

Reaktionen in überkritischem Wasser**Wasserstoff aus Methan und überkritischem Wasser****

Andrea Kruse* und Eckhard Dinjus

Die Erzeugung von Wasserstoff aus Methan wird heute technisch in einem mehrstufigen Verfahren durchgeführt. Der erste Schritt ist das Reforming [Gl. (1)]; dabei werden Erdgas und Dampf mithilfe eines heterogenen Katalysators (Ni auf oxidischem Träger) bei Temperaturen von 700–900°C und Drücken bis zu 50 MPa zu einem H₂-reichen Synthesegas umgesetzt, das noch einen hohen Anteil an CO enthält. Entsprechend Gleichung (2), der Wassergas-Shift-Reaktion, wird anschließend bei gleichzeitiger H₂-Bildung CO zu CO₂ oxidiert. Als Summe beider Reaktionsgleichungen resultiert Gleichung (3).



Es existieren mehrere technische Varianten der Shift-Reaktion, die sich in den verwendeten Katalysatoren und Temperaturbereichen unterscheiden (Cu/Zn/Al₂O₃, 160–250°C; Fe/Cr-Oxid, 350–450°C). Die Herstellung von Synthesegas aus Methan ist vor dem Hintergrund schwindender Ölreserven von wachsendem Interesse, da Erd- und auch Biogas über diesen Zwischenschritt als Kohlenstoffquelle für die Herstellung von z.B. synthetischen Kraftstoffen genutzt werden kann.

In dieser Arbeit stellen wir die Umsetzung von Methan zu Wasserstoff unter überkritischen Bedingungen ($T > 374^\circ\text{C}$, $p > 22.1 \text{ MPa}$) und die Wirkung unterschiedlicher Katalysatoren auf die eingangs beschriebenen Teilschritte vor. Ein Überblick über die Eigenschaften von überkritischem Wasser (supercritical water, SCW) und Reaktionen in diesem Medium wird in Lit. [1] gegeben. Wir zeigen auch, dass eine einstufige H₂-Synthese mit nur geringen CO-Gehalten von weniger als 0.2 Vol.-% möglich ist. Hierzu wurden Experimente im Laborautoklaven (Abbildung 1) durchgeführt und Katalysatoren eingesetzt, die bei der Konversion der weitaus reaktiveren Biomasse in SCW zu erhöhten Gasausbeuten geführt haben.^[2]

Bei der Gaserzeugung aus Biomasse in nah- und überkritischem Wasser kommen je nach angestrebter Gaszusammensetzung Nickel auf oxidischem Trägermaterial,^[3b] Alkalim-

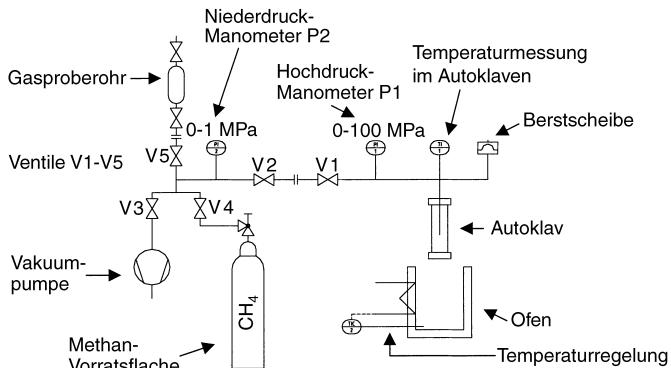


Abbildung 1. Schematischer Aufbau der Apparatur zum Befüllen des Miniautoklaven.

metallsalze (KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃)^[2] oder Koks^[3b,c] als „Katalysatoren“ zum Einsatz. Über die Wirkungsweise dieser Zusätze oder die katalytisch aktiven Spezies ist wenig bekannt. Bei der Biomassevergasung werden Nickelkatalysatoren vor allem dann verwendet, wenn Methan das Zielprodukt ist und die Umsetzung bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 400°C durchgeführt wird. In der Rückreaktion von Gleichung (1) wird die Hydrierung von CO katalysiert und es wird damit die sonst kinetisch stark gehemmte Bildung von Methan ermöglicht.

