

Energetische und stoffliche Nutzung von Erdgas

GEWINNUNG VON DIESEL, WASSERSTOFF UND ALKOHOL DURCH ERDGASWANDLUNG

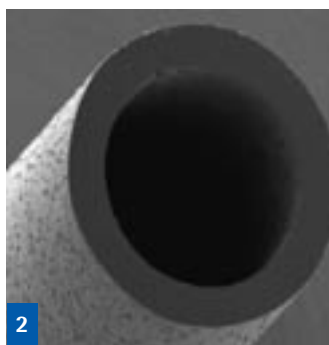
Brennende Feuerfackeln über Ölfeldern zeigen es: Täglich werden wertvolle kleine Erdgasmengen abgebrannt, die bei der Ölförderung entstehen, deren Abtransport oder energetische Nutzung vor Ort aber bisher zu kostspielig ist. Einem Forschungsteam ist es gelungen, eine Hohlfasermembrane zu entwickeln, die eine preiswertere Umwandlung des Erdgases ermöglicht. Ein Wissenschaftler des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie erklärt die Funktionsweise der Membran und ihre Bedeutung für die Energieforschung.



Häufig tritt Erdgas in so kleinen Mengen auf, dass eine Verflüssigung für den Abtransport im Tanker oder eine Kompression für einen Pipeline-Transport nicht ökonomisch sind. Dabei handelt es sich oft um kleinere Erdgasmengen, die bei der Ölförderung zwangsweise mit anfallen. Das Erdgas, mehrheitlich wertvolles Methan, wird in diesen Fällen einfach verbrannt, zahlreiche Feuerfackeln über den Ölfeldern belegen dies (Bild 1). Das Abfackeln ist ökonomisch fraglich und ökologisch bedenklich. Daher wird intensiv nach Technologien gesucht, kleinere Erdgasmengen in einer sinnvollen Weise energetisch und stofflich zu nutzen.

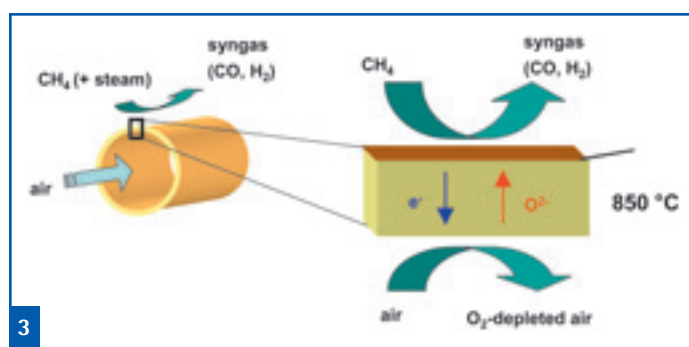
Ein vielversprechender Weg ist die teilweise Oxidation des Methans zu sogenanntem Syntesegas, einer Wasserstoff-

Kohlenoxid-Mischung im Verhältnis 2:1 nach der chemischen Gleichung $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$. Aus diesem Syn-



thesegas lassen sich in einem zweiten Schritt relativ einfach flüssige Kohlenwasserstoffe

herstellen, die ihrerseits leicht zu transportieren sind. Auch reiner Wasserstoff für Brennstoffzellen lässt sich aus Erdgas gewinnen. Diese Hohlfaser (Bild 2) wird durch Spinnen hergestellt und besteht aus einer Oxidkeramik, sogenanntem Perowskit der Zusammensetzung $\text{BaCo}_x\text{-Fe}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_{3-\delta}$. Beim Spinnprozess wird eine Lösung aus Perowskitpulver und einem organischen Bindemittel durch eine Spinn Düse in ein Fällbad



wie Dieselkraftstoff oder Alkohole herstellen, die ihrerseits leicht zu transportieren sind. Auch reiner Wasserstoff für Brennstoffzellen lässt sich aus Erdgas gewinnen.

Dass derzeit auf den Ölfeldern noch so viele Fackeln brennen, liegt daran, dass für die Syn-

thesegasproduktion teurer, reiner Sauerstoff benötigt wird. Dieser Sauerstoff ist kostenintensiv, da er nach einem Tieftemperaturverfahren aus verflüssigter Luft abgetrennt wird. Im Rahmen der beiden BMBF-Projekte »Tool-Box: Keramische Membranen für die Katalyse« und »SynMem: Syntesegas-Membranreaktor« wurde zusammen mit dem Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und -bioverfahrenstechnik Stuttgart und den Firmen Uhde (Thyssen Krupp) in Dortmund und Borsig in Berlin eine Weltneuheit entwickelt: Eine keramische Hohlfaser, die – als Membran benutzt – kontinuierlich Sauerstoff aus Luft abtrennt.

gedrückt. Die entstehende »Grünfaser« wird aufgerollt und in Meterstücke geschnitten. Die Meterstücke werden bei über 1300 °C zu einer glasartigen Keramik gebrannt. Perowskit ermöglicht bei hohen Temperaturen einen Sauerstoffionentransport, indem Sauerstoffatome aus der Luft als Ion (O^{2-}) in das Kristallgitter eingebaut werden und auf

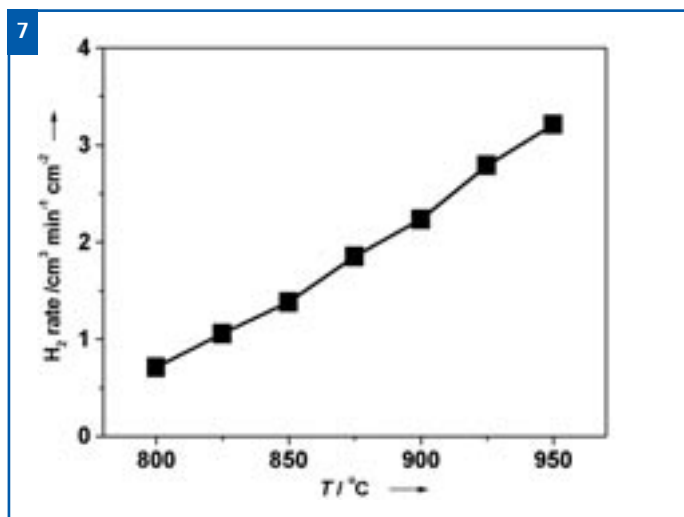
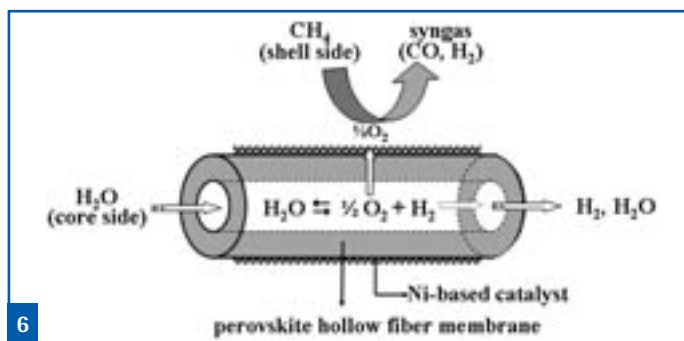
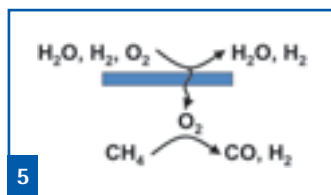


der Gegenseite der Membran als molekularer Sauerstoff wieder freigesetzt werden. Zur Ladungskompensation fließen Elektronen (e^-) in die Gegenrichtung.

In einem ersten Anwendungsfall konnte langzeitstabil, über mehrere Hundert Stunden unter Laborbedingungen, Synthesegas im Hohl-faser-Membranreaktor erzeugt werden. Durch die Hohl-faser wurde Luft als Sauerstoffquelle geleitet. Methan wurde im Außenbereich der Hohl-faser dem Reaktor zugeführt. Mit Hilfe eines Katalysators konnte die Reaktion des Sauerstoffs, der durch die Wand der Hohl-faser in den Reaktor strömte, mit dem Methan so geführt werden, dass ein technisch einsetzbares Synthesegas mit 66 Prozent Wasserstoff und 33 Prozent Kohlenoxid erhalten wurde. Bild 3 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf, Bild 4 die dazugehörige Apparatur.

In einem zweiten Anwendungsfall konnte mit Hilfe der Perowskit-Hohl-faser Wasserstoff als Brenngas für Polymerelektrolytmembran (PEM)-Brennstoffzellen durch Wasserspaltung hergestellt wer-

den. Das Prinzip ist einfach: Bei hohen Temperaturen über 900 °C unterliegt Wasser einer Selbstdissoziation in Wasserstoff und Sauerstoff nach $H_2O \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$. Obwohl nur winzigste Wasserstoff- und Sauerstoffmengen im Gleichgewicht vorliegen, kann diese Reaktion zur Wasserstoff-erzeugung genutzt werden, wenn der Sauerstoff durch



die perowskitische Hohl-faser-membran rasch abgezogen wird und das Wasser danach schnell zerfällt, um wieder den Gleichgewichtswert an Sauerstoff einzustellen. Wasser wurde durch die Hohl-faser geführt. Eine hohe Triebkraft für den Sauerstoff-Fluss durch die

Membran stellt man ein, indem der Sauerstoff im Außenbereich der Hohl-faser sofort verbraucht wird. Dieser sofortige Verbrauch des Sauerstoffs lässt sich realisieren, indem im Außenbereich der Hohl-faser Methan fließt, welches mit dem Sauerstoff sofort – wie oben beschrieben – zu Synthesegas reagiert und ihn dadurch verbraucht. Nach diesem Verfahren können technisch interessante Wasserstoffmengen von größer 1 Kubikmeter Wasserstoff pro Quadratmeter Perowskitfläche und Stunde produziert werden. Bild 5 zeigt schematisch den Reaktionsablauf.

Bild 1
Täglich werden bei der Ölförderung kleine Mengen Erdgas verbrannt.

Foto: Andre Bonn, Fotolia.com

Bild 2
Querschnitt einer Perowskit-Hohl-faser-Membran mit einer Wandstärke von 160 Mikrometer
Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

Bild 3
Reaktionsverlauf der Partial-oxidation von Methan bei kontinuierlicher Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft
Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

Bild 4
Perowskit-Hohl-faser-Membranreaktor
Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

Bild 5
Chemischer Reaktionsverlauf von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff
Quelle: H. Jiang, H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, Angewandte Chemie, 120 (2008) 9481

Bilder 6 und 7
Hochtemperatur-Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff in einem Perowskit-Hohl-faser-Membranreaktor, wobei der Sauerstoff kontinuierlich abgezogen wird und durch Partialoxidation des Methans zu Synthesegas verbraucht wird.
Quelle: H. Jiang, H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, Angewandte Chemie, 120 (2008) 9481

In einem dritten Anwendungsfall der perowskitischen Hohl-fasermembran wurden ökonomische und ökologische Fragestellungen verbunden. Es gelang, die Zersetzung von Lachgas, N_2O , so zu führen, dass gleichzeitig Synthesegas entsteht. Lachgas besitzt einen



Prof. Dr. Jürgen Caro

Jahrgang 1951, ist seit 2001 Professor am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Leibniz Universität Hannover. Er beschäftigt sich insbesondere mit Membranen in Trennung und Katalyse, Oxidationskatalyse, Brennstoffzellen und Solarzellen. Kontakt: caro@pci.uni-hannover.de

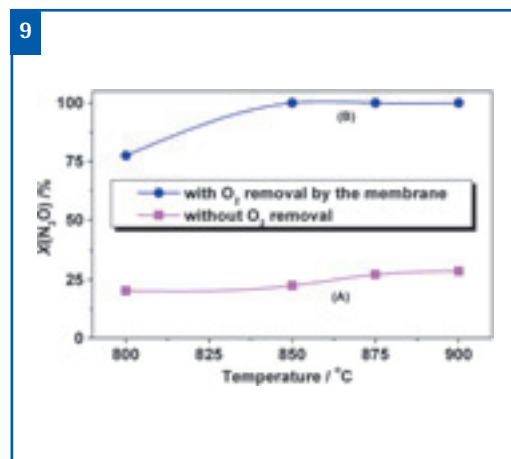
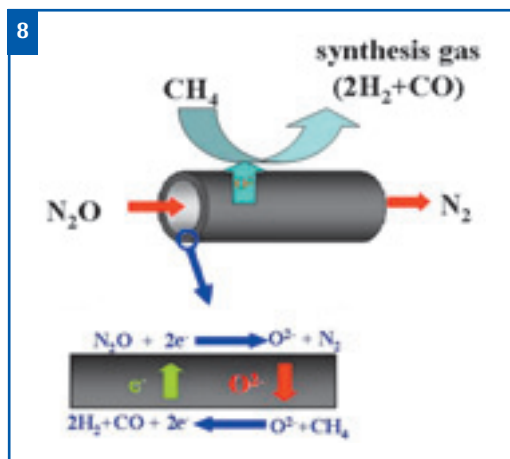
spezifischen Treibhausgasereffekt, der 300-mal höher als der des Kohlendioxids ist. Das Problem der Lachgaszersetzung in die Elemente nach $N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2} O_2$ besteht darin, dass der entstehende Sauerstoff die Oberfläche des Katalysators blockiert. Der Katalysator wird gewissermaßen verklebt, sodass keine neuen Lachgasmoleküle absorbiert und danach zersetzt werden können. Die Blockade der katalytisch aktiven Zentren für

niert, kann durch Sauerstoffentfernung ein 100-prozentiger Abbau des Lachgases erreicht werden.

Die Beispiele zeigen, dass es neue Wege gibt, den Rohstoff Erdgas energetisch zu nutzen, indem Methan über das Zwischenprodukt Synthesegas in flüssige und damit leicht zu transportierende Energieträger wie Diesel, Alkohole oder Wasserstoff für Brennstoffzellen umgewandelt wird. Ange-

Bilder 8 und 9
Reaktionsverlauf der Zerlegung von Lachgas in die Elemente in einem Perowskit-Hohlfaser-Membranreaktor, wobei der Sauerstoff kontinuierlich abgezogen wird und durch Partialoxidation von Methan zu Synthesegas verbraucht wird.

Quelle: H. Jiang, F. Liang, H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angewandte Chemie*, April 2009



die Lachgaszersetzung durch Sauerstoff kann dadurch aufgehoben werden, dass dieser Sauerstoff durch die Wand der perowskitischen Hohlfaser-membran kontinuierlich abgezogen wird. Um eine hohe Triebkraft für den Sauerstoff-Fluss aufrechtzuerhalten, wird im Außenbereich der Hohlfasermembran unter Sauerstoff-Verbrauch wiederum Synthesegas gebildet. Während der Zerfall des Lachgases ohne Sauerstoffabzug stag-

sichts der hohen Bedeutung von Forschungsarbeiten zur Energiewandlung und -speicherung werden Arbeiten zur kostengünstigen Abtrennung von Sauerstoff aus Luft und der chemischen Verwendung dieses Sauerstoffes in katalytischen Prozessen breit gefördert. Über die genannten beiden BMBF-Projekte hinaus erfolgen Forschungsarbeiten in zwei Integrated Projects im Rahmen des 7. Rahmenprogrammes der EU ab Juli 2009.