer Zusammensetzung hergestellt werden.

Vorzugsweise umfasst die Tankstellenanlage einen Lagertank für entweder ein gekühltes, flüssiges wasserstoffhältiges Fluid oder ein unter Druck stehendes wasserstoffhältiges Gas, oder beides.

In bevorzugten Ausführungen umfasst die Tankstellenanlage eine Mischvorrichtung zum Mischen des wasserstoffhaltigen Abgases mit einem kohlenwasserstoffhaltigen Gas. Durch die Mischvorrichtung kann in einfacher Weise für den jeweiligen Bedarf eine Mischung, beispielsweise Hythan, sofern der Kohlenwasserstoff Methan ist, mit einem gewünschten Wasserstoffanteil vorbereitet und verabreicht werden. Der Kohlenwasserstoff kann beispielsweise in Form von Erdgas oder verflüssigtem Erdgas bzw. Biogas vorliegen. Die Mischung kann selbstverständlich auch an anderer Stelle erfolgen, beispielsweise direkt bei Betankung des Verbrauchers an der Zapfvorrichtung.

In bevorzugten Ausführungen weist die Tankstellenanlage einen Kompressor auf. Mit einem geeigneten Kompressor kann ein wasserstoffhältiges Gas zur besseren Zwischenlagerung in einem Drucktank komprimiert werden.

In einer weiteren Ausführungsform wird eine Kühlanlage zur Verfügung gestellt, die in der Lage ist, das Abgas des Reaktors in ein gekühltes, flüssiges wasserstoffhältiges Fluid umzuwandeln.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Reaktor eine Zu- und Abfuhreinrichtung zur kontinuierlichen Ein- und Ausschleusung des Katalysators.

Vorzugsweise umfasst die Tankstellenanlage einen Wasserdampfreformer und/oder eine PSA-Anlage um reinen Wasserstoff

herzustellen.

Bevorzugterweise umfasst die Tankstellenanlage auch eine Mess- und Dosiervorrichtung zur Betankung des Verbrauchers nach Maß.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Figuren und Beispiele veranschaulicht, ohne darauf limitiert zu sein.

Fig. 1: Verlauf der Wasserstoffkonzentration im Abgas bei diskontinuierlicher Katalysatorzufuhr.
Fig. 2: Schematische Darstellung der Anlage umfassend einen Einlass für ein Kohlenwasserstoff-haltiges Feedgas (1) und ggf. einen Kompressor (1a) und einen Mengenregler (1b) für das Feedgas; einen Reaktor (2), der eine CNT-Kühlzone (2a) aufweist; Behälter für Katalysator (3) und ausgeschleuste CNT (4); einen Filter (5), Reaktorgaskühler (6), Reaktorgaskompressor (7), eine PSA-Anlage (8), und ggf. eine Fackel (9) sowie einen Wasserstoffbehälter (10).
Fig. 3: Schematische Darstellung des Reaktors (2) der axial in eine Heiz- (b) und eine Kühlzone (a) unterteilt ist und eine drehbare Förderschnecke (c) mit Katalysator aufweist.
Fig. 4: Spezifikationen der Bauteile und Auslegungsparameter der Komponenten einer Anlage.
Fig. 5: Nano-Kohlenstofffasern die vom MoCo/MgO-Katalysator (Beispiel 2) nasschemisch getrennt wurden.
Fig. 6: Solarenergie beheizter Reaktor (2): Am Reaktor (2) ist im Bereich der Heizzone eine Solarfalle (11) angebracht. Mit einem (A) oder mehreren (B) Sonnenkollektoren (12, 12a, 12b) wird Sonnenlicht gebündelt und in die Solarfalle (11) reflektiert, die sich dadurch erhitzt und den Reaktor (2) auf die Betriebstemperatur(en) bringt.
Fig. 7: In dieser Ausführung der Solarfalle wird das Licht (L) direkt in den Reaktor geleitet, wo es in einer absorbierenden Schicht (11a) im inneren Mantel der Heizzone des Reaktors (2) absorbiert wird. Die absorbierende Schicht (11a) ist vorzugsweise aus einem stark absorbierenden Material, dass bei der Reaktionstemperatur stabil ist, wie z.B. Graphit. Das Licht wird dabei durch einen Licht-durchlässigen äußeren Mantel (11b) des Reaktors (z.B. aus Quarz) geleitet. Zur Effizienzsteigerung wird zusätzlich an den Schichten 11a oder 11b reflektiertes Licht (Lr) durch eine Reflektoreinheit (11c) zurück an die Absorpti-

006457

onsschicht (11a) reflektiert. Licht kann hierbei bis zur Totalabsorption mehrmals weiter reflektiert werden. Alternativ kann an der Einheit 11c auch Licht absorbiert und Hitze erzeugt werden, die über Wärmeleitung in den Reaktor übertragen wird.