Sofern die Temperatur so hoch ist, dass das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung (1) auf der Seite des Wasserstoffs liegt, katalysiert Nickel das Reforming von Methan. Der Zusatz von Alkalimetallsalzen vermindert (experimentell belegt) die Koksbildung und katalysiert die Wassergas-Shift-Reaktion [Gl. (2)].^[2b,3a,3b]

Zur Ermittlung der geeigneten Reaktionstemperatur wurden thermodynamische Berechnungen mit dem Computerprogramm equiTherm^[4] durchgeführt. Berücksichtigt wurden dabei die Komponenten CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂ und Ruß als elementarer Kohlenstoff. Abbildung 2 zeigt die berechneten Molenbrüche von CH₄, H₂, CO und CO₂ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Wasser ist im Überschuss vorhanden und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Der Molenbruch des Kohlenstoffs ist viel kleiner als der anderer Komponenten (0.0005–0.008 beim Molverhältnis H₂O:CH₄=143:1; 0.03–0.065 beim Molverhältnis H₂O:CH₄=14.3:1) und wurde deshalb ebenfalls nicht in das Diagramm aufgenommen. Die Berechnungen zeigen, dass bei einem Molverhältnis H₂O:CH₄=143:1 und 60 MPa eine Temperatur von 650°C für die Umsetzung günstig ist, da hier das eingesetzte CH₄ weitgehend zu CO₂ und H₂ umgewandelt sein sollte (Abbildung 2a). Bei Erreichen des Gleichgewichts sollte die Reaktion von CH₄ mit Wasser zu einer Gasmischiung folgender Zusammensetzung führen: CO₂ 20, H₂ 79, CH₄ 0.7 und CO 0.3 Vol.-%. Eine weitere Temperaturerhöhung sollte nur noch zu einer verhältnismäßig geringen Veränderung der Zusammensetzung führen. Ein geringerer Druck von 30 MPa hat kaum Einfluss auf die Gaszusammensetzung (Abbildung 2b). Bei einem höheren Methananteil verbleibt mehr Methan in der Reaktionsmischung (Abbildung 2c).

[*] Dr. A. Kruse, Prof. Dr. E. Dinjus
Institut für Technische Chemie CPV
Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 7247-82-2244
E-mail: andrea.kruse@itc-cpv.fzk.de

[**] Wir danken Frau Hops und Herrn Kirschner für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

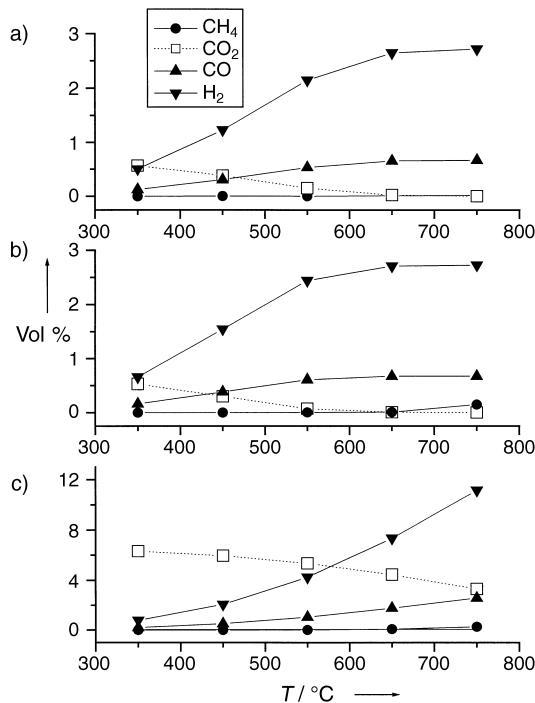


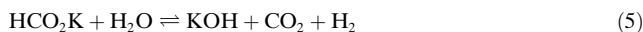
Abbildung 2. Thermodynamische Berechnungen der Zusammensetzung der Reaktionsmischung unter folgenden Reaktionsbedingungen (Angabe der Molverhältnisse): a) 60 MPa, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=143:1$, b) 30 MPa, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=143:1$, c) 60 MPa, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=14.3:1$. (Der Hauptbestandteil Wasser ist nicht eingezeichnet.)

