

Wasserstoffherzeugung durch die solarthermische Spaltung von Methan – Untersuchungen zur Reaktionskinetik

Michael Wullenkord*, Karl-Heinz Funken, Christian Sattler, Elena Albermann

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

Zusammenfassung

Die solarthermische Spaltung von Methan bietet die Möglichkeit, CO₂-frei Wasserstoff zu erzeugen. Als weiteres Produkt fällt partikulärer Kohlenstoff an, der industriell genutzt werden könnte. Zur Untersuchung der Reaktionskinetik der thermischen Spaltung von Methan wurde ein Versuchsstand aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen. Im Produktstrom wurden neben Wasserstoff und Kohlenstoffpartikeln auch Zwischenprodukte der Reaktion gefunden. Dazu gehören beispielsweise die C₂-Kohlenwasserstoffe Ethan, Ethen und Ethin, aber auch zum Teil bedenkliche Stoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs). Bei höheren Reaktionstemperaturen und längeren Verweilzeiten werden reinere Produkte erhalten.

1 Einführung und Ziele

Wasserstoff ist ein vielversprechender Energieträger. Die solarthermische Spaltung von Methan könnte ein alternativer Weg zur CO₂-emissionsfreien Wasserstoffherzeugung sein, dessen großtechnische Machbarkeit nachzuweisen und wirtschaftliche Tragfähigkeit zu bewerten ist. Neben Wasserstoff fällt ein weiteres Produkt an: partikulärer Kohlenstoff. Das Wissen über die Reaktionskinetik ist für die akkurate Auslegung solar betriebener Reaktoren sowie für die Festlegung geeigneter Betriebsbedingungen unerlässlich.

Das DLR übernimmt im Rahmen des europäischen Projektes SOLHYCARB die Bestimmung der Reaktionskinetik. Dabei werden reaktionsspezifische Parameter gesucht, mit deren Hilfe sich Umsätze in Abhängigkeit von vorliegenden Reaktionsbedingungen – dazu zählen Temperatur, Konzentration der Edukte und Produkte sowie die Verweilzeit – berechnen lassen.

2 Resultate

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik der thermischen Spaltung von Methan wurde ein Versuchsaufbau konzipiert und erfolgreich in Betrieb genommen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1a und 1b gezeigt.

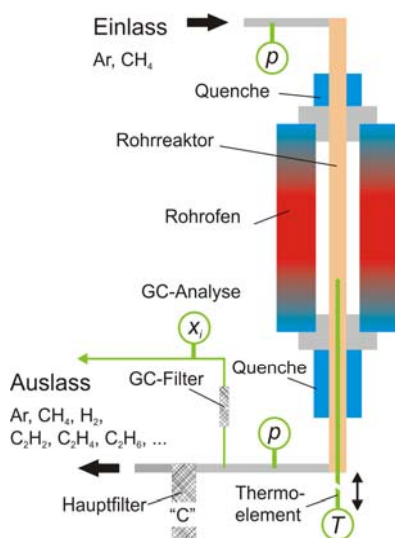


Abbildung 1a: Schema des Versuchsaufbaus



Abbildung 1b: Foto des Versuchsaufbaus

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

Als Reaktor kommt ein Rohrreaktor aus Al_2O_3 zum Einsatz. Da für kinetische Experimente konstante Bedingungen hinsichtlich der Temperatur gewährleistet werden müssen, wird der Reaktor mit einem elektrisch betriebenen Hochtemperatur-Rohröfen beheizt, der Maximaltemperaturen bis zu 1800 °C ermöglicht. Erste Experimente wurden bei eingestellten Ofentemperaturen von 1200 °C , 1400 °C und 1600 °C in einem weiten Spektrum von Verweilzeiten durchgeführt. Als Eduktgas diente ein Gasgemisch aus Methan und Argon, wobei der Stoffmengenanteil von Methan zwischen 1% und 10% lag. In Abbildung 2 und 3 sind die Ergebnisse der Versuche mit 2% Methan im Eduktgas hinsichtlich des Umsatzes von Methan und der Selektivität der Wasserstoffbildung dargestellt. Die Selektivität der Wasserstoffbildung gibt an, welche Ausbeute an Wasserstoff bezogen auf den Umsatz von Methan erzielt wird. Es ist zu erkennen, dass sowohl der Umsatz von Methan als auch die Selektivität der Wasserstoffbildung deutlich mit der Temperatur und der Verweilzeit ansteigen.

