

# Neue Untersuchungen zur thermischen Spaltung von Methan

Michael Wullenkord\*, Tom Maibauer, Karl-Heinz Funken, Christian Sattler, Robert Pitz-Paal

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) e. V.,  
Institut für Technische Thermodynamik, Solarforschung,  
Linder Höhe, 51147 Köln

---

## Kurzzusammenfassung

Die solarthermische Spaltung von Methan bietet die Möglichkeit, CO<sub>2</sub>-emissionsfrei Wasserstoff und partikulären Kohlenstoff zu produzieren. Zahlreiche Versuche wurden in den Laboratorien des DLR durchgeführt, um die thermische Spaltung von Methan unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu untersuchen und die Bestimmung kinetischer Gesetzmäßigkeiten vorzubereiten. Ethan, Ethen und Ethin sind wichtige Zwischenprodukte, die sich im Produktgas nachweisen lassen. Die Verlässlichkeit der mit der Versuchsanlage erzielten Ergebnisse bei Methanumsatz, Wasserstoffausbeute und Ausbeuten an C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen konnte im Rahmen einer zweiten, kürzlich abgeschlossenen Versuchskampagne belegt werden. Die Reproduzierbarkeit von Messwerten ist unter Berücksichtigung der Messunsicherheit gewährleistet.

---

## 1 Einführung und Ziele

Wasserstoff könnte bei der zukünftigen Energieversorgung als Sekundärenergieträger eine entscheidende Rolle einnehmen. Ein mögliches Verfahren zu dessen Herstellung, welches ökologische Vorzüge – insbesondere die Vermeidung von klimarelevanten Emissionen – und Potential zur Wirtschaftlichkeit miteinander verbindet, ist die solarthermische Spaltung von Methan. Durch konzentrierte Solarstrahlung werden die für die Spaltreaktionen erforderlichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Wärmefluss bereitgestellt. Neben den Zielprodukten Wasserstoff und Kohlenstoff werden mehrere Zwischenprodukte, darunter die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe Ethan, Ethen und Ethin, gebildet. Zur fundierten Auslegung von Reaktoren und zur Bestimmung optimaler Betriebsbedingungen ist die Kenntnis reaktionskinetischer Gesetzmäßigkeiten erforderlich. Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurden an einem Versuchsstand in den Laboratorien des DLR zahlreiche Versuche durchgeführt, wobei sich Reaktionsbedingungen in Temperatur, Verweilzeit und molarem Anteil an Methan im Eduktgas unterschieden. Mit einer zusätzlichen Versuchskampagne, bei der ausgewählte Versuchsbedingungen erneut angefahren wurden, sollte die Reproduzierbarkeit der zuvor bestimmten Ergebnisse überprüft werden. Kernkomponente des eingesetzten Versuchsstandes war ein Rohrreaktor aus Aluminiumoxid, der durch einen elektrischen Rohrofen beheizt wurde (siehe Abbildung 1).

## 2 Resultate

In Abbildung 2 ist der Umsatz von Methan als Funktion der Verweilzeit und der nominellen Ofentemperatur dargestellt. Dabei sind sowohl die Originaldaten als auch die bei Reproduktionsversuchen ermittelten Werte berücksichtigt. Entsprechende Daten für die Ausbeute an Wasserstoff und Ethin sind in Abbildung 3 und 4 gezeigt. Ethin nimmt gewöhnlich den größten molaren Anteil der Nebenprodukte im Produktgas ein, während Ethen und Ethan meist in geringeren Konzentrationen auftreten. Die Fehlerbalken beziehen sich auf eine maximale Unsicherheit, die durch ungünstigste Kombinationen der Unsicherheiten der zum Messergebnis beitragenden Einzelgrößen ermittelt wurde. Sie decken den Bereich ab, in dem der zu messende Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von praktisch 100 % liegt.

## 3 Diskussion

Bei Methanumsatz und Wasserstoffausbeute liegen alle Ergebnisse der Reproduktionsversuche in oder an den Bereichen, die durch die maximale Unsicherheit der Originalversuche aufgespannt werden. Auch bei der Ethinausbeute sind nur wenige Versuche zu identifizieren, bei denen die Abweichung die maximale Unsicherheit übersteigt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse der Reproduktionsversuche einer Unsicherheit unterliegen, die sich in ähnlicher Größenordnung wie die der Originalversuche befindet. Eine vergleichbare Situation ist bei – hier nicht gezeigten – Ergebnissen bezüglich der Ausbeuten von Ethen und Ethan zu verzeichnen. Berechnete Methanumsätze sowie Ausbeuten an Wasserstoff und C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen konnten im Rahmen der Messgenauigkeit reproduziert werden. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Ergebnisse darf angenommen werden, dass die Versuchsanlage auch bei anderen Versuchsbedingungen verlässliche Daten liefert.

\* Korrespondenzautor: Tel.: +49 2203 601 2479, Fax: +49 2203 601 4141, E-mail: michael.wullenkord@dlr.de

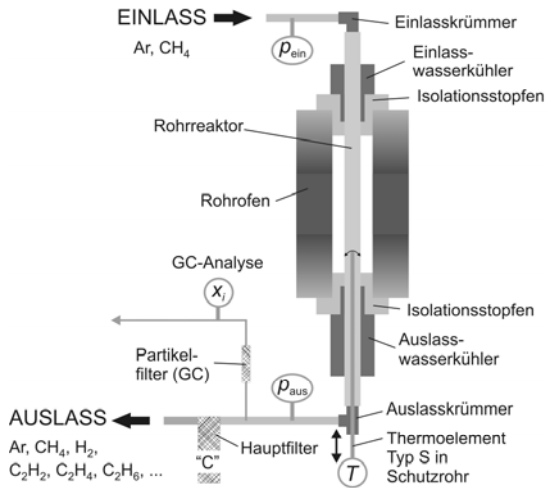


Abbildung 1: Schema des Versuchsaufbaus ( $p$ : Druck,  $T$ : Temperatur,  $x_i$ : molarer Anteil der Komponente  $i$ )

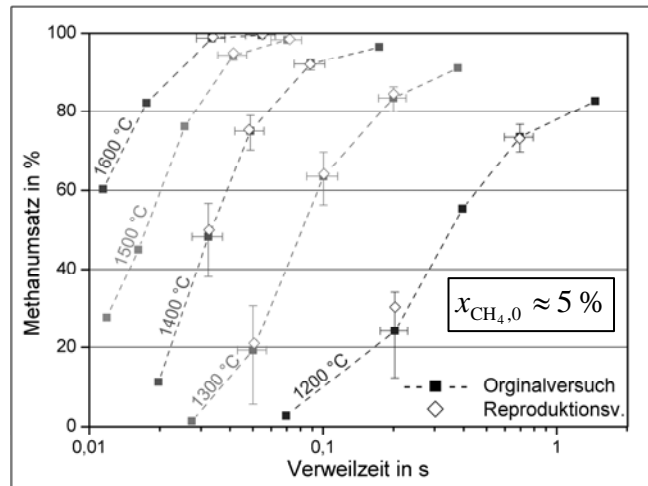


Abbildung 2: Methanumsatz als Funktion der Verweilzeit und der nominellen Ofentemperatur

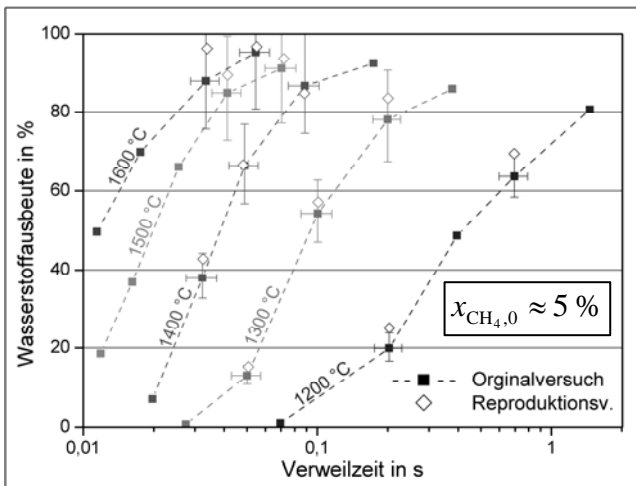


Abbildung 3: Wasserstoffausbeute als Funktion der Verweilzeit und der nominellen Ofentemperatur

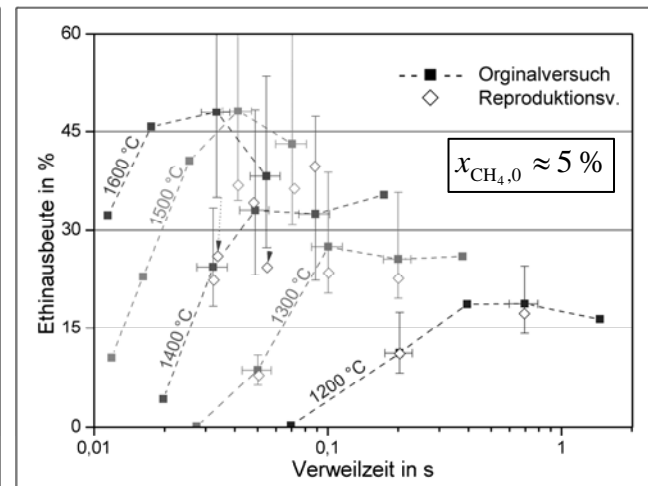


Abbildung 4: Ethinausbeute als Funktion der Verweilzeit und der nominellen Ofentemperatur

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Ziel, die Kinetik der thermischen Spaltung von Methan zu untersuchen, wurden an einer Versuchsanlage des DLR unter Variation von Temperatur, Verweilzeit und molarem Methananteil in dem aus Methan und Argon bestehenden Eduktgas bisher 73 Versuchsbedingungen eingestellt. Das Produktgas besteht neben Argon hauptsächlich aus Wasserstoff und unreaktiertem Methan. Wichtigstes Nebenprodukt ist der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoff Ethin. Eine gesonderte Versuchskampagne wurde zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der gewonnenen Ergebnisse durchgeführt. Ausgewählte Versuchsbedingungen wurden erneut angefahren und dabei erhaltene Ergebnisse mit denen der Originalversuche verglichen. Es ist festzustellen, dass Ergebnisse bei den betrachteten Größen Methanumsatz, Wasserstoffausbeute und Ausbeuten der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe Ethan, Ethen und Ethin im Rahmen der Messgenauigkeit reproduzierbar sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Versuchsanlage generell belastbare Daten liefert. Dies ist eine wichtige Grundlage für eine präzise Bestimmung kinetischer Gesetzmäßigkeiten und Parameter. Sie kann sich einer detaillierten Analyse der Reaktionsbedingungen im Innern des Reaktors anschließen.

Die Autoren danken der Europäischen Kommission für die Förderung des Projektes SOLHYCARB (SES6 019770).