Ausgewählte Ergebnisse der Untersuchung der Gaszusammensetzung bei Verwendung verschiedener Katalysatoren/Zusätze sind in Abbildung 3 dargestellt. Diese Auswahl soll der Illustration prinzipieller Effekte dienen. Die Volumenprozentangaben sind jeweils um die im Totvolumen der Versuchsapparatur befindliche Methanmenge korrigiert (siehe Experimentelles). Der experimentelle Fehler der Bestimmung der Gaszusammensetzung ist mit ca. $\pm 15\%$ relativ zum angegebenen Volumenanteil anzunehmen. CO_2 war bei diesen Experimenten in der Gasphase nur in geringen Mengen nachzuweisen, da es in der wässrigen Lösung gelöst war.

In Experiment 1 (Abbildung 3) wurden Methan und Wasser ohne Zusätze in einem „gealterten“, d.h. einem bereits mehrfach für Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen in SCW verwendeten, Miniautoklaven bei 56 MPa und 650 °C umgesetzt. Die gemessene H_2 -Ausbeute war nur sehr gering, da durch die „Alterung“ der Reaktorwand eine mögliche katalytische Aktivität, z.B. durch Kohlenstoffablagerungen an der Wand, stark herabgesetzt war und die aus der thermodynamischen Berechnung erwartete Zusammensetzung aus kinetischen Gründen nicht erreicht wurde. Hinweise auf Veränderungen der katalytischen Aktivität einer Reaktorwand bei längerer Nutzung des Reaktors finden sich in der Literatur: Antal et al. berichten bei der Gaserzeugung aus Biomasse von einer Abnahme der Methanbildung durch verminderte katalytische Aktivität der Wand durch „Reifung“, d.h. längere Verwendung des Reaktors.^[3c] Kruse fand bei der Pyrolyse von *tert*-

Butylbenzol in SCW eine Abnahme der Konzentration von herausgelösten Metallen mit zunehmender Nutzungsdauer des Reaktors und die Bildung eines Kohlenstofffilms auf der Reaktoroberfläche.^[5]

In Experiment 2 (Abbildung 3) wurde anstelle reinen Wassers eine KOH-Lösung eingesetzt (1.1 Gew.-% KOH, 650 °C, 64 MPa), wodurch die H_2 -Ausbeute erheblich erhöht wird. Der CO-Gehalt war mit 0.02 Vol.-% sehr gering. Dieser geringe CO-Gehalt bei hoher H_2 -Ausbeute zeigt die katalytische Aktivität von KOH bezüglich der Shift-Reaktion [Gl. (2)]. In der Literatur^[6] wird ein Mechanismus für diese Katalyse durch Alkalimetallcarbonate unterhalb des kritischen Punktes von Wasser postuliert, der in Gleichung (4) und (5) für KOH formuliert ist.



Analog wird für die Shift-Reaktion ohne Salzzusatz Ameisensäure^[7] als Zwischenprodukt postuliert. Gegen den vorgeschlagenen Mechanismus bei Zusatz von Alkalimetallsalzen sprechen spektroskopische Untersuchungen, die eine erhebliche Stabilität von Formiaten in SCW belegen.^[8]

Eine sehr hohe Ausbeute an H_2 ist aber nur verständlich, wenn nicht nur die Shift-Reaktion [Gl. (2)], sondern auch der Reforming-Schritt [Gl. (1)] katalysiert wird. Es ist vorstellbar, dass KOH die Autoklavewand aktiviert und dadurch der Reforming-Schritt katalysiert wird. Arbeiten von Antal et al.^[3c] weisen nach, dass in überkritischem Wasser einzelne Komponenten des Autoklavematerials herausgelöst werden. Dieser Effekt wird durch Laugen wegen der erhöhten Löslichkeit der Oxide verstärkt. Daher ist ein Ablösen der passivierenden Schicht und eine Aktivierung der Oberfläche durch verstärktes Herauslösen von Einzelkomponenten durch KOH-Zusatz wahrscheinlich. Hinweise auf eine katalytische Wirkung der aus einer Nickel-Legierung bestehenden Reaktorwand, wie sie hier vorliegt, auf verschiedene Reaktionen finden sich in Lit. [3c, 7b]. Darüber hinaus könnten auch die herausgelösten Komponenten selbst katalytisch aktiv sein.

Die Verwendung von K_2CO_3 und NaOH (Experiment 3 (Abbildung 3): 1.34 Gew.-% K_2CO_3 , 650 °C, 60 MPa; Experi-

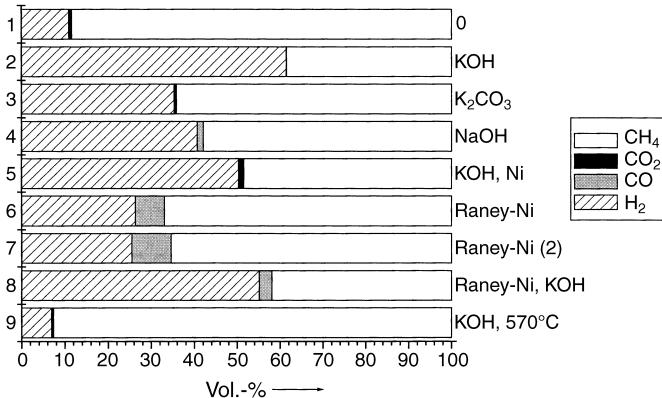


Abbildung 3. Ausgewählte experimentell bestimmte Gaszusammensetzungen nach der Reaktion im Miniautoklaven (15 min Reaktionszeit, 650 °C).

ment 4 (Abbildung 3): 0.2 M NaOH, 650°C, 33 MPa) führte zu einer geringeren H₂-Ausbeute. Der Zusatz von aufgerauem und zerkleinertem Nickelblech bei Verwendung einer KOH-Lösung (Experiment 5 (Abbildung 3): 1.1 Gew.-% KOH, 660°C, 60 MPa) ergab eine ähnliche Gaszusammensetzung.

Die Verwendung einer Suspension von Raney-Nickel (Experiment 6 (Abbildung 3): 650°C, 53 MPa und Experiment 7 (Abbildung 3): 650°C und 38 MPa) führte zu einer völlig anderen Gaszusammensetzung (CO:H₂≈1:3) bei einem wesentlich geringeren Umsatz von CH₄. Wie erwartet wurde bei Zusatz von Raney-Nickel die Reforming-Reaktion [Gl. (1)] katalysiert, nicht aber die Shift-Reaktion [Gl. (2)]. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Nickel in überkritischem Wasser in Nickeloxid umgewandelt wird.^[9] Die hier und bei der Biomassevergasung katalytisch aktive Spezies unter Nickel-Zusatz^[2a,b] ist nicht bekannt. Der Zusatz von KOH bei gleichzeitiger Verwendung von Raney-Nickel (Experiment 8 (Abbildung 3): 650°C, 33 MPa) führte zu einer etwa gleich hohen Wasserstoffausbeute wie ohne Zusatz von Raney-Nickel (siehe Experiment 2), allerdings unter vermehrter CO-Bildung. Eine Absenkung der Temperatur von 650 auf 570°C (Experiment 9 (Abbildung 3): 1.1 Gew.-% KOH, 570°C, 68 MPa) verminderte die H₂-Ausbeute drastischer, als auf Grundlage der thermodynamischen Berechnungen zu erwarten war.

