



# Veredelung von Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoff mittels Pyrolyse

Markus Lehner und Robert Obenaus-Emler  
10. November 2021

WHERE RESEARCH MEETS THE FUTURE

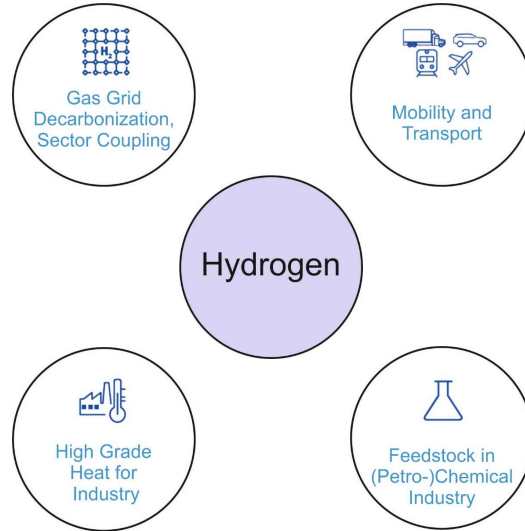


1

## Wasserstoff: Anwendung, Bedarf, Produktion

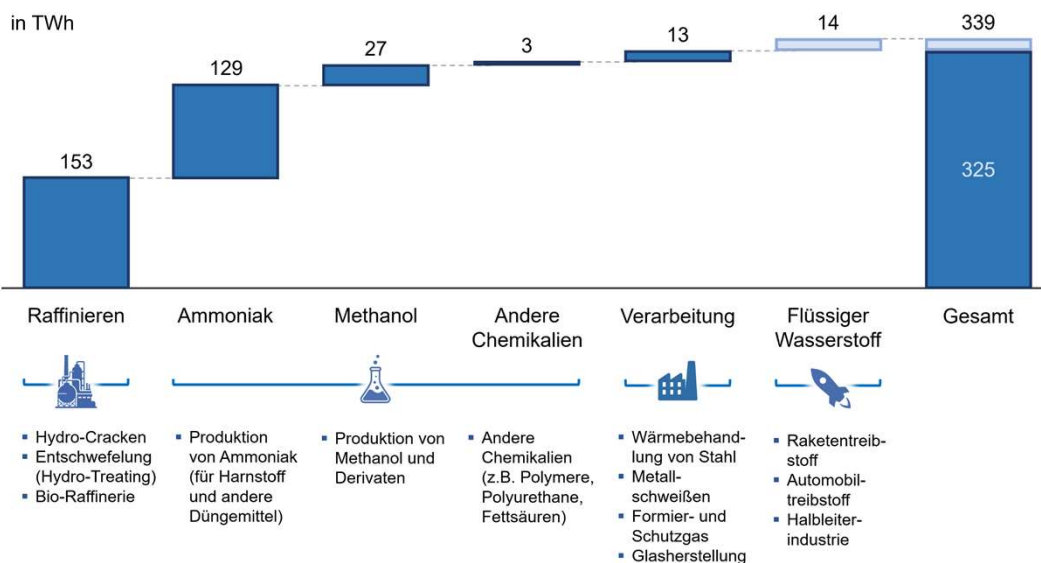
2

## Anwendungsgebiete von Wasserstoff

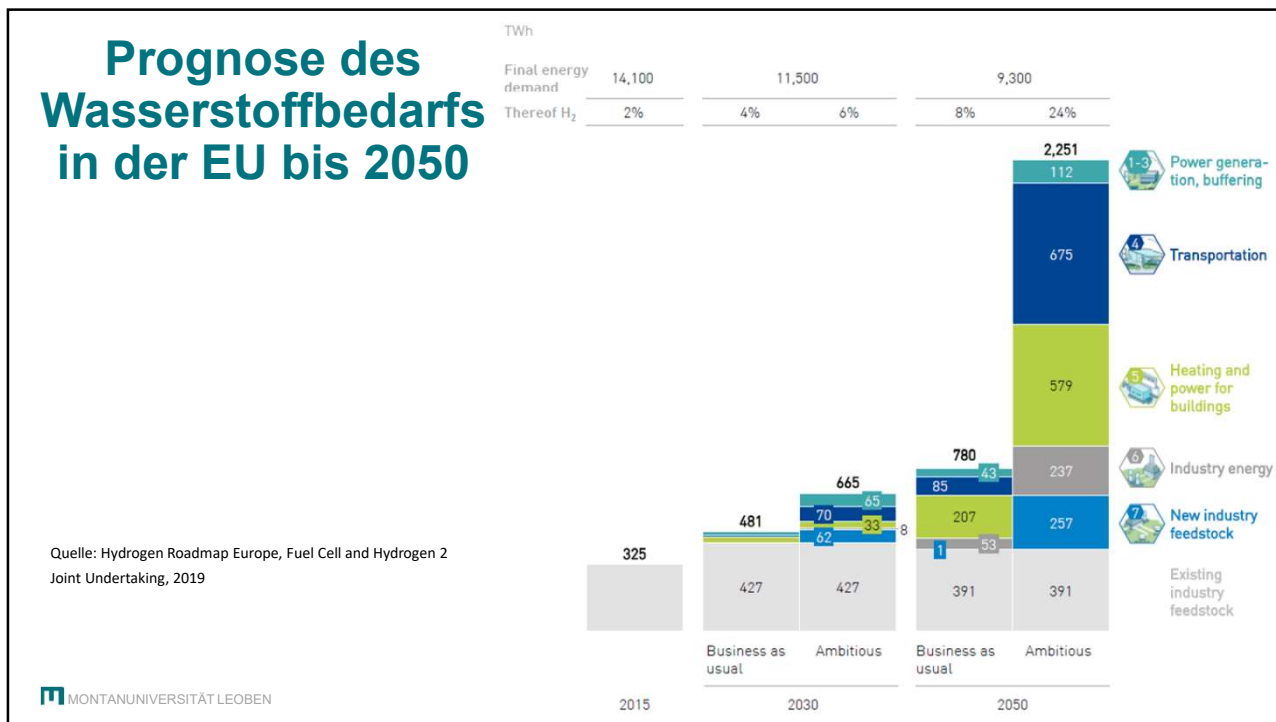


3

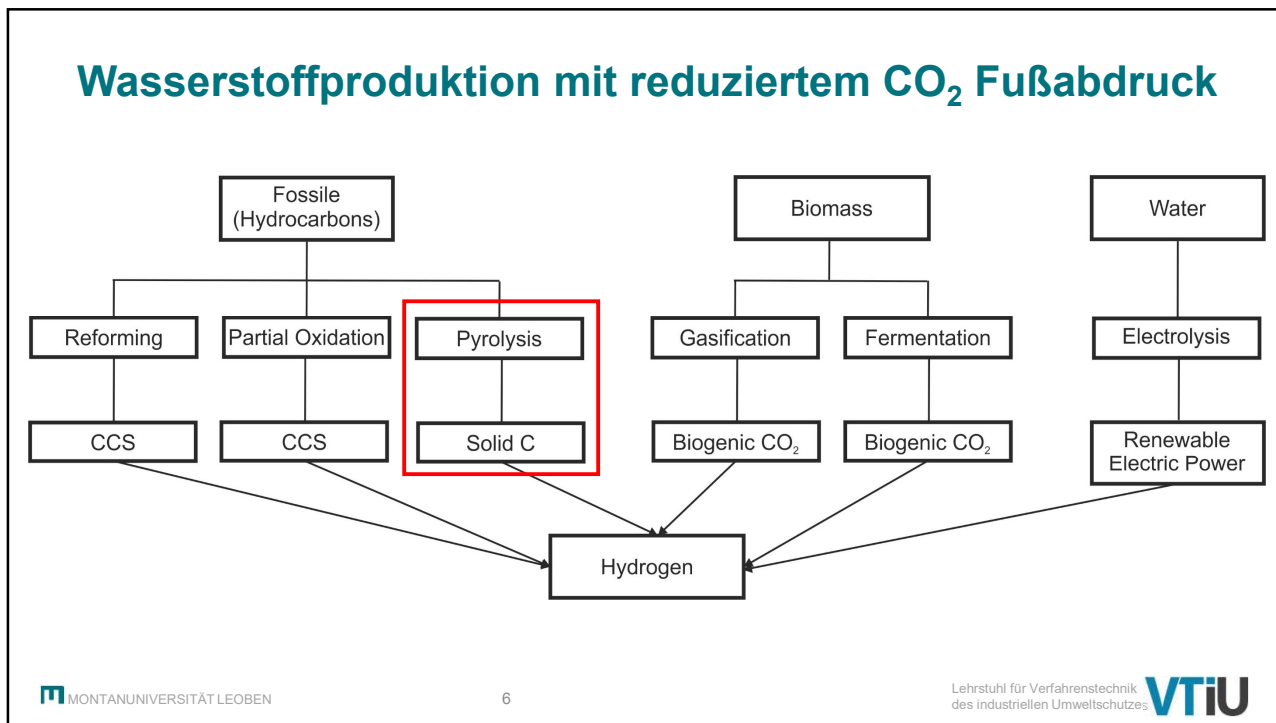
## Jährlicher Wasserstoffverbrauch in der EU 2015



