

Reaktionskinetische Untersuchungen zur thermischen Spaltung von Methan

Michael Wullenkord*, Karl-Heinz Funken, Christian Sattler

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

Zusammenfassung

Das solarthermische Cracken von Methan – Hauptbestandteil von Erd- und Biogas – ermöglicht die CO₂-emissionsfreie Erzeugung von Wasserstoff und partikulärem Kohlenstoff. Zur Untersuchung kinetischer Gesetzmäßigkeiten wurden unter Variation der Reaktionstemperatur, der Methankonzentration sowie der Verweilzeit zahlreiche Experimente durchgeführt und dabei bisher insgesamt 64 Reaktionsbedingungen mit Argon als Verdünnungsgas betrachtet. Für eine hinreichende Beschreibung der experimentellen Befunde müssen die kinetischen Modelle die ebenfalls im Produktgas befindlichen Neben- und Zwischenprodukte Ethin, Ethen und Ethan einbeziehen.

1 Einführung und Ziele

Wasserstoff ist ein vielversprechender Sekundärenergieträger, der weitreichenden Einsatz als Kraft- und Brennstoff finden könnte. Ein unter ökologischen Gesichtspunkten interessantes Verfahren der Wasserstoffherzeugung ist die solarthermische Spaltung von Methan, bei der die für die Crackreaktion benötigte Wärmeenergie durch konzentrierte solare Strahlung bereitgestellt wird. Als zweites Produkt dieses Verfahrens fällt partikulärer Kohlenstoff an, dessen Eigenschaften – zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beitragend – durch passende Wahl der Reaktionsbedingungen an industrielle Anforderungen angepasst werden könnten. Zur Entwicklung solar betriebener Reaktoren und zur Optimierung von Betriebsstrategien sollten reaktionskinetische Gesetzmäßigkeiten bekannt sein. Im Rahmen des europäischen Projektes SOLHYCARB übernimmt das DLR die Bestimmung der Reaktionskinetik. Dazu wurden zahlreiche Versuche an einem Versuchsstand in den Laboratorien des DLR durchgeführt.

Der verwendete Versuchsaufbau für die kinetischen Experimente zur thermischen Spaltung von Methan ist in Abbildung 1a als Schema und in Abbildung 1b in einem Laborabzug befindlich dargestellt.

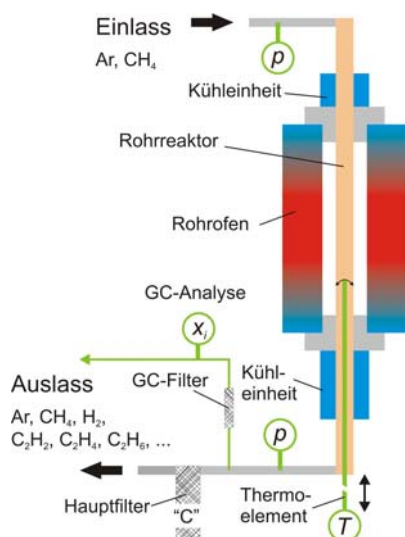


Abbildung 1a: Schema des Versuchsaufbaus



Abbildung 1b: Foto des Versuchsaufbaus

Kernkomponente des Versuchsstandes ist ein aus Al₂O₃ bestehender Rohrreaktor. Dieser befindet sich in einem elektrisch betriebenen Rohrofen, der die benötigte Wärmeenergie zur Verfügung stellt und temperaturseitig weitestgehend konstante Bedingungen gewährleistet. Mit einem Thermo-element des Typs S wurden Temperaturprofile im Innern des Reaktors für alle betrachteten Kombinationen von Ofentemperatur und Verweilzeit aufgenommen.

* Korrespondenzautor: Telefon: +49 2203 601-2479; Fax: +49 2203 601-4141; e-mail: michael.wullenkord@dlr.de

2 Resultate

Versuche wurden bei 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C und 1600 °C Ofentemperatur durchgeführt, wobei der molare Methananteil im Eduktgasgemisch, bestehend aus Argon und Methan, meist zwischen 2 % und 10 % lag. Der aus den Messwerten des Gaschromatographen berechnete Umsatz von Methan ist in Abbildung 2 als Funktion der Verweilzeit und der eingestellten Ofentemperatur gezeigt. Deutlich zu erkennen ist die Zunahme des Umsatzes mit steigender Temperatur und Verweilzeit. Dem gegenüber hat der Methananteil im Eduktgasgemisch kaum Auswirkungen auf den Umsatz. Methanumsätze zwischen ca. 3,4 % und nahezu 100 % wurden erzielt. Bestätigt durch eine Bilanz der Wasserstoffatome am Einlass und am Auslass des Rohrreaktors bilden die C₂-Kohlenwasserstoffe Ethin, Ethen und Ethan neben Wasserstoff (H₂) den Hauptanteil an den gasförmigen Reaktionsprodukten. In Abbildung 3 ist die Selektivität für C₂-Kohlenwasserstoffe bezogen auf die Selektivität der Wasserstoffbildung als Funktion der Verweilzeit und der eingestellten Ofentemperatur, aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für einen anfänglichen Methananteil von etwa 2 %, dargestellt. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, sinkt die bezogene Selektivität mit zunehmender Verweilzeit und höherer Ofentemperatur. Qualitativ sind ähnliche Abhängigkeiten für höhere Methanfraktionen im Eduktgas zu beobachten, jedoch werden tendenziell niedrigere Werte erreicht.

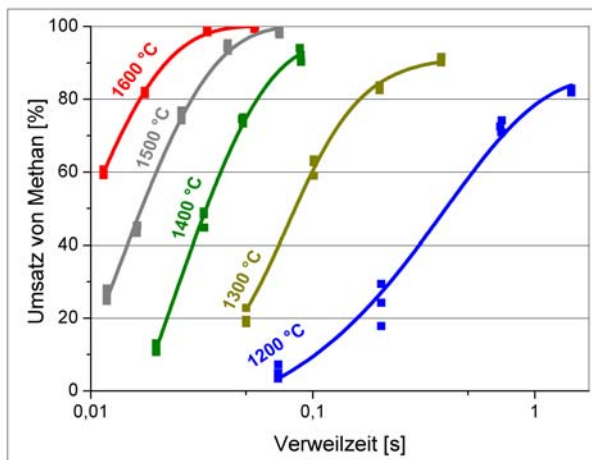


Abbildung 2: Umsatz von Methan als Funktion der Verweilzeit und der Ofentemperatur

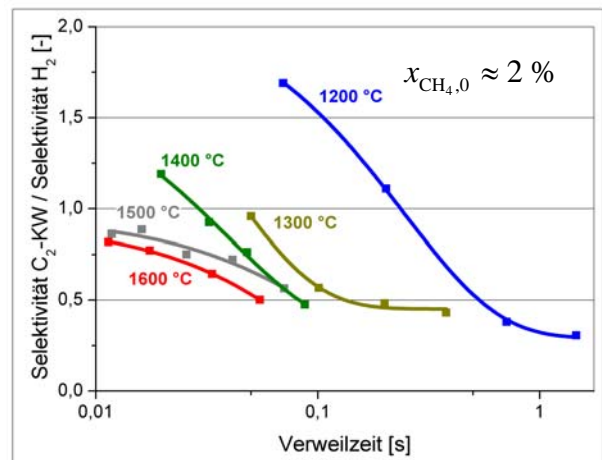


Abbildung 3: Selektivität für C₂-Kohlenwasserstoffe bezogen auf die Selektivität für H₂ als Funktion der Verweilzeit und der Ofentemperatur

Mit ersten kinetischen Modellen, welche keine Nebenprodukte berücksichtigen, lassen sich die experimentellen Resultate nur unzulänglich erklären.

3 Diskussion

Um eine übermäßige Verunreinigung des Produktstromes mit Neben- und Zwischenprodukten der thermischen Methanspaltung zu vermeiden, empfiehlt sich die Einstellung hoher Temperaturen und langer Verweilzeiten sowie eine geringe Verdünnung des Eduktgases. Unter verschiedensten Reaktionsbedingungen können nennenswerte C₂-Fraktionen im Produktgas nachgewiesen werden. Daher ist davon auszugehen, dass im gesamten Reaktorvolumen größere Mengen an C₂-Kohlenwasserstoffen präsent sind. Hieraus resultierend scheint die Einbeziehung von Zwischenreaktionen mit Beteiligung der C₂-Kohlenwasserstoffe in die kinetische Betrachtung des Prozesses unumgänglich.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Untersuchung der Kinetik der thermischen Spaltung von Methan wurden bisher insgesamt 64 Reaktionsbedingungen mit Argon als Verdünnungsgas vermessen. Diese unterscheiden sich durch die eingestellte Ofentemperatur, den molaren Anteil von Methan im Eduktgas und die Verweilzeit im Reaktor. Wichtige Zwischen- und Nebenprodukte auf dem Weg von Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoff sind die C₂-Kohlenwasserstoffe Ethin, Ethen und Ethan. Mit ersten kinetischen Modellen, bei denen Reaktionen der genannten Zwischenprodukte nicht implementiert sind, können die im Experiment gemachten Beobachtungen nur unzureichend nachvollzogen werden. Für eine detaillierte Betrachtung reaktionskinetischer Phänomene sind die C₂-Kohlenwasserstoffe zu berücksichtigen.

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