Beispiel 1: Batch-Versuche

Der Katalysator (ca. 200mg) wurde auf Keramikunterlageblättchen lose geschüttet, in ein beheiztes, waagrechtes Rohr (4 cm Durchmesser) stirnseitig eingeschoben und erhitzt. Die von Feststoff belegte Fläche betrug ca 5 x 1 cm.

CH_4 bei Umgebungstemperatur wurde kontinuierlich mit einer Leerrohrgeschwindigkeit im heißen Abschnitt von ca. 4 mm/s über mehrere stirnseitige Öffnungen eingebracht und das entstehende H_2/CH_4 Gemisch kontinuierlich abgeleitet. Die Wasserstoffkonzentration wurde gemessen und die Reaktion wurde, nachdem die Konzentration auf ca. 57 Vol% fiel, abgebrochen. Reaktionszeit: ca. 3,5 h.

Nach der Reaktion und Abkühlung des Rohres wurden die mit Kohlenstofffaser belegten Keramikunterlagen wieder herausgezogen.

Reaktionsdruck: drucklos bis leichter Überdruck (< 100 mbar)
Reaktionstemperatur: 620°C
Konversionsrate (mol H_2 erzeugt / mol CH_4 eingesetzt): ca. 60 %

- Gas-Verweilzeit im Reaktor (Reaktorvolumen über Katalysator / Erdgas-Durchfluss): 12,8 s
- Spezifischer Katalysatorverbrauch: 67,5 kg Methaneinsatz / kg Katalysator

Beispiel 2: MoCo/MgO-Katalysator

MoCo-Pulver-Katalysator wurde mit Magnesia auf 7 Edelstahlbleche (l=600 mm, b=100 - 200 mm, angepasst an den Innendurchmesser (210 mm) und die Heisszonenlaenge (600 mm) des Rohrreaktors) gleichmäßig aufgebracht und in demselben übereinander gestapelt. Nach dem Verschliessen des Rohrofens wurde mit Stickstoff inertisiert und darauf ein Gasgemisch bestehend aus 94% Methan und 6% Wasserstoff eingeleitet. Der Gasdurchfluss wurde auf 2500 Nccm eingestellt und das Temperaturprogramm gestartet. Die Aufheizrate betrug 10°C/min und die Crackprozesstemperatur wurde auf 850°C gestellt und über 10 Stunden gehalten. Eine halbe Stunde

006453

nach Erreichen der Prozesstemperatur wurde die Wasserstoffzugabe eingestellt und der Methanfluss auf 2500 Nccm nachreguliert. Die maximale Wasserstoffkonzentration im Abgas wurde nach einer Stunde Reaktionszeit mit 82 Vol.% gemessen; bei Abbruch der Reaktion nach 10 Stunden wurde eine Wasserstoffkonzentration von 43% bestimmt. Nach Abkühlen des Reaktors wurde das gleichmäßig auf den Blechen verteilte Kohlenstoffprodukt vermengt mit dem eingesetzten Katalysator gesammelt. Der Katalysator wurde nasschemisch vom nano-Kohlenstoff (Fig. 5) abgetrennt. Die Auswaage des synthetisch hergestellten Kohlenstoffs ergab 443 g. Bezogen auf die eingesetzte Menge an Kohlenstoff via Methan über die gesamte Reaktionszeit errechnet sich der mittlere Wasserstoffgehalt im Abgas zu ca. 70 Vol.%.

- Beispiel 3: Anlage

Mit Verweis auf Fig. 2 und 3 wird eine Anlage zur Wasserstoffproduktion beschrieben. Ein Kohlenwasserstoff-haltiges Feedgas wird durch eine Leitung (1) durch einen Kompressor (1a) vorverdichtet und über einen Mengenregler (1b) in den Reaktor (2) geleitet. Der Reaktor (2) ist axial in eine solar beheizte Heiz- (2b) und eine Kühlzone (2a) unterteilt und weist eine Förderschnecke (2c) auf der Katalysator in Richtung der Kühlzone befördert wird auf. In der Kühlzone wird das Feedgas eingeleitet. Am Katalysator wird fester Kohlenstoff abgeschieden und in der Kühlzone, nach Beförderung auf der Schnecke in einen Vorratsbehälter (4) ausgeschleust. Frischer Katalysator wird von einem Vorratsbehälter (3) in den Reaktor eingebracht und auf der Förderschnecke (2c) verteilt. Gebildeter Wasserstoff wird in der Heizzone über einen Filter (5) aus dem Reaktor ausgeschleust und über einen Kühler (6) in einem Kompressor (7) verdichtet und in die PSA-Anlage (8) eingebracht. In der PSA-Anlage wird Wasserstoff vom Restgas getrennt, wobei letzteres über eine Fackel (9) verbrannt wird und reiner Wassertoff in einem Wasserstoffbehälter (10) gelagert wird.

