

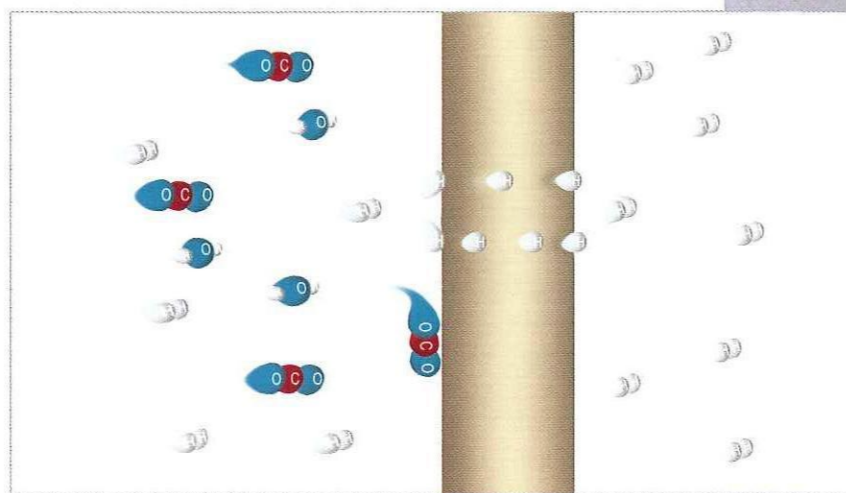
ECN ONDERZOEKT PRODUCTIEMETHODE VOOR WATERSTOF

# Efficiënter produceren met membraantechnologie

Sinds 1984 werkt ECN aan de ontwikkeling van anorganische membranen voor vloeistof- of gasscheiding. De belangrijkste reden hiervoor is het grote energieverbruik bij klassieke scheidingsprocessen zoals destillatie. Dat ligt in Nederland rond 6 procent van het totale nationale energieverbruik, waarvan het merendeel in de procesindustrie zit. Met membraantechnologie – waarbij filters op molecuulniveau slechts één component uit een mengsel doorlaten – kunnen deze processen aanzienlijk efficiënter worden uitgevoerd, in potentie tot wel 50 procent.

DE DREMPEL NAAR EEN TOEKOMSTIGE WATERSTOF-economie kan aanzienlijk worden verlaagd als het bestaande waterstofproductieproces efficiënter wordt gemaakt. Om dit te bereiken richt ECN (Energieonderzoek Centrum Nederland) zich op de ontwikkeling van een geheel nieuw waterstofproductieproces dat minder kost dan het huidige proces, veel minder energie verbruikt, en een hogere kwaliteit van het product garandeert. Dat is haalbaar door waterstofproductie en membraanscheiding met elkaar te integreren. Industriële waterstof wordt in de petrochemische industrie op grote schaal gemaakt door methaan (aardgas) met stoom te laten reageren tot waterstof en koolmonoxide. Het zo geproduceerde gas heet synthegas of syngas, dat als uitgangspunt dient voor de synthese van een hele reeks nuttige verbindingen. Indien waterstof benodigd is, wordt de koolmonoxide vervolgens met water in de water/gas-shiftreactie omgezet in kooldioxide en waterstof. De gehele reactie is een evenwichtsreactie volgens de formule  $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$ .

In de industrie vinden de genoemde reacties plaats bij 850 tot 950 °C met veel warmteverlies. Het ontstane CO<sub>2</sub> wordt door absorptie gescheiden van de waterstof, wat opnieuw gepaard gaat met veel energieverlies. Een groot deel van deze verliezen kan echter worden vermeden door geschikte membranen te combineren met geschikte katalysatoren in een membraanreactor, waarbij waterstofproductie en gasscheiding in één reactiekamer worden uitgevoerd. Van palladium (Pd) is bewezen dat het waterstof doorlaat terwijl andere stoffen volledig worden tegengehouden. Wanneer tijdens de reactie de waterstof