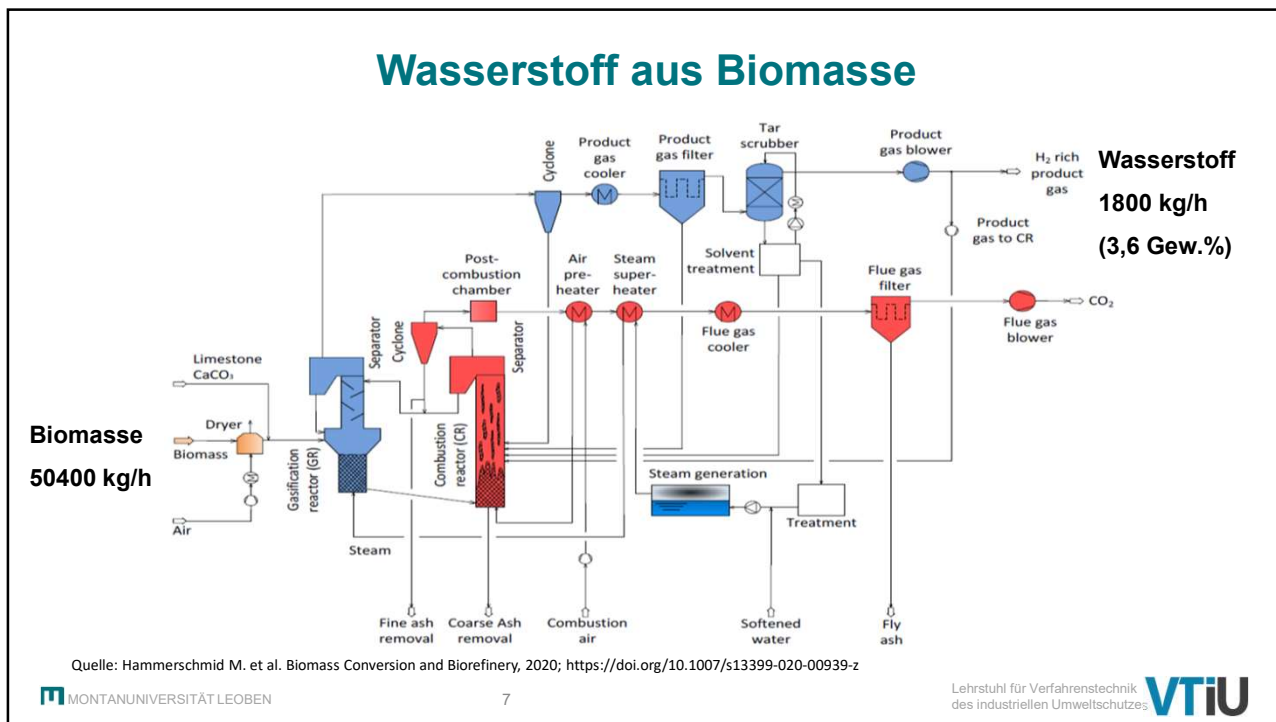
4



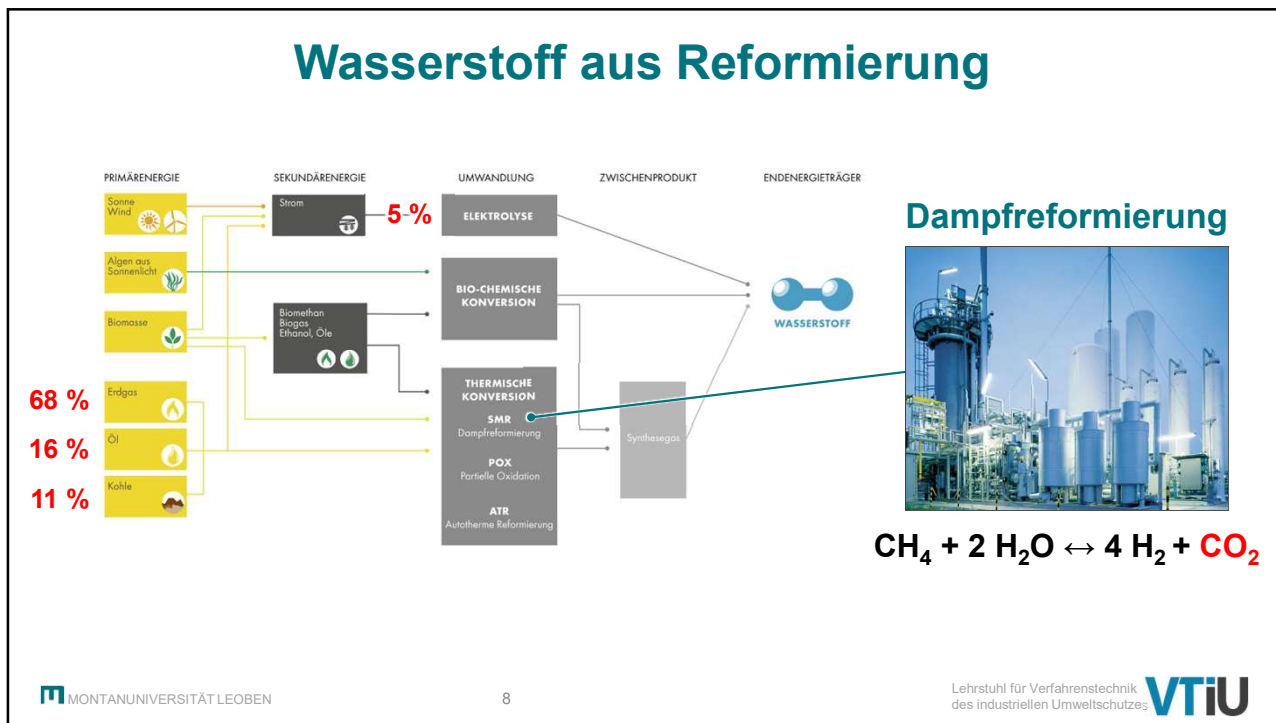
5



6

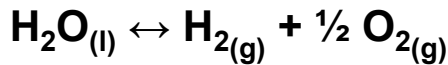


7



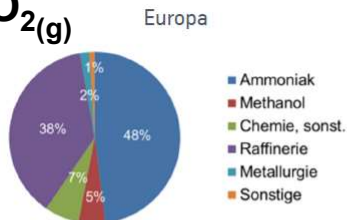
8

## Wasserstoff aus Elektrolyse



$$\Delta H_r = 286 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{O}}$$

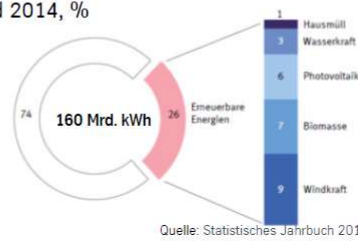
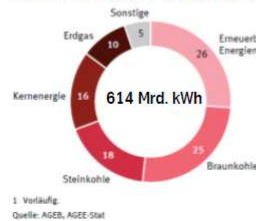
(thermodynamisch)



Mio. m <sup>3</sup>	Energiebedarf		Leistung Elektrolyse	
	Mrd. kWh @ 4,5 kWh/Nm <sup>3</sup>	GW @ 4000 h	GW @ 8000 h	GW @ 8000 h
32.577	147	37	18	
3.449	16	4	2	
4.425	20	5	2	
25.556	115	29	14	
1.204	5	1	1	
680	3	1	1	
<b>67.891</b>	<b>306</b>	<b>76</b>	<b>38</b>	

Quelle: IHS Chemical Economics Handbook – Hydrogen; 2015

### Bruttostromerzeugung in Deutschland 2014, %




## CO<sub>2</sub>-Quellen und Wasserstoffbedarf für Methanolsynthese

	Nm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> /h	t CO <sub>2</sub> /a	CO <sub>2</sub> Gehalt [Vol. %]	H <sub>2</sub> Bedarf [t H <sub>2</sub> /a]	Elektrolyseleistung [MW]**