In Fig. 6 wird gezeigt, wie am Reaktor zum Erhitzen der Heizzone ein Solarfänger (11) angebracht wird, in dem über Sonnenkollektoren (12) Licht reflektiert wird. Durch Absorption wird Sonnenenergie in thermische Energie umgewandelt, die an den Reaktor durch Wärmeleitung übertragen wird. Bei optimalenr Aufstellung wird Licht über einen Reflektor (12b) in den Solarfänger (11) geleitet, um konstruktionelle Unabhängigkeit vom primären Solarkollektor

00453

(12a) zu erlangen. Gemäß dem Solarfänger nach Figur 7 wird Sonnenlicht über eine Licht-durchlässige Schicht (11b) in den Reaktor an eine Absorptionsschicht (11a) geleitet, in der es zur Absorption und Wärmeentwicklung kommt. Durch einen Reflektor (11c) kann nicht absorbiertes Licht zurück an die Absorptionsschicht geleitet werden.

• Beispiel 4: Durchflussbetrieb

In einem solar beheizten Reaktor wird Erdgas kontinuierlich über einen Katalysator geleitet. Dabei wird Methan gecrackt und es entsteht ein Gemisch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und nicht umgesetztem Methan. Der Kohlenstoff lagert sich am Katalysator in Form von Kohlenstoff-Fasern (CNT) an und wird samt Katalysator kontinuierlich gekühlt, aus dem Reaktor ausgetragen und zur weiteren Verwertung gelagert.

Das entstehende Methan-Wasserstoff Gemisch wird filtriert, gekühlt und komprimiert. Die Abtrennung des Wasserstoffs vom Restgas erfolgt in einer PSA-Anlage (Pressure Swing Adsorption). Es entsteht reiner Wasserstoff.

Der Wasserstoff wird in einem Druckbehälter zur weiteren Verwendung gelagert. Das Restgas wird über eine Fackel oder sonst. Verbrennungsanlage verbrannt.

Im Folgenden wird der prozessrelevante Normalbetrieb beschrieben.

Erdgaseinspeisung

Erdgas wird aus dem Netz entnommen und mit einem Kolbenverdichter auf 2 bar komprimiert.

Die Ausgangsdruckregelung erfolgt mittels Drucktransmitter und Bypass-Stellventil zum Verdichter.

Der Erdgasdurchfluss wird mittels Durchflussmessung und Mengenregelventil auf den Sollwert geregelt.

Reaktor

Der Reaktor besteht aus einem waagrechten, beheizten Rohr. Dieses ist axial in eine Heiz- und eine Kühlzone unterteilt. Das Erdgas wird stirnseitig in die Kühlzone eingeleitet und strömt im Gegenstrom zum Feststoff (Katalysator + CNT). In der Kühlzone wird dabei CNT gekühlt und gleichzeitig das Erdgas vorgewärmt. Der Reaktorgasaustritt erfolgt stirnseitig am heißen Ende des Reaktors.

006453

Die Heizzone besteht aus zwei getrennt beheizbaren Abschnitten. Die Heizung erfolgt mittels um den Reaktor angeordneten Solarfängern. Diese sind mittels Thermostat gegen Überhitzung geschützt.

Der Katalysator wird am heißen Ende des Reaktors eingetragen und samt der sich bildenden C-Faser mit einer langsam drehenden Förderschnecke (spiralförmig gewickeltes Stahlband) im Gegenstrom zum Gas gefördert. Der Antrieb der Schnecke erfolgt über eine gasdichte Welle und externen Getriebemotor mit Frequenzumrichter. Die Fördergeschwindigkeit wird händisch eingestellt.

Der Reaktor verfügt an beiden Enden über Schaugläser mit Beleuchtung und Reinigungsvorrichtung (Abblasen des Staubes mit Stickstoff).