Die Anwesenheit von Alkalimetallsalzen führt zu einem erhöhten CH₄-Umsatz und im Einklang mit den thermodynamischen Berechnungen fast ausschließlich zur Bildung von H₂ und CO₂. Im Hinblick auf einen technischen Prozess bedeutet dies, dass zur H₂-Bildung aus CH₄ nur ein Prozessschritt notwendig sein sollte. Darüber hinaus ist die Löslichkeit von CO₂ in Wasser unter Druck wesentlich höher als die von H₂, was bedeutet, dass sich beide Komponenten leicht trennen lassen. Die Verwendung des Nickel-Katalysators allein führt lediglich zum Reforming, also zur Bildung eines CO/H₂-Gemisches, das für Synthesereaktionen genutzt werden kann. Dies bedeutet, dass bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen durch Wahl des Katalysators die Gaszusammensetzung variiert werden kann.

Bezüglich der Wirkungsweise der Katalysatoren, der Natur der katalytisch aktiven Spezies und des Einflusses der Reaktorwand bleiben viele Fragen offen, die mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht zu beantworten sind. Die hier vorgestellten Ergebnisse können für die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Wasserstofferzeugung genutzt werden. Detaillierte Untersuchungen in einem kontinuierlichen Reaktor werden derzeit von uns durchgeführt, um kürzere Aufheiz- und Abkühlvorgänge zu ermöglichen sowie eine bessere Durchmischung des Reaktionsgemisches zu gewährleisten.

Experimentelles

Abbildung 1 zeigt die Apparatur zum Befüllen der Miniautoklaven aus Hastelloy, einer Nickel-Legierung (ca. 4 mL Innenvolumen). Der Autoklav wurde unter ständiger CH₄-Zufuhr mit der zuvor berechneten Menge Wasser, einer wässrigen Lösung (KOH, K₂CO₃, NaOH, jeweils p.a.; Merck) oder einer wässrigen Raney-Nickel-Suspension

(Merck) gefüllt. Mithilfe des Manometers P2 wurde der gewünschte CH₄-Druck eingestellt. Anschließend wurde der Reaktor vom Befüllungsstand gelöst und im Ofen aufgeheizt.

Bedingt durch die Bauweise des Autoklaven befindet sich zwischen V1, dem Manometer, der Berstscheibe und dem beheizbaren Reaktionsraum ein Totvolumen, das mit CH₄ gefüllt ist und in dem keine Umsetzung stattfindet. Dieses Totvolumen wurde durch vorheriges Auslören bestimmt und die nach der Reaktion noch vorgefundene CH₄-Menge um den im Totvolumen befindlichen Anteil korrigiert.

Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde der Autoklav entnommen, wieder an die Apparatur angeschlossen und ein Gasrohr zur gaschromatographischen Analyse gefüllt. Aus dem am Manometer P2 angezeigten Druck wurde das entstandene Gasvolumen bestimmt.

Eingegangen am 12. Juli 2002,
veränderte Fassung am 11. Oktober 2002 [Z19724]

- [1] a) D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3180–3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2998–3014; b) E. Dinjus, A. Kruse in *High Pressure Chemistry; Synthetic, Mechanistic, and Supercritical Applications* (Hrsg.: R. van Eldik, F.-G. Klärner), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 422–446.
- [2] a) H. Schmieder, J. Abel, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17*, 145–153; b) A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrech, M. Schacht, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4842–4848.
- [3] a) D. C. Elliott, L. J. Sealock, Jr., E. G. Baker, R. S. Butner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1535–1541; b) D. C. Elliott, L. J. Sealock, Jr., E. G. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1542–1548; c) M. J. Antal, Jr., S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu, R. J. Divilio, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4040–4053; d) X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, M. J. Antal, Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2522–2530.
- [4] equiTHERM Windows, Version 5.Y, Scienceware/VCH, **1997**.
- [5] A. Kruse, *Kernforschungszent. Karlsruhe* **1994**, 5399, 32.
- [6] D. C. Elliott, R. T. Haller, L. J. Sealock, Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, *22*, 426–431.
- [7] a) C. F. Melius, N. E. Bergan, J. E. Shepherd, *Proc. 23th Symp. Combust.* **1990**, 217–223; b) J. Yu, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2–10.
- [8] P. G. Maiella, T. B. Brill, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5886–5891.
- [9] C. Kaul, H. Vogel, H. E. Exner, *Materialwiss. Werkstofftech.* **1999**, *30*, 326–331.