Magnesia (MgO) Produktion	10 000	156 000	18	21 379	149
Zementwerk	40 358	700 000	14	95 932	667
Gichtgas aus Hochofen	164 000	2 845 000	25	389 894	2 711
Konvertergas	11 000	191 000	17	26 176	182
Erdgasaufbereitung	5 200	90 000	92	12 334	86
Biogas Anlage (500 kW)	90	1 560	45	214	1,5
Biomasse Vergasung*	18 480	238 000	92	32 617	227

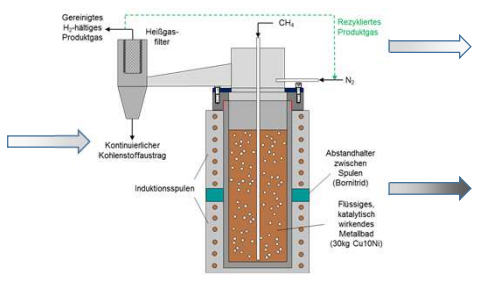
\*OxySER Prozess; Quelle: Hammerschmid M. et al. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020; <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00939-z>


\*\* 8000 h/a

## Wasserstoff aus Methanpyrolyse




**Methane**





**Hydrogen**




**Carbon**

**Products**


- Yield
- Characterisation
- Further Processing
- Applications: Focus on Building Materials and Agriculture

**Reactor/Process**

- Type
- Layout
- Parameters



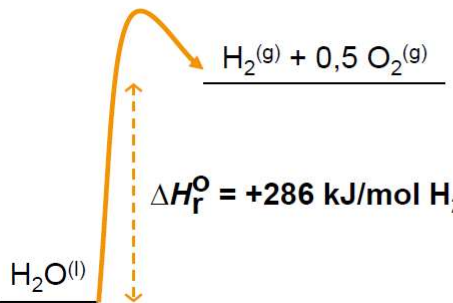
11

Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes 

11

## Wasserstoff aus Methanpyrolyse

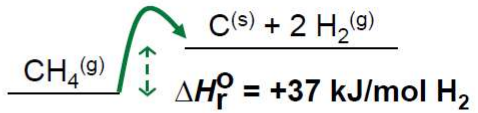
**Wasserelektrolyse**



$\Delta H_f^\circ = +286 \text{ kJ/mol H}_2$


**+ Technologischer Entwicklungsstand**

**Methanpyrolyse**




$\Delta H_f^\circ = +37 \text{ kJ/mol H}_2$

**- Technologischer Entwicklungsstand**

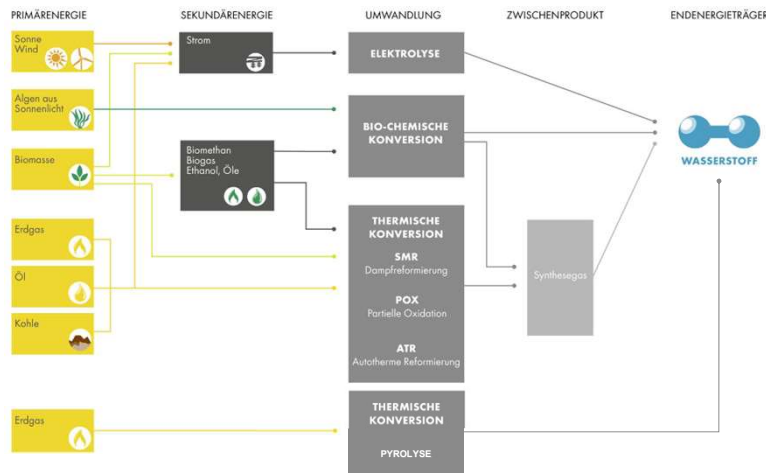
Quelle: BASF  


12

Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes 

12

## Vergleich der Wasserstoffproduktionsrouten



**Elektrolyse**  
 $180\ 000\ \text{kJ}/\text{kg}_{\text{H}_2}$   
 $3 - 30\ \text{kg}_{\text{CO}_2} / \text{kg}_{\text{H}_2}$

**Dampfpreformierung**  
 $30\ 000\ \text{kJ}/\text{kg}_{\text{H}_2}$   
 $12\ \text{kg}_{\text{CO}_2} / \text{kg}_{\text{H}_2}$

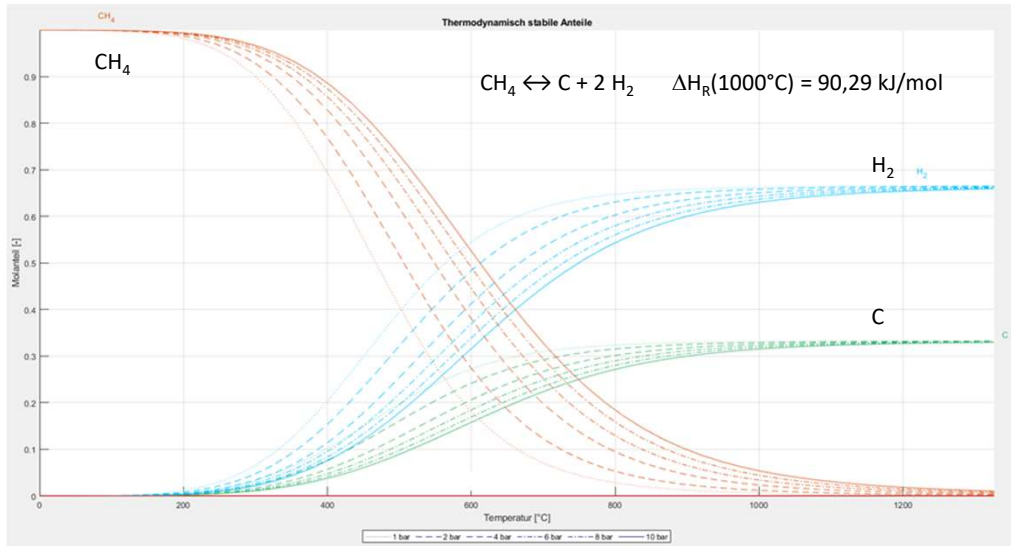
**Methanpyrolyse**  
 $45\ 000\ \text{kJ}/\text{kg}_{\text{H}_2}$   
 $3 - 6\ \text{kg}_{\text{CO}_2} / \text{kg}_{\text{H}_2}$   
 $3\ \text{kg}_{\text{C}} / \text{kg}_{\text{H}_2}$

13

## Grundlagen und Entwicklungsstand von Methanpyrolyseprozessen

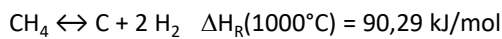
14

## Thermodynamische Grundlagen



15

## Technologie- und Reaktorkonzepte



Methane Decomposition				
	Thermal Cracking		Thermo-catalytic Cracking	
Technology	Molten liquid baths: Metals (Sn, Cu, Fe..) Salts	Plasma: Microwave Direct current arc dielectric barrier discharge dc radio frequency	Metal based catalyst: Fe, Ni, Cu and others on ceramic supports	Carbon based catalyst: Activated carbon Carbon black Graphite
Reactor concepts	Bubble column Capillary reactor	Vortex flow reactor Fluid-wall reactor	Fluidized bed Packed bed Moving bed	

16



## Literaturübersicht zu Technologien

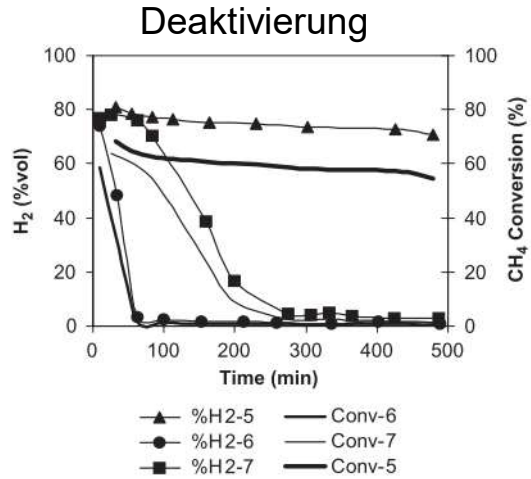
	Catalytic	Molten metal/salt	Plasma	Thermal
Temperature [°C]	550 - 1000	700 - 1300	Ambient - 150	750 - 1800
Methane flow rate [ml/min]	8 - 1920	5 - 200	0,3 - 3600	10,5 - 8000
Conversion [%]	5 - 100	18 - 95	15 - 100	33 - 100
Inner diameter [mm]	4 - 90	20 - 40	4 - 142	7 - 73
Length [mm]	350 - 1200	150 - 1270	100 - 280	350 - 2500