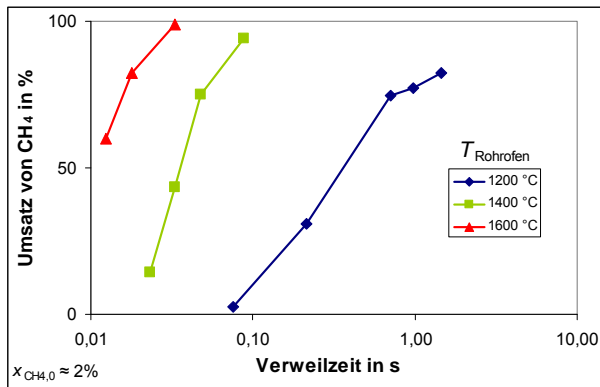


Abbildung 2: Umsatz von Methan als Funktion der Verweilzeit und der Ofentemperatur

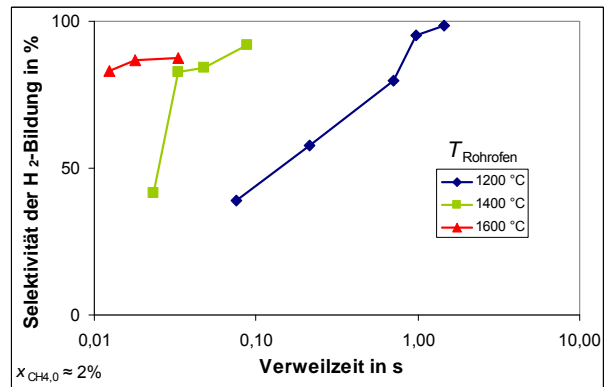


Abbildung 3: Selektivität der Wasserstoffbildung als Funktion der Verweilzeit und der Ofentemperatur

C_2 -Kohlenwasserstoffe bilden einen wichtigen Anteil der im Produktgemisch nachgewiesenen Zwischenprodukte. Korrespondierend zu den in Abbildung 3 gezeigten Resultaten sinkt der Gesamtanteil von Ethan, Ethen und Ethin mit der Ofentemperatur und der Verweilzeit. Bei den durchgeführten Versuchen wurde ein maximaler Umsatz von 98,9% bei 1600 °C und einer Verweilzeit von 0,033 s erreicht. Bei dieser Reaktionsbedingung beträgt die Selektivität der Wasserstoffbildung 87,6%.

In ergänzenden Versuchen wurde die Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) untersucht. Eine Vielzahl von PAKs konnte im Produktstrom identifiziert werden. Bei ähnlicher Verweilzeit nimmt die Menge an nachweisbaren PAKs im Produktstrom mit steigender Ofentemperatur ab.

3 Diskussion

Auf dem Weg von Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoff treten zahlreiche Zwischenprodukte, darunter C_2 -Kohlenwasserstoffe und PAKs, auf. Rückstände dieser Zwischenprodukte befinden sich im Produktgas. Dies wird durch die von 100% abweichenden Selektivitäten der Wasserstoffbildung, wie sie in den Versuchen ermittelt werden konnten, deutlich. Eine steigende Reaktionstemperatur führt bei ähnlichen Verweilzeiten einerseits zu einer Reduktion des Anteils der C_2 -Kohlenwasserstoffe und andererseits zu einer Verminderung der Verunreinigungen des Produkts durch PAKs. Daher scheint es zulässig, C_2 -Kohlenwasserstoffe als Indikatoren für die Präsenz höhermolekularer Kohlenwasserstoffe im Produktstrom zu verwenden.

C_2 -Kohlenwasserstoffe bilden eine bedeutende Fraktion im Produktgas. Eine genaue kinetische Untersuchung ist daher nur unter Einbindung dieser Nebenprodukte möglich.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden Experimente zur Untersuchung der thermischen Spaltung von Methan durchgeführt. Neben Wasserstoff und Kohlenstoff bilden die C_2 -Kohlenwasserstoffe Ethan, Ethen und Ethin die Hauptfraktionen im Produktgas. Höhere Reaktionstemperaturen und größere Verweilzeiten im Reaktor steigern sowohl den Umsatz von Methan als auch die Selektivität der Wasserstoffbildung. In geringen Mengen konnten PAKs im Produktstrom nachgewiesen werden. Eine substantielle Aufgabe des Projektes besteht darin, Reaktionsbedingungen zu identifizieren, die zu möglichst reinen Zielprodukten, Wasserstoff und partikulärem Kohlenstoff, führen. Durch die Präsenz von C_2 -Kohlenwasserstoffen im Produktgas wird die kinetische Auswertung erschwert. Die kinetischen Gesetzmäßigkeiten müssen diese Nebenprodukte berücksichtigen.

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