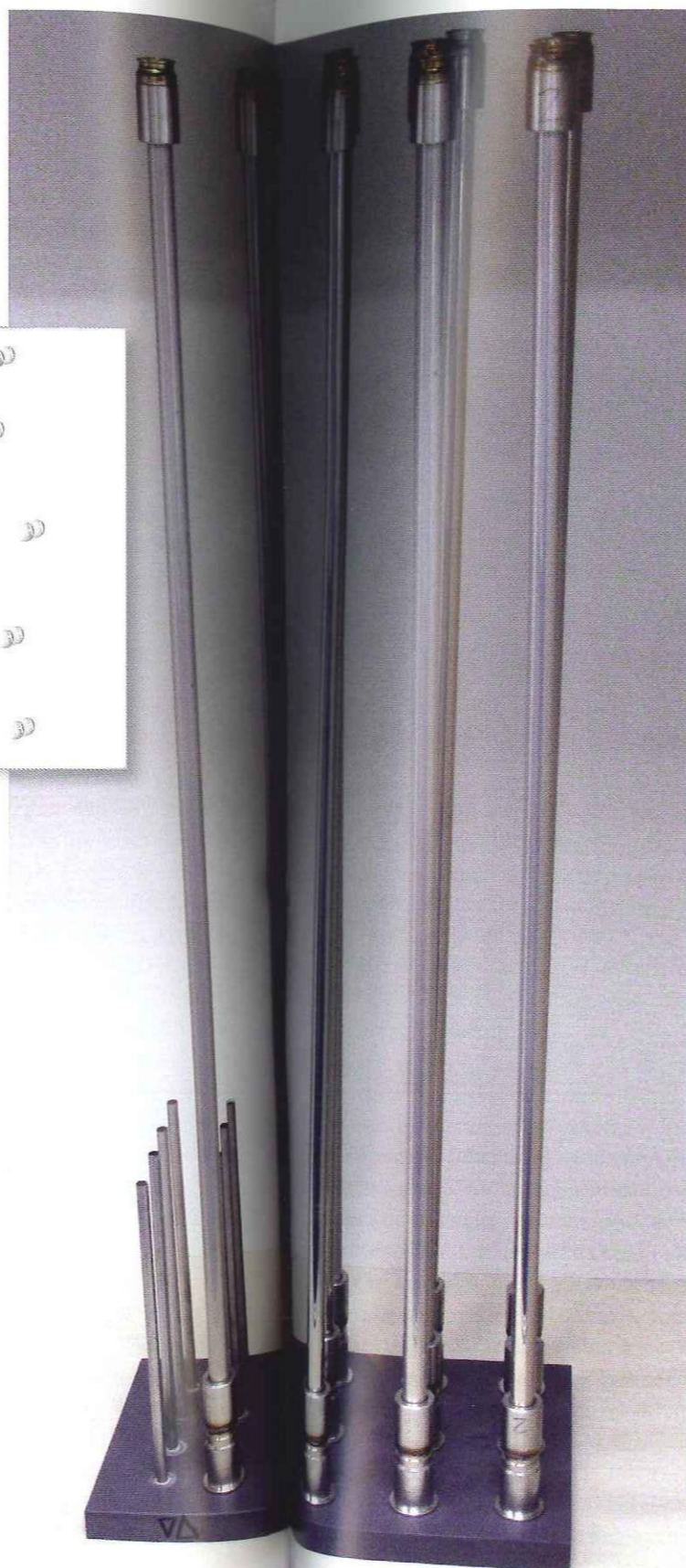


onmiddellijk wordt afgescheiden via Pd-membranen op het moment dat deze wordt gevormd, zullen de reactie-evenwichten worden verschoven naar rechts (productie) zodat ze aflopend worden. De reactie kan dan bij veel lagere temperatuur plaatsvinden (550 tot 650 °C). De totale potentiële energiebesparing is daardoor aanzienlijk.

## Proefinstallatie

Na een succesvolle demonstratie van de membraanreactor met een dun palladium-membraan op een enkele keramische buis, heeft ECN in 2009 de stap gemaakt naar een proefinstallatie die meerdere membraanbuizen bevat, met een waterstofproductie van circa 1 Nm<sup>3</sup>/uur. Hierbij werd gedurende vier weken een spectaculaire methaanconversie van meer dan 90 procent behaald bij een temperatuur van 550°C. Inmiddels is ECN zover dat er een tweede generatie membraanreactor kan worden gebouwd met een waterstofproductie van 5 Nm<sup>3</sup>/uur.