Katalysatordosierung

Der Katalysator wird aus einem ca. 50 l Behälter (Vorrat für etwa 200 h) mittels Zellradschleuse dosiert. Die Dosierleistung wird händisch eingestellt. Der Katalysator aus der Zellradschleuse gelangt durch Schwerkraft in den Reaktor.

CNT-Austrag

Der Austrag der Faser erfolgt kontinuierlich per Schwerkraft am kalten Ende des Reaktors, über einen pneumatisch betätigten und einen händisch betätigten Schieber.

Die Faser wird in einem Sammelbehälter aufgefangen. Der Behälter soll ein Fassungsvermögen für etwa 200 l, entsprechend einer Produktion von 8 h haben. Es sollen zwei Behälter zur Verfügung stehen; einer in Betrieb, der zweite wird zwischenzeitlich zur Weiterverarbeitung der Faser geführt und entleert.

Die Behälter verfügen über Schaugläser mit Beleuchtung und Reinigungsvorrichtung (Abblasen des Staubes mit Stickstoff). Zur Vermeidung von Überfüllung wird eine „Totmann"-Schaltung vorgesehen. Der Füllstand ist regelmäßig zu überprüfen. Falls innerhalb von ca. 8 h keine Quittierung erfolgt, wird die Anlage automatisch abgeschaltet.

Reaktorgasaufbereitung

Das Reaktorgas wird in einem Heißgasfilter von Staub befreit. Der Differenzdruck am Heißgasfilter wird überwacht und bei Überschreitung des max. Wertes erfolgt händisch eine Rück-

spülung mit Stickstoff. Der Filter ist direkt auf dem Reaktor angeordnet und der Staub aus der Rückspülung gelangt in den Reaktor zurück.

Anschließend wird das Reaktorgas in einem Rohrwärmetauscher (Gas mantelseitig) mit Kühlwasser auf max. 30°C gekühlt. Die Temperaturregelung des Gases erfolgt über ein Kühlwasser-Mengenregelventil.

Das Gas wird mit einem Kolbenverdichter auf ca. 15 bar komprimiert.

Der Vordruck des Kompressors und somit der Druck im Reaktor, wird mit einem Vordruck-Regelventil auf einen Überdruck von ca. 200 mbar gehalten.

PSA-Anlage

Das gekühlte und komprimierte Reaktorgas wird der PSA-Anlage zur Abtrennung und Reinigung des Wasserstoffs zugeführt.

Dabei wird das Reaktorgas abwechselnd in ca. 5 Minuten Takt durch 3 mit Adsorptionsmittel befüllte Behälter geführt. Gleichzeitig ist dabei jeweils ein Behälter in Adsorptionsbetrieb, ein zweiter in Desorptionsbetrieb (Entspannung) und ein Dritter wird mit Wasserstoff gespült und wieder auf Druck gebracht.

Wasserstoffbehälter

Der erzeugte Wasserstoff wird in einem ca. 5 m^3 Behälter bei einem max. Überdruck von ca. 15 bar zur weiteren Verwendung gelagert.

Restgasverwertung

Das Restgas fällt bei der Entspannung und Spülung der PSA-Adsorber an und wird voraussichtlich in einer Fackel verbrannt.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Produktion eines Wasserstoff-haltigen Gases umfassend einen Reaktor, der

- einen Einlass für ein Kohlenwasserstoff-haltiges Feedgas,
- einen Einlass für einen Katalysator, der zum Cracken von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff geeignet ist,
- eine Reaktorzone mit dem Katalysator,
- einen Auslass für ein Reaktorgas, und
- einen Auslass für den Katalysator aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor für kontinuierlichen Betrieb ausgelegt ist und die Ein- und Auslässe derart angeordnet sind, sodass der Katalysator in der Reaktorzone im Gegenstrom zum Feedgas geführt werden kann und der Reaktor eine Kühl- und eine Heizzone aufweist, wobei der Feedgas-Einlass in der Kühlzone ist, und die Heizzone mit einem Sonnenkollektor funktionell verbunden ist, sodass die Heizzone durch Solarenergie erhitzbar ist, und wobei Licht in einer Absorptionsschicht in der Heizzone absorbierbar ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht aus Graphit besteht.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht im inneren Mantel der Heizzone vorgesehen ist.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizzone eine Licht-durchlässige Schicht umfasst, vorzugsweise aus Quarz.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 umfassend eine Reflektoreinheit, die mit der Absorptionsschicht funktionell verbunden ist, sodass Licht, welches an der Absorptionsschicht oder gegebenenfalls an der Licht-durchlässigen Schicht reflektiert wurde, zurück an die Absorptionsschicht geleitet wird.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Sonnenkollektoren parabolische Spiegel

00453

umfassen.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Sonnenkollektoren geeignet sind, Sonnenlicht um mindestens einen Faktor von 3000, vorzugsweise um mindestens einen Faktor 4000, am meisten bevorzugt um mindestens einen Faktor 5000, zu konzentrieren.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor eine Vorwärmzone aufweist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktorgas-Auslass in der Vorwärmzone oder der Heizzone vorgesehen wird, vorzugsweise in der Vorwärmzone.