## Katalytische Pyrolyse - Katalysatoren

- Metallkatalysatoren: meist Ni und Fe mit oder ohne Träger
- Auch Co und Mischungen z.B. Ni-Mg-Al Mischoxide, Ni-Cu Mischungen
- Promotoren sind verschiedene Metalle wie Pd, Pt,  $K_2CO_3$
- Träger:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , Aktivkohle
- Kohlenstoffkatalysatoren: Aktivkohle, carbon black, mesoporöser Kohlenstoff, Koks, carbon nano fibres (CNF)

## Katalytische Pyrolyse

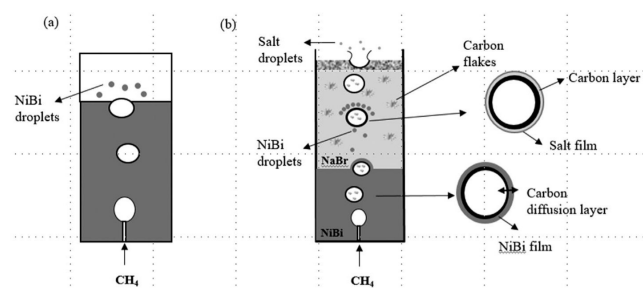
- Vorteile von Metallkatalysatoren:
  - Höhere Aktivität
  - Bildung von CNF oder CNT als Nebenprodukt
- Vorteile von Kohlenstoffkatalysatoren:
  - Billiger
  - Bei höheren Temperaturen einsetzbar
  - Abtrennung des gebildeten Kohlenstoffs nicht nötig
  - Widerstandsfähig gegen Katalysatorgifte



Source: Suelves, I. et al. (2005)

## Flüssigmetall oder Flüssiges Salz

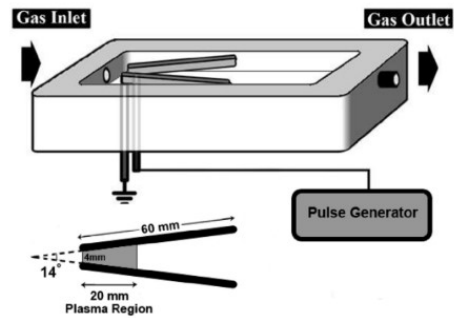
- Überwiegend Zinn, teilweise Legierungen wie Ni-Bi, In-Bi-Sn, Ga-In-Sn, etc.
- Auch Salze, entweder als reine Schmelze ( $MnCl_2$ -KCl Mischungen) oder als Schicht über Flüssigmetall (NaBr, KBr, KCl)
- $MnCl_2$ -KCl und Ni-Bi Mischungen sind katalytisch aktiv
- Reaktoren: Blasensäulen oder Kapillarreaktoren
- Herausforderungen: Durchsatz, Kontinuierlicher Betrieb



Source: Rahimi N. et al. (2019)

## Plasma - Operating Conditions

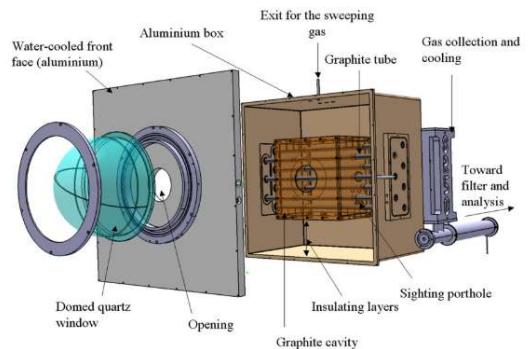
- Meist nicht-thermisches Plasma mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen
- Meist Argon oder N<sub>2</sub> als Trägergas
- Kohlenstoff meist graphitisch
- Problem: Kohlenstoffablagerungen
- H<sub>2</sub> Ausbeute und Selektivität oft problematisch



Source: Majidi Bidgoli et al. (2017)

## Thermische Spaltung

- Meist verdünnt mit Argon oder N<sub>2</sub> als Trägergas
- Maximale H<sub>2</sub> Ausbeute: 84 - 99 %
- Kohlenstoff meist carbon black
- Probleme mit Kohlenstoffablagerung
- Bildung von Nebenprodukten, z.B. 6 Vol.-% Ethin



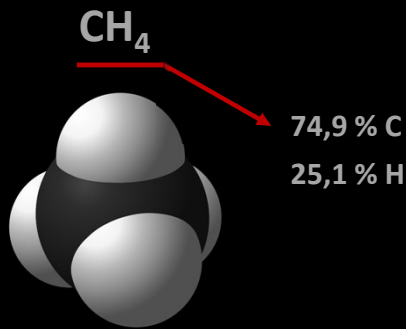
Source: Rodat et al. (2010)

