



(10) **DE 10 2010 053 290 A1** 2012.06.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 053 290.8**

(22) Anmeldetag: **02.12.2010**

(43) Offenlegungstag: **06.06.2012**

(51) Int Cl.: **C01B 3/22 (2006.01)**
C01B 3/56 (2006.01)

(71) Anmelder:

Linde AG, 80331, München, DE

(72) Erfinder:

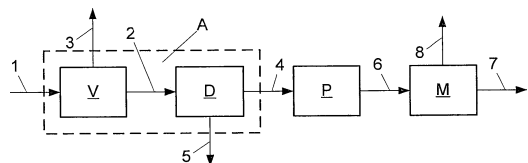
Winkler, Hubertus, Dr., 82491, Grainau, DE;
Schödel, Nicole, Dr., 81477, München, DE;
Wießner, Frank, 82049, Pullach, DE; Behrens,

Axel, Dr., 80689, München, DE; Korn, Wibke,
81477, München, DE; Harff, Marco, 80337,
München, DE; Dittmar, Benjamin, 80796,
München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff aus Glycerin**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, wobei ein Glycerin sowie Salze enthaltender Einsatz (1) zu einem Zwischenprodukt (4) aufbereitet wird, aus dem durch Pyrolyse (P) ein Pyrolysegas (6) gewonnen wird, das nachfolgend in ein Wasserstoffprodukt (7) umgesetzt wird. Das Pyrolysegas (6) wird dabei einem Membranreformer (M) als Einsatz zugeführt, aus dem Wasserstoff (7) in Produktreinheit abgezogen wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, wobei ein Glycerin sowie Salze enthaltender Einsatz zu einem Zwischenprodukt aufbereitet wird, aus dem durch Pyrolyse ein Pyrolysegas gewonnen und nachfolgend in ein Wasserstoffprodukt umgesetzt wird.

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0003] Unter Pyrolyse sei im Folgenden die thermische Zersetzung von organischem Material in optionaler Gegenwart von Wasser jedoch unter Ausschluss eines weiteren Vergasungsmittels (z. B. Luft, O₂, CO₂) zu verstehen, wie sie in der Fachpublikation Pyrolyse von Abfällen (K. J. Thomé-Kozmiensky, EF-Verlag 1985, S. 4ff) definiert ist.

[0004] Im Bestreben, den Kohlendioxideintrag in die Erdatmosphäre zu senken oder zumindest nicht weiter anwachsen zu lassen und als Alternativen zu den schwindenden Erdöl- und Erdgasreserven, werden in Zukunft verstärkt Energieträger aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt werden. Eine herausragende Rolle spielt hierbei Biodiesel, der bereits heute in einer Konzentration von bis zu fünf Prozent dem an deutschen Tankstellen verfügbaren Dieselmotorkraftstoff zugesetzt ist.

[0005] Biodiesel ist ein genormter Kraftstoff, der vor allem aus Rapsöl, aber auch aus anderen pflanzlichen Ölen und Fetten gewonnen wird. Pflanzenöle und -fette bestehen aus Triglyceriden, d. h. Fettsäuren, die jeweils zu dritt an Glycerin gebunden sind. Dieser Aufbau hat zur Folge, dass Pflanzenöle und -fette bei normalen Umgebungstemperaturen zähflüssig bis fest sind, also eine viel höhere Viskosität, besitzen als die Kraftstoffe, für die ein marktüblicher Dieselmotor ausgelegt ist. Pflanzenöle und -fette verhalten sich beim Einspritzvorgang anders, und auch die Verbrennung läuft weniger sauber ab. Diese Nachteile lassen sich auch durch motorische Eingriffe – wie beispielsweise der Vorwärmung des Pflanzenöls – nur unvollkommen kompensieren.

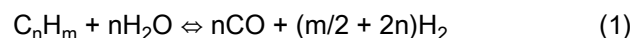
[0006] Biodiesel entsteht aus Pflanzenölen und -fetten durch den Ersatz des Glycerins durch Methanol. Seine Viskosität entspricht der von handelsüblichem Dieselmotorkraftstoff, weshalb er problemlos auch in nicht modifizierten Dieselmotoren verbrannt werden kann.

[0007] Das aus den Pflanzenölen und -fetten bei der Biodieselproduktion abgetrennte Glycerin wird nicht in reiner Form gewonnen, sondern fällt als Teil von Stoffgemischen an, die neben Glycerin größere Mengen an Verunreinigungen enthalten. Ein derartiges Stoffgemisch ist beispielsweise sog. Rohglycerin das

einen Glycingehalt von 80–85% aufweist, daneben aber auch noch größere Mengen Wasser und Salze, Reststoffen aus dem Produktionsprozess (z. B. Lösungsmittel und Katalysatorrückstände) sowie andere organische Komponenten enthält, die üblicherweise als MONG (Material Organic Non Glycerol) zusammengefasst werden. Nach dem Stand der Technik wird das Rohglycerin in aufwendigen Verfahrensschritten durch Vakuumdestillation, Desodorierung und Filtration soweit aufgereinigt, dass es den strengen Anforderungen des Europäischen Arzneimittelbuches (European Pharmacopoeion) genügt, um mit einer Reinheit von mindestens 99,5% als Pharmaglycerin an die Pharmazeutische Industrie abgegeben werden zu können. Gegenwärtig kann die gesamte bei der Biodieselherstellung anfallende Glycerinmenge auf diese Weise verwertet werden. Mit der absehbaren Ausweitung der Biodieselproduktion wird dies in Zukunft jedoch immer schwieriger, so dass nach anderen Verwertungswegen für das Rohglycerin gesucht werden muss.

[0008] Um Rohglycerin wirtschaftlich zu verwerten, werden in mehreren Patentanmeldungen der Anmelderin (DE 10 2007 022 962, DE 10 2007 060 166) Verfahren und Vorrichtungen der gattungsgemäßen Art offenbart. Zur Aufbereitung des Rohglycerins wird hier eine der Pyrolyse vorangehende Abtrennung unerwünschter Stoffe aus dem Rohglycerin, beispielsweise durch thermische Trocknung oder Vakuumdestillation, vorgeschlagen. Weiterhin ist der DE 10 2007 045 360 der Anmelderin ein Verfahren zu entnehmen, bei dem eine Pyrolyse so geführt wird, dass bei einem Einsatz von Rohglycerin gebildete Rückstände kontinuierlich abgezogen werden können.

[0009] Um aus dem Rohglycerin ein Wasserstoffprodukt zu erzeugen, schlagen DE 10 2007 022 962 und DE 10 2007 060 166 vor, dass das bei der Pyrolyse erzeugte Pyrolysegas durch Dampfreformierung umgesetzt wird. Die Dampfreformierung ist ein seit vielen Jahren bekannter Prozess, bei dem vor allem kurzkettige Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methan oder Naphtha, gemeinsam mit Wasserdampf mit katalytischer Unterstützung in einem Reaktionsraum zu Kohlenstoffoxiden und Wasserstoff umgesetzt werden. Die Temperatur im Reaktionsraum liegt typischer Weise zwischen 800 und 950°C, während der Druck 15 bis 40 bar beträgt. Im Wesentlichen laufen bei der Dampfreformierung eine Reformierungs- und eine Shiftreaktion nach den folgenden Reaktionsgleichungen ab:



[0010] Für gewöhnlich ist der Reaktionsraum in einem beheizbaren Reaktorrohr angeordnet, dem von

außen die für den insgesamt stark endothermen Reformierungsvorgang benötigte Energie zugeführt wird. An einem Ende werden in das Reaktorrohr die Edukte (kohlenstoffhaltiger Einsatz und Wasserdampf) eingeleitet, während an seinem anderen Ende ein Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid enthaltendes Produktgas abgezogen wird. Ist die Gewinnung eines Wasserstoffproduktes das eigentliche Ziel des Verfahrens, so schließt sich eine Wassergas-Shift an, in der Kohlenmonoxid mit Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt wird. Das Wasserstoffprodukt muss anschließend aus dem in der Wassergas-Shift erzeugten Gasgemisch, beispielsweise durch Druckwechseladsorption, abgetrennt werden.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der gattungsgemäßen Art sowie eine Vorrichtung zu dessen Durchführung anzugeben, die es ermöglichen, insbesondere aus bei der Biodieselerstellung anfallenden, Glycerin enthaltenden Nebenprodukten mit geringerem Aufwand Wasserstoff zu erzeugen, als dies nach dem Stand der Technik möglich ist.

[0012] Die gestellte Aufgabe wird verfahrenseitig erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Pyrolysegas einem Membranreformer als Einsatz zugeführt wird, aus dem Wasserstoff in Produktreinheit abgezogen wird.

[0013] Unter einem Membranreformer ist ein Apparat zu verstehen, der einen Reaktionsraum umfasst, in dem ein zur Durchführung einer Dampfreformierung geeigneter Katalysator angeordnet ist und der von einer zumindest abschnittsweise selektiv wasserstoffdurchlässigen Membran begrenzt wird. Bei der Dampfreformierung gebildeter Wasserstoff kann über die Membran kontinuierlich mit hoher Reinheit aus dem Reaktionsraum abgezogen und ohne einen weiteren Reinigungsschritt als Wasserstoffprodukt weitergeführt werden. Das Abziehen des Wasserstoffs aus dem Reaktionsraum ist mit einer Gleichgewichtsverschiebung der dort ablaufenden Reaktionen (1) und (2) zur Produktseite hin verbunden. Im Vergleich zu einem konventionellen Dampf reformer erhöht sich dadurch die Wasserstoffausbeute bei gleichzeitiger Verringerung der Kohlenmonoxidbildung. Die Patentanmeldungen EP0167101 und WO2010000375 geben als Rohrreaktoren ausgebildeten Membranreformer an, die die selektiv wasserstoffdurchlässige Membran in Form von einem oder auch mehreren Rohren enthalten, deren Achsen parallel zur Reaktorachse angeordnet sind. Vorzugsweise wird zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein derartiger als Rohrreaktor ausgebildeter Membranreformer eingesetzt.

[0014] Durch das Abziehen des Wasserstoffs aus dem Reaktionsraum und der daraus resultierenden Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte, kann die

Dampfreformierung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zwischen 450 und 800°C durchgeführt werden. Um zu verhindern, dass die selektiv wasserstoffdurchlässigen Abschnitte der Trennwand, die vorzugsweise aus Palladium oder einer Palladium-Legierung, wie beispielsweise einer Palladium-Gold-Legierung oder einer Palladium-Silber-Legierung, bestehen, durch Überhitzung geschädigt werden, wird vorgeschlagen, dass die wasserstoffdurchlässige Trennwand bei Temperaturen zwischen 450 und 700°C betrieben wird.

[0015] Die treibende Kraft beim Abziehen des Wasserstoffs ist die zwischen Reaktionsraum und der Wasserstoffabzugseite (Permeatseite) der selektiv wasserstoffdurchlässigen Membran herrschende Wasserstoffpartialdruckdifferenz. Je höher diese Druckdifferenz, desto größer ist der Wasserstoffstrom über die Membran. Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sehen vor, dass die Dampfreformierung bei einem Druck zwischen 5 und 50 bar(a), bevorzugt zwischen 10 und 30 bar(a) durchgeführt wird, wobei der Wasserstoffdruck auf der Permeatseite auf einen Wert zwischen 1 und 10 bar(a), bevorzugt jedoch zwischen 1,5 und 5 bar(a) eingestellt wird.

[0016] Wie sich durch Versuche gezeigt hat, können aus Glycerin und Salze enthaltenden Einsätzen, wie beispielsweise aus Rohglycerin, insbesondere Salze, die in nachfolgenden Verfahrensschritten schädlich sein können, einfach und kostengünstig durch Dünnschichtverdampfung abgetrennt werden, insbesondere dann, wenn die Dünnschichtverdampfung unter Vakuumbedingungen durchgeführt wird. Andere Komponenten, insbesondere Wasser und bestimmte MONG-Bestandteile, die die nachfolgenden Verfahrensschritte nicht notwendigerweise beeinträchtigen, können hingegen teilweise in das Verdampfungsprodukt (Brüden) gelangen und damit beispielsweise in eine nachfolgende Pyrolyseeinrichtung überführt werden. Durch die Wahl geeigneter Temperatur- und Druckbedingungen, lässt sich die Verteilung der Komponenten zwischen Brüden und Sumpfprodukt gezielt einstellen. Organische Komponenten, die zusammen mit Glycerin pyrolysiert werden, können somit ebenfalls für die Wasserstoffproduktion nutzbar gemacht werden. Bei der herkömmlichen Aufreinigung zur Herstellung von Pharmaglycerin werden entsprechende Komponenten hingegen unter Energieaufwand abgetrennt und müssen gegebenenfalls unter nicht unbeträchtlichem Kostenaufwand entsorgt werden.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung, kann der die Salze enthaltende Verdampfungsrückstand als hochviskose, volumenreduzierte Flüssigkeit aus dem Sumpf des Verdampfers ausgetragen werden. Das übergewandene Wasser kann ohne großen zusätzlichen Energieeintrag in sich an die Py-

rolyse anschließenden Dampfreformierungsprozess zum Einsatz kommen. Hierbei kann vorteilhafterweise auch eine gezielte Steuerung der Verdampfungsbedingungen erfolgen, so dass der gewünschte Wasseranteil bereits im Aufbereitungsschritt einstellbar ist.

[0018] Durch den Einsatz der Dünnschichtverdampfung, wird eine Reinigung des Rohglycerins ermöglicht, durch die zuverlässig, kostengünstig und unaufwendig gezielt nur die für ein nachgeschaltetes thermisches Verfahren unerwünschten Komponenten entfernt werden.

[0019] Die Dünnschichtverdampfung an sich ist bekannt. Die Verdampfung erfolgt in einem Dünnschichtverdampfer aus einem dünnen Flüssigkeitsfilm heraus. Das zu trennende Stoffgemisch, wird hierzu über ein rotierendes Verteilersystem von oben auf dem Umfang eines zylindrischen Verdampfers verteilt und fließt an dessen Innenfläche nach unten. Ein Wischsystem sorgt für eine gleichmäßige Verteilung auf der Innenfläche und für eine permanente Durchmischung des nach unten fließenden Materials.

[0020] Der Verdampfer ist in der Regel doppelwandig ausgeführt. Zur gleichmäßigen Beheizung der Verdampferfläche wird ein Wärmeträgermedium (z. B. Thermalöl oder Dampf) durch den Doppelmantel geführt. Aus dem nach unten ablaufenden Flüssigkeitsfilm verdampfen, abhängig von der Temperatur der Flüssigkeit und von dem Betriebsdruck im Verdampfer, die leichter flüchtigen Stoffe. Die Brüden werden im Gegenstrom zum Flüssigkeitsfilm nach oben geführt.

[0021] Der Betriebsdruck in Dünnschichtverdampfern liegt in der Regel bei einem Absolutdruck von 1 mbar bis 1 bar, also im Vakuumbereich bis hin zu Atmosphärendruck. Die Dünnschichtverdampfung ermöglicht einerseits eine deutliche Reduzierung der Verdampfungstemperaturen im Vergleich zu anderen Verdampfungsverfahren. Die Verweilzeit des zugeführten Stoffgemisches auf Verdampfungstemperatur ist andererseits sehr kurz und beträgt häufig deutlich weniger als eine Minute. Aufgrund der niedrigen Verweilzeit können höhere Verdampfungstemperaturen verwendet werden, ohne dass unerwünschte thermische Zersetzungsprozesse zu befürchten sind.

[0022] Es wurde herausgefunden, dass bei der Dünnschichtverdampfung von Rohglycerin im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten Temperaturen von ca. 160°C mit besonderem Vorteil eine Temperatur von 170 bis 240°C, vorteilhafterweise eine Temperatur von mehr als 200°C, insbesondere von 200 bis 240°C, vorzugsweise von 200 bis 220°C verwendet werden kann, ohne dass das Glycerin Zersetzungsprozesse aufzeigt. Mit den höheren Verdampfungstemperaturen geht auch ein höhe-

rer Verdampfungsdruck einher, der sich einfach und kostengünstig durch vereinfachte Vakuumeinrichtungen erreichen lässt. Als besonders vorteilhaft hat sich in diesem Zusammenhang ein Absolutdruck von 10 bis 80 mbar herausgestellt.

[0023] Als besonderer Vorteil der Dünnschichtverdampfung hat sich gezeigt, dass durch den gezielten Einsatz der angegebenen höheren Verdampfungstemperaturen bzw. -drücke ein sog. Wasserflash (also schlagartiges Verdampfen von Wasser bei Druckabfall und Bildung von Aerosolen bzw. Wassertröpfchen) vermieden werden kann. Hierdurch wird die Hauptursache der Bildung salzhaltiger Aerosole, die in das Destillat übergehen können, sicher eliminiert.

[0024] Für eine weitere Aufreinigung, insbesondere zur Entfernung von Salzen, kann das Verdampfungsprodukt, also die durch die Dünnschichtverdampfung erzeugten Brüden, durch wenigstens eine Wascheinrichtung, beispielsweise einen Brüdenwäscher, gereinigt werden. Auch bei hohen Salzfrachten kann hierdurch eine sicherere Verfahrensführung ohne die Gefahr von Katalysatorschäden oder Korrosion erzielt werden, da der Salzübertrag minimiert wird.

[0025] Neben der Dünnschichtverdampfung sind auch noch andere Techniken zur Aufbereitung eines Glycerin sowie Salze enthaltenden Einsatzes geeignet. Beispielsweise kann der Einsatz einer Vakuumdestillation unterzogen werden, wobei Wasser bei vergleichsweise geringen Temperaturen abdestilliert wird. Sinnvollerweise wird eine Vakuumdestillation der Dünnschichtverdampfung vorgeschaltet, um diese zu entlasten. Die Erfindung sieht daher vor, dass der Einsatz durch Dünnschichtverdampfung und/oder Vakuumdestillation und/oder Wäsche und/oder thermische Trocknung oder/und Filterung über Aktivkohle oder Membran und/oder Chromatographie und/oder Ionenaustausch und/oder Ionenausschluss aufbereitet wird.

[0026] In Versuchsreihen hat sich gezeigt, dass die Pyrolyse eines entsprechend aufbereiteten Zwischenprodukts unter Erhalt gasförmiger Pyrolyseprodukte bei einer Temperatur von 600 bis 900°C und einem Absolutdruck von 5 bis 40 bar sinnvoll durchgeführt werden kann. Das Pyrolyseprodukt enthält dabei im Wesentlichen Kohlenmonoxid, Methan, Wasserstoff und Kohlendioxid. Die genannten Pyrolysebedingungen können durch Anpassung von Temperatur, Druck und Wassergehalt sowie der Art des Wärmeeintrages und damit der Verweilzeiten derart optimiert werden, dass die Bildung fester und flüssiger Produkte weitestgehend vermieden wird.

[0027] Zweckmäßigerweise wird der Wasser- bzw. Wasserdampfgehalt des aus dem Glycerin enthaltenen Einsatz aufbereiteten Zwischenprodukts durch Hinzufügen oder Entfernen von Wasser bzw. Was-

serdampf auf einen Wert eingestellt, der die Durchführung einer nachfolgenden Pyrolyse ohne Rußbildung und bei gleichzeitig minimalem Energieeinsatz ermöglicht. Wie erwähnt, kann der Wasser- bzw. Wasserdampfgehalt auch bereits durch die Einstellung des Wassergehalts des Einsatzes durch Vortrocknung oder durch Wahl der Verdampfungsbedingungen voreingestellt werden. Eine andere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, das für die Pyrolyse benötigte Wasser in mehr als einem Schritt, vor und/oder während der Pyrolyse an geeigneter Stelle gestuft zuzuführen. Wird die Pyrolyse in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten durchgeführt, so erfolgt die Wasserzuführung sinnvollerweise jeweils vor einem Pyrolyseschritt.

[0028] Wird das Zwischenprodukt der Pyrolyse in flüssiger Form zugeführt, so wird Wasser vorzugsweise in Form von Wasserdampf eingebracht, wobei der Wasserdampf in das Zwischenprodukt oder das Zwischenprodukt in den Wasserdampf eingedüst wird. Mit dem Wasserdampf wird bereits ein Teil der für die nachfolgende Pyrolyse benötigten Energie eingebracht, was zu einem verminderten Heizaufwand im Pyrolysereaktor und zu einer Reduzierung des apparativen Aufwandes für den Pyrolysereaktor führt.

[0029] Der Energieverbrauch des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter anderem von der im Membranreformer zu erwärmenden Wassermenge beeinflusst. Je größer diese Wassermenge, desto höher der Energiebedarf. Um den Energiebedarf des erfindungsgemäßen Verfahrens zu optimieren, weist der dem Membranreformer zugeführte Einsatz daher sinnvollerweise nur einen Mindestwassergehalt auf, dessen Größe durch die nachfolgenden Verfahrensschritte bestimmt wird. Der Mindestwassergehalt ergibt sich aus der Forderung, dass die Rußbildung im Membranreformer vollständig unterdrückt wird und gleichzeitig genügend Wasser für die parallel zur Reformierungsreaktion ablaufenden Shift-Reaktion vorhanden ist. Zweckmäßigerweise wird daher der Wasser- bzw. der Wasserdampfgehalt des dem Membranreformers zugeführten Einsatzes durch Hinzufügen oder Entfernen von Wasser- bzw. Wasserdampf auf den Mindestwassergehalt eingestellt.

[0030] Weiterhin betrifft Erfindung eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff mit einer Aufbereitungseinrichtung, in der ein Glycerin sowie Sätze enthaltender Einsatz zu einem Zwischenprodukt aufbereitet werden kann, einer Pyrolyseeinrichtung zur Umsetzung des Zwischenprodukts in ein Pyrolysegas sowie einer Einrichtung, in der aus dem Pyrolysegas ein Wasserstoffprodukt gewonnen werden kann.

[0031] Die gestellte Aufgabe wird vorrichtungsseitig erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass sie einen Membranreformer umfasst, dem das Pyrolysegas als

Edukt zuführbar und aus dem Wasserstoff mit Produktreinheit abziehbar ist.

[0032] Vorzugsweise ist der Membranreformer als Rohrreaktor ausgeführt, der eine zumindest abschnittsweise selektiv wasserstoffdurchlässige Membran in Form von einem oder auch mehreren Rohren enthält, deren Achsen parallel zur Reaktorachse angeordnet sind.

[0033] In der Praxis haben sich Membranen aus Palladium oder einer Palladium-Legierung für den Einsatz in Membranreformern als geeignet erwiesen. Zweckmäßigerweise bestehen daher die selektiv wasserstoffdurchlässigen Abschnitte der Membran aus Palladium oder einer Palladium-Legierung, wie beispielsweise einer Palladium-Gold-Legierung oder einer Palladium-Silber-Legierung.

[0034] Im Reaktionsraum des Membranreformers kann wenigstens ein Katalysatormaterial angeordnet sein, das aus Nickel, Platin, Palladium, Eisen, Rhodium, Ruthenium und/oder Iridium ausgewählt ist. Vorteilhafterweise handelt es sich bei dem Katalysatormaterial um ein Material, das auch zur katalytisch unterstützten Dampfreformierung von Naphtha oder Methan geeignet ist.

[0035] Eine bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht vor, dass die Aufbereitungseinrichtung einen Dünnschichtverdampfer aufweist, mit dessen Hilfe der Glycerin und Salze enthaltende Einsatz aufbereitet werden kann. Daneben kann die Aufbereitungseinrichtung jedoch auch eine Vakuumdestillationseinrichtung und/oder eine Wäsche und/oder eine thermische Trocknungseinrichtung und/oder eine Filtereinrichtung mit Aktivkohle oder Membran und/oder eine Chromatographieeinrichtung und/oder einen Ionenaustauscher und/oder Ionenausschlusseinrichtung umfassen.

[0036] Die Erfindung ermöglicht eine Wasserstoffproduktion aus einem Glycerin enthaltenden Einsatz mit einem im Vergleich zum Stand der Technik erheblich geringeren Aufwand. Entscheidend hierfür ist, dass auf einen Wassergas-Shift-Reaktor sowie auf eine diesem nachgeschaltete Reinigungsstufe verzichtet werden kann. Außerdem ist ein Membranreformer bei wesentlich geringeren Temperaturen betreibbar, als ein konventioneller Dampfreformer, und kann daher aus weniger hochwertigen Materialien gefertigt werden. Darüber hinaus reduzieren sich durch das geringere Temperaturniveau der Heizenergiebedarf sowie die Wärmeverluste.

[0037] Im Folgenden soll die Erfindung anhand eines in der [Fig. 1](#) schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

[0038] In der einzigen [Fig. 1](#) ist ein gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ablaufendes Verfahren dargestellt.

[0039] Über Leitung **1** wird ein Glycerin, Wasser und Salze enthaltender Einsatz, beispielsweise Rohglycerin aus der Biodieselherstellung, einer Aufbereitungseinrichtung A zugeführt und dort in eine Vakuumdestillationseinrichtung V eingeleitet, in der ein Großteil des enthaltenen Wasser **3** abdestilliert wird. Der verbleibende, im Glyceringehalt angereicherte Stoffstrom **2** wird in den Dünnschichtverdampfer D weitergeführt und hier durch Dünnschichtverdampfung in ein den überwiegenden Teil des Glycerins enthaltendes Zwischenprodukt **4** sowie einen Rückstand **5** zerlegt, bei dem es sich beispielsweise um eine Salzlösung handelt. Der Rückstand **5**, der aus dem Sumpf des Dünnschichtverdampfers D kontinuierlich oder intermittierend abgezogen wird, kann zur besseren Deponierbarkeit und/oder Verwertung beispielsweise durch Granulierung oder Wäsche weiterbehandelt werden.

[0040] Das Zwischenprodukt **4** wird nun durch Pyrolyse P zu einem Pyrolysegas **6** umgesetzt, das im Wesentlichen Kohlenmonoxid, Methan, Wasserstoff und Kohlendioxid enthält, und das nachfolgend dem Membranreformer M als Edukt aufgegeben wird. Als weiteres Edukt kann Wasser bzw. Wasserdampf dem Membranreformer M zugeführt werden. Das Edukt bzw. die Edukte werden im Membranreformer M mit katalytischer Unterstützung reformiert bzw. geshiftet, wobei vor allem Wasserstoff und Kohlendioxid als Produkte entstehen. Über eine im Membranreformer M angeordnete, selektiv wasserstoffdurchlässige Membran kann Wasserstoff mit hoher Reinheit als Permeat gewonnen werden, der als Wasserstoffprodukt **7** weitergeführt wird. Das verbleibende Restgas, das überwiegend aus Kohlendioxid besteht, wird über Leitung **8** abgezogen und beispielsweise verbrannt, um Wärme für die Destillation und/oder die Pyrolyse und/oder die Reformierung zu gewinnen, oder in die Atmosphäre entlassen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102007022962 [[0008](#), [0009](#)]
- DE 102007060166 [[0008](#), [0009](#)]
- DE 102007045360 [[0008](#)]
- EP 0167101 [[0013](#)]
- WO 2010000375 [[0013](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- K. J. Thomé-Kozmiensky, EF-Verlag 1985, S. 4ff [[0003](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, wobei ein Glycerin sowie Salze enthaltender Einsatz zu einem Zwischenprodukt aufbereitet wird, aus dem durch Pyrolyse ein Pyrolysegas gewonnen wird, das nachfolgend in ein Wasserstoffprodukt umgesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pyrolysegas einem Membranreformer als Einsatz zugeführt wird, aus dem Wasserstoff in Produktreinheit abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die im Membranreformer angeordnete Trennwand bei einer Temperatur zwischen 450 und 700°C betrieben wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die im Membranreformer ablaufende Dampfreformierung bei einem Druck zwischen 5 und 50 bar(a), bevorzugt zwischen 10 und 30 bar(a) betrieben wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Glycerin sowie Salze enthaltende Einsatz durch Dünnschichtverdampfung und/oder Vakuumdestillation und/oder Wäsche und/oder thermische Trocknung oder/und Filterung über Aktivkohle oder Membran und/oder Chromatographie und/oder Ionenaustausch und/oder Ionenausschluss aufbereitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse bei einer Temperatur zwischen 600 und 900°C und einem Druck zwischen 5 und 40 bar(a) durchgeführt wird.

6. Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff mit einer Aufbereitungseinrichtung, in der ein Glycerin sowie Salze enthaltender Einsatz zu einem Zwischenprodukt aufbereitet werden kann, einer Pyrolyseeinrichtung zur Umsetzung des Zwischenprodukts in ein Pyrolysegas sowie einer Einrichtung, in der aus dem Pyrolysegas ein Wasserstoffprodukt gewonnen werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Membranreformer umfasst, dem das Pyrolysegas als Edukt zuführbar und aus dem Wasserstoff mit Produktreinheit abziehbar ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Membranreformer als Rohrreaktor ausgeführt ist, der eine selektiv wasserstoffdurchlässige Membran in Form von einem oder mehreren Rohren enthält, deren Achsen parallel zur Reaktorachse angeordnet sind.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Membranreformer eine selektiv wasserstoffdurchlässige Membran enthält, die aus Palladium oder einer Palladium-Legierung, wie beispielsweise einer Palladium-Gold-Legierung oder einer Palladium-Silber-Legierung besteht.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktionsraum des Membranreformers ein aus Nickel, Platin, Palladium, Eisen, Rhodium, Ruthenium und/oder Iridium ausgewähltes Katalysatormaterial angeordnet ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufbereitungseinrichtung einen Dünnschichtverdampfer und/oder eine Vakuumdestillationseinrichtung und/oder eine Wäsche und/oder eine thermische Trocknungseinrichtung und/oder eine Filtereinrichtung mit Aktivkohle oder Membran und/oder eine Chromatographieeinrichtung und/oder einen Ionenaustauscher und/oder Ionenausschlusseinrichtung umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

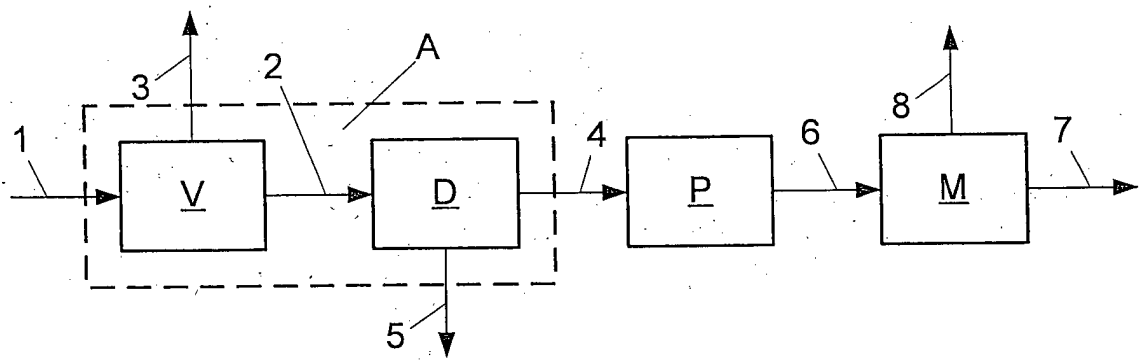


Fig. 1