10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorwärmzone für Betriebstemperaturen zwischen 100°C und 900°C ausgelegt ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlzone für Betriebstemperaturen zwischen 100°C und 600°C ausgelegt ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizzone für Betriebstemperaturen zwischen 300°C und 1400°C, vorzugsweise zwischen 500°C und 1000°C, ausgelegt ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslass für den Katalysator und produzierten festen Kohlenstoff in der Kühlzone vorgesehen ist.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktor von der Heiz- zur Kühlzone ein stetig abfallender Temperaturgradient vorgesehen ist.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Einlass des Katalysators in der Heizzone oder gegebenenfalls in der Vorwärmzone vorgesehen ist.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor eine Vorwärmzone aufweist und die Vorwärmzone mit einem Sonnenkollektor funktionell verbunden ist, sodass die Vorwärmzone durch Solarenergie erhitzbar ist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizzone bis zu 50%, vorzugsweise bis zu 40%, am meisten bevorzugt bis zu 30%, der Länge des Reaktors vom Feedgas-Einlass zum Reaktorgas-Auslass ausmacht.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlzone bis zu 50%, vorzugsweise bis zu 40%, am meisten bevorzugt bis zu 30%, der Länge des Reaktors vom Feedgas-Einlass zum Reaktorgas-Auslass ausmacht.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 umfassend einen Druckregler am Reaktor für einen Überdruck von 1 bis 500 mbar, vorzugsweise von 50 bis 400 mbar, besonders bevorzugt von 90 bis 250 mbar.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator durch den Reaktor einer mechanischen Vorrichtung, vorzugsweise ausgewählt aus einer Förderschnecke, einem Förderdrehrohr oder einem Bandlauf, vorgesehen ist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Composite Struktur aufweist und zumindest eine Komponente aus der Gruppe VIII Übergangselementen, vorzugsweise aus Fe, Ni, Co, Mo und/oder Mischungen davon, aufweist, insbesondere bevorzugt MoCo.

22. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Composite Katalysator eine inerte Komponente, vorzugsweise ausgewählt aus Oxiden und/oder Hydroxiden von Erdalkalien, des Siliziums, des Aluminiums, des Bors, des Titans oder Mischungen hiervon, umfasst, wobei kaustisch gebrannte Magnesia und/oder frisch gefälltes Magnesiumhydroxid mit spezifischer Oberfläche von > 1 m^2/g besonders bevorzugt sind.

23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe VIIIB ist und ein f- oder d-Übergangsmetall, vorzugsweise ausgewählt aus Vanadium, Chrom, Mangan, Molybdän, Palladium, Platin oder aus der Gruppe der Seltenen Erdmetalle, aufweist.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein nanostrukturierter Katalysator ist.

25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 24 umfassend eine Druckwechsel-Adsorptionsanlage nach dem Reaktorgasauslass.

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 umfassend einen Filter nach dem Reaktorgasauslass und gegebenenfalls vor einer Druckwechsel-Adsorptionsanlage.

27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 26 umfassend einen Reaktorgaskompressor nach dem Reaktorgasauslass und gegebenenfalls nach einem Filter.

28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 27 umfassend eine Feedgas-Mengenregelung und gegebenenfalls einen Feedgas-Kompressor jeweils vor dem Feedgas-Einlass.

29. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass am Reaktor ein Solarfänger angebracht ist, dergestalt, dass reflektiertes Sonnenlicht der Sonnenkollektoren absorbiert wird und erzeugte Hitze in die Heizzone oder gegebenenfalls die Vorwärmzone geleitet wird.

30. Verfahren zur Produktion eines Wasserstoff-haltigen Gases in einem Reaktor, der

- einen Einlass für ein Kohlenwasserstoff-haltiges Feedgas,
- einen Einlass für einen Katalysator, der zum Cracken von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff geeignet ist,
- eine Reaktorzone mit dem Katalysator,
- einen Auslass für ein Reaktorgas, und
- einen Auslass für den Katalysator aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor kontinuierlich im Gegenstrom des Feedgases zum Katalysator betrieben wird und der Feedgasstrom in Richtung des Auslasses des Reaktorgases erwärmt wird und die Reaktorzone durch Solarenergie erhitzt wird.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass der in Richtung des Katalysator-Auslasses beförderte Katalysator und gegebenenfalls der produzierte feste Kohlenstoff abgekühlt wird.

32. Verfahren nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktor das katalytische Cracken des Feedgases bei einem Überdruck von 1 bis 500 mbar, vorzugsweise von 50 bis 400 mbar, besonders bevorzugt von 90 bis 250 mbar durchgeführt wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoff vom Reaktorgas getrennt wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Verweilzeit des Feedgases im Reaktor zwischen 5 und 100 Sekunden, vorzugsweise zwischen 5 und 50 Sekunden, besonders bevorzugt zwischen 5 und 30 Sekunden, am meisten bevorzugt zwischen 5 und 20 Sekunden, insbesondere zwischen 10 und 15 Sekunden, ist.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass der Eingangsdruck des Feedgases und der Ausgangsdruck des Reaktorgases am Reaktor im Wesentlichen gleich sind.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass das Feedgas Erdgas oder Methan ist.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein nanostrukturierter Katalysator ist, an dem das Feedgas zu Wasserstoff und Nanokohlenstoff, bevorzugt ausgewählt aus hochwertiger technischer Ruße, Nanoonions, Nanohorns, Nanofibers und/oder Nanotubes, umgesetzt wird.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 37, dadurch ge-

00453

kennzeichnet, dass Sonnenlicht durch einen oder mehrere Sonnenkollektoren reflektiert wird und in einem Solarfänger am Reaktor absorbiert wird, vorzugsweise an einer Absorptionsschicht in der Heizzone.

39. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Produktion eines Wasserstoff-haltigen Gases nach einem Verfahren der Ansprüche 30 bis 38.

40. Verwendung nach Anspruch 39 zur direkten Produktion eines wasserstoffhältigen Gases an Tankstellenanlagen zum Vertrieb an einen Verbraucher.

41. Tankstellenanlage, dadurch gekennzeichnet, dass die Tankstellenanlage Folgendes umfasst:

- eine Einleitung für ein kohlenwasserstoffhältiges Feedgas,
- eine Vorrichtung mit einem Reaktor, nach einem der Ansprüche 1 bis 29,
- eine für den Wasserstofftransport geeignete Abgasleitung,
- einen Kompressor oder eine Kühlvorrichtung und

eine Zapfvorrichtung, geeignet für die Abnahme entweder des wasserstoffhältigen Fluids oder des wasserstoffhältigen Gases.

Fig. 1

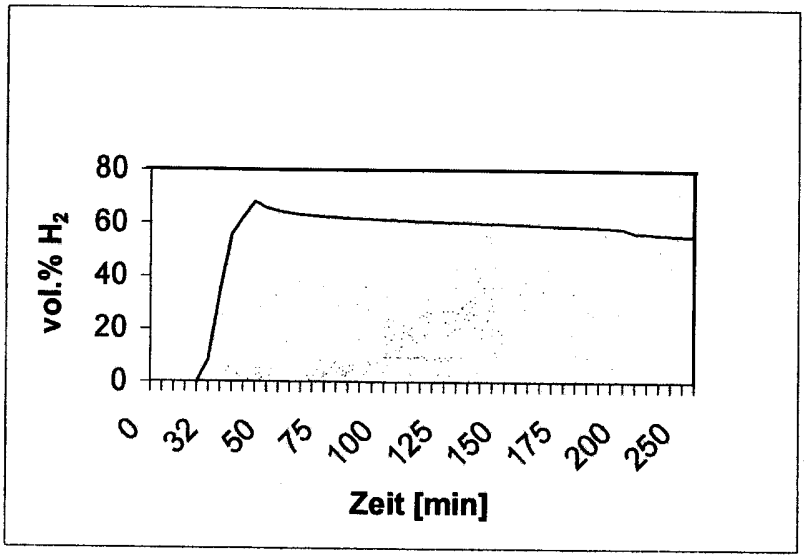

80
60
40
20
0
vol.% H_2
0
32
50
75
100
125
150
175
200
250
Zeit [min]

Fig. 2

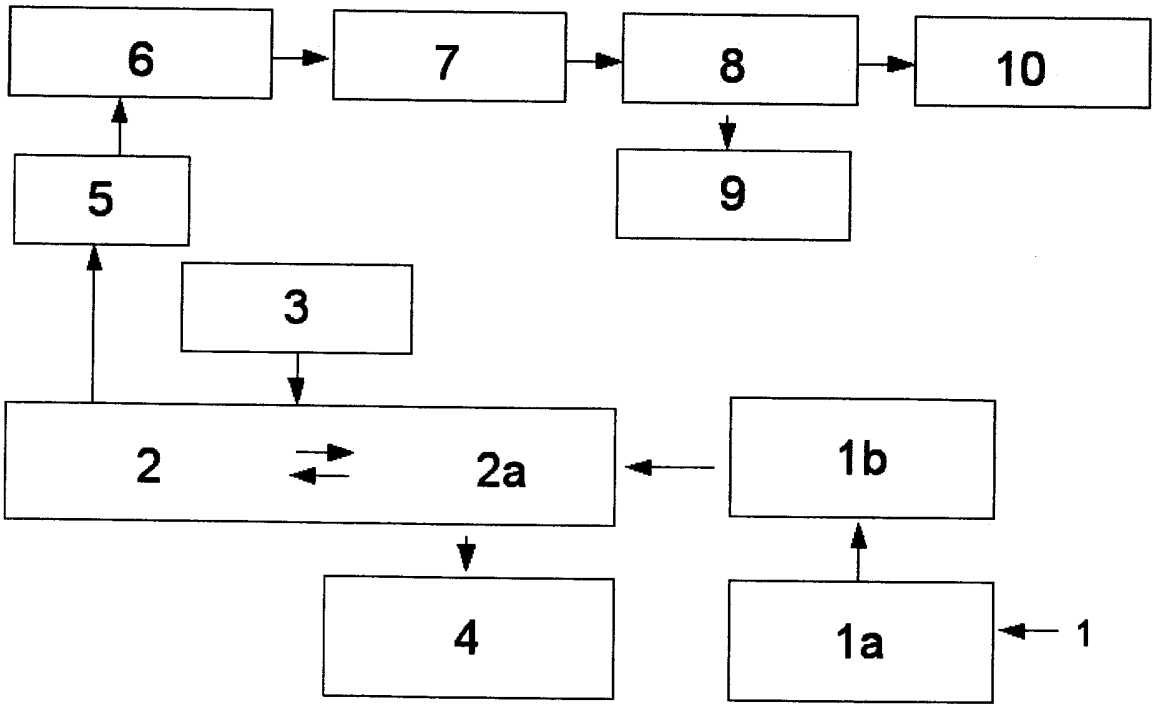

6
7
8
10
5
9
3
2
2a
1b
4
1a
1

Fig. 3

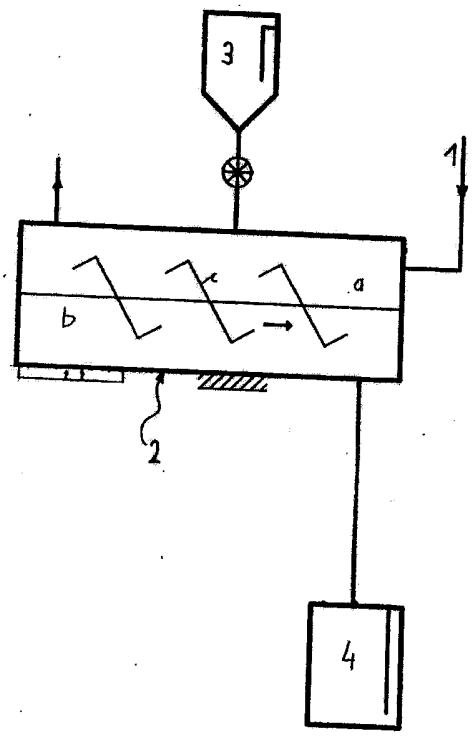


Fig. 4

Komponente		Ausleg. / nenn	max	min
Reaktorrohr				
$L_{Heizzone}$	mm	1.500		
$L_{Kühlzone}$	mm	1.000		
D	mm	470		
s_{Wand}	mm	15		
p	bara	1,49		
t	°C	750		
Gewicht	kg	571		
WS		1.4841		
Förderschnecke				
L	mm	2.500		
D	mm	470		
$n_{Gänge}$		10		
l_{Gang}	mm	250		
M	Nm	140	115	
$v_{Förderung}$	m/s	0,010	0,050	0,005
$n_{Schnecke}$	min^{-1}	2,4	12,0	1,2
$P_{Schnecke}$	W	4,6	23,1	2,3
P_{Motor}	kW	0,18		
G	kg	200		
WS		1.4841		
Eintragsschleuse				
m	g/h		200	40
V	cm^3/h		400	80
n	min^{-1}			
Heizkabel				
n	St	2		
P	kW/St	10		
$t_{max\ Kabel}$	°C	900		
$s_{Isolierung}$	mm	120		
CNT Sammelbehälter				
D	mm	450		
L	mm	700		
s	mm	2		
V	m^3	0,173		
G	kg	33		
Kat Behälter				
D	mm	400		
L	mm	400		
s	mm	3		
V	m^3	0,050		
G	kg	21		

Komponente		Ausleg. / nenn	max	min
Filter				
V	Bm^3/h	86	73	65
$c_{Staub\ ein}$	mg/Nm	1.000		
$c_{Staub\ aus}$	mg/Nm	1		
p	bara	PN6	1,300	1,050
t	°C	750		
Δp	bar		100	50
$p_{Rückspül}$	bara	3		
$V_{Rückspül}$	Nm^3/h	0,029		
t_{Zyklus}	min	70		
n_{Kerzen}		3		
D	mm	323		
L	mm	2.800		
G	kg	430		
WS		1.4841		
Rohgaskühler				
Gas (Rohr)				
m	kg/h		7,0	3,5
t_{ein}	°C		750	600
t_{aus}	°C	20		
p	bara	1,3		
Wasser (Mantel)				
m	kg/h	30		
t_{ein}	°C	15		
t_{aus}	°C		89	48
p	bara	7		
D	mm	300		
L	mm	300		
G	kg	30		
WS		1.4841		
Rohgas Kompressor				
V	Nm^3/h		25	10
p_{ein}	bara		1,4	1,1
p_{aus}	bara		25	15
t_{ein}	°C	25		
t_{aus}	°C		150	25
P_{Motor}	kW	11		
L	mm	1.600		
B	mm	1.500		
H	mm	1.400		
G	kg	700		

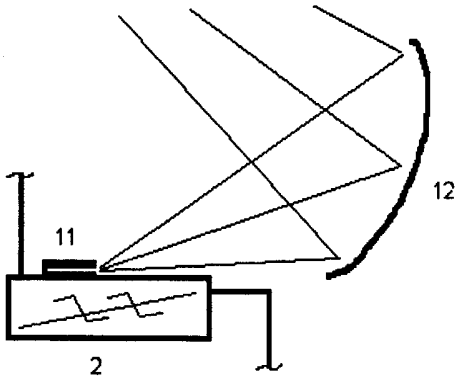
Komponente		Ausleg. / nenn	max	min
PSA				
Rohgas				
H_2	V%	59%		
CH_4	V%	40%		
N_2	V%	0,6%		
H_2O	V%	0,3%		
CO	V%	0,1%		
V	Nm^3/h		20	10
p	bara	16		
t	°C		40	
Reingas				
H_2	V%	99,999%		
V	Nm^3/h		9,0	4,5
p	bara	15,5		
t	°C	42		
Restgas				
H_2	V%	26,3		
V	Nm^3/h		11,0	5,5
p	bara		20	1
t	°C	32		
L	mm	1.500		
B	mm	1.200		
H	mm	1.600		
G	kg	1.000		
H_2 Behälter				
p	bara	PN25		
L	mm	4.000		
D	mm	1.200		
s	mm	20		
V	m^3	4,5		
G	kg	3.267		
Erdgaskompressor				
V	Nm^3/h		15	5
p_{ein}	bara		1,100	1,060
p_{aus}	bara	2		
t_{ein}	°C		20	5
P_{Motor}	kW	3		
L	mm	960		
B	mm	730		
H	mm	800		
G	kg	370		

Fig. 5



Fig. 6

A



B

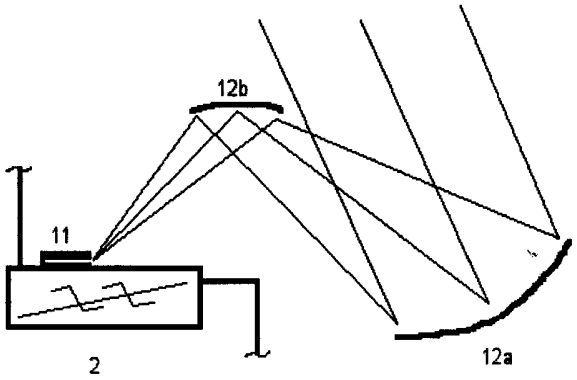


Fig. 7

