

# **Thermische Pyrolyse von Erdgas und Biogas zur Herstellung von Wasserstoff und Koh- lenstoff**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

## **DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)**

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

### **DISSERTATION**

von

**M. Sc. Ahmet Çelik**

aus Ludwigshafen am Rhein

Tag der mündlichen Prüfung:

29. April 2025

Erstgutachter:

Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Frederik Scheiff



*„Der Mensch erreicht seine Vollkommenheit durch Wissen.“*

**Ibn Sina**





# Vorwort & Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Zeit als Doktorand am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entstanden.

Allen voran gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis durchführen zu können, das stets entgegengebrachte Vertrauen sowie die Unterstützung und Betreuung in den letzten Jahren. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frederik Scheiff für die Übernahme des Korreferats.

Zum Gelingen dieser Arbeit hat mein Gruppenleiter Dr. Patrick Lott wesentlich durch seine intensive Betreuung, wissenschaftliche Diskussion sowie konstruktive Kritik beigetragen, wofür ich ihm von Herzen danke!

Ich danke Dr. Heinz Müller für den intensiven Austausch, die Zusammenarbeit im Labor, die Hilfe bei der Gasanalytik sowie insbesondere für die vielen freundschaftlichen Gespräche, die wir in den letzten Jahren führen konnten.

Ein großes Dankeschön geht an all die Studierenden, die ich den letzten Jahren betreuen durfte. Ohne die Unterstützung von Iadh Ben Othman, Konstantin Elfner, Fatjon Sylá, Florian Völker, Yannik Neudeck, Jonas Tatzig, Vanessa Pohl, Sinan Demir, Felix Straub und Jannis Kühn wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Mich freut es sehr, dass ich euch das wissenschaftliche Arbeiten näherbringen und euch als Kollegen willkommen heißen durfte.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Matthias Hettel, Ursula Schwald und Yvonne Dedecek für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung in administrativen Angelegenheiten.

Besonders bedanken möchte ich mich weiterhin bei meinen Bürokollegen Daniel Hodonj, Dr. Cedric Karel Fonzeu Monguen und Dr. Akash Shirsath für die lockere und dennoch produktive Arbeitsatmosphäre. Ebenso danke ich allen anderen Mitgliedern des ITCP, insbesondere der Arbeitsgruppe Deutschmann, für die freundliche Atmosphäre und den wissenschaftlichen sowie privaten Austausch.

Ich bedanke mich bei Prof. William H. Green für die Möglichkeit eines Forschungsaufenthalts am Massachusetts Institute of Technology (MIT) und für den interessanten und lehrreichen Austausch während dieser Zeit. Dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) danke ich für die Förderung des Auslandsaufenthalts im Rahmen des Research Travel Grants.

Meinen beiden wundervollen kleinen Schwestern danke ich dafür, dass sie mich mit ihrer bedingungslosen Unterstützung und ihrem unerschütterlichen Glauben an mich immer ermutigt haben.

Meiner großartigen Frau danke ich für ihre grenzenlose Geduld, ihre unerschütterliche Unterstützung und dafür, dass sie an meiner Seite geblieben ist, selbst in den herausforderndsten Zeiten.

Schließlich bedanke ich mich bei meinen Eltern. Eure aufopferungsvolle Liebe und eure Entbehrungen haben mir den Weg zu diesem Erfolg geebnet – dafür danke ich euch von Herzen.

# Abstract

In the context of low-emission hydrogen production, methane pyrolysis is considered a climate-friendly alternative to conventional steam reforming and a cost-effective alternative to water electrolysis. If the methane used for pyrolysis originates from renewable sources, such as biogas, the entire process could act as a CO<sub>2</sub> sink. This dissertation investigates such a process and compares it to the use of conventional natural gas.

An experimental investigation of the reaction network revealed that, for both methane and biogas – mainly consisting of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> – C<sub>2</sub> species and benzene act as key intermediates for soot formation in the gas phase, and that, in addition to soot formation, direct hydrocarbon deposition reactions must be considered. For biogas, different reaction regimes were observed within the reactor: while the reverse water-gas shift reaction dominates at the inlet, dry reforming of methane takes over with increasing temperature, followed finally by the pyrolysis reaction itself.

A comprehensive characterization of the resulting carbon showed that a bed of carbon black still retains over 80% of its maximum elongation potential in a natural rubber mixture after 40 minutes of reaction. Thus, commercial carbon materials can grow in a pyrolysis reactor while maintaining their reinforcing properties. Experimental parameter studies showed that the presence of a carbonaceous packed bed and temperatures of 1400 °C can achieve methane conversions, hydrogen yields, and solid carbon yields above 90%. For biogas, a CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> ratio of 1:1 can additionally produce a syngas with an H<sub>2</sub>:CO ratio of 2:1.

A final techno-economic assessment concluded that a natural gas-to-hydrogen process can be economically viable in regions with low natural gas and electricity prices, provided that the carbon achieves a market value of 500 to 1000 €/t. A biogas-to-syngas process, however, is currently suitable only for decentralized production as current production capacities cannot meet the demand. Nevertheless, this process allows for the fixation of 1.28 kg CO<sub>2</sub> equivalent per kilogram of syngas produced, positioning it as a viable CO<sub>2</sub> sink.

# Kurzfassung

Vor dem Hintergrund einer nachhaltigen Wasserstoffherstellung gilt die Pyrolyse von Methan als eine klimafreundliche Alternative zur herkömmlichen Dampfreformierung und als kostengünstige Alternative zur Wasserelektrolyse. Wird das für die Pyrolyse verwendete Methan aus erneuerbaren Quellen, wie beispielsweise Biogas, gewonnen, so kann der gesamte Prozess als CO<sub>2</sub>-Senke dienen. Ein solcher Prozess wird in der vorliegenden Dissertation studiert und mit dem Einsatz von herkömmlichem Erdgas verglichen.

Eine experimentelle Betrachtung des Reaktionsnetzwerks ergab, dass sowohl für Methan als auch für Biogas C<sub>2</sub> Spezies und Benzol als wichtige Intermediate zur Rußbildung in der Gasphase fungieren und dass neben Rußbildung insbesondere direkte Ablagerungsreaktionen der Kohlenwasserstoffe berücksichtigt werden müssen. Für Biogas ergaben sich außerdem verschiedene Reaktionsregime innerhalb des Reaktors: Während am Eingang die Reverse Wassergas-Shift-Reaktion dominiert, übernimmt mit steigender Temperatur die Trockenreformierung von Methan und schließlich die Pyrolysereaktion selbst. Eine umfassende Charakterisierung des entstehenden Kohlenstoffs zeigte, dass eine Schüttung aus Carbon Black nach einer 40-minütigen Reaktion immer noch über 80% der maximalen Dehnung in einem Naturkautschukgemisch gewährleisten kann. Demnach können kommerzielle Kohlenstoffe in einem Pyrolysereaktor anwachsen und dabei ihre verstärkende Charakteristik beibehalten. Experimentelle Parameterstudien ergaben, dass die Präsenz eines kohlenstoffhaltigen Festbetts und Temperaturen von 1400 °C Methanumsätze, Wasserstoff- und Kohlenstoffausbeuten über 90% liefern können. Im Falle von Biogas kann darüber hinaus ein CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 ein Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 2:1 als Produkt liefern. Aus einer abschließenden techno-ökonomischen Betrachtung folgte, dass ein Erdgas-zu-Wasserstoff-Prozess in Gebieten mit niedrigen Erdgas- und Stromkosten eingesetzt werden kann. Dabei sollte der Kohlenstoff einen Erlös von 500 bis 1000 €/t einbringen. Ein Biogas-zu-Synthesegas-Prozess eignet sich derzeit aufgrund geringer Produktionskapazitäten nur für eine dezentrale Produktion. Allerdings erlaubt es dieser Prozess, insgesamt 1.28 kg CO<sub>2</sub> Äquivalente pro kg hergestelltem Synthesegas zu fixieren und eignet sich somit als CO<sub>2</sub>-Senke.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung &amp; Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Synthese von Wasserstoff und Kohlenstoff .....	1
1.2	Pyrolyseprozesse als Alternative .....	3
1.3	Zielsetzungen dieser Arbeit .....	3
<b>2.</b>	<b>Theoretische Grundlagen &amp; Stand der Technik .....</b>	<b>5</b>
2.1	Physikalisch-chemische Grundlagen.....	5
2.1.1	Thermodynamische & energetische Betrachtung .....	5
2.1.2	Reaktionssystem der thermischen und katalytischen Pyrolyse .....	7
2.2	Technische Pyrolyseprozesse.....	14
2.2.1	Pyrolyse in Strömungs- und Schüttungsreaktoren .....	14
2.2.2	Pyrolyse mit alternativen Wärmequellen .....	20
2.3	Relevante Pyrolyse-Rohstoffe und -Produkte .....	27
2.3.1	Relevante Pyrolyse-Rohstoffe .....	27
2.3.2	Relevante gasförmige Pyrolyse-Produkte .....	30
2.3.3	Relevante feste Pyrolyse-Produkte .....	33
2.4	Analytische Methoden .....	35
2.4.1	Gas-Analytik .....	35
2.4.2	Analytik der kondensierten Phase .....	38
2.4.3	Feststoff-Analytik .....	39
<b>3.</b>	<b>Experimentelle &amp; numerische Methoden.....</b>	<b>44</b>
3.1	Experimenteller Versuchsaufbau.....	44
3.2	Versuchsdurchführung und -auswertung.....	47
3.2.1	Versuchsdurchführung .....	47
3.2.2	Auswertungsroutine der experimentellen Ergebnisse .....	50

3.2.3	Charakterisierungsmethoden .....	52
3.3	Prozessmodellierung & Kostenkalkulation .....	55
3.3.1	Prozessmodellierung .....	55
3.3.2	Kostenkalkulation .....	58
3.4	Thermodynamische & kinetische Modellierung .....	60
<b>4.</b>	<b>Übersicht der Publikationen .....</b>	<b>63</b>
4.1	Für die Dissertation relevante Publikationen .....	63
4.1.1	Reaktionstechnische Studien .....	64
4.1.2	Charakterisierung des entstehenden Kohlenstoffs .....	64
4.1.3	Experimentelle Parameterstudien .....	65
4.1.4	Techno-ökonomische Studie .....	65
4.2	Weiterführende Publikationen .....	66
<b>5.</b>	<b>Untersuchung des Reaktionsnetzwerks .....</b>	<b>68</b>
5.1	Pyrolyse von Methan .....	69
5.2	Pyrolyse von Biogas .....	73
5.3	Zusammenfassung .....	78
<b>6.</b>	<b>Wasserstoff-Inhibierung im Reaktionsnetzwerk .....</b>	<b>80</b>
6.1	Thermodynamisches Gleichgewicht .....	81
6.2	Einfluss der Temperatur .....	82
6.3	Einfluss der Verweilzeit .....	84
6.4	Einfluss des Verdünnungsverhältnisses .....	85
6.5	Einfluss des Drucks .....	87
6.6	Zusammenfassung .....	90
<b>7.</b>	<b>Charakterisierung des entstehenden Kohlenstoffs .....</b>	<b>92</b>
7.1	Unterscheidung & Auswahl der verschiedenen Proben .....	93
7.2	Charakterisierung von Proben aus dem Leerrohr .....	95
7.2.1	Einfluss der Temperatur .....	95
7.2.2	Einfluss der Verweilzeit .....	100
7.3	Charakterisierung von Festbett-Proben .....	103

7.3.1	Einfluss der Temperatur .....	103
7.3.2	Einfluss der Verweilzeit .....	108
7.4	Perspektiven für mögliche Anwendungsgebiete.....	111
7.5	Zusammenfassung.....	115
<b>8.</b>	<b>Parameterstudie mit Erdgas als Feed .....</b>	<b>117</b>
8.1	Rolle der höheren Kohlenwasserstoffe.....	118
8.2	Einfluss eines kohlenstoffhaltigen Festbetts.....	127
8.3	Zusammenfassung.....	129
<b>9.</b>	<b>Parameterstudie mit Biogas als Feed .....</b>	<b>132</b>
9.1	Einfluss der Temperatur .....	134
9.2	Einfluss der Verweilzeit und der Biogaszusammensetzung .....	135
9.3	Einfluss eines kohlenstoffhaltigen Festbetts.....	140
9.4	Zusammenfassung.....	143
<b>10.</b>	<b>Techno-ökonomische Studie .....</b>	<b>146</b>
10.1	Erdgas-zu-Wasserstoff .....	148
10.1.1	China.....	148
10.1.2	Vereinigte Staaten von Amerika.....	151
10.1.3	Deutschland.....	155
10.1.4	Saudi-Arabien.....	157
10.1.5	Überblick der Standorte.....	160
10.2	Biogas-zu-Synthesegas .....	164
10.2.1	China.....	164
10.2.2	Vereinigte Staaten von Amerika.....	166
10.2.3	Deutschland.....	168
10.2.4	Türkei.....	170
10.2.5	Überblick der Standorte.....	173
10.3	Zusammenfassung.....	176
<b>11.</b>	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick .....</b>	<b>179</b>

<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>185</b>
<b>Nomenklatur .....</b>	<b>200</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>204</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>206</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>216</b>
Beiträge der Co-Autoren .....	216
Untersuchung des Reaktionsnetzwerks .....	221
Wasserstoff-Inhibierung im Reaktionsnetzwerk .....	223
Details zur Prozesssimulation .....	224
<b>Publikationen &amp; Konferenzbeiträge .....</b>	<b>225</b>
<b>Lebenslauf .....</b>	<b>229</b>



# 1. Einleitung & Zielsetzung

Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) wird als wichtige Basischemikalie in der chemischen Industrie verwendet, beispielsweise für das Haber-Bosch-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak, und gilt als wichtiger Energieträger zum Erreichen der im Pariser Abkommen sowie im Green Deal der Europäischen Union definierten Ziele [1-13]. Neue Anwendungsgebiete im Bereich der Energie- [10, 14-16] und Mobilitätswirtschaft [4, 9, 17-18] werden perspektivisch den weltweiten Bedarf an Wasserstoff signifikant erhöhen; so wird prognostiziert, dass dieser von derzeit ca. 95 Millionen Tonnen auf 270 bis 585 Millionen Tonnen steigen wird [19].

Ein weiterer Grundbaustein der Industrie ist Kohlenstoff, dessen Anwendungsmöglichkeiten vielfältig sind. So kann er beispielsweise für Elektrodenmaterialien [20-21], Kohlefaserverstärkungen [22-23] oder sogar im medizinischen Bereich [24-25] verwendet werden. Hauptsächlich wird Kohlenstoff allerdings als sogenanntes Carbon Black (CB) verwendet: Mit einem derzeitigem jährlichen Bedarf von ca. 15 Millionen Tonnen, welcher bis zum Jahr 2035 auf 24 Millionen Tonnen steigen soll [26], wird diese Art von Kohlenstoff als verstärkendes und farbgebendes Material in Reifen, Gummi, Kunststoffe oder auch in Tinte eingesetzt [27-29].

## 1.1 Synthese von Wasserstoff und Kohlenstoff

Derzeit wird Wasserstoff hauptsächlich aus fossilen Energieträgern, beispielsweise Erdgas oder Kohle, hergestellt. Das am weitesten verbreitete Verfahren stellt die Dampfreformierung von Methan (*Steam Methane Reforming* – SMR) dar [30-32]. Hierbei wird Methan ( $\text{CH}_4$ ) mit Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) bei Temperaturen über 800 °C auf Nickel-basierten Katalysatoren nach Gleichung 1.1 umgesetzt.



Eine weitere Route zur Herstellung von Wasserstoff bietet die Kohlevergasung [33-36]. In diesem Prozess wird Kohle unter Zugabe von Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Wasserdampf zu einem brennbaren Synthesegas, das aus Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) und

Wasserstoff besteht, bei Temperaturen über 800 °C nach Gleichung 1.2 und Gleichung 1.3 umgesetzt, wobei in Nebenreaktionen ebenfalls CO<sub>2</sub> entsteht.



Auch weitere Prozesse zur Herstellung von Synthesegas bzw. Wasserstoff, wie die Partielle Oxidation (POX) von Methan [37] oder die Autotherme Reformierung (ATR) von Methan [38], sind wie die Kohlevergasung als auch die Dampfreformierung mit erheblichen CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden [39-40]; so ist die Wasserstoffindustrie bereits jetzt für ca. 3% der globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen verantwortlich [41]. Werden darüber hinaus noch indirekte Emissionen aus der Förderung von Erdgas und Kohle berücksichtigt, wird deutlich, dass eine Reduktion dieser Emissionen immer dringlicher wird.

Zumindest die direkten Emissionen dieser Prozesse lassen sich beispielsweise mit Carbon Capture and Storage (CCS) verringern: Bei diesen Verfahren wird das vom Produktgas abgeschiedene CO<sub>2</sub> in tiefen geologischen Formationen, meist Unterwasser, gespeichert [42-43]. Allerdings sorgen neben hohen Kosten für Installation und Betrieb vor allem potentielle Risiken wie mögliche CO<sub>2</sub>-Leckagen für umwelt- und sicherheitstechnische Diskussionen bezüglich dieser Technologie.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Wasserstoff ohne direkte oder indirekte Emissionen bietet die Elektrolyse von Wasser, nach Gleichung 1.4, unter Verwendung von Strom aus erneuerbaren Quellen [44-47].



Während dieses Verfahren sauberen Wasserstoff produzieren kann, müssen erhebliche Energiekosten berücksichtigt werden. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren nur an solchen Standorten, in denen Strom günstig aus erneuerbaren Quellen generiert werden kann, sinnvoll und kann daher nicht beliebig als Ersatz für herkömmliche Produktionsanlagen verwendet werden.

Carbon Black hingegen wird meist in sogenannten Furnace-Verfahren hergestellt [29, 48-50]. Bei diesem Prozess werden fossile Brennstoffe wie Erdgas oder Kohle in einem Hochtemperaturreaktor in Anwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff, oft auf Nickel-basierten Katalysatoren, verbrannt. Sowohl die direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen, die bei der Verbrennung entstehen, als auch die indirekten Emissionen in Folge der Rohstoffförderung verschlechtern die Umweltbilanz dieses Verfahrens erheblich.

## 1.2 Pyrolyseprozesse als Alternative

Pyrolyseprozesse zersetzen organische Verbindungen, beispielsweise Methan, ohne Sauerstoffzufuhr, wobei fester Kohlenstoff und Wasserstoff die Hauptprodukte darstellen. Auf diese Weise bieten sie die Möglichkeit, diese beiden wichtigen Chemikalien ohne direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen herzustellen. Charakteristisch für Pyrolyseprozesse ist ihre endotherme Natur, wodurch hohe Temperaturen erforderlich sind, um technisch ausreichend hohe Umsätze zu erzielen.

Insbesondere die Pyrolyse von Methan in seine Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoff genießt hohes Interesse sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie [51-62] als klimafreundliche Alternative zu SMR, POX, ATR, Kohlevergasung und Furnace-Verfahren sowie kostengünstige Alternative zur Wasserelektrolyse.

Diese endotherme Zersetzungsreaktion kann beispielsweise katalytisch durchgeführt werden, wobei vor allem metallische Katalysatoren infrage kommen [63-65]. Diese bieten den Vorteil, dass die Pyrolyse bereits bei Temperaturen unter 800 °C mit technisch relevanten Umsätzen durchgeführt werden kann. Allerdings leiden diese Materialien stark unter Verkokung, sodass sie regelmäßig regeneriert werden müssen. Außerdem enthält der hergestellte Kohlenstoff oftmals metallische Verunreinigungen, was eine mögliche Verwertbarkeit erschwert.

Diese Nachteile sind irrelevant bei einer thermischen Pyrolyse ohne Katalysator [57, 59, 66-72]. Allerdings werden für diese Reaktorführung Temperaturen von über 1000 °C benötigt. Die Vorteile einer katalytischen und einer thermischen Pyrolyse lassen sich kombinieren, wenn kohlenstoffhaltige Materialien als Schüttung im Reaktor verwendet werden [57, 66, 73-79]. In dem resultierenden quasi-autokatalytischen Prozess scheidet sich der entstehende Kohlenstoff vor allem auf der Oberfläche der vorgelegten Kohlenstoffpartikel ab.

Als am meistverbreitete Methanquelle gilt fossiles Erdgas, dessen Förderung und Transport zusätzlich mit Treibhausgasemissionen verbunden ist [80-81]. Biogas, welches beispielsweise aus der Fermentierung von Agrarabfällen gewonnen werden kann, würde eine erneuerbare, alternative Methanquelle bieten [47, 82-89]. Darüber hinaus enthält Biogas bis zu 50% CO<sub>2</sub>, was den Pyrolyseprozess zu einer aktiven CO<sub>2</sub>-Senke transformieren würde.

## 1.3 Zielsetzungen dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es zunächst das Reaktionsnetzwerk der Pyrolyse von Methan und Biogas zu untersuchen. Dabei sollen durch orts aufgelöste Messungen der

Gasphasenzusammensetzungen innerhalb eines Hochtemperaturreaktors geklärt werden, inwieweit Nebenkomponenten wie  $C_2$ -Spezies oder Benzol gebildet werden. Darüber hinaus soll für Biogas als Feed untersucht werden, welche weiteren Reaktionen aufgrund der Präsenz von  $CO_2$  berücksichtigt werden müssen und inwieweit diese Reaktionen die Pyrolyse beeinflussen. Sowohl für Methan als auch für Biogas sollen mithilfe dieser experimentellen Daten zusätzlich bereits entwickelte Reaktormodelle, die sowohl Gasphasenzusammensetzung als auch Feststoffbildung vorhersagen können, validiert und optimiert werden. Des Weiteren soll untersucht werden, inwieweit sich die Präsenz von reaktivem Wasserstoff als Verdünnungsgas, im Vergleich zu einer inerten Verdünnung, auf das Reaktionsnetzwerk auswirkt.

Neben den reaktionstechnischen Untersuchungen soll der im Rahmen der Pyrolyse gebildete Kohlenstoff hinsichtlich seiner Zusammensetzung, Morphologie, Oberfläche und seines Graphitisierungsgrades umfassend charakterisiert werden. Dabei soll bestimmt werden, inwieweit sich die Bildung von Kohlenstoff mit einer entsprechenden Reaktorkonfiguration steuern lässt. Insbesondere soll der Kohlenstoff hinsichtlich einer potentiellen Verwertbarkeit, beispielsweise als Carbon Black, analysiert werden. Zu diesem Zweck sollen etwaige hochsiedende Kohlenwasserstoffe, welche Intermediate im Pyrolysemechanismus darstellen aber auch stark reguliert sind, identifiziert werden. Insbesondere soll eine potentielle verstärkende Wirkung des Kohlenstoffs in einem Kautschukgemisch untersucht werden.

Darauffolgend soll in experimentellen Parameterstudien sowohl für Erdgas als auch für Biogas der Einfluss von Prozessparametern, wie Temperatur, Verweilzeit, Verdünnungsverhältnis oder Biogaszusammensetzung, sowie eines kohlenstoffhaltigen Festbetts auf den Methanumsatz, den  $CO_2$ -Umsatz, die Wasserstoffselektivität und die Kohlenstoffausbeute untersucht werden. Dabei sollen optimale Prozessparameter bestimmt werden, welche für einen technischen Prozess besonders attraktiv sein können.

Mit den erhaltenen Ergebnissen aus den kinetischen Experimenten sowie der Charakterisierung soll abschließend in einer techno-ökonomischen Studie die ökonomische und ökologische Durchführbarkeit eines Pyrolyseprozesses mit Erdgas oder Biogas als Feed bewertet werden. Dabei soll der Einfluss von Prozessparametern, standortabhängigen Parametern sowie des Kohlenstoffpreises auf die Produktionskosten und die  $CO_2$ -Bilanz des Gesamtverfahrens bestimmt werden.

## 2. Theoretische Grundlagen & Stand der Technik

In diesem Kapitel werden zunächst die physikalisch-chemischen Grundlagen der Pyrolyse im Detail beschrieben, um ein fundamentales Verständnis über die im Rahmen von Zersetzungsreaktionen ablaufenden molekularen Prozesse aufzubauen. Es folgt ein Überblick der technischen Pyrolyseprozesse sowie relevanter Rohstoffe und Pyrolyseprodukte, wobei anhand Forschungsarbeiten aus der Literatur der aktuelle Stand der Technik beschrieben wird. Abschließend werden die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden dargestellt.

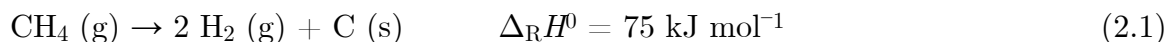
### 2.1 Physikalisch-chemische Grundlagen

Im Folgenden wird die Pyrolyse von Methan energetisch betrachtet sowie in diesem Kontext etwaige thermodynamische Rahmenbedingungen erläutert. Außerdem werden die zugrundeliegenden detaillierten Reaktionsmechanismen der thermischen und katalytischen Pyrolyse beschrieben, um die auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse herauszuarbeiten.

#### 2.1.1 Thermodynamische & energetische Betrachtung

Gleichung 2.1 stellt die endotherme Globalreaktion der Pyrolyse von Methan in seine elementaren Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoff dar [61-62]. Aus dieser Gleichung wird zum einen ersichtlich, dass in der Gasphase bei Vollumsatz aus einem Mol Methan stöchiometrisch zwei Mol Wasserstoff gebildet werden, was zu einer Verdopplung des Reaktionsvolumens führt. Zum anderen ist zu erkennen, dass neben gasförmigen Wasserstoff fester Kohlenstoff als zweites Produkt gebildet wird. Folglich handelt es sich bei der Methanpyrolyse, im Gegensatz zu herkömmlichen Wasserstoff-Herstellungsverfahren um einen Zweiphasenprozess. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass kein  $\text{CO}_2$  im Rahmen der Reaktion gebildet wird, wodurch keine Primäremissionen in diesem Prozess berücksichtigt werden müssen. Dies

unterstreicht die ökologische Attraktivität des Prozesses insbesondere im Vergleich zur Dampfreformierung.



Eine nähere Betrachtung der Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_{\text{R}}H^0$ ) deutet auf das energetische Potential des Prozesses: Bei Standardbedingungen benötigt die Pyrolyse ca.  $38 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$ . Dieser Wert liegt deutlich unter der Standardreaktionsenthalpie der Dampfreformierung, bei der einschließlich der Verdampfungsenthalpie des Wassers,  $63 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$  erforderlich sind. Die Wasserelektrolyse hingegen verfügt mit  $285 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$  über die höchste Standardreaktionsenthalpie unter den relevanten Herstellungsverfahren von Wasserstoff. [62]

Eine Massen- und Energiebilanz (Gleichung 2.2 und Gleichung 2.3) veranschaulicht sowohl das energetische Potential des Prozesses als auch das gravimetrische Ausmaß des anfallenden Kohlenstoffs [62].



Aus Gleichung 2.2 veranschaulicht, dass massenbezogen Kohlenstoff das Hauptprodukt und Wasserstoff das Nebenprodukt der Methanpyrolyse ist. Dies unterstreicht die Relevanz einer möglichen Weiterverwertung des Kohlenstoffs, beispielsweise Automobil- oder Kunststoffindustrie, für einen technischen Pyrolyseprozess. Eine weitere Möglichkeit bietet die Lagerung des festen Kohlenstoffs, welche verglichen zu gasförmigem  $\text{CO}_2$  sich deutlich einfacher gestaltet. Des Weiteren ist in der Energiebilanz (Gleichung 2.3) zu erkennen, dass sich der Heizwert, die bei Verbrennung maximal nutzbare thermische Energie, des Produktgases im Vergleich zum Eduktgas um mehr als die Hälfte verringert. Dementsprechend eignet sich der Pyrolyseprozess vor allem für eine anschließende stoffliche Verwertung des Wasserstoffs, beispielsweise zu Ammoniak oder Methanol [90-93].

Während die dargestellten Reaktionsenthalpien sowie die Massen- und Energiebilanz hauptsächlich einen qualitativen Einblick und Vergleich der verschiedenen Prozesse erlauben, müssen für eine konkretere Beurteilung der Durchführbarkeit des Prozesses zunächst die thermodynamischen Rahmenbedingungen geklärt werden. Diesbezüglich ist in Abbildung 2.1 der Gleichgewichtsumsatz von Methan über der Temperatur dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass in der Theorie bereits ab einer Temperatur von knapp  $500 \text{ °C}$  ein Methanumsatz über 20% möglich ist. In der Realität ist die Pyrolysereaktion in diesem Temperaturbereich allerdings noch stark kinetisch gehemmt: In einer rein thermischen Pyrolyse wird ein solcher Methanumsatz erst bei Temperaturen über  $1000 \text{ °C}$  erzielt [66-67].

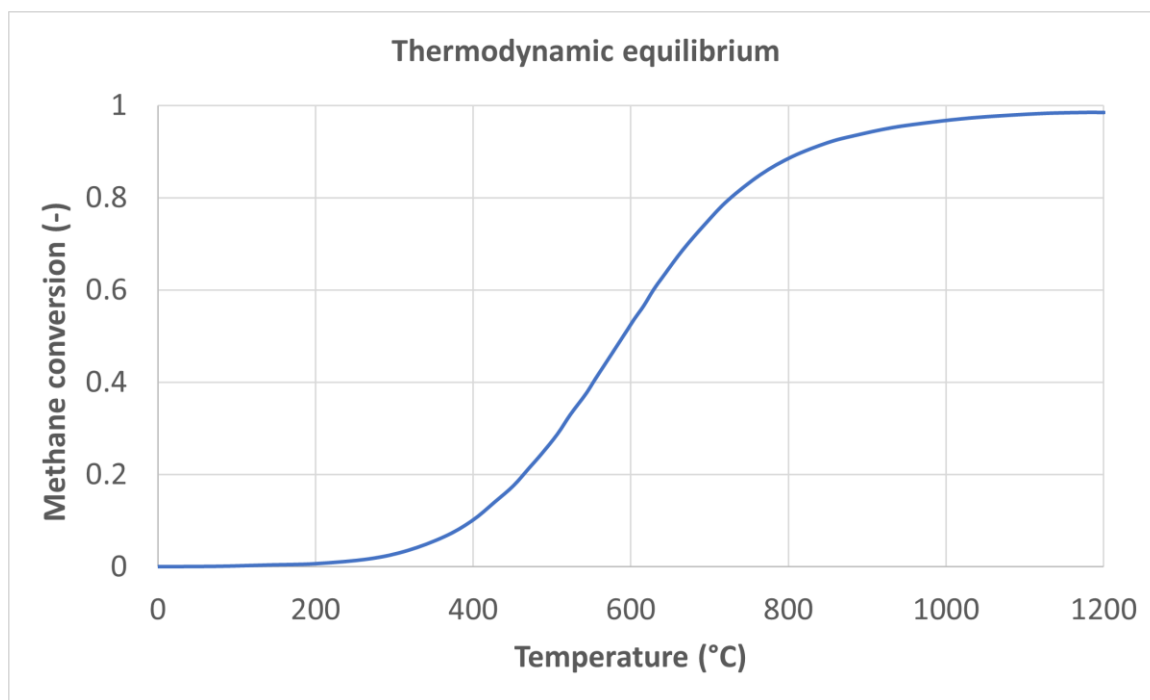


Abbildung 2.1: Gleichgewichtsumsatz von Methan als Funktion der Reaktionstemperatur.

Durch das Verwenden von Kohlenstoff-basierten Materialien, wodurch ein quasi-autokatalytischer Effekt erzielt wird, können technisch relevante Methanumsätze bereits bei Temperaturen um 1000 °C erzielt werden [73-74]. Die notwendige Reaktionstemperatur kann sogar noch weiter verringert werden, auf ca. 700 °C, wenn katalytische Materialien, wie beispielsweise Ni- oder Fe-basierte Systeme, verwendet werden. Um die Hintergründe dieser kinetischen Effekte zu verstehen, ist eine Betrachtung des Reaktionssystems zwingend notwendig.

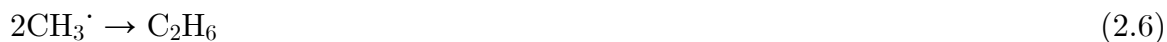
### 2.1.2 Reaktionssystem der thermischen und katalytischen Pyrolyse

Neben festem Kohlenstoff und Wasserstoff können bei der Pyrolyse diverse Nebenprodukte beobachtet werden, welche mit der Globalreaktion (Gleichung 2.1) allein nicht erklärt werden können. Hierzu gehören kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Ethan ( $C_2H_6$ ), Ethylen ( $C_2H_4$ ), Acetylen ( $C_2H_2$ ) und Propylen ( $C_3H_6$ ), aber auch höhere Kohlenwasserstoffe Benzol ( $C_6H_6$ ) oder sogenannte polyaromatische Kohlenwasserstoffe (*Polyaromatic Hydrocarbons* – PAH) [93-110]. Um die Entstehung dieser Nebenprodukte nachvollziehen zu können, müssen die auf molekularer Ebene ablaufenden Elementarreaktionen des Pyrolyseprozesses untersucht werden. Dementsprechend werden im Folgenden die Reaktionssysteme der thermischen sowie katalytischen Pyrolyse näher erläutert.

#### Reaktionssystem der thermischen Pyrolyse

Der Reaktionsmechanismus der thermischen Pyrolyse von Methan wurde bereits umfangreich studiert, beispielsweise von Angela Merkel [111]. Die meisten Studien

postulieren dabei einen radikalischen Ablauf mit der initialen Reaktion, der Zersetzung von Methan zu einem Methylradikal und einem Wasserstoffradikal (Gleichung 2.4), als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Anschließend wird Wasserstoff aus einem Wasserstoffradikal und Methan gebildet (Gleichung 2.5), gleichzeitig reagieren Methylradikale zu Ethan (Gleichung 2.6). [61, 108, 110]



Über die radikalische Dehydrierung von Ethan wird Ethylen als sekundäres Produkt gewonnen (Gleichung 2.7 und Gleichung 2.8). Zusätzlich kann das Ethanmolekül unter bestimmten Bedingungen zu zwei Methylradikalen gespalten werden (Gleichung 2.9). In einer weiteren radikalischen Dehydrierung bildet sich aus Ethylen Acetylen (Gleichung 2.10, Gleichung 2.11 und Gleichung 2.12). [61, 108, 110]<sup>1</sup>



Durch konsekutive Kopplungsreaktionen wird Benzol entweder aus Acetylen (Gleichung 2.13) oder Ethylen (Gleichung 2.14, Gleichung 2.15 und Gleichung 2.16) gebildet [61, 108, 110], wobei dies aus Gründen der Übersichtlichkeit nur zusammenfassend dargestellt ist. Die einzelnen Elementarreaktionen finden sich in der Literatur [61, 108, 110].



Die entstehenden Benzolringe reagieren darauffolgend weiter zu PAH, welche sich aus mindestens zwei aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen zusammensetzen (mit Naphtalin als einfachste PAH-Verbindung) und ihrerseits selbst als

---

<sup>1</sup> Eine Referenz am Ende eines Absatzes bezieht sich auf den gesamten Absatz.



Intermediate zur Rußbildung gelten. Dieser Wachstumsprozess läuft nach dem sog. Wasserstoff-Abstraktion-Acetylen-Addition-Mechanismus (*Hydrogen Abstraction Acetylene Addition* – HACA) ab [61, 112]. Charakteristisch für den HACA-Mechanismus ist eine repetitive Reaktionsfolge, welche aus der Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem reagierenden aromatischen Kohlenwasserstoff (AH) durch ein Wasserstoffradikal (Gleichung 2.17) und der anschließenden Addition eines Acetylenmoleküls an die Radikalstelle (Gleichung 2.18) besteht, wobei A eine aromatische Spezies darstellt.



Bei den meisten PAH-Verbindungen handelt es sich um hochsiedende, und teilweise kanzerogene, Spezies [113]. Bei unvollständiger Reaktion können sie deshalb im Rahmen der Abkühlung kondensieren, sodass sie schließlich adsorbiert auf Oberflächen, wie beispielsweise auf dem gebildeten Kohlenstoff, zu finden sind. Folglich muss bei der Auslegung eines Pyrolyse-Prozesses ein besonderes Augenmerk auf die Bildung der PAH-Verbindungen gelegt werden, wobei diese im Produktgas möglichst vermieden werden sollten, um aktuelle Anforderungen der europäischen Chemikalienverordnung zu erfüllen [114].

Ab einer gewissen Anzahl an aromatischen Ringen gilt eine PAH-Verbindung als Übergangsspezies zu festem Ruß; in der einschlägigen Literatur wird in diesem Kontext üblicherweise eine Anzahl von vier Ringen, korrespondierend zur Spezies Pyren ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ), angenommen [115-116]. Ab dieser Verbindung werden die Strukturen so stabil und groß, dass sie beginnen, sich durch Agglomeration und Wachstum zu Rußpartikeln zusammenzuschließen.

Die Rußbildung über den HACA-Mechanismus bildet allerdings nicht die einzige Möglichkeit zur Entstehung von festem Kohlenstoff; in direkter Konkurrenz zu diesem Prozess stehen Ablagerungsprozesse, in welchen fester Kohlenstoff direkt aus der Gasphase, beispielsweise aus  $\text{C}_2$  Spezies, gebildet werden kann. Dieser Vorgang ist definiert als chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) und wurde bereits umfangreich in der einschlägigen Literatur studiert [102, 104-106, 117-122]. Im Gegensatz zur Rußbildung in der homogenen Gasphase über den HACA-Mechanismus sind beim CVD-Prozess vor allem heterogene Reaktionen relevant, vereinfacht dargestellt in Gleichung 2.19, wobei  $\text{C}_x\text{H}_{2y}$  einen Kohlenwasserstoff in der Gasphase repräsentiert.



Da die korrespondierende Ablagerungsgeschwindigkeit stark von der Verweilzeit abhängt [106], müssen für eine gleichmäßige Bildung des Kohlenstoffs die

Prozessparameter dahingehend optimiert werden. Eine weitere Herausforderung bildet die Kontrolle und Steuerung der zwei konkurrierenden Mechanismen zur Bildung von festem Kohlenstoff, Rußbildung über den HACA-Prozess sowie Ablagerungen durch CVD. Eine Möglichkeit ist hierbei der Einsatz von aktiven Oberflächen im Reaktor, beispielsweise kohlenstoff-basierte Materialien oder katalytische, metall-basierte Katalysatoren. Eine Übersicht des Reaktionssystems der thermischen Pyrolyse von Methan ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

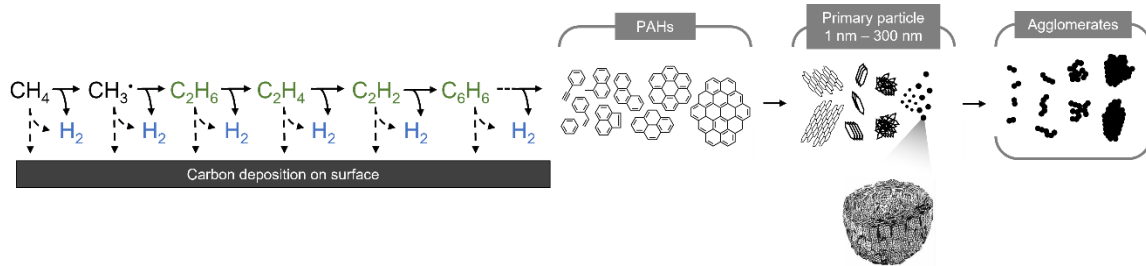
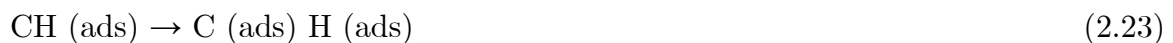


Abbildung 2.2: Schematische Übersicht des Reaktionssystems der thermischen Pyrolyse von Methan samt Ablagerungsreaktionen sowie PAH- und Rußbildung.

### Reaktionssystem der thermischen Pyrolyse auf Kohlenstoff-basierten Oberflächen

Als Reaktionsmechanismus für die Pyrolyse von Methan auf Kohlenstoffoberflächen postulierten Muradov et al. [63] eine Abfolge an verschiedenen heterogenen Reaktionen, bestehend aus Methanadsorption und -dissoziation auf den Aktivstellen (Gleichung 2.20), progressive Dissoziation unter Freisetzung von wasserstoffreichen adsorbierten Spezies (Gleichung 2.21 und Gleichung 2.22), Kristallisation und Wachstum der Kohlenstoffablagerungen (Gleichung 2.23 und Gleichung 2.24) sowie der Bildung und Desorption von Wasserstoff (Gleichung 2.25) [76].



Eine Pyrolyse auf kohlenstoff-basierten Materialien weist gegenüber der rein thermischen Katalyse einige Vorteile auf: Neben einer Herabsetzung der für einen technisch relevanten Methanumsatz notwendigen Reaktionstemperatur erlaubt ein solches System die Art der Kohlenstoffbildung zu steuern. So berichteten Mokashi et al. [123], dass beim Verwenden von Acetylenkoks als Festbett bei Temperaturen über 1000 °C Ablagerungsprozesse im Vergleich zur Rußbildung dominieren und

dadurch Kohlenstoff primär durch Wachstum der vorgelegten Kohlenstoffpartikel gebildet wird. Des Weiteren ist der vorgelegte Kohlenstoff bereits Teil des festen Produktes, wodurch eine umfangreiche Feststoffreinigung nicht zwingend notwendig ist [66, 73-74]. Verglichen mit metallischen Katalysatoren sind kohlenstoff-basierte Materialien kostengünstiger und weisen eine höhere Temperaturbeständigkeit sowie Stabilität auf. Zudem sind sie ungiftig, was eine sichere Lagerung ermöglicht [61].

Für die Aktivität von kohlenstoffhaltigen Materialien während der Pyrolyse von Methan wurde eine Reihe von potentiellen Ursachen vorgeschlagen [73, 76, 124-125]. Eine mögliche Ursache ist die spezifische Oberfläche des Materials, wobei Kohlenstoffe mit einer höheren Oberfläche eine höhere Aktivität als jene mit einer geringeren Oberfläche aufweisen [76]. Allerdings ist dieser Trend vor allem qualitativer Natur und konnte bisher nicht quantifiziert werden, was impliziert, dass die Oberfläche nicht die einzige Ursache ist, die die Aktivität der kohlenstoff-basierten Materialien beeinflusst.

Eine weitere potentielle Ursache, welche in der Literatur mit der Aktivität in Verbindung gebracht wird, ist die Präsenz von sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche [124-125]. Diesbezüglich konnte bisher allerdings der Einfluss der einzelnen sauerstoffhaltigen Spezies (C-OH, -COO- und C=O) nicht abschließend aufgeschlüsselt werden [76].

Des Weiteren kann der Graphitisierungsgrad als mögliche Ursache für die Aktivität von Kohlenstoffen in Pyrolyseprozessen betrachtet werden. In diesem Kontext untersuchten Serrano et al. [76] die Aktivität verschiedener Kohlenstoffe während der thermischen Pyrolyse von Methan, wobei die Materialien hinsichtlich der Anzahl ihrer Graphitschichten, als Indikator des Graphitisierungsgrades, mithilfe von Röntgenbeugung charakterisiert wurden. Dabei konnte eine steigende Aktivität bei geringeren Graphitisierungsgraden beobachtet werden, allerdings in schwacher Korrelation.

Die stärkste Korrelation mit der Aktivität von kohlenstoff-basierten Materialien konnte bei der Anzahl an Defekten auf der Kohlenstoffoberfläche, beispielsweise Leerstellen oder Versetzungen, festgestellt werden [63, 74, 126], welche entsprechend als wichtigste Ursache für die Aktivität ebendieser Materialien gelten. Diese hochenergetischen Defekte verringern die elektronische Stabilität in der Nähe der Graphenstrukturen, und erhöhen die Reaktivität des Kohlenstoffs. Es ist daher naheliegend, dass der Ursprung der Aktivität von Kohlenstoffen mit der Defektpopulation auf deren Oberfläche zusammenhängt [61, 76], welche insbesondere bei amorphen, ungeordneten Strukturen ausgeprägt ist. Durch Reaktion mit Methanmolekülen können sich diese Stellen bei gleichzeitiger Methanzerersetzung energetisch stabilisieren. Eine höhere Anzahl an Defekt hängt in der Regel auch mit einer größeren

spezifischen Oberfläche des Kohlenstoffs zusammen, sodass hier eine zusätzliche Korrelation besteht [76].

Kohlenstoff-basierte Materialien verfügen außerdem über unterschiedliche Stabilitäten und können auch deaktiviert werden. Die Deaktivierung hängt insbesondere von der Fähigkeit zur Anreicherung von Kohlenstoff ab, welche als Kombination aus Porengröße und spezifischer Oberfläche betrachtet werden kann [61, 127].

Folglich fassten Hamdani et al. [128] kohlenstoff-basierte Materialien entsprechend ihrer Aktivität und Konzentration an Oberflächendefekten zusammen; Während aktivierte Kohlenstoffe, wie beispielsweise CMK-3, die höchste beobachtete Aktivität aufweisen (mit Methanumsätzen bereits ab ca. 750 °C) verfügen graphitische Kohlenstoffe über die geringste Aktivität und führen erst ab ca. 1000 °C zu einem nachweislichen Methanumsatz [76].

### **Reaktionssystem der katalytischen Pyrolyse auf metallischen Oberflächen**

Die sogenannte Schwellentemperatur, ab welcher die Bildung von Wasserstoff beginnt, lässt sich durch die Verwendung von metallischen Katalysatoren noch weiter herabsetzen, wodurch bereits bei Temperaturen zwischen 500 °C und 1000 °C technisch relevante Methanumsätze erreicht werden können. In diesem Kontext wurden Systeme mit Nickel, Platin, Cobalt, Palladium, Eisen oder Kupfer als Aktivmaterialien intensiv in der einschlägigen Literatur erforscht [61, 63-65], wobei insbesondere Nickel-basierte Katalysatoren mit vergleichsweise geringen Reaktionstemperaturen zwischen 500 °C und 700 °C besonders hervorstechen.

Um die katalytische Aktivität näher zu beschreiben, wurden unterschiedliche Mechanismen postuliert, welche in molekulare [129-130] sowie dissoziative [131-132] Adsorptionsmechanismen unterteilt werden [61, 133]. Beim molekularen Mechanismus wird Methan zunächst an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert. Anschließend dissoziiert das Methanmolekül in mehreren Schritten durch Dehydrierung an der Katalysatoroberfläche. Dabei entstehen Wasserstoffatome, die sich zu Molekülen verbinden und die Oberfläche verlassen. Beim dissoziativen Mechanismus verläuft die Dehydrierung ebenfalls in mehreren Schritten. Allerdings adsorbiert das Methanmolekül an den katalytisch aktiven Stellen und führt zur Bildung chemisorbierter Methyl- und Wasserstoffradikale, wobei chemische Bindungen zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens entstehen [61, 106, 110].

Auch wenn Nickel bezüglich der katalytischen Aktivität als vielversprechendes Aktivmaterial gilt [64], sind Nickelpartikel ohne Trägermaterial anfällig für thermische Sinterung. Durch den Einsatz eines geeigneten Trägermaterials können Sintereffekte und Agglomeration verringert werden, allerdings kann die Wechselwirkung zwischen Nickel und dem Träger zur Bildung von schwer reduzierbaren Nickel-

Mischkristallen oder Spinellstrukturen führen [61]. In solchen Fällen sind die d-Orbitale des Nickels vollständig besetzt, sodass keine Elektronen von den C-H-Bindungen des Methans mehr aufgenommen werden können, was die Adsorption und Dissoziation des Methans verhindert. Durch das Hinzufügen eines zweiten Trägermaterials, wie  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{CeO}_2$ , kann die Bildung dieser schwer reduzierbaren Nickelstrukturen verhindert werden, was zu einer verbesserten Aktivität und Stabilität des Katalysators führt. Zusammenfassend muss die Wechselwirkung zwischen Träger und Nickel ausreichend stark sein, um die Agglomeration der Partikel zu verhindern und eine feine Verteilung zu gewährleisten. Allerdings darf die Wechselwirkung jedoch nicht so stark sein, dass die Bildung von aktivem metallischem Nickel unterbunden wird [61].

Eisenbasierte Katalysatoren weisen zwar eine geringere Aktivität als nickelbasierte Katalysatoren auf, sind jedoch widerstandsfähiger gegenüber Verstopfung und Vergiftung durch den gebildeten Kohlenstoff und bleiben daher auch bei Temperaturen über 600 °C aktiv [65]. Diese erhöhte Stabilität ist auf die deutlich höhere Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs durch die Eisenpartikel zurückzuführen, die um drei Größenordnungen höher ist als bei Nickel. Dadurch wird ein besseres Gleichgewicht zwischen der Produktions- und Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs erreicht. Ein weiterer Vorteil der eisenkatalysierten Reaktion ist, dass das Kohlenstoffnebenprodukt frei von schädlichen Metallen ist. Zudem ist Eisen kostengünstiger und ungiftig, was vor allem im Kontext einer großtechnischen Anwendung der Methanpyrolyse relevant ist. Auch bei Eisenpartikeln können Trägermaterialien oder Promotoren eingesetzt werden, um die katalytische Aktivität zu erhalten. Hierdurch können verschiedene Eigenschaften des Katalysators, wie etwa die Reduzierbarkeit oder die spezifische Oberfläche, beeinflusst werden, beispielsweise durch die Bildung von bimetalischen Materialien, welche verglichen mit reinem Eisen sowohl über eine höhere Aktivität als auch Stabilität verfügen. Ein geeigneter Promotor wie Cobalt oder Kupfer verbessert die Reduzierbarkeit des Katalysators, indem er die Reduktionstemperatur senkt. Auch die Vergrößerung der Oberfläche, die beispielsweise durch den Einsatz von FeMo- oder FeCo-Katalysatoren erreicht werden kann, begünstigt die Reaktion. Die Zugabe eines zweiten Metalls kann darüber hinaus die Kapazität des Eisens zur Kohlenstoffaufnahme sowie die Abscheidungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs erhöhen [61].

Die Hauptnachteile metallischer Katalysatoren liegen in ihrer schnellen Deaktivierung durch Verkokung und der Verunreinigung des produzierten Kohlenstoffs, welcher dadurch nur noch schwer vermarktet werden kann [73]. Es existieren verschiedene Methoden zur Entfernung von Kohlenstoffablagerungen auf metallischen Katalysatoren. Eine Möglichkeit besteht darin, den Katalysator durch die Verbrennung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu reinigen. Diese Methode stellt die ursprüngliche Aktivität des Katalysators temporär wieder her, allerdings ist die

Deaktivierungsgeschwindigkeit im Vergleich zu einem frischen Katalysator erhöht. Dies liegt an der Vergrößerung der Kristallite durch Partikelsinterung, dem Zerfall des Katalysators in feines Pulver sowie an der Veränderung der Metallatom-Ebenen. Zudem entstehen bei diesem Verfahren  $\text{CO}_2$ -Emissionen und es bilden sich Metalloxide, die anschließend wieder reduziert werden müssen [61].

Eine alternative Methode zur Verbrennung ist die Vergasung mit Wasserdampf oder  $\text{CO}_2$ . Bei der Vergasung mit Wasserdampf entsteht ein Gasgemisch aus  $\text{CO}_x$  und  $\text{H}_2$ , wodurch die Reduktion der Metalloxide entfällt. Allerdings ist die Vergasung zeitaufwändiger als die Verbrennung. Ein Vorteil dieser Methode ist die zusätzliche Wasserstoffproduktion, die die Gesamtausbeute erhöht, wenngleich häufig etwas Kohlenstoff im Katalysator verbleibt. Bei der  $\text{CO}_2$ -Vergasung wird  $\text{CO}$  gebildet, und obwohl der reduzierte Zustand des Metalls erhalten bleibt, sind lange Regenerationszeiten erforderlich. Diese Methode ist jedoch aufgrund der niedrigen Kohlenstoffentfernungsgeschwindigkeit und der hohen Endothermie der Reaktion nur eingeschränkt anwendbar. Unabhängig von der Verbrennung oder Vergasung von Kohlenstoffablagerungen, gilt zu beachten, dass der Katalysator trotz Regenerationsverfahren nach einer gewissen Zeit nicht mehr regenerierbar und somit unbrauchbar wird [61]. Dies hat einen signifikanten Einfluss auf die wirtschaftliche Rentabilität des entsprechenden technischen Prozesses.

## 2.2 Technische Pyrolyseprozesse

Zur großtechnischen Umsetzung der Methanpyrolyse wurden verschiedene Konzepte entwickelt, welche sich insbesondere bezüglich des Reaktordesigns, der katalytischen Materialien sowie insbesondere in der Wärmezufuhr unterscheiden [54, 60, 62]. Ein Konzept lässt sich zusammenfassen als Strömungs- und Schüttungsreaktoren, wobei letztere sich bezüglich der verwendeten Schüttung (Kohlenstoff und metallische Katalysatoren) sowie einer möglichen Bewegung der Schüttung (Festbett, Wanderbett und Wirbelschicht) unterscheiden. Weitere Konzepte unterscheiden sich vor allem in der Art der Wärmezufuhr, welche über Plasma, Mikrowellen oder aber geschmolzene Medien erfolgen kann, wobei diese Arten der Wärmezufuhr sich sowohl für eine thermische als auch für eine katalytische Methanpyrolyse eignen. Im Folgenden werden die wichtigsten Konzepte aus Industrie und Wissenschaft anhand Beispiele aus der Literatur beschrieben.

### 2.2.1 Pyrolyse in Strömungs- und Schüttungsreaktoren

Strömungsreaktoren zeichnen sich durch ihre einfache Handhabung aus, wodurch sie oft im Labormaßstab zum Einsatz kommen, beispielsweise um kinetische Studien durchzuführen. Werden solche Reaktoren mit einer Schüttung beladen, kann

die stattfindende Reaktion durch eine erhöhte Reaktionsoberfläche katalytisch beschleunigt werden. Im Folgenden werden diverse technische Pyrolyseprozesse dargestellt, zunächst in einem leeren Strömungsreaktor und anschließend in Schüttungsreaktoren. Letztere Prozesse sind weiterhin unterteilt in Festbett-, Wanderbett- sowie Wirbelschichtreaktoren.

### **Strömungsreaktoren**

In der Arbeitsgruppe von Professor Olaf Deutschmann am KIT wurden bereits erste experimentelle Arbeiten zur Pyrolyse von Methan in einem Strömungsreaktor durchgeführt. So untersuchten Lott et al. [66] die Durchführbarkeit einer rein thermischen Methanpyrolyse in einem leeren, elektrisch beheizten Hochtemperatur-Strömungsreaktor bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1600 °C. Dabei wurde ab einer Temperatur von 1400 °C annähernd Vollumsatz des Methans beobachtet. Des Weiteren wurden Ethylen, Acetylen und Benzol als wichtige Nebenprodukte in der Gasphase identifiziert. Eine auf diesen Daten basierende Reaktionsflussanalyse lieferte erste Einblicke in die im Reaktor ablaufenden Zwischenreaktionen hin zur Bildung von Kohlenstoff.

Die experimentellen Ergebnisse von Lott et al. [66] wurden außerdem als Grundlage für numerische Studien verwendet, um validierte Reaktormodelle für die thermische Pyrolyse von Methan zu entwickeln. In diesem Kontext entwickelten Mokashi et al. [67] ein mikrokinetisches Modell (bestehend aus 76 Spezies und 247 Reaktionen) für die Methanpyrolyse in einem Leerrohr, wobei durch detaillierte numerische Simulationen etwaige Elementarreaktionen sowie die daraus hervorgehende Bildung von festem Kohlenstoff in der Gasphase herausgearbeitet wurde.

### **Festbett-Reaktoren**

Ein Festbettreaktor besteht aus einem stationären Bett aus Kohlenstoff- oder Katalysator-Partikeln, durch welches Methan strömt. Der Reaktor kann unter atmosphärischem oder leicht erhöhtem Druck betrieben werden. Methan wird in den Reaktor eingeleitet und auf eine hohe Temperatur vorgewärmt, um die Pyrolysereaktion auf dem Festbett einzuleiten. Ein Verdünnungsgas (z. B. Wasserstoff oder Inertgas) kann verwendet werden, um die Wärmeverteilung zu verbessern und die Ansammlung von Kohlenstoff in der Gasphase bzw. Verstopfungen zu verhindern. Das Gas strömt durch das Bett und ermöglicht einen engen Kontakt zwischen den Methanmolekülen und dem Katalysator. Die Zersetzung von Methan in Wasserstoff und festen Kohlenstoff findet hauptsächlich an der Katalysatoroberfläche statt, wobei sich der feste Kohlenstoff auf dem Reaktorbett ansammelt. Im Falle eines katalytischen Festbetts muss dieser regelmäßig entfernt werden, um die katalytische Aktivität zu erhalten, da mit der Zeit die Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Katalysator zu einer Deaktivierung aufgrund von Porenverstopfung und

Verkapselung der aktiven Stellen führt. Eine Regeneration des Katalysators (z. B. durch oxidative oder thermische Behandlung) oder ein regelmäßiger Austausch ist erforderlich.

Festbettreaktoren sind leicht zu konstruieren und zu betreiben, insbesondere im Labor- und Pilotmaßstab. Darüber hinaus werden in der Forschung häufig zur Untersuchung der Katalysatorleistung und der Kinetik eingesetzt. Weitere Vorteile sind die vergleichsweise hohen Methanumsätze sowie die kontrollierte Bildung des Kohlenstoffs in einer definierten Zone. Allerdings verursachen die Gasströmung durch das Festbett sowie insbesondere potentielle Verstopfungen signifikante Druckdifferenzen, die mit der Größe des Reaktors und der Bettdichte zunehmen. Diese Druckdifferenzen führen dazu, dass die Morphologie des gebildeten Kohlenstoffs vom Ort der Bildung abhängt. Dies ist nachteilig für eine weitere Verwertung des Kohlenstoffs. Außerdem ist eine gleichmäßige Temperaturverteilung über das Bett schwer zu erreichen, vor allem in großen Reaktoren.

Die Arbeitsgruppe von Professor Olaf Deutschmann am KIT untersuchte intensiv die Pyrolyse von Methan in einem Festbettreaktor, wobei insbesondere theoretische Studien zur Entwicklung diverser Reaktormodelle durchgeführt wurden. So erarbeiteten Shirsath et al. [115-116] und Mokashi et al. [123] numerische Modelle zur Bildung von Kohlenstoff im Rahmen der Methanpyrolyse in einem Festbettreaktor. Diese wurde unterteilt in Rußbildung [115-116] sowie Kohlenstoffablagerung [123] und gekoppelt mit detaillierten kinetischen Modellen zur Gasphase [67, 134]. Auf diese Weise konnte die Pyrolyse von Methan in einem Festbettreaktor numerisch akkurat simuliert werden. Das resultierende Reaktormodell kann die Prozessentwicklung und das Scale-up von Pyrolyseprozessen aktiv voranbringen.

Abanades et al. [135] untersuchten die Pyrolyse von Methan in einem Festbettreaktor, welcher mithilfe von Solarstrom elektrisch indirekt beheizt wurde. Dabei wurde zwei verschiedene kommerzielle Carbon Blacks als Schüttung verwendet. Bei Reaktortemperaturen zwischen 1000 °C und 1250 °C konnten auf diese Weise nahezu Vollumsätze von Methan erreicht werden. Die Wasserstoffausbeute lag dabei bei 88%. Die Aktivität der Kohlenstoffpartikel nahm allerdings mit zunehmender Reaktionszeit ab, da Ablagerungen die Poren verstopften. Mithilfe einer semi-kontinuierlichen Partikelzufuhr konnte etwaigen Reaktorverstopfungen entgegengewirkt und ein stabiler Betrieb ermöglicht werden.

### **Wanderbett-Reaktoren**

Festbett-Konfigurationen im Kontext der Methanpyrolyse sind aufgrund von Partikelwachstum als Folge von Ablagerungsreaktionen mit Herausforderungen wie Verstopfungen und den damit verbundenen Druckdifferenzen konfrontiert. Daraus folgt, dass der resultierende Kohlenstoff sich nur mit einer begrenzt homogenen



Morphologie bildet und kann im extremsten Fall auch zu einem Betriebsabbruch führen. Um all diesen potentiellen Risiken entgegen zu wirken und um eine homogene Morphologie des gebildeten Kohlenstoffs zu gewährleisten, kann ein Wanderbett- bzw. ein Moving-Bed-Reaktor verwendet werden.

Ein Wanderbettreaktor enthält feste Partikel (z. B. Kohlenstoff, eisenbasierte Katalysatoren oder inerte Wärmeträger), die sich aufgrund der Schwerkraft nach unten bewegen, angetrieben durch einen kontrollierten Materialfluss. Das Methan strömt im Gegen- oder Gleichstrom mit dem sich bewegenden Bett und gewährleistet so einen effektiven Gas-Feststoff-Kontakt bei gleichzeitig hohem Feststoff-Feststoff-Kontakt. Ersteres ist vorteilhaft für eine hohe katalytische Aktivität aufgrund hoher Reaktionsoberfläche, letzteres ist vorteilhaft für eine effiziente Wärmeübertragung im Reaktor. Abbildung 2.3 zeigt eine entsprechende Prinzipskizze eines resistiv beheizten Wanderbettreaktors zur Pyrolyse von Methan.

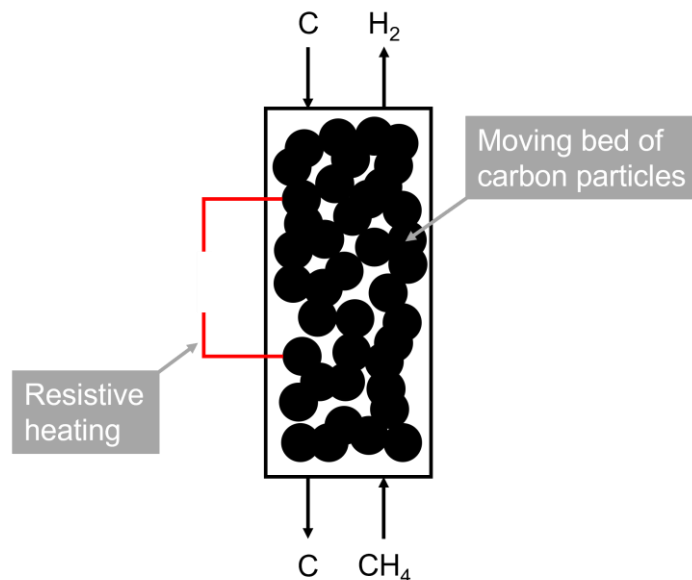


Abbildung 2.3: Prinzipskizze eines resistiv beheizten Wanderbettreaktors zur Pyrolyse von Methan.

BASF SE entwickelte eine Technologie zur Methanpyrolyse, welche auf einem Wanderbett-Konzept basiert, wobei elektrisch leitfähige Acetylenkoks-Partikel als Bettmaterial verwendet wurden [136]. Bei Reaktortemperaturen von über 1000 °C wurde Erdgas eingespeist im Gegenstrom zum kontrolliert sinkenden Bett, welches resistiv beheizt wurde. Der während der Reaktion entstehende feste Kohlenstoff lagerte sich an den sich bewegenden Partikeln ab, deren Abwärtsbewegung den kontinuierlichen Transport des Kohlenstoffs aus dem Reaktor erleichterte und eine Ansammlung und Verstopfung des Reaktors verhinderte. Das gasförmige Wasserstoffprodukt wurde am Reaktorausgang zunächst von dem festen Kohlenstoff und schließlich vom nicht umgesetzten Methan getrennt.

### Wirbelschichtreaktoren

In einem Wirbelschichtreaktor wird ein Bett aus festen Kohlenstoff- oder Katalysatorpartikeln durch einen aufwärts gerichteten Gasstrom fluidisiert. Methan wird mit einer kontrollierten Strömungsgeschwindigkeit in den Reaktor eingeleitet, wodurch sich die Partikel aufgrund von Gas-Feststoff-Wechselwirkungen wie ein Fluid verhalten und eine Wirbelschicht bilden. Diese Fluidisierung gewährleistet eine reaktionsbegünstigende große Gas-Feststoff-Kontaktfläche durch eine konstante Durchmischung der Partikel, wodurch Hot Spots minimiert und eine gleichmäßige Temperaturverteilung im gesamten Reaktor aufrechterhalten wird. Nachteil dieser Technologie ist die niedrige Feststoff-Feststoff-Kontaktfläche, welche nachteilig für eine effiziente Wärmeübertragung ist.

In diesem Zusammenhang werden die Betriebsbedingungen wie Gasdurchsatz, Temperatur und Katalysatoreigenschaften optimiert, um ein Gleichgewicht zwischen Methanumsatz, Wasserstoffausbeute und Kohlenstoffmanagement herzustellen. Insbesondere die Lebensdauer des potentiellen Katalysators ist ein kritischer Parameter, da die kontinuierliche Ablagerung von Kohlenstoff zur Deaktivierung führen kann. Dies stellt auch den Hauptnachteil eines katalytischen Wanderbettes dar, nämlich zusätzliche Kosten aufgrund der Katalysatordeaktivierung sowie eine vergleichsweise geringe Reinheit des erzeugten Kohlenstoffs aufgrund der Vermischung von Kohlenstoff und Katalysator. Eine Prinzipskizze eines extern beheizten Wirbelschichtreaktors zur Methanpyrolyse ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

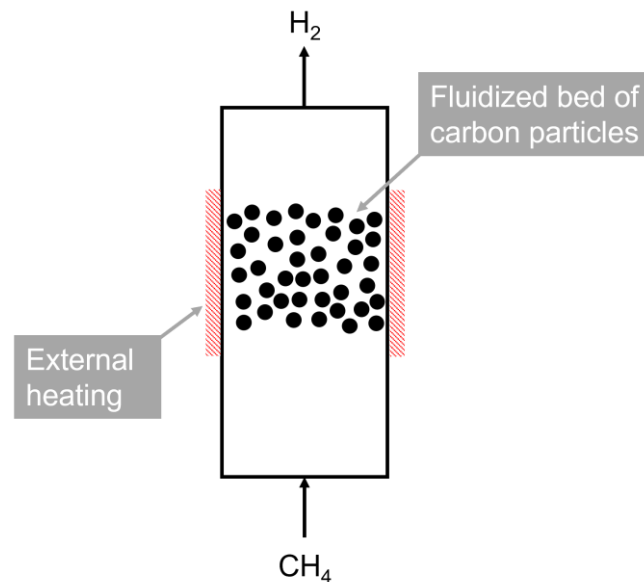


Abbildung 2.4: Prinzipskizze eines extern beheizten Wirbelschichtreaktors zur Pyrolyse von Methan.

Dunker et al. [137] untersuchten die Pyrolyse von Methan in einem Wirbelbett aus Kohlenstoffpartikeln, wobei ein Quarzreaktor im Labormaßstab verwendet wurde. Die Experimente wurden 400 bis 2000 Minuten lang mit drei Arten von Kohlenstoff,

Temperaturen zwischen 810 °C und 980 °C und Raumgeschwindigkeiten zwischen 95 und 210 h<sup>-1</sup> durchgeführt. Unter optimalen Bedingungen wurde über 40% Wasserstoff im Reaktorausgang sowie fester Kohlenstoff, der auf dem Kohlenstoffbett sich ablagert, beobachtet. Bei höheren Temperaturen (> 965 °C) kam es jedoch zur Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln. Typischerweise nahm die Wasserstoffproduktion während der ersten 50 Minuten eines Experiments ab, blieb dann über einen längeren Zeitraum annähernd konstant und fiel schließlich zwischen 1600 und 2000 Minuten auf eine niedrige Geschwindigkeit.

Bae et al. [138] untersuchten die Pyrolyse von Methan auf Nickel-basierten Katalysatorpartikeln in einer Wirbelschicht. Das System wurde kontinuierlich betrieben, wobei Wasserstoff und fester Kohlenstoff mit Katalysatorpartikeln gleichzeitig und kontinuierlich ausgetragen wurden und der Katalysator regelmäßig in den Reaktor eingespeist wurde. Bei einer durchschnittlichen Temperatur von 710 °C und einem Druck von 2 bar im Wirbelbett wurden ein stabiler Betrieb von etwa 5 Stunden bestätigt. Die maximale Kohlenstoffproduktionsgeschwindigkeit lag bei 5 kg/Tag und die Wasserstoffproduktionsgeschwindigkeit bei 1,66 kg/Tag. Die Qualität der Kohlenstoffprodukte wurde mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Raman-Spektroskopie charakterisiert und bewertet.

Pathak et al. [139] untersuchten die Methanpyrolyse in einem Semibatch-Wirbelschichtreaktor bei 950 °C und 1 bar unter Verwendung von eisenhaltigen Katalysatoren. Dabei konnten Methanumsätze von über 90% beobachtet werden bei einem C/Fe-Verhältnis von etwa 2. Mit zunehmender Verweilzeit der Gasphase nahmen die Katalysatoraktivität und die Teilchendichte ab. Mit der Ablagerung von festem Kohlenstoff auf dem eisenhaltigen Katalysator nahmen das Volumen der Wirbelschicht, das C/Fe-Verhältnis sowie der Hohlraumanteil bei konstanter Verweilzeit zu. Das graphitische Kohlenstoffprodukt sammelte sich mit zunehmender Zeit in und um die Katalysatorpartikeln an, was mit der beobachteten Abnahme der Aktivität übereinstimmt, da der Zugang von Methan zur Katalysatoroberfläche durch Diffusion durch eine zunehmend undurchlässige Graphitbarriere eingeschränkt wurde. Das C/Fe-Massenverhältnis der deaktivierten Katalysatorpartikeln wurde mit etwa 5 angegeben.

Ammendola et al. [140] untersuchten die Pyrolyse von Methan in einem Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab unter Verwendung von Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-basierten Katalysatorpartikeln bei einer Reaktortemperatur von 700 °C bis 850 °C. Dabei wurden die Auswirkungen der Gesamtdurchflussmenge, der Katalysatormenge, der Reaktionstemperatur und der CH<sub>4</sub>-Eingangskonzentration auf den CH<sub>4</sub>-Umsatz, die Menge des auf dem Katalysator abgelagerten Kohlenstoffs und die

Deaktivierungszeit untersucht. Im günstigsten Fall ( $\text{CH}_4$ -Konzentration = 5%, Reaktionstemperatur = 800 °C, Gesamtdurchsatz = 30 l/h und Katalysator-menge = 45 g) wurde ein Methanumsatz von 90% für etwa 90 min stabil erreicht. Die Relevanz von Abriebphänomenen wurde ebenfalls untersucht, da sie eine nützliche Methode zur mechanischen Regeneration des Katalysators darstellen, bei der der auf der äußeren Oberfläche der katalytischen Partikel abgelagerte Kohlenstoff entfernt wird. Zusätzlich wurden Proben von Bettkatalysatorteilchen charakterisiert, um die Menge und die Morphologie des auf der Katalysatoroberfläche abgelagerten Kohlenstoffs sowie die Oberflächenbereiche des deaktivierten Katalysators zu untersuchen. Verschiedene dimensionslose Gruppen wurden unter den verschiedenen Betriebsbedingungen verglichen, um die Rolle der verschiedenen ablaufenden Prozesse und der kontrollierenden Umwandlungsregime quantitativ zu bewerten.

### 2.2.2 Pyrolyse mit alternativen Wärmequellen

Vor dem Hintergrund der stark endothermen Zersetzungsreaktionen, welche mit hohen thermodynamischen und kinetischen Barrieren assoziiert sind, ist die angewandte Beheizung bzw. die Wärmequelle ein wichtiger Parameter bei der Auslegung eines technischen Pyrolyseprozesses. Da die Präsenz von Sauerstoff möglichst vermieden werden sollte, um etwaige Nebenreaktionen zu vermeiden und um eine möglichst hohe Wasserstoffausbeute zu gewährleisten, werden Strömungs- und Schüttungsreaktoren für eine Pyrolyse meist elektrisch beheizt. Allerdings wird in der einschlägigen Literatur auch an alternativen Beheizungsmethoden geforscht, wobei insbesondere Plasma- und Mikrowellenbasierte Reaktoren sowie geschmolzene Medien als relevante Alternativen hervorstechen. Diese Technologien werden im Folgenden näher dargestellt.

#### **Plasmabasierte Reaktoren**

Als einzige industriell bereits angewandte Technologie [141-142] gilt die Plasma-basierte Pyrolyse von Methan als die am weitesten entwickelte Pyrolyse-Methode. Der Hauptvorteil der Plasma-basierten Pyrolysetechnologien besteht in der direkten Energieübertragung auf das zu verarbeitende Gas und in einem sofortigen Ein- und Ausschaltverfahren. Während thermische und katalytische Verfahren ein langsames und kontrolliertes Aufheizen und Abkühlen erfordern, wobei die Reaktoren so lange wie möglich in Betrieb sind, können Plasmareaktoren jederzeit und ohne Auswirkungen abgeschaltet werden. Daher ist eine große Synergie mit volatillem Strom aus erneuerbaren Energiequellen möglich. Abbildung 2.5 zeigt eine Prinzipskizze eines Plasmareaktors für die Pyrolyse von Methan.

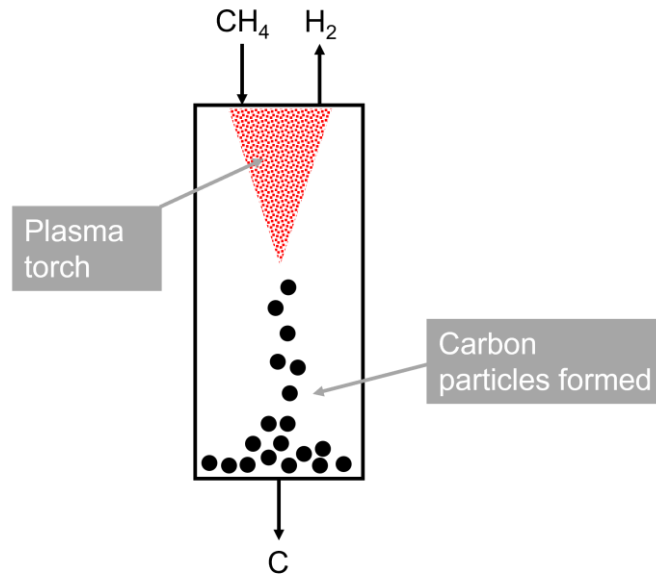


Abbildung 2.5: Prinzipskizze eines Plasmareaktors zur Pyrolyse von Methan.

Ein Plasma wird erzeugt, indem ein Gas einer externen Energiequelle ausgesetzt wird, z. B. einem elektrischen Feld, Mikrowellenstrahlung oder elektromagnetischen Wellen. Diese Energie regt die Gasmoleküle an, wodurch eine Mischung aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen entsteht. Die freien Elektronen im Plasma nehmen Energie von der externen Quelle auf und geben diese Energie durch Stöße an die umgebenden Gasmoleküle ab. Diese Kollisionen führen zu Anregung, Ionisierung und schließlich Dissoziation der Methanmoleküle. Dabei werden zwei Plasmaarten unterschieden: Im sog. thermischen Plasma befinden sich alle Komponenten im thermischen Gleichgewicht, wobei die Temperatur typischerweise über 10.000 °C liegt. Im nicht-thermischen Plasma sind die Elektronen viel heißer als die Ionen und neutralen Teilchen. Dieser Typ ist für die Methanpyrolyse energieeffizienter, erfordert aber eine genaue Steuerung. [141]

Im Kontext der Methanpyrolyse wird als typische thermische Entladung ein Lichtbogenplasma verwendet, wobei das Plasma sowohl mit Gleich- als auch mit Wechselstrom gespeist werden kann. In thermischen Lichtbogenplasmen wird die Methanpyrolyse thermisch angetrieben. Aufgrund der hohen Temperatur werden sehr hohe Methanumsätze und Wasserstoff- sowie Kohlenstoffausbeuten erreicht. Um einen stabilen, kontinuierlichen Betrieb des Plasmas zu gewährleisten, muss ein Plasmagas verwendet werden, wobei in der Regel Argon (Ar), Stickstoff (N<sub>2</sub>) oder Wasserstoff verwendet wird. [141]

Fulcheri et al. entwickelten einen Dreiphasen-Lichtbogenheizer, mit welchem umfassende Studien auf dem Gebiet der Methanpyrolyse durchgeführt wurden [142-143]. Der entwickelte Reaktor verwendete Stickstoff oder ein Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch als Plasmagas, wobei Methan separat zugeführt wurde. Die von den Fackeln mit Graphitelektroden gelieferte Eingangsleistung betrug 60-69 kW. Der

Reaktor wurde bei etwa 2270 °C und Atmosphärendruck betrieben. Mit dieser Technologie wurde nahezu ein Vollumsatz von Methan bei gleichzeitiger Ausbeute an Wasserstoff von 96% bis 99% und eine Ausbeute an festem Kohlenstoff von 92% bis 95% erreicht. Trotz des Einsatzes von Stickstoff als Plasmamittel wurden keine Cyanide nachgewiesen, wie dies in früheren Untersuchungen mit einem ähnlichen Reaktor der Fall war [143]. Eine umfassende Analyse des festen Kohlenstoffprodukts ergab, dass die stark aggregierten Partikel einen Durchmesser von 30 nm bis 50 nm aufwiesen [143]. Die Oberfläche und Morphologie des Kohlenstoffs waren dabei sehr ähnlich zu denen von kommerziellem Carbon Black.

Der von Fulcheri et al. entwickelte Prozess wurde von Monolith Materials kommerzialisiert [142]. In einer Pilotanlage konnten so neben Wasserstoff Kohlenstoffpartikel unterschiedlicher Kristallinität produziert werden, welche herkömmliches Carbon Black ersetzen können. Des Weiteren verbraucht die Pilotanlage etwa 25 kWh pro kg Wasserstoff; damit ist die Technologie deutlich weniger energieintensiv im Vergleich zur Wasserelektrolyse, welche etwa 60 kWh pro kg Wasserstoff benötigt. Es wird erwartet, dass der Energieverbrauch mit verbesserter Wärmerückgewinnung und Energieoptimierung auf 18 kWh bis 20 kWh pro kg Wasserstoff reduziert werden kann.

In einer weiteren Studie untersuchten Kim et al. die Pyrolyse von Methan in einem Hybridplasmareaktor unter Verwendung von Gleichstrom- und Hochfrequenzplasmen, wobei ein hochkristalliner Ruß mit einer stark entwickelten Oberfläche erhalten wurde [144]. Die Eigenschaften des Rußes implizierten dabei eine mögliche Anwendung in elektrischen Zellen. Der Reaktor arbeitete bei Atmosphärendruck mit Ar als Plasmamittel, wobei angenommen wurde, dass die Temperatur im Reaktor bei über 1830 °C liegt. Auch wenn die Autoren keine Angaben zu Umsatz, Selektivitäten oder Ausbeuten gemacht haben, deuteten die geringen Mengen an Methan und Acetylen im Produktgas darauf, dass die Hauptprodukte Wasserstoff und Kohlenstoff sind.

Mašláni et al. [145-146] untersuchten ebenfalls die Pyrolyse von Methan in einem Plasmabasierten Reaktor, allerdings bei Reaktortemperaturen von schätzungsweise über 2830 °C mit einem Plasmagas bestehend aus Argon und Wasser. Dabei wurde eine Ausbeute an festem Kohlenstoff von fast 60% sowie ein Wasserstoffgehalt von über 70% im Produktgas erzielt. Aufgrund der geringen Menge an Wasser im System wurde ebenfalls die Bildung von Kohlenstoffmonoxid bis zu 12% beobachtet. Insgesamt lag der Methanumsatz bei 87%.

### **Mikrowellenbasierte Reaktoren**

Als weiterer alternativer Wärmelieferant können Mikrowellen im Rahmen der Methanpyrolyse eingesetzt werden. Diese Technologie sticht durch ihre Effizienz und

Kontaktlosigkeit hervor, wodurch die Wärme dort wo sie erforderlich generiert werden kann [147]. In diesem Kontext wurde eine Mikrowellenbasierte Beheizung dazu verwendet, um Kohlenstoff-Nanoröhrchen (*Carbon Nanotubes* – CNTs) [148], Kohlefasern [149] oder Silikonkarbide [150] herzustellen. Eine entsprechende Prinzipskizze der Reaktorkonfiguration ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Dadsetan et al. [147] untersuchten die Pyrolyse von Methan in einer Wirbelschicht aus Kohlenstoffpartikeln, welche mittels Mikrowellen beheizt wurde. Dabei absorbierten die Partikel die Wellenenergie und erzeugten so ein heißes Medium von über 1200 °C. Das in den Reaktor strömende Methan zersetzte sich durch die thermische Energie, wobei eine Wasserstoffselektivität von über 90% erreicht wurde. Die Versuchsanlage wurde modular konzipiert, sodass eine dezentrale Anwendung an Orten mit Erdgas- und Stromversorgung möglich war.

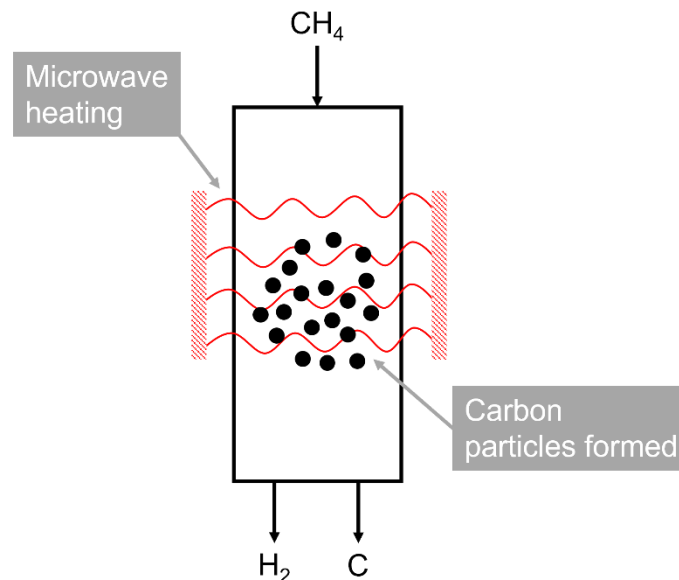


Abbildung 2.6: Prinzipskizze eines Mikrowellenbasierten Reaktors zur Pyrolyse von Methan.

In einer weiteren Studie untersuchten Dadsetan et al. [151] die Morphologie des erzeugten Kohlenstoffs mit spektroskopischen und mikroskopischen Verfahren. Die Charakterisierung zeigte dabei, dass der im mikrowellenbasierten Reaktor hergestellte pyrolytische Kohlenstoff über eine vergleichsweise hohe Reinheit verfügt und eine teilgraphitische Struktur mit lokalisierten Defekten aufweist. Außerdem wurde beobachtet, dass die Oberflächenmorphologie des Kohlenstoffs eine raue, blumenkohlartige Struktur aufweist. Eine gründliche Charakterisierung des Kohlenstoffs ergab mehrere potenzielle Anwendungen, darunter die Verwendung im Lichtbogenofen zur Stahlherstellung, als Ausgangsmaterial für die Graphitproduktion und als Anodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien bei weiterer Optimierung des Produktionsprozesses. Eine sichere Sequestrierung des Kohlenstoffs ist ebenfalls möglich, da der Kohlenstoff rein und sauerstofffrei ist, was darauf hindeutet, dass er nach der Sequestrierung über einen langen Zeitraum hinweg nicht reagiert.

Jiang et al. [152] untersuchten die katalytische Pyrolyse von Methan in einem Reaktor mit mikrowellengesteuerter Strahlungserwärmung bei Temperaturen zwischen 550 °C und 600 °C, wobei Nickel-Palladium sowie Nickel-Kupfer-Katalysatoren, beide auf Kohlenstoffnanoröhrchen, verwendet wurden. Bei beiden Katalysatoren wurde unter Mikrowellenbestrahlung ein erhöhter Methanumsatz beobachtet. Die erhöhte katalytische Aktivität wurde hypothetisch durch das Vorhandensein von freien Elektronen in den Kohlenstoffatomen innerhalb der Kohlenstoffnanoröhrchen verursacht, die es dem Träger ermöglichten, Mikrowellenenergie effektiv zu absorbieren und effizient durch Mikrowellen erhitzt zu werden. Die mikrowellenkatalytische Pyrolyse hat eine Verbesserung der Kinetik gezeigt, bei der die scheinbare Aktivierungsenergie von 45,5 kJ/mol mit konventioneller konvektiver Erwärmung auf 24,8 kJ/mol mit Mikrowellenbestrahlung fiel. Bei einer Erhöhung des Methanumsatzes um 37% änderte sich der Stromverbrauch der Mikrowellen dabei nur um 10,8%. Weitere Prozesssimulationen und techno-ökonomische Analysen zeigten dabei, dass ein potenzieller Verkaufspreis von etwa 1 €/kg Wasserstoff erzielt werden könnte [152].

### **Reaktoren mit geschmolzenen Medien als Wärmelieferant**

Eine alternative Technologie der Methanpyrolyse, welche derzeit eine große Aufmerksamkeit genießt, sind Reaktoren mit geschmolzenen Medien. Hierbei wird Methan in ein geschmolzenes Metall (z. B. Kupfer, Bismut, Gallium, Zinn) [153-160] oder in ein Salzgemisch (z. B. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid) [161-163] eingeblasen, wobei das geschmolzene Medium als Wärmespeicher und -leiter sowie als Reaktionsfläche, an der der Kohlenstoff abgeschieden wird, dient. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit können in diesen Medien gleichmäßige Temperaturprofile realisiert werden. Ein Vorteil dieser Reaktorführung ist die vergleichsweise einfache Abtrennung des Kohlenstoffs, welcher durch Abschöpfung vom flüssigen Medium getrennt werden kann. Allerdings kann das feste Produkt Verunreinigungen aufweisen, welche eine weitere Verwertung erschweren können. Ein weiterer Nachteil ist eine potentielle Korrosion der Reaktorwand durch das geschmolzene Medium, welche zu höheren Investitionskosten führen kann. Werden die beiden Hauptvarianten dieser Reaktorführung, geschmolzene Metalle und Salze, verglichen, so weisen Metalle zwar höhere Methanumsätze bei gleichen Bedingungen, aber auch höhere Verunreinigungsgrade auf. Geschmolzene Salze hingegen können aufgrund ihrer besseren Löslichkeit in Wasser vergleichsweise einfach vom Kohlenstoff abgetrennt werden [155]. Eine entsprechende Prinzipskizze dieser Reaktor-konfiguration ist in Abbildung 2.7 dargestellt.



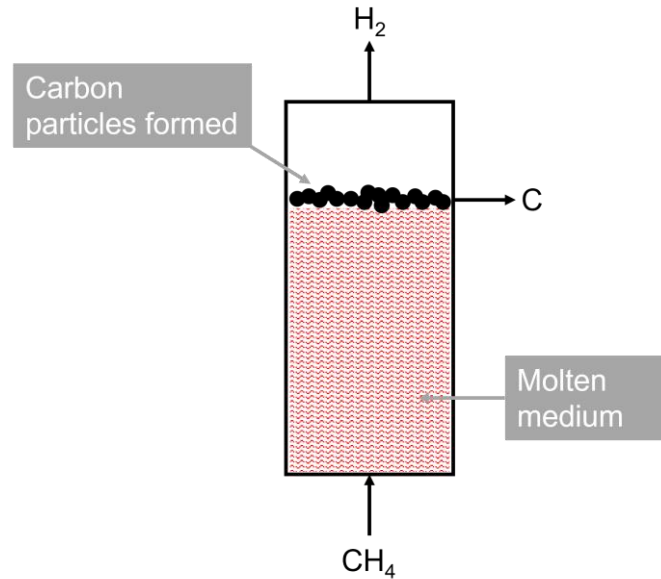


Abbildung 2.7: Prinzipskizze eines Reaktors mit geschmolzenen Medien als Wärmequelle zur Pyrolyse von Methan.

Msheik et al. [156] untersuchten die Pyrolyse von Methan in geschmolzenem Zinn und untersuchten den Einfluss verschiedener Parameter – Temperatur, Gasdurchfluss und Höhe der Schmelze – auf den Methanumsatz, wobei ein mit Solarstrom beheizter Blasenreaktor verwendet wurde. Dabei konnte ein Methanumsatz von 69% bei einer Reaktortemperatur von 1300 °C, ohne bemerkenswerte Verstopfungen, erreicht werden. Der gebildete Kohlenstoff lagerte sich vor allem an der Schmelzoberfläche ab, allerdings wurden signifikante Mengen an Zinn in diesem beobachtet.

Auch die Arbeitsgruppe von Professor Thomas Wetzel am KIT studierte die Methanpyrolyse in geschmolzenen Medien. Geißler et al. [157-158] verwendeten dazu einen mit Flüssigzinn gefüllten Quarzglas-Stahl-Blasensäulenreaktor mit zylindrischen Quarzglasringen als Füllkörperbett. Hierbei wurde der Einfluss der Flüssigmetalltemperatur (930 °C – 1175 °C), des Eduktgas-Volumenstroms (50 ml/min – 200 ml/min) sowie die Verdünnung des Eduktgases mit Stickstoff untersucht. Bei einer Flüssigmetalltemperatur von 1175 °C konnte dabei eine Wasserstoffausbeute von 78% erzielt werden, wobei der Stoffanteil etwaiger Nebenprodukte stets unter 1,5% betrug. Der hergestellte Kohlenstoff wurde als feines Pulver an der Oberfläche des Flüssigmetalls abgeschieden, bestehend aus flockigen Agglomeraten im Größenbereich von 15 µm bis 20 µm, wobei die Partikelgröße zwischen 40 nm und 100 nm variierte.

Leal Pérez et al. [159] untersuchten eine Schmelze aus Gallium als Wärmeträger für die Pyrolyse von Methan in einer Blasensäule. Hierbei konnte bei einer Blasenverweilzeit von 0,5 s und einer Temperatur von 1119 °C ein Methanumsatz von 91% erreicht werden. Charakterisierungen des festen Kohlenstoffs zeigten dabei,

dass eine weitere Verwertung als technischer Ruß möglich ist. Die experimentellen Daten flossen in eine techno-ökonomische Studie, welche zeigte, dass im Falle einer CO<sub>2</sub> Steuer von 50 €/t CO<sub>2</sub> die Pyrolyse von Methan in geschmolzenem Gallium mit konventioneller Dampfreformierung ökonomisch konkurrieren kann.

Palmer et al. [160] untersuchten eine Legierung aus Kupfer und Bismuth als geschmolzener Wärmeträger für die Pyrolyse von Methan. Während pures Kupfer und Bismuth keinen signifikanten katalytischen Effekt für die thermische Zersetzung von Methan aufweisen, konnte für die Schmelze der Legierung eine ebensolche Aktivität nachgewiesen werden. Diese katalytische Aktivität wurde zurückgeführt auf die mit Bismuth angereicherte Oberfläche, welche mit der Aktivität korrelierte. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass Bismut Ladung an Kupfer abgibt. In der stabilsten Konfiguration von dissoziiertem Methan auf diesen flüssigen Oberflächen binden sich CH<sub>3</sub>-Radikale an ein Bismut-Oberflächenatom und H-Radikale an Kupfer.

Kang et al. [161] untersuchten die Methanpyrolyse in geschmolzenen Kaliumchlorid/Manganchlorid-Gemischen in einem Blasensäulenreaktor bei Temperaturen zwischen 700 °C bis 1050 °C. Dabei sank die Aktivierungsenergie von 300 kJ/mol für reines Kaliumchlorid auf 161 kJ/mol im Falle einer Mischung. Des Weiteren konnte bei einer Temperatur von 1050 °C ein Methanumsatz von 30% sowie eine Wasserstoffselektivität von 99% erzielt werden, wobei die Pyrolysereaktion über 30 Stunden stabil blieb und einen hochgraphitischen Kohlenstoff bildete, welcher sich an der Oberfläche der Salzschnmelze ansammelte.

In einer weiteren Arbeit untersuchten Kang et al. [162] geschmolzene Eisen-Natrium-Kaliumchlorid-Salze als Wärmeträger für die Methanpyrolyse. Hierbei konnte bei einem Zusatz von 3% Eisenchlorid zu einem Natriumchlorid-Kaliumchlorid-Gemisch die Aktivierungsenergie um ca. 50% gesenkt werden. Der in der eisenhaltigen Salzmischung erzeugte feste Kohlenstoff wies eine graphitische Struktur auf, die sich von dem in der eisenfreien Eutektik erzeugten ungeordneteren Kohlenstoff unterschied, was auf einen anderen Weg der Bildung von festem Kohlenstoff hindeutete.

Sheil et al. [163] studierten Kaliumbromid-basierte Salzschnmelzen zur Pyrolyse von Methan, welche bei einer Temperatur von 950 °C in einer Blasensäule einen Methanumsatz von 5% erreichen können. Eine Zumischung von Manganchlorid lieferte dabei höhere Wasserstoffselektivitäten als die Zumischung von Magnesiumchlorid. In beiden Systemen nimmt allerdings die Wasserstoffselektivität mit zunehmender Verweilzeit ab, allerdings mit schnellerer Geschwindigkeit bei einer Magnesiumchlorid-Kaliumbromid-Mischung. Dies wurde zurückgeführt auf eine stärkere Bildung von Kohlenwasserstoffen, da Mehrfach austausch seltener auftritt. Korrespondierend dazu wiesen Manganchlorid-Kaliumbromid-Katalysatoren eine geringere

Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie einen höheren Graphitisierungsgrad auf.

## 2.3 Relevante Pyrolyse-Rohstoffe und -Produkte

Für technische Pyrolyseprozesse können verschiedene Rohstoffe verwendet werden. Während Methan, welches hauptsächlich aus Erdgas gewonnen wird, als herkömmlichstes Feedgas gilt, ist die Förderung dieses wichtigen Rohstoffs mit signifikanten CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden [80]. Eine klimafreundlichere, alternative Methanquelle stellt Biogas dar, welches aus der Fermentierung von Biomasse gewonnen werden kann, wobei aktiv CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre fixiert wird [164]. Darüber hinaus liefern Pyrolyseprozesse verschiedene Produkte, welche auch vom verwendeten Rohstoff abhängen. Während die Verwendung von Erdgas vor allem zur Bildung von vielseitig verwendbarem Wasserstoff führt, liefert ein CO<sub>2</sub>-haltiges Biogas ein Wasserstoff-Kohlenstoffmonoxid-Gemisch, welches als Synthesegas verwendet werden kann. Neben den gasförmigen Produkten wird der Pyrolyse auch fester Kohlenstoff gebildet, welcher vielseitig eingesetzt werden kann.

### 2.3.1 Relevante Pyrolyse-Rohstoffe

Im Folgenden werden für die technische Pyrolyse infrage kommenden Rohstoffe – Erdgas, Biogas und Kunststoff – hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Verfügbarkeit beschrieben.

#### Erdgas

Erdgas stellt die bedeutendste Quelle für Methan dar, allerdings enthält dieser wichtige Rohstoff neben Methan noch weitere Komponenten wie weitere Kohlenwasserstoffe, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasser oder auch Schwefelwasserstoffe [165]. Eine Übersicht der üblichen Erdgasbestandteile mit ihren korrespondierenden Stoffanteilen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

**Tabelle 2.1: Herkömmliche Erdgasbestandteile und ihre Stoffanteile [165].**

<b>Spezies</b> <b>mol.-%</b>	Methan	Ethan	Propan	n-Butan	Isobutan
	75 – 99	1 – 15	1 – 10	0 – 2	0 – 1
<b>Spezies</b> <b>mol.-%</b>	Höhere KW	Stickstoff	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	Helium
	0 – 3	0 – 15	0 – 30	0 – 30	0 – 5

Aufgrund dieser Verunreinigungen erfordert die Aufbereitung von Erdgas für die Methanpyrolyse einen energieintensiven Prozess, der die ohnehin bestehenden Kosten weiter erhöht. Insbesondere die Entfernung von CO<sub>2</sub> und Schwefelwasserstoffen stellt eine technische und wirtschaftliche Herausforderung dar. Die damit

verbundenen Kosten variieren stark in Abhängigkeit von den regionalen Erdgaspreisen, welche ihrerseits sehr volatil sein können. Diese signifikanten Preisunterschiede beeinflussen die Wirtschaftlichkeit der Methanpyrolyse erheblich, besonders in Regionen mit höheren Rohstoffkosten wie Europa.

Obwohl Erdgas aufgrund seines hohen Methangehalts als effizienter Energieträger betrachtet wird, bestehen zunehmende Bedenken bezüglich der Methan-Leckagen entlang der Wertschöpfungskette, die während der Förderung, des Transports und der Verarbeitung auftreten. Methan ist als Treibhausgas über einen Zeitraum von 100 Jahren etwa 28 bis 34 Mal klimaschädlicher als  $\text{CO}_2$ , wobei seine Wirkung auf kürzere Zeiträume von 20 Jahren sogar 84 bis 87 Mal stärker ist [166]. Schätzungen zufolge entweichen zwischen 2% und 3% des geförderten Methans entlang der Lieferkette, was die Klimavorteile von Erdgas gegenüber anderen fossilen Brennstoffen teilweise oder sogar vollständig aufhebt [80]. Diese Methan-Leckagen stellen somit ein erhebliches Hindernis für die nachhaltige Nutzung von Erdgas dar, insbesondere im Kontext der Methanpyrolyse, die als potenziell kohlenstoffarme Technologie beworben wird.

Da Erdgas außerdem eine fossile Ressource darstellt, ist es langfristig keine nachhaltige Lösung als Methanquelle für die Methanpyrolyse. Die Abhängigkeit von fossilem Erdgas steht im Widerspruch zu den weltweiten Bestrebungen, die Kohlenstoffemissionen zu reduzieren und den Übergang zu erneuerbaren Energiequellen zu beschleunigen. In diesem Zusammenhang gewinnen alternative Methanquellen, wie etwa Biogas oder synthetisch erzeugtes Methan, zunehmend an Bedeutung, um die Nachhaltigkeit dieser Technologie langfristig zu sichern.

### **Biogas**

Biogas stellt eine deutlich umweltfreundlichere Alternative zu fossilen Methanquellen dar. Es entsteht durch den biologischen Abbau organischer Verbindungen unter anaeroben Bedingungen und wird hauptsächlich aus landwirtschaftlicher Biomasse, organischen Abfällen oder Gülle gewonnen [164]. Besonders Mais, landwirtschaftliche Reststoffe sowie Lebensmittelreste oder Klärschlamm sind häufige Substrate für die Biogasproduktion. Die dabei entstehenden Gase bestehen zu einem erheblichen Teil aus Methan und Kohlenstoffdioxid, wobei die genaue Zusammensetzung von der Art und dem Zustand der eingesetzten Biomasse abhängt. Typischerweise enthält Biogas 49% – 69% Methan und 29% – 44%  $\text{CO}_2$ , wobei auch geringe Mengen an Wasserdampf, Stickstoff sowie Schwefelhaltige Verbindungen enthalten sein können [164]. Tabelle 2.2 zeigt herkömmliche Biogaszusammensetzungen. Neben des  $\text{CO}_2$ -Gehalts hängt auch der gesamte Biogasertrag, welcher abhängig von der Trockenmasse ist, von der verwendeten Biomasse ab.

Tabelle 2.2: Herkömmliche Biogasbestandteile und ihre Stoffanteile [164].

<b>Spezies</b>	Methan	CO <sub>2</sub>	Stickstoff	Sauerstoff
<b>mol.-%</b>	49 – 59	29 – 44	0,6 – 13	0,2 – 3
<b>Spezies</b>	H <sub>2</sub> S	Thiole	Sulfide	Thiophene
<b>ppm</b>	7 – 6570	0,1 – 10	0 – 5,5	0 – 0,5

Tabelle 2.3 fasst hierzu die Biogaserträge ausgewählter Biomasse-Substrate zusammen. Während Energiepflanzen, wie beispielsweise Maissilage, verglichen zu Rindergülle oder -mist höhere Biogaserträge liefern, handelt es sich bei Letzteren um Abfallprodukte, was die Attraktivität für eine zirkuläre Anwendung und eine effiziente Ressourcenverwertung erhöht.

Tabelle 2.3: Durchschnittliche Trockenmassen und Biogaserträge ausgewählter Biomasse-Substrate [167].

<b>Biomasse</b>	<b>Trockenmasse (%)</b>	<b>Biogasertrag (Nm<sup>3</sup>/t)</b>
Rindergülle	10	14
Rindermist	25	44
Grassilage	35	98
Maissilage	33	106
Apfeltrester	35	100

Der Prozess, welcher aus Biomasse Biogas herstellt, wird Anaerobe Vergärung (*Anaerobic Digestion* – AD) genannt. Dabei werden organische Substrate zu Biogas abgebaut, wobei ein mikrobielles Konsortium aus vier funktionellen Gruppen, die während des Prozesses nacheinander agieren, zum Einsatz kommt: hydrolytische Bakterien, säurebildende Bakterien, acetogene Bakterien und methanogene Archaeen [168]. Hierbei werden komplexe Verbindungen durch die hydrolytischen Bakterien in einfachere, organische Komponenten wie Proteine oder Fette gespalten, was auch als Hydrolyse bezeichnet wird. Während der anschließenden Acidogenese werden die Produkte aus der Hydrolyse durch säurebildende Bakterien zu niederen Fettsäuren wie z.B. Propionsäure gespalten. Diese reagieren schließlich in der darauffolgenden Acetogenese durch acetogene Bakterien zu Vorläufern des Biogases wie Essigsäure, Wasserstoff und CO<sub>2</sub>. In der abschließenden Methanogenese wird Methan über methanogene Archaeen gebildet. [167]

Das weltweite Biogaspotential wird auf ca. 100 bis 300 Millionen Tonnen pro Jahr geschätzt. Die derzeit genutzte Menge entspricht allerdings nur ca. 0,5% des eigentlichen Potentials [169]. Somit lässt sich derzeit nur ca. 0,3% des weltweiten H<sub>2</sub>-Bedarfs mithilfe einer Biogas-Pyrolyse decken. Falls allerdings das gesamte weltweite Biogaspotential genutzt wird, ließe sich theoretisch ca. 20% des weltweiten H<sub>2</sub>-Bedarfs decken. Allerdings muss hierbei auch der erwartete steigende H<sub>2</sub>-Bedarf berücksichtigt werden [19].

Der Haupteinsatz von Biogas in Deutschland ist die Strom- und Wärmeerzeugung durch Verbrennung in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) mit einem elektrischen Wirkungsgrad von 37,5% und einem thermischen Wirkungsgrad von 47,5% [167]. Für eine Verbrennung des Biogases ist eine Entschwefelung und eine Trocknung notwendig [170]. Soll das Biogas ins Erdgasnetz eingespeist werden, sind zusätzlich eine CO<sub>2</sub>-Entfernung und eine Brennwertanpassung notwendig [170]. In beiden Fällen müssen CO<sub>2</sub>-Emissionen aufgrund der Verbrennung berücksichtigt werden. Eine stoffliche Verwertung, beispielsweise in einer Pyrolyse, in welcher das im Biogas fixierte CO<sub>2</sub> umgesetzt wird, wäre aus einer ökologischen Perspektive demnach deutlich attraktiver.

### 2.3.2 Relevante gasförmige Pyrolyse-Produkte

Im Folgenden werden die gasförmigen Hauptprodukte der Methanpyrolyse – Wasserstoff im Falle von Erdgas als Ausgangsstoff und Synthesegas im Falle von Biogas als Ausgangsstoff – näher dargestellt. Dabei werden die herkömmlichen Produktionsmethoden, aktuelle Anwendungsmöglichkeiten sowie potentielle Anwendungsgebiete herausgearbeitet.

#### **Wasserstoff**

Wasserstoff besitzt den höchsten Energiegehalt pro Masseneinheit aller Brennstoffe (120 MJ/kg) [171], was ihn zu einem begehrten Kandidaten für Energieanwendungen macht. Seine geringe volumetrische Energiedichte erfordert jedoch fortschrittliche Speichertechnologien wie Kompression, Verflüssigung oder chemische Speicherung in Hydriden oder flüssigen organischen Wasserstoffträgern (*Liquid Organic Hydrogen Carriers* – LOHCs) [172]. Seine geringe Molekülgröße, sein hohes Diffusionsvermögen und seine geringe Dichte bieten sowohl Chancen als auch Herausforderungen bei seiner Lagerung, seinem Transport und seiner Nutzung.

Als weiterer potentieller Wasserstoffträger kann Eisen (Fe) in einem CO<sub>2</sub>-freien Kreislaufprozess, welcher in der Arbeitsgruppe von Professor Olaf Deutschmann am KIT untersucht wird, verwendet werden [173]. Hierbei wird FeO<sub>3</sub> zunächst mithilfe von Wasserstoff zu Eisen reduziert, welches anschließend als speicher- und transportierfähiger Energieträger dient. Bei Bedarf kann das Eisen durch Reaktion mit Wasserdampf wieder zu FeO<sub>3</sub> oxidiert werden, wobei Wasserstoff freigesetzt wird.

Wasserstoff kann auf verschiedenen Wegen hergestellt werden, welche entsprechend ihrer direkten und indirekten CO<sub>2</sub>-Emissionen sowie des verwendeten Rohstoffs klassifiziert werden können. Derzeit wird mehr als 90% des globalen Wasserstoffbedarfs durch CO<sub>2</sub>-intensive Prozesse unter Verwendung von fossilen Rohstoffen bereitgestellt [34]. In Industrie und Wissenschaft werden für diese verschiedenen

Wasserstoffsyntheserouten eine entsprechende Farbgebung eingeführt [174], welche in Tabelle 2.4 dargestellt ist.

**Tabelle 2.4:** Farbgebung zu den verschiedenen Produktionsrouten von Wasserstoff [174].

<b>Produktionsroute</b>	<b>Farbe</b>
Wasserelektrolyse mit Strom aus erneuerbaren Energien	Grün
Wasserelektrolyse mit Strom aus Nuklearenergie	Violett
Wasserelektrolyse mit Strom aus Biomasseverbrennung	Orange
Dampfreformierung	Grau
Dampfreformierung mit Carbon Capture and Storage	Blau
Vergasung von Schwarzkohle	Schwarz
Vergasung von Braunkohle oder Biomasse	Braun
Pyrolyse von Methan	Türkis

Mit einem jährlichen Bedarf von annähernd 100 Millionen Tonnen [175] ist Wasserstoff eine wichtige Grundchemikalie für industrielle Syntheseprozesse sowie ein potentiell wichtiger Vektor im Energie- und im Verkehrssektor. Die Nachfrage nach Wasserstoff konzentriert sich nach wie vor auf Raffinerie- und Industrieanwendungen, wo er schon seit Jahrzehnten eingesetzt wird. Hierbei spielt Wasserstoff eine zentrale Rolle als Ausgangsstoff in chemischen Prozessen, einschließlich der Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren [92] und Raffinerieverfahren zur Entschwefelung [176]. Er ist auch ein wesentlicher Bestandteil der Methanolsynthese [90] und ein Reduktionsmittel in metallurgischen Prozessen, beispielsweise bei der Direktreduktion von Eisenerz in der Stahlerzeugung [177].

Der Einsatz in neuen Anwendungen, in denen Wasserstoff eine Schlüsselrolle bei der Transformation des Energie- und Verkehrssektors auf saubere Energie spielen soll, macht weniger als 1% der weltweiten Nachfrage aus, trotz eines Wachstums von 40% im Vergleich zu 2022 [175]. In diesem Kontext ermöglicht Wasserstoff eine saubere Energiespeicherung durch die Wasserelektrolyse in großem Maßstab [16] und kann so Angebots- und Nachfrageschwankungen in erneuerbaren Energiesystemen ausgleichen. Außerdem kann Wasserstoff in Brennstoffzellen zur Stromerzeugung mit Wasser als einzigem Nebenprodukt eingesetzt werden und bietet eine saubere Alternative zu fossilen Brennstoffen [178]. Wasserstoff-Brennstoffzellen werden zunehmend im Verkehrswesen eingesetzt, insbesondere in schweren Nutzfahrzeugen, Bussen und Zügen, wo die begrenzte Reichweite und die Ladezeiten der Batterien ein kritisches Problem darstellen [18]. Dabei ist die Entwicklung einer Wasserstoffbetankungsinfrastruktur entscheidend für die Verbreitung der Brennstoffzelle. Außerdem gewinnt Wasserstoff als potenzielle Energiequelle für die Luft- und Schifffahrt zunehmend an Aufmerksamkeit [15]. Er kann auch in bestehenden Pipelines mit Erdgas gemischt werden, um die Emissionsintensität von Heizung und Stromerzeugung zu verringern [179].

Trotz seiner vielversprechenden Eigenschaften steht der Transport und Einsatz von Wasserstoff vor mehreren technischen und wirtschaftlichen Herausforderungen. Die hohen Kosten für die Produktion von grünem Wasserstoff [180], die begrenzte Infrastruktur und die Sicherheitsbedenken im Zusammenhang mit seiner Entflammbarkeit und seinem Verdampfen (aufgrund der geringen Molekülgröße) [181] müssen angegangen werden. Die Forschung im Bereich fortschrittlicher Werkstoffe, Katalysatoren und Prozessoptimierung ist für die Überwindung dieser Hindernisse von entscheidender Bedeutung.

## Synthesegas

Synthesegas ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Chemie- und Energiewirtschaft, das hauptsächlich aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid besteht und oft geringe Mengen an Kohlenstoffdioxid, Methan und Stickstoff enthalten kann [182]. Es ist ein vielseitiger Rohstoff für die Herstellung von Kraftstoffen, Chemikalien und Energie [182-183].

Synthesegas ist keine natürlich vorkommende Substanz, sondern wird aus einer Vielzahl von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen synthetisiert, darunter Kohle, Erdgas, Biomasse und sogar fester Hausmüll [182, 184-185]. Das relative Verhältnis von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid im Synthesegas hat einen erheblichen Einfluss auf die nachgeschalteten Anwendungen und wird durch das Ausgangsmaterial und die Produktionsmethode bestimmt. Dieses Verhältnis kann zusätzlich durch die Wassergas-Shift-Reaktion angepasst werden [186]. Tabelle 2.5 zeigt eine Übersicht zu Herstellungsverfahren,  $H_2/CO$ -Verhältnisse sowie Anwendungsgebiete zu Synthesegas [182].

**Tabelle 2.5: Herkömmliche Verfahren zur Synthesegasherstellung, resultierende  $H_2/CO$ -Verhältnisse sowie Anwendungsmöglichkeiten [182].**

<b>Rohstoff und Prozess</b>	<b><math>H_2/CO</math> (molar)</b>
Kohle	
• Lurgi Vergasung	3,6
• British Gas/Lurgi Vergasung	0,5
• Koppers-Totzek Vergasung	0,6
• Texaco Vergasung	0,9
Öl	
• Shell-Texaco Vergasung	1,0
Naphta	
• Rohrreformer	3,5
• Recatro-Reformer (BASF-Lurgi)	3
Erdgas	
• Rohrreformer	4,6
<b>Anwendungsmöglichkeiten</b>	<b><math>H_2/CO</math> (molar)</b>



Oxosynthese	1
Fischer-Tropsch-Synthese	2
Methanolsynthese	2
Methanisierung	3

Obwohl die Herstellung und Nutzung von Synthesegas gut etabliert ist, gibt es noch einige Herausforderungen. Schwankungen bei den Rohstoffen, hohe Kapital- und Betriebskosten und Umweltbedenken in Bezug auf CO<sub>2</sub>-Emissionen machen Fortschritte bei der Prozessgestaltung und -integration erforderlich. So kann beispielsweise die Integration von CCS in Syngas-Produktionsanlagen die Emissionen erheblich reduzieren [43, 187]. Darüber hinaus bieten Biomasse- und Waste-to-Syngas-Prozesse Wege zu einer nachhaltigen Produktion [184, 188], müssen aber weiter optimiert werden, um wirtschaftlich wettbewerbsfähig zu werden. Neue Technologien wie die Plasmavergasung und fortschrittliche katalytische Verfahren versprechen darüber hinaus eine Verbesserung der Synthesegasausbeute und -effizienz [87, 189].

### 2.3.3 Relevante feste Pyrolyse-Produkte

Neben gasförmigen Produkten entsteht in Pyrolyseprozessen vor allem auch fester Kohlenstoff, welcher massenbezogen das Hauptprodukt der Methanpyrolyse darstellt [62]. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist die Nutzung vom Kohlenstoff entscheidend für die technische, ökologische und wirtschaftliche Durchführbarkeit der Methanpyrolyse [53-54]. Die Anwendungen von festem Kohlenstoff werden von seiner Morphologie, Reinheit und seinen physikalischen Eigenschaften bestimmt, welche ihrerseits von verschiedenen Synthese- und Verarbeitungsmethoden abhängen.

Beispielsweise spielen Kohlenstoffmaterialien in Energiespeichersystemen eine entscheidende Rolle. Aktivkohle, Graphit und Graphen werden häufig als Elektrodenmaterialien in Batterien und Superkondensatoren verwendet [190-192]. Im Falle von Batterien dient Graphit als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit, chemischen Stabilität und der Fähigkeit, Lithium-Ionen einzulagern [190]. Moderne Kohlenstoffmaterialien wie Graphen werden untersucht, um die Energiedichte und die Ladegeschwindigkeit zu verbessern [191]. Darüber hinaus wird in Superkondensatoren Aktivkohle mit seiner großen Oberfläche zur schnellen Energiespeicherung und -entladung eingesetzt. Die Entwicklung hierarchischer poröser Kohlenstoffstrukturen erhöht die Leistung weiter [192].

Eine weitere mögliche Anwendung für Kohlenstoff stellt die Nutzung Carbon Black dar. Hierbei handelt es sich um eine Form des Kohlenstoffs, welcher bei der unvollständigen Verbrennung oder thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen entsteht [48-49, 193]. Seine einzigartigen Eigenschaften, wie z. B. seine große Oberfläche, thermische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit, machen ihn für diverse

Anwendungsbereiche unentbehrlich [194]. Der mit einem Anteil von 90% weltweit größte Einsatzbereich von Carbon Black liegt in Kautschuk-Anwendungen [50, 195]. Die hohe spezifische Oberfläche sowie die Partikelgröße und -struktur des Materials wirken verstärkend, sodass Produkte wie beispielsweise Reifen eine deutlich höhere Abrasionsresistenz und thermische Stabilität aufweisen. Seine tief-schwarze Farbe macht Carbon Black außerdem zu einem unverzichtbaren Pigment in Druckfarben, Beschichtungen und Kunststoffen, wobei der technische Ruß auch die UV-Stabilität und Verschleißfestigkeit verstärkt [28]. Des Weiteren kommt Carbon Black in Batterien, Kunststoffen und Beschichtungen im Rahmen von antistatischen Materialien zum Einsatz, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien erhöht wird [196].

Fester Kohlenstoff wird außerdem in großem Umfang zur Herstellung von Hochleistungsverbundwerkstoffen, sog. Kohlenstofffaserverstärkte Polymere (*Carbon Fiber Reinforced Polymers* – CFRP), verwendet [23, 197]. Diese leichten, hochfesten Materialien werden in der Luft- und Raumfahrt, der Automobilindustrie und der Sportartikelindustrie eingesetzt. Ihre außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften und ihre Korrosionsbeständigkeit machen sie ideal für strukturelle Anwendungen.

Des Weiteren tragen feste Kohlenstoffmaterialien durch Schadstoffkontrolle und Kohlenstoffbindung zur ökologischen Nachhaltigkeit bei. Beispielsweise wird Aktivkohle aufgrund ihrer großen Oberfläche und einstellbaren Porenstruktur häufig zur Entfernung, meist in Adsorptionsprozessen, von organischen Schadstoffen und Schwermetallen aus Wasser und Luft eingesetzt [198].

Darüber hinaus eignet sich fester Kohlenstoff aufgrund seiner großen Oberfläche und Porosität sowohl als Katalysator als auch als Katalysator-Träger [199-200]. Insbesondere Aktivkohle und Kohlenstoff-Nanoröhrchen, bieten eine große Oberfläche und Stabilität, was sie zu idealen Trägern für Metallkatalysatoren in Prozessen wie Hydrierungs- und Oxidationsreaktionen macht [201-202]. Graphen-basierte Materialien eignen sich aufgrund ihrer großen Oberfläche und Elektronenbeweglichkeit als Katalysatoren in der Elektrochemie für Elektrolyse- und Brennstoffzellen [44, 203].

Kohlenstoffmaterialien sind auch für neu entstehende elektronische und optoelektronische Anwendungen äußerst relevant. Die außergewöhnliche elektrische Leitfähigkeit und Biegsamkeit von Graphen wird in Sensoren, Transistoren und flexiblen Displays genutzt [204]. Kohlenstoff-Nanoröhrchen werden aufgrund ihrer bemerkenswerten elektronischen und mechanischen Eigenschaften in Feldemissions-Displays, leitfähigen Filmen und in der Hochfrequenzelektronik eingesetzt [205].

Kohlenstoff kann auch im Bauwesen eingesetzt werden: Beispielsweise verbessert die Beimischung von Kohlenstoff in Zement dessen Festigkeit und verringert die Rissbildung [206]. Alternativ kann auch Kohle als Füllstoffe in Beton verwendet werden, um die Isolierung zu verbessern und den Kohlenstoff-Fußabdruck des Materials zu verringern [207].

Des Weiteren haben Materialien auf Kohlenstoffbasis aufgrund ihrer Biokompatibilität und Funktionalisierbarkeit Potenzial im biomedizinischen Bereich. Während funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren beispielsweise für gezielte Arzneimittellabesysteme erforscht werden [208], können poröse Kohlenstoffgerüste aufgrund ihrer strukturellen Integrität und anpassbaren Eigenschaften für die Geweberegeneration eingesetzt werden [209].

Graphit oder Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe können auch in Hochtemperaturumgebungen eingesetzt werden. Dazu gehören Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt (Wärmeschutzsysteme für Wiedereintrittsfahrzeuge) [210] und im Energiesektor (Ofenauskleidungen und Elektroden in der Stahl- und Aluminiumproduktion) [21, 211].

Trotz der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten steht die Herstellung und Nutzung fester Kohlenstoffmaterialien vor einigen Herausforderungen. Insbesondere Furnace-Prozesse sind mit erheblichen CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden [50]. Darüber hinaus muss die energieintensive Natur von Prozessen wie der Kohlenstofffasersynthese und die Bedenken hinsichtlich der Umweltauswirkungen bestimmter Kohlenstoffherstellungsmethoden berücksichtigt werden. Aus verfahrenstechnischer Sicht werden die potenziellen Anwendungen für festen Kohlenstoff durch Innovationen in der Materialwissenschaft, der Prozessoptimierung und der Lebenszyklusanalyse weiter ausgebaut. Die Erforschung von biobasierten oder recycelten Rohstoffen für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien bietet vielversprechende Lösungen.

## 2.4 Analytische Methoden

Bei der Pyrolyse von Methan entstehen gasförmige, kondensierte sowie feste Produkte. Entsprechend müssen für eine umfassende Charakterisierung der Produkte die verwendeten analytischen Methoden auf die jeweilige Phase adaptiert werden. Im Folgenden werden die für Pyrolyseprozesse relevanten Charakterisierungsmethoden entsprechend der zu analysierenden Phase beschrieben.

### 2.4.1 Gas-Analytik

Gasförmige Produkte, wie beispielsweise Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf, nicht umgesetztes Methan, weitere Kohlenwasserstoffe

oder aber Inertgase, können mithilfe von Gaschromatographie (GC) sowie Massenspektrometrie (MS) qualitativ und quantitativ analysiert werden.

### Gaschromatographie

Grundlegend wird bei der Gaschromatographie ein flüssiger oder verdampfbarer Analyt über eine Trennsäule in einer Kapillare über eine stationäre Phase befördert. Die stationäre Phase kann hierzu entweder als Feststoff oder Flüssigkeit in der Trennsäule vorliegen. Grundlegend besteht ein Gaschromatograph aus einem Injektor, einem Ofen mit innenliegender Trennsäule und einem Detektor. Der Injektor dient zum Injizieren und gegebenenfalls zur Verdampfung der Probe, sollte der Analyt in flüssiger Phase vorliegen. Zudem ist am Injektor ein Trägergaseingang, damit Analyt und Trägergas gemischt in die dahinterliegende Trennstrecke eintreten können [212]. Eine entsprechende Prinzipskizze ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

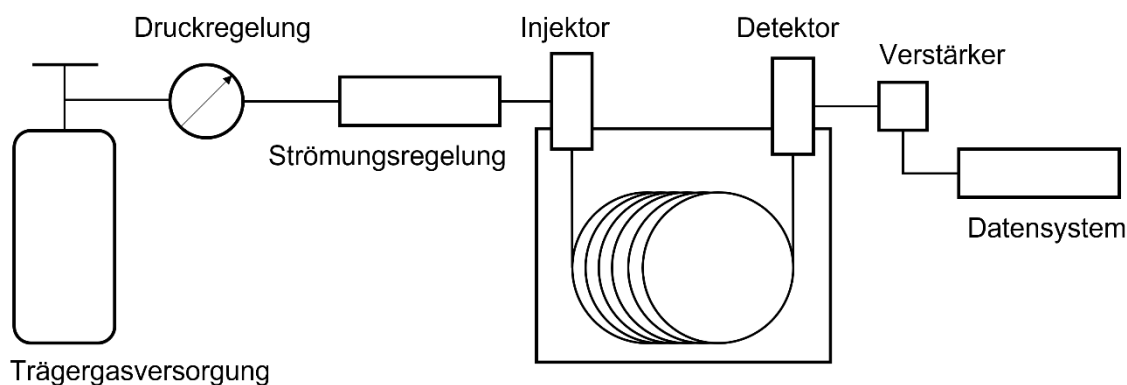


Abbildung 2.8: Prinzipskizze eines Gaschromatographen sowie des zugehörigen Datensystems.

Als Trennstrecke kann entweder eine offene Kapillarsäule oder eine gepackte Trennsäule genutzt werden. In der offenen Kapillarsäule liegt die stationäre Phase an der zylindrischen Innenwand vor, während in der gepackten Säule die stationäre Phase auf der Oberfläche von eingebrachtem feinkörnigem Material anliegt. Bei beiden Bauweisen durchströmt das Trägergas mit dem eingebrachten Analyten die Säule, während sie vom umliegenden Ofen beheizt wird [212].

Durch unterschiedliche Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase ergeben sich unterschiedliche, substanzspezifische Verweilzeiten in der Trennsäule. Der Detektor am Ende der Trennsäule registriert die ankommenden Substanzen als elektrisches Signal, wobei die Verweilzeiten in der Säule, auch Retentionszeiten genannt, und die Konzentrationen erfasst werden. Hierzu werden zum Beispiel Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) eingesetzt, welche die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des analysierten Gasstroms erfassen. Aus den Flächen unter den Peaks können die verschiedenen Stoffe quantifiziert werden.

Für organische Moleküle bei niedrigeren Nachweisgrenzen werden Flammenionisationsdetektoren (FID) genutzt. Stoffe, die die Trennstrecke verlassen, werden im

FID in einer Knallgasflamme verbrannt. Ein kleiner Teil der bei der Verbrennung entstehenden CH-Radikale werden in der Flamme zu  $\text{CHO}^+$  und Elektronen umgesetzt [212]. Der dadurch entstehende Strom wird verstärkt und zur Quantifizierung der detektierten Stoffe genutzt, da die Menge der entstehenden Ionen proportional zur Menge der verbrannten Kohlenstoffatome ist. Bei dem WLD handelt es sich um einen Universaldetektor, der alle Spezies außer dem Trägergas erfasst, während es sich beim FID um einen selektiven Detektor handelt, der speziell Kohlenwasserstoffe bzw. Substanzen mit Kohlenwasserstoffgruppen erfasst. Aus den Flächen unter den Peaks können bei beiden Detektortypen Stoffe quantitativ bestimmt werden [212].

### Massenspektrometrie

Massenspektroskopie [213] wird angewendet, um die Massen von Atomen oder Molekülen bzw. Molekülfragmenten in einer Gasphase zu bestimmen. Hierzu werden Atome und Moleküle im Vakuum in sogenannte isolierte Ionen überführt. Ein Massenspektrometer besteht grundlegend aus drei Teilen. In der Ionenquelle werden die zu analysierenden Atome ionisiert und Moleküle fragmentiert, wobei die Fragmente ebenfalls ionisiert werden. Im Analysator werden diese entsprechend des Verhältnisses zwischen Masse und ihrer Ladung getrennt. Hierzu kann ein Quadrupol-Ionen-Analysator verwendet werden, welcher aus vier parallel zueinander angeordneten Stabelektroden besteht. Dabei bilden jeweils zwei Elektroden ein elektrisches Feld und werden mit Gleichspannung beaufschlagt, während eine überlagerte hochfrequente Wechselspannung ein schwingendes Hochfrequenzfeld erzeugt [214]. Abbildung 2.9 zeigt eine Prinzipskizze eines Quadrupol-Analysators.

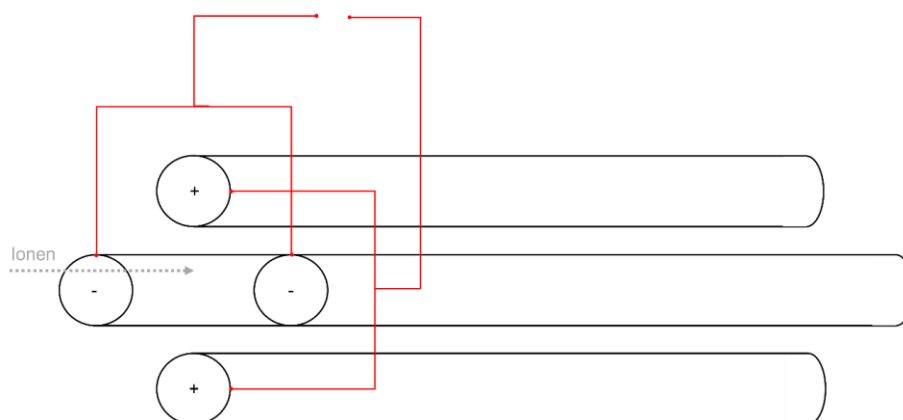


Abbildung 2.9: Prinzipskizze eines Quadrupol-Massenspektrometers.

Die zuvor ionisierten Moleküle werden zwischen den Elektroden hindurchgeführt und zu einer massenabhängigen Schwingung angeregt. Je nach Verhältnis zwischen Masse und Ladung können die Ionen den Quadrupol passieren, oder werden nach außen abgelenkt und somit vom Detektor nicht registriert. Im Detektor werden die auftreffenden Ionen registriert, indem diese auf eine Dynode treffen, eine Elektrode mit einer bestimmten Ladung. Diese wiederum emittiert durch das Auftreffen des

Ions selbst Elektronen. Von der Intensität der Signale lassen sich Rückschlüsse auf die Häufigkeit der analysierten Ionen ziehen.

### 2.4.2 Analytik der kondensierten Phase

Als Nebenprodukte der Methanpyrolyse können auch kondensierte Spezies auftreten, wie beispielsweise PAH. Um diese Komponenten hinreichend zu analysieren, muss eine Abtrennung von der Feststoffoberfläche erfolgen, auf die kondensierten Spezies adsorbieren. Zur Abtrennung eignen sich Extraktionsverfahren, wie Soxhlet- und Festphasenextraktion. Beide Verfahren werden im Folgenden dargestellt.

#### **Soxhlet-Extraktion**

Durch die Soxhlet-Extraktion [215] können lösliche Analyte von Feststoffen mit Hilfe eines Lösemittels isoliert werden. Dazu wird der belegte Feststoff im sogenannten Soxhlet-Aufsatz vorgelegt. Darunter wird in einem Destillationskolben das Lösemittel durch die Zuhilfenahme eines Heizapparates verdampft. Der Dampf steigt auf und wird an einem Rückflusskühler über dem Feststoff auskondensiert. Das Kondensat tropft in den Soxhlet-Aufsatz und löst die am Feststoff adsorbierten Analyten. Sobald das Analyt-Lösemittelgemisch einen bestimmten Füllstand im Aufsatz erreichen, fließt es durch ein Heberohr nach unten in den Kolben ab. Durch das wiederholte Extrahieren mit analytfreiem Lösemittel kann der Konzentrationsgradient am Feststoff immer wieder maximiert werden, um selbst kleine Analytmengen im Feststoff zu lösen.

#### **Festphasenextraktion**

Die Festphasenextraktion (*Solid Phase Extraction* – SPE) [216] ist ein mehrstufiges Verfahren, welches zur Reinigung und Trennung von Analyten angewendet wird. Dabei handelt es sich um ein flüssig-chromatographisches Verfahren, wobei die Trennung durch unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Substanzen und Substanzgruppen mit der stationären Phase erreicht wird. Als stationäre Phase werden dafür oberflächen-modifizierte Polymere, Silicagel, Aluminiumoxid oder Ionenaustauscher eingesetzt. Diese müssen spezifisch auf die zu trennende Spezies abgestimmt sein. Grundsätzlich besteht ein SPE-Verfahren aus vier Schritten. Im ersten Abschnitt, der sogenannten Konditionierung, wird die Oberfläche des Feststoffes durch Spülung mit Lösemittel aktiviert und eventuelle Verunreinigungen entfernt. Im folgenden Schritt wird die zu analysierende Lösung hinzugegeben. Die Zielsubstanzen werden durch Adsorption an der Oberfläche zurückgehalten. Durch das Waschen des Adsorbens kann im dritten Schritt die Reinheit des Analyts am Adsorber erhöht werden. Im vierten Schritt wird der adsorbierte Stoff durch Spülung mit einer Elutionslösung desorbiert und ausgetragen. Dadurch können die in den vorherigen Schritten gewonnenen Lösungen einzeln analysiert werden.

### 2.4.3 Feststoff-Analytik

Um den im Rahmen der Methanpyrolyse entstehenden Kohlenstoff zu analysieren, kommen verschiedene Charakterisierungsmethoden infrage, welche die Struktur, Oberfläche, Graphitisierungsgrad und Morphologie des festen Produktes beschreiben können. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden herausgearbeitet.

#### Dynamische Lichtstreuung

Eine Charakterisierungsmethode für den anfallenden festen Kohlenstoff ist die Dynamische Lichtstreuung (*Dynamic Light Scattering* – DLS) [217]. Hierbei handelt es sich um eine physikalische Analysemethode zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers von Nanopartikeln und Kolloiden in Lösung. Dabei wird eine Probe, die sich in einer Lösung oder Suspension befindet, mit monochromatischem Licht bestrahlt. Das von den Partikeln gestreute Licht wird mittels eines Detektors zeitabhängig erfasst. Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung bewegen sich die Partikel in der Lösung, was zu einer kontinuierlichen Änderung der Abstände der Streuzentren führt. Diese Bewegung bewirkt Fluktuationen in der Intensität des gestreuten Lichts, die interferenziell messbar sind. Die Intensitätsschwankungen hängen von der Temperatur, der Partikelgröße und der Viskosität des Mediums ab. Aus dem gemessenen Daten kann der Diffusionskoeffizient ermittelt werden, der mit dem hydraulischen Durchmesser in Zusammenhang steht. Diese Beziehung erlaubt es, basierend auf der Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel, deren hydrodynamischen Durchmesser präzise zu bestimmen. Eine schematische Darstellung des Verfahrens ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

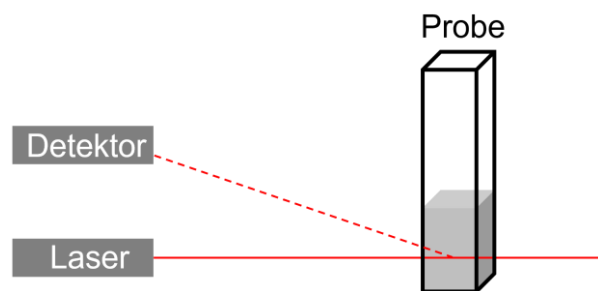


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau eines DLS-Analysegeräts.

#### Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie [218] gehört zur Gruppe der Schwingungsspektroskopieverfahren und basiert auf der Wechselwirkung von monochromatischem Licht mit Materie, wobei die Photonen Energie auf die Schwingungsmoden der Moleküle übertragen. Durch diese Wechselwirkung wird Licht gestreut, was zur Entstehung eines Spektrums führt, das verschiedene Streuprozesse widerspiegelt. Der überwiegende Teil des gestreuten Lichts wird elastisch gestreut, was bedeutet, dass die

Wellenlänge des emittierten Lichts der des einfallenden Lichts entspricht. Dieser Prozess wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Ein sehr kleiner Anteil des gestreuten Lichts (ca. 0,001% bis 0,1%) wird inelastisch gestreut und weist eine veränderte Wellenlänge auf. Diese Form der inelastischen Streuung ist als Raman-Effekt bekannt.

Bei der Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien mittels Raman-Spektroskopie zeigt sich typischerweise ein Spektrum erster Ordnung im Bereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$ , das durch zwei unscharfe Banden dominiert wird. Diese Banden entstehen durch die Überlagerung mehrerer Peaks. Besonders auffällig ist die G-Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$ , welche durch die Wechselwirkung des Lichts mit einem idealen, geordneten Graphitgitter hervorgerufen wird. Daneben sind mehrere Defektbande, darunter die D1-Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$ , die D3-Bande bei  $1500\text{ cm}^{-1}$  und die D4-Bande bei  $1200\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für ungeordnete graphitische und amorphe Kohlenstoffstrukturen. Das Intensitätsverhältnis zwischen der G- und der D1-Bande dient dabei häufig als Maß für den Grad der Graphitisierung des Materials, da es Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad der Kohlenstoffstruktur zulässt.

### **Thermogravimetrische Analyse**

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine analytische Technik, bei der die Masse einer Probe als Funktion der Temperatur oder als Funktion der Zeit bei einem bestimmten Temperaturprofil und in einer bestimmten Atmosphäre bestimmt wird. Diese Methode wird häufig in den Materialwissenschaften oder der Chemie verwendet, um die thermische Stabilität, die Zusammensetzung, die Zersetzungsmechanismen und die Reaktivität von Materialien zu untersuchen. Dazu wird die Probe in einen speziellen Probenhalter, z. B. einen Tiegel, eingebracht, der mit einer Präzisionswaage verbunden ist. Um diese Probenhalterung herum befindet sich zusätzlich ein beheizbarer Ofen, der mit einem bestimmten Gasstrom beaufschlagt werden kann. Während verschiedener Temperaturprogramme und Gaszusammensetzungen bzw. -durchflüsse um die Probe herum werden die Masse der Probe aufgezeichnet. Zur Steuerung und Aufzeichnung der Temperatur dient zudem ein Thermoelement in der Nähe der Probe. [219]

### **Stickstoff-Physisorption**

Die Stickstoff-Physisorption dient der quantitativen Größenbestimmung von Oberflächen, insbesondere von porösen Feststoffen mittels Gasadsorption. Grundlegend für die Bestimmung ist das Modell der Adsorption von Gasen in mehreren Schichten, wobei die Sorptionsenthalpie der Mehrschichtadsorption konstant ist. Hierbei ist die von Brunauer, Emmett und Teller entwickelte Methode (BET-Methode) [220] die am häufigsten angewandte Anwendung. Gewöhnlich wird die BET-Messung bei  $77\text{ K}$  mit Stickstoff als Adsorbat durchgeführt. Bei einem bekannten



Volumen des dosierten Gases und somit der Gasmenge, kann die Monolagenkapazität berechnet werden. Dafür wird auf die Probe in einer Stickstoffatmosphäre Gas in kleinen Inkrementen dosiert und der Druck gemessen, der stets unter dem Sättigungsdampfdruck liegen muss. Aus der errechneten Monolagenkapazität kann mithilfe der Avogadrozahl, der molekularen Querschnittsfläche von Stickstoff und der Masse der Probe die spezifische Oberfläche berechnet werden. Zudem kann es bei der Aufnahme der Adsorptions- und Desorptionskurve zur Hysterese kommen, sodass die Kurven nicht deckungsgleich sind. Grund dafür ist die Behinderung der Gasbewegung bei der Desorption durch Kapillarkondensation in Mesoporen der Probe mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm. Nach der Barrett-Joyner-Halenda-Methode (BJH-Methode) [221], kann unter der Annahme einer zylindrischen Porengeometrie, aus dem Druck, bei dem eine Hysterese auftritt, ein Porenradius berechnet werden, wodurch die Porengrößenverteilung abgeschätzt werden kann.

### Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (*X-Ray Diffraction* – XRD) [222] ist eine nicht-destruktive Analysemethode, die zur Untersuchung von physikalischen Eigenschaften, wie der Phasenzusammensetzung und der kristallinen Struktur von Festkörpern, eingesetzt wird. Hierbei wird ein gebündelter, monochromatischer Röntgenstrahl mit einer charakteristischen Wellenlänge unter einem definierten Winkel auf die Probe gelenkt. Die auf den Kristallgitterebenen gebeugten Röntgenstrahlen interferieren miteinander, und die resultierende Intensität der gestreuten Strahlen wird von einem Detektor erfasst. Dieser Detektor ist auf der gegenüberliegenden Seite der Quelle angeordnet und befindet sich im gleichen Winkel zur Probe. Während der Messung wird der Einfallswinkel des Röntgenstrahls kontinuierlich variiert, um eine vollständige Analyse der Probenstruktur zu ermöglichen. Gemäß der Bragg'schen Gleichung kann der Netzebenenabstand des Atomgitters aus der Wellenlänge des Röntgenstrahls und der ganzzahligen Beugungsordnung berechnet werden. Eine schematische Darstellung des Verfahrens ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

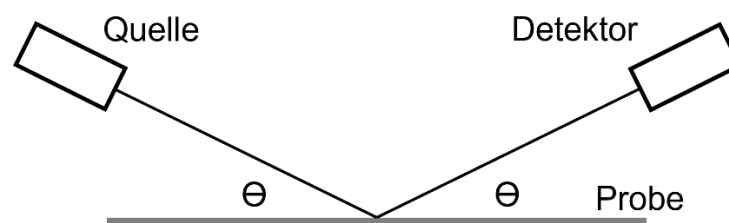


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines XRD-Analysegeräts.

Da jede Kristallstruktur einen charakteristischen Gitterabstand besitzt, kann durch die Auftragung der Intensität über den Beugungswinkel die kristallografische Zusammensetzung der Probe quantitativ bestimmt werden. Diese Methode erlaubt es,

genaue Informationen über die Phasenidentität und die relative Anordnung der Atome innerhalb des Kristallgitters zu gewinnen, indem die spezifischen Beugungsmaxima analysiert werden.

### **Optische Emissionsspektroskopie**

Ein Verfahren zur Analyse von Spurenelementen in Lösungen stellt die Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* – ICP-OES) dar. Bei der ICP-OES wird der in saurem oder wässrigem Medium gelöste Analyt in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma bei 5.000 K bis 10.000 K injiziert, wodurch der Analyt in kürzester Zeit trocknet, schmilzt und verdampft. Anschließend erfolgt die Atomisierung und Ionisierung, sowie die Anregung der Teilchen, wodurch diese elektromagnetische Strahlung emittieren. Diese wird durch eine spezielle Optik eingefangen und in die unterschiedlichen Wellenlängen aufgetrennt. Die Konzentration der einzelnen Elemente im Analyt ist dabei proportional zu der Intensität der charakteristischen Wellenlänge des Elements, wodurch eine quantitative Analyse der elementaren Zusammensetzung auf Metalle und einiger Nichtmetalle möglich ist.

### **Rasterelektronenmikroskopie**

Rasterelektronenmikroskopie (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) [223] ist ein Instrument zur hochauflösenden Abbildung und Analyse von Probenoberflächen in den Materialwissenschaften. Im Vergleich zu herkömmlichen Lichtmikroskopen, die eine maximale Auflösung von etwa 200 nm – das entspricht der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichts – erreichen, ermöglicht SEM eine Vergrößerung mit einer Auflösung von bis zu 1 nm. Dabei wird ein fokussierter Primärelektronenstrahl in einem Vakuum mithilfe von Kondensorlinsen auf die Probe gerichtet, um diese rasterförmig abzutasten. Durch inelastische Wechselwirkungen der Primärelektronen mit den Atomhüllen der Probe werden Sekundärelektronen erzeugt, die eine vergleichsweise niedrige Energie von weniger als 50 eV aufweisen. Aufgrund dieser geringen Energie entstammen die Sekundärelektronen aus einer dünnen Schicht der Probenoberfläche. Diese Elektronen werden anschließend von einem Everhart-Thornley-Detektor (ETD) angezogen und detektiert, um Informationen über die Topografie der Probenoberfläche zu gewinnen. Die Intensität der detektierten Sekundärelektronen hängt dabei von der Neigung der Probenoberfläche relativ zum Primärelektronenstrahl ab, was dazu führt, dass Kanten, stark geneigte oder raue Oberflächen im Bild heller erscheinen. Zusätzlich werden durch elastische Streuung der Primärelektronen am Atomkern Rückstreuielektronen emittiert. Diese besitzen eine Energie, die zwischen 50 eV und der ursprünglichen Energie der Primärelektronen liegt. Die Rückstreuielektronen werden von einem speziellen Rückstreuielektronendetektor nachgewiesen. Da die Rückstreuung von der Atommasse abhängt,

erscheinen schwerere Atome im Bild heller, wodurch es möglich ist, verschiedene Materialien und deren Zusammensetzung sichtbar zu machen.

### **Transmissionselektronenmikroskopie**

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [224] ist eine Methode zur hochauflösenden Abbildung und Quantifizierung von Proben im Mikrometer- bis Subnanometerbereich. Ähnlich wie bei SEM wird ein fokussierter Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, dass der Elektronenstrahl die Probe – die typischerweise eine Dicke von etwa zehn bis mehreren hundert Nanometern aufweist – vollständig durchdringt und auf einem dahinter liegenden Leuchtschirm oder einer Kamera ein Abbild der inneren Struktur erzeugt. Mit TEM können Auflösungen von bis zu 50 pm erreicht werden, was es ermöglicht, feinste Details wie Kristallgitter und Gitterdefekte sichtbar zu machen. Diese extrem hohe Auflösung macht TEM zu einem leistungsstarken Werkzeug für die Untersuchung der atomaren Struktur von Materialien, was in Bereichen wie der Materialwissenschaft von großem Nutzen ist.

## 3. Experimentelle & numerische Methoden

Dieses Kapitel beschreibt grundlegende Informationen über den verwendeten Versuchsaufbau, die allgemeine Methodik der Versuchsdurchführung und -auswertung, der Reaktor- und Prozessmodellierung sowie Kostenkalkulationen.

### 3.1 Experimenteller Versuchsaufbau

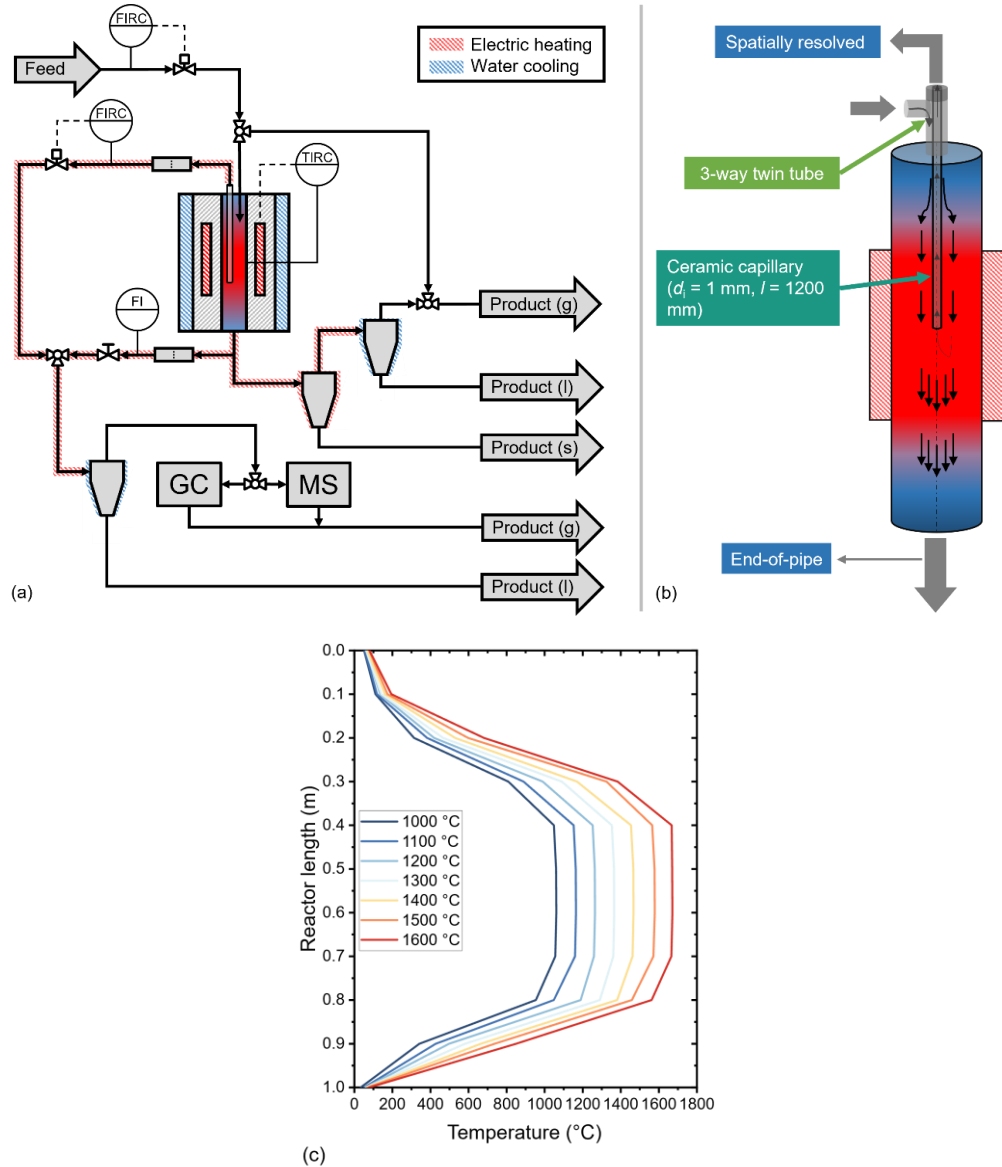
Der Versuchsaufbau basierte auf einer Hochtemperaturanlage im Labormaßstab, welche hinsichtlich Gasdosierung und Analytik, je nach wissenschaftlichem Ziel, modifiziert werden konnte. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Mithilfe von Massenflussreglern (*Mass Flow Controller* – MFC) der Firma Bronkhorst konnten Argon, Umgebungsluft, Stickstoff, Wasserstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid und synthetisches Erdgas (Hersteller: AirLiquide) dosiert werden. Alle Reingase wiesen eine Reinheit von über 99,999 vol.-% auf. Die Zusammensetzung des verwendeten synthetischen Erdgases ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Zusammensetzung des synthetischen Erdgases, welches im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

Spezies	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
vol.-%	81,2684	2,9710	0,4913	0,0993	14,1600	1,0100

Herzstück der Versuchsanlage ist ein keramisches  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohr (Material: DEGUSSIT AL23, Hersteller: Kyocera) mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Länge von 1000 mm. Drei außerhalb des Rohres befestigte, in Reihe geschaltete elektrische Heizstäbe (Hersteller: Schupp Industriekeramik) sorgten für eine isotherme, sog. heiße Zone mit einer Länge von ca. 400 mm in der Mitte des Reaktors (Abb. 3.1b). Außerdem konnten bei Bedarf räumlich aufgelöste Konzentrationsprofile der Gasspezies mit feinen Keramikrohren (Material: DEGUSSIT AL23, Hersteller: Kyocera) mit einem Innendurchmesser von 1,6 mm, einem Außendurchmesser von 3 mm und einer Länge von 1200 mm (für den unteren Reaktorbereich) bzw. 800 mm (für den oberen Reaktorbereich) gemessen werden (Abb. 3.1b). Hierzu

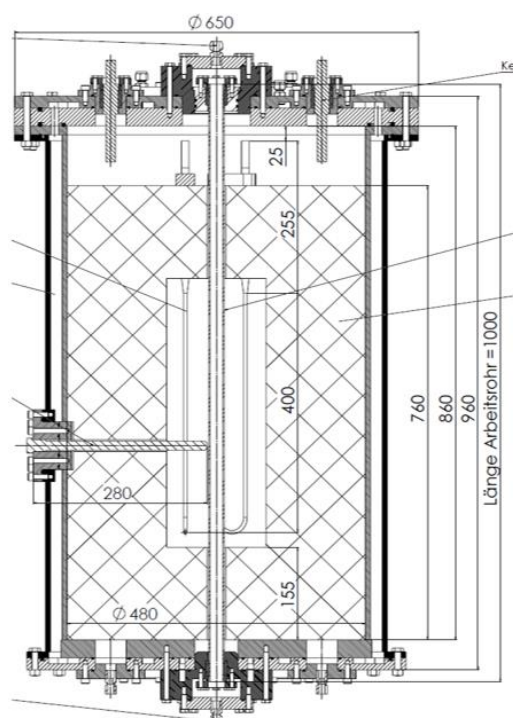
wurde die Kapillare am Gaseinlass befestigt, wobei hochtemperaturbeständige Graphitdichtungen verwendet wurden, um sowohl eine gasdichte Befestigung am Flansch als auch eine Bewegung in vertikaler Richtung zu gewährleisten. Nach der Kapillare wurde ein Nadelventil installiert, mit dem ein konstanter Volumenstrom von 25 ml/min zur Analytik geleitet werden konnte.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau der Versuchsanlage (a) und des Reaktionsrohres samt Kapillarföhrung (b) sowie axiales Temperaturprofil innerhalb des Reaktionsrohres in Abhängigkeit der isothermen Reaktortemperatur (c). Übernommen aus Çelik et al. [225].

Die Temperatur wurde mithilfe eines Pt-Rh-Thermoelements, welches unmittelbar an der Außenwand des Keramikrohres in der heißen Zone befestigt war, geregelt. Die resultierende Temperatur in der isothermen Zone wird im Folgenden vereinfachend als Reaktortemperatur bezeichnet. Allerdings muss auch in Abhängigkeit der eingestellten Reaktortemperatur innerhalb des Keramikrohres ein Temperaturprofil berücksichtigt werden (Abb. 3.1c).

Das Keramikrohr, die Heizung sowie das Thermoelement wurden in einem Druckkessel (Typ: DK-10, Hersteller: Berg Idl), mit einem Fassungsvermögen von 160,1 Liter befestigt. Dabei wurde das Keramikrohr innerhalb des Druckkessels von Hochtemperaturisoliermaterial (Hersteller: Schupp Industriekeramik) mechanisch fixiert. Auf der Höhe der isothermen Zone wurden die Heizelemente sowie das Thermoelement in einem Hohlraum fixiert. Dieser Hohlraum, im Folgenden auch Tank genannt, wurde stets mit 100 mL/min Argon durchströmt und bei einem Überdruck von 0,2 bar, verglichen zum Druck innerhalb des Reaktionsrohres, gehalten, um ein Zerschlagen des Reaktors zu verhindern. Der Außenmantel und die Anschlussflansche des Keramikrohres wurden stets mit Wasser gekühlt. Eine technische Zeichnung des Druckkessels samt aller Komponenten ist in Abbildung 3.2 dargestellt.



**Abbildung 3.2:** Technische Zeichnung (Querschnitt) des Druckkessels, des Reaktionsrohres, der elektrischen Heizelemente, der Isolierung sowie des Thermoelements. Alle Angaben in mm.

Mit dem dargestellten Reaktoraufbau konnten theoretisch Temperaturen in der isothermen Zone von maximal 1800 °C sowie Reaktionsdrücke von maximal 10 bar (TÜV-geprüft) eingestellt werden. Aus sicherheitstechnischen Gründen (Schmelzen der Heizstäbe, Bruch des Reaktionsrohres oder mechanischer Schaden des Druckbehälters) wurden die Experimente allerdings bis 1600 °C und 4 bar durchgeführt.

Nach dem Reaktor wurde vom Produktstrom 25 ml/min abgezweigt, durch ein 60 µm-Swagelok-Inlinefilter von Rußpartikeln entfernt, in einer Kühlfalle von etwaigen kondensierten Stoffen befreit und anschließend zur Analytik geleitet. Zur Gasanalyse wurde entweder ein Massenspektrometer (Typ: HPR-20 R&D, Hersteller: Hiden Analytical) oder ein Gaschromatograph (Typ: 6890N, Hersteller: Agilent)

verwendet. Während der Massenspektrometer vor allem zur qualitativen Überwachung, insbesondere der Stationarität, verwendet wurde, kam der Gaschromatograph für die genaue Quantifizierung der stationären Gasphase, entweder end-of-pipe oder orts aufgelöst innerhalb des Reaktors, zum Einsatz. Für den Betrieb des MS wurde eine nachgeschaltete Vakuumpumpe (Typ: nXDS6i, Hersteller: Edwards), welches kontinuierlich Probe aus dem Abgasstrang saugte, verwendet. Der GC ist mit einer ShinCarbon-ST100/120-Säule (Länge: 2000 mm, Innendurchmesser: 1 mm) und einer HAYESEp-Q100/120-Säule (Länge: 1000 mm, Innendurchmesser: 1 mm) von Restek ausgestattet und wird mit Helium als Trägergas betrieben.

Der Hauptteil des Produktstroms wurde in eine mit Filterpapier bekleidete Partikelfalle geleitet, wo der größte Teil des gebildeten Kohlenstoffs abgetrennt werden konnte. Abschließend erfolgte eine weitere Abscheidung in einem Zyklon mit einem theoretischen Trennkorn-Durchmesser von 72  $\mu\text{m}$ , um das Produktgas möglichst frei von Partikeln in den zentralen Abgasstrang zu leiten.

## 3.2 Versuchsdurchführung und -auswertung

Im Folgenden werden die Grundlagen der Versuchsdurchführung, der Auswertungsroutine sowie der verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

### 3.2.1 Versuchsdurchführung

Je nach wissenschaftlicher Fragestellung konnten mit dem beschriebenen Versuchstand verschiedene Reaktorkonfigurationen untersucht werden. Im Folgenden wird die jeweilige Versuchsdurchführung für Leerrohr-Versuche, Festbett-Versuche sowie für orts aufgelöste Messungen beschrieben.

#### **Leerrohr-Versuche**

Leerrohr-Versuche stellten die einfachste Reaktorkonfiguration zur Untersuchung der rein thermischen Pyrolyse dar. Für diese Versuche wurde das Reaktionsrohr zunächst kontinuierlich mit Argon gespült. Unter Aufrechterhaltung der inerten Atmosphäre wurde anschließend der Reaktor mit einer konstanter Temperaturrampe von 5 K/min auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht, wobei das Thermoelement an der Außenwand des Keramikrohres in der heißen Zone zur Regelung verwendet wurde. Das Einhalten der Temperaturrampe war insofern von Bedeutung, um mechanische Schäden am Keramikrohr als Folge einer zu starken thermischen Belastung zu verhindern. Währenddessen wurde kontinuierlich ein Überdruck von 0,2 bar im Tank gehalten, ebenfalls um mechanische Schäden aufgrund von plötzlichen Druckanstiegen zu verhindern. Mithilfe von Regelventilen

am Ausgang des Reaktors sowie des Tanks konnte ebenfalls ein erhöhter Druck eingestellt werden, wobei der Tankdruck stets 0,2 bar über dem Reaktordruck gehalten wurde.

Nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur und des Reaktordruckes wurde statt Argon Wasserstoff in den Reaktor geleitet, wobei der Volumenstrom in derselben Größenordnung wie der für die Reaktion notwendige Volumenstrom befand, um plötzliche Druckänderungen zu vermeiden. Wasserstoff wurde gleichzeitig auch als Verdünnungsgas verwendet, um eine zu starke Rußbildung, welche das Reaktionsrohr verstopfen und somit zu einem unerwünschten Druckanstieg führen könnte, zu verhindern. Auch wenn Wasserstoff inhibierend auf die Pyrolyse wirkt [226], ist es ein Teil des Produktgases und spart somit eine weitere Gasreinigung im Vergleich zu einer Inertgas-Verdünnung. Nachdem Argon vollständig ausgetrieben wurde, konnte das entsprechende Eduktgas mit dem gewünschten Verdünnungsverhältnis zu Wasserstoff in den Reaktor geleitet werden.

Das verdünnte Eduktgas wurde für 20 min in den Reaktor geleitet, wobei die stationäre molare Zusammensetzung des Produktgases kontinuierlich mittels MS und GC aufgenommen und anschließend zur Auswertung verwendet wurde. Anschließend wurde der Reaktor mit Argon gespült, bis alle anderen Gaskomponenten ausgetrieben wurden. Daraufhin wurden alle Ablagerungen innerhalb des Reaktors mit Luft abgebrannt. Dieser Prozess wurde anhand des CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalts im Produktgases verfolgt und als abgeschlossen angenommen, sobald keines der beiden Spezies mehr beobachtet werden konnte. Anschließend wurde der Reaktor erneut mit Argon gespült. Währenddessen konnten Filter gereinigt oder Proben aus der Partikelfalle entnommen werden. Folglich konnte erneut Wasserstoff in den Reaktor geleitet werden, um einen neuen Versuch durchzuführen. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit technisch eingestellten Reaktionsparameter ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

**Tabelle 3.2:** Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit eingestellten Reaktionsparameter.

<b>Eduktgas</b>	Methan – Erdgas – Biogas (CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> )
<b>Reaktortemperatur (°C)</b>	1000 – 1200 – 1400 – 1600
<b>Reaktordruck (bar)</b>	1 – 2 – 4
<b>Verweilzeit (s)</b>	1 – 3 – 5 – 7
<b>Molares H<sub>2</sub>:Eduktgas-Verhältnis</b>	1:1 – 2:1 – 4:1

#### **Festbett-Versuche**

Der Reaktor konnte darüber hinaus mit einer Schüttung aus Kohlenstoffpartikeln beladen werden, wobei hierfür Acetylenkoks (Typ: Carbolux, Hersteller: BASF SE oder Carbon Black, 50% komprimiert, Lot-Nummer: Q04I024, Hersteller: Thermo Scientific Chemicals) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 2 mm bis 3 mm



verwendet wurde. 20 g von diesem Kohlenstoff wurde in einen Container, welcher aus Graphitfolie bestand und am unteren Ende über gasdurchlässige Löcher verfügte, gefüllt. Der Container wurde in der isothermen Zone des Reaktors platziert, um zu gewährleisten, dass die Gasphase die entsprechende Reaktionstemperatur vor Erreichen der Schüttung erreichte. Eine leichte konische Bauweise des Containers sorgte dafür, dass das eingeleitete Gas ausschließlich durch den Container, die Schüttung und durch die Löcher am unteren Ende floss. Abbildung 3.3 zeigt die verwendeten Acetylenkokspartikel, den graphitischen Container sowie eine schematische Zeichnung des Festbetts im Reaktor.

Die Festbett-Versuche wurden prinzipiell auf dieselbe Weise wie Leerrohr-Versuche durchgeführt, allerdings wurde nach dem Versuch keine Luft in den Reaktor geleitet, um das Kohlenstoffbett samt Ablagerungen nicht zu beschädigen. Stattdessen wurde nach dem 20-minütigen Versuch der Reaktor mit Argon gespült und auf Raumtemperatur gekühlt. Daraufhin konnte das Festbett aus dem Reaktor entfernt und zusammen mit den Kohlenstoffproben aus der Partikelfalle für weiterführende Analysen verwendet werden.

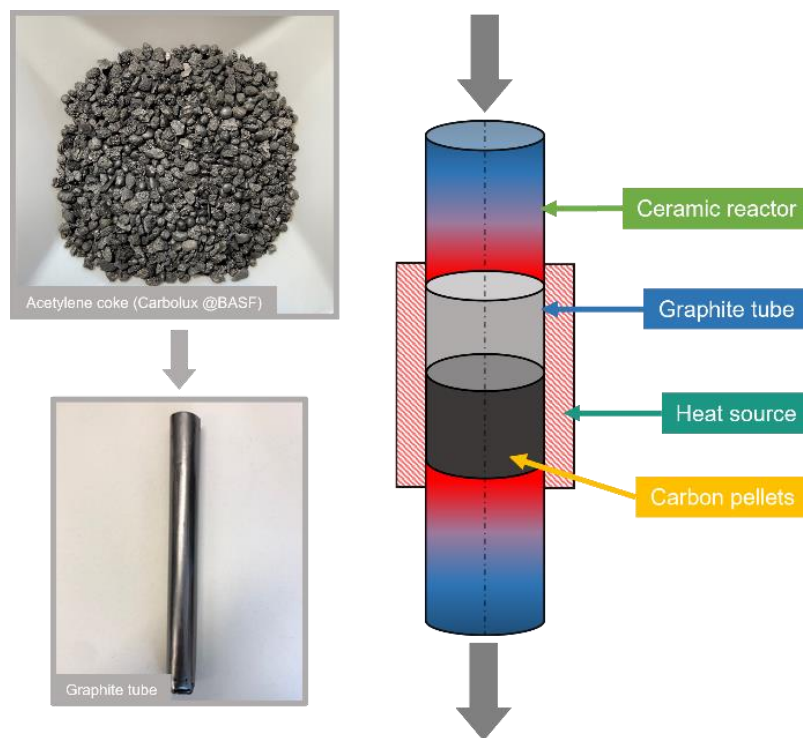


Abbildung 3.3: Fotoaufnahme der verwendeten Acetylenkokspartikel, des graphitischen Containers sowie eine schematische Zeichnung des Festbetts im Reaktor.

### Ortaufgelöste Versuche

Neben stationären Produktgaszusammensetzungen wurden auch axial-aufgelöste Gaszusammensetzungen innerhalb des Reaktors aufgenommen, um daraus Rückschlüsse über etwaige Zwischen- und Nebenreaktionen zu ziehen. Der dazugehörige Versuchsablauf ist identisch mit jenem für Leerrohr-Versuche bis zum Erreichen

von Stationarität, welche anhand einer konstanten Produktgaszusammensetzung mithilfe der MS-Daten festgestellt wurde. Anschließend wurde innerhalb des Reaktors mithilfe der Kapillare alle 100 mm eine Gasprobe genommen, was zu insgesamt elf Messpunkten pro Versuch führt, wobei der Nullpunkt das obere Ende, also den Reaktoreingang, repräsentiert.

Bei jedem Messpunkt wurde zunächst die Gaszusammensetzung in der Kapillare mithilfe des MS verfolgt, um auch hier Stationarität feststellen zu können. Anschließend wurde die stationäre Gasprobe mittels GC analysiert. Dabei konnten Benzol und Wasserstoff mit den verwendeten GC-Säulen bei entsprechenden Retentionszeiten nicht quantifiziert werden und wurden daher ausschließlich im MS analysiert. Nach der Analyse einer axialen Position im Reaktor wurde der Reaktor mit Argon gespült, bevor eventuelle Kohlenstoffablagerungen im Reaktor und in der Kapillare mit Luft abgebrannt wurden. Anschließend wurde der Reaktor erneut mit Argon gespült und die Kapillare neu positioniert. Nach dem Verdrängen von Argon mit Wasserstoff wurde das entsprechende Feedgas erneut dosiert und die Gaszusammensetzung am folgenden Messpunkt analysiert.

#### 3.2.2 Auswertungsroutine der experimentellen Ergebnisse

Ausgehend von den gewünschten Reaktionsparametern – Temperatur, Druck und Verweilzeit – wurde zunächst der notwendige zu erreichende Eintrittsvolumenstrom in der isothermen Zone nach Gleichung 3.1 berechnet.

$$\dot{V}_0^R = \frac{V^R}{\tau} \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet  $\dot{V}_0^R$  den Eintrittsvolumenstrom in die isotherme Zone des Reaktors,  $V^R$  das Volumen der isothermen beheizten Zone ( $125,66 \text{ cm}^3$ ) und  $\tau$  die gewünschte Verweilzeit, welche entsprechend immer ausschließlich auf die leere, isotherme Zone bezogen wurde, auch im Falle von Festbett-Versuchen.

Da die Massenflussregler bei Standardbedingungen ( $T = 25 \text{ °C}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ ) arbeiten, musste dieser Volumenstrom außerdem nach Gleichung 3.2 umgerechnet werden.

$$\dot{V}_0^0 = \dot{V}_0^R \frac{T^0}{T^R} \frac{p^R}{p^0} \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet  $\dot{V}_0^0$  den Eintrittsvolumenstrom bei Standardbedingungen,  $T^0$  die Standardtemperatur,  $T^R$  die Temperatur der isothermen Zone, welche identisch zur Reaktortemperatur ist,  $p^0$  den Standarddruck (1 bar) sowie  $p^R$  den Druck in der isothermen Zone, welcher identisch zum Reaktordruck ist. Entsprechend des ermittelten Eintrittsvolumenstroms bei Standardbedingungen konnten die

Volumenströme der Wasserstoffverdünnung sowie des Eduktgases, entsprechend der molaren Zusammensetzung, nach Gleichung 3.3 bestimmt werden.

$$\dot{V}_{0,i}^0 = \dot{V}_0^0 x_{0,i} \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnet  $x_{0,i}$  den benötigten Stoffmengenanteil des zu dosierenden Feedgases und  $\dot{V}_{0,i}^0$  den Volumenstrom bei Standardbedingungen des zu dosierenden Feedgases. Aus diesen Informationen ließ sich alternativ auch der Stoffmengenstrom  $\dot{N}_{0,i}^0$  des jeweiligen Feedgases bei Standardbedingungen berechnen.

Aus diesen berechneten Daten konnten nun Versuche bei den entsprechenden Reaktionsparametern durchgeführt werden. Die Gasanalytik lieferte dabei für jeden Versuch stationäre Stoffmengenanteile  $x_i$  der einzelnen Spezies im Produktgas. Aus diesen Stoffmengenanteilen ließ sich über eine H-Bilanz nach Gleichung 3.4 der Stoffmengenstrom des Produktgases berechnen, welcher aufgrund der Expansion der Gasphase während der Pyrolysereaktion größer als der Eintrittsstrom war.

$$\dot{N}_P^0 = \frac{\sum_i \nu_i \dot{N}_{0,i}^0}{\sum_i \nu_i x_{P,i}} \quad (3.4)$$

Hierbei repräsentiert  $\dot{N}_P^0$  den gesamten Stoffmengenstrom des Produktgases bei Standardbedingungen,  $x_{P,i}$  den jeweiligen Stoffmengenanteil der Spezies im Produktgas und  $\nu_i$  das stöchiometrische Verhältnis zwischen  $H_2$  und dem jeweiligen wasserstoffhaltigen Molekül (beispielsweise 2 für  $CH_4$ , 3 für  $C_2H_6$  oder 4 für  $C_3H_8$ ). Aus dem Stoffmengenstrom des Produktgases und dem jeweiligen Stoffmengenanteil konnte der jeweilige Stoffmengenstrom  $\dot{N}_{P,i}^0$  jeder Spezies im Produktstrom nach Gleichung 3.5 bestimmt werden.

$$\dot{N}_{P,i}^0 = \dot{N}_P^0 x_{P,i} \quad (3.5)$$

Aus den jeweiligen Stoffmengenströmen im Edukt- und Produktgas wurden wichtige reaktionstechnische Kennzahlen – Umsatz  $X$ , Selektivität  $S$  und Ausbeute  $Y$  – berechnet werden, wobei die Berechnungsvorschrift abhängig vom verwendeten Feedgas war. Im Falle von Methan als Feedgas wurde der Methanumsatz  $X_{CH_4}$  nach Gleichung 3.6, die Wasserstoffselektivität  $S_{H_2,CH_4}$  nach Gleichung 3.7 und die Kohlenstoffausbeute  $Y_{C,CH_4}$  nach Gleichung 3.8 berechnet.

$$X_{CH_4} = \frac{\dot{N}_{0,CH_4}^0 - \dot{N}_{P,CH_4}^0}{\dot{N}_{0,CH_4}^0} \cdot 100\% \quad (3.6)$$

$$S_{H_2,CH_4} = \frac{\dot{N}_{P,H_2}^0 - \dot{N}_{0,H_2}^0}{2(\dot{N}_{0,CH_4}^0 - \dot{N}_{P,CH_4}^0)} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

$$Y_{C,CH_4} = \frac{\dot{N}_{P,C}^0}{\dot{N}_{0,CH_4}^0} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

Im Falle von Biogas als Feedgas musste zusätzlich zum Methanumsatz und zur Wasserstoffselektivität noch der  $CO_2$ -Umsatz  $X_{CO_2}$  (berechnet nach Gleichung 3.9) sowie die modifizierte Kohlenstoffausbeute  $Y_{C,CH_4+CO_2}$  (berechnet nach Gleichung 3.10) berücksichtigt werden.

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{N}_{0,CO_2}^0 - \dot{N}_{P,CO_2}^0}{\dot{N}_{0,CO_2}^0} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

$$Y_{C,CH_4+CO_2} = \frac{\dot{N}_{P,C}^0}{\dot{N}_{0,CH_4}^0 + \dot{N}_{0,CO_2}^0} \cdot 100\% \quad (3.10)$$

Da Erdgas neben Methan weitere wasserstoffhaltige Kohlenwasserstoffe (KW) enthält, wurden letztere bei der Berechnung von Umsatz (Gleichung 3.11), Selektivität (Gleichung 3.12) und Ausbeute (Gleichung 3.13) berücksichtigt.

$$X_{KW} = \frac{\sum_i (\dot{N}_{0,KW_i}^0 - \dot{N}_{P,KW_i}^0)}{\sum_i \dot{N}_{0,KW_i}^0} \cdot 100\% \quad (3.11)$$

$$S_{H_2,KW} = \frac{\dot{N}_{P,H_2}^0 - \dot{N}_{0,H_2}^0}{\sum_i v_i (\dot{N}_{0,KW_i}^0 - \dot{N}_{P,KW_i}^0)} \cdot 100\% \quad (3.12)$$

$$Y_{C,KW} = \frac{\dot{N}_{P,C}^0}{\sum_i v_i \dot{N}_{0,KW_i}^0} \cdot 100\% \quad (3.13)$$

Der Stoffmengenstrom  $\dot{N}_{P,C}^0$  des festen Kohlenstoffs in den Gleichungen 3.8, 3.10 und 3.13 wurde über eine C-Bilanz ermittelt, wobei angenommen wurde, dass der Stoffmengenstrom des Kohlenstoffs in der festen Phase der Differenz zwischen dem elementaren Kohlenstoff im Feedgas und dem elementaren Kohlenstoff im Produktgas entsprach. Etwaige kohlenstoffhaltige Spezies in der kondensierten Phase wurden aufgrund der geringen Menge bei dieser Berechnung vernachlässigt.

### 3.2.3 Charakterisierungsmethoden

Neben dem Produktgas wurde im Rahmen der Experimente vor allem fester Kohlenstoff gebildet. Im Folgenden wird auf die verwendeten Charakterisierungsmethoden für die jeweiligen Kohlenstoffproben eingegangen.

#### Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme des Raman-Spektrums wurde ein inVia-Reflex-Spektrometer-System (Hersteller: Renishaw) verwendet, welches mit einem Helium-Neon-Laser

mit einer Wellenlänge von 633 nm und einer Leistung von 17 mW ausgestattet war. Die Spektren wurden in einem Bereich von 0  $\text{cm}^{-1}$  bis 3400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Dafür wurde die Probe flach auf ein Aluminiumträger aufgetragen und dieser in das Gerät eingespannt. Der Laser bestrahlte dabei die Probe mit einer Leistung von 5% und einer Aufnahmezeit von 15 s. Dabei wurde die Mapping-Funktion benutzt, wobei das Gerät ein Raster von 26x26 Punkten in 2  $\mu\text{m}$  Schritten an jedem Punkt ein Spektrum aufnahm, um Inhomogenitäten zu erkennen bzw. auszuschließen. Zur Bearbeitung und Auswertung der Spektren wurde die Software Wire4.4 verwendet. Mit einem Curve-Fitting-Tool wurden die D1- bis D4- und die G-Bande mit ihren literaturbasierten Raman-Verschiebungen gefittet und das Verhältnis der G- zur D1-Intensität ermittelt.

### **Dynamische Lichtstreuung**

Für die DLS-Messungen wurden zu Beginn die Proben in Propan-2-ol gelöst und für vier Minuten mit einem Ultraschall-Rührer dispergiert. Daraufhin wurde die leicht trübe Suspension in eine Messküvette pipettiert und für eine Minute in einem Wasserbad abgekühlt. Als Messgerät wurde ein Zetasizer Nano ZS (Hersteller: Malvern Panalytical) verwendet. Als Brechungsindex wurde 2,0 für Graphit angenommen und als Adoptionszahl 1,0. Die Messungen wurden insgesamt zweimal an unterschiedlichen Tagen durchgeführt.

### **Rasterelektronenmikroskopie**

Für die SEM-Messungen wurde ein Quanta-200-Analysegerät (Hersteller: FEI) verwendet, das mit einem DXP-100 EDX-Detektor (Hersteller: SAMx) ausgestattet ist. Die Probe wurde auf einem doppelseitigen Klebepad aus Kohlenstoff aufgebracht und auf einem Probenträger geklebt. Als Beschleunigungsspannung wurden 8 kV bis 10 kV verwendet. Zur Auswertung wurden die Durchmesser der Primärpartikel mithilfe des Programms ImageJ mit der Skala verglichen und so eine Partikelgrößenverteilung aus mindestens 50 Partikeln gebildet.

### **Thermogravimetrische Analyse**

Die TGA der Proben erfolgte mithilfe des Thermoanalyzers STA-409 (Hersteller: Netzsch). Dafür wurde 15 mg bis 20 mg der Probe in einen Keramik-Tiegel eingefüllt und auf der Feinwaage platziert. Für die Messung wurde mithilfe einer LabView-Steuerdatei zuerst 100 ml/min Stickstoff dosiert, während die Temperatur von 20 °C auf 800 °C mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min angehoben wurde. Beim Erreichen der Temperatur wurde die Probe unter 100 ml/min synthetischer Luft vollständig oxidiert. Zur Auswertung wurde die Masse der Probe bei 800 °C in  $\text{N}_2$  mit der Ausgangsmasse verglichen, um so einen Anteil der flüchtigen Verbindungen bei 800 °C zu beschreiben. In einer weiteren Untersuchung wurde die Probe direkt bei einem Gasfluss von 100 ml/min synthetischer Luft bei einer

Heizgeschwindigkeit von 5 K/min bis auf 800 °C aufgeheizt. Aus dem Verlauf wurde mithilfe der ersten Ableitung die Oxidationsgeschwindigkeit in Relation zur Zeit berechnet.

#### **BET-Messungen**

Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte mithilfe eines Belsorp-mini-II-Analysegeräts (Hersteller: MicrotracBEL). Dafür wurde die Probe in einem Glaskolben eingewogen und in das Gerät eingespannt. Die Messung erfolgt automatisiert durch das Gerät. Zur Kühlung der Probe wurde flüssiger Stickstoff verwendet. Als Adsorptionsgas wurde ebenfalls Stickstoff verwendet.

#### **TEM-Messungen**

Für die Vermessung der Partikel mittels TEM wurden die Proben in einem ersten Schritt zu einem feinen Pulver gemahlen und in Ethanol gelöst. Einige Tropfen der Lösung wurden anschließend auf ein TEM-Gitter (Lacey C mit Kupfer-Mesh, 3,05 mm Durchmesser) getropft. Nach der Trocknung wurde der Träger mit der Probe in einem Themis-Z-Analysegerät (Hersteller: ThermoFisher) bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 300 kV vermessen. Für die Auswertung wurden die Durchmesser der Partikel mit dem Programm ImageJ vermessen. Aus den verschiedenen TEM-Aufnahmen wurden stichprobenartig insgesamt 200 Messpunkte aufgenommen.

#### **XRD-Messungen**

Als XRD-Gerät diente ein X'Pert-PRO-Diffraktometer (Hersteller: Malvern Panalytical). Die Kohlenstoffproben wurden im  $2\theta$  von 10° bis 60° in Schritten von 0,017° aufgenommen. Für die Messungen wurde eine Cu-K- $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm verwendet und mittels einem Nickel-Filter die Cu-K- $\beta$ -Strahlung herausgefiltert. Nach der Subtraktion der Basislinie mithilfe der Software Wire4.4 wurde das Spektrum auf ein Maximum zwischen 15° und 35° untersucht. Dieses stellt die Interferenz an der (002)-Ebene dar. Mithilfe der Software Origin 2023b wurde mittels einer Peak-Erkennung die Halbwertsbreite ermittelt. Die Berechnungen des Netzebenenabstands d002 und der kristallinen Höhe LC erfolgte mit einem Scherrer-Faktor von 0,89.

#### **ICP-OES-Messungen**

Für die ICP-OES-Messungen wurden 30 mg bis 50 mg der jeweiligen Probe in 3 ml Salpetersäure, 3 ml Schwefelsäure und 0,5 ml Flusssäure gelöst und diese bei 300 °C für 12 Stunden in einem Druckaufschlussgefäß (Typ: DAB-2, Hersteller: Berghof) aufgeschlossen. Die Analyse der Elemente wurde mit vier verschiedenen Kalibrierlösungen und einem internen Standard durchgeführt. Als Analysegerät diente das iCAP7600-DUO (Hersteller: Thermo Fisher Scientific).

### **PAH-Aufbereitung**

Die PAH-Probe wurde zuerst durch eine Soxhlet-Extraktion vom festen Kohlenstoff und etwaigen Filtern getrennt. Daraufhin wurde die Probe mithilfe einer SPE in zwei Proben aufgetrennt. Die eine Probe enthielt somit nur Aliphaten gelöst in Cyclohexan und die andere Probe aromatische Verbindungen gelöst in Aceton. Dafür wurde zuerst eine Fusion Ag+ Kartusche (Hersteller EnviroClean) mit 2 ml Aceton konditioniert und anschließend mit Cyclohexan gespült. Anschließend wurde die Kartusche über ein neues Probengefäß platziert und 2 ml der PAH-Probe durch die Kartusche geleitet. Die aromatischen Verbindungen wurden durch sogenannte Charge-Transfer Komplexen, einer Wechselwirkung zwischen den Silber-Kationen der stationären Phase und den  $\pi$ -Elektronen der Aromaten durch Ladungsübertragung, an der stationären Phase in der Kartusche gebunden. Nach erneutem Spülen der Kartusche mit 2 ml Cyclohexan wurde diese über ein neues leeres Probengefäß platziert. Durch das Spülen mit 2 ml Aceton wurden die aromatischen Verbindungen wieder von der Kartusche gelöst und im zweiten Probenfläschchen gesammelt.

### **Gaschromatographie der PAH-Proben**

Die qualitative und quantitative Analyse der PAH-Proben wurde mittels Gaschromatographie durchgeführt. Das verwendete Gerät des Typs Trace 1310 (Hersteller: Thermo Fischer Scientific) wurde dazu mit einer DB-5 MS-Säule (Hersteller: J&W Scientific) und einem FID ausgestattet. 2  $\mu$ l der Probe wurde mit einer Spritze manuell injiziert und daraufhin das Temperaturprogramm gestartet, welches initial für zwei Minuten auf 40 °C verblieb. Anschließend wurde der Ofen mit 30 K/min auf 120 °C aufgeheizt, worauf eine Temperaturrampe von 8 K/min bis 330 °C und eine finale Haltezeit von 5 min bei 330 °C folgte.

## **3.3 Prozessmodellierung & Kostenkalkulation**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch eine techno-ökonomische Studie durchgeführt. Zu diesem Zweck sind die experimentellen Daten in eine Prozesssimulation eingeflossen. Die daraus erhaltenen Massen- und Energiebilanzen dienten als Basis für eine Kalkulation der Investitions- und Betriebskosten. Im Folgenden werden die Grundlagen der durchgeführten Prozesssimulation sowie der Kostenkalkulation dargestellt.

### **3.3.1 Prozessmodellierung**

Der Pyrolyseprozess wurde mithilfe der Software Aspen Plus [227] (V12; Details zur Simulation sind im Anhang aufgeführt) durchgeführt. Die für die

Reaktorsimulation verwendeten Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Verweilzeit und Gaszusammensetzung beruhen hierbei auf den experimentellen Ergebnissen [66, 225, 228-230]. Zwei Feedgase – Erdgas und Biogas – wurden für die Simulationen berücksichtigt, um thermische Pyrolyseprozesse unter industriell relevanten Bedingungen in einem Hochtemperaturreaktor zu untersuchen. Für Biogas wurde eine Mischung aus Methan und  $\text{CO}_2$  mit einem molaren  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 1:1 (beispielsweise aus der Fermentierung von Agrarabfällen [164, 231]) und für Erdgas wurde ein synthetisches Gemisch (Zusammensetzung dargestellt in Tabelle 3.1) angenommen. Unabhängig vom Feedgas umfasst das Verfahren einen Heizungsabschnitt, einen Hochtemperaturströmungsreaktor, einen Kühlabschnitt und eine Gasreinigung. Ein Grundfließschema ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Bei dem dargestellten Verfahren wurde das Feedgas zunächst durch das heiße Produktgas in einem Wärmeübertrager auf 800 °C vorgewärmt. Anschließend wurde das Feedgas mit einem elektrischen Heizer weiter auf Reaktionstemperatur erhitzt, bevor es in den elektrisch beheizten Pyrolysereaktor gelangte. Dabei wurde von einer vollständigen Abtrennung des erzeugten Kohlenstoffs von den gasförmigen Produkten ausgegangen. Das austretende Produktgas gelangte in einen weiteren Wärmeübertrager, wo er mit Wasser als Kühlmedium auf 100 °C abgekühlt wurde. Schließlich wurde das Produktgas mittels Druckwechseladsorption (*Pressure Swing Adsorption* – PSA) gereinigt, wobei eine vollständige Reinigung angenommen wurde.

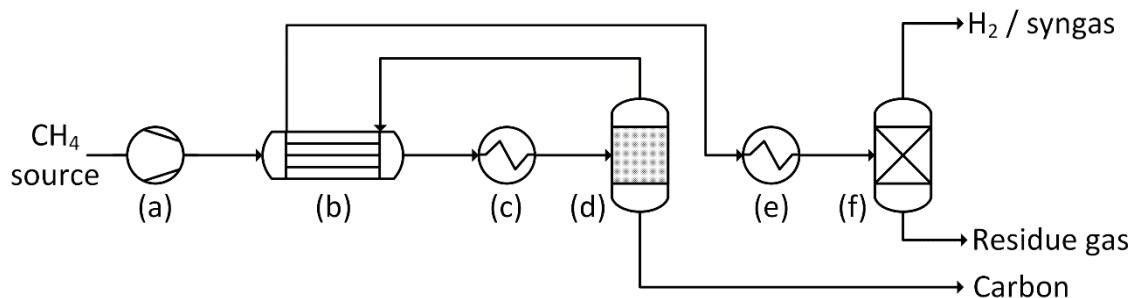


Abbildung 3.4: Grundfließschema mit optionalem Kompressor (a), Wärmeübertrager (b), elektrischem Heizer (c), Reaktor (d), Kühlung (e) und Gasreinigung (f).

Auch wenn die Präsenz von Wasserstoff die thermische Methanersetzung hemmt [107, 133], wurde eine Verdünnung des Feedgases mit  $\text{H}_2$  in allen Simulationen berücksichtigt. Zum einen kann der Wasserstoffgehalt zur kinetischen Kontrolle der Pyrolysereaktion genutzt werden und ist somit eine wirksame Maßnahme, um eine Verstopfung des Reaktors zu verhindern. Zum anderen vereinfacht es die nachgeschaltete Gastrennung und hilft, bei der Verwendung von Biogas ein  $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnis von 2:1 im Produktgas zu erreichen, daher hängt das angenommene Verdünnungsverhältnis vom verwendeten Feedgas ab.

Da Erdgas in der Regel in größeren Mengen zur Verfügung steht als Biogas, wurde der Volumenstrom in das System und damit die Dimension der Anlage in



Abhängigkeit des Feedgases variiert. Um die Vergleichbarkeit mit konventionellen Verfahren zu gewährleisten, wurde dabei für die Erdgaspyrolyse ein Gesamt-Feedgasvolumenstrom von 475.000 Nm<sup>3</sup>/h angenommen, was dem durchschnittlichen Feedgas-Verbrauch einer Dampfreformierungsanlage entspricht [232]. Im Gegensatz dazu wurde die Dimensionierung bei Biogas als Feedgas anhand der maximalen Größe einer Fermentationsanlage für die Biogaserzeugung aus Energiepflanzen oder Gülle ausgelegt. Eine große Biogasanlage kann in der Regel maximal 2000 Nm<sup>3</sup>/h Biogas produzieren, beispielsweise mit Maissilage als Substrat; Aufgrund der langen Transportwege der Biomasse zur Vergärungsanlage wäre eine höhere Produktionskapazität wirtschaftlich nachteilig [170].

Bei Erdgas sorgte ein molares H<sub>2</sub>:Erdgas-Verhältnis von 2:1 ein Gleichgewicht zwischen der Vermeidung von Reaktorverstopfungen und der Hemmung der Zersetzungsreaktion für alle untersuchten Reaktortemperaturen [228]. Für Biogas als Feedgas hing das molare H<sub>2</sub>:Biogas-Verdünnungsverhältnis von der Reaktortemperatur ab. Bei Temperaturen von 1500 °C und darüber wurde ein nahezu vollständiger Methan- und CO<sub>2</sub>-Umsatz für eine Feedgaszusammensetzung mit einem anfänglichen molaren CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 berichtet [229]. Daher wurden nur minimale Mengen an H<sub>2</sub> im Feedgas benötigt, nämlich ein molares H<sub>2</sub>:Biogas-Verhältnis von 0,1:1, um ein molares H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 2:1 im Produktgas zu gewährleisten. Da der CH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-Umsatz bei niedrigeren Reaktortemperaturen abnimmt, wurde ein molares H<sub>2</sub>:Biogas-Verhältnis von 0,2:1 bei einer Reaktortemperatur von 1400 °C bzw. ein Verhältnis von 0,3:1 bei 1300 °C angenommen. Folglich wurde die Anlage mit einem molaren H<sub>2</sub>:Biogas-Verhältnis von  $\leq 0,3:1$  und einem Feedgasvolumenstrom von 2600 Nm<sup>3</sup>/h simuliert. Tabelle 3.3 fasst die in den Simulationen verwendeten Bedingungen zusammen.

**Tabelle 3.3:** Überblick über die angenommenen Feedgasvolumenströme sowie die untersuchten Reaktionsbedingungen.

Feedgas	Feedgasvolumenstrom (Nm <sup>3</sup> /h)	Reaktortemperatur (°C)	Verweilzeit (s)	Reaktor- druck (bar)	Molares H <sub>2</sub> :Feedgas-Verhältnis
Erdgas	475.000	1000 – 1600	5	1	2:1
Biogas	2.600	1300 – 1600	5	1	0,1:1 ( $\geq 1500$ °C) 0,2:1 (1400 °C) 0,3:1 (1300 °C)

Des Weiteren wurde angenommen, dass das Feedgas zu Beginn des Prozesses frei von Feuchtigkeit und frei von schwefelhaltigen Spezies ist. Diese Annahme ist besonders relevant für Biogas, welches nach der Fermentation 3% bis 5% Wasser enthalten kann [82]. Zwar wurde in Aspen Plus weder die Trocknung noch die Entschwefelung des Biogases simuliert, aber beide Prozesse in der Kostenkalkulation berücksichtigt.

### 3.3.2 Kostenkalkulation

Die Gesamtkosten wurden aus den Investitionskosten (*Capital Expenditures* – CAPEX) und den Betriebskosten (*Operational Expenditures* – OPEX) anhand empirischer Gleichungen, Daten aus der Literatur und kommerziellen Preisen berechnet. Alle in dieser Arbeit dargestellten Kosten sind in Euro (€) berechnet; Immer dann, wenn auf US-Dollar (\$) basierende Werte in den Gleichungen berücksichtigt werden mussten, wurde ein Umrechnungsfaktor von 0,92 €/€ verwendet. Um die gesamten Investitionskosten zu berechnen, mussten die Kosten der einzelnen Komponenten individuell ermittelt werden. Dabei wurde der Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) für jede Komponente individuell berücksichtigt, um die Veränderungen der Kosten für chemische Anlagen über die Jahre zu verfolgen [159]. Anhand dieses Index wurden die Kosten für die vorgeschaltete H<sub>2</sub>S-Abscheidung nach Gleichung 3.14 berechnet [35].

$$C_1 [\text{€}] = \frac{CEPCI_{2023}}{361.3} \cdot 883.2 \cdot \left( \frac{\dot{M}_0 [\text{kg/h}]}{2.20462 \text{ kg/h}} \right)^{0.7} \quad (3.14)$$

Hierbei stellt  $C_1$  die Kapitalkosten für die H<sub>2</sub>S-Trennung und  $\dot{M}_0$  den gesamten Feedgasmassenstrom dar. Analog wurden die Kapitalkosten für die Produktreinigung mit PSA anhand von Gleichung 3.15 berechnet [233].

$$C_2 [\text{€}] = \frac{CEPCI_{2023}}{392.6} \cdot 1,389,200 \cdot \left( \frac{\dot{N}_0 [\text{kmol/h}]}{500 \text{ kmol/h}} \right)^{0.6} \quad (3.15)$$

Hierbei repräsentiert  $C_2$  die Kapitalkosten für die PSA und  $\dot{N}_0$  den gesamten Feedgasstoffmengenstrom. Die Berechnung der Kosten für das Sorptionsmittel der PSA wurde separat berechnet. Dabei wurde angenommen, dass 1 kg Sorptionsmittel 0,01 kmol/h Gas adsorbiert [35] mit einer Zykluszeit von 1 Stunde, einer Gesamtanzahl von 4 Betten und einem Sorptionsmittelpreis von 5,60 €/kg [35]. Des Weiteren wurden die Kosten für beide Wärmeübertrager (Abb. 3.5b und Abb. 3.5e) nach Gleichung 3.16 berechnet [233].

$$C_3 [\text{€}] = \frac{CEPCI_{2023}}{323.8} \cdot 366.16 \cdot \left( \frac{A [\text{ft}^2]}{1 \text{ ft}^2} \right)^{0.65} \cdot 1.52 \quad (3.16)$$

Hier stellt  $C_3$  die Kapitalkosten für den Wärmeübertrager dar und  $A$  die gesamte Wärmeübertragungsfläche. Für die Berechnung der Wärmeübertragungsfläche wurden die für einen Rohrbündelwärmeübertrager üblichen Wärmedurchgangskoeffizienten verwendet [234]. Für die restlichen Komponenten wurden Referenzkosten aus der Literatur entnommen, die dann unter Verwendung eines

Skalierungsparameters, wie in Gleichung 3.17 dargestellt, an die in dieser Studie untersuchten Bedingungen angepasst wurden [159].

$$C_i = C_{Ref} \cdot \frac{CEPCI_{2023}}{CEPCI_{Ref}} \cdot \left( \frac{B}{B_{Ref}} \right)^{0.6} \cdot F_{Lang} \quad (3.17)$$

Hierbei beschreibt  $C_i$  die Kapitalkosten der Komponente,  $C_{Ref}$  die Referenzkapitalkosten,  $B$  den in dieser Studie verwendeten Skalierungsparameter und  $B_{Ref}$  den Referenzskalierungsparameter. Die für die einzelnen Parameter berücksichtigten Werte sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Darüber hinaus wurden die resultierenden Kapitalkosten mit einem gemittelten Lang-Faktor ( $F_{Lang}$ ) von 7 für Methanpyrolyseprozesse [84, 232, 235-236] multipliziert.

**Tabelle 3.4: Referenzdaten und Skalierungsparameter, die für die jeweilige Komponente berücksichtigt wurden.**

Komponente	$C_{Ref}$ (Mio. €)	Skalierungsparameter	$S_{Ref}$	Quelle
Kompressor	0.6	Feedgasvolumenstrom	2000 Nm <sup>3</sup> /h	[237]
Elektrische Heizung	46	Elektrische Leistung	175 MW	[232]
Reaktor	2.7	Feedgasvolumenstrom	37.000 Nm <sup>3</sup> /h	[232-233]
PSA	0.3	Feedgasvolumenstrom	2000 Nm <sup>3</sup> /h	[35]

Für die Berechnung der jährlichen Tilgung der Kapitalkosten waren weitere Annahmen erforderlich. So sollten beispielsweise die gesamten Investitionskosten in 15 Jahren amortisiert werden und ein Eigenkapitalanteil von 20% verwendet werden. Zur Berechnung des Jahreszinses wurde der gewichtete durchschnittliche Kapitalkostensatz (*Weighted Average Cost of Capital* – WACC) verwendet, der einen durchschnittlichen Zinssatz für Fremd- und Eigenkapital darstellt. Dabei wurde in dieser Arbeit ein WACC von 6% angenommen [238]. Da es sich bei der Pyrolyse von Erdgas oder Biogas um einen kontinuierlichen Prozess handelt, ist ein Betrieb von 24 Stunden am Tag, 7 Tage die Woche wünschenswert. Um Unterbrechungen im Produktionsprozess, die im Laufe des Jahres auftreten, beispielsweise aufgrund von Wartungen, zu berücksichtigen, wurde von einer jährlichen Betriebsauslastung von ca. 90% ausgegangen, was zu einer Betriebszeit von 8000 Stunden pro Jahr und einer Wartungszeit von ca. 760 Stunden pro Jahr führt; Diese Werte wurden von Towler und Sinnott als vernünftige Annahme für den Betrieb von chemischen Anlagen empfohlen [239]. Die Betriebskosten der Anlage setzten sich in erster Linie aus Stromkosten für die Beheizung des Reaktors und der Feedgase, weiteren Energiekosten sowie den Kosten für die Feedgase selbst zusammen. Darüber hinaus umfassten die Betriebskosten Ausgaben für Personal, Wartung und Versicherung, die alle als Prozentsatz der gesamten Betriebskosten berechnet wurden [56, 159]. Die

Werte für alle in diesem Zusammenhang getroffenen Annahmen sind in Tabelle 3.5 dargestellt.

**Tabelle 3.5:** Übersicht der Annahmen für die Ermittlung der Betriebskosten mit ihrem jeweiligen Wert.

Parameter	Annahme	Quelle
Abschreibungsdauer	15 Jahre	Angenommen
Anteil am Eigenkapital	20%	Angenommen
Gewichtete durchschnittliche Kapitalkosten	6%	[238]
Betriebszeit pro Jahr	8000 h/Jahr	Angenommen
Personalaufwand	2% der Betriebskosten	[56, 159]
Aufwendungen für die Instandhaltung	2,5% der Betriebskosten	[56, 159]
Kosten für Versicherungen	4% der Betriebskosten	[56, 159]

Die Summe aus den OPEX und der jährlichen Rückzahlung der CAPEX ergab die jährlichen Gesamtkosten der Anlage. Von diesem Wert wurden die Erlöse aus dem Verkauf von festem Kohlenstoff abgezogen, wobei innerhalb dieser Arbeit der Kohlenstoffpreis von 0 €/t (für den Fall, dass der Kohlenstoff nicht verwertet und nur abgeschieden wird) bis 2000 €/t (für den Fall von hochwertigem Carbon Black oder Aktivkohle) variiert wurde [54, 240]. Um die Kosten für die Herstellung von Wasserstoff oder Synthesegas zu berechnen, wurden die verbleibenden Kosten durch die Menge an jährlich produziertem Wasserstoff oder Synthesegas dividiert.

## 3.4 Thermodynamische & kinetische Modellierung

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten experimentellen Ergebnisse wurden mit jenen aus numerischen Simulationen, welche mittels DETCHEM [241] durchgeführt wurden, verglichen. Die zugrundeliegenden Annahmen werden im Folgenden dargestellt.

Zum einen wurde die theoretische Gasphasenzusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht mithilfe von DETCHEM<sup>EQUIL</sup> simuliert. Hierbei werden hypothetische Reaktionen konstruiert, wobei Spezies mit hohen Stoffmengen bevorzugt werden. Anschließend wird eine Gleichgewichtseinstellung aller Reaktionen nacheinander durchgeführt. Wenn sich die Stoffmengen aller Spezies um weniger als eine vorgegebene Toleranz geändert haben, wird die Iteration beendet. Dabei wird angenommen, dass eine Reaktion  $k$  im Gleichgewicht ist, wenn Gleichung 3.18 erfüllt ist.

$$\left( \frac{\partial G(T, p, N_i + \nu_{ik} \xi_k)}{\partial \xi_k} \right)_{T, p} = 0 \quad (3.18)$$

Hierbei repräsentiert  $G$  die freie Gibbs-Energie,  $T$  die Temperatur,  $p$  den Druck,  $N_i$  die Stoffmenge der Gasphasenspezies  $i$ ,  $\nu_{ik}$  den stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies  $i$  in der Reaktion  $k$  und  $\xi_k$  die Reaktionskoordinate.

Neben der Gleichgewichtszusammensetzung wurde auch die freie Gibbs-Energie, deren Definition in Gleichung 3.19 gegeben ist, von ausgewählten Elementarreaktionen berechnet.

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (3.19)$$

Hierbei repräsentiert  $\Delta_R H$  die Reaktionsenthalpie,  $\Delta_R S$  die Reaktionsentropie und  $T$  die Temperatur. Des Weiteren wurde die Gleichgewichtskonstante  $K_p$ , definiert nach Gleichung 3.20, bestimmt.

$$K_p = -RT \ln(\Delta_R G) \quad (3.20)$$

Hierbei repräsentiert  $R$  die ideale Gaskonstante.

Die Simulationen von Pyrolyseexperimenten wurden im eindimensionalen heterogenen Festbettreaktormodell DETCHEM<sup>PBR</sup> numerisch durchgeführt. Dieses Modell basiert auf einem Kontinuumsansatz und integriert den Massen- und Wärmetransport mit Gasphasen- und Oberflächenreaktionen [241]. Eine detailliertere Zusammenfassung ist in der Literatur dargestellt [116, 123, 242]. Zur Berechnung des Massenstroms im Reaktorsystem wird die Kontinuitätsgleichung verwendet, dargestellt in Gleichung 3.21.

$$\frac{d(\rho u)}{dz} = P' \sum_{i \in S_g} R_i^{surf} \quad (3.21)$$

Hierbei repräsentiert  $\rho$  die Dichte der Gasphase,  $u$  die Geschwindigkeit des Fluids,  $z$  die axiale Koordinate,  $P'$  den chemisch aktiven Umfang pro Längeneinheit,  $S_g$  die Anzahl an Gasphasenspezies und  $R_i^{surf}$  die effektive massenbasierte Produktionsgeschwindigkeit der Gasphasenspezies  $i$  durch Oberflächenreaktionen (in diesem Fall direkte Kohlenstoffablagerungen auf der Innenwand des Reaktors). Zusätzlich wird die Massenbilanz der Spezies gelöst nach Gleichung 3.22.

$$\rho u \frac{dY_i}{dz} + y_i P' \sum_{i \in S_g} R_i^{surf} = P' R_i^{surf} + R_i^{gas} \quad (3.22)$$

Hierbei repräsentiert  $y_i$  die Massenfraktion der Gasphasenspezies  $i$  und  $R_i^{\text{gas}}$  die effektive massenbasierte Produktionsgeschwindigkeit der Gasphasenspezies  $i$  durch Gasphasenreaktionen.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Energiebilanz in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt wird; stattdessen wird das experimentell ermittelte Temperaturprofil (Abb. 3.1c) im Reaktor verwendet. DETCHEM<sup>PBR</sup> bietet darüber hinaus auch die Möglichkeit, die Rußbildung und das Rußwachstum im Reaktor zu simulieren [115]. Bei den durchgeführten Simulationen wurden sowohl die Rußbildung in der Gasphase als auch die direkte Kohlenstoffablagerung an den Reaktorwänden berücksichtigt. Um die experimentellen Ergebnisse hinreichend genau darzustellen, wurden die Simulationen in zwei verschiedene geometrische Abschnitte unterteilt: einen für die Kapillare und einen für das Reaktionsrohr. Beim Übergang vom ersten Abschnitt (Reaktor) zum zweiten (Kapillare) wurden alle Eigenschaften mit Ausnahme des Volumenstroms unverändert beibehalten. Die Änderung des Volumenstroms zwischen dem ersten und dem zweiten Abschnitt wurde experimentell bestimmt und dann für die Simulationen verwendet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.5 dargestellt der Literatur [225] dargestellt.

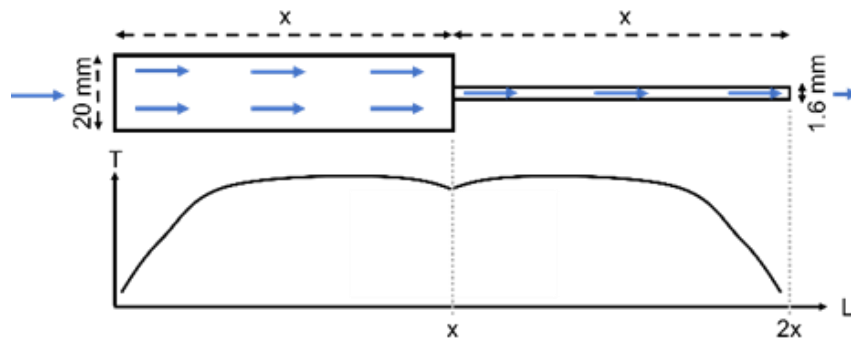


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Temperaturprofils und des Volumenstroms, welche für die numerischen Simulationen verwendet wurden, innerhalb des Reaktors und der Kapillare, wobei  $x$  die axiale Position der Kapillare im Reaktor darstellt. Übernommen aus Çelik et al. [225].

In die Simulationen wurden außerdem detaillierte kinetische Modelle eingebunden; für Methan als Feedgas wurde der Gasphasen-Mechanismus von Appel et al. [94] (ABF2000, 99 Spezies, 538 Reaktionen) verwendet. Für Biogas als Feedgas wurden zusätzlich zu ABF2000 zwei weitere Gasphasen-Mechanismen verwendet, welche von Blanquart et al. [243] (Caltechmech, 149 Spezies, 1651 Reaktionen) und von Porras et al. [244] (Polymech, 83 Spezies, 558 Reaktionen) entwickelt wurden. Um auch die Kohlenstoffablagerungen in den Simulationen zu berücksichtigen, wurden die Gasphasen-Mechanismen mit einem Ablagerungsmechanismus, welcher von Mokashi und Shirsath et al. [123] entwickelt wurde, gekoppelt.

## 4. Übersicht der Publikationen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien führten zu mehreren Publikationen, wobei ein Teil ebendieser als Grundlage für die nachfolgenden Kapitel diente. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 4.1 eine inhaltliche Gliederung des Ergebnisteils dieser Arbeit visuell dargestellt. Für jede Publikation, die für diese Dissertation berücksichtigt wurde, findet sich im Anhang eine Übersicht über den jeweiligen Beitrag aller Co-Autoren. Andere Publikationen, welche entweder weiterführender Natur sind oder nur indirekt mit der Pyrolyse von variablen Methanquellen zusammenhängen, wurden für diese Dissertationsschrift nicht berücksichtigt. Im Folgenden ist eine Übersicht zu allen Publikationen dargestellt.

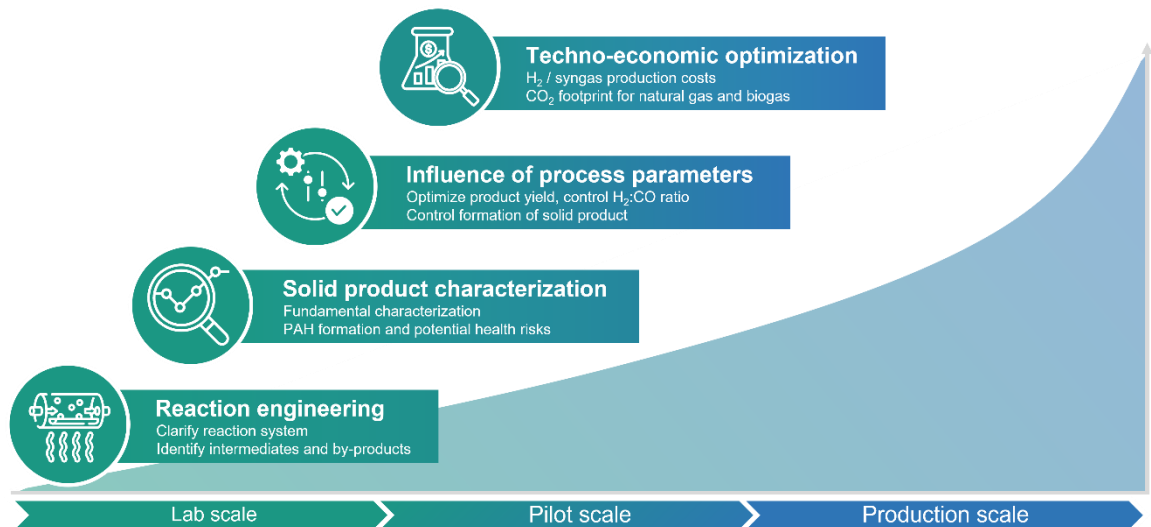


Abbildung 4.1: Inhaltliche Gliederung des Ergebnisteils dieser Arbeit.

### 4.1 Für die Dissertation relevante Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Pyrolyseprozess mit variablem Rohstoff entwickelt. Hierzu wurden zunächst reaktionstechnische Studien durchgeführt, um das Reaktionsnetzwerk für Methan und Biogas als Feedgas näher zu untersuchen. Außerdem wurden Charakterisierungsstudien bezüglich des hergestellten Kohlenstoffs durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit sich die Morphologie steuern lässt und

inwieweit dieser industriell eingesetzt werden kann. Darauf aufbauend wurden in experimentellen Parameterstudien optimale Betriebsbedingungen für die thermische Pyrolyse von Methan, Erdgas und Biogas ermittelt. All diese Untersuchungen flossen abschließend in eine techno-ökonomische Studie, in welcher herausgearbeitet wurde, inwieweit thermische Pyrolyse mit variabler Methanquelle ökonomisch und ökologisch in verschiedenen Standorten durchführbar sind.

### 4.1.1 Reaktionstechnische Studien

Für diese Dissertation wurden zwei reaktionstechnische Studien durchgeführt, welche im Folgenden zusammenfassend beschrieben werden.

**A. Çelik, A. B. Shirsath, M. Mokashi, J. Tatzig, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott (2025) *Carbon Capture by Methane and Biogas Pyrolysis: Spatial Resolution of Reactor Performance*, Chem. Eng. J. 515, 163167.**

In dieser Studie werden durch die Aufnahme von orts aufgelösten Gasphasenzusammensetzungen etwaige Zwischen- und Nebenprodukte für Methan und Biogas als Feed untersucht. Aus diesen Daten werden Rückschlüsse über das Reaktionsnetzwerk für beide Feedgase geschlossen. Außerdem werden die experimentellen Ergebnisse mit modellierten Daten aus mikrokinetischen Simulationen verglichen, um letztere zu validieren.

**A. Çelik, A. B. Shirsath, F. Sylä, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2024) *On the role of hydrogen inhibition in gas-phase methane pyrolysis for carbon capture and hydrogen production in a tubular flow reactor*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 181, 106628.**

Diese Studie befasst sich mit dem inhibierenden Einfluss von Wasserstoff als Verdünnungsgas im Rahmen der Pyrolyse von Methan. Zu diesem Zweck wird der Einfluss von zwei Verdünnungsgasen – Wasserstoff und inertes Argon – auf die Produktgaszusammensetzung untersucht. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf etwaigen Elementarreaktionen, welche exklusiv im Falle von einem Verdünnungsmedium ablaufen. Diese erlauben weitere Rückschlüsse über das Reaktionsnetzwerk und liefern darüber hinaus wertvolle Informationen bezüglich technisch sinnvollen H<sub>2</sub>-Verdünnungsverhältnissen.

### 4.1.2 Charakterisierung des entstehenden Kohlenstoffs

Der Einfluss von diversen Parametern – Temperatur, Verweilzeit, Feedgas und ein kohlenstoffhaltiges Festbett – auf die Eigenschaften des hergestellten Kohlenstoffs untersucht. Dabei wurden durch diverse Analysemethoden die Zusammensetzung, Struktur, Oberfläche und Partikelgrößenverteilung des Kohlenstoffs herausgearbeitet und mit Referenzwerten für industriellen Kohlenstoff verglichen. Die in dieser



Arbeit diskutierten Ergebnisse zur Charakterisierung des Kohlenstoffs wurden bisher nicht veröffentlicht, allerdings wird derzeit ein Manuskript vorbereitet, welches veröffentlicht werden soll.

#### 4.1.3 Experimentelle Parameterstudien

Um zu untersuchen, bei welchen Prozessbedingungen sich technisch sinnvolle Methan- und CO<sub>2</sub>-Umsätze, Wasserstoffselektivitäten sowie Kohlenstoffausbeuten erzielen lassen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Parameterstudien durchgeführt, in denen jeweils ein Erdgas- und ein Biogas-basiertes Feedgas mit einem reinen Methan-Feedgas verglichen wurde.

**A. Çelik, I. Ben Othman, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott (2024)**  
*CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen via pyrolysis of natural gas: influence of non-methane hydrocarbons on product composition, methane conversion, hydrogen yield, and carbon capture*, Discover Chem. Eng. 4, 29.

Diese Studie befasst sich mit dem Einfluss von Reaktortemperatur, Verweilzeit, H<sub>2</sub>-Verdünnungsverhältnis sowie einem kohlenstoffhaltigen Festbett auf den Methanumsatz, die Wasserstoffselektivität und die Kohlenstoffausbeute. Dabei wurde reines Methan mit einem synthetischen Erdgas als Feed verglichen. Eine umfassende Analyse der Gasphasenzusammensetzungen erlaubten dabei aufzuklären, inwieweit die anfängliche Präsenz der im Erdgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe das Reaktionsnetzwerk beeinflusst. Darüber hinaus erlaubt die Studie Rückschlüsse über optimale Betriebspunkte zu ziehen, welche insbesondere für eine technische Umsetzung des Prozesses relevant sind.

**A. Çelik, I. Ben Othman, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott (2024)**  
*Pyrolysis of biogas for carbon capture and carbon dioxide-free production of hydrogen*, React. Chem. Eng. 9, 108–118.

In dieser Studie wird analog zur letzten Studie der Einfluss von Prozessparametern auf die Produktzusammensetzung sowie reaktionstechnische Kennzahlen untersucht, wobei Biogas als Feed berücksichtigt wurde. Dabei werden insbesondere etwaige Nebenreaktionen, welche den CO<sub>2</sub>-Umsatz im System beeinflussen, herausgearbeitet. Außerdem wird untersucht, inwieweit der im Biogas enthaltene Kohlenstoff fixiert werden kann und ob sich der Prozess als CO<sub>2</sub>-Senke eignet.

#### 4.1.4 Techno-ökonomische Studie

In einer abschließenden Publikation wurden alle experimentellen Ergebnisse aus den vorhergegangenen Studien in eine techno-ökonomische Studie eingepflegt.

**A. Çelik, I. Ben Othman, Y. Neudeck, O. Deutschmann, P. Lott (2025)**  
*A techno-economic assessment of pyrolysis processes for carbon capture, hydrogen and syngas production from variable methane sources: Comparison with steam reforming, water electrolysis, and coal gasification*, *Energy Convers. Manage.* **326**, 119414.

In dieser Publikation wird eine Prozesssimulation für zwei Prozesse – Erdgas-zu-Wasserstoff und Biogas-zu-Synthesegas – durchgeführt, wobei experimentelle Ergebnisse aus den vorgegangenen Studien in die Reaktorsimulation einfließen. Massen- und Energiebilanzen aus der Prozesssimulation werden anschließend für eine techno-ökonomische Studie verwendet, in der Produktionskosten und CO<sub>2</sub>-Emissionen in Abhängigkeit der Reaktortemperatur, der Stromzusammensetzung, der Feed- und Stromkosten sowie des Kohlenstoffpreises für verschiedene Standorte betrachtet werden.

## 4.2 Weiterführende Publikationen

Neben den für diese Arbeit relevanten Studien flossen die Ergebnisse auch in weiterführende Studien ein, welche im Folgenden beschrieben werden.

**M. Mokashi, A. B. Shirsath, A. Çelik, P. Lott, H. Müller, S. Tischer, L. Maier, J. Bode, D. Schlereth, F. Scheiff, D. Flick, M. Bender, K. Ehrhardt, O. Deutschmann (2024)** *Methane pyrolysis in packed bed reactors: Kinetic modeling, numerical simulations, and experimental insights*, *Chem. Eng. J.* **485**, 149684.

In dieser Studie wird ein entwickeltes Softwarepaket vorgestellt, mit welchem Konzentrationsprofile innerhalb eines Festbettreaktors simuliert werden können. Die Durchführbarkeit wird hierbei anhand der Pyrolyse von Methan demonstriert, wobei mikrokinetische Modelle, welche ausschließlich die Gasphase berücksichtigen, mit Modellen verglichen werden, welche darüber hinaus auch Rußbildung sowie Ablagerungsprozesse berücksichtigen.

**M. Mokashi, A. B. Shirsath, S. Demir, A. Çelik, P. Lott, S. Tischer, O. Deutschmann (2024)** *Kinetics of thermal dry reforming of methane for syngas production and solid carbon capture*, *React. Chem. Eng.* **9**, 2902-2914.

Diese Studie befasst sich mit dem Einsatz von Biogas als Feed für die thermische Pyrolyse, wobei ein mikrokinetisches Modell entwickelt wird, mit welchem sich dieses System samt Nebenreaktionen beschreiben lässt. Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse über temperaturabhängige Reaktionszonen innerhalb des Reaktors.

**A. B. Shirsath, M. Mokashi, R. Pashminehazar, A. Çelik, P. Lott, S. Tischer, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann (2025) *Investigating the formation of soot in CH<sub>4</sub> pyrolysis reactor: A numerical, experimental, and characterization study*, Carbon 231, 119689.**

In dieser Studie wird die Bildung von Ruß im Rahmen der Methanpyrolyse untersucht, wobei ein Modell entwickelt wird, welches diesen Prozess beschreiben kann. Zur Validierung dieses Modells werden experimentelle Ergebnisse zur Methanpyrolyse sowie Charakterisierungsergebnisse der erhaltenen Kohlenstoffproben verwendet.

**C. K. Fonzeu Monguen, A. Çelik, F. Straub, P. Lott, O. Deutschmann (2025) *Overview of Progress on Thermal Pyrolysis Technologies for Hydrogen Production*, in preparation.**

Diese Studie liefert eine Übersicht über aktuelle Arbeiten im Bereich der thermischen Pyrolyse, wobei verschiedene Rohstoffe und Reaktorkonfigurationen berücksichtigt werden.

**C. K. Fonzeu Monguen & A Çelik, F. Straub, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2025) *Unraveling the Thermal Pyrolysis of Polyethylene Plastic Wastes for Hydrogen Production and Carbon Capture*, in preparation.**

In dieser Studie wird die thermische Pyrolyse von Polyethylen-basiertem Kunststoff zur Herstellung von Wasserstoff und Kohlenstoff untersucht. Die Ergebnisse werden mit den experimentellen Daten der Methanpyrolyse verglichen, wobei etwaige Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Reaktionssysteme herausgearbeitet werden.

**S. Schardt, S. Bastian, A. Çelik, J. Chawla, P. Lott (2024) *Influence of Dopants on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Monolithic Catalysts for Autothermal Oxidative Coupling of Methane*, Catalysts 14, 11.**

Diese Studie befasst sich mit der oxidativen Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen. Zu diesem Zweck werden Platin-basierte Katalysatoren in einem monolithischen Reaktor untersucht. Synergien zwischen den Mechanismen der Methanersetzung und -kopplung erlauben es, Rückschlüsse über die entstehenden Nebenprodukte zu ziehen.

## 5. Untersuchung des Reaktionsnetzwerks <sup>2</sup>

Für die Modellierung der Kinetik der Pyrolyse von Methan wurden verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, welche grundlegend die Bildung von Radikalen, Dehydrierung und Kopplungsschritte umfassen [94, 96, 100-102, 109]. Diese Mechanismen wurden zur Durchführung detaillierter Reaktorsimulationen mit mikrokinetischen Modellen verwendet, um die Produktzusammensetzung unter variablen Reaktorbedingungen vorherzusagen. Beispielsweise verwendeten Mokashi et al. [67] Reaktionsmechanismen von Appel et al. [94], Golovitchev [245], Norinaga und Deutschmann [102] sowie Porras et al. [244], um die thermische Pyrolyse in der Gasphase zu untersuchen. Dabei wurden die Simulationen mit experimentellen End-of-Pipe-Ergebnissen verglichen und die resultierenden Abweichungen auf heterogene Reaktionen zurückgeführt, die in den mikrokinetischen Modellen unberücksichtigt blieben. Aus diesem Grund entwickelten Mokashi und Shirsath et al. [116, 123] ein Modell, welches sowohl Gasphasenreaktionen als auch heterogene Reaktionen zur Kohlenstoffablagerung und Rußbildung berücksichtigte. Obwohl die Simulationen für die Hauptkomponenten gut mit den experimentellen End-of-Pipe-Ergebnissen übereinstimmten, gab es Abweichungen für Nebenkomponten wie  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_6H_6$  oder PAH, welche alle Intermediate der Rußbildung darstellen. Diese Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass für die oben genannten Simulationen ausschließlich experimentelle End-of-Pipe-Ergebnisse zur Produktgaszusammensetzung für die Modellentwicklung und Validierung zur Verfügung standen. Experimentell ermittelte, räumlich aufgelöste Gasphasenkonzentrationsprofile würden wichtige Erkenntnisse liefern, um die Lücke zwischen simulierten und experimentellen Ergebnissen zu schließen und eine Grundlage für ein genaueres Verständnis des Reaktionsnetzwerks zu schaffen. Die Aufzeichnung orts-aufgelöster Daten für die Methanpyrolyse ist jedoch mit erheblichen technischen

---

<sup>2</sup> Teile dieses Kapitels (Text und Abbildungen) wurden von folgender Quelle ins Deutsche übersetzt, adaptiert oder reproduziert. Außerdem beziehen sich Referenzen am Ende eines Absatzes auf den jeweiligen gesamten Absatz.

A. Çelik, A. B. Shirsath, M. Mokashi, J. Tatzig, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott (2025) Chem. Eng. J. 515, 163167. © (2025) Elsevier, Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0).

Herausforderungen verbunden, zum einen, weil die hohen Temperaturen die Verwendung herkömmlicher Materialien verhindern, zum anderen, weil drei Phasen effektiv berücksichtigt werden müssen: Gasphase, hochsiedende Intermediate wie PAH und Feststoffbildung.

In diesem Kapitel werden die elementaren Schritte, die bei der thermischen Methanpyrolyse ablaufen, beleuchtet, indem räumlich aufgelöste Daten zur Produktgaszusammensetzung für verschiedene industriell relevante Betriebspunkte untersucht werden. Neben Methan wird auch Biogas als Feedgas berücksichtigt, wobei bei letzterem neben der Pyrolyse auch Reaktionen wie die Trockenreformierung von Methan (*Dry Reforming of Methane* – DRM), die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) oder das Boudouard-Gleichgewicht berücksichtigt werden müssen [229], wodurch das Reaktionsnetzwerk deutlich komplexer wird. Unter Verwendung von Mechanismen, die aus früheren Veröffentlichungen übernommen wurden, werden die gewonnenen räumlich aufgelösten Gasphasenkonzentrationen mit denen aus Simulationen, welche mittels DETCHEM<sup>PBR</sup> (Details in Abschnitt 3.4) durchgeführt wurden, verglichen, um die bestehenden Modelle hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu bewerten und zu optimieren.

Mit der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methodik wurde die Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der axialen Reaktorposition experimentell ermittelt, wobei 0 m den Reaktoreintritt darstellt, und mit berechneten Werten verglichen. Die Experimente wurden bei konstantem atmosphärischem Druck, einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren H<sub>2</sub>:Feedgas-(CH<sub>4</sub> oder Biogas-)Verdünnungsverhältnis von 2:1 durchgeführt, während die Temperatur variiert wurde. Im Folgenden sind die Ergebnisse für Methan (bei 1000 °C, 1200 °C und 1400 °C) und für Biogas (bestehend aus CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> mit einem molaren CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 2:1 bei 1000 °C, 1200 °C und 1400 °C) dargestellt. Die Ergebnisse bei 1100 °C, 1300 °C, 1500 °C und 1600 °C sind im Anhang zu finden.

## 5.1 Pyrolyse von Methan

Abbildung 5.1 zeigt die stationäre Gasphasenzusammensetzung im Reaktor in Abhängigkeit von der axialen Position bei einer Temperatur von 1000 °C mit CH<sub>4</sub> als Feedgas. Bei einer Temperatur von 1000 °C wird die thermische Zersetzungsreaktion bei der angewandten Verweilzeit (5 s) kinetisch kontrolliert, was nur zu einer geringfügigen Veränderung der CH<sub>4</sub>- und H<sub>2</sub>-Anteile führt (Abb. 5.1a). Dies steht im Einklang mit früheren Ergebnissen, die in der Literatur berichtet wurden [66–67, 229]. Im Gegensatz dazu liefern räumlich aufgelöste Profile der NebenkompONENTEN (Abb. 5.1b und Abb. 5.1c) wichtige Einblicke in die mechanistischen Prozesse in der Gasphase. [225]

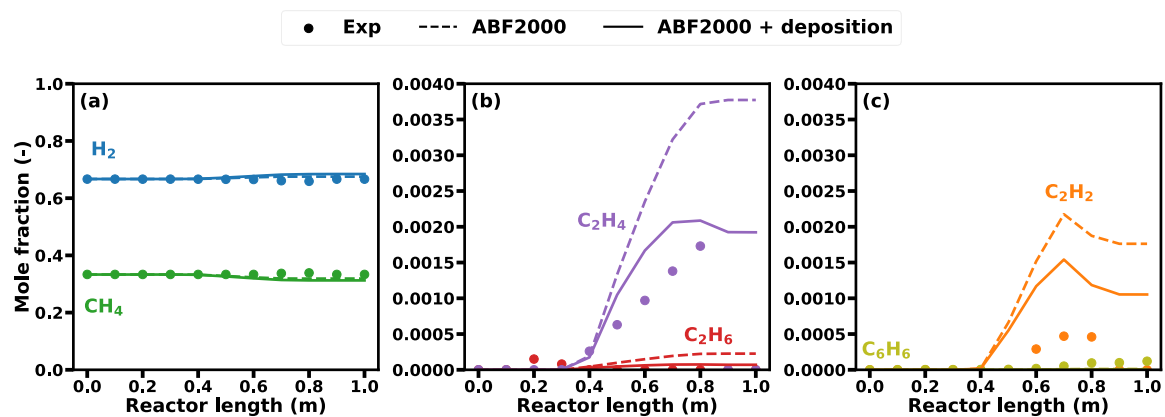


Abbildung 5.1: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2\text{:CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1000 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

Beispielsweise kann bei einer Reaktorposition von etwa 0,2 m die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_6$  beobachtet werden, das vermutlich durch die Rekombination von Methylradikalen entsteht [67, 109].  $\text{C}_2\text{H}_6$  wird schließlich zu  $\text{C}_2\text{H}_4$  dehydriert, wobei letzteres ab einer Reaktorposition von 0,4 m nachgewiesen werden kann und bei 0,8 m eine maximale Fraktion von 0,0018 erreicht, bevor es am Ende des Reaktors fast vollständig umgesetzt wird. [225]

$\text{C}_2\text{H}_2$  entsteht durch weitere Dehydrierung, was experimentell ab einer Position von 0,6 m beobachtet werden kann und bei einer Position von 0,7 m eine maximale Molfraktion von 0,0005 erreicht.  $\text{C}_6\text{H}_6$  bildet sich ebenfalls ab dieser Position, hauptsächlich durch die Rekombination von  $\text{C}_3\text{H}_3$ -Radikalen [95-96, 116], jedoch in wesentlich geringeren Mengen im Vergleich zu den anderen Nebenkomponenten. Insgesamt zeigen die experimentellen Ergebnisse bei einer Reaktortemperatur von 1000 °C die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_2$ - und  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Spezies, die hauptsächlich für die Bildung von festem Kohlenstoff an der Reaktorwand verantwortlich sind [100-101, 123]. [225]

Die Ergebnisse der numerischen Simulationen stimmen gut mit den experimentell ermittelten Konzentrationen für  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  überein (Abb. 5.1a). Allerdings werden die Molenbrüche der Nebenprodukte  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  durchgehend überschätzt (Abb. 5.1b, Abb. 5.1c). Der Vergleich zwischen experimentellen und numerischen Daten zeigt, dass der Gasphasenmechanismus ABF2000 (gestrichelte Linien in Abb. 5.1) allein nicht ausreicht, um die Pyrolysereaktion zu beschreiben. Daher wurde ein weiterer Satz von Simulationen durchgeführt, der direkte Kohlenstoffablagerungsreaktionen an der Reaktorwand berücksichtigt (durchgezogene Linien in Abb. 5.1), was zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, insbesondere für Nebenkomponenten, führt. Diese Ablagerungsreaktionen umfassen hauptsächlich die Zersetzung von  $\text{C}_2$ -,  $\text{C}_4$ - und  $\text{C}_6$ -Spezies; ihre Ablagerung führt zu einer geringeren Gesamtmenge an Kohlenstoff in der Gasphase. [225]

Obwohl die Trends der Konzentrationen aus den Simulationen gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, werden relative Abweichungen von bis zu 30% beobachtet, was auf die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit der Ablagerungsreaktionen [115, 123] im Vergleich zu den experimentell beobachteten Ergebnissen zurückzuführen ist. Die vorliegenden Ergebnisse stimmen mit früheren Studien überein [115, 123], die Abweichungen für die NebenkompONENTEN bei einer niedrigeren Reaktortemperatur ( $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zeigen. Da jedoch Temperaturen von deutlich über  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  erforderlich sind, um technisch relevante  $\text{CH}_4$ -Umsätze zu erzielen, wird die räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung bei einer Temperatur von  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Abbildung 5.2 dargestellt. [225]

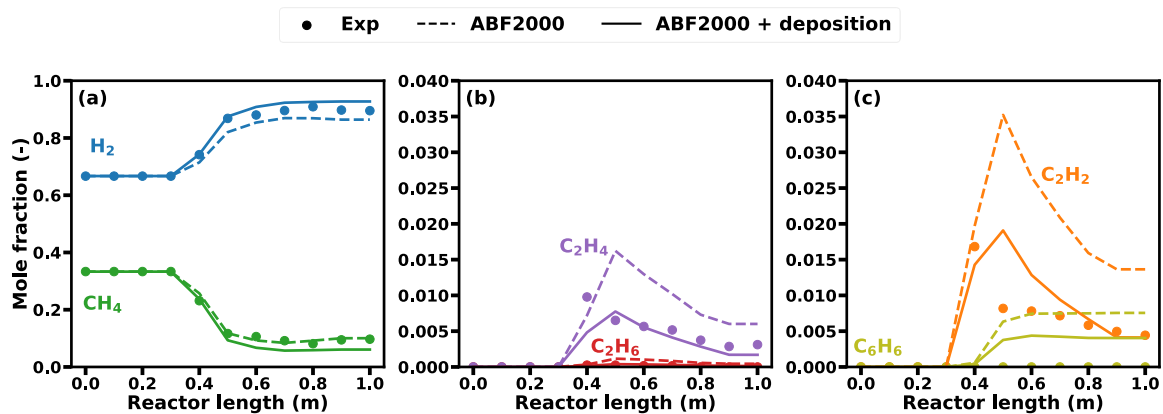


Abbildung 5.2: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2$ : $\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Temperatur von  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Übernommen aus Çelik et al. [225].

Ein signifikanter Anstieg der  $\text{H}_2$ -Molfraktion von 0,66 auf über 0,85 und ein gleichzeitiger Rückgang der  $\text{CH}_4$ -Molfraktion von 0,34 auf etwa 0,10 können experimentell beobachtet werden, wobei beide Änderungen vor Beginn der Heizzone des Reaktors (0,3 m) einsetzen (Abb. 5.2a). An dieser Position ist die Temperatur ausreichend hoch, um die kinetische Barriere zu überwinden. Mit dem Anstieg der Heizzonentemperatur von  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  können weder  $\text{C}_2\text{H}_6$  noch  $\text{C}_6\text{H}_6$  in relevanten Mengen beobachtet werden, was auf höhere Zersetzungsgeschwindigkeiten zur Bildung von festem Kohlenstoff hinweist (Abb. 5.2b und Abb. 5.2c) [115, 123]. Experimentell lässt sich feststellen, dass innerhalb der ersten Millimeter der Heizzone die Molfraktionen von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  mit Werten von 0,01 bzw. 0,015 ihren Höhepunkt erreichen. Entlang der Reaktorlänge werden beide Spezies teilweise verbraucht, vermutlich während der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe und festen Kohlenstoffs an der Reaktorwand, wie durch Simulationen unter Berücksichtigung der Kohlenstoffoberflächenkinetik vorgeschlagen [123]. Die Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_6$  wird jedoch überschätzt, was auf das Rußbildungsmodell zurückzuführen ist, das derzeit Pyren-Dimere als Proxy-Spezies für die Rußnukleation anstelle von  $\text{C}_6\text{H}_6$  und PAH annimmt [115]. Zusätzlich könnte die Überschätzung mit einer zu niedrigen Ablagerungsreaktionsgeschwindigkeit von  $\text{C}_6\text{H}_6$  zusammenhängen, wodurch die

Rußbildung im Reaktor überschätzt wird. Für eine genauere Klärung sind weitere Studien in dieser Richtung erforderlich. Allgemein lässt sich beobachten, dass mit steigender Heizzonentemperatur die numerischen Ergebnisse unter Berücksichtigung von Ablagerungsreaktionen besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen. [225]

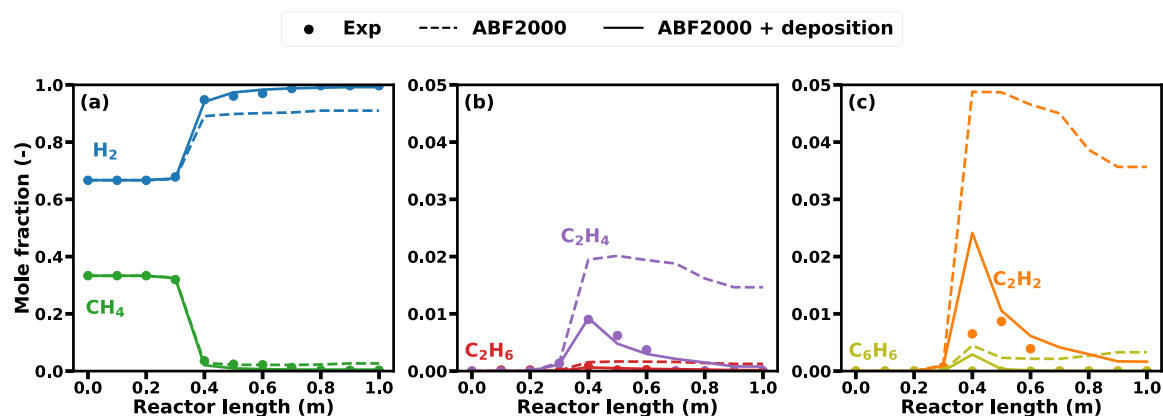


Abbildung 5.3: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1400 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

Eine weitere Erhöhung der Heizzonentemperatur auf 1400 °C führt zu einer nahezu vollständigen  $CH_4$ -Umsetzung am Reaktorausgang (Abb. 5.3a), wobei über 90% des Umsatzes im ersten Drittel der Heizzone des Reaktors stattfinden. Unter den Nebenprodukten sind nur  $C_2H_4$  (Abb. 5.3b) und  $C_2H_2$  (Abb. 5.3c) in relevanten Mengen vorhanden, mit einer maximalen Molfraktion von jeweils 0,01 an einer Reaktorposition von etwa 0,4 m. Im Vergleich zu einer Heizzonentemperatur von 1000 °C und 1200 °C (Abb. 5.1 und Abb. 5.2) zeigen die experimentellen Ergebnisse, dass das Maximum der Molfraktion der Nebenprodukte näher zum Reaktoreingang verschoben ist, was höchstwahrscheinlich auf die mit steigender Heizzonentemperatur zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist. Dieser Trend wird ebenfalls korrekt von den Simulationen erfasst, die Kohlenstoffablagerungsreaktionen berücksichtigen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei einer Heizzonentemperatur von 1200 °C (Abb. 5.2) werden sowohl  $C_2H_4$  (Abb. 5.3b) als auch  $C_2H_2$  (Abb. 5.3c) innerhalb der Heizzone des Reaktors nahezu vollständig umgesetzt. Dies kann auf die erhöhte Kohlenstoffablagerung (Zersetzung von  $C_2$ - und  $C_6$ -Spezies) an der Reaktorwand in der Heizzone zurückgeführt werden [123]. Experimentell wurde  $C_6H_6$  nur in vernachlässigbaren Mengen nachgewiesen, während die Simulationen eine Molfraktion von bis zu 0,005 in der Heizzone des Reaktors vorhersagen (Abb. 5.3c). Darüber hinaus sagt das numerische Modell auch die Bildung von PAH voraus [115-116], die für die Rußbildung verantwortlich sind. Bemerkenswerterweise wurde während der experimentellen Messkampagne neben der Ablagerung an der Reaktorwand auch die Bildung von Ruß beobachtet. Somit konnten sowohl experimentell als auch numerisch zwei gleichzeitige Wege der



Kohlenstoffbildung bestätigt werden: die Zersetzung von  $C_2$ - und  $C_6$ -Spezies zur Bildung von festem Kohlenstoff an der Reaktorwand sowie die Rußbildung über PAH. Dass die numerischen Simulationen eine höhere Relevanz der Kohlenstoffablagerungsreaktionen im Vergleich zur Rußbildung vorschlagen [115, 123], steht im Einklang mit der experimentell beobachteten unmittelbaren Umsetzung von  $C_6H_6$  entlang der Reaktorlänge. [225]

## 5.2 Pyrolyse von Biogas

Wenn Biogas – hauptsächlich eine Mischung aus  $CH_4$  und  $CO_2$  – anstelle von  $CH_4$  in einen Hochtemperaturreaktor eingespeist wird, müssen weitere Reaktionen wie die Trockenreformierung, die Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion oder das Boudouard-Gleichgewicht berücksichtigt werden [229]. Um das Ausmaß, in dem diese Reaktionen ablaufen, zu untersuchen, sind räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzungen entscheidend. Abbildung 5.4 zeigt daher die Gasphasenzusammensetzung im Reaktor in Abhängigkeit von der axialen Position bei einer Temperatur von 1000 °C, wenn Biogas als Feedgas verwendet wird. [225]

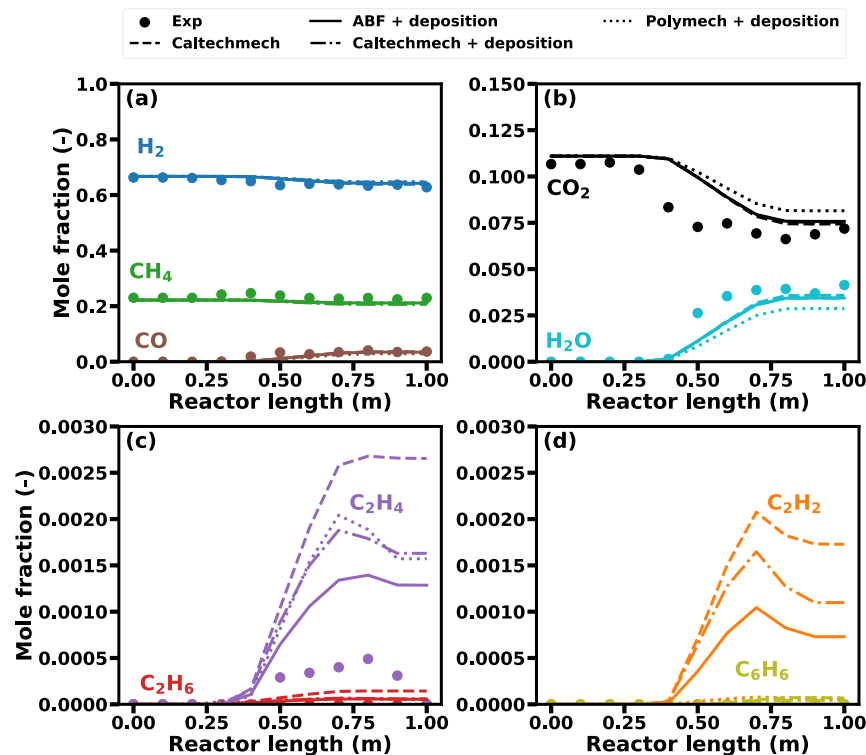
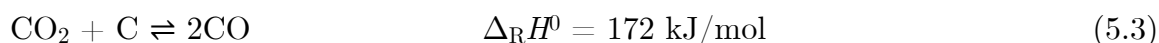
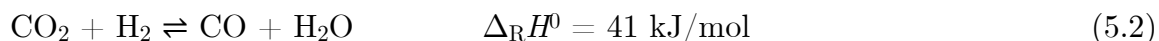
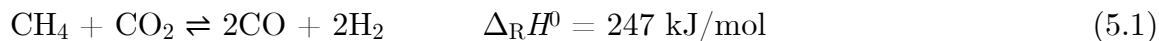


Abbildung 5.4: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren  $CH_4:CO_2$ -Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1000 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

Bei einem Biogas-Feed können neben  $H_2$  und Kohlenwasserstoffen auch  $CO$  (Abb. 5.4a) und  $H_2O$  (Abb. 5.4b) als Produkte beobachtet werden. Bei einer

Heizzonentemperatur von 1000 °C ist eine geringe Umsetzung von H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (Abb. 5.4a) und CO<sub>2</sub> (Abb. 5.4b) ab der Heizzone des Reaktors zu erkennen. CO und H<sub>2</sub>O werden im selben Bereich gebildet, jeweils mit einer Molfraktion von bis zu etwa 0,04. Die Bildung von CO erfolgt hierbei durch die Trockenreformierung (Gl. 5.1), die Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 5.2) und das Boudouard-Gleichgewicht (Gl. 5.3). [225]



Für alle oben genannten Reaktionen, die CO<sub>2</sub> verbrauchen, liegt das Gleichgewicht bei den in dieser Arbeit betrachteten Reaktionstemperaturen auf der Seite von CO [246-248], wobei die Molfraktion von CO über die Reaktorlänge hinweg zunimmt. Zudem kann die Bildung von H<sub>2</sub>O ausschließlich durch die Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion erklärt werden. Entsprechend früheren Studien [134] spielt die RWGS-Reaktion bei niedrigeren Heizzonentemperaturen eine zentrale Rolle, was zu einem Verbrauch von H<sub>2</sub> und zur Bildung von CO und H<sub>2</sub>O führt. Während C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Abb. 5.4c), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Abb. 5.4d) nicht in signifikanten Mengen gebildet werden, können geringe Mengen an C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit Molfraktionen von weniger als 0,001 beobachtet werden (Abb. 5.4c). Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie der bei reinem Methan-Feed bei 1000 °C beobachtete (Abb. 5.1b, ca. 0,0015), was darauf hindeutet, dass die Zugabe von CO<sub>2</sub> zum Feed zu zusätzlichen Nebenreaktionen führt, die jedoch den konventionellen Pyrolyseweg über C<sub>2</sub>-, C<sub>4</sub>- und C<sub>6</sub>-Spezies bei 1000 °C nicht wesentlich beeinflussen. Folglich können die vergleichsweise geringeren Anteile an Kohlenwasserstoffen im Vergleich zum reinen Methan-Feed auf die geringere absolute Menge an Methan im Biogas-Feed zurückgeführt werden [229]. [225]

Abbildung 5.4 zeigt auch die numerischen Ergebnisse, die mit verschiedenen kinetischen Modellen erzielt wurden. Für die Hauptkomponenten H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O ist die Beschreibung der experimentell beobachteten Trends vergleichsweise gut. Auch wenn alle kinetischen Modelle die allgemeinen Trends bezüglich der Konzentrationen der Gasphasenspezies während der Biogaspyrolyse erfassen können, liefert das Modell, das den ABF2000-Mechanismus mit Ablagerungsreaktionen koppelt, die präziseste Übereinstimmung. Die deutlichsten Abweichungen, sowohl zwischen den Modellen als auch im Vergleich zu den experimentellen Daten, treten bei den Nebenkomponten auf (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Abb. 5.4c, Abb. 5.4d). Bei niedrigeren Temperaturen überschätzen die Simulationen die Nebenproduktkonzentrationen, ähnlich wie bei der Pyrolyse von CH<sub>4</sub> bei 1000 °C (Abb. 5.1) beobachtet wurde. [225]

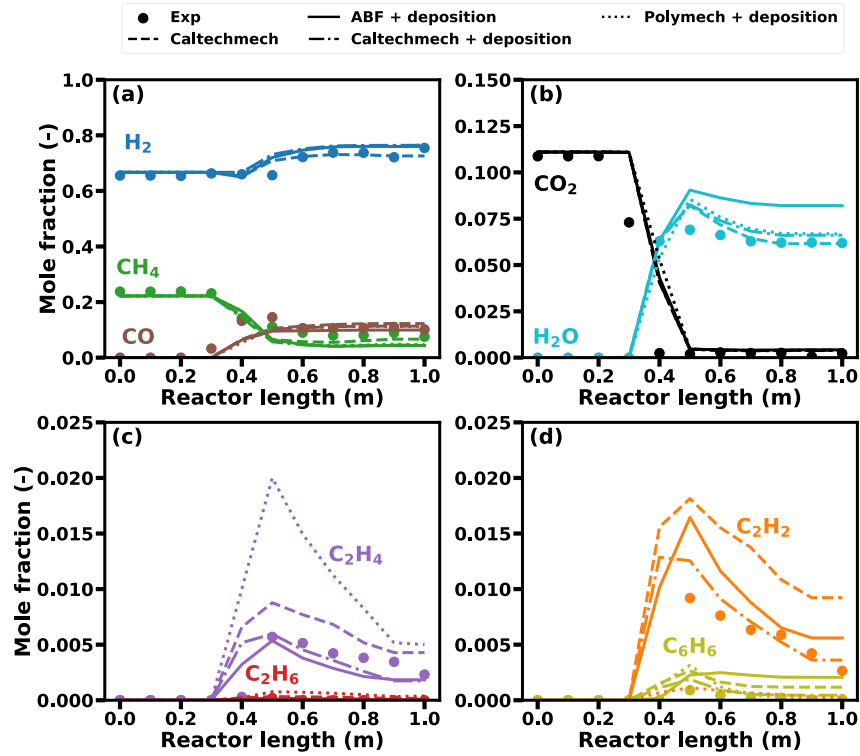


Abbildung 5.5: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2\text{:CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren  $\text{CH}_4\text{:CO}_2$ -Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1200 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

Die in Abbildung 5.5 dargestellten räumlich aufgelösten Konzentrationsprofile der Spezies zeigen das Zusammenspiel zwischen der  $\text{CH}_4$ -Pyrolyse, der Trockenreformierung und der RWGS-Reaktion bei einer Heizzonentemperatur von 1200 °C. Die Ergebnisse zeigen eine signifikante  $\text{CH}_4$ -Umsetzung, mit verbleibenden  $\text{CH}_4$ -Molfraktionen von etwa 0,08 und einer nahezu vollständigen Umsetzung von  $\text{CO}_2$  innerhalb des Reaktors (Abb. 5.5a, Abb. 5.5b). Mit einer Molfraktion von ca. 0,1 wird CO als Hauptprodukt gebildet, und es wird auch eine signifikante  $\text{H}_2$ -Produktion beobachtet (mit einem Plateau von ca. 0,73 nahe dem Reaktorausgang). [225]

Ein deutlicher Unterschied zu einer Heizzonentemperatur von 1000 °C (Abb. 5.4) zeigt sich in den Molfraktionen von  $\text{H}_2$ , CO und  $\text{H}_2\text{O}$ . Hierbei weist  $\text{H}_2$  unmittelbar vor der Heizzone ein Minimum auf, steigt jedoch danach schnell an und führt schließlich zu einer Nettoproduktion von  $\text{H}_2$  am Reaktorausgang. Zudem wird die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet, sobald die Umsetzung der Feedgas-Spezies einsetzt. Eine kritische Beobachtung sind die ausgeprägten lokalen Maxima der Molfraktionen von  $\text{H}_2\text{O}$  und CO bei etwa 0,5 m, die den Übergang von der Dominanz der RWGS-Reaktion vor der Heizzone zur Dominanz von Trockenreformierung und Pyrolysereaktionen innerhalb der Heizzone anzeigen. Dieser Übergang unterstreicht die zentrale Rolle der Temperatur bei der Steuerung der Reaktionsregime: Während die RWGS-Reaktion bei niedrigeren Temperaturen die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  und CO fördert, dominieren  $\text{CH}_4$ -Reformierungs- und Pyrolysereaktionen, sobald sich die

Heizzonentemperatur stabilisiert [134]. Dies führt zu einer höheren Nettoproduktionsgeschwindigkeit von  $\text{H}_2$  im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen, die schließlich ein Plateau von etwa 0,73 erreicht. [225]

Darüber hinaus ist die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  (Abb. 5.5c),  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  (beide Abb. 5.5d) bemerkenswert. Ihre Profile erreichen ein Maximum bei etwa 0,5 m, was mit der Temperaturrampe im Reaktor zusammenfällt. Unter diesen Spezies erreicht  $\text{C}_2\text{H}_2$  die höchste Molfraktion (ca. 0,01), was seine Rolle als Schlüsselintermediat in Kohlenstoffablagerungsreaktionen unterstreicht [94, 103, 123]. Die abnehmenden Molfraktionen von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Richtung des Reaktorausgangs deuten auf ihren Verbrauch in sekundären Reaktionen hin, einschließlich Oberflächenablagerungen und weiterer Pyrolysereaktionen. Im Vergleich zu den bei einer Heizzonentemperatur von 1000 °C berichteten Daten (Abb. 5.4) sind die Reaktionskinetiken bei 1200 °C beschleunigt, was sowohl die  $\text{CH}_4$ - als auch die  $\text{CO}_2$ -Umsetzung steigert und die Maxima der Kohlenwasserstoff-Zwischenprodukte näher an die Heizzone verschiebt. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten von temperatursensitiven Reaktionen wie der  $\text{CH}_4$ -Pyrolyse und der Trockenreformierung [66, 134, 249]. Diese Beobachtung ermöglicht eine detailliertere Aufschlüsselung der unterschiedlichen Reaktionszonen: Nach dem von der RWGS-Reaktion dominierten Bereich nahe dem Eingang der Heizzone scheint die Trockenreformierung in der anschließenden Zone zu dominieren, gefolgt von der Pyrolyse, die zunehmend an Dominanz gewinnt, sobald die isotherme Zone erreicht ist [134]. [225]

In Analogie zur Interpretation der Daten mit  $\text{CH}_4$ -Feed verbessert sich die Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulationen bei höheren Heizzonentemperaturen und den damit verbundenen höheren Umsätzen. Der Caltech-Mechanismus zeigt, wenn er mit Kohlenstoffablagerungsreaktionen gekoppelt wird, eine höhere Vorhersagegenauigkeit im Vergleich zum ABF2000-Mechanismus. Dies ist auf die umfassende Natur des Caltech-Mechanismus zurückzuführen, der detaillierte Reaktionspfade für kleine Kohlenwasserstoffe, Zwischenprodukte (z. B.  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) und Vorläufer von Ruß und PAH umfasst [134, 243]. Diese Eigenschaften ermöglichen es dem Caltech-Mechanismus, das Zusammenspiel zwischen Gasphasenreaktionen und Oberflächenablagerungsdynamiken genauer abzubilden als der ABF2000-Mechanismus. Letzterer ist zwar recheneffizient und ausreichend für die Verbrennung und Pyrolyse von  $\text{CH}_4$ , weist jedoch keine Zwischenprodukte wie  $\text{C}_3\text{H}_6$  und keine detaillierten Reaktionspfade für größere Kohlenwasserstoffe auf [67, 94]. Darüber hinaus deutet die Überschätzung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts im Produktgas (Abb. 5.5b) auf potenzielle Einschränkungen der RWGS-Kinetikparameter im ABF2000-Modell hin. Diese Diskrepanz könnte durch eine Verfeinerung der RWGS-Kinetik oder durch die Einbeziehung fortschrittlicherer thermodynamischer Daten behoben werden. [225]

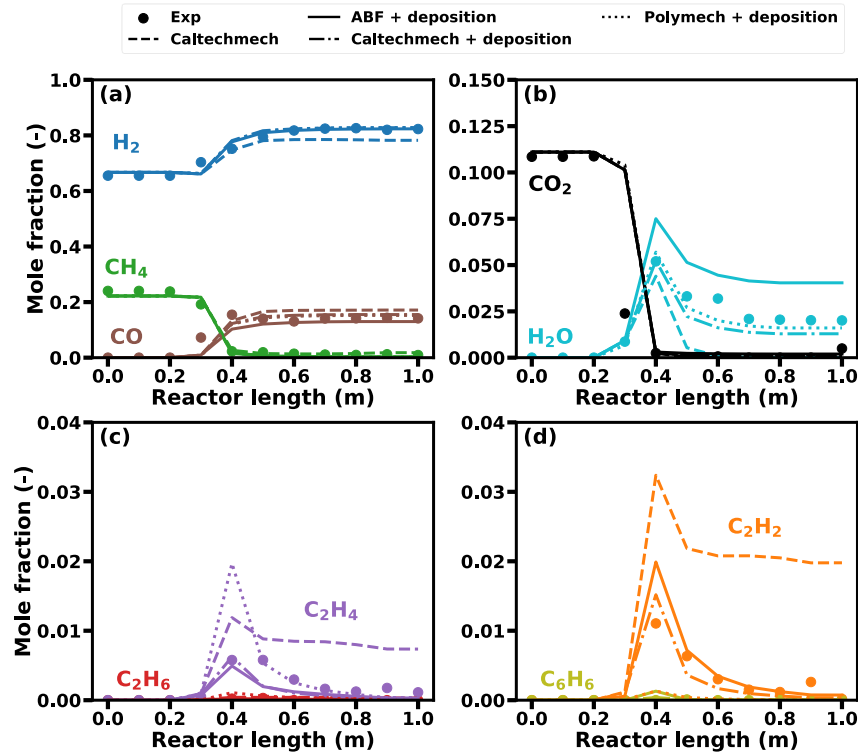


Abbildung 5.6: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2$ : $\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1400 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

Eine weitere Erhöhung der Heizzonentemperatur auf 1400 °C (Abb. 5.6) verschiebt das Reaktionsregime weiter, wobei Pyrolyse und Trockenreformierung dominanter werden. Im Gegensatz zu 1200 °C (Abb. 5.5) zeigen die Profile ein reduziertes oder sogar fehlendes lokales Minimum für  $\text{H}_2$  und ein lokales Maximum für  $\text{CO}$ , was auf glattere Reaktionsverläufe hinweist (Abb. 5.6a).  $\text{H}_2\text{O}$  weist jedoch weiterhin ein lokales Maximum von ca. 0,05 bei etwa 0,4 m auf, was die abnehmende, aber noch relevante Rolle der RWGS-Reaktion am Eintritt der Heizzone hervorhebt. Der signifikant niedrigere  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt im Vergleich zu einer Heizzonentemperatur von 1200 °C (Abb. 5.5) unterstreicht die temperaturbedingte Reduktion des Beitrags der RWGS-Reaktion und die gesteigerte Effizienz der  $\text{CH}_4$ -Pyrolyse. Der verbleibende  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt am Reaktorausgang (mit einer Molfraktion von etwa ca. 0,02) deutet auf ein Potenzial für weitere Optimierungen durch höhere Reaktortemperaturen oder längere Verweilzeiten hin. Beispielsweise können bei 1600 °C (dargestellt im Anhang) minimale Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  am Reaktorausgang erreicht werden. [225]

Darüber hinaus werden sowohl  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{CH}_4$  nahezu vollständig umgesetzt, was zur  $\text{CO}$ -Bildung beiträgt und sowohl die  $\text{H}_2$ -Produktion als auch die Ablagerung von festem Kohlenstoff unterstützt. Das Zusammenspiel zwischen C-C-Koppelungsreaktionen und der Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  – einem Schlüsselintermediat bei der Kohlenstoffablagerung – wird bei 1400 °C besonders deutlich. Die Persistenz von  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  trotz der höheren Reaktionstemperaturen unterstreicht ihre

entscheidende Rolle als Intermediate sowohl in Gasphasen- als auch in Ablagerungsreaktionen. Die Simulationen sagen ihr Verhalten genau voraus, mit Peaks bei etwa 0,4 m und reduzierten Molfraktionen am Reaktorausgang aufgrund ihres Verbrauchs in sekundären Reaktionen. [225]

### 5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden experimentell bestimmte und numerisch vorhergesagte axiale Konzentrationsprofile im Kontext der thermischen Pyrolyse von Methan und Biogas untersucht. In den Simulationen wurden mikrokinetische Modelle wie der ABF2000-Mechanismus [94] verwendet, der ursprünglich zur Beschreibung der Rußbildung in laminar vorgemischten Flammen von C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen entwickelt wurde und in angepasster Form häufig zur Beschreibung der Methanpyrolyse eingesetzt wird [123]. Räumlich aufgelöste Konzentrationsprofile der Hauptkomponenten (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) sowie der Nebenkomponten (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) wurden dargestellt. [225]

Die alleinige Betrachtung der Gasphasenkinetik ermöglicht nur eine teilweise Vorhersage der gemessenen Gasphasenprofile. Die Berücksichtigung direkter Ablagerungsreaktionen von C<sub>2</sub>-Spezies und der Rußbildung über den C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-PAH-Weg führt zu einer relativ guten Übereinstimmung zwischen Simulationen und Experimenten. Insbesondere kann der ABF2000-Mechanismus, gekoppelt mit einem zuvor vorgeschlagenen Ablagerungsmodell [123], die experimentellen Trends ausreichend erfassen, insbesondere bei Heizzonentemperaturen über 1200 °C. Bei niedrigeren Temperaturen werden die Nebenkomponten jedoch von den Simulationen überschätzt, was auf niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten der Ablagerungsreaktionen im Modell im Vergleich zu den experimentell beobachteten Ergebnissen zurückgeführt wird. Um eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Simulationen und Experimenten zu erreichen, sollten die Geschwindigkeiten der heterogenen Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen (< 1200 °C) angepasst werden. Diskrepanzen bleiben bei C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bestehen, sowohl in Bezug auf räumlich aufgelöste Daten als auch auf End-of-Pipe-Daten. Diese Abweichung könnte durch ein Ungleichgewicht zwischen der Rußbildungsgeschwindigkeit und der Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeit durch Ablagerung interpretiert werden, wobei die Ablagerungsreaktionen unterschätzt werden. [225]

Wird Biogas als vollständig erneuerbarer Rohstoff verwendet, müssen neben dem konventionellen Pyrolyseweg auch andere Reaktionen wie die Trockenreformierung, die Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion und das Boudouard-Gleichgewicht berücksichtigt werden. Diese Reaktionen erzeugen ein Gasgemisch mit H<sub>2</sub> und CO als Hauptprodukten, das als Synthesegas für weitere Prozessschritte genutzt werden

könnte. Dabei ermöglichen die räumlich aufgelösten Messungen die Identifizierung verschiedener Reaktionsregime, die eindeutig mit dem Temperaturprofil im Reaktor korrelieren: Während die RWGS-Reaktion, bei der  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  verbraucht und  $\text{CO}$  sowie  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet werden, den Bereich zwischen dem Reaktoreinlass und der isothermen Heizzone dominiert, übernimmt die Trockenreformierung (endotherme Umsetzung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ) in der anschließenden Zone die Kontrolle. Anschließend wird die Pyrolyse relevant, sobald in der isothermen Heizzone eine ausreichend hohe Temperatur erreicht ist. Diese Regime verschieben sich mit der Temperatur, was die Bedeutung einer präzisen Temperaturkontrolle zur Optimierung der Synthesegasqualität und Minimierung der Nebenproduktbildung unterstreicht. Darüber hinaus können dieselben Intermediate, wie leichte Kohlenwasserstoffe und  $\text{C}_6\text{H}_6$ , die bereits bei Experimenten mit Methan als Feedgas beobachtet werden, auch bei Verwendung von Biogas nachgewiesen werden. Der Caltech-Mechanismus [243], gekoppelt mit direkten Kohlenstoffablagerungsreaktionen [123], zeichnet sich durch seine hohe Genauigkeit bei der Vorhersage des komplexen Reaktionsnetzwerks während der BiogaspYROLYSE über einen breiten Temperaturbereich aus. Insgesamt können die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse als Grundlage für zukünftige numerische Studien zur thermischen Pyrolyse von Methan und Biogas dienen und wertvolle Daten für die Feinabstimmung der entsprechenden Ablagerungsmodelle liefern. [225]

## 6. Wasserstoff-Inhibierung im Reaktionsnetzwerk <sup>3</sup>

Zur Umsetzung eines technischen Pyrolyseprozesses muss die Bildung von festem Kohlenstoff im zweiphasigen Reaktionssystem kontrolliert werden, um unerwünschte Druckerhöhungen im Reaktor, ausgelöst durch Verstopfungen als Folge von Kohlenstoffbildung zu vermeiden. Hierfür werden üblicherweise Verdünnungsgase wie Inertgase oder  $H_2$  verwendet, wobei letzteres besonders attraktiv ist, da es bereits Teil des Produktgases ist, was eine nachgeschaltete Gasreinigung überflüssig macht [66]. Zum Beispiel untersuchten Rokstad et al. [226] die Pyrolyse von Methan unter Verwendung von  $H_2$  oder Helium als Verdünnungsgas und in diesem Kontext die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Verweilzeit. Die Studie konzentrierte sich jedoch hauptsächlich auf die Bildung von  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  und  $C_6H_6$ , weshalb vergleichsweise kurze Verweilzeiten von weniger als 1 s untersucht wurden, da diese die Bildung von festem Kohlenstoff minimieren und hohe Ausbeuten an Koppelprodukten liefern. In diesem Zusammenhang wurde mehrfach beobachtet, dass die Verwendung von  $H_2$  als Verdünnungsgas die Kinetik beeinflusst und einerseits die Bildung von festem Kohlenstoff hemmt und andererseits die Bildung von  $C_2$ -Spezies fördert [104-106, 226]. [230]

Als konsekutiver Schritt wird in diesem Kapitel der Einfluss von Wasserstoff und Argon als Verdünnungsgas bei der Methanpyrolyse herausgearbeitet. Zu diesem Zweck werden Versuche in einem Hochtemperaturreaktor durchgeführt, wobei Temperatur, Druck und Verweilzeit variiert werden, um die Nebenproduktkonzentrationen zu minimieren und die Reinheit von  $H_2$  im Produktgas zu maximieren. Ergänzt durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen (mittels DETCHEM<sup>EQUIL</sup> [241]) sollen die gewonnenen Rückschlüsse die Verdünnung während

---

<sup>3</sup> Teile dieses Kapitels (Text und Abbildungen) wurden von folgender Quelle ins Deutsche übersetzt, adaptiert oder reproduziert. Außerdem beziehen sich Referenzen am Ende eines Absatzes auf den jeweiligen gesamten Absatz.

A. Çelik, A. B. Shirsath, F. Sylä, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2024) J. Anal. Appl. Pyrolysis 181, 106628. © (2025) Elsevier, Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0).



der Methanpyrolyse optimieren und das zugrundeliegende Reaktionsnetzwerk durchleuchten. [230]

## 6.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Die Gleichgewichtsberechnungen wurden unter Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung mit Graphit als energetisch günstigste Form durchgeführt. Zum Vergleich sind berechnete Gleichgewichtsdaten mit und ohne Kohlenstoffbildung im Anhang angegeben. Für die Berechnungen werden die idealen thermodynamischen Gasphasendaten in polynomialer Form verwendet [250]. Darüber hinaus wurde die freie Gibbs-Energie ( $\Delta_R G$ ) und die Gleichgewichtskonstante ( $K_p$ ) ebenfalls für den betrachteten Temperaturbereich berechnet. [230]

Der Reaktionsmechanismus der Methanpyrolyse umfasst eine Vielzahl von Nebenreaktionen, bei denen Kohlenwasserstoffspezies als Zwischenprodukte entstehen, was die Notwendigkeit einer thermodynamischen Studie unterstreicht. Daher wurde eine thermodynamische Analyse als Funktion der Temperatur für verschiedene Reaktionen durchgeführt, an denen intermediäre Spezies wie  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_8$ ,  $C_{14}H_{10}$  und  $C_{16}H_{10}$  beteiligt sind, die in früheren Studien als besonders signifikant identifiziert wurden [66-67, 116, 123]. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 dargestellt. [230]

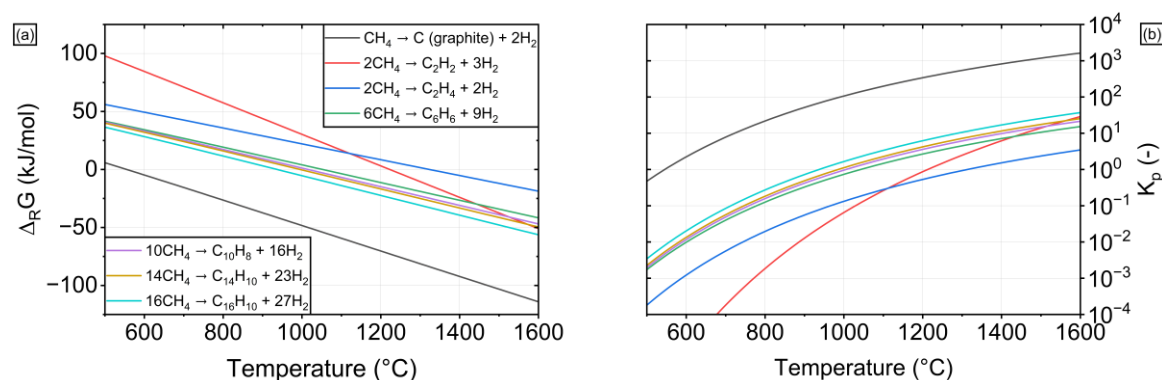


Abbildung 6.1: Thermodynamische Analyse der Methanpyrolyse. Freie Gibbs-Energie (a) und Gleichgewichtskonstante (b) als Funktion der Temperatur. Übernommen aus Çelik et al. [230].

Die Analyse der freien Gibbs-Energie (Abb. 6.1a) zeigt, dass die Zersetzung von  $CH_4$  zu Kohlenstoff (mit Graphit als energetisch günstigste Form) und  $H_2$  theoretisch bei ca. 500 °C beginnt. Reaktionen, die zur Bildung von Intermediaten führen, werden jedoch erst oberhalb von 900 °C thermodynamisch begünstigt. Darüber hinaus ist es offensichtlich, dass die Gleichgewichtskonstante (Abb. 6.1b) für Reaktionen, bei denen PAH wie  $C_{10}H_8$ ,  $C_{14}H_{10}$  und  $C_{16}H_{10}$  gebildet werden, höher ist als bei Reaktionen, bei denen kleinere Kohlenwasserstoffe wie  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$

gebildet werden. Schließlich zeigt die thermodynamische Analyse, dass Temperaturen über 1000 °C die Pyrolyse von  $\text{CH}_4$  begünstigen. [230]

Unter Verwendung von  $\text{H}_2$  oder Ar als Verdünnungsgas wird daher der Einfluss der Temperatur (1000 °C bis 1600 °C), der Verweilzeit (1 s bis 7 s), des molaren Verdünnungsverhältnisses (1:1 bis 4:1) und des Drucks (1 bar bis 5 bar) auf die Produktzusammensetzung während der thermischen  $\text{CH}_4$ -Pyrolyse herausgearbeitet, wobei der Prozess in Bezug auf  $\text{CH}_4$ -Umsatz und  $\text{H}_2$ -Selektivität optimiert wird. [230]

## 6.2 Einfluss der Temperatur

Abbildung 6.2 zeigt die Stoffmengenanteile der Hauptkomponenten (Abb. 6.2a, b) und der Nebenkompenten (Abb. 6.2c, d) für ein  $\text{H}_2$ -verdünntes (links) und ein Ar-verdünntes (rechts) Feedgasgemisch in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter Verweilzeit (5 s), konstantem Druck (1 bar) und konstantem molarem Verdünnungsverhältnis (2:1). Zusätzlich werden die Ergebnisse der entsprechenden Gleichgewichtsberechnungen als Referenz aufgetragen. Dabei gilt es zu beachten, dass für das  $\text{H}_2$ -verdünnte System die in der Grafik dargestellten  $\text{H}_2$ -Anteile die Summe aus der als Verdünnungsgas zugegebenen  $\text{H}_2$ -Menge und der Menge an  $\text{H}_2$ , die netto während der Reaktion entsteht, darstellt. [230]

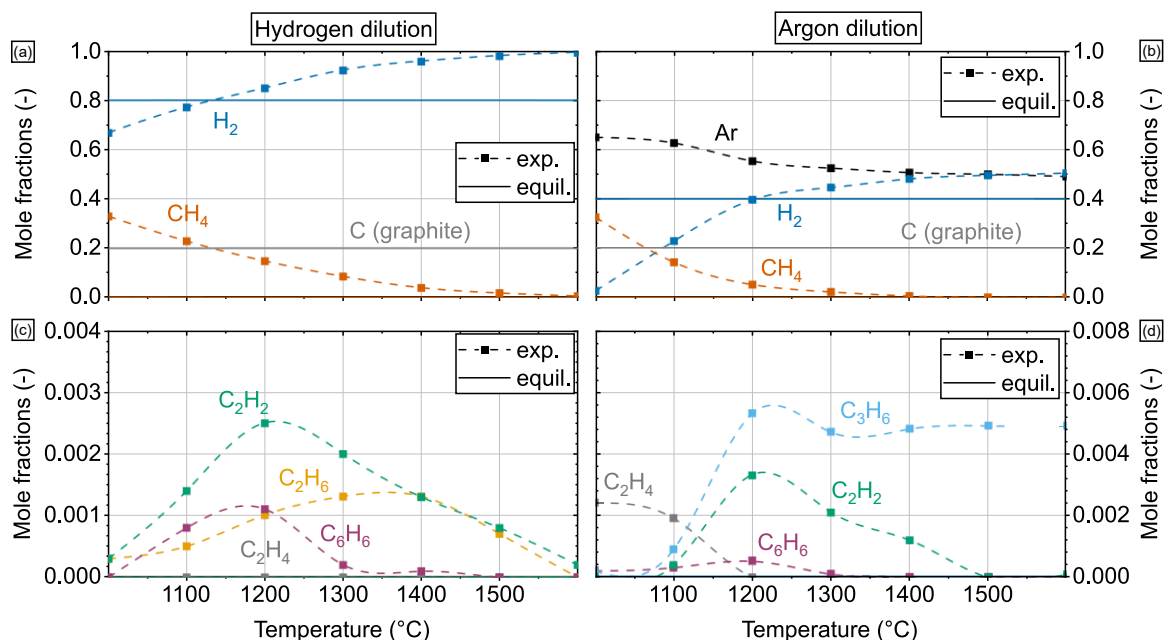


Abbildung 6.2: Stoffmengenanteile der Hauptkomponenten (a, b) und der Nebenkompenten (c, d), verdünnt in  $\text{H}_2$  (links) oder Ar (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem Druck von 1 bar und einem molaren Verdünnungsverhältnis von  $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 2:1$  und  $\text{Ar}:\text{CH}_4 = 2:1$ . Übernommen aus Çelik et al. [230].

Für ein H<sub>2</sub>-verdünntes Gemisch sagt das thermodynamische Gleichgewicht eine annähernd ausschließliche Bildung von H<sub>2</sub> und Kohlenstoff voraus, während die CH<sub>4</sub>-Konzentrationen über den gesamten Temperaturbereich im Wesentlichen vernachlässigbar sind (Abb. 6.2a). Experimentelle CH<sub>4</sub>-Molenbrüche nähern sich mit zunehmender Temperatur ihrem jeweiligen Gleichgewichtswert, bis bei Temperaturen über 1400 °C ein nahezu vollständiger CH<sub>4</sub>-Umsatz erreicht wird. In Bezug auf die H<sub>2</sub>-Molenbrüche überschreiten die experimentell ermittelten Werte die jeweiligen Gleichgewichtswerte bereits bei 1200 °C. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass während der Experimente die Kohlenstoffbildung nicht nur über die schrittweise Dehydrierung der oben erwähnten Gasphasen-Zwischenspezies abläuft, sondern die Gasphasenspezies auch über irreversible Reaktionen gemäß Gleichung 6.1 zu festem Kohlenstoff verbraucht werden [123]. [230]



Dadurch wird die Gesamtmasse der Gasphase reduziert, wodurch sich das Gleichgewicht in Richtung H<sub>2</sub>-Bildung verschiebt. Ebenso sagen die Gleichgewichtsberechnungen keine relevanten Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase voraus, während in den Experimenten maximale molare Anteile von ca. 0,25% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bei 1200 °C, 0,14% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bei 1400 °C und 0,11% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei 1200 °C beobachtet werden können (Abb. 6.2c). [230]

Für das Ar-verdünnte Gasgemisch lassen sich in den experimentellen Ergebnissen für CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> qualitativ ähnliche Trends beobachten, während die Präsenz des inerten Argon in der Regel die Stoffmengenanteile aller anderen Komponenten reduziert. Dabei besteht das Gleichgewichtsgemisch zu gleichen Teilen aus H<sub>2</sub> und Ar, wobei CH<sub>4</sub> vollständig umgesetzt wird. Insbesondere wird bei den Experimenten mit Ar-Verdünnung eine Bildung von bis zu 0,5% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> festgestellt, was im Falle einer H<sub>2</sub>-Verdünnung nicht in relevanten Mengen beobachtet werden kann. [230]

Um den wichtigsten qualitativen Unterschied zwischen den beiden Verdünnungsgasen, nämlich die Bildung von Propylen auch bei höheren Temperaturen, zu erklären, muss die H<sub>2</sub>-Inhibierung auf molekularer Ebene untersucht werden. Elementare Reaktionen, bei denen H<sub>2</sub> freigesetzt wird, sind in erster Linie die Bildung von Methylradikalen und die Dehydrierung von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [66-67]. H<sub>2</sub> kann aber auch bei der Bildung von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> nach Gleichung 6.2 freigesetzt werden [105]. [230]



Dabei wird davon ausgegangen, dass bei der H<sub>2</sub>-Verdünnung sowohl die Bildung von Methylradikalen als auch von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gehemmt wird. Da die begrenzte Anzahl von Radikalen zu C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> reagiert, scheint die Reaktion auf C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> weniger günstig zu sein und möglicherweise sogar stärker gehemmt zu werden als die Bildung von

$\text{C}_2\text{H}_2$ . Wie in Abbildung 6.2d dargestellt, führt die Ar-Verdünnung zu signifikant höheren Nebenproduktwerten als die  $\text{H}_2$ -Verdünnung (Abb. 6.2c). Ein besonderes Hindernis stellt die Bildung von  $\text{C}_3\text{H}_6$  dar, da es auch bei höheren Temperaturen stabil bleibt und so die Bildung von elementarem Kohlenstoff und gasförmigem  $\text{H}_2$  teilweise verhindert wird. Daraus wird geschlossen, dass die  $\text{H}_2$ -Verdünnung zwar alle  $\text{H}_2$ -produzierenden Elementarreaktionen hemmt, aber gleichzeitig die  $\text{H}_2$ -Selektivität fördert. [230]

### 6.3 Einfluss der Verweilzeit

Abbildung 6.3 zeigt den  $\text{CH}_4$ -Umsatz (Abb. 6.3a, b) und die  $\text{H}_2$ -Selektivität (Abb. 6.3c, d) als Funktion der Verweilzeit bei unterschiedlichen Temperaturen, bei einem konstanten Druck (1 bar) und einem konstanten molaren Verdünnungsverhältnis (2:1) für  $\text{H}_2$  und Ar als Verdünnungsgas sowie der Gleichgewichtsergebnisse. [230]

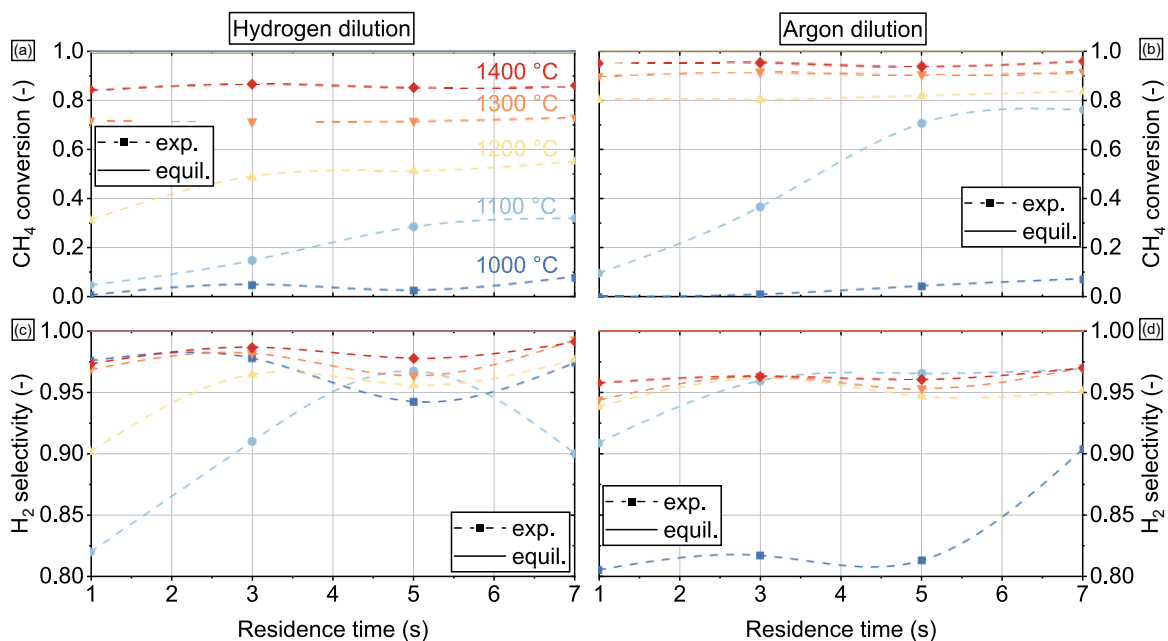


Abbildung 6.3: Molarer  $\text{CH}_4$ -Umsatz (a, b) und molare  $\text{H}_2$ -Selektivität (c, d) für  $\text{H}_2$  (links) oder Ar (rechts) als Verdünnungsgas in Abhängigkeit der Verweilzeit und Temperatur, bei einem Druck von 1 bar und einem molaren Verdünnungsverhältnis von  $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 2:1$  und  $\text{Ar}:\text{CH}_4 = 2:1$ . Übernommen aus Çelik et al. [230].

Bei 1100 °C und einer Verweilzeit von 5 s kann ein  $\text{CH}_4$ -Umsatz von 70% bei einer Ar-Verdünnung und von 30% bei einer  $\text{H}_2$ -Verdünnung beobachtet werden. Bei 1200 °C beträgt der  $\text{CH}_4$ -Umsatz in einem Ar-verdünnten Reaktionssystem bei einer Verweilzeit von 1 s bereits 80%, während bei  $\text{H}_2$  als Verdünnungsgas der Umsatz nur bei 30% liegt. Während im Gleichgewicht für beide Verdünnungsgase ein vollständiger  $\text{CH}_4$ -Umsatz vorliegt, verringert sich mit zunehmender Temperatur

die Differenz zwischen experimentellen Ergebnissen und Gleichgewichtsdaten. Darüber hinaus verringert eine zunehmende Verweilzeit auch diesen Unterschied und fördert somit den  $\text{CH}_4$ -Umsatz. Dieser Effekt wird jedoch durch die temperaturinduzierte Begünstigung des Umsatzes ab einer Temperatur von 1300 °C für  $\text{H}_2$  und 1200 °C für Argon als Verdünnungsgas überschattet. [230]

Diese Ergebnisse sind auf das Verhalten der  $\text{CH}_4$ -Aktivierung und der  $\text{CH}_3$ -Radikalbildung zurückzuführen, welches sich bei  $\text{H}_2$  bzw. Ar unterscheidet. Bei 1000 °C ist der  $\text{CH}_4$ -Umsatz vergleichsweise gering, daher ist die kinetische Hemmung sicherlich ausgeprägter als eine mögliche  $\text{H}_2$ -Inhibierung, so dass letztere kaum Einfluss hat. Bei 1100 °C und 1200 °C haben beide Arten der Hemmung eine vergleichbare Wirkung, wodurch die Bildung von  $\text{CH}_3$ -Radikalen gesteuert wird. Bei diesen Temperaturen wird der Vorteil einer Ar-Verdünnung am deutlichsten, diese wobei ähnliche Methanumsätze im Vergleich zu einer  $\text{H}_2$ -Verdünnung bei um 100 °C geringeren Reaktortemperaturen erreicht werden können. Ab 1300 °C überwiegt die temperaturinduzierte Beschleunigung der  $\text{CH}_4$ -Aktivierung den Einfluss der Verweilzeit sowie der  $\text{H}_2$ -Inhibierung, so dass sich die Differenz zum Gleichgewichtsumsatz über den gesamten Bereich der gemessenen Verweilzeiten leicht schließt. Diese Ergebnisse können als Ergänzung zu früheren Studien angesehen werden, in denen deutlich kürzere Verweilzeiten berücksichtigt wurden [71, 104, 106, 109]. [230]

Während bei niedrigeren Temperaturen mit Argon als Verdünnungsgas höhere  $\text{H}_2$ -Selektivitäten (Abb. 6.3c, d) realisiert werden können, ist der Unterschied bei Temperaturen von über 1200 °C nur minimal. Bei 1000 °C und 1100 °C scheint die Temperatur ausreichend für die Bildung von Zwischenprodukten zu sein, die am Reaktorausgang beobachtet werden können. Höhere Temperaturen, wie bereits beschrieben, beschleunigen die Reaktion so sehr, dass kaum Nebenprodukte nachweisbar sind und  $\text{H}_2$ -Selektivitäten von über 95% erreicht werden, unabhängig vom verwendeten Verdünnungsmittel. [230]

## 6.4 Einfluss des Verdünnungsverhältnisses

Abbildung 6.4 zeigt den  $\text{CH}_4$ -Umsatz (Abb. 6.4a, b) und die  $\text{H}_2$ -Selektivität (Abb. 6.4c, d) in Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis bei unterschiedlichen Temperaturen, einer konstanten Verweilzeit (5 s) und einem konstanten Druck (1 bar). [230]

Die in Abbildung 6.4a dargestellten Daten zum  $\text{CH}_4$ -Umsatz deuten darauf hin, dass die  $\text{H}_2$ -Inhibierung besonders bei niedrigeren Temperaturen relevant ist, wo eine Erhöhung des molaren Verdünnungsverhältnisses von 1:1 auf 4:1 eine

signifikante Verringerung des  $\text{CH}_4$ -Umsatzes um bis zu näherungsweise 40% verursacht. Selbst bei 1400 °C beträgt der Abfall des  $\text{CH}_4$ -Umsatzes bis zu 10%. Diese Inhibierung durch  $\text{H}_2$  kann auf eine Unterdrückung der Bildung von  $\text{CH}_3$ -Radikalen in Gegenwart hoher  $\text{H}_2$ -Anteile zurückgeführt werden [96]. [230]

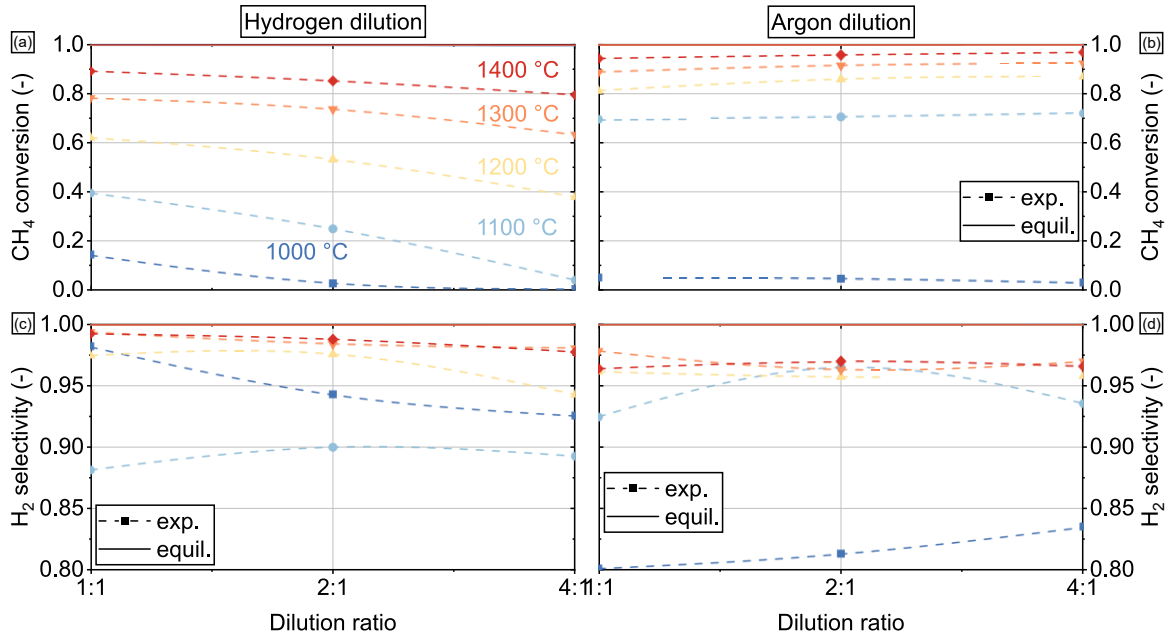


Abbildung 6.4: Molarer  $\text{CH}_4$ -Umsatz (a, b) und molare  $\text{H}_2$ -Selektivität (c, d) für  $\text{H}_2$  (links) oder Ar (rechts) als Verdünnungsgas in Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis und Temperatur bei einem Druck von 1 bar und einer Verweilzeit von 5 s. Übernommen aus Çelik et al. [230].

Im Gegensatz dazu wirkt sich eine Erhöhung des Verdünnungsverhältnisses mit Argon positiv auf den  $\text{CH}_4$ -Umsatz aus. Dieser Effekt ist bei 1000 °C am ausgeprägtesten, verliert aber bei höheren Temperaturen an Bedeutung, da Temperatureffekte die endotherme  $\text{CH}_4$ -Pyrolysereaktion dominieren. Während bei 1000 °C eine Erhöhung des Verhältnisses von 1:1 auf 4:1 den  $\text{CH}_4$ -Umsatz um 10% erhöht, steigt dieser bei 1400 °C nur noch um ca. 5%. Dass die Erhöhung des Ar-Gehalts die  $\text{CH}_4$ -Zersetzung begünstigt, ist eine direkte Folge der Verringerung des Partialdrucks von Methan nach dem Prinzip von Le Chatelier und der damit verbundenen Erhöhung der Ausbeute an gasförmigen Produkten. Aus mechanistischer Sicht spielt Argon keine signifikante Rolle in der Kinetik der Methanpyrolyse [226]. Unabhängig vom Verdünnungsverhältnis nähern sich die experimentellen Daten mit zunehmender Temperatur dem Gleichgewichtsumsatz, das für beide Verdünnungsgase bei ca. 100% liegt. [230]

Hinsichtlich der  $\text{H}_2$ -Selektivität ist das Verdünnungsverhältnis bei der Verwendung von inertem Argon als Verdünnungsgas im Wesentlichen nahezu irrelevant. Wird stattdessen  $\text{H}_2$  verwendet, wird mit zunehmendem Verdünnungsverhältnis ein negativer Effekt auf die  $\text{H}_2$ -Selektivität beobachtet, wobei bei höheren Temperaturen dieser Effekt weniger ausgeprägt ist. Während bei 1000 °C eine Erhöhung des

Verhältnisses von 1:1 auf 4:1 zu einer Abnahme der  $\text{H}_2$ -Selektivität um 15% führt, ist bei Temperaturen über 1200 °C kaum ein Unterschied zu beobachten. [230]

Diese beobachtete hemmende Wirkung von Wasserstoff wird in der einschlägigen Literatur beschrieben [104-106], allerdings wurden dabei jedoch typischerweise niedrigere Verweilzeiten von ca. 0,1 s und Temperaturen um 1000 °C verwendet. In diesem Kontext wurde der Einfluss des  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnisses auf die Gesamtreaktion und auf die Bildung von Zwischenprodukten unterteilt in gasphasenchemische und oberflächenchemische Effekte, die zum Tragen kommen, wenn Kohlenstoffpartikel als Katalysator für die Kohlenwasserstoffzersetzung wirkt. Während der Einfluss einer höheren Menge an  $\text{H}_2$ -Molekülen in der Gasphase begrenzt war, ging man davon aus, dass die an der Oberfläche von kohlenstoffhaltigen Verbindungen adsorbierten  $\text{H}_2$ -Moleküle die aktiven Zentren blockierten und daher zu deutlichen geringeren Ablagerungsgeschwindigkeiten führten. Komplementär zu diesen Befunden deuten die vorliegenden Ergebnisse darauf hin, dass selbst bei höheren Verweilzeiten und Temperaturen das  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis nur einen begrenzten Einfluss auf die  $\text{H}_2$ -Selektivität hat. Um diese Vermutung zu verifizieren, muss jedoch ein genauerer Blick auf die Produktzusammensetzung der NebenkompONENTEN geworfen werden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. [230]

## 6.5 Einfluss des Drucks

Die globale Reaktionsgleichung (Gl. 2.1) legt auf den ersten Blick zunächst nahe, dass neben einer hohen Temperatur und einer hohen Verweilzeit auch ein niedriger Druck die thermische Zersetzung von Methan nach dem Prinzip von Le Chatelier begünstigt. Bei genauerer Betrachtung des Reaktionsmechanismus scheint es jedoch möglich, dass die jeweiligen Elementarschritte durch den Druck beeinflusst werden könnten. Punia et al. [251] berichteten, dass die Bildung und weitere Reaktion von Zwischenprodukten bei höheren Drücken beschleunigt werden kann und daher höhere  $\text{H}_2$ -Ausbeuten im Vergleich zu Drücken unterhalb der Atmosphäre ermöglicht. Daher ist der Einfluss des Drucks auf die  $\text{CH}_4$ -Pyrolyse von besonderem Interesse. [230]

Abbildung 6.5 zeigt die Zusammensetzung der Hauptkomponenten in Abhängigkeit vom Druck bei unterschiedlichen Temperaturen, einer konstanten Verweilzeit (5 s) und einem konstanten molaren Verdünnungsverhältnis (2:1) unter Verwendung von  $\text{H}_2$  (Abb. 6.5a) oder Argon (Abb. 6.5b) als Verdünnungsgas. [230]

Ein höherer Druck wirkt sich bei beiden Verdünnungsgasen negativ auf den  $\text{CH}_4$ -Umsatz aus, wobei dieser Effekt bei einer  $\text{H}_2$ -Verdünnung besonders ausgeprägt ist und mit steigender Temperatur schwächer wird. Bei der Ar-Verdünnung bewirkt

ein höherer Druck nur eine minimale Veränderung der Zusammensetzung der Hauptkomponenten. [230]

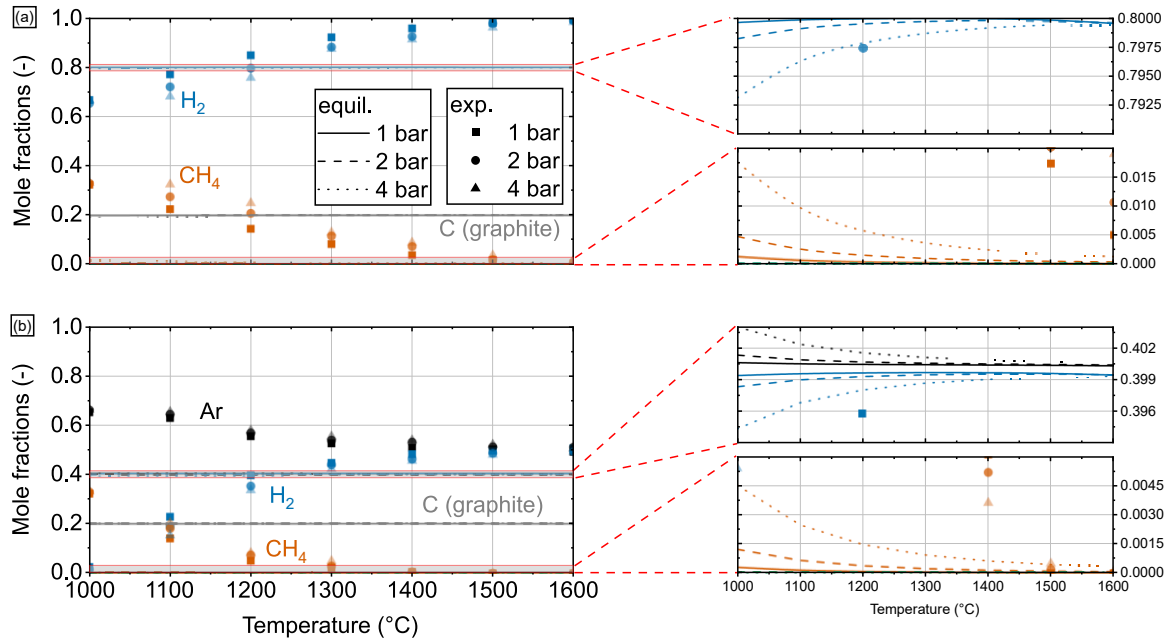


Abbildung 6.5: Stoffmengenanteile der Hauptkomponenten für  $\text{H}_2$  (a) oder  $\text{Ar}$  (b) als Verdünnungsgas in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren Verdünnungsverhältnis von  $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 2:1$  und  $\text{Ar}:\text{CH}_4 = 2:1$ . Übernommen aus Çelik et al. [230].

Neben den Hauptkomponenten sind die Nebenkomponten von besonderer Bedeutung, da die Unterdrückung ihrer Bildung möglicherweise eine nachgeschaltete Produktreinigung vereinfachen könnte. Folglich zeigt Abbildung 6.6 experimentelle Ergebnisse über die Zusammensetzung der Nebenkomponten in Abhängigkeit des Drucks bei verschiedenen Temperaturen einer konstanten Verweilzeit (5 s) und einem konstanten molaren Verdünnungsverhältnis (2:1) für  $\text{H}_2$  (Abb. 6.6a) und Argon (Abb. 6.6b) als Verdünnungsgas. Es ist zu beachten, dass unter diesen Bedingungen die Gleichgewichtskonzentrationen der gebildeten Nebenprodukte vernachlässigbar sind und daher nicht dargestellt werden. [230]

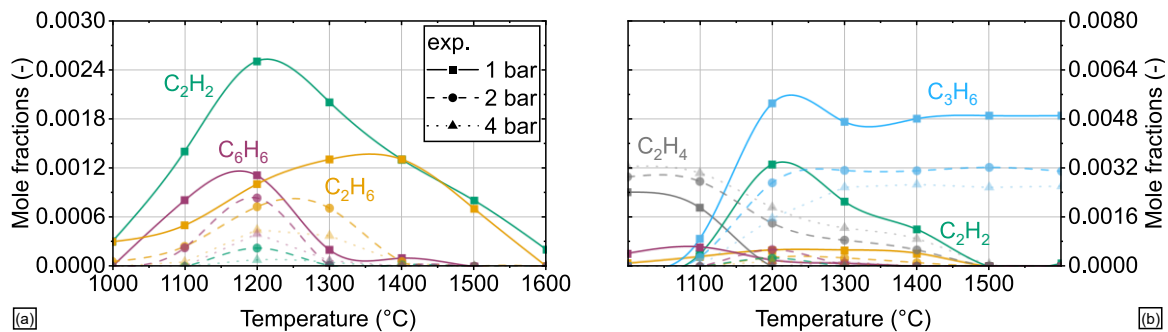


Abbildung 6.6: Stoffmengenanteile der Nebenkomponten für  $\text{H}_2$  (a) oder  $\text{Ar}$  (b) als Verdünnungsgas in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren Verdünnungsverhältnis von  $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 2:1$  und  $\text{Ar}:\text{CH}_4 = 2:1$ . Übernommen aus Çelik et al. [230].



Wie bereits diskutiert kann die Bildung von  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_6$  und  $C_6H_6$  für beide Verdünnungsgase mit einem Stoffmengenanteil von weniger als 0,6% beobachtet werden. Bei der  $H_2$ -Verdünnung bei Atmosphärendruck sind  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  und  $C_6H_6$  die signifikanten NebenkompONENTEN, alle mit einem Molenbruch von weniger als 0,3%. Darüber hinaus ist diesen drei Spezies gemeinsam, dass sie alle bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1400 °C einen Konzentrationspeak aufweisen, da die Temperaturen hoch genug sind, um die Zwischenprodukte zu bilden, aber auch zu niedrig, um die Zwischenprodukte im Reaktor weiter umzusetzen, so dass sie am Reaktorausgang beobachtbar sind [66, 229]. [230]

Bemerkenswert ist, dass ein Anstieg des Drucks zu insgesamt niedrigeren Nebenproduktkonzentrationen im Vergleich zu den Ergebnissen bei Atmosphärendruck führt. Während beispielsweise  $C_2H_2$  bei Temperaturen bis 1600 °C bei 1 bar nachgewiesen werden kann, wurde bei einem Betrieb des Reaktors bei 4 bar kaum  $C_2H_2$  bei Temperaturen über 1300 °C gemessen, unabhängig vom Verdünnungsgas. Aus mechanistischer Sicht ist davon auszugehen, dass der erhöhte Druck den allerersten Reaktionsschritt, nämlich die Bildung von Methylradikalen, unterdrückt. Unter der Annahme, dass diese Radikalbildung der wichtigste geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [66-67], sind folglich auch alle folgenden Elementarschritte, die Dehydrierungs- und Kopplungsreaktionen umfassen [67, 94] betroffen. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse für das in Abb. 6.6b dargestellte Ar-verdünnte Gasgemisch gestützt. Hierin wird zusätzlich zu  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  und  $C_6H_6$  (alle mit Molenbrüchen, die mit den korrespondierenden Werten bei einer  $H_2$ -Verdünnung vergleichbar sind), auch  $C_2H_4$  (mit Molenbrüchen zwischen 0,2% und 0,3%) und insbesondere  $C_3H_6$  (mit Molenbrüchen zwischen 0,3% und 0,6%) beobachtet. Während eine Verdünnungsgasvariation zu qualitativ ähnlichen Trends für  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  und  $C_6H_6$  führt, unterscheiden sich die Kurven der Stoffmengenanteile von  $C_2H_4$  und  $C_3H_6$  bei unterschiedlichem Druck stark. [230]

Darüber hinaus nimmt der Molenbruch von  $C_2H_4$  bei höheren Drücken für ein Ar-verdünntes Gasgemisch zu (Abb. 6.6b). Ein möglicher Grund für die erhöhten  $C_2H_4$ -Werte könnte eine Rehydrierung von  $C_2H_2$  zu  $C_2H_4$  sein, was auch erklären würde, warum ab einem Druck von 2 bar, unabhängig von der Temperatur, fast kein  $C_2H_2$  am Reaktorausgang beobachtet werden kann. Im Vergleich zu einer  $H_2$ -Verdünnung, bei der  $C_2H_4$  kaum vorhanden ist, könnte dies im Umkehrschluss bedeuten, dass  $H_2$  nicht nur die Methylradikalbildung, sondern auch jede Reaktion, die zur Ethylenbildung führt, beeinflusst. [230]

Auch die  $C_3H_6$ -Bildung, die nur bei der Ar-Verdünnung beobachtet werden kann, wird stark durch die Präsenz von  $H_2$  und den Druck beeinflusst. Die Bildung beginnt bei einer Temperatur von 1100 °C und der Stoffmengenanteil von  $C_3H_6$  erreicht ein Plateau bei 1300 °C und darüber. Es ist zu beachten, dass die absoluten

Werte dieses  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Konzentrationsplateaus mit steigendem Druck abnehmen, insbesondere von einem Stoffmengenanteil von ca. 0,48% bei 1 bar auf ca. 0,2% bei 4 bar. [230]

Da  $\text{C}_3\text{H}_6$  höchstwahrscheinlich aus  $\text{CH}_3$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Radikalen gebildet wird (vgl. Gl. 6.2) [105] scheint die Zugabe von  $\text{H}_2$  diese Reaktion zweifach zu hemmen: Zum einen durch die Hemmung der  $\text{CH}_3$ -Bildung und zum anderen nach dem Prinzip von Le Chatelier, da  $\text{H}_2$  ein Nebenprodukt der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Bildung ist. Da die Reaktion jedoch äquimolar ist, ist ein Einfluss eines Druckanstiegs nicht zu erwarten. Stattdessen ist dies in erster Linie auch auf eine Hemmung der  $\text{CH}_3$ -Bildung zurückzuführen. Nach durchgeführten Reaktionsflussanalysen [66-67] wird  $\text{C}_2\text{H}_5$  für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  und anschließend  $\text{C}_6\text{H}_6$  sowie festem Kohlenstoff benötigt. Daher stellt die Bildung von  $\text{C}_3\text{H}_6$  eine Sackgasse für das Reaktionssystem dar, was auch die bleibende Präsenz selbst bei Temperaturen von bis zu 1600 °C erklärt. [230]

### 6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die thermische Pyrolyse von Methan bei hohen Temperaturen, insbesondere der Einfluss der Verdünnungsgase Wasserstoff und inertes Argon, experimentell untersucht und mit entsprechenden Daten zum thermodynamischen Gleichgewicht verglichen. Dabei wurde die inhibierende Wirkung von  $\text{H}_2$  auf die Reaktion geklärt, indem der Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Verweilzeit, molares Verdünnungsverhältnis und Druck auf die Produktzusammensetzung, den  $\text{CH}_4$ -Umsatz und die  $\text{H}_2$ -Selektivität analysiert wurde. [230]

Insgesamt führt die Verwendung von  $\text{H}_2$  als Verdünnungsgas zu einer starken Hemmung des  $\text{CH}_4$ -Umsatzes. So kann beispielsweise bei 1100 °C, einer Verweilzeit von 7 s und einem Verdünnungsverhältnis von 2:1 mit einer Ar-Verdünnung ein  $\text{CH}_4$ -Umsatz von 80% erreicht werden, während mit einer  $\text{H}_2$ -Verdünnung nur ein  $\text{CH}_4$ -Umsatz von 30% erreicht wird. Insbesondere bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C führt eine höhere Verdünnung mit Argon zu einem geringeren Partialdruck von Methan, was den  $\text{CH}_4$ -Umsatz begünstigt. Bemerkenswert ist, dass der inhibierende Effekt von  $\text{H}_2$  mit zunehmender Temperatur an Bedeutung verliert, während sich bei Temperaturen über 1400 °C für beide Verdünnungsgase Werte nahe des Gleichgewichts erreicht werden. Die  $\text{H}_2$ -Verdünnung unterdrückt die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, die sich bei der Ar-Verdünnung unter den ungünstigsten Reaktionsbedingungen (1200 °C, 5 s, 1 bar) auf maximal 1% summieren, in erheblichem Maße. Eine weitere Reduzierung der Nebenproduktkonzentrationen ist möglich, wenn der Methanpyrolysereaktor unter Druck betrieben wird: Eine Druckerhöhung von 1 bar auf 4 bar wirkt sich nur marginal auf den Methanumsatz aus, reduziert aber die Bildung von Nebenprodukten sowohl für  $\text{H}_2$  als

auch für Ar als Verdünnungsgas erheblich. Während dies bei einem H<sub>2</sub>-verdünnten Reaktionsgasgemisch im besten Fall zu einer kumulierten Gesamtkonzentration von C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> von nur 0,05% führt (> 1200 °C, 5 s, 4 bar), übersteigt der Gesamtstoffmengenanteil der NebenkompONENTEN 0,2%, wenn stattdessen Argon als Verdünnungsgas verwendet wird. Darüber hinaus werden signifikante Mengen an C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in Ar-verdünnten Reaktionsgasgemischen gebildet, vermutlich aufgrund einer Reaktion zwischen CH<sub>3</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Radikalen. Da C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> auch bei hohen Drücken und Temperaturen von bis zu 1600 °C im Reaktorausgang vorhanden ist, muss es als Hindernis für die vollständige Zersetzung von CH<sub>4</sub> zu festem Kohlenstoff und gasförmigem H<sub>2</sub> betrachtet werden. [230]

Die dargestellten Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Wahl geeigneter Verdünnungsgase und -verhältnisse. Letztendlich wird anhand techno-ökonomischer Überlegungen entschieden werden können, ob ein höherer CH<sub>4</sub>-Umsatz in Ar-verdünnten Gasströmen bei niedrigeren Temperaturen, aber mit höheren Nebenproduktgehalten und einer energieintensiven Produktgasaufreinigung, technisch und ökonomisch sinnvoll sind, oder ob stattdessen H<sub>2</sub>-verdünnte Feedgase gewählt werden sollten, die eine höhere Produktselektivität bei vergleichbar hohen Reaktortemperaturen gewährleisten. [230]

## 7. Charakterisierung des entstehenden Kohlenstoffs

Fester Kohlenstoff ist massenbasiert das Hauptprodukt der Methanpyrolyse (vgl. Gl. 2.2). Aus diesem Grund ist es naheliegend, dass für eine ökologische und ökonomische Umsetzbarkeit des Pyrolyseprozesses eine stoffliche Verwertbarkeit des Kohlenstoffs im Vergleich zu einer reinen Lagerung wünschenswerter wäre.

Wird der aktuelle Kohlenstoffmarkt betrachtet, sticht Carbon Black als das meistverbreitete Produkt heraus mit einem jährlichen Bedarf von ca. 14,5 Millionen Tonnen, wobei der Bedarf bis zum Jahr 2035 auf 24 Millionen Tonnen steigen soll [26]. Diese Art von Kohlenstoff wird als verstärkendes und farbgebendes Material in Reifen, Gummi, Kunststoffe oder auch in Tinte eingesetzt [27]. Der größte Teil von diesem Carbon Black wird in sogenannten Furnace-Black-Prozessen hergestellt, welche mit erheblichen CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden sind [48-49].

In diesem Kontext wäre eine Verwertung des hergestellten Pyrolysekohlenstoffs als umwelttechnisch saubere Alternative zu herkömmlichem Carbon Black eine elegante Lösung, um neben der Wasserstoff-Wertschöpfungskette auch die Kohlenstoff-Wertschöpfungskette zu dekarbonisieren. Insbesondere wenn Biogas als erneuerbare Methanquelle verwendet wird, kann potentiell verwertbarer Kohlenstoff mit negativen CO<sub>2</sub>-Emissionen hergestellt werden.

Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel der im Rahmen der Pyrolyseexperimente – mit CH<sub>4</sub> oder Biogas als Feedgas – hergestellte Kohlenstoff umfangreich charakterisiert. Dabei werden neben Proben, die im Leerrohr hergestellt wurden, auch Proben aus einem Festbett berücksichtigt. Darüber hinaus werden etwaige hochsiedende Spezies, insbesondere PAH, welche auf dem Kohlenstoff adsorbieren können, qualitativ und quantitativ analysiert. Schlussendlich werden die Eigenschaften der hergestellten Proben mit Industrienormen und -standards aus der Literatur verglichen, um zu bewerten, inwieweit der hergestellte Kohlenstoff als klimafreundliche Alternative zu herkömmlichem Carbon Black infrage kommen kann.

## 7.1 Unterscheidung & Auswahl der verschiedenen Proben

Im Rahmen der Pyrolyseexperimente werden verschiedene Morphologien von Kohlenstoff hergestellt, welche visuell voneinander unterschieden werden können. Die Morphologie vom Kohlenstoff hängt dabei vom Ort ab, wo dieser gebildet wurde, wie schematisch in Abbildung 7.1 dargestellt. An den Reaktorwänden wird unabhängig vom verwendeten Feedgas und der Reaktorkonfiguration nach dem Erscheinungsbild graphitischer Kohlenstoff beobachtet. Im Falle einer Leerrohr-Konfiguration wird Ruß hergestellt, welcher vor allem in der Partikelfalle unterhalb des Reaktors gesammelt wird. Im Falle einer Festbett-Konfiguration wird Kohlenstoff vor allem durch Ablagerungsprozesse auf den vorgelegten Festbettpartikeln hergestellt. In beiden Fällen setzt sich ein Rußfilm auf dem unteren, gekühlten Flansch am Reaktorausgang ab. Dieser Film weist eine gewisse Feuchtigkeit auf, was auf die Präsenz von hochsiedenden Spezies hindeutet.

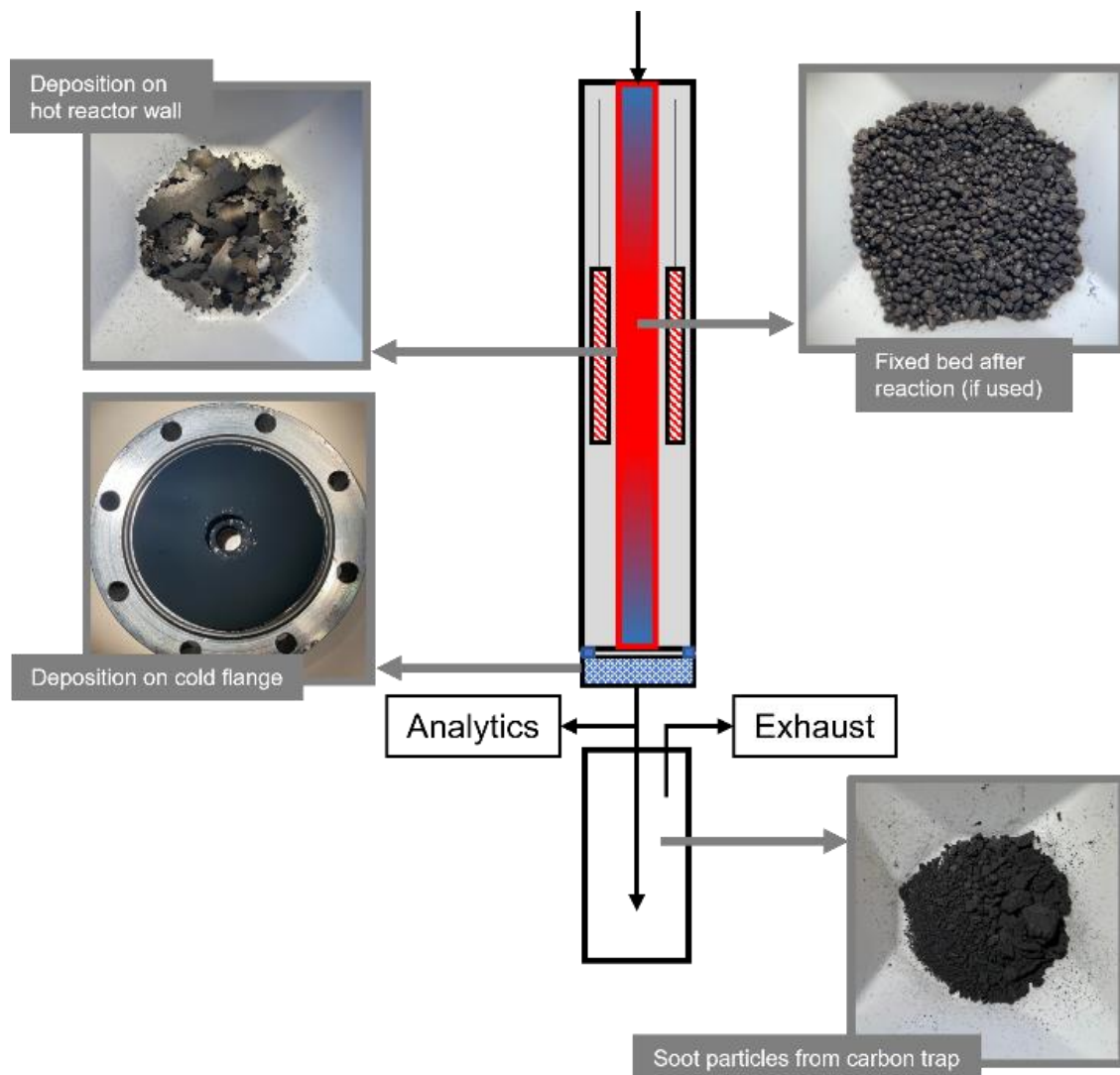
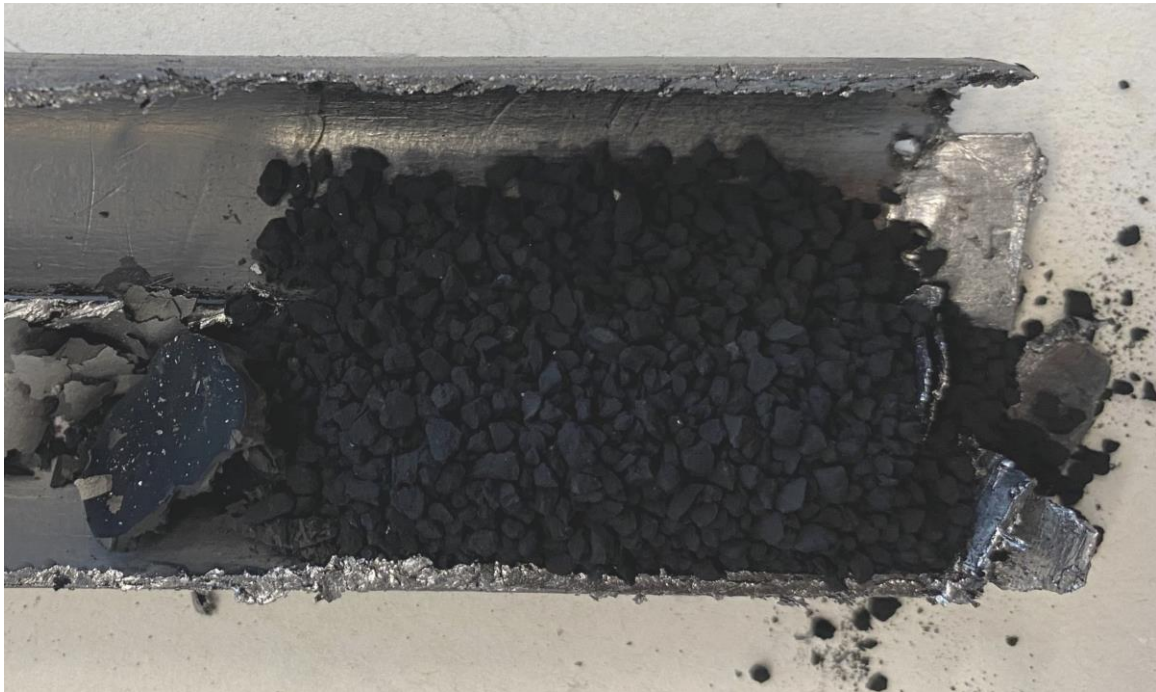


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Probenentnahme der verschiedenen Kohlenstoffproben, die im Rahmen der Experimente erhalten wurden.

Für beide Reaktorkonfigurationen wurden diese hochsiedenden Spezies vom Rußfilm mittels Soxhlet-Extraktion getrennt und mittels Gaschromatographie untersucht. Bezüglich der Feststoffcharakterisierung gilt es zu beachten, dass für Leerrohr-Versuche der anfallende Ruß und für Festbett-Versuche, aufgrund einer deutlich geringeren Rußbildung [123], die vorgelegten Acetylenkokspartikel (Carbon Black, Acetylen, 50% komprimiert, Lot-Nummer: Q04I024, Hersteller: Thermo Scientific Chemicals) nach dem Versuch berücksichtigt wurden. In diesem Kontext ist beispielhaft ein aufgeschnittenes Festbett nach der Pyrolyse bei 1600 °C mit CH<sub>4</sub> als Feed in Abbildung 7.2 dargestellt.



**Abbildung 7.2:** Aufgeschnittenes Reaktorfestbett, Reaktionsrichtung von links nach rechts, bei 1600 °C, einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verdünnungsverhältnis von 2:1.

Eine qualitative Betrachtung der Kohlenstoffpartikel nach dem Versuch suggeriert, dass die Ablagerungsgrad des Kohlenstoffs von der axialen Position innerhalb des Festbetts abhängt, wobei im oberen Bereich der Schüttung größere Partikel und sogar Verstopfungen beobachtet werden können. Dies wurde auch in numerischen Studien [123], welche ein Maximum der anzahlbezogenen Partikelkonzentration bereits vor dem Festbett zeigten, vorhergesagt. Um diese Beobachtung weiter zu untermauern, wurden Proben vom oberen und unteren Ende des Festbetts mittels Raman-Spektroskopie, XRD und DLS verglichen.

Der anzahlbezogene hydrodynamische mittlere Durchmesser der Partikel der oberen Festbettzone ist mit 261 nm deutlich höher als für Festbettpartikel der unteren Zone mit 125 nm. Das Intensitätsverhältnis IG/ID1 ist am oberen Ende mit einem Wert von 0,53 höher als am unteren Ende mit 0,60, was eine stärkere Graphitisierung am oberen Ende bedeutet. Die XRD Messungen bestätigen dies ebenfalls, da

der Abstand der Schichten am oberen Ende mit  $3,41 \text{ \AA}$  geringer ausfällt als im unteren Bereich des Festbettes mit  $3,45 \text{ \AA}$ . Je näher diese Schichten aneinander liegen, desto graphitischer ist die Struktur, wobei ein Wert von  $3,35 \text{ \AA}$  eine ideale Graphitstruktur repräsentiert [252].

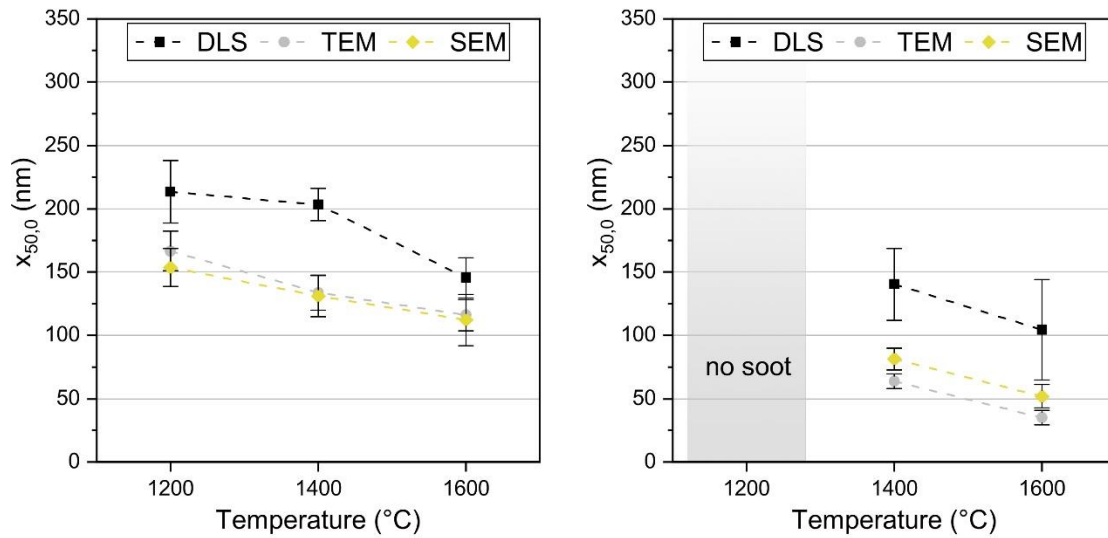
Ausgehend aus diesen Erkenntnissen wurden im Falle von Feststoff-Versuchen die Kohlenstoffpartikel der oberen Zone der Schüttung für die Feststoffcharakterisierung berücksichtigt.

## 7.2 Charakterisierung von Proben aus dem Leerrohr

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Pyrolyse im Leerrohr dargestellt und Einflüsse der Temperatur, der Verweilzeit und des Feedgases auf den Durchmesser, die Zusammensetzung und die Struktur der entstehenden Rußpartikel untersucht.

### 7.2.1 Einfluss der Temperatur

Zum Vergleich der Partikelgrößen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, wurden Proben für ein Methan- und Biogas-Feed mittels SEM, TEM und DLS vermessen und die anzahlbezogenen Mediandurchmesser in Abbildung 7.3 aufgetragen.



**Abbildung 7.3:** Anzahlbezogener Mediandurchmesser  $x_{50,0}$  ermittelt durch SEM und TEM-Messungen und der hydrodynamische Mediandurchmesser ermittelt durch DLS-Messungen für Methan (a) und Biogas (b) als Feed im Leerrohr in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1.

Der gemessene Durchmesser mittels DLS entspricht dem hydrodynamischen Durchmesser, also dem Durchmesser der Hydrathülle. Daher ist er größer als der tatsächliche Partikeldurchmesser. Bei der Pyrolyse von Methan im Leerrohr zeigt sich eine

Abnahme der Primärpartikelgröße von etwa 160 nm bei 1200 °C auf 115 nm bei 1600 °C mit steigender Temperatur. Die Analysen durch SEM und TEM stimmen weitgehend überein. Obwohl die DLS-Ergebnisse aufgrund des hydrodynamischen Durchmessers größere Werte liefern, zeigen sie denselben abnehmenden Trend der Partikelgröße bei steigender Temperatur. Shirsath et al. [116] berichteten, dass bei Versuchen im Leerrohr mit zunehmender Temperatur die Nukleationsgeschwindigkeit ansteigt und sich stärker auf den Beginn der isothermen Zone konzentriert. Dies führt dazu, dass im gesamten Reaktor mehr kleine Primärpartikel vorhanden sind, wodurch die Oberflächenreaktionen und das Partikelwachstum auf eine größere Anzahl von Nuklei verteilt werden. Ein weiterer Faktor für die kleineren Partikel ist die Reduktion des Massenstroms in den Reaktor bei höheren Temperaturen, um eine konstante Verweilzeit von 5 Sekunden sicherzustellen.

In einer weiteren Studie untersuchten Shirsath et al. [115] die Rußbildung im Leerrohr unter Einbeziehung und Ausschluss der Kohlenstoffabscheidung an Wänden und Partikeln. Die Beobachtung, dass der Partikeldurchmesser mit steigender Temperatur abnimmt, bestätigt die dargestellten Ergebnisse. Bei 1200 °C ist die Wandablagerung gering ausgeprägt, sodass die Nukleation am Reaktoreintritt den dominierenden Prozess darstellt. Im weiteren Verlauf gewinnen Koagulation und Oberflächenreaktion zunehmend an Bedeutung, was insbesondere am Reaktorausgang zu einer Zunahme der Partikelgröße führt. Die Simulation ohne Berücksichtigung der Deposition ergibt dabei einen Partikeldurchmesser von 219 nm am Austritt, während die Simulation mit Deposition einen Durchmesser von nur 125 nm zeigt. Der experimentell gemessene Wert liegt mit etwa 160 nm zwischen diesen beiden Größen. Bei 1400 °C und höheren Temperaturen beschleunigen sich laut Shirsath et al. [115] die Prozesse der Koagulation und Oberflächenreaktion deutlich, sodass die Partikel bereits in der isothermen Zone an Größe gewinnen. Gleichzeitig führt die mit steigender Temperatur verstärkte Deposition dazu, dass nach der heißen Zone nur noch wenige Ruß-Vorläufersubstanzen vorhanden sind, was das Partikelwachstum begrenzt. Die Simulation unter Berücksichtigung der Deposition liefert bei 1400 °C einen Partikeldurchmesser von 160 nm, der über dem mit SEM und TEM gemessenen Wert von 133 nm liegt.

Bei den Versuchen mit Biogas zeigt sich ebenfalls eine Abnahme des Primärpartikeldurchmessers mit steigender Temperatur. Die Partikel sind dabei mit Durchmessern von 60 nm bis 80 nm bei 1400 °C und 35 nm bis 50 nm bei 1600 °C weniger als halb so groß wie bei der Pyrolyse von reinem Methan. Ein möglicher Grund für diese Beobachtung könnte die reduzierte Methan-Konzentration im Feed sowie die Nebenreaktionen von CO<sub>2</sub> sein. Durch die Trockenreformierung (vgl. Gl. 5.1) wird Methan teilweise zu CO umgewandelt, was zu einer Verringerung der gesamten Rußausbeute führt. Dies deckt sich mit experimentellen Parameterstudien aus dieser Arbeit [229], wobei im Falle von Biogas als Feed eine geringere



Kohlenstoffausbeute im Vergleich zur Pyrolyse von reinem Methan sowie eine weitere Abnahme bei steigendem  $\text{CO}_2$ -Anteil im Feedgas beobachtet wurde. Zudem wird das Produktgas im Reaktor durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  verdünnt, was die Wahrscheinlichkeit für Kollisionen zwischen Rußpartikeln reduziert und folglich zu einer geringeren Koagulationsgeschwindigkeit beiträgt.

Abbildung 7.4 zeigt den Graphitisierungsgrad und den Gitterabstand des Kohlenstoffs aus Leerrohrversuchen bei verschiedenen Temperaturen.

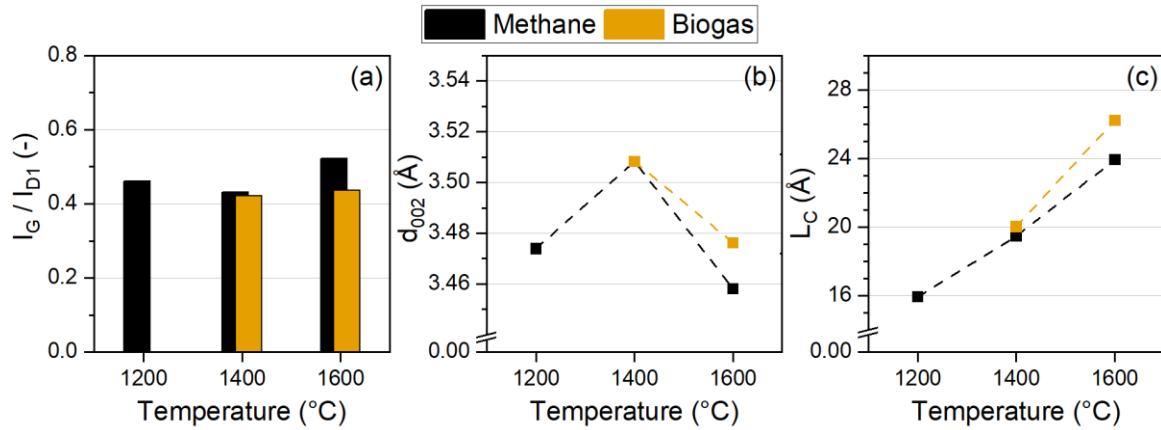
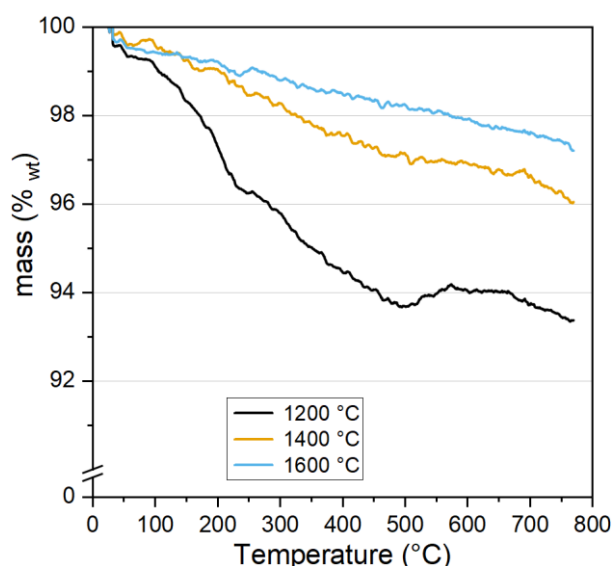


Abbildung 7.4: Intensitätsverhältnis der G- und D1-Bande  $I_G/I_{D1}$  (a) sowie der Netzebenenabstand  $d_{002}$  (b) und die Höhe der Kristallite  $L_c$  (c) für Methan und Biogas als Feed im Leerrohr in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1.

Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie zeigen eine zunehmende Graphitisierung mit steigender Temperatur im Bereich von 1400 °C bis 1600 °C, sowohl bei der Methanpyrolyse als auch, in geringerem Maße, beim Einsatz von Biogas (Abb. 7.4a). Für Methan zeigt sich bei 1400 °C ein Minimum des Intensitätsverhältnisses von 0,43, das leicht unter dem Wert von 0,46 bei 1200 °C liegt. Eine stärkere Graphitisierung bei 1200 °C und 1600 °C wird auch durch die Analyse der Netzebenenabstände deutlich (Abb. 7.4b). Der Ruß, der bei 1400 °C erzeugt wurde, weist einen größeren Netzebenenabstand von 3,51 Å auf, verglichen mit 3,48 Å bei 1200 °C, während die höchste Graphitisierung bei 1600 °C mit einem minimalen Abstand von 3,46 Å erreicht wird. Die Schichthöhe der gestapelten Kohlenstoffschichten steigt bei der Methanpyrolyse mit zunehmender Temperatur von 16 Å bei 1200 °C auf 24 Å bei 1600 °C an. Ein identischer Trend zeigt sich beim Einsatz von Biogas. Der starke Anstieg ab 1400 °C ist auf die thermodynamisch gesteuerte Graphitisierung zurückzuführen, bei der die Struktur optimiert und Defekte reduziert werden, was zu einer Erhöhung der Schichtdicken führt. Bei 1200 °C könnte ein erhöhtes Intensitätsverhältnis zudem auf das Vorhandensein kleiner PAH zurückzuführen sein. Sadezky et al. [253] weisen in ihrer Untersuchung von Raman-Spektren verschiedener Industrieruße auf die Spezies Hexabenzocoronene (HBC) hin, das als PAH-Baustein kleiner graphitischer Domänen mit einer planaren Struktur

und einem Durchmesser von 1,5 nm gilt. HBC ist durch einen charakteristischen Peak bei einer Raman-Verschiebung von  $1250\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, der im Vergleich zum D4-Band von Ruß bei gleichem G-Band deutlich ausgeprägter ist.

Zur Untersuchung des Anteils hochsiedender PAH auf dem festen Kohlenstoff werden die Proben außerdem mittels TGA untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 7.5 dargestellt.



**Abbildung 7.5:** Thermogravimetrische Analyse der Rußproben aus der Methanpyrolyse im Leerrohr in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1.

Mit steigender Reaktionstemperatur zeigt sich ein zunehmender Anteil an fixiertem Kohlenstoff im Ruß. Während der Anteil bei einer Reaktionstemperatur von  $1200\text{ °C}$  bei 93,5% liegt, steigt er bei  $1600\text{ °C}$  auf 97,5%. Dieser Anstieg ist auf die höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen zurückzuführen, wodurch die PAH in der heißen Zone intensiver wachsen und als fixer Kohlenstoff in den Rußpartikeln gebunden werden. Trotz dieser Entwicklung besteht eine Diskrepanz zu kommerziellem Acetylenkoks, der im Festbett verwendet wird. Untersuchungen zeigen, dass dieser einen Anteil an fixem Kohlenstoff von 99% aufweist, was die höhere Reinheit des industriellen Produkts unterstreicht.

Eine detailliertere Analyse der PAH ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Am Ende des Reaktors dominieren unabhängig von der Temperatur und dem eingesetzten Feedgas PAH mit vier Ringen, die einen Anteil von ca. 60% bis 80% ausmachen. Bei einer Reaktionstemperatur von  $1200\text{ °C}$  erfolgt die Bildung von PAH am langsamsten, wodurch bei der Pyrolyse von Methan auch 2- und 3-Ring-PAH nachgewiesen werden können. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an 4-Ring-PAH im Vergleich zu kleineren PAH zu, was darauf hindeutet, dass PAH mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit schneller wachsen. Der Anteil an 5-Ring-PAH bleibt bei

allen Temperaturen nahezu konstant und liegt bei etwa 20%, was im Vergleich zu den 4-Ringen eine geringere Häufigkeit darstellt. Dies unterstützt die Hypothese, dass 4-Ring-PAH, wie beispielsweise Pyren, als Keime für die Nukleation dienen, wodurch ein weiteres Wachstum zu 5- und 6-Ringen unwahrscheinlich wird.

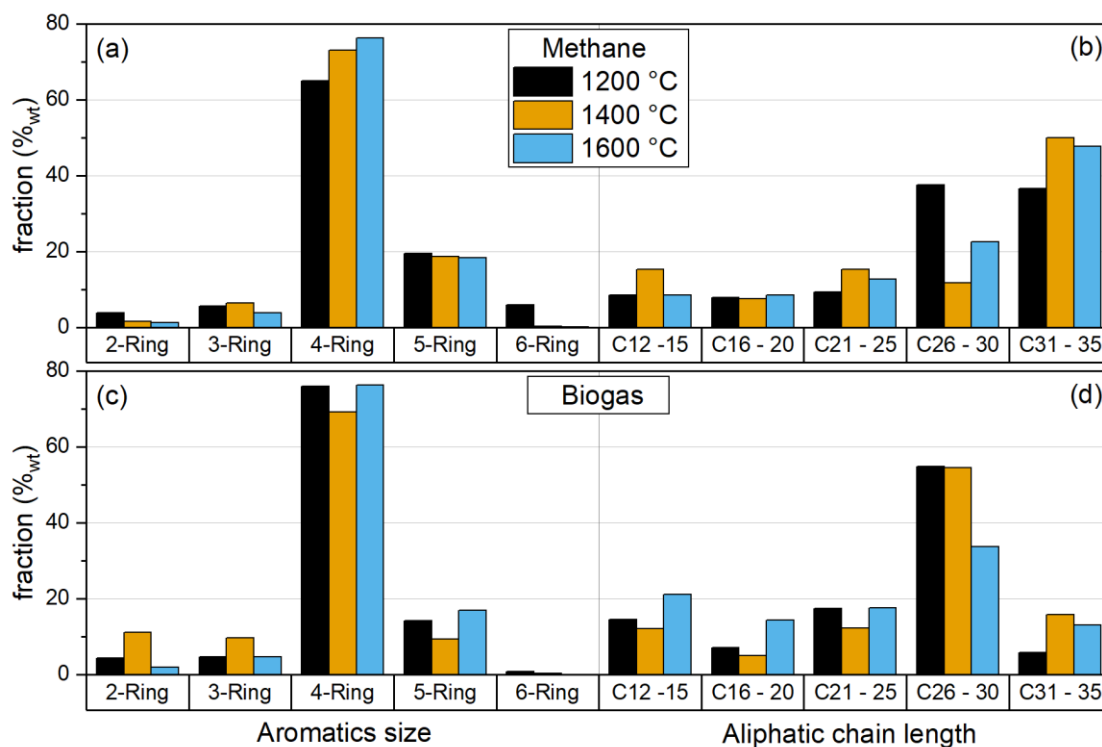


Abbildung 7.6: Zusammensetzung der PAH (a, c) und Aliphaten (b, d) für Methan und Biogas als Feed im Leerrohr in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1.

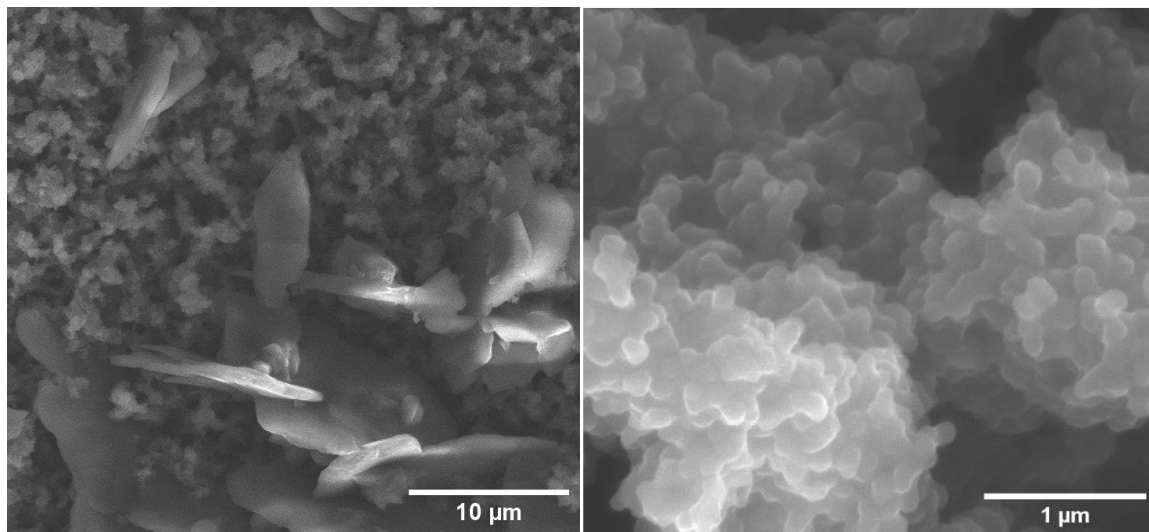
Bei 1200 °C lassen sich jedoch noch 6-Ring-PAH nachweisen, was auf eine geringere Nukleationsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen hindeuten könnte. Die Analyse der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigt, dass das Wachstum zu länger-kettigen Verbindungen mit steigender Temperatur gefördert wird. Während bei 1200 °C Kettenlängen von 26 bis 35 Kohlenstoffatomen auftreten, verschiebt sich der Bereich bei höheren Temperaturen, wobei die meisten Aliphaten dann 31 bis 35 Kohlenstoffatome aufweisen.

Bei der Pyrolyse von Biogas treten bei 1400 °C kleinere Aromaten mit einem Anteil von etwa 10% an 2- und 3-Ring-PAH auf. Die Verteilungen der PAH für 1200 °C und 1600 °C zeigen hingegen weitgehend ähnliche Muster. Im Vergleich zur Methanpyrolyse sind die Aliphaten bei der Biogaspyrolyse generell kürzer. Die höchsten Anteile finden sich in der Fraktion mit Kettenlängen von 26 bis 30 Kohlenstoffatomen, die etwa 55% der Aliphaten ausmacht. Die kürzeren Kettenlängen im Vergleich zur Methanpyrolyse könnten durch Nebenreaktionen bedingt sein, die den Partialdruck der Intermediate, die für das Wachstum dieser Ketten erforderlich

sind, verringern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil des Kohlenstoffs durch Reaktionen zu CO und CO<sub>2</sub> umgesetzt wird.

### 7.2.2 Einfluss der Verweilzeit

Neben der Temperatur wurde auch der Einfluss der Verweilzeit auf die Eigenschaften des im Leerrohr erzeugten Rußes untersucht. Besonders auffällig ist, dass der Ruß, der bei einer Temperatur von 1200 °C und einer Verweilzeit von 1 s entsteht, eine inhomogene Struktur aufweist. Wie aus den mikroskopischen SEM-Aufnahmen hervorgeht (Abb. 7.7), sind neben den typischen Strukturen der Primärpartikel und ihrer Agglomerate auch glatte, plattenartige Strukturen mit scharfen Kanten sichtbar. Diese Strukturen sind deutlich größer als die Primärpartikel. Bemerkenswert ist zudem, dass die Primärpartikel ausschließlich bei dieser Kombination von Prozessparametern Verbindungen zwischen den Partikeln ausbilden, was darauf hinweist, dass ein Zusammenwachsen stattgefunden hat. Für die Bestimmung der Partikelgröße wurden in dieser Probe lediglich die einzelnen, nicht verschmolzenen Partikel berücksichtigt. Aufgrund der ausgeprägten Inhomogenität kann dieser Ruß jedoch nicht direkt mit anderen Proben hinsichtlich der Partikelgröße verglichen werden.



**Abbildung 7.7:** SEM-Aufnahmen des Rußes aus der Pyrolyse von Methan im Leerrohr bei einer Temperatur von 1200 °C und einer Verweilzeit von 1 s.

Die Ergebnisse der SEM-, TEM- und DLS-Messungen hinsichtlich des Partikeldurchmessers sind in Abbildung 7.8a dargestellt. Abbildung 7.8b zeigt die Analyse der flüchtigen Bestandteile auf den Partikeln mittels TGA. Es lässt sich erkennen, dass die Mediandurchmesser der Primärpartikel mit zunehmender Verweilzeit leicht ansteigen (Abb. 7.8a). Die Werte liegen dabei im Bereich von etwa 130 nm bei einer Verweilzeit von 3 s und 160 nm bei einer Verweilzeit von 7 s. Aus den Simulationen von Shirsath et al. [115] ist bekannt, dass bei einer Verweilzeit von 5 s die Nukleation am Beginn der isothermen Zone erfolgt, während das Partikelwachstum durch

Koagulation und Oberflächenwachstum primär am Ende der isothermen Zone sowie im kalten Bereich des Reaktors stattfindet. Eine Verlängerung der Verweilzeit ermöglicht den Partikeln, weiter zu wachsen. Umgekehrt führt eine Verkürzung der Verweilzeit zu einer Reduktion der Nukleationsgeschwindigkeit und begrenzt die Möglichkeit für Oberflächenreaktionen in der isothermen Zone. Dies resultiert in kleineren Partikeln und einem geringeren Umsatz.

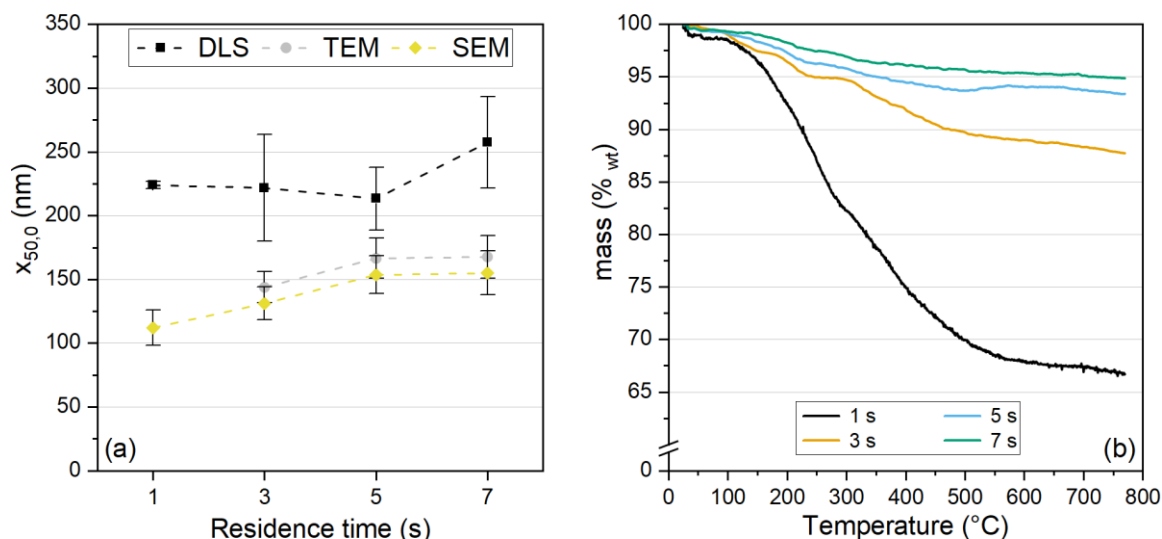


Abbildung 7.8: Anzahlbezogener Mediandurchmesser  $x_{50,0}$  durch SEM- und TEM-Messungen und der hydrodynamische Mediandurchmesser durch DLS-Messungen (a) sowie die Analyse auf Flüchtige (b) von Ruß der Methanpyrolyse im Leerrohr in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verhältnis von 2:1.

Dieser Trend spiegelt sich auch im Anteil der flüchtigen Bestandteile im Ruß (abb. 7.8b) wider. Mit zunehmender Verweilzeit bei einer Reaktionstemperatur von 1200 °C steigt der Anteil der flüchtigen Komponenten deutlich an. So verbleiben bei der TGA-Analyse der Rußprobe bei einer Verweilzeit von 1 s nur 67% der Probe als fixer Kohlenstoff, während bei einer Verweilzeit von 3 s dieser Anteil auf 87,5% und bei 7 s sogar auf 95% ansteigt. Es wird deutlich, dass bei einer kurzen Verweilzeit von 1 s eine große Menge an leichten PAH auf den Partikeln adsorbiert oder sich bei einer Erhitzung leicht abspalten lässt. Daraus lässt sich schließen, dass kurze Verweilzeiten bei dieser Temperatur einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung der Partikel, insbesondere auf die PAH-Größe, sowie auf die daraus resultierende thermische Beständigkeit der Partikel haben.

Zum besseren Verständnis der Flüchtigen wurden PAH-Proben am Reaktorende auf deren Zusammensetzung bezüglich Aromaten und Aliphaten untersucht, die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Über den gesamten Bereich der Verweilzeitvariation hinweg kommen Aromaten mit 4 Ringen am häufigsten vor. Zudem ist erkennbar, dass bei einer Verweilzeit von 1 s etwa 20% der PAH nur zwei Ringe und knapp 15% drei Ringe besitzen. Generell nimmt die

mittlere Größe der PAH mit steigender Verweilzeit zu, was auf eine fortschreitende Reaktion hin zu festem Ruß hindeutet.

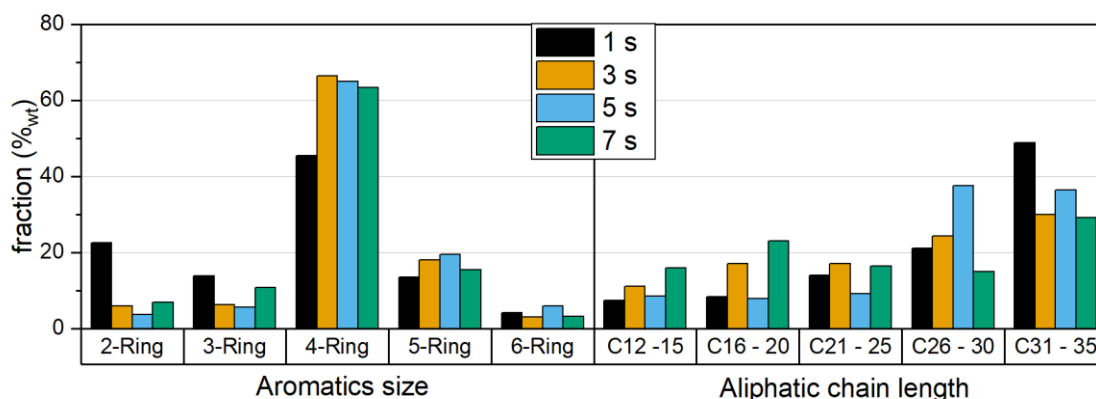


Abbildung 7.9: Zusammensetzung der PAH (a) und Aliphaten (b) aus der Pyrolyse von Methan im Leerrohr in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verhältnis von 2:1.

Die nachgewiesenen Anteile von 6-Ring-PAH, die bei allen untersuchten Verweilzeiten etwa 5% ausmachen, lassen den Schluss zu, dass die Nukleation des Aromatenwachstums bei 1200 °C weniger stark beeinflusst und zudem unabhängig von der Verweilzeit ist. Im Vergleich dazu konnten bei 1400 °C und 1600 °C nur Anteile von unter 0,1% an 6-Ring-PAH nachgewiesen werden. Die Verteilung der Aliphaten zeigt keinen klaren Trend. Die mittlere Kettenlänge ist bei 1 s am höchsten, mit dem größten Anteil in der Fraktion von 31 bis 36 Kohlenstoffatomen pro Molekül. Bei einer Verweilzeit von 7 s ist die mittlere Kettenlänge am geringsten, da hier auch größere Anteile von etwa 20% der Aliphaten in den Fraktionen mit Kettenlängen von 12 bis 15 und 16 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül gefunden werden. Dies lässt den Schluss zu, dass ein gegenläufiger Effekt durch eine Spaltung der Aliphaten nach der isothermen Zone stattfindet, da mit zunehmender Verweilzeit auch die Dauer in den Zonen mit niedrigeren Temperaturen länger wird. Aromaten sind von diesem Effekt weniger betroffen, da sie stabiler als Aliphaten sind.

Abbildung 7.10 zeigt den Einfluss der Verweilzeit bei der Pyrolyse von Methan auf die Graphitisierung, anhand des Intensitätsverhältnisses der G- und D1-Bande des Ramanspektrums (Abb. 7.10a), sowie des Netzebenenabstands  $d_{002}$  und der Gesamthöhe der Graphenschichten  $L_C$  (Abb. 7.10b). Bei der Betrachtung des Diagramms ist eine klare Abnahme des Verhältnisses  $I_G/I_{D1}$  mit zunehmender Verweilzeit erkennbar. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TGA lässt sich vermuten, dass der Ruß bei niedrigen Verweilzeiten hauptsächlich aus vergleichsweise kleinen PAH besteht. Diese können, wie im Unterabschnitt am Beispiel von HBC erläutert, kleine graphitische Kristallite ausbilden. Dies wird durch die Netzebenenabstände verdeutlicht, die mit 3,41 Å bei 1 s Verweilzeit bis 3,50 Å bei 7 s im Vergleich zu höheren Temperaturen gering ausfallen.

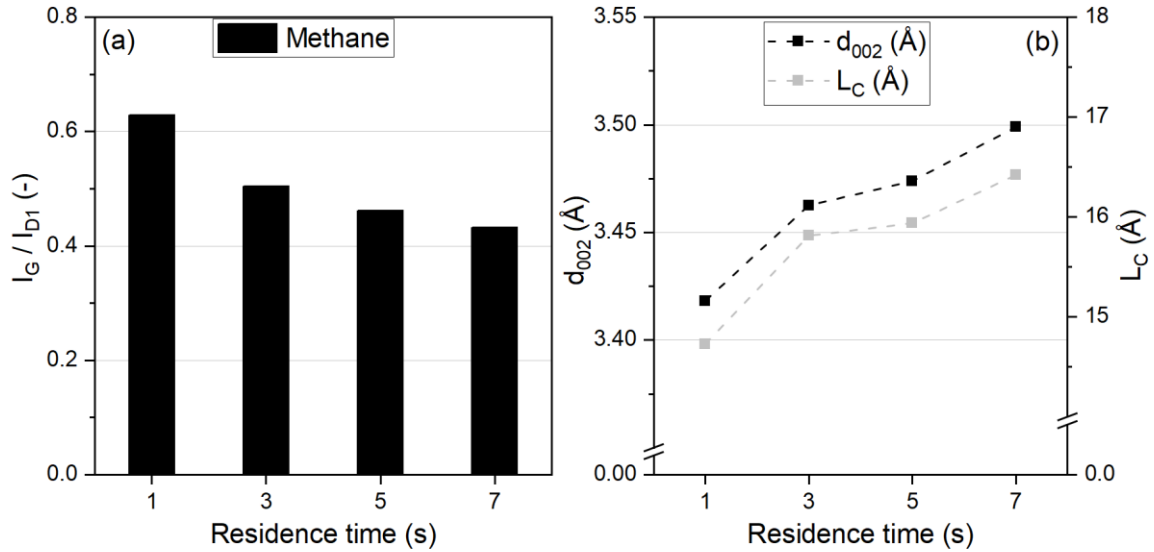


Abbildung 7.10: Intensitätsverhältnis der G- und D1-Bande (a) sowie der Netzebenenabstand  $d_{002}$  und kristalline Höhe  $L_C$  (b) der Proben aus der Leerrohrpyrolyse von Methan in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verhältnis von 2:1.

Zudem nimmt die kristalline Höhe der Kristallite mit steigender Verweilzeit zu, von 14,7 Å bei 1 s auf 16,4 Å bei 7 s. Im Gegensatz dazu weisen Partikel bei 1600 °C einen Netzebenenabstand von 3,46 Å auf, der weniger graphitisch geordnet ist, jedoch mit einer Gesamthöhe von 24 Å deutlich größer ist. Daraus lässt sich schließen, dass bei niedrigen Verweilzeiten eine hohe Ordnung in den Kristalliten vorherrscht, bei der die Kohlenstoffschichten eng aneinander liegen. Der Partikel besteht jedoch aus vielen kleinen Kristalliten, wodurch eine amorphe Makrostruktur gebildet wird.

### 7.3 Charakterisierung von Festbett-Proben

Im Folgenden werden die Einflüsse der Temperatur, der Verweilzeit und des Feed-gases auf die Größe, Zusammensetzung und Struktur der als Schüttung vorgelegten Kohlenstoffpartikel im Festbettreaktor behandelt.

#### 7.3.1 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Pyrolysetemperatur von Methan und Biogas im Leerrohr auf die Partikelgröße wird durch die Mediandurchmesser der Primärpartikel aus SEM- und TEM-Messungen sowie die ermittelten hydrodynamischen Mediandurchmesser aus DLS-Messungen in Abbildung 7.11 veranschaulicht.

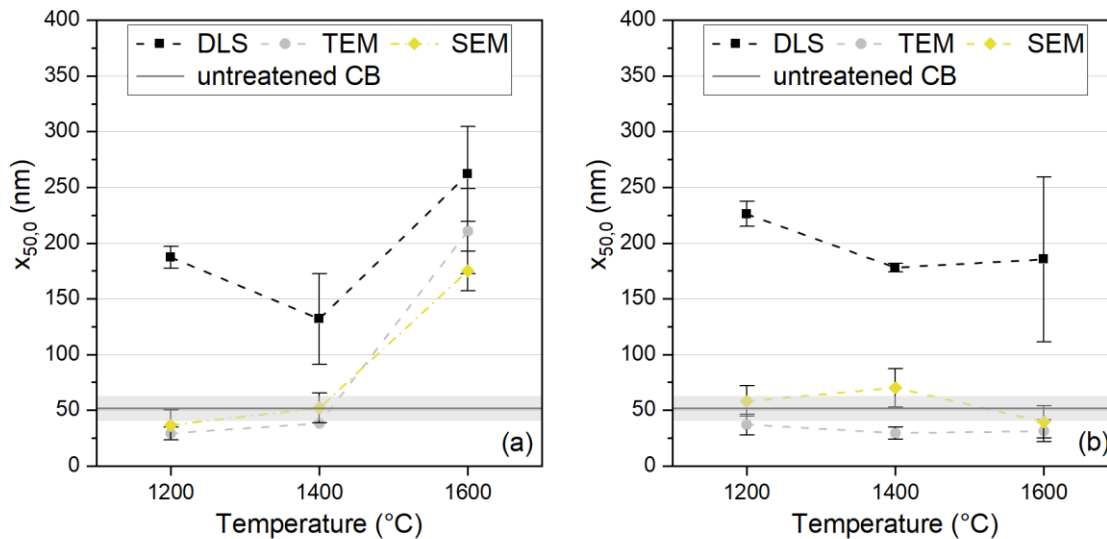


Abbildung 7.11: Anzahlbezogener Mediantdurchmesser  $x_{50,0}$  der Festbettteilchen ermittelt durch SEM und TEM-Messungen und der hydrodynamische Mediantdurchmesser ermittelt durch DLS-Messungen für Methan (a) und Biogas (b) als Feed in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $H_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $CH_4$ : $CO_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1. Zum Vergleich ist der Durchmesser der Primärpartikel des unbehandelten Acetylenkoks (CB) durch SEM-Messungen angegeben.

Bei der Pyrolyse von Methan im Festbett ist zwischen 1200 °C und 1400 °C kein signifikanter Temperatureffekt erkennbar. Der Median des Partikeldurchmessers bleibt hier bei etwa 50 nm und steigt bei einer Temperatur von 1600 °C auf Werte zwischen 175 nm und 210 nm. Bei Biogas ist ebenfalls kein eindeutiger Trend festzustellen, da die Mediantdurchmesser unabhängig von der Reaktionstemperatur zwischen 30 nm und 50 nm liegen. Der Ausgangsstoff im Festbett, Acetylenkoks, weist einen Durchmesser von 51 nm auf.

Eine Erklärung für die beobachteten Ergebnisse lässt sich durch den Vergleich mit den Erkenntnissen von Mokashi et al. [123] aus der Modellierung der Methanpyrolyse im Festbett ableiten. Bei 1200 °C ist die Konzentration der Zwischenprodukte Acetylen und Benzol aufgrund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit vor und im Festbett gering. In Übereinstimmung damit sind auch die Primärpartikelgrößen sehr klein und nehmen erst im Festbett zu, sowohl in ihrer Größe als auch in ihrer Anzahl. Der Umsatz von Methan und die Bildung von Wasserstoff erfolgen vor allem im mittleren und hinteren Bereich des Festbetts sowie nach dem Festbett, was zu einem geringen Oberflächenwachstum und einer niedrigen Neubildung von Partikeln führt. Die Partikel, die in dieser Phase entstehen und anwachsen, weisen entsprechend kleine Durchmesser auf. Mit einer Erhöhung der Temperatur auf 1400 °C steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, was sich in höheren Konzentrationen der Zwischenprodukte schon vor dem Festbett widerspiegelt. Dies führt zu einer erhöhten Nukleationsgeschwindigkeit, sodass die Partikelkonzentration bereits vor dem Festbett ein Maximum erreicht.



Es ist daher anzunehmen, dass bei 1400 °C neue kleine Partikel zum Festbett hinzukommen, die durch Oberflächenreaktionen anwachsen. Mit steigender Temperatur nimmt sowohl die Nukleation als auch die Oberflächenreaktion zu, was zu etwas größeren Partikeln im Vergleich zu 1200 °C führt. Für den Fall von 1600 °C gibt es zwar keine Simulation des Festbettreaktors, jedoch zeigt die Arbeit von Shirsath et al. [116], dass durch den Temperaturgradienten vor der isothermen Zone und somit vor dem Festbett eine deutliche Erhöhung der Nukleations- und Koagulationsgeschwindigkeit auftritt. Dies führt dazu, dass die Partikel in der freien Gasströmung wachsen und reifen. Im Fall von Methan resultiert dies in einer Erhöhung der Partikelgröße. Es ist außerdem zu erwähnen, dass beim Experiment das Bett am oberen Ende zugewachsen ist, was zu einem starken Druckanstieg führte, wodurch die Reaktion nach 6 Minuten abgebrochen werden musste. Eine Simulation des Methan-crackings von Gautier et al. [254] zeigt, dass sich die Partikelgrößenverteilung mit steigendem Druck in Richtung größerer Partikel verschiebt.

Abbildung 7.12 zeigt die Veränderung des Graphitisierungsgrades anhand des Intensitätsverhältnisses der G-Bande zur D1-Bande sowie des Netzebenenabstands  $d_{002}$  und der Höhe der Kristallite  $L_C$ .

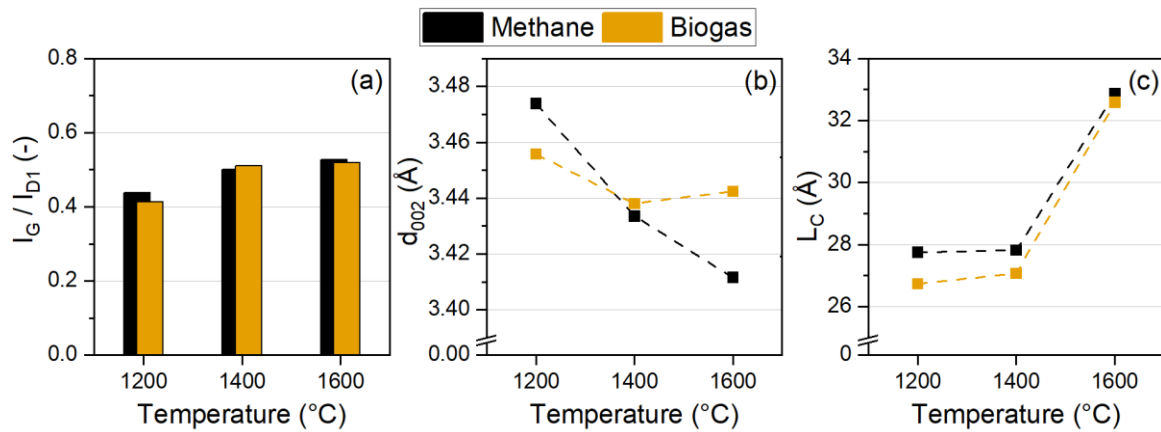


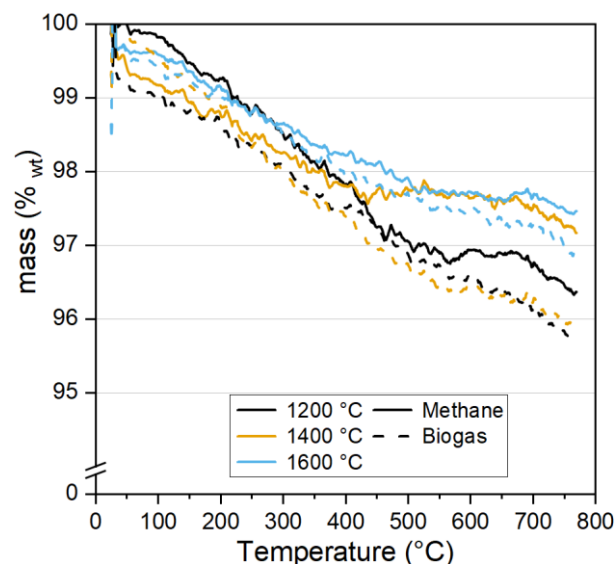
Abbildung 7.12: Intensitätsverhältnis der G- und D1-Bande  $I_G/I_{D1}$  (a) sowie der Netzebenenabstand  $d_{002}$  (b) und die Höhe der Kristallite  $L_C$  (c) für Methan und Biogas als Feed im Festbett in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $H_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $CH_4$ : $CO_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1.

Aus den vorliegenden Daten lässt sich ableiten, dass das Intensitätsverhältnis bei der Pyrolyse von Methan sowie von Biogas mit steigender Temperatur ansteigt, was auf eine Zunahme des Graphitisierungsgrades hindeutet. Diese Erkenntnis wird durch die Ergebnisse der XRD gestützt, da mit zunehmender Temperatur der Abstand zwischen den Kohlenstoffschichten abnimmt. Bei Methan reduziert sich die Distanz von 3,47 Å bei 1200 °C auf 3,41 Å bei 1600 °C, bei Biogas von 3,46 Å auf 3,44 Å. Auch die Schichthöhen steigen mit der Temperatur: von knapp 28 Å bei Methan und 27 Å bei Biogas bei 1200 °C auf fast 33 Å bei 1600 °C für beide Feedgase. Diese Ergebnisse bestätigen die zunehmende Graphitisierung des gebildeten

Kohlenstoffs im Festbett bei höheren Temperaturen. Im Vergleich zu reinem Graphit, dessen Schichtabstand etwa  $3,35 \text{ \AA}$  beträgt, deuten die produzierten Rußproben auf turbostatische bis amorphe Strukturen hin [252].

Oberlin et al. [255] untersuchten die Graphitisierung von Kohlenstoff unter Temperatureinfluss mittels TEM. Dabei beobachteten sie die Bildung kleiner Streifen aus aneinandergereihten PAH ab  $1300 \text{ °C}$ . In diesen Streifen waren jedoch noch fehlorientierte PAH enthalten, die Verzerrungen in der Struktur verursachen. Bei Temperaturen über  $1500 \text{ °C}$  begannen sich die Fehlstellen aufzulösen, wobei verzerrte Schichten zurückblieben. Die vollständige Umwandlung hin zu einer kristallinen Struktur wurde jedoch erst bei Temperaturen von  $1800 \text{ °C}$  bis  $2600 \text{ °C}$  festgestellt.

Neben dem festen Kohlenstoff können die Proben auch aus flüchtigen Bestandteilen bestehen. Der Anteil dieser Hochsieder ist in Abbildung 7.13 in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur aufgetragen.



**Abbildung 7.13:** Thermogravimetrische Analyse der Rußproben aus der Methan- und Biogaspolyolyse im Festbett in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1.

Aus den TGA-Ergebnissen geht hervor, dass mit steigender Temperatur der Anteil der Hochsieder sowohl bei Methan- als auch bei Biogasversuchen sinkt. Der verbleibende Kohlenstoff bei  $800 \text{ °C}$  kann als fixer Kohlenstoff betrachtet werden. Bei einer Pyrolysetemperatur von  $1200 \text{ °C}$  und dem Feed Methan besteht 96,5% des Rußes aus fixem Kohlenstoff, und dieser Anteil steigt auf 97,5% bei  $1600 \text{ °C}$ . Bei der Biogaspolyolyse sind die Anteile des fixen Kohlenstoffs ähnlich, mit etwa 96% bei  $1200 \text{ °C}$  und etwa 97% bei  $1600 \text{ °C}$ . Diese Anteile sind vergleichbar mit denen der Rußproben aus der Leerrohrpyrolyse bei  $1600 \text{ °C}$  (Abb. 7.5), wobei bei niedrigeren Temperaturen der Anteil der Flüchtigen im Leerrohr größer ist. Es ist jedoch

zu berücksichtigen, dass die Proben des Festbettes länger bei der jeweiligen Reaktionstemperatur gehalten werden und auf dem Ruß der Leerrohrversuche am unteren Ende des Reaktors durch Rückreaktionen bei niedrigeren Temperaturen Intermediate, wie beispielsweise kleinere hochsiedende PAH, adsorbieren können. Neben den Flüchtigen wurden auch die PAH am Ende des Reaktors untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.14 abgebildet.

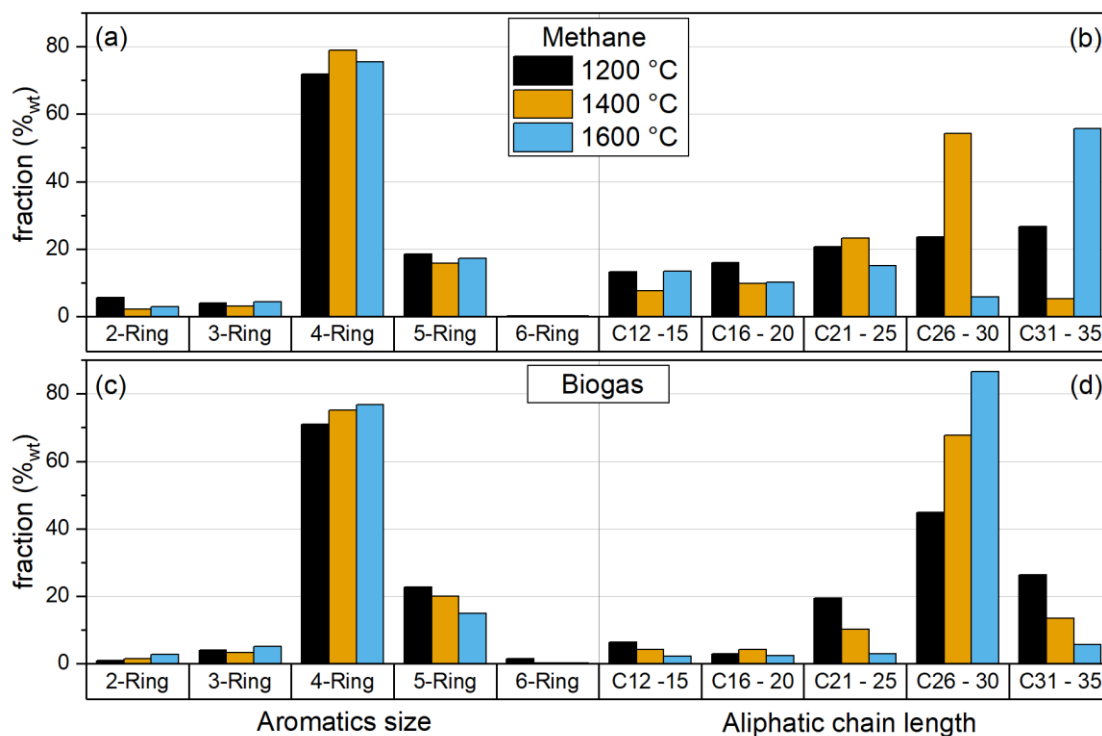


Abbildung 7.14: Zusammensetzung der PAH (a, c) und Aliphaten (b, d) für Methan und Biogas als Feed im Festbett in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $H_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $CH_4$ : $CO_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1.

Wie auch bei den Leerrohrversuchen ist zu beobachten, dass die meisten Aromaten unabhängig von der Temperatur und dem Feed einen Anteil von 70% bis 80% aus vier Ringen bestehen. Der Anteil der 5-Ringe ist hingegen mit etwa 20% bei Methan und 15% bis 20% bei Biogas relativ gering. PAH mit 6 Ringen konnten nicht nachgewiesen werden. Dies könnte darauf hindeuten, dass 4 Ringe, wie zum Beispiel Pyren, als Keime in der Nukleation fungieren und somit die Bildung größerer PAH weniger wahrscheinlich machen. Bei der Methanpyrolyse lässt sich bei den Aliphaten eine Zunahme der mittleren Kettenlänge mit steigender Temperatur feststellen. Durch die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit wird das Wachstum der Ketten beschleunigt, sodass die Kettenlänge am Ende des Reaktors zunimmt. Bei Biogas zeigt sich ähnlich wie in den Leerrohrversuchen ein Anstieg des Anteils der Aliphaten im Bereich von C26 bis C30 mit steigender Temperatur. Es ist jedoch auch zu erkennen, dass längere Ketten mit 31 bis 35 Kohlenstoffatomen gebildet werden, der Anteil jedoch mit zunehmender Temperatur abnimmt. Die Breite der

Verteilung der Aliphaten bei der Biogaspyrolyse verringert sich ebenfalls mit steigender Temperatur.

### 7.3.2 Einfluss der Verweilzeit

Neben der Temperatur wurde der Einfluss der Verweilzeit auf die Eigenschaften der Kohlenstoffpartikel im Festbett untersucht. Abbildung 7.15 zeigt die Partikelgrößenverteilung sowie die Analyse auf die Menge der Flüchtigen der Partikel.

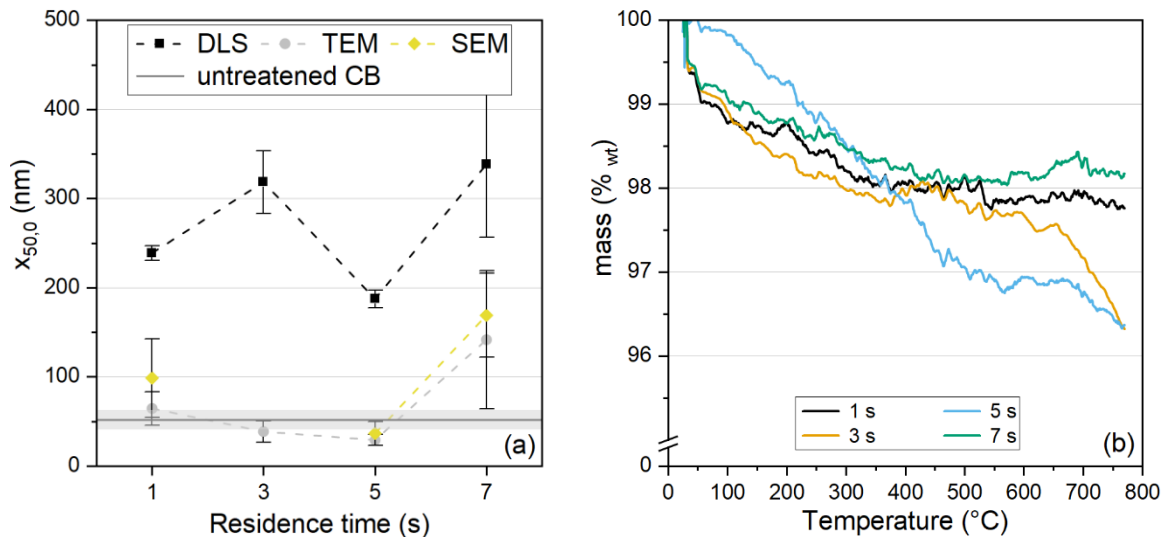


Abbildung 7.15: Anzahlbezogener Mediandurchmesser  $x_{50,0}$  durch SEM- und TEM-Messungen und der hydrodynamische Mediandurchmesser durch DLS-Messungen (a) sowie die Analyse auf Flüchtige (b) für die Festbettpartikel der Methanpyrolyse in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verhältnis von 2:1.

Es zeigt sich, dass die Partikel im Bereich von 1 s bis 5 s nur geringe Unterschiede in der Partikelgröße aufweisen. Während die Partikeldurchmesser bei einer Verweilzeit von 1 s im Bereich von 50 nm bis 150 nm liegen, verringern sie sich bei 5 s Verweilzeit auf 40 nm bis 75 nm. Interessanterweise ergeben die DLS-Messungen einen erhöhten hydrodynamischen Durchmesser bei einer Verweilzeit von 3 s. Diese Beobachtungen lassen sich mithilfe der Reaktorsimulationen von Mokashi et al. [123] interpretieren. Bei der vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperatur von 1200 °C ist die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff gering, sodass für den untersuchten Verweilzeitbereich keine signifikanten Unterschiede bei der Partikelgröße zu erwarten sind. Bei einer weiteren Erhöhung der Verweilzeit wäre daher kaum eine Änderung des Partikeldurchmessers zu erwarten. Dennoch zeigen die Ergebnisse aller Messmethoden, dass die größten Partikel bei einer Verweilzeit von 7 s auftreten. Bemerkenswert ist, dass bei diesem Versuch das Festbett am oberen Ende zugewachsen ist, wodurch der Druck von anfänglich 1 bar absolut während der Reaktionsdauer auf 1,4 bar angestiegen ist. Ein solcher Druckanstieg könnte einen Einfluss auf die Partikelgröße haben, wie in der Simulation der allothermen

Methanpyrolyse von Gautier et al. [254] gezeigt wurde, allerdings nur für Temperaturen von 1400 °C und darüber.

Die in Abbildung 7.15 gezeigten Ergebnisse der TGA verdeutlichen, dass der Anteil der Flüchtigen bei Verweilzeiten von 3 s und 5 s mit einem Massenverlust von 3,6% signifikant höher liegt als bei 1 s und 7 s, wo der Massenverlust nur etwa 2% beträgt. Dieser Verlauf lässt sich durch die Entwicklung und das Wachstum von PAH zu größeren Molekülen bei längeren Verweilzeiten erklären. Bei einer kurzen Verweilzeit von 1 s ist die Konzentration kleiner PAH in der Gasphase hoch, jedoch führt die hohe Temperatur von 1200 °C dazu, dass nur eine geringe Adsorption oder Desorption stattfindet. Nach einer Verweilzeit von 3 s bzw. 5 s sind die PAH zu größeren Molekülen herangewachsen, die an den Partikeln adsorbieren können. Mit weiter zunehmender Verweilzeit kondensieren die PAH auf dem Festbett und werden in einer Weise stabilisiert, dass sie bei der TGA bei 800 °C nicht mehr verdampfen. Diese Beobachtung unterstreicht den Einfluss der Verweilzeit auf die molekulare Struktur und thermische Stabilität der Rußpartikel. Eine detaillierte Aufschlüsselung von PAH und Aliphaten am Reaktorausgang ist in Abbildung 7.16 dargestellt.

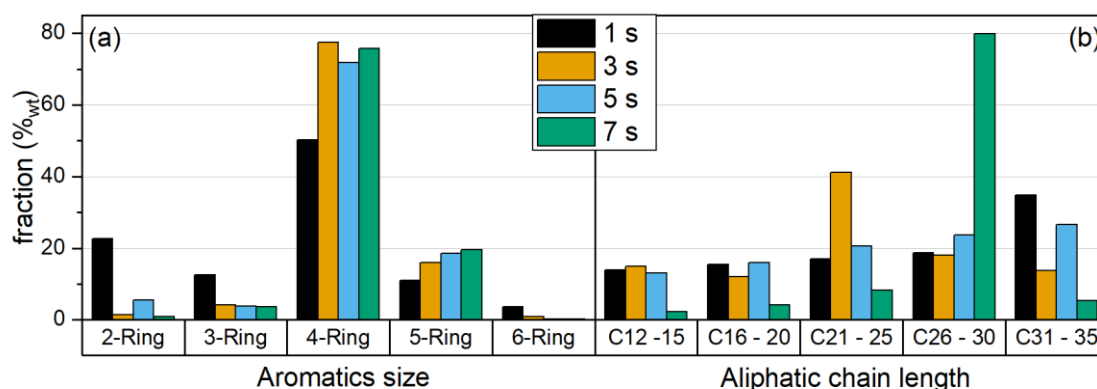


Abbildung 7.16: Zusammensetzung der PAH (a) und Aliphaten (b) aus der Pyrolyse von Methan im Festbett in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verhältnis von 2:1.

Die Untersuchung der Aromaten, die als Vorläufer für größere PAH dienen, zeigt eine Zunahme der Ringanzahl mit steigender Verweilzeit. Bei einer kurzen Verweilzeit von 1 s ist erkennbar, dass neben den häufig dominierenden 4-Ringen auch eine signifikante Menge an PAH mit zwei und drei Ringen am Ende des Reaktors vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion in diesem Fall unvollständig verlaufen ist. In der Gasphase verbleiben kleinere PAH, die nicht an Rußpartikeln adsorbiert wurden. Mokashi et al. [123] berichteten, dass nach dem Festbett eine weitere Zersetzung von Methan sowie die Bildung und Reaktion von Intermediaten wie Acetylen stattfinden. Aufgrund der relativ niedrigen Temperatur im Festbett erfolgt nur ein Teil des Methanumsatzes innerhalb des Bettes, wodurch

nachgelagerte Reaktionen und eine hohe Eduktkonzentration nach dem Festbett begünstigt werden. Dies führt zu einer fortgesetzten Bildung weiterer PAH außerhalb des Festbetts. Bei Verweilzeiten von 3 s, 5 s und 7 s zeigen die Verteilungen der Aromaten eine ähnliche Tendenz. Die zunehmende Menge an 5-Ringen deutet jedoch auf eine Vergrößerung der PAH mit längerer Verweilzeit hin, was auf eine fortschreitende Polymerisation schließen lässt. Im Fall der Aliphaten ist kein klarer Trend in Bezug auf die Verweilzeit erkennbar. Während bei 1 s und 5 s die Anteile mit zunehmender Kettenlänge stetig zunehmen, zeigen bei 1 s insbesondere die C21- bis C25-Aliphaten und bei 7 s die C26- bis C30-Fraktion eine auffällige Dominanz. Dies könnte auf eine selektive Stabilisierung bestimmter Kettenlängen bei unterschiedlichen Verweilzeiten hindeuten, vermutlich durch unterschiedliche kinetische und thermodynamische Bedingungen während der Reaktion.

Über die Morphologie der Partikel lässt sich durch die in Abbildung 7.17 abgebildeten Intensitätsverhältnisse von G- zu D1-Bande aus der Raman-Spektroskopie und des Netzebenenabstands sowie der kristallinen Höhe mittels XRD, Aussagen treffen.

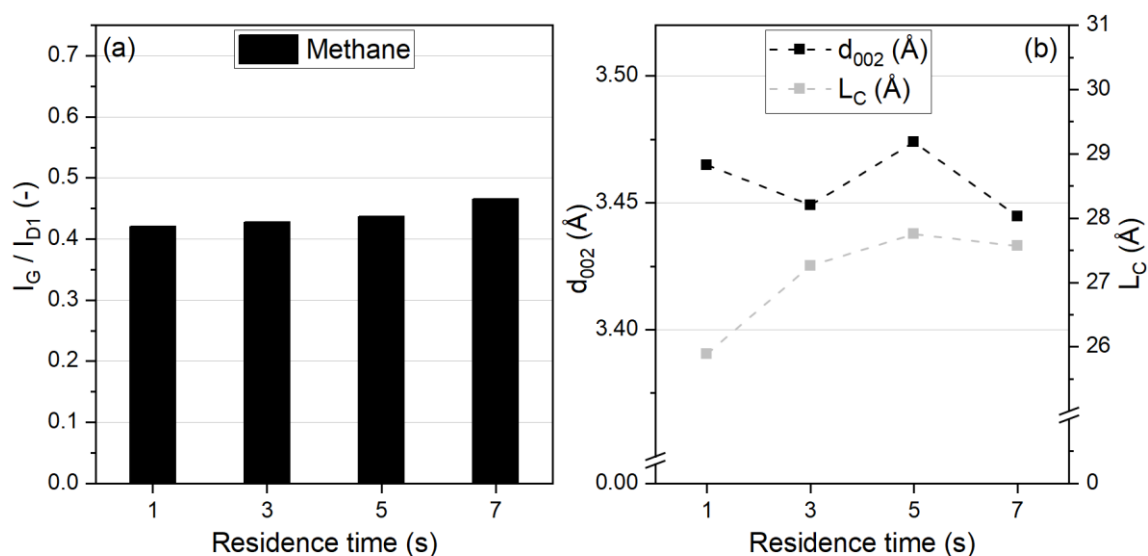


Abbildung 7.17: Intensitätsverhältnis der G- und D1-Bande (a) sowie der Netzebenenabstand  $d_{002}$  und kristalline Höhe  $L_c$  (b) der Proben aus der Pyrolyse von Methan im Festbett in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verhältnis von 2:1.

Die Analysen zeigen, dass das Intensitätsverhältnis  $I_G / I_{D1}$  mit steigender Verweilzeit leicht zunimmt. Die Werte liegen bei etwa 0,42 für eine Verweilzeit von 1 s und steigen auf 0,46 bei 7 s. Dies deutet auf eine geringfügige Zunahme des Ordnungsgrads der graphitischen Struktur hin. Bei der niedrigen Temperatur von 1200 °C ist die Nukleationsgeschwindigkeit jedoch vergleichsweise gering, und die Reaktion verläuft vornehmlich an der Oberfläche der Rußpartikel. An reaktiven Stellen im Festbett, wie Defektstellen, Leerstellen oder an den Rändern der PAH,

treten bevorzugt Additionsreaktionen nach dem HACA-Mechanismus auf. Mokashi et al. [123] zeigten, dass die Konzentration von Acetylen im Festbett mit zunehmender Verweilzeit zwar ansteigt, jedoch bei 1200 °C insgesamt sehr niedrig bleibt. Eine thermische Graphitisierung des Kohlenstoffs ist bei dieser Temperatur, wie in Unterabschnitt 4.3.1 beschrieben, nicht zu erwarten [255]. Sadezky et al. [253] beschreiben, dass das Signal des D1-Bandes bei Materialien mit vielen kleinen Graphitkristalliten von den Randatomen ausgeht, wie sie an Fehlstellen oder an den Außenrändern der PAH zu finden sind. Eine Abnahme solcher Fehlstellen durch Reparaturprozesse könnte die beobachtete Erhöhung des Intensitätsverhältnisses erklären. Die Analyse der Abstände zwischen den Kohlenstoffschichten zeigt hingegen keinen eindeutigen Einfluss der Verweilzeit. Die gemessenen Abstände variieren lediglich zwischen 3,44 Å und 3,46 Å. Dies stimmt mit der Interpretation der Raman-Spektroskopie überein, da die Reparatur von Fehlstellen keine signifikante Verringerung der Schichtabstände bewirkt. Eine Zunahme der Graphitisierung ist jedoch anhand der gesamten Stapelhöhe der Graphenstapel ersichtlich. Diese steigt mit zunehmender Verweilzeit von etwa 26 Å bei 1 s auf etwa 27,5 Å bei 7 s an, was auf eine zunehmende Anordnung der Schichten in den Graphenstapeln hinweist.

## 7.4 Perspektiven für mögliche Anwendungsgebiete

Im Folgenden werden potentielle Anwendungsmöglichkeiten für den hergestellten Kohlenstoff diskutiert, wobei die Ergebnisse zur Charakterisierung des Kohlenstoffs mit Normwerten aus der Industrie verglichen werden. In diesem Kontext wird die gängigste Anwendung von Kohlenstoff, Carbon Black, von der ASTM International [256] hinsichtlich verschiedener Eigenschaften, welche in Tabelle 7.1 dargestellt sind, klassifiziert.

**Tabelle 7.1:** Auflistung der wichtigsten ASTM-Normen für Carbon Black in Gummianwendungen nach ASTM D1765 [256].

Eigenschaft	ASTM-Code nach D1765
<b>Spezifische Oberfläche</b>	
Iod-Adsorptionszahl (IAN)	D1510
N <sub>2</sub> -Oberfläche (BET, STSA)	D6556
<b>Struktur</b>	
Öl-Absorptionszahl (OAN)	D2414
Öl-Absorptionszahl, gepresste Probe (COAN)	D3493
<b>Sonstige</b>	
Tönungsstufe	D3265
Schüttdichte	D1513

Neben den genannten Normen existieren zahlreiche weitere Prüfvorschriften, die entweder die Reinheit von Carbon Black betreffen (beispielsweise Siebrückstand nach ASTM D1514, Erhitzungsverlust nach ASTM D1509, Ascheanteil nach ASTM D1506 und Schwefelanteil nach ASTM D1619) oder sich auf die Pelletiereigenschaften beziehen (z. B. Feinanteile und Abrieb nach ASTM D1508, Pelletgrößenverteilung nach ASTM D1511 und Pellethärte nach ASTM D3313 bzw. D5230). Für Anwendungen in der Gummiindustrie sowie die Klassifizierung von Carbon Black gemäß der ASTM-Norm D1765 sind jedoch primär die in Tabelle 7.1 aufgeführten Normen entscheidend.

Für die Klassifizierung von Carbon Black in Gummianwendungen wird ein System verwendet, das aus einem Buchstaben und drei Zahlen besteht. Der Buchstabe gibt an, wie sich der Ruß auf die Aushärtungsgeschwindigkeit einer typischen Kautschukmischung auswirkt. Dabei steht „N“ für die Standardqualität von Furnace-Black, die hinsichtlich der Aushärtungsgeschwindigkeit unbehandelt ist. „S“ hingegen kennzeichnet eine langsamere Aushärtungsgeschwindigkeit und wird entweder für Channel-Black oder für speziell angepasste Furnace-Black-Typen verwendet. Die zweite Stelle der Klassifizierung ist eine Zahl, die die spezifische Oberfläche des Rußes gemäß der BET-Methode beschreibt. Eine Übersicht hierzu ist in Tabelle 7.2 dargestellt [256].

**Tabelle 7.2:** Einordnung von Carbon Black bezogen auf die spezifische Oberfläche für den Einsatz in Gummianwendungen gemäß ASTM D1765 [256].

Gruppe	Spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Gruppe	Spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
0	> 151	5	40 – 49
1	121 – 150	6	33 – 39
2	100 – 120	7	21 – 32
3	70 – 99	8	11 – 20
4	50 – 69	9	0 – 10

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass die spezifische Oberfläche mit steigender Zahl abnimmt, während die Partikelgröße zunimmt. Dies führt zu einer Reduktion von Dispersionszeit, Viskosität, Abriebfestigkeit und Härte [256]. Die letzten beiden Stellen der Klassifizierung folgen keinem festgelegten Muster, sondern beschreiben Unterschiede hinsichtlich weiterer Eigenschaften [256]. Diese können beispielsweise von der Struktur, also der Agglomeratgröße, den Dispersionseigenschaften, der Tönung oder der Schüttdichte abhängen. Für Ruß mit einer Standardstruktur entspricht die zweite Ziffer stets der ersten, während die dritte Ziffer immer Null ist [256]. Allgemein sind die Gruppen 1 bis 3 in der Wirkung eher verstärkend und weisen hohe Abriebfestigkeit auf, wodurch diese eher in Laufflächen von Reifen verwendet werden. Gruppe 5 bis 8 hingegen werden beispielsweise in Seitenwänden verwendet, da diese Ruße für Elastizität, Federung und Dämpfung sorgen.



Für einen entsprechenden Vergleich wurden gemäß der BET-Methode die spezifische Oberfläche für Proben der Biogaspyrolyse im Festbett mit einer Temperatur von 1200 °C, 1400 °C und 1600 °C, sowie für Proben der Methanpyrolyse im Festbett bei einer Temperatur von 1200 °C und einer Verweilzeit von 1 s, 3 s, 5 s und 7 s untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.18 abgebildet.

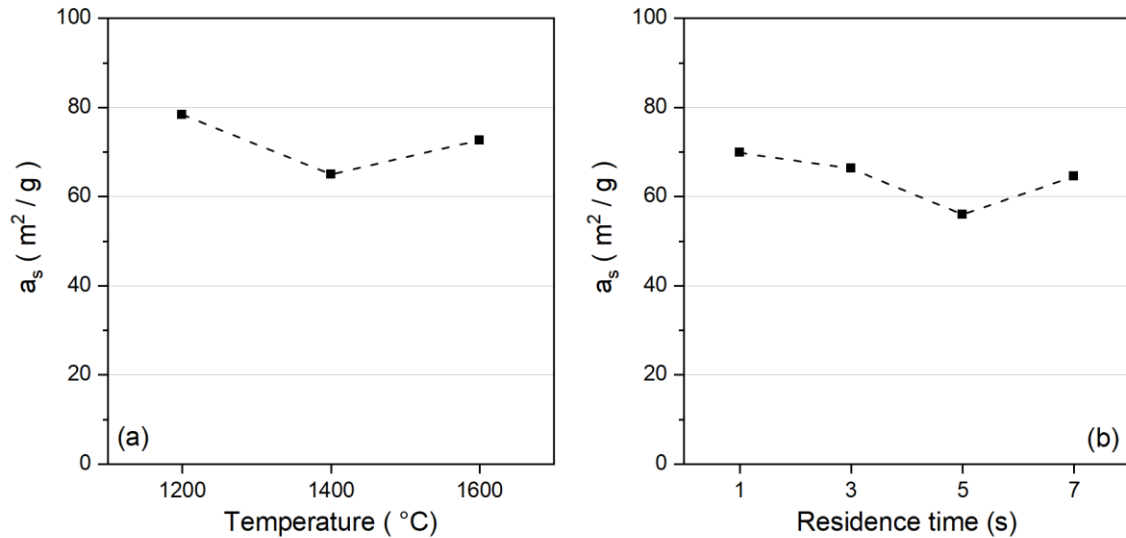


Abbildung 7.18: Spezifische Oberfläche ( $a_s$ ) der Festbettpartikel gemäß der BET-Methode für Proben der Biogaspyrolyse als Funktion der Temperatur (a) und für Proben der Methanpyrolyse als Funktion der Verweilzeit (b) bei einer molaren Wasserstoffverdünnung von  $H_2$ :Feedgas von 2:1 und ein molares  $CH_4$ : $CO_2$ -Verhältnis von 2:1 im Biogas.

Der unbehandelte Acetylenkoks aus dem Festbett weist eine spezifische Oberfläche von 81 m²/g auf. Aus den Diagrammen geht hervor, dass die untersuchten Proben spezifische Oberflächen im Bereich von 55 bis 80 m²/g besitzen. Bei der Biogaspyrolyse (Abb. 7.18a) erreicht die spezifische Oberfläche bei 1200 °C mit 78 m²/g ihren höchsten Wert und sinkt bei 1400 °C auf den niedrigsten Wert von 65 m²/g. Die Partikelgrößen der Proben bleiben jedoch nahezu konstant und liegen im Bereich von 30 nm bis 50 nm. Mit zunehmender Verweilzeit bei der Methanpyrolyse (Abb. 7.18b) nimmt die spezifische Oberfläche von 70 m²/g bei einer Verweilzeit von 1 s auf 56 m²/g bei 5 s ab, bevor sie bei 7 s wieder auf 65 m²/g ansteigt. Auffällig ist hierbei, dass kleinere Partikel entgegen der Erwartungen ebenfalls eine kleinere spezifische Oberfläche aufweisen. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Partikelgröße zeigen insgesamt nur schwache Trends, weshalb die Ergebnisse mit Vorsicht zu interpretieren sind. Die Nähe der gemessenen Werte zur spezifischen Oberfläche des unbehandelten Acetylenkoks könnte darauf hindeuten, dass es sich um Partikel handelt, die aus dem Festbett stammen und dort nur minimal an Oberflächenreaktionen beteiligt waren. Alternativ könnten die Partikel während des Prozesses entstanden sein und ähnliche Oberflächencharakteristika wie der Acetylenkoks aufweisen. Trotz der Unsicherheiten lassen sich die Proben den Kategorien 3 und 4 der ASTM-Klassifizierung zuordnen (Tabelle 7.2).

Des Weiteren kann Carbon Black nach ASTM D1619 hinsichtlich seines Schwefelanteils in verschiedene Kategorien eingeordnet werden. Hierbei ergaben die Untersuchungen auf Spurenelemente keine signifikanten Trends in der Pyrolyse von Methan oder Biogas. Mittels ICP-OES Analyse konnte Schwefel nicht in den Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,0032\%_{\text{wt}}$  nachgewiesen werden. Demnach können die produzierten Ruße in die Kategorie STRM-A mit einem maximalen Schwefelanteil von  $0,02\%_{\text{wt}}$  eingeordnet werden.

Um zu untersuchen, inwieweit die der verwendete Acetylenkoks nach dem Experiment seine verstärkende Wirkung bewahrt, wurde nach einem 40-minütigem Festbett-Experiment ( $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 s,  $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 2:1$ ) mit der Probe eine Testmischung in Naturkautschuk, welches als Basis für LKW-Lauflächen verwendet wird, hergestellt und anschließend vulkanisiert. Im Rahmen eines Zugversuchs wurde ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm aufgenommen, welches in Abbildung 7.19 dargestellt ist. Als Referenzdaten sind außerdem die Daten für eine Testmischung mit dem unbehandelten Kohlenstoff dargestellt.

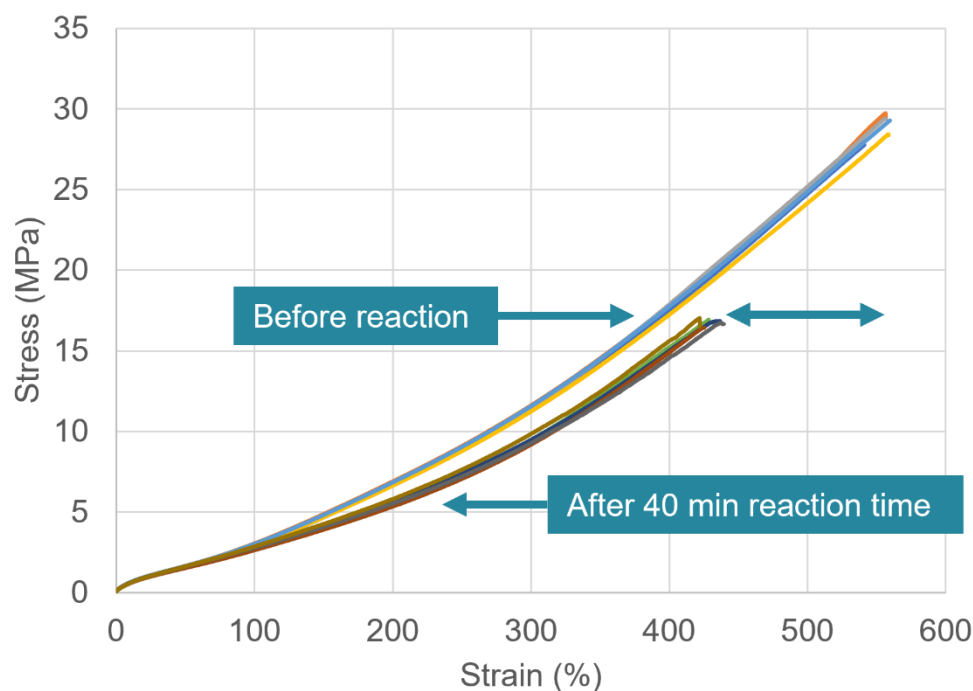


Abbildung 7.19: Zugversuch einer Testmischung aus dem verwendeten Acetylenkoks (unbehandelt und nach 40-minütiger Reaktion bei  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 s,  $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 2:1$ ) und Naturkautschuk.

Bei Betrachtung der Ergebnisse ist zu erkennen, dass nach einem 40-minütigen Festbett-Experiment immer noch über 80% der maximalen Dehnung der Testmischung erreicht werden kann. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass Festbett-Konfigurationen aufgrund von potentiellen Verstopfungen ohnehin für großtechnische Anwendungen nur bedingt geeignet sind. Viel mehr sind Konfigurationen, in denen die Schüttung in Bewegung ist, wie beispielsweise

Wanderbett- oder Wirbelschicht-Konfigurationen, bezüglich der Kohlenstoffbildungskontrolle technisch ausgereifter. Diese Konfigurationen sind durch signifikant kürzere Kontaktzeiten der Partikel gekennzeichnet. Aus dieser Perspektive scheint der Einsatz eines kommerziellen Carbon Black als Schüttung für die Pyrolyse von Methan- oder Biogas als vielversprechende Alternative, da gleichzeitig Kohlenstoff fixiert wird und die verstärkenden Eigenschaften des Materials weitestgehend bewahrt bleiben.

## 7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Reaktorkonfiguration, der Temperatur, der Verweilzeit und des Feedgases auf die Eigenschaften und die Struktur des bei der Pyrolyse entstehenden Kohlenstoffs untersucht. Die Experimente wurden bei Temperaturen von 1200 °C, 1400 °C und 1600 °C sowie Verweilzeiten von 1 s, 3 s, 5 s und 7 s durchgeführt. Dabei kamen Methan und Biogas sowohl im Leerrohr als auch in Kombination mit einem Festbett aus Acetylenkoks in einem Hochtemperatur-Druckreaktor zum Einsatz. Der entstehende Feststoff wurde entnommen und mit verschiedenen Analysemethoden charakterisiert, darunter SEM, TEM, DLS, Raman-Spektroskopie, BET, TGA und ICP-OES. Zusätzlich wurden die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe, die sich an den Rohrwänden nach dem Reaktor ablagerten, mittels eines Lösungsmittels extrahiert, in aromatische und aliphatische Bestandteile aufgetrennt und anschließend mithilfe der Gaschromatographie analysiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Pyrolyse im Leerrohr der Partikeldurchmesser des gebildeten Rußes mit steigender Temperatur abnimmt, jedoch mit zunehmender Verweilzeit zunimmt. Im Vergleich zur BiogaspYROlyse sind die Partikelgrößen bei der Methanpyrolyse unter identischen Reaktionsbedingungen größer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Temperatur die Nukleation zunimmt, wodurch mehrere kleine Partikel anstelle einzelner großer Partikel entstehen.

Der Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs erreicht bei 1400 °C einen niedrigeren Wert als bei 1200 °C und 1600 °C. Gleichzeitig wird die Struktur des Kohlenstoffs bei 1200 °C mit längerer Verweilzeit zunehmend amorph. Die Kristallhöhen nehmen jedoch sowohl mit steigender Temperatur als auch mit zunehmender Verweilzeit zu. Neben der Restrukturierung der Kohlenstoffgitter bei höheren Temperaturen tragen auch kleine, stark graphitische Domänen aus PAH zu diesem Verhalten bei. Der Anteil an fixiertem Kohlenstoff steigt sowohl mit der Temperatur als auch mit der Verweilzeit an. Die Hochsieder zeigen ein Maximum bei 4-Ring-Aromaten, deren Größe durch die Reaktion zunimmt. Diese Aromaten können jedoch als Nukleationskeime dienen, wodurch die Bildung von 5-Ring-Aromaten seltener ist.

Im Festbett zeigt sich, dass Temperatur und Verweilzeit keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße des Rußes haben. Die gebildeten Partikel sind jedoch deutlich kleiner als bei der Leerrohrpyrolyse unter gleichen Bedingungen. Dies ist auf verstärkte Oberflächenreaktionen zurückzuführen, die durch die Anwesenheit von amorphem Kohlenstoff im Reaktionsraum begünstigt werden und zur Bildung mehrerer kleiner Partikel führen. Der Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs nimmt mit steigender Temperatur zu, während die Kristallithöhe mit längerer Verweilzeit leicht zunimmt. Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen ist im Festbett geringer als im Leerrohr und nimmt mit steigender Reaktionstemperatur weiter ab. Die Verteilung der Hochsieder im Festbett ähnelt derjenigen aus der Leerrohrpyrolyse.

Anhand der spezifischen Oberfläche der vermessenen Partikel der Festbettpyrolyse sind diese, zumindest hinsichtlich ihrer Oberfläche, mit Industrieruß mit hoher Abriebfestigkeit vergleichbar, das in Laufflächen von Reifen verwendet wird. Um eine potentielle verstärkende Wirkung zu untersuchen, wurden Testmischungen mit Naturkautschuk, welches vor allem für LKW-Reifen verwendet wird, hergestellt, wobei unbehandeltes Acetylenkoks sowie Acetylenkoks nach einer 40-minütigen Festbettreaktion bei 1200 °C verwendet wurde. Dabei konnte in einem Zugversuch beobachtet werden, dass nach dem Versuch der Kohlenstoff immer noch über 80% der maximalen Dehnung der Mischung realisieren kann. Da 40 Minuten in einer potentiellen technischen Anwendung eine sehr hohe Reaktionszeit wären – interessanter sind vor allem Wirbelschicht- oder Wanderbettkonfigurationen mit Reaktionszeiten von einigen Sekunden oder wenigen Minuten – sind diese Ergebnisse äußerst vielversprechend hinsichtlich einer weiteren Verwertung des Pyrolysekohlenstoffs als klimafreundliche Alternative zu herkömmlichem Carbon Black.

## 8. Parameterstudie mit Erdgas als Feed <sup>4</sup>

Bis heute repräsentiert Erdgas, das neben Methan noch  $\text{N}_2$ , kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  sowie  $\text{CO}_2$  enthält [257], die Hauptquelle für Methan. Daher erscheint die direkte Nutzung von Erdgas für einen thermischen Pyrolyseprozess besonders sinnvoll. In diesem Zusammenhang wurde in der Vergangenheit die thermische Zersetzung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, unter anderem auch Erdgas, untersucht [258-260]. Da einige dieser Kohlenwasserstoffe auch als Intermediate zur Kohlenstoffbildung wirken, ist der Einfluss dieser Spezies auf die Produktzusammensetzung, den  $\text{CH}_4$ -Umsatz und insbesondere die  $\text{H}_2$ -Selektivität in einem Prozess mit  $\text{CH}_4$  als Hauptfeedgas von besonderem Interesse, um einen geeigneten Pyrolysereaktor zu entwickeln. Hierzu gibt es in der Literatur experimentelle Studien über Erdgasgemische für die Methanpyrolyse [146, 261-263]. Auch wenn der Einfluss von Ethan, Propan oder auch Dimethylether als zusätzliche Kohlenwasserstoffe herausgearbeitet wurde [264], liefen die entsprechenden Versuche bei vergleichsweise kurzen Verweilzeiten ( $< 10^{-2}$  s), häufig mit dem Ziel, eine hohe Ausbeute an Kopplungsprodukten zu erzielen. Für eine möglichst hohe Wasserstoffausbeute sollte die Bildung von Kopplungsprodukten in einem Pyrolyseprozess möglichst vermieden werden, daher sind höhere Verweilzeiten ( $> 1$  s) erforderlich [66]. Darüber hinaus erfordern politische Spannungen auf dem Energiemarkt und schwankende Ressourcen einen flexiblen Betrieb von industriellen Pyrolyseprozessen, die idealerweise mit variablen Feedgasen arbeiten können sollten [10]. Daher sind die Unterschiede zwischen den beiden Feedgasen - d.h. reines  $\text{CH}_4$ , z.B. aus erneuerbarem Biogas [229] und konventionelles Erdgas - mit einem neuen Fokus auf die Zersetzungsprodukte zu klären, um die Etablierung einer zuverlässigen großtechnischen und  $\text{CO}_2$ -freien  $\text{H}_2$ -Produktionsroute zu gewährleisten. [228]

---

<sup>4</sup> Teile dieses Kapitels (Text und Abbildungen) wurden von folgender Quelle ins Deutsche übersetzt, adaptiert oder reproduziert. Außerdem beziehen sich Referenzen am Ende eines Absatzes auf den jeweiligen gesamten Absatz.

A. Çelik, I. Ben Othman, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott (2024) Discover Chem. Eng. 4, 29. © (2025) Springer Nature, Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0).

Die vorliegende Studie untersucht daher die thermische Pyrolyse von synthetischem Erdgas (*Synthetic Natural Gas* – SNG; Zusammensetzung in Tabelle 3.1 dargestellt) und reinem  $\text{CH}_4$  und zielt darauf ab, die Betriebsparameter in Bezug auf  $\text{CH}_4$ -Umsatz,  $\text{H}_2$ -Selektivität, Produktzusammensetzung und Feststoffausbeute zu optimieren. Dazu wird der Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und  $\text{H}_2$ -Verdünnung im Detail untersucht, wobei insbesondere die Auswirkungen der zusätzlichen Spezies im Erdgas auf die Pyrolyse berücksichtigt werden. Zusätzlich zu den Leerrohr-experimenten wird der Reaktorbetrieb mit einem kohlenstoffhaltigen Festbett (Acetylenkoks, Typ: Carbolux, Hersteller: BASF SE) evaluiert, um umfangreiche Erkenntnisse über realistischere Reaktorkonfigurationen zu gewinnen, die den  $\text{CH}_4$ -Umsatz und die Selektivität zum gewünschten Produkt  $\text{H}_2$  fördern und von industrieller Relevanz sind. [228]

In einem ersten Schritt wird systematisch der Einfluss der Reaktortemperatur (1000 °C, 1200 °C, 1400 °C und 1600 °C), der Verweilzeit (1 s, 3 s, 5 s und 7 s) und des molaren  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnisses zum Feedgas, entweder reines  $\text{CH}_4$  oder SNG, auf den Kohlenwasserstoffumsatz, die  $\text{H}_2$ -Selektivität, die Produktzusammensetzung sowie die Ausbeute an festem Kohlenstoff untersucht. Hierbei liegt ein besonderer Fokus auf den Einfluss der im SNG enthaltenen NebenkompONENTEN. Es ist zu beachten, dass bei der Verwendung von SNG als Feedgas das molare  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis alle SNG-Komponenten, einschließlich  $\text{N}_2$ , berücksichtigt; folglich liegt bei Experimenten mit einem SNG-Feedgas ein insgesamt höheres  $\text{H}_2$ :Kohlenwasserstoff-Verhältnis vor. Zusätzlich zu Experimenten in der Gasphase wird der Einfluss eines kohlenstoffhaltigen Festbetts im Reaktor untersucht. [228]

### 8.1 Rolle der höheren Kohlenwasserstoffe

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion zu untersuchen, wird die Pyrolyse von reinem  $\text{CH}_4$  und SNG bei einem molaren  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Verweilzeit von 5 s durchgeführt, während die Temperatur von 1000 °C bis 1600 °C variiert wird. Abbildung 8.1 fasst die während der Gasphasenexperimente in einer Leerrohrkonfiguration erhaltenen Daten zusammen: der molare Kohlenwasserstoffumsatz (Abb. 8.1a), die molare  $\text{H}_2$ -Selektivität (Abb. 8.1b) und die Produktzusammensetzung (Abb. 8.1c) für beide Feedgase, reines  $\text{CH}_4$  und SNG (beide mit  $\text{H}_2$  verdünnt), in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. [228]

Wie in Abbildung 8.1a dargestellt steigt der Kohlenwasserstoffumsatz von knapp 20% bei 1000 °C auf über 80% bei 1400 °C und nahezu Vollumsatz bei 1600 °C unabhängig vom Feedgas. Es ist zu beachten, dass aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht nur Methan, sondern auch der Umsatz von Ethan, Propan und n-Butan in die Berechnung einbezogen wurde im Falle von SNG als Feed (vgl. Gl. Fehler!

Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.). Wird der gesamte Kohlenwasserstoffumsatz berücksichtigt, wird deutlich, dass die Umsätze für SNG über den gesamten untersuchten Temperaturbereich stets geringfügig niedriger sind als die Werte für reines Methan als Feed. [228]

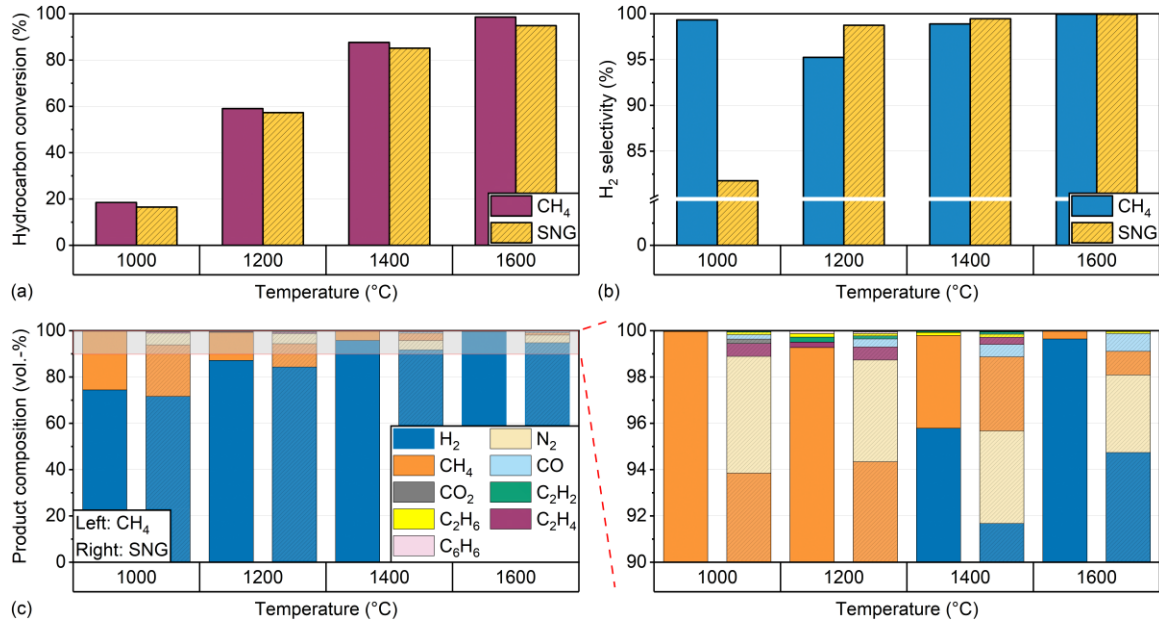


Abbildung 8.1: Molarer Kohlenwasserstoffumsatz (a), molare  $\text{H}_2$ -Selektivität (b) und Produktgaszusammensetzung (c) für reines  $\text{CH}_4$  und SNG als Feed bei Temperaturen von 1000 °C bis 1600 °C, einer Verweilzeit von 5 s und bei einem molaren  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis ( $\text{H}_2:\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2:\text{SNG}$ ) von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [228].

Dies kann durch die  $\text{H}_2$ -Verdünnung erklärt werden, die als das molare Verhältnis zwischen Wasserstoff und entweder Methan oder SNG im Feedgas definiert ist. Da SNG über 14%  $\text{N}_2$  enthält, ist das effektive Verhältnis zwischen  $\text{H}_2$  und den pyrolysierbaren Kohlenwasserstoffen höher als bei einem Feedgas mit reinem  $\text{CH}_4$ . Die höhere Anzahl an Wasserstoffmolekülen hemmt jeden Dehydrierungsschritt, der nicht nur die initiale Pyrolysereaktion der Methylradikalbildung umfasst, sondern auch die Dehydrierung von Ethan zu Ethylen und Acetylen [71, 226]. In diesem Zusammenhang könnten die zusätzlichen Kohlenwasserstoffe im SNG ebenfalls den Kohlenwasserstoffumsatz beeinflussen: Während die Präsenz von  $\text{C}_2$ -Spezies das Gleichgewicht in Richtung Methan verschieben könnte und die Anwesenheit von Propan den Kohlenwasserstoffumsatz erhöhen könnte, wird angenommen, dass das höhere effektive  $\text{H}_2$ :Kohlenwasserstoff-Verhältnis der dominierende Faktor ist, der den Kohlenwasserstoffumsatz bei Experimenten mit einem SNG-Feed bestimmt. [228]

Gemäß den in Abbildung 8.1b dargestellten Daten hängen die Trends der  $\text{H}_2$ -Selektivität vom Feedgas ab. Für einen Feed, der ausschließlich  $\text{CH}_4$  enthält, hat die Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die  $\text{H}_2$ -Selektivität, die stets über 95% liegt. Ein lokales Minimum der  $\text{H}_2$ -Selektivität wird bei 1200 °C beobachtet, was

mit den höheren Konzentrationen an Nebenprodukten korreliert, die bei dieser Temperatur festgestellt wurden (Abb. 8.1c). Wird stattdessen SNG als Feed verwendet, liegt die  $\text{H}_2$ -Selektivität anfangs bei 1000 °C unter 80%. Ab einer Temperatur von 1200 °C übersteigt sie jedoch stets 97%, was höher ist als die entsprechenden Werte für einen Feed mit reinem  $\text{CH}_4$ . [228]

Die Produktzusammensetzung (Abb. 8.1c) zeigt, dass bei einem Feed aus reinem  $\text{CH}_4$  Ethan, Ethylen, Acetylen sowie Benzol hauptsächlich bei 1200 °C und 1400 °C nachgewiesen werden können, wobei die Gesamtnebenproduktkonzentration weniger als 1% beträgt. Das lokale Maximum der Nebenproduktkonzentrationen bei 1200 °C korrespondiert mit dem lokalen Minimum der  $\text{H}_2$ -Selektivität. Da alle hier beobachteten Nebenprodukte als Zwischenprodukte der  $\text{CH}_4$ -Pyrolysereaktion bekannt sind, kann daraus geschlossen werden, dass eine unvollständige  $\text{CH}_4$ -Zersetzungsreaktion und mögliche Rückreaktionen für dieses Selektivitätsminimum verantwortlich sind, was mit Erkenntnissen aus der Literatur übereinstimmt [66, 133, 229]. Mit steigendem  $\text{CH}_4$ -Umsatz bei einer weiteren Temperaturerhöhung sinkt der volumetrische  $\text{CH}_4$ -Gehalt bei 1600 °C unter 1%, und die Bildung von Nebenprodukten wird vernachlässigbar, was ebenfalls mit Ergebnissen aus der einschlägigen Literatur übereinstimmt [66, 229]. Analog zu den Messungen mit reinem  $\text{CH}_4$ -Feed werden auch bei einem SNG-Feed Ethan, Ethylen, Acetylen und Benzol als zusätzliche Nebenprodukte identifiziert, wobei deren Konzentration im Allgemeinen höher ist. Erneut treten Konzentrationsmaxima der oben genannten kurzkettigen Kohlenwasserstoffe und von Benzol bei 1200 °C auf, was mit der leicht niedrigeren  $\text{H}_2$ -Selektivität korrespondiert, während die Nebenprodukte bei 1600 °C nahezu vernachlässigbar werden. Bei Experimenten mit einem SNG-Feed ist insbesondere die Konzentration von Ethylen höher als bei Experimenten mit einem reinen  $\text{CH}_4$ -Feed und erreicht bei 1200 °C ein Maximum von über 0,5% (Abb. 8.1c). [228]

Um diese Ergebnisse umfassend zu erklären, müssen die Bildungswege der Nebenprodukte genauer diskutiert werden. Ein tiefergehendes Verständnis der Reaktionspfade der Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe im SNG kann insbesondere bei niedrigen Temperaturen gewonnen werden, da die Reaktivität des stabilsten Moleküls,  $\text{CH}_4$ , geringer ist als die jedes anderen Kohlenwasserstoffs [133], die typischerweise bei niedrigeren Temperaturen als  $\text{CH}_4$  zerfallen [265]. Mit steigender Temperatur wird der Beitrag von  $\text{CH}_4$  zum gesamten Kohlenwasserstoffumsatz dominant, was die Identifizierung der Reaktionspfade erschwert. Folglich führt eine temperaturbedingte Beschleunigung der Pyrolysereaktionen zunächst zu einer erhöhten Bildung gasförmiger Zwischenprodukte, bevor diese Zwischenprodukte bei sehr hohen Reaktionstemperaturen vollständig während der Bildung von festem Kohlenstoff verbraucht werden. Es sei darauf hingewiesen, dass das Temperaturprofil im Hochtemperaturreaktor, der in dieser Arbeit verwendet wurde, eine Heizzone, eine isotherme Reaktionszone und eine Kühlzone umfasst (Abbildung 3.1) [67]. Es kann



davon ausgegangen werden, dass die Pyrolyse höherer Kohlenwasserstoffe, wie der  $C_2$ - und  $C_3$ -Spezies im SNG, bereits in der Heizzone und somit bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur Zersetzung von Methan einsetzt. Eine solche „Vorpyrolyse“ könnte den gesamten Kohlenwasserstoffumsatz fördern, was auch in technischen Großanlagenprozessen genutzt werden könnte. [228]

Die vergleichsweise niedrige  $H_2$ -Selektivität für das SNG-Feedgas bei 1000 °C (Abb. 8.1b) ist hauptsächlich eine Folge des hohen  $C_2H_4$ -Molenbruchs von etwa 0,5% (Abb. 8.1c). Während der Methanumsatz bei dieser Temperatur nur 13,3% beträgt, liegt der Gesamtkohlenwasserstoffumsatz (einschließlich  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  und  $C_4H_{10}$ ) bei 16,5%. Im Gegensatz dazu ist  $CH_4$  der einzige Kohlenwasserstoff im Produktgasstrom, wenn ein Feed aus reinem  $CH_4$  verwendet wird, und der entsprechende Umsatz beträgt 20%. [228]

Unter Berücksichtigung der Kohlenwasserstoffgehalte im Feedgas und im Vergleich zu den Ergebnissen für den reinen  $CH_4$ -Feed kann gefolgert werden, dass ein signifikanter Anteil des gebildeten  $C_2H_4$  aus den zusätzlichen Kohlenwasserstoffen stammt. Insbesondere wird angenommen, dass die höheren  $C_2H_4$ -Werte auf eine unvollständige Dehydrierung von  $C_2H_6$  zurückzuführen sind, die einen zentralen Schritt im Reaktionsmechanismus der Kohlenwasserstoffpyrolyse darstellt [263]. Tatsächlich fungieren alle als Nebenprodukte nachgewiesenen Moleküle als Zwischenprodukte während der Bildung von PAH und der anschließenden Ruß- und Kohlenstoffbildung [66, 97]. Durch die Verwendung eines SNG-Feeds anstelle eines reinen  $CH_4$ -Feedgases werden Nebenprodukte der Methanpyrolyse und somit im Wesentlichen Zwischenprodukte von Beginn an der Reaktionsgasgemisch hinzugefügt, was die Methanpyrolyse begünstigt. Insbesondere führt die Zersetzung des Ethanmoleküls zur Bildung von Methylradikalen, die Dehydrierungsreaktionen im Allgemeinen beschleunigen können, insbesondere die Bildung weiterer Methylradikale aus  $CH_4$ -Molekülen [266], die als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der gesamten Methanpyrolysereaktion gilt [109, 267]. Die nachfolgend präsentierten Daten werden diese Annahme weiter untermauern. [228]

Es wurde ebenfalls berichtet, dass  $CH_3\cdot$ - und  $C_2H_3\cdot$ -Radikale Propylen und Toluol bilden können, die nicht dem konventionellen Reaktionsweg zu polyaromatischen Kohlenwasserstoffen über Benzol und Acetylen folgen [266]. Ihre Bildung würde daher sowohl die Produktion von elementarem Wasserstoff in der Gasphase als auch die Kohlenstofffixierung im festen Produkt reduzieren. Allerdings wurden weder Propylen noch Toluol im Produktgasstrom nachgewiesen, unabhängig von den Reaktionsparametern. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die deutlich höheren Reaktionstemperaturen im Vergleich zu den in der Literatur [266] berichteten Daten zurückzuführen, da solch hohe Temperaturen die Reaktion in Richtung Ethan und

eine anschließende Dehydrierung zu Acetylen statt zur Propylenbildung begünstigen. [228]

Wenn SNG als Feed verwendet wird, sinkt der volumetrische Anteil von  $N_2$  im Produktgas von 4,5% bei 1000 °C auf 3% bei 1600 °C (Abb. 8.1c), obwohl  $N_2$  unter den hier angewandten Bedingungen als weitgehend inert angesehen werden kann. Da weder die Stickstoffbilanz noch ein qualitatives Screening potenzieller stickstoffhaltiger Massenfragmente mittels Massenspektrometrie auf eine relevante Umwandlung von  $N_2$  hinweisen, wird die abnehmende  $N_2$ -Konzentration auf den zunehmenden  $CH_4$ -Umsatz zurückgeführt, die zu einem erhöhten Produktvolumenstrom führt (vgl. Gl. 2.1). Dies wird weiter untermauert durch den Vergleich des  $N_2$ -Massenstroms vor und nach jedem Experiment: Die relative Abweichung beträgt weniger als 0,15% und liegt somit deutlich unterhalb der experimentellen Fehlergrenzen der MS-Daten. [228]

Da SNG etwa 1%  $CO_2$  enthält, weist der Produktgasstrom sowohl  $CO_2$  als auch CO auf. Während bei 1000 °C etwa 40% des  $CO_2$  zu CO umgesetzt werden, was einer absoluten CO-Konzentration von weniger als 0,2% im Produktgas entspricht, sorgt eine höhere Temperatur für einen vollständigen  $CO_2$ -Umsatz, der bei 1600 °C in etwa 0,7% CO gipfelt. Diese Beobachtung lässt sich durch das Boudouard-Gleichgewicht erklären (dargestellt in Gl. 5.3), das unter pyrolytischen Bedingungen als relevante Reaktion gilt [229] und sich mit steigender Temperatur auf die Seite des CO verschiebt [268-269]. Da die Anwesenheit von  $CO_2$  oder CO die Kinetik der Pyrolyse nicht signifikant beeinflusst, kann ihre Abtrennung prinzipiell sowohl vor- als auch nachgeschaltet erfolgen. Im Falle der vorgeschalteten Reinigung von Erdgas sind die am häufigsten eingesetzten Verfahren die Aminwäsche zur Abtrennung von CO/ $CO_2$  aus Erdgas [270] und die Glykol-Dehydration zur Abtrennung von Wasser (einem weiteren potenziellen Bestandteil von Erdgas) [271]. Beide Ansätze basieren auf einem Absorptionsprozess (bei CO/ $CO_2$  meist in Monoethanolamin und bei Wasser meist in Triethylenglykol) und sind gut etabliert. Bei der nachgeschalteten Reinigung des Produktstroms ist die Druckwechseladsorption mit einem geeigneten Adsorbens das gängige Verfahren zur Abtrennung von CO,  $CO_2$  und Wasser. Dieses Verfahren kann Wasserstoff in sehr hohen Reinheitsgraden liefern, wie sie beispielsweise für Brennstoffzellenanwendungen üblicherweise erforderlich sind [272-273]. Da in einem Wasserstoffproduktionsprozess ohnehin oft eine nachgeschaltete Druckwechseladsorption erforderlich ist, beispielsweise um unverbrauchte Kohlenwasserstoffe aus dem Produktgasstrom zu entfernen, könnte eine gleichzeitige nachgeschaltete Reinigung von CO und  $CO_2$  (und gegebenenfalls Wasser) die eleganteste Lösung darstellen. Da dies jedoch höchstwahrscheinlich von den Prozessspezifikationen und Randbedingungen des Produktionsstandorts abhängt, kann keine allgemein gültige Aussage getroffen werden. [228]

Neben der Temperatur spielen auch die Verweilzeit und die  $H_2$ -Verdünnung eine entscheidende Rolle bei der pyrolytischen Zersetzung von Methan. Abbildung 8.2 zeigt daher den Kohlenwasserstoffumsatz (a) und die  $H_2$ -Selektivität (b) sowohl für ein reines  $CH_4$ - als auch für ein SNG-Feedgas in Abhängigkeit von der Verweilzeit und dem molaren  $H_2$ -Verdünnungsverhältnis bei 1200 °C und 1400 °C. [228]

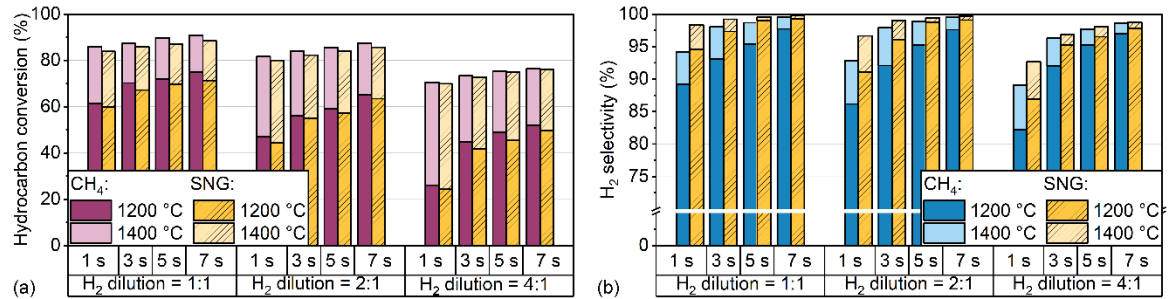


Abbildung 8.2: Molarer Kohlenwasserstoffumsatz (a) und molare  $H_2$ -Selektivität (b) für reines  $CH_4$  und SNG in Abhängigkeit der Verweilzeit und des molaren  $H_2$ -Verdünnungsverhältnisses ( $H_2:CH_4$  und  $H_2:SNG$ ) bei 1200 °C und 1400 °C. Übernommen aus Çelik et al. [228].

Obwohl sowohl der  $CH_4$ -Umsatz als auch die  $H_2$ -Selektivität bei beiden Temperaturen (1200 °C und 1400 °C) mit steigender Verweilzeit unabhängig vom Feedgas signifikant zunehmen, ist der Einfluss der Verweilzeit bei 1200 °C stärker ausgeprägt. Aufgrund einer stärkeren kinetischen Begünstigung mit steigender Temperatur wird dieser Effekt bei 1400 °C weniger deutlich. Ähnlich zeigt sich, dass eine höhere  $H_2$ -Verdünnung, die bekanntermaßen den  $CH_4$ -Umsatz und die  $H_2$ -Selektivität hemmt [71], bei 1400 °C einen geringeren Einfluss hat als bei 1200 °C. Die Hemmung selbst lässt sich durch einen direkten Einfluss von  $H_2$  auf die Kinetik erklären, wie bereits beschrieben. Dies führt letztlich zu einem geringeren  $CH_4$ -Umsatz und einer niedrigeren  $H_2$ -Selektivität [226, 263]. Unter den hier getesteten Bedingungen ermöglicht eine Temperatur von 1400 °C, eine Verweilzeit von 7 s und eine  $H_2$ -Verdünnung von 1:1 den höchsten  $CH_4$ -Umsatz von fast 90% und  $H_2$ -Selektivitäten über 99% für beide Feedgase. [228]

Obwohl der Umsatz im untersuchten Parameterbereich für beide Feedgase in derselben Größenordnung liegt und ähnliche Trends zeigt – d. h. Hemmung durch  $H_2$  und Begünstigung durch eine erhöhte Verweilzeit –, sind die Umsätze bei Experimenten mit einem SNG-Feed stets zumindest geringfügig niedriger. Wie bereits erläutert kann dies durch eine höhere effektive  $H_2$ -Verdünnung erklärt werden, wenn SNG als Feed verwendet wird, da SNG etwa 14%  $N_2$  und nur ca. 81%  $CH_4$  enthält. Dadurch weist der SNG-Feed ein höheres effektives  $H_2:CH_4$ -Verhältnis auf als der reine  $CH_4$ -Feed (beide in  $H_2$  verdünnt). [228]

Im Gegensatz dazu sind die  $H_2$ -Selektivitäten bei einem SNG-Feed im Allgemeinen höher als bei einem reinen  $CH_4$ -Feed, was – wie zuvor erwähnt – höchstwahrscheinlich auf das Vorhandensein anderer Kohlenwasserstoffe im SNG zurückzuführen ist, die leichter umgewandelt werden können. Ihr positiver Einfluss auf die  $H_2$ -

Selektivität ist insbesondere bei niedrigen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten relevant. Beispielsweise ist bei einer Temperatur von 1200 °C, einer Verweilzeit von 1 s und einem H<sub>2</sub>-Verdünnungsverhältnis von 1:1 die H<sub>2</sub>-Selektivität bei Experimenten mit einem SNG-Feed um 5,4% höher als bei solchen mit einem reinen CH<sub>4</sub>-Feed. Im Gegensatz dazu beträgt der Unterschied bei einer Temperatur von 1400 °C, einer Verweilzeit von 7 s und einem H<sub>2</sub>:SNG-Verhältnis von 1:1 lediglich 0,3%. [228]

Die höhere H<sub>2</sub>-Selektivität für SNG lässt sich nicht durch eine einfache zusätzliche H<sub>2</sub>-Bildung aus den anderen Kohlenwasserstoffen erklären, da die Selektivitätsangabe eine relative Größe ist. Insbesondere repräsentieren alle in den Abbildungen dargestellten H<sub>2</sub>-Selektivitäten die Nettomenge des gebildeten elementaren H<sub>2</sub> relativ zur Gesamtmenge aller zugeführten Kohlenwasserstoffe. Vielmehr kann angenommen werden, dass die Anwesenheit der zusätzlichen Kohlenwasserstoffe die Bildung von H<sub>2</sub> aus CH<sub>4</sub> begünstigt, wie bereits oben angedeutet. [228]

In diesem Zusammenhang lohnt sich ein genauerer Blick auf die Menge des gebildeten Wasserstoffs. Ein Maximum von 10,6% des netto gebildeten H<sub>2</sub> (bei einer Temperatur von 1200 °C, einer Verweilzeit von 1 s und einer molaren H<sub>2</sub>-Verdünnung von 1:1) stammt aus den zusätzlichen Kohlenwasserstoffen im SNG; der Großteil des gebildeten H<sub>2</sub> stammt jedoch weiterhin aus CH<sub>4</sub> (mit einem Anteil, der stets über 89,4% liegt). Um eine quantitative Aussage zu ermöglichen, kann die H<sub>2</sub>-Selektivität für einen reinen CH<sub>4</sub>-Feed (Gl. 3.7) mit einer H<sub>2</sub>-Selektivität für den SNG-Feed verglichen werden, die nur das netto gebildete H<sub>2</sub> berücksichtigt, das aus CH<sub>4</sub> stammt (Gl. 8.1). [228]

$$S_{H_2,CH_4} = \frac{(\dot{N}_{P,H_2}^0 - \dot{N}_{0,H_2}^0) - \sum v_i (\dot{N}_{0,HC_i}^0 - \dot{N}_{P,HC_i}^0)}{2(\dot{N}_{0,CH_4}^0 - \dot{N}_{P,CH_4}^0)} \cdot 100\% \quad (8.1)$$

Die in Gleichung 8.1 dargestellte Formel setzt die Nettomenge des gebildeten H<sub>2</sub> abzüglich der Menge an H<sub>2</sub>, die aus den zusätzlichen Kohlenwasserstoffen stammt (unter der Annahme, dass alle diese Kohlenwasserstoffe vollständig in elementares H<sub>2</sub> umgesetzt werden, um die Berechnung zu vereinfachen), ins Verhältnis zur umgesetzten Menge an Methan. Somit wird nur das H<sub>2</sub> berücksichtigt, das aus CH<sub>4</sub> stammt (analog zu einem reinen CH<sub>4</sub>-Feed). Da der Effekt der zusätzlichen Kohlenwasserstoffe bei 1200 °C, einer Verweilzeit von 1 s und einer molaren H<sub>2</sub>-Verdünnung von 1:1 am ausgeprägtesten ist, werden diese Bedingungen für einen direkten Vergleich der H<sub>2</sub>-Selektivität gewählt. [228]

Während die gemäß Gleichung 8.1 berechnete H<sub>2</sub>-Selektivität für SNG 93,9% beträgt, liegt der entsprechende Wert für einen reinen CH<sub>4</sub>-Feed, berechnet nach Gleichung 3.7, nur bei 89,2%. Dies zeigt, dass die Anwesenheit der zusätzlichen

Kohlenwasserstoffe im SNG die relative Menge an  $H_2$ , die aus  $CH_4$  gebildet wird, begünstigt und offensichtlich die Reaktion von  $CH_4$  selbst beeinflusst. [228]

Es sei darauf hingewiesen, dass dieser Effekt zwar bei den oben genannten Reaktionsparametern am stärksten ausgeprägt ist, jedoch bei allen in dieser Arbeit betrachteten Parametern beobachtet werden kann. Diese Ergebnisse stützen nicht nur frühere Studien, die einen fördernden Effekt der zusätzlichen Kohlenwasserstoffe auf die Methanersetzung gefolgert haben [258, 274], sondern stimmen auch mit Studien überein, die berichten, dass Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan und Butan bei kürzeren Verweilzeiten im Vergleich zu Methan zu zerfallen beginnen [265-266]. [228]

Es ist möglich, dass entweder die Bildung von Methylradikalen oder die Dehydrierung von Ethan und Ethylen – alles elementare Schritte, bei denen Wasserstoff freigesetzt wird und die somit zu einer höheren  $H_2$ -Selektivität beitragen – durch zuvor gebildete Radikale, die aus den zusätzlichen Kohlenwasserstoffen wie  $C_2H_3^{\cdot}$  stammen, unterstützt werden. Eine Beschleunigung der Bildung von  $CH_3^{\cdot}$ -Radikalen würde zu einer erhöhten  $CH_4$ -Umwandlung bei der Verwendung von SNG als Feed führen. Allerdings ist sowohl der Kohlenwasserstoffumsatz als auch der reine  $CH_4$ -Umsatz bei einem SNG-Feed geringer als bei einem Feed aus reinem  $CH_4$ . Obwohl die leicht höhere  $H_2$ -Verdünnung ein Faktor sein könnte, der diesen Effekt überlagert (bei einer  $H_2$ :SNG-Verdünnung von 1:1 beträgt die effektive  $H_2$ : $CH_4$ -Verdünnung aufgrund des  $N_2$ -Gehalts von etwa 14% bis zu 1,2:1 für einen SNG-Feed), zeigt Abbildung 8.2b eindeutig, dass eine Erhöhung der Verdünnung von 1:1 auf 2:1 keinen besonders starken Einfluss auf die  $CH_4$ -Umwandlung hat. Daher wird angenommen, dass eine bevorzugte Bildung von Methylradikalen selbst bei einem leicht höheren Verdünnungsverhältnis zu einem höheren  $CH_4$ -Umsatz führen würde. Nach dieser Interpretation beschleunigt die Anwesenheit der zusätzlichen Kohlenwasserstoffe die Dehydrierungsreaktionen, was sowohl die höheren  $H_2$ -Selektivitäten als auch die sehr ähnlichen Umsätze erklärt, die während der Experimente mit SNG und einem reinen  $CH_4$ -Feed erzielt werden. Bemerkenswert ist, dass die Temperaturen in den durchgeführten Experimenten signifikant höher sind als in früheren Arbeiten, die die Förderung der Methylradikalbildung postulieren [258, 265-266, 274]. Aufgrund der höheren in dieser Arbeit angewandten Temperaturen wird erwartet, dass der geschwindigkeitsbestimmende Charakter dieser Radikalbildung weniger ausgeprägt ist, was bedeutet, dass die Beschleunigung durch die Zugabe weiterer Zwischenprodukte ebenfalls weniger stark ausgeprägt ist. [228]

Um das Potenzial des Pyrolyseprozesses als Kohlenstoffsенke zu bewerten, wird die Menge des produzierten festen Kohlenstoffs in Relation zum Kohlenstoffeintrag in Form von  $CH_4$  und – falls zutreffend – weiteren kohlenstoffhaltigen Molekülen berechnet. In diesem Zusammenhang ist insbesondere der potenziell positive Einfluss

der zusätzlichen Kohlenwasserstoffe im SNG auf die Feststoffbildung von Interesse. Abbildung 8.3 zeigt die massenbasierte Ausbeute an festem Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Verweilzeit und des  $H_2$ -Verdünnungsverhältnisses bei 1200 °C und 1400 °C für sowohl  $CH_4$  als auch für SNG als Feed. Die Menge an Kohlenstoff wurde anhand einer Kohlenstoffbilanz berechnet, die alle C-haltigen Gasphasenspezies umfasst, die mit dem Massenspektrometer nachgewiesen wurden. Zusätzlich zur Unsicherheit bei der Quantifizierung der Gasphasenspezies mittels Massenspektrometrie tragen PAH, die sich in geringen Mengen auf festen Kohlenstoffpartikeln anreichern können [97] und nicht quantitativ analysiert werden, zur Fehlergrenze bei. Großzügig geschätzt wird von einer Fehlergrenze von etwa 5% für Experimente mit reinem  $CH_4$  und etwa 7% für Experimente mit SNG ausgegangen, da letztere mehr C-haltige Gasphasenspezies mit individuellen Unsicherheiten in der Quantifizierung umfassen. [228]

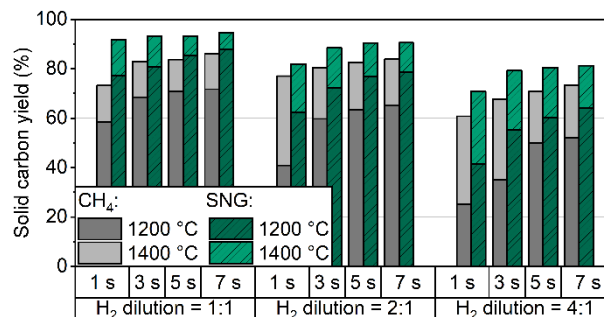


Abbildung 8.3: Massenbasierte Ausbeute an festem Kohlenstoff in Abhängigkeit der Verweilzeit und der  $H_2$ -Verdünnung bei 1200 °C und 1400 °C für SNG und reines  $CH_4$  als Feed. Übernommen aus Çelik et al. [228].

Die in Abbildung 8.3 gezeigten Daten legen nahe, dass die Ausbeute an festem Kohlenstoff mit steigender Verweilzeit und Temperatur zunimmt und mit zunehmender  $H_2$ -Verdünnung abnimmt, was direkt mit den Daten zum Methanumsatz und  $H_2$ -Selektivität in Abbildung 8.2 korrespondiert. Die höchste Ausbeute an festem Kohlenstoff von etwa 86% und 95% für einen reinen  $CH_4$ -Feed bzw. einen SNG-Feed wird während des Reaktorbetriebs bei 1400 °C, einer  $H_2$ -Verdünnung von 1:1 und einer Verweilzeit von 7 s erzielt. Die Ergebnisse unterstreichen somit deutlich, dass nicht nur  $CH_4$ , sondern auch die zusätzlichen Kohlenwasserstoffe im SNG an den Pyrolysereaktionen teilnehmen. Dies stimmt mit den Ergebnissen zur (Neben-)Produktgaszusammensetzung (vgl. Abb. 8.1c) überein und stützt frühere Erkenntnisse [258, 266, 274]. Für einen potenziellen technischen Prozess implizieren die aktuellen Ergebnisse, dass eine Reinigung von Erdgas – abgesehen von der Entfernung korrosiver Spezies wie Schwefeloxide (S-Gehalte von bis zu 5% können im Erdgas nachgewiesen werden [257]), die den Abbau von Reaktor- und Anlagenteilen beschleunigen könnten – nicht erforderlich ist. Tatsächlich wurde festgestellt, dass Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan und Butan während unserer Messkampagne

die  $H_2$ -Selektivität erhöhen können und daher im Feedgas sogar höchst wünschenswert sein könnten. [228]

## 8.2 Einfluss eines kohlenstoffhaltigen Festbetts

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass Kohlenstoff als heterogener Katalysator bei Pyrolysereaktionen wirken kann, da er aktive Zentren für die Adsorption und Dissoziation von Methanmolekülen bereitstellt und somit die Bildung von Radikalen erleichtert, die eine entscheidende Rolle beim Aufbrechen der C-H-Bindungen spielen [66, 73-74]. In diesem Zusammenhang vergleicht Abbildung 8.4 die Daten zum  $CH_4$ -Umsatz (a) und zur  $H_2$ -Selektivität (b), die in einer leeren Rohrreaktorkonfiguration und bei Experimenten mit einem kohlenstoffhaltigen Festbett im Reaktor gewonnen wurden. Während die Verweilzeit von 5 s in allen Experimenten konstant gehalten wird (5 s wurden als ausreichend für vergleichsweise hohe Umsätze befunden [66, 229], mit nur geringfügigen Änderungen bei längeren Verweilzeiten), wurden die Temperatur (1200 °C und 1400 °C), das  $H_2$ :Feedgas-Verhältnis (1:1, 2:1, 4:1) und das Feedgas selbst (reines  $CH_4$  oder SNG) variiert. [228]

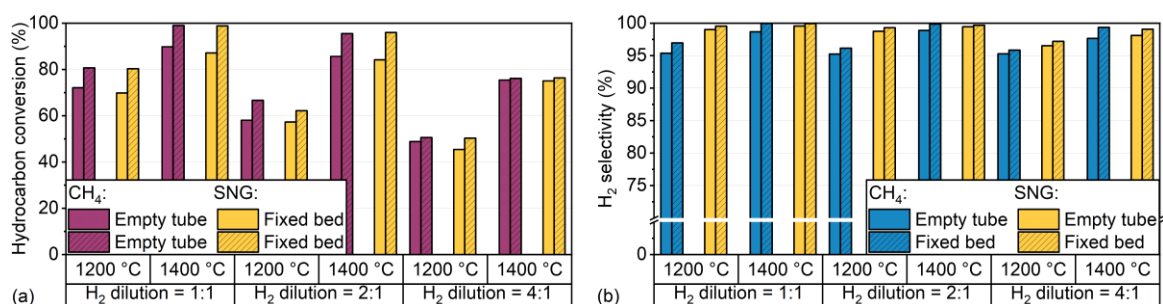


Abbildung 8.4: Molarer Kohlenwasserstoffumsatz (a) und molare  $H_2$ -Selektivität (b) im Leerrohr und mit einem kohlenstoffhaltigen Festbett für reines  $CH_4$  und SNG als Feed in Abhängigkeit der Temperatur und des  $H_2$ -Verdünnungsverhältnisses bei einer konstanten Verweilzeit von 5 s. Übernommen aus Çelik et al. [228].

Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass ein kohlenstoffhaltiges Festbett den Umsatz für beide Feedgase erhöht, mit einem maximalen Umsatz von fast 99% bei der Pyrolyse von SNG bei 1400 °C und einem  $H_2$ -Verdünnungsverhältnis von 1:1 (Abb. 8.4a). Ein qualitativ ähnlicher Trend ist bei der  $H_2$ -Selektivität zu beobachten, auch wenn der Einfluss des Festbetts hier weniger stark ausgeprägt ist, jedoch mit Selektivitäten von bis zu annähernd 100% für SNG bei 1400 °C und einem  $H_2$ -Verdünnungsverhältnis von 1:1 (Abb. 8.4b). Diese Ergebnisse bestätigen weitere Studien [66, 75, 79], die den positiven Effekt von Kohlenstoff auf den Methanpyrolyseprozess aufzeigten. [228]

Bemerkenswert ist, dass die erhaltenen Ergebnisse mit SNG als Feed darauf hindeuten, dass zusätzliche Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan und n-Butan, die

üblicherweise als NebenkompONENTEN im SNG-Feedgas vorkommen, den positiven Einfluss des Kohlenstoffbetts möglicherweise noch verstärken. Da diese Kohlenwasserstoffe als Zwischenprodukte bei der Bildung von festem Kohlenstoff aus Methan wirken [71] und ihre Zersetzung daher einfacher ist als die von  $\text{CH}_4$  [265-266], könnte die Ablagerung von neu gebildetem Kohlenstoff auf den Kohlenstoffpartikeln des Festbetts im Vergleich zu Experimenten mit reinem  $\text{CH}_4$ -Feed beschleunigt werden. Diese Hypothese erklärt auch, warum die Präsenz eines Festbetts die Unterschiede im Umsatz zwischen Experimenten mit einem  $\text{CH}_4$ -Feed und einem SNG-Feed, die im Leerrohr beobachtet wurden, verringert. Die Daten zur Ausbeute an festem Kohlenstoff, die in Abbildung 8.5 dargestellt sind und den in Abbildung 8.4 gezeigten Gasspezies-Daten entsprechen, untermauern diese Annahme. [228]

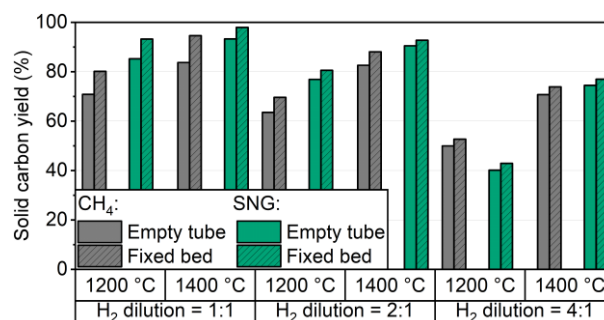


Abbildung 8.5: Ausbeute an festem Kohlenstoff in einem Leerrohr und mit einem kohlenstoffhaltigen Festbett für reines  $\text{CH}_4$  und SNG in Abhängigkeit von der Temperatur und des  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnisses bei einer konstanten Verweilzeit von 5 s. Übernommen aus Çelik et al. [228].

Im Allgemeinen fördern höhere Temperaturen, niedrigere  $\text{H}_2$ -Gehalte und das Vorhandensein eines kohlenstoffhaltigen Festbetts die Kohlenstoffausbeute. Bei allen hier getesteten Temperaturen und  $\text{H}_2$ -Verdünnungen erhöht das Festbett die Ausbeute an festem Kohlenstoff, unabhängig vom Feedgas. Selbst bei vergleichsweise hohen  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnissen von 4:1 können Ausbeuten von deutlich über 70% erzielt werden. In Übereinstimmung mit den in Abbildung 8.4a dargestellten Umsatzdaten werden die höchsten Kohlenstoffausbeuten bei einer Temperatur von 1400 °C und einer  $\text{H}_2$ -Verdünnung von 1:1 erreicht. Sowohl bei Experimenten im leeren Rohr als auch bei Experimenten mit Festbett werden höhere Kohlenstoffausbeuten erzielt, wenn SNG als Feedgas verwendet wird, was eine maximale Kohlenstoffausbeute von fast 100% ermöglicht (1400 °C,  $\text{H}_2$ -Verdünnung von 1:1). Analog zur vorherigen Diskussion kann die höhere Kohlenstoffausbeute bei einem SNG-Feed auf die schnellere Zersetzung der zusätzlichen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  im Vergleich zu  $\text{CH}_4$  zurückgeführt werden, das wesentlich schwerer zu aktivieren ist [265-266]. Letztlich erleichtert dies Zersetzungsreaktionen, da der Kohlenstoff, der sich als Acetylenkoks auf dem Festbett und an den Reaktorwänden ablagert, zusätzliche Oberflächenstellen bietet, die heterogene Zersetzungsreaktionen katalysieren. In diesem Zusammenhang wurde berichtet, dass amorpher Kohlenstoff eine höhere Aktivität für die Methanzerersetzung aufweist als geordnete



Kohlenstoffe, was auf strukturelle Defekte zurückgeführt wurde, die als aktive Zentren für die Adsorption und Dissoziation von  $\text{CH}_4$  dienen [73-74]. [228]

Die in Abbildung 8.6 dargestellten Daten fassen die Ergebnisse zur Wasserstoffselektivität und Kohlenstoffausbeute in Abhängigkeit des Methanumsatzes während der Pyrolyseexperimente in einem Leerrohr und mit einer Festbettreaktorkonfiguration zusammen. [228]

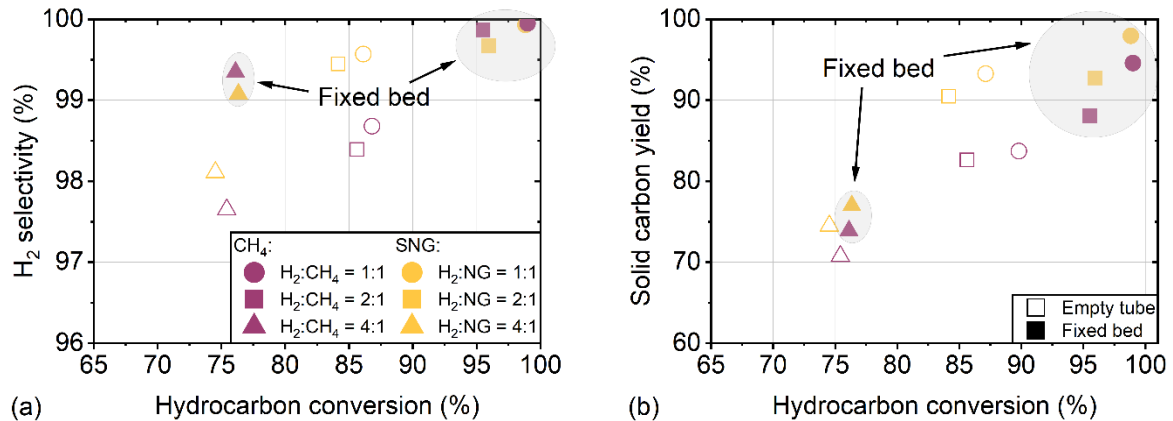


Abbildung 8.6: Ergebnisse für die  $\text{H}_2$ -Selektivität (a) und die Ausbeute an festem Kohlenstoff (b) mit einer Leerrohr- und einer Festbettreaktorkonfiguration in Abhängigkeit vom  $\text{CH}_4$ -Umsatz und der  $\text{H}_2$ -Verdünnung für reines  $\text{CH}_4$  und SNG bei einer konstanten Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$  und einer Verweilzeit von 5 s. Gefüllte Symbole: Festbettexperimente. Leere Symbole: Experimente im Leerrohr. Übernommen aus Çelik et al. [228].

Die Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Festbetts sowohl erhöht sowohl den  $\text{CH}_4$ -Umsatz als auch die  $\text{H}_2$ -Selektivität, unabhängig vom verwendeten Feedgas und der  $\text{H}_2$ -Verdünnung (Abb. 8.6a). Mit der Zeit wird dieser Prozess verstärkt, was zu einem quasi-autokatalytischen Effekt führt, der die Wasserstoff- und Kohlenstoffbildung weiter beschleunigt [66]. Die Nutzung von SNG als Feedgas anstelle eines reinen  $\text{CH}_4$ -Feed führt unter denselben Reaktionsbedingungen zu leicht höheren  $\text{H}_2$ -Selektivitäten. Abbildung 8.6b verdeutlicht, dass die Verwendung eines Festbetts auch die Ausbeute an festem Kohlenstoff und somit die Effizienz der Kohlenstofffixierung des Pyrolyseprozesses für beide Feedgase verbessert. Bei Verwendung von SNG als Feed können Ausbeuten an festem Kohlenstoff von näherungsweise 100% erreicht werden, was einem  $\text{CH}_4$ -Umsatz von über 98% entspricht. Dies unterstreicht die Flexibilität des Pyrolyseprozesses in Bezug auf das Feedgas sowie sein Potenzial, als Kohlenstoffs Senke zu dienen. [228]

### 8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Verwendung von reinem  $\text{CH}_4$  und konventionellem Erdgas unter thermischen Pyrolysebedingungen im Hinblick auf den Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis auf die

Produktzusammensetzung, den  $\text{CH}_4$ -Umsatz, die  $\text{H}_2$ -Selektivität und die Kohlenstoffausbeute untersucht. [228]

Für beide verwendeten Feedgase, reines  $\text{CH}_4$  und SNG, werden bei Temperaturen von über  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  Kohlenwasserstoffumsätze höher als 80% und  $\text{H}_2$ -Selektivitäten höher als 90% erzielt. Mit längerer Verweilzeit nehmen der Kohlenwasserstoffumsatz und die  $\text{H}_2$ -Selektivität signifikant zu, was besonders bei niedrigeren Temperaturen relevant ist und bei Temperaturen ab  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  weniger stark ins Gewicht fällt. Ebenso wird der hemmende Effekt der  $\text{H}_2$ -Verdünnung auf den  $\text{CH}_4$ -Umsatz und auf die  $\text{H}_2$ -Selektivität bei Temperaturen ab  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  weniger ausgeprägt. Durch einen einfachen Pyrolyseprozess im Leerrohr unter optimalen Bedingungen ( $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , ein  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis von 1:1 und eine Verweilzeit von 7 s) können mehr als 90% des in den Reaktor eingebrachten Kohlenstoffs in Form von festem Kohlenstoff gebunden werden. [228]

Obwohl bei Experimenten mit einem SNG-Feed etwas niedrigere Kohlenwasserstoffumsätze erreicht werden, was höchstwahrscheinlich auf ein höheres effektives  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis zurückzuführen ist, werden im Vergleich zu Experimenten mit reinem  $\text{CH}_4$  als Feedgas höhere  $\text{H}_2$ -Selektivitäten beobachtet. Dies wird auf die zusätzlichen Kohlenwasserstoffe im SNG-Feedgas zurückgeführt, die als Zwischenprodukte im Pyrolysereaktionsnetzwerk von  $\text{CH}_4$  fungieren. Die Zersetzung der zusätzlichen Kohlenwasserstoffe führt zur Bildung von Methylradikalen, beschleunigt dadurch Dehydrierungsschritte im Allgemeinen und erhöht den relativen Anteil des aus  $\text{CH}_4$  gebildeten  $\text{H}_2$ . Letztlich kann dies zu einer Erhöhung der  $\text{H}_2$ -Selektivität um annähernd 5% führen. Die Einführung eines kohlenstoffhaltigen Festbetts in den Reaktor scheint den positiven Effekt der zusätzlichen Kohlenwasserstoffe auf die Gesamtleistung des Pyrolyseprozesses zu verstärken und ermöglicht höhere Kohlenwasserstoffumsätze,  $\text{H}_2$ -Selektivitäten und Kohlenstoffausbeuten von über 98% bei einer Temperatur von  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , einer Verweilzeit von 5 s und einem  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis von 1:1. [228]

Neben des  $\text{CH}_4$ -Umsatzes und der  $\text{H}_2$ -Selektivität deuten die erhaltenen Produktgaszusammensetzungen auf mehrere Aspekte hin, die für eine technische Umsetzung des Pyrolyseprozesses von Bedeutung sind. Während bei einem reinen  $\text{CH}_4$ -Feed Kohlenwasserstoffe die einzigen relevanten Nebenprodukte darstellen, erfordert die Verwendung von Erdgas zusätzlich die Abtrennung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Da die Ergebnisse zeigen, dass vergleichbare  $\text{CH}_4$ -Umsätze und insbesondere höhere  $\text{H}_2$ -Selektivitäten erreicht werden können, wenn SNG anstelle eines reinen  $\text{CH}_4$ -Feeds verwendet wird, könnte eine vorgeschaltete Reinigung von Erdgas zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen wie Ethan, Propan oder Butan nicht zwingend erforderlich sein. Da sowohl  $\text{N}_2$  als auch  $\text{CO}_2$  in Bezug auf ihren direkten Einfluss auf die

Pyrolysekinetik von geringer Relevanz sind, kann ihre Abtrennung sowohl vorgeschaltet als auch nachgeschaltet erfolgen. [228]

Hinsichtlich der ökonomischen und ökologischen Tragfähigkeit muss berücksichtigt werden, dass der Einkaufspreis für Erdgas derzeit und höchstwahrscheinlich auch in absehbarer Zukunft niedriger ist als der Preis für reines  $\text{CH}_4$ , beispielsweise aus klimafreundlichen Power-to-Gas-Prozessen [275]. Dies führt zu einem Kompromiss zwischen den Kosten für den Rohstoff und den Kosten für eine zusätzliche nachgeschaltete Reinigung. In diesem Zusammenhang kann Erdgas als Übergangslösung dienen, bis ausreichende Mengen an erneuerbarem  $\text{CH}_4$  aus Power-to-Gas-Prozessen oder der Fermentation von Biomasse verfügbar sind. [228]

## 9. Parameterstudie mit Biogas als Feed <sup>5</sup>

Bei der pyrolytischen Verwertung von Erdgas wird zwar Kohlenstoff aus dem Feedgas fixiert, allerdings handelt es sich dabei immer noch um einen fossilen Rohstoff. Daher wäre die Nutzung erneuerbarer Methanquellen anstelle der Ausbeutung fossiler Quellen ökologisch wünschenswert. Biogas, das aus der Vergärung von Biomasse gewonnen wird, ist beispielsweise eine vielversprechende Alternative, enthält aber auch bis zu fast 50% CO<sub>2</sub> [164]. Unter Berücksichtigung der pyrolytischen Reaktionsbedingungen müssen zusätzliche Reaktionen wie die Trockenreformierung von Methan (Gl. 5.1), die RWGS-Reaktion (Gl. 5.2) und die Boudouard-Reaktion (Gl. 5.3) berücksichtigt werden. [229]

Bei all diesen Reaktionen liegt das Gleichgewicht bei Temperaturen über 900 °C auf der Seite von CO und H<sub>2</sub>. Für eine genauere Betrachtung sind die jeweiligen Stoffmengenanteile im thermodynamischen Gleichgewicht in Abbildung 9.1 dargestellt. Daher sind neben dem CH<sub>4</sub>-Umsatz und der H<sub>2</sub>-Selektivität auch der CO<sub>2</sub>-Umsatz und das H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis im Produktstrom von besonderem Interesse. Gegenwärtig stoßen Pyrolyseverfahren mit alternativen Rohstoffen in Wissenschaft und Industrie auf großes Interesse, insbesondere im Zusammenhang mit dem chemischen Recycling und Upcycling von kohlenstoffhaltigen Materialien und der Energieerzeugung. Die potenziellen Auswirkungen auf die Umwelt sind enorm: So können beispielsweise Abfälle aus alten Fischernetzen, Windturbinenflügeln oder konventionellem Kunststoffabfall in Energie und hochwertige Materialien umgewandelt werden [276-278]. In diesem Zusammenhang wurde auch Biomasse oder Bioabfall als Ausgangsmaterial in Betracht gezogen [279-280]. Obwohl in der Vergangenheit einige Studien zur Erzeugung von Synthesegas oder Wasserstoff aus Biomasse oder Biogas durchgeführt wurden [47, 83, 85, 188, 281-283], ist die

---

<sup>5</sup> Teile dieses Kapitels (Text und Abbildungen) wurden von folgender Quelle ins Deutsche übersetzt, adaptiert oder reproduziert. Außerdem beziehen sich Referenzen am Ende eines Absatzes auf den jeweiligen gesamten Absatz.

A. Çelik, I. Ben Othman, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2024) React. Chem. Eng. 9, 108–118. © (2025) Royal Society of Chemistry, Creative Commons Attribution License (CC BY 3.0).

Nutzung von Biogas unter den Reaktionsbedingungen der thermischen Pyrolyse von Methan jedoch noch weitgehend unerforscht. Unter Berücksichtigung der aktuellen politischen Spannungen auf dem Energiemarkt und die schwankende Verfügbarkeit von Ressourcen, wird der flexible Betrieb der Methanpyrolyse mit variablen Feedgasen zu einer wertvollen Alternative, um die steigende Nachfrage nach  $H_2$  zuverlässig zu decken. Vor allem aber bietet die Nutzung von Biogas das Potenzial für eine negative Kohlenstoffbilanz, die den Treibhausgasgehalt der Erdatmosphäre aktiv verringert. Unter Berücksichtigung der gesamten biochemischen Prozesskette, nämlich der  $CO_2$ -Fixierung in der Biomasse, der Vergärung der Biomasse zu Biogas und der Hochtemperaturpyrolyse zur Gewinnung von Kohlenstoff und zur Bildung von  $H_2$  und  $CO$ , also Synthesegas, kann die Pyrolyse von Biogas als  $CO_2$ -Senke dienen. [229]

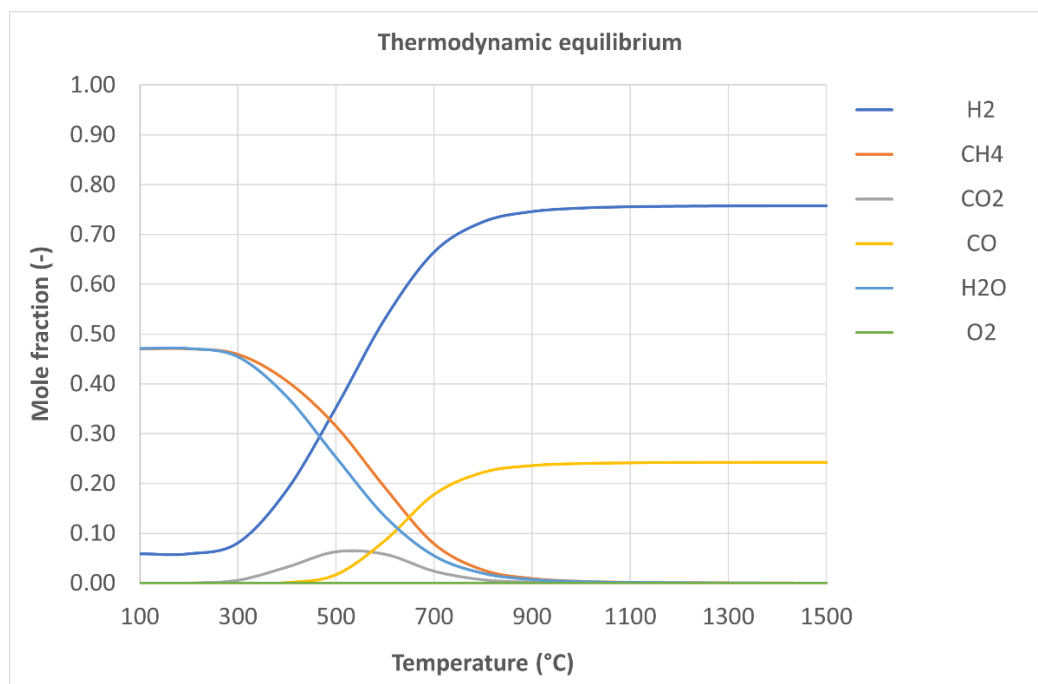


Abbildung 9.1: Stoffmengenanteile von  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  und  $O_2$  im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion der Temperatur.

Indem  $CO_2$ -haltiges Biogas als alternative, nachhaltige  $CH_4$ -Quelle thermischen Pyrolysebedingungen in einem Hochtemperaturreaktor ausgesetzt wird, beschäftigt sich dieses Kapitel mit dem Einfluss von Temperatur, Verweilzeit,  $H_2$ -Verdünnung und  $CH_4:CO_2$ -Verhältnis im Biogas auf den  $CH_4$ - und  $CO_2$ -Umsatz sowie auf die Ausbeute an  $H_2$  und festem Kohlenstoff. Durch den Vergleich von Experimenten im Leerrohr mit Experimenten, bei denen ein kohlenstoffhaltiges Festbett (Acetylenkoks, Name: Carbolux, Hersteller: BASF SE) verwendet wird, werden im Folgenden optimale Betriebsparameter identifiziert. Dadurch sollen Anhaltspunkte für mögliche Reaktorkonfigurationen und Betriebsbedingungen gewonnen werden, die für die Entwicklung technisch nutzbarer Prozesse verwendet werden können. [229]

## 9.1 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion im Leerrohr zu untersuchen, wird die Temperatur bei der Pyrolyse von reinem  $\text{CH}_4$  oder Biogas mit einem molaren  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 2:1 in einem Gasgemisch mit einem molaren  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Verweilzeit von 5 s variiert. Abbildung 9.2 zeigt den  $\text{CH}_4$ -Umsatz (Abb. 9.2a) und die  $\text{H}_2$ -Selektivität (Abb. 9.2b) für beide Feedgase während des Reaktorbetriebs bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1600 °C. [229]

Unabhängig von der Zusammensetzung des Feedgases führen steigende Temperaturen zu einem deutlichen Anstieg des  $\text{CH}_4$ -Umsatzes von etwa 20% bei 1000 °C auf fast 90% für reines  $\text{CH}_4$  und mehr als 90% für Biogas bei 1400 °C; bei 1600 °C wird annähernd Vollumsatz erreicht (Abb. 9.2a). Bemerkenswert ist, dass der  $\text{CH}_4$ -Umsatz höher ist, wenn Biogas dosiert wird, was auf eine Vielzahl zusätzlicher Reaktionswege zurückzuführen ist, die durch die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  relevant werden (Gl. 5.1 – Gl. 5.3). Dies wird im Folgenden näher erläutert. [229]

Obwohl die Temperatur den Umsatz stark beeinflusst, übersteigt die  $\text{H}_2$ -Selektivität (Abb. 9.2b) immer 95%, wenn reines  $\text{CH}_4$  als Feedgas verwendet wird, da die meisten Nebenreaktionen oberhalb von 1000 °C kinetisch gehemmt werden [133]. Daher spielt die Bildung von Nebenprodukten kaum eine Rolle. Bei Biogas als Einsatzstoff fördert eine steigende Reaktionstemperatur die  $\text{H}_2$ -Selektivität, die bei 1000 °C bis zu 83% beträgt und bei 1400 °C auf 98% ansteigt. [229]

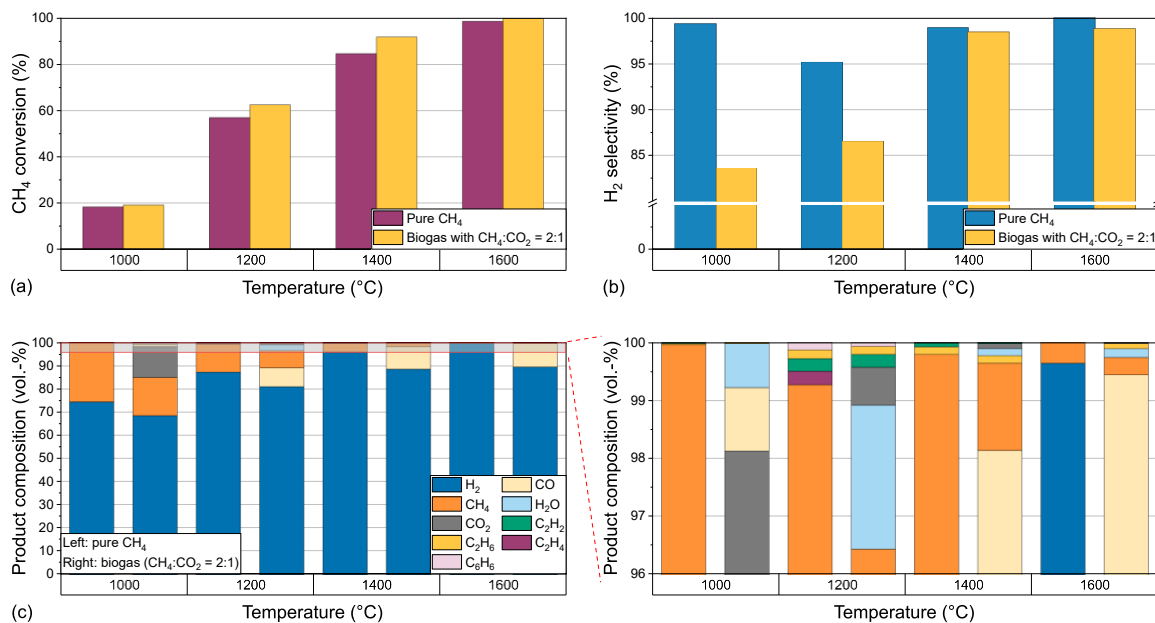


Abbildung 9.2: Molarer  $\text{CH}_4$ -Umsatz (a), molare  $\text{H}_2$ -Selektivität (b) und Produktzusammensetzung (c) für reines  $\text{CH}_4$  und Biogas ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2:1$ ) als Feedgas bei Temperaturen von 1000 °C bis 1600 °C, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $\text{H}_2$ :Biogas-Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229].

Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1600 °C ist nur hinsichtlich des CH<sub>4</sub>-Umsatzes von Vorteil (Abb. 9.2a), hat aber nur einen geringen Einfluss auf die H<sub>2</sub>-Selektivität (Abb. 9.2b). Der höhere CH<sub>4</sub>-Umsatz bei Verwendung von Biogas als Feedgas könnte auf den parallelen Ablauf der Trockenreformierung (Gl. 5.1) bei hohen Temperaturen zurückzuführen sein. Die geringere H<sub>2</sub>-Selektivität bei der Verwendung von Biogas kann aus der RWGS-Reaktion (Gl. 5.2) folgen. [229]

Abbildung 9.2c zeigt die Produktkonzentrationen für einen reinen CH<sub>4</sub>-Feed. Bei 1000 °C weist H<sub>2</sub> mit ca. 74% den höchsten Anteil auf, und nicht umgesetztes Methan ist mit einem Volumenanteil von ca. 25% die dominante C-haltige Spezies. Mit steigender Temperatur ist ein zunehmender H<sub>2</sub>-Anteil und ein abnehmender Methananteil zu beobachten, entsprechend des steigenden Methanumsatzes und der vergleichsweise konstanten H<sub>2</sub>-Selektivität. Als weitere Nebenprodukte lassen sich Ethan, Ethylen, Acetylen und Benzol identifizieren. Bei 1000 °C und 1600 °C liegt ihr Gesamtanteil unter 0,1%. Bei 1200 °C werden alle vier oben genannten Komponenten in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,1% und 0,2% gebildet und bei 1400 °C sind nur Acetylen und Ethan in nennenswerter Menge zu beobachten. Die Bildung dieser Nebenprodukte, die auch als wesentliche Zwischenprodukte bei der Rußbildung eine Rolle spielen [94] wurde auch in früheren Studien bei Temperaturen über 1000 °C beobachtet [133]. [229]

Wird Biogas (verdünnt mit H<sub>2</sub>) als Feedgas verwendet, ist im Produktstrom neben H<sub>2</sub> und nicht umgesetztem CH<sub>4</sub> auch nicht umgesetztes CO<sub>2</sub> zu beobachten. Der CO<sub>2</sub>-Volumenanteil sinkt von über 10% bei 1000 °C auf weniger als 1% bei Temperaturen von 1200 °C und darüber (Abb. 9.2c). Die abnehmende CO<sub>2</sub>-Konzentration korreliert mit der Bildung von CO, das in signifikanten Mengen von bis zu 10% im Produktgasstrom bei einer Temperatur von 1200 °C und darüber nachgewiesen wird und dessen Ursprung auf die Trockenreformierung (Gl. 5.1) oder die Boudouard-Reaktion (Gl. 5.3) zurückführen ist. Außerdem werden, ähnlich wie bei Experimenten mit einem CH<sub>4</sub>-Feedgas, Acetylen und Ethan in signifikantem Umfang gebildet, mit Volumenanteilen von 0,1% bis 0,2% bei 1200 °C und 1400 °C, was deutlich mehr ist als bei 1000 °C und 1600 °C. Nicht zuletzt wird bis zu 2% Wasser (H<sub>2</sub>O) gebildet, wenn das Feedgas CO<sub>2</sub> enthält, was auf die RWGS-Reaktion zurückzuführen ist (Gl. 5.2). [229]

## 9.2 Einfluss der Verweilzeit und der Biogaszusammensetzung

Wie bereits erwähnt kann CO<sub>2</sub> durch Trockenreformierung (Gl. 5.1) oder durch RWGS (Gl. 5.2) umgesetzt werden, was in beiden Fällen zur Bildung von H<sub>2</sub> und CO führt. Da H<sub>2</sub>/CO-Gemische mit unterschiedlichen Stöchiometrien als Synthesegas in der Industrie weit verbreitet sind, ist das H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis im Produktgas

von besonderer Bedeutung. Abbildung 9.3 zeigt den  $\text{CH}_4$ -Umsatz (a), die  $\text{H}_2$ -Selektivität (b) und den  $\text{CO}_2$ -Umsatz (c) für die beiden mit  $\text{H}_2$  verdünnten Feedgase, reines  $\text{CH}_4$  und Biogas, als Funktion der Verweilzeit und des  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses des Biogases bei 1200 °C und 1400 °C. [229]

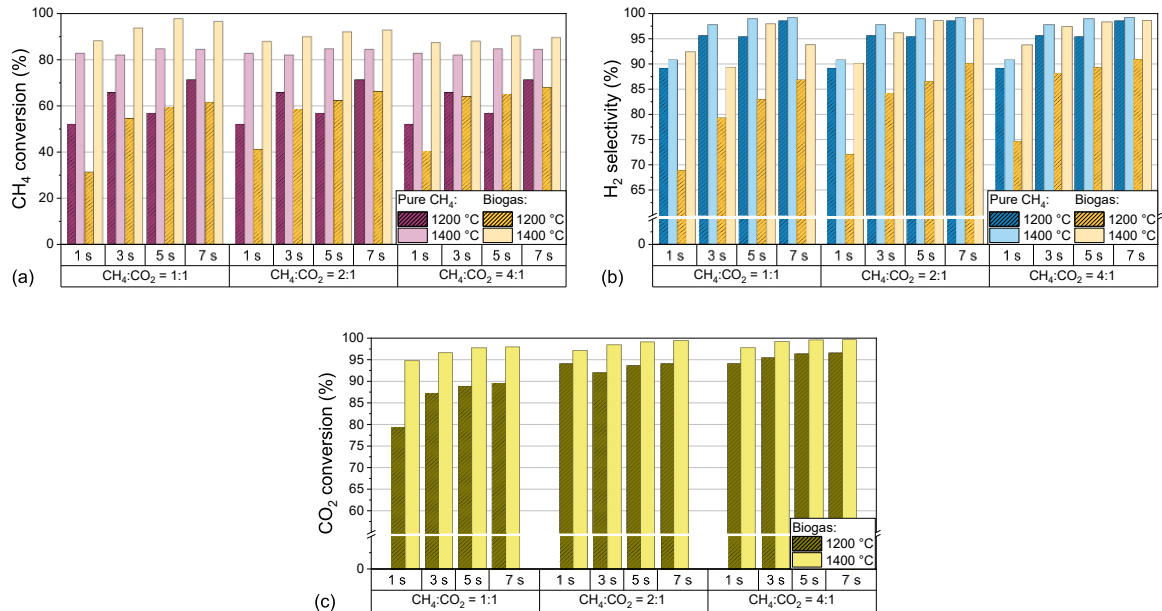


Abbildung 9.3: Molarer  $\text{CH}_4$ -Umsatz (a), molare  $\text{H}_2$ -Selektivität (b) und molarer  $\text{CO}_2$ -Umsatz (c) für reines  $\text{CH}_4$  und Biogas als Funktion der Verweilzeit und des  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses im Biogas bei 1200 °C bis 1400 °C, einem molaren  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $\text{H}_2$ :Biogas-Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229].

Die Daten deuten auf eine positive Auswirkung einer zunehmenden Verweilzeit auf den  $\text{CH}_4$ -Umsatz, die  $\text{H}_2$ -Selektivität und den  $\text{CO}_2$ -Umsatz hin, obwohl sich Verweilzeitvariationen oberhalb von 1400 °C weniger stark auswirken als bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C. In Analogie zu früheren Erkenntnissen über die Methanpyrolyse [71], die Trockenreformierung [284], und die RWGS-Reaktion [285], verbessert eine längere Einwirkung hoher Temperaturen auf die Reaktanten den Umsatz von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  und begünstigt im Falle von  $\text{CH}_4$  die Zersetzung von Intermediaten durch Dehydrierung zu  $\text{H}_2$  und festem Kohlenstoff [66]. [229]

Die Variationen des  $\text{CO}_2$ -Gehalts in den Biogasmischungen haben außerdem ergeben, dass der  $\text{CH}_4$ -Umsatz und die  $\text{H}_2$ -Selektivität mit einem höheren  $\text{CH}_4$ -Gehalt im Feedgas zunehmen, wobei der Einfluss des  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ -Verhältnisses bei 1400 °C geringer ist als bei 1200 °C (Abb. 9.3a und Abb. 9.3b). Bemerkenswert ist, dass der  $\text{CO}_2$ -Umsatz bei 1400 °C selbst unter den ungünstigsten Bedingungen, nämlich einer Verweilzeit von 1 s und einem  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 1:1, über 94% liegt und bei jedem anderen Betriebspunkt höher ist (Abb. 9.3c). Selbst bei 1200 °C können  $\text{CO}_2$ -Umsätze von über 95% erreicht werden, wenn das  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis auf 4:1 eingestellt und eine Verweilzeit von 3 s oder höher gewählt wird. Diese Ergebnisse



unterstreichen das große Potenzial der thermischen Biogaspyrolyse für eine effiziente  $\text{CO}_2$ -Verwertung. [229]

Der deutliche Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes mit steigender Temperatur lässt sich durch die Endothermie der Reaktionen erklären. Darüber hinaus fördert die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  bei der Trockenreformierung zusätzlich die Umsetzung von  $\text{CH}_4$ , was den höheren  $\text{CH}_4$ -Umsatz bei Biogas-Feedgasen im Vergleich zu Messungen mit reinem  $\text{CH}_4$  erklärt. Im Gegensatz dazu deutet die geringere  $\text{H}_2$ -Selektivität bei Biogas im Vergleich zu Messungen mit reinem  $\text{CH}_4$  auf einen Verbrauch von  $\text{H}_2$  hin, höchstwahrscheinlich über die RWGS-Reaktion gemäß Gleichung 5.2, die auch zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  führt, wie in Abbildung 9.4 dargestellt. Um zu verstehen, inwieweit konkurrierende Reaktionen den Gesamtprozess beeinflussen, muss die Produktzusammensetzung, insbesondere die  $\text{CO}$ -Konzentration, genauer untersucht werden. Abbildung 9.4 zeigt daher die Volumenanteile der Produktgaskomponenten bei Verwendung von entweder ausschließlich  $\text{CH}_4$  (a) oder Biogas (b) als Feed (beide mit  $\text{H}_2$ -Verdünnung) bei unterschiedlichen Verweilzeiten,  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnissen und Biogaszusammensetzungen bei einer Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$ . [229]

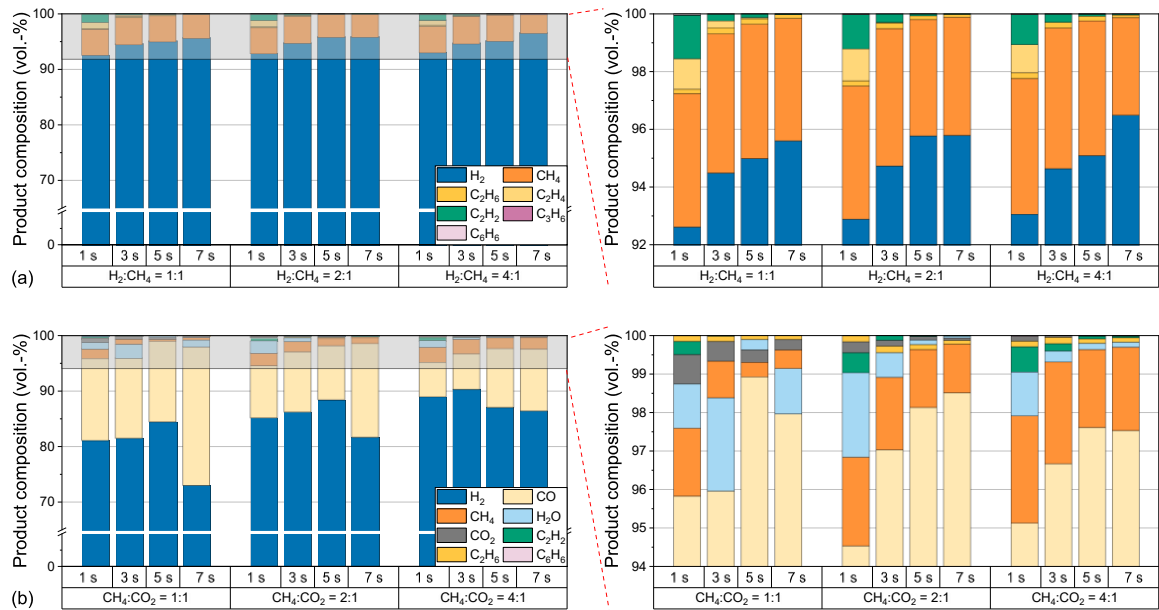


Abbildung 9.4: Produktzusammensetzung für reines  $\text{CH}_4$  (a) und Biogas (b) als Funktion der Verweilzeit, des  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnisses und des  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses im Biogas bei  $1400^\circ\text{C}$ . Übernommen aus Çelik et al. [229].

Mit Volumenanteilen von mindestens 92% im Produktgas ist  $\text{H}_2$  das Hauptprodukt, wenn reines  $\text{CH}_4$  als Feed verwendet wird, unabhängig vom  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis oder der Verweilzeit; Nebenprodukte wie Ethan, Ethylen, Acetylen, Propylen oder Benzol bilden sich nur in geringem Umfang. Diese Ergebnisse stimmen mit früher postulierten Kohlenwasserstoff-Zersetzungsmechanismen überein, bei denen die genannten Spezies als Zwischenprodukte für die Bildung von festem Kohlenstoff fungieren [66, 94, 96, 100, 102]. Ergänzend zu den in Abbildung 9.3c gezeigten  $\text{CO}_2$ -

Umsätzen finden sich bei der Verwendung von Biogas als Feed nur geringe Mengen an nicht umgesetztem  $\text{CO}_2$  im Abgasstrom (Abb. 9.4b). Stattdessen werden  $\text{CO}$ -Gehalte von bis zu 25% festgestellt. Obwohl eine gewisse Reinigung und Prozessanpassung notwendig sein kann, um z. B. Feuchtigkeit zu entfernen ( $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte von bis zu 2,5% werden nachgewiesen, vgl. Abb. 9.4b) oder das  $\text{H}_2$ : $\text{CO}$ -Verhältnis einzustellen, kann der hohe  $\text{CO}$ -Gehalt eine direkte Nutzung des Produktgases als Synthesegas ermöglichen. So ist beispielsweise für die Oxosynthese ein  $\text{H}_2$ : $\text{CO}$ -Verhältnis von 1:1 und für die Synthese von Alkoholen ein Verhältnis von 1:1 bis 2:1 erforderlich [91, 286]. Da  $\text{H}_2$  als Verdünnungsgas dient, das dem Feedgas zugesetzt wird, ergibt sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionsbedingungen ein relativ  $\text{H}_2$ -reiches Synthesegas. Eine Verdünnung mit  $\text{H}_2$  bietet jedoch insbesondere den Vorteil, dass keine nachträgliche Reinigung des Produktgases erforderlich ist, da es selbst Teil des Produkts ist. Dabei gilt zu beachten, dass die dargestellten Daten zur Produktzusammensetzung auch die Menge an Verdünnungsgas berücksichtigen. Für die Berechnung der  $\text{H}_2$ -Selektivität wird jedoch nur das während der Reaktion gebildete  $\text{H}_2$  berücksichtigt. Insbesondere wird das niedrigste  $\text{H}_2$ : $\text{CO}$ -Verhältnis von etwa 3:1 bei einer Temperatur von 1400 °C erreicht, wenn ein  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis von 1:1 und eine Verweilzeit von 7 s gewählt wird. Da niedrigere Temperaturen zwar zu einer Synthesegasbildung mit niedrigeren  $\text{H}_2$ : $\text{CO}$ -Verhältnissen führen können, jedoch auf Kosten eines geringeren  $\text{CH}_4$ - und  $\text{CO}_2$ -Umsatzes, wäre eine nachgeschaltete Konditionierung des Synthesegases oder ein geringeres  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis sinnvoller, wenn niedrigere  $\text{H}_2$ : $\text{CO}$ -Verhältnisse gewünscht sind [287]. [229]

Neben dem  $\text{CH}_4$ -Umsatz, der  $\text{H}_2$ -Selektivität und der Produktgaszusammensetzung ist für die Bewertung des Prozesses im Hinblick auf sein Potenzial als Kohlenstoffsenke vor allem die Menge des produzierten festen Kohlenstoffs im Verhältnis zum Kohlenstoffeintrag in Form von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  von Interesse. Daher zeigt Abbildung 9.5 die Ausbeute an festem Kohlenstoff als Funktion der Verweilzeit und des  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnisses des Biogases bei 1200 °C und 1400 °C; als Referenz sind Daten für ein Feedgas dargestellt, welcher nur mit  $\text{H}_2$  verdünntes  $\text{CH}_4$  enthält. Es ist zu beachten, dass die Kohlenstoffmenge anhand einer Kohlenstoffbilanz berechnet wurde, die alle C-haltigen Gasphasenspezies einschließt. PAH, die sich in geringer Menge auf dem während der Methanpyrolyse entstandenen Kohlenstoff ablagern können [97, 164], wurden nicht quantitativ analysiert. Zusammen mit der Unsicherheit bei der Quantifizierung der Gasphasenspezies mit dem Massenspektrometer trägt daher auch die geringe, noch unbekannte Menge an PAH zum Fehlerbalken bei. Für die in Abbildung 9.5 dargestellten Daten zur Ausbeute an festem Kohlenstoff wird großzügig geschätzt ein Fehlerbalken von ca. 3% für die Experimente mit reinem  $\text{CH}_4$  angenommen. Da die Experimente mit Biogas mehrere C-

haltige Spezies mit individuellen Unsicherheiten in der Quantifizierung erhalten, wird hier von einem höheren Fehler von ca. 5% ausgegangen. [229]

Bei reinem Methan wird die Ausbeute an festem Kohlenstoff im Allgemeinen entweder durch eine Erhöhung der Temperatur oder der Verweilzeit gefördert. Eine maximale Kohlenstoffausbeute von fast 90% wird bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Verweilzeit von 7 s erreicht. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Trends, die für den Methanumsatz beobachtet werden (Abb. 9.3a). [229]

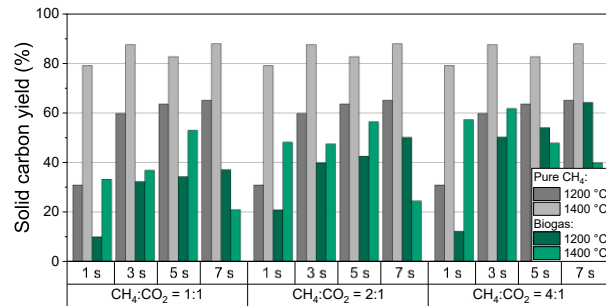


Abbildung 9.5: Massenbezogene Ausbeute an festem Kohlenstoff als Funktion der Verweilzeit und des molaren CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnisses des Biogases für CH<sub>4</sub> und Biogas bei 1200 °C bis 1400 °C, einem molaren H<sub>2</sub>:Biogas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229].

Im Falle von Biogas als Feed ist die Kohlenstoffausbeute dagegen stets geringer als bei einem reinen CH<sub>4</sub>-Feed. Außerdem nimmt die feste Kohlenstoffausbeute mit zunehmendem Methananteil im Feedgas zu, sowohl bei 1200 °C als auch bei 1400 °C. Die maximale Kohlenstoffausbeute von 65% wird bei einem CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1, einer Verweilzeit von 7 s und einer Temperatur von 1200 °C erreicht. Eine verweilzeitbedingte Förderung der Kohlenstoffausbeute findet überwiegend bei 1200 °C statt, während die Kohlenstoffausbeute bei 1400 °C direkt mit dem Volumenanteil von CO im Produktgas korreliert (Abb. 9.4b). [229]

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass im Falle eines Biogas-Feeds die CH<sub>4</sub>-Moleküle hauptsächlich an der Pyrolysereaktion beteiligt sind, während CO<sub>2</sub> in erster Linie im Rahmen der in Gleichung 5.1 bis Gleichung 5.3 dargestellten Reaktionen reagiert. Bemerkenswert ist, dass neben CO<sub>2</sub> auch CH<sub>4</sub> während der Trockenreformierung umgesetzt wird, was den Anteil der kohlenstoffhaltigen Spezies erhöht, die nicht an der Pyrolysereaktion teilnehmen, wodurch die Gesamtkohlenstoffausbeute sinkt. [229]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Verwendung von Biogas die Möglichkeit bietet, Synthesegas zu erzeugen und gleichzeitig einen beträchtlichen Teil des Kohlenstoffs, der über die Gasphase in den Reaktor gelangt, zu binden. Da der bei der Pyrolyse entstehende Kohlenstoff auch die Pyrolysereaktion unterstützen kann [66, 78], ist der Einfluss eines kohlenstoffhaltigen Festbetts von besonderem Interesse und wird daher im folgenden Abschnitt näher untersucht. [229]

### 9.3 Einfluss eines kohlenstoffhaltigen Festbetts

Zusätzlich zu den bereits ausführlich diskutierten Prozessparametern kann die Einbringung von Kohlenstoff in den Reaktor die Produktzusammensetzung beeinflussen [73-74, 78]. Im Folgenden wird der Einfluss eines kohlenstoffhaltigen Festbetts auf den  $\text{CH}_4$ -Umsatz (Abb. 9.6a), die  $\text{H}_2$ -Selektivität (Abb. 9.6b) und den  $\text{CO}_2$ -Umsatz (Abb. 9.6c) für  $\text{H}_2$ -verdünnte  $\text{CH}_4$ - und Biogas-Feeds untersucht. Dazu wird die Temperatur und das  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis des Biogases variiert, während die Verweilzeit von 5 s und das  $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 konstant gehalten wird. [229]

Die in Abbildung 9.6 dargestellten Ergebnisse unterstreichen, dass die Einführung eines kohlenstoffhaltigen Festbetts sowohl den  $\text{CH}_4$ -Umsatz (Abb. 9.6a) als auch die  $\text{H}_2$ -Selektivität (Abb. 9.6b) unabhängig vom Feedgas deutlich erhöht. Bei 1400 °C liegen sowohl der Methanumsatz als auch die  $\text{H}_2$ -Selektivität über 95%, wobei die höchsten  $\text{CH}_4$ -Umsätze mit einem Biogas-Feed zu verzeichnen sind. [229]

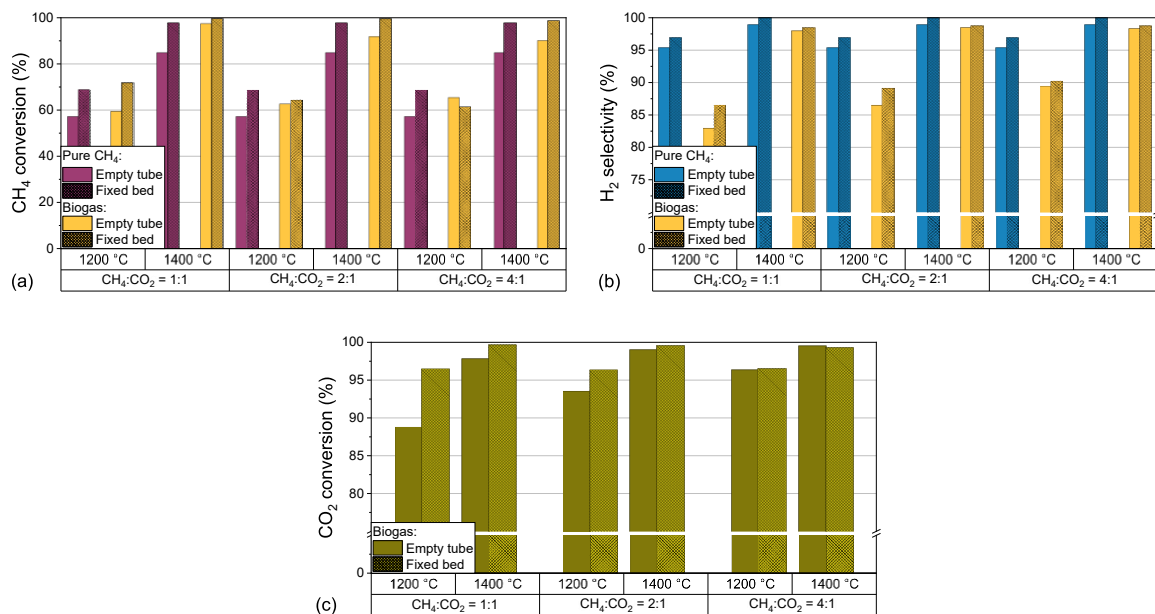


Abbildung 9.6: Festbett- und Leerrohr-Ergebnisse für den molaren  $\text{CH}_4$ -Umsatz (a), die molare  $\text{H}_2$ -Selektivität (b) und den molaren  $\text{CO}_2$ -Umsatz (c) für reines  $\text{CH}_4$  und Biogas als Funktion der Verweilzeit und des  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses im Biogas bei 1200 °C bis 1400 °C, einem molaren  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1 und einem molaren  $\text{H}_2:\text{Biogas}$ -Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229].

Andererseits begünstigt die Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  die Produktselektivität in Richtung  $\text{H}_2$ . Was den  $\text{CO}_2$ -Umsatz betrifft, so hängt die positive Wirkung des kohlenstoffhaltigen Festbetts vom  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis und von der Temperatur ab. Insbesondere erhöht das Festbett den  $\text{CO}_2$ -Umsatz von 87% auf 97% bei einem  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 1:1 und einer Temperatur von 1200 °C. Die positive

Wirkung nimmt jedoch mit steigender Temperatur und  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis ab und ist bei einem  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1 nahezu vernachlässigbar. [229]

Die Ergebnisse mit einem  $\text{CH}_4$ -Feedgas unterstreichen die positive Wirkung von Kohlenstoff auf die Methanpyrolyse, was mit früheren Erkenntnissen übereinstimmt [66, 77-79]. In diesem Zusammenhang ist die katalytische Wirkung von Kohlenstoff besonders von den Struktur- und Oberflächeneigenschaften abhängig. Dabei wird angenommen, dass Oberflächendefekte, genauer gesagt hochenergetische Stellen der Kohlenstoffoberfläche, in der Lage sind, das Methanmolekül zu aktivieren [74]. Diese Defekte finden sich vor allem in ungeordneten, amorphen Materialien, wie dem in dieser Arbeit verwendeten Acetylenkoks. [229]

Noch wichtiger ist, dass die Experimente mit einem Biogas-Feed darauf hindeuten, dass ein kohlenstoffhaltiges Festbett nicht nur für den  $\text{CH}_4$ -Umsatz und die  $\text{H}_2$ -Selektivität von Vorteil ist, sondern auch den  $\text{CO}_2$ -Umsatz begünstigt, wie die in Abbildung 9.6c dargestellten Ergebnisse zeigen. Bei allen Temperaturen und  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnissen fördert das Festbett den Umsatz von  $\text{CO}_2$ . Während die Umsatzsteigerung bei den Versuchen mit hohem  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Feedgas und bei 1200 °C am stärksten ausgeprägt ist, wird der Unterschied zwischen den Ergebnissen für einen leeren Reaktor und eine Festbettkonfiguration mit steigendem  $\text{CH}_4$ -Gehalt und bei 1400 °C geringer. Dieses konvergierende Verhalten ist auf eine Förderung der Vorwärtsreaktionen der Gleichungen 5.1 bis 5.3 in Gaszusammensetzungen mit hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalten zurückzuführen, was sowohl mit der endothermen Natur dieser Reaktionen als auch mit dem Prinzip von Le Chatelier zusammenhängt [268, 288-289]. Da die Zusammensetzung des Produktgases ein Schlüsselparаметer für das Verständnis und die Optimierung des Gesamtprozesses ist, insbesondere bei der Verwendung von Biogas als Feed, zeigt Abbildung 9.7 weitere Details zur Produktgaszusammensetzung als Funktion der Temperatur und des  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses. [229]

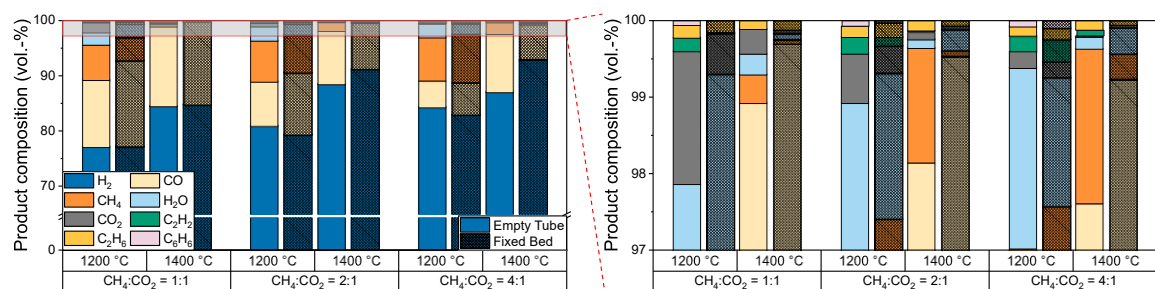


Abbildung 9.7: Leerrohr- und Festbetergebnisse für die Produktgaszusammensetzung für Biogas als Funktion der Temperatur und des molaren  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses bei einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229].

Im Vergleich zu Leerrohrversuchen führt die Einführung eines kohlenstoffhaltigen Festbetts nicht nur zu einer Verringerung der  $\text{CH}_4$ - und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im

Produktgas, insbesondere bei einer Temperatur von 1400 °C, sondern unterdrückt auch die Bildung der Nebenprodukte Ethan, Acetylen, Benzol und Wasser. Bei einem  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 1:1 deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Verwendung eines Festbetts hauptsächlich die CO-Bildung fördert. Obwohl der  $\text{H}_2$ -Gehalt im Produktgas fast gleich ist, wird im Vergleich zu den Experimenten mit leerem Reaktor ein geringerer Methangehalt im Produktgas festgestellt. Diese Zusammensetzung des Produktgases deutet darauf hin, dass bei der Trockenreformierung Methan und Kohlendioxid über einem kohlenstoffhaltigen Festbett verbraucht werden, was zur Bildung von CO und  $\text{H}_2$  führt. Wie der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt im Produktgas nahelegt, werden bei der RWGS-Reaktion bei 1200 °C beträchtliche Mengen an  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  in CO und  $\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt. Diese Beobachtung stimmt mit der Gleichgewichtskonstante der RWGS-Reaktion bei Temperaturen über 1100 °C überein [285]. Trotz ihres endothermen Charakters scheint die RWGS-Reaktion bei 1400 °C deutlich an Bedeutung zu verlieren, da im Abgasstrom weniger Dampf zu beobachten ist. Diese scheinbare Diskrepanz lässt sich durch eine Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  zu CO (oder  $\text{CO}_2$ ) und  $\text{H}_2$  erklären, die im Wesentlichen eine umgekehrte Methanisierung ist. Da die Methanisierung selbst stark exotherm ist, fördern Temperaturen über 700 °C die umgekehrte Reaktion [290]. Mit zunehmendem  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis (nämlich 2:1 und 4:1) verringert sich die Wirkung des Festbetts auf den Methangehalt, aber es bleibt ein positiver Effekt auf die  $\text{CO}_2$ -Konvertierung. Der höhere CO-Gehalt, der bei Versuchen mit der Festbettreaktor-Konfiguration festgestellt wurde, ist wünschenswert, wenn der Produktstrom als Synthesegas verwendet werden soll. [229]

Um die Eignung der Methan- und BiogaspYROLYSE als Kohlenstoffslenke zu bewerten, fasst Abbildung 9.8 die Experimente zusammen, die mit einem Leerrohr- und einer Festbettkonfiguration durchgeführt wurden, und zeigt die  $\text{H}_2$ -Selektivität (Abb. 9.8a) und die Ausbeute an festem Kohlenstoff (Abb. 9.8b) als Funktion des  $\text{CH}_4$ -Umsatzes und bei unterschiedlicher  $\text{H}_2$ -Verdünnung. [229]

Die in Abbildung 9.8a dargestellten Daten zeigen deutlich, dass die Verwendung eines Festbetts sowohl den Methanumsatz als auch die  $\text{H}_2$ -Selektivität erhöht, unabhängig vom  $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis und der Biogaszusammensetzung. Im Vergleich zu Experimenten mit reinem Methan verringert der Einsatz von  $\text{CO}_2$ -haltigem Biogas die Selektivität in Richtung Wasserstoff kaum und ermöglicht sogar eine höhere Methanumsetzung. Diese Beobachtungen unterstreichen die Flexibilität des untersuchten Pyrolyseprozesses in Bezug auf die Zusammensetzung des Feedgases.

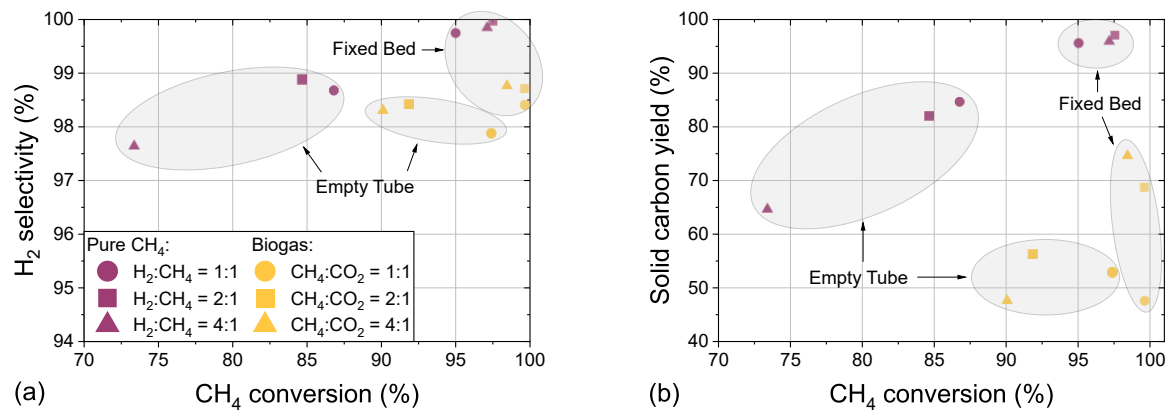


Abbildung 9.8: Molare H<sub>2</sub> Selektivität (a) und massenbezogene Ausbeute an festem Kohlenstoff (b) als Funktion des molaren CH<sub>4</sub>-Umsatzes für CH<sub>4</sub> und Biogas als Feed im Leerrohr und mit einem kohlenstoffhaltigen Festbett bei einer Temperatur von 1400 °C, einer Verweilzeit von 5 s und einem H<sub>2</sub>:Biogas-Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229].

In ähnlicher Weise zeigen die in Abbildung 9.8b dargestellten Daten, dass die Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Festbetts die Bildung von festem elementarem Kohlenstoff nicht nur in einem CH<sub>4</sub>-Feed, sondern auch in einem Biogas-Feed begünstigt. Die einzige Ausnahme bildet das Feedgas mit einem CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1, was vermutlich auf den hohen CO<sub>2</sub>-Gehalt zurückzuführen ist, der die Boudouard-Reaktion begünstigt (Gl. 5.3). Bei beiden Reaktorkonfigurationen sind die Kohlenstoffausbeuten bei Versuchen mit reinem Methan als Feedgas immer höher als bei Versuchen mit einem Biogas-Feed. Diese Beobachtung untermauert die oben erwähnte Hypothese, dass vor allem der Kohlenstoff aus den Methanmolekülen des Feedgases in fester Form fixiert werden kann, während CO<sub>2</sub> eher zu CO reagiert. Da unter den in dieser Studie untersuchten Bedingungen die Kohlenstoffausbeute in einer Festbettreaktorkonfiguration bei Verwendung von Biogas zwischen 47% und 75% schwankt, was einem CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 bzw. 4:1 entspricht, ist die Pyrolyse ein günstiger Prozess für die Kohlenstofffixierung. Der nicht fixierte Kohlenstoff wird überwiegend in CO gebunden, das zusammen mit H<sub>2</sub> im Produktgasstrom als Synthesegas verwendet werden kann. [229]

## 9.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die thermische Pyrolyse von Biogas untersucht und mit Referenzdaten für die Pyrolyse von reinem Methan verglichen. Dabei wurde insbesondere die Eignung des Verfahrens als Kohlenstoffsенke für die Produktion von H<sub>2</sub> und Synthesegas herausgearbeitet. Wichtige Reaktionsparameter – Temperatur, Verweilzeit, H<sub>2</sub>-Verdünnung und das molare CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis – und deren Einfluss auf den CH<sub>4</sub>-Umsatz, die H<sub>2</sub>-Selektivität, den CO<sub>2</sub>-Umsatz und die Produktzusammensetzung wurden bestimmt. [229]

Für mit  $\text{H}_2$  verdünnte Feedgase, die entweder reines  $\text{CH}_4$  oder Biogas enthalten, werden  $\text{CH}_4$ -Umsätze,  $\text{H}_2$ -Selektivitäten und  $\text{CO}_2$ -Umsätze von über 90% bei Temperaturen von 1400 °C und darüber erreicht. Dabei fördert eine Erhöhung der Verweilzeit von 1 s auf 7 s nicht nur den Umsatz von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$ , sondern erhöht auch die Selektivität zu  $\text{H}_2$ . Darüber hinaus fördern ein hoher  $\text{CH}_4$ -Gehalt und geringe  $\text{CO}_2$ -Mengen im Biogas den  $\text{CH}_4$ -Umsatz und die  $\text{H}_2$ -Selektivität insbesondere bei Temperaturen ab 1200 °C, während der Einfluss des  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnisses bei Temperaturen ab 1400 °C schwächer wird. Höhere Temperaturen erhöhen zwar zweifelsohne die Betriebskosten, ermöglichen es aber auch, den Prozess mit höheren  $\text{H}_2$ -Verdünnungen zu betreiben und dennoch einen ausreichend hohen  $\text{CH}_4$ -Umsatz zu erzielen. Im Hinblick auf die Prozessgestaltung ist eine hohe  $\text{H}_2$ -Verdünnung sehr attraktiv, da sie einen sicheren Betrieb mit geringerer Nebenproduktbildung und besserer Kontrolle der Feststoffbildung gewährleistet. [229]

Die Verwendung von Biogas als Feedgas führt neben dem primären Produkt  $\text{H}_2$  zu einer erheblichen CO-Bildung; der Reaktorbetrieb bei 1400 °C, einer Verweilzeit von 7 s und einem  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis von 1:1 ergibt den höchsten CO-Gehalt und führt zu einem  $\text{H}_2$ :CO-Verhältnis von ca. 3:1. Obwohl das Produktgas direkt als Synthesegas verwendet werden könnte, kann eine weitere Konditionierung des  $\text{H}_2$ :CO-Verhältnisses erforderlich sein, um nachgeschaltete Prozesse zu berücksