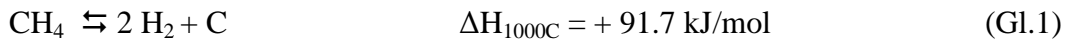


## Abschlussbericht zum Förderprojekt

# Methanpyrolyse zur Wasserstoffherzeugung ohne CO<sub>2</sub>-Emissionen

Die Vermeidung eines weitreichenden Klimawandels durch Verminderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen verlangt schnelles und umfangreiches Handeln. Einschlägige technologische Maßnahmen zur Dekarbonisierung der Wirtschaft sollten daher möglichst kompatibel mit den existierenden Infrastrukturen sein und mit überschaubaren technologischen, ökologischen und wirtschaftlichen Risiken behaftet werden. Die Wenigsten der aktuell diskutierten Ansätze erfüllen diese Kriterien. Die Nutzung fossiler Energiequellen wird mittlerweile weniger durch das Angebot als durch Umweltbelange diktiert. So haben in den letzten Jahrzehnten trotz steigendem Energieverbrauch die nachgewiesenen Reserven an fossilen Brennstoffen stetig zugenommen [1]. Darüber hinaus stehen potenziell enorme Reserven von Methanhydrat und nichtkonventionellem Erdgas (z.B. Schieferstein-Erdgas) zur Verfügung. In diesem Sinne müssen neue Wege für die Verwendung von Methan als Energiequelle untersucht werden.

Die thermische nicht-katalytische Pyrolyse von Methan (Gl. 1) wird, als ein viel versprechendes Konzept zur Nutzung von Methan, mit geringen bis keinen Kohlendioxid-Emissionen, vorgeschlagen [2].



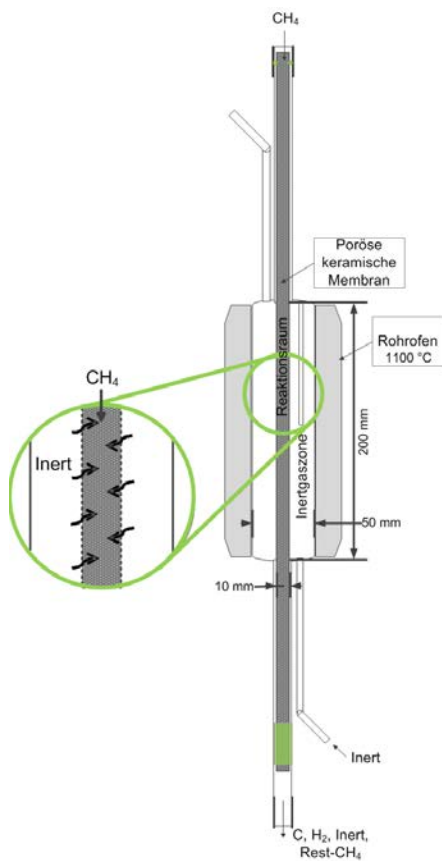
Nach der Spaltung wird nur der Energiegehalt des Wasserstoffs (etwa 50 % des ursprünglichen Heizwertes) verwendet. Im Grunde genommen wird eine deutliche Vereinfachung der Sequestrierungsaufgabe durch den Verzicht auf den Energiegehalt des Kohlenstoffs erkaufte. In Verbindung mit einem Kraft-Wärme-System, oder noch besser mit einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC-Brennstoffzelle) und einer Wärmepumpe kann jedoch die ursprüngliche Energie des Methans für Heizungsanlagen wieder bereitgestellt werden. Aufgrund der notwendigen hohen Betriebstemperaturen (> 800 °C) bildet sich ein relativ reines Kohlenstoff-Produkt, welches sicher und mit der Möglichkeit zur Rückgewinnung in stillgelegten Kohlegruben sequestriert werden kann.

In diesem Forschungsprojekt wurde die Verwendung eines porösen Wandfilmreaktors mit Einspeisung eines inerten Gases als Heizmedium und zur Vermeidung der Ablagerung von Kohlenstoffpartikeln auf der heißen Reaktorwand untersucht.

Die Reaktion findet in einem Quarzglasreaktor (siehe Abb. 1) mit einem Durchmesser von 50 mm und einer beheizten Länge von 200 mm statt. Der Reaktor wird durch einen senkrecht auseinanderklappbaren Ofen aufgeheizt. Um den gleichmäßigen Gaseintrag zu gewährleisten befindet sich im Reaktor eine zylindrische, poröse keramische Membran mit einem Innendurchmesser von 7 mm, einer Membrandicke von 1,5 mm und einem

Porendurchmesser von 3  $\mu\text{m}$  vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS).

Das Reaktionsgas (Methan) wird von oben in den Reaktor zugeführt und das vorgeheizte inerte Gas (wahlweise Stickstoff oder Argon) durchströmt die Membran. Das Inert-Gas führt somit dem Reaktionsraum die benötigte Wärme zu und soll ein Absetzen des Kohlenstoffes in und an der Membran verhindern. Ein luftgekühlter Wärmetaucher, als Spirale gewickelt, kühlt die heißen Reaktionsgase am Auslass und dient gleichzeitig als Kompensator um Spannungen aufgrund der thermischen Ausdehnung des Reaktors abzufangen. Gasproben werden mittels Gasbeutel entnommen und per GC (Gaschromatograph) untersucht.



Unter Beachtung der thermischen Ausdehnung der verwendeten Komponenten erfolgten Untersuchungen zur Fixierung und Abdichtung der zylindrischen keramischen Membran im Quarzglasreaktor. Es wurden sowohl das Aufblähen des Glases am Übergang von Quarz- zu "Normal"-Glas bei ca. 500 °C als auch Spannungsbrüche nach einer Behandlung bei 700 °C beobachtet. Die optimale Umsetzung zur Fixierung der zylindrischen Keramik gelingt durch Verwendung eines Hochtemperaturklebers der Firma Polytec am heißen Reaktorausgang und eines O-Ringes am kalten Reaktoreingang. Neben der Fixierung kann somit die unterschiedliche thermische Ausdehnung der Reaktorkomponenten vereinbart werden.

Abb.1: Prinzipskizze des Reaktoraufbaus

Die Untersuchungen beinhalten die Variation von Temperatur, Verweilzeit und dem Verhältnis von Methan zu Stickstoff. Der Einfluss auf die Reaktion in Bezug auf die beiden zuletzt genannten Parameter sind für 1100 °C in Abb. 2 dargestellt.

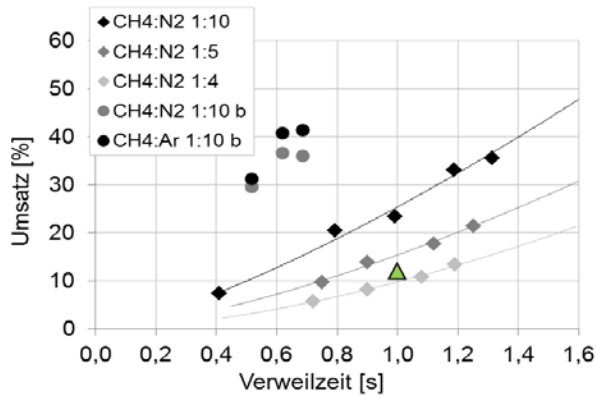


Abb.2: Experimenteller Umsatz bei 1100°C im Vergleich zu Literaturwerten [3]



Abb. 3: Kohlenstoffablagerungen im Reaktor und REM-Aufnahme

Die Untersuchungen erfolgten bei Verweilzeiten zwischen 0,4 bis 1,3 Sekunden, wobei der Umsatz mit Erhöhung der Verweilzeit steigt. Des Weiteren kann der Umsatz für die thermische Zersetzung von Methan durch Erhöhung des Verhältnisses von Methan zu Stickstoff gesteigert werden. So wird beispielsweise bei einer Verweilzeit von 1,2 s bei einem  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ -Verhältnis von 1:4 ein Umsatz von 14 % und einem Verhältnis von 1:10 ein Umsatz von 33 % erzielt. Diese Umsatzsteigerung resultiert aus dem gesteigerten konvektiven Eintrag der Wärme durch das Inertgas. Im Vergleich zum grün dargestellten Literaturwert [3] können die Umsätze durch die in diesem Projekt untersuchte Reaktionsführung im Gegensatz zur Zersetzung ohne konvektiven Wärmeeintrag gesteigert werden. In Abb. 3 sind die gebildeten Kohlenstoffablagerungen sowie die Untersuchungen mittel Rasterelektronenmikroskop (REM) abgebildet. Die Ablagerungen entstehen, da Methan durch die poröse Membran in die Inertgaszone diffundiert und dort umgesetzt wird.

Zur Unterbindung dieser Ablagerungen wurde der poröse Bereich der Keramik verkleinert, so dass der Gaseintrag nur im beheizten Bereich auf einer Länge von 330 mm erfolgen kann. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 mit b gekennzeichnet dargestellt. Hierbei konnten die Umsätze ein weiteres Mal bis auf 40 % bei  $\tau < 1$  s deutlich gesteigert werden. Die Ablagerungen im Reaktor konnten zwar nicht vollständig vermieden aber ebenfalls deutlich verringert werden.

Somit sind für die thermische nicht-katalytische Zersetzung von Methan hohe Temperaturen und Verweilzeiten zwingend erforderlich. Es werden weitere Untersuchungen zur der Optimierung der Reaktionsparameter um Kohlenstoffablagerungen im Reaktor zu verhindern durchgeführt. Alternativ könnte der Einbau eines rotierenden Schabers untersucht werden, um den kontinuierlichen Betrieb gewährleisten zu können.

## Literatur

- [1] Rempel, H., Schmidt, S., Schwarz-Schampera, U. (2007). Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2006. Hannover Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
- [2] Kreysa, G. (2009). Climate Protection by an Alternative Use of Methane-The Carbon Moratorium. ChemSusChem, 2, 49-55
- [3] F. Hamdullahpur (2009). Int J Hydrogen Energy, 34, 3710-3716