KTI membranen



Bijkomend voordeel van de technologie is dat deze heel breed kan worden ingezet. De membraanreactor kan niet alleen voor waterstofproductie gebruikt worden, maar ook om CO<sub>2</sub> af te vangen. Idealiter ontstaan uit de grondstof (aardgas) en water namelijk slechts twee producten: waterstof en CO<sub>2</sub>. Waterstofmembraanreactoren zijn daarom in potentie een hulpmiddel om fossiele brandstoffen te 'ontkolen' en het afgevangen CO<sub>2</sub> bijvoorbeeld onder de grond op te bergen. Hierbij zal deze reactor wel moeten concurreren met andere methoden om CO<sub>2</sub> af te scheiden.

De ontwikkeling van de membraanreactor tot een commercieel product zal nog een aantal jaren duren. Maar voordat hij klaar is voor grootschalige marktintroductie wil ECN de drempel verlagen door de productie van een aantal kerncomponenten – zoals de palladiummembranen – reeds op gang te krijgen. Hiervoor wordt een tussentijds product geïmplementeerd: de Hysep® modules. Omdat deze alleen membranen bevatten en geen katalysator, zijn de Hysep® modules uitsluitend geschikt voor waterstofscheiding. Deze functie komt goed van pas bij het recyclen van waterstof uit bijvoorbeeld afvalstromen van een productieproces voor ammoniak. Het is van belang dat het membraan een extreem dunne laag is, omdat palladium zeer duur is. In de afgelopen jaren is het ECN gelukt een palladiumlaag van enkele microns te maken, zonder dat deze snel stuk gaat. Met name in de vertaling van deze technologie naar een daadwerkelijk product, biedt de voorsprong grote voordelen.

## Industriële interesse

Voor de Hysep® modules is er belangstelling vanuit de internationale petrochemische industrie. Zo heeft ECN voor zijn Italiaanse partner Technip KTI met een waterstofproductie proefinstallatie van 20 Nm<sup>3</sup>/uur, in 2009 's werelds grootste module met dunne-film palladiummembranen geleverd. Ook met andere partners wordt onderzocht of deze technologie met succes in hun apparatuur kan worden toegepast. Bij het Franse N-GHY wordt de technologie getest voor lokale productie van waterstof voor auto's, uit verschil-

lende brandstoffen en met gelijktijdige CO<sub>2</sub>-afvangst. Binnen het GENHSTOK<sub>2</sub> programma ontwikkelt N-GHY decentrale productie-units voor de productie van puur waterstof uit biobrandstoffen zoals biogas, bio-ethanol, plantaardige oliën of esters. Zulke eenheden met een waterstofcapaciteit van 30 tot 100 Nm<sup>3</sup>/uur kunnen in de toekomst gebruikt worden voor de markt van waterstofvulstations. De hoge druk en het gebruik van zuurstof maakt het mogelijk om de CO<sub>2</sub> af te vangen en lokaal vloeibaar te maken.

## Van kolen naar waterstof

De palladium gebaseerde membranen van ECN worden naast de omzetting van biobrandstoffen ook gebruikt bij de omzetting van kolen naar schone energie middels waterstof. De Nieuw Zeelandse organisatie CRL Energy heeft een uniek experiment uitgevoerd om de gehele keten van kolen naar elektriciteit te demonstreren. Het instituut maakt daarbij gebruik van een Hysep® membraanmodule als laatste stap om het kolengas om te zetten in waterstof met een zuiverheid die nodig is voor een brandstofcel. Het experiment richt zich op ontwikkeling van de technologie die het mogelijk moet maken om de in ruime mate beschikbare energiebronnen van Nieuw Zeeland, zoals kolen en biomassa, om te zetten in schone energie. Uit kolen wordt eerst een waterstofrijk gas geproduceerd waarna het op druk gebrachte gas in de membraanmodule wordt gezuiverd en in een brandstofcel wordt omgezet in elektriciteit. Dit project toont aan dat door deze technologie de hele keten van kolen naar elektriciteit kan worden doorlopen. ECN heeft met beide ontwikkelingen – de membraanreactor en de Hysep® modules – een belangrijk ijkpunt bereikt. De membraanreactor met meerdere membraanbuizen heeft haar eerste test goed doorstaan en de eerste Hysep® modules zijn verkocht. Het ontstaan van de initiële markt voor de Hysep® modules dient in de komende jaren te leiden tot opschaling van de productie met een commerciële partner. ■