## Herausforderungen und TRL

- Alle bekannten Technologien haben TRL 2 – 4, wenn Wasserstoff das Zielprodukt ist
- Plasma für carbon black Produktion mit H<sub>2</sub> als Nebenprodukt (genutzt für Reaktionswärmebereitstellung) haben TRL 6 – 8
- Sowohl die Skalierbarkeit als auch ein kontinuierlicher Dauerbetrieb sind noch nicht gelöst
- Nutzungsoptionen für das „Nebenprodukt“ fester Kohlenstoff sind zu entwickeln

## Nutzungsoptionen für den Kohlenstoff

# Nutzungsoptionen für den Kohlenstoff



1 kg H<sub>2</sub> → 3 kg C

Stahlproduktion in



500 000 t H<sub>2</sub> → 1 500 000 t C

25

Kohlenstoff	6	5
	C	12
	12,01	2,06

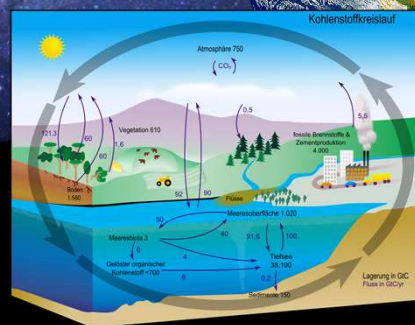
# Kohlenstoff



Universum: 0,46 % C

Erdkruste: 0,17 % C

18 % C  
Proteine  
Fette  
Kohlenhydrate



26

**Kohlenstoff**

**Kristallin**                      **Amorph**

**Graphit**                      **Graphen**                      **Kohle**                      **Ruß**

**Diamant**                      **Nanotubes, Fullerene**                      **Biokohle**



27

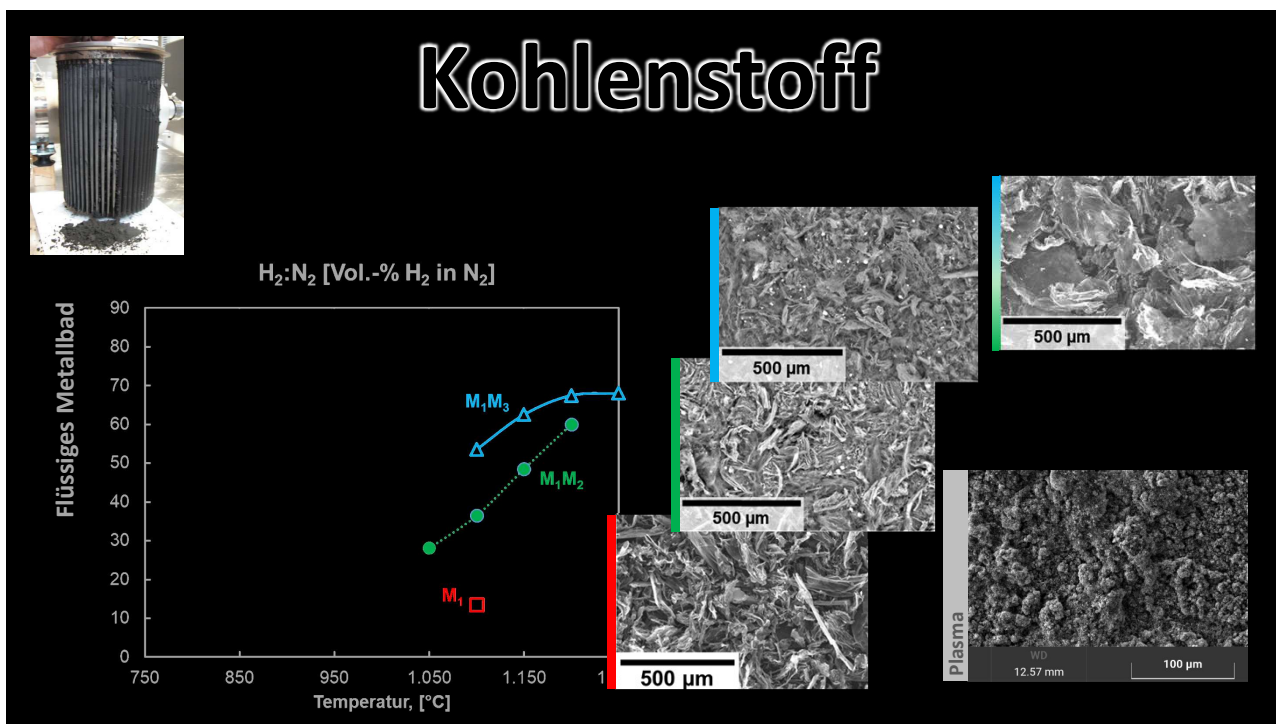
**Kohlenstoff**

**Graphit**                      **Ruß**

**~ 1 Mt / a**                      **~ 15 Mt / a**



28



29

# Massenanwendungen für den Kohlenstoff

## (1) Baustoffindustrie

Isolationsmaterial

nach 28 Tagen

10% C  
34,508 MPa

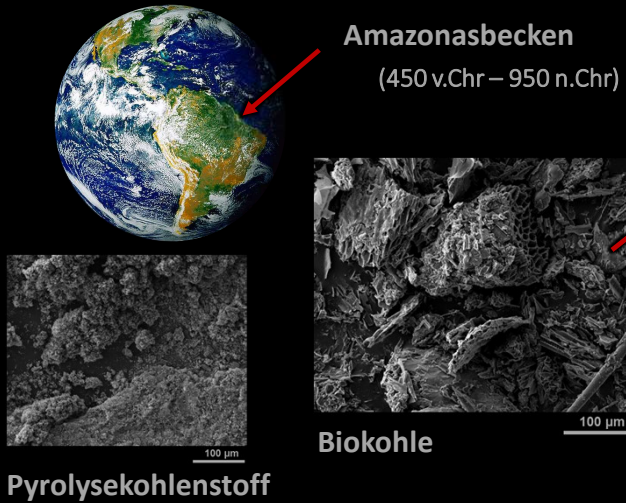
5% C  
37,643 MPa

Ersatz von Zement im Beton

30

# Massenanwendungen für den Kohlenstoff

## (2) Landwirtschaft



Terra preta Boden

- ✓ Wasserspeicherung
- ✓ Nährstoffspeicherung
- ✓ Lebensraum für Mikroorganismen
- ✓ Humusaufbau

31

# Wasserstoff, Kohlenstoff und Pyrolyse



Erklärvideo



Montanuniversität Leoben – RIC Leoben

WO AUS FORSCHUNG ZUKUNFT WIRD

32



## Laboruntersuchungen @MUL

33

## Hydrogen and Carbon Research @MUL - HyCare

Prozessevaluierung, -entwicklung und Produktion von Kohlenstoff



	Thermal cracking		Thermo-catalytic cracking	
Technology	Molten liquid bath	Plasma	Metal based catalyst	Carbon based catalyst
Lab equipment	 Induction furnace Resistant furnace	 DC plasma furnace	Tube furnace (fixed bed)  Fixed bed and fluidized bed reactors	Dual fluidized bed

34

**H**  
1.0079

**C**  
12.011

# Hydrogen and Carbon Research @MUL - HyCare

## Flüssigmetallreaktoren: Laboraufbauten

MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

35

Lehrstuhl für Verfahrenstechnik  
des industriellen Umweltschutzes **VTiU**

35

**H**  
1.0079

**C**  
12.011

# Hydrogen and Carbon Research @MUL - HyCare

## Flüssigmetallreaktoren: Laboraufbauten

- Abzugshaube
- Gaswäscher
- Keramiklanze
  - N<sub>2</sub>-Spülung beim Aufheizen auf Metall
  - CH<sub>4</sub>-Spülung im schmelzflüssigen Bad bei Prozesstemperatur
- Graphittiegel mit schmelzflüssigem Metall

- Zusätzliche N<sub>2</sub>-Spülung während des Prozesses
- Abzug eines Teils des Produktgases zur Gasanalytik
- Messlaptop mit Gasdurchflussregelung
- Gasanalytik ABB EL3020
- Heißgasfilter zur Abscheidung der Feststofffraktion
- Abwurfbehälter für Feststofffraktion
- Feststofffraktion

MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

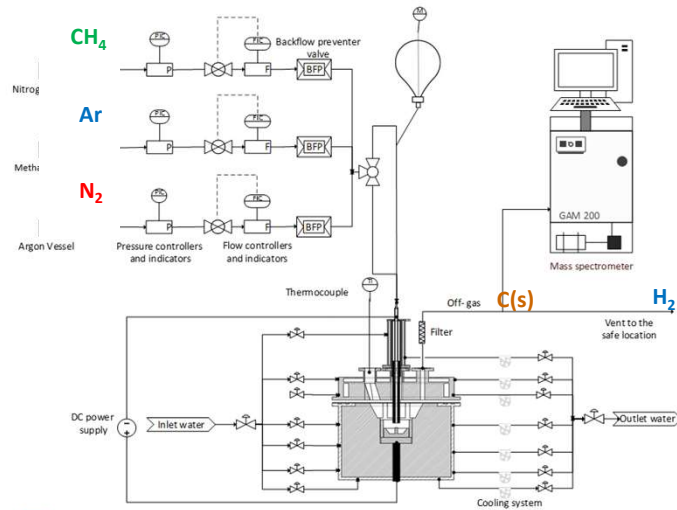
36

Lehrstuhl für Verfahrenstechnik  
des industriellen Umweltschutzes **VTiU**

36

**H**ydrogen and **C**arbon Research @MUL - HyCare

Plasmareaktor: Laboraufbau



DC-plasma with transferred arc

Electric power : 3,5-16,0 kW

Voltage: 20-110 V

Amperage: max. 160 A

Arc length: 1-6 cm

Gases: CH<sub>4</sub>: 0-10 l/min  
 Ar: 0-10 l/min  
 N<sub>2</sub>: 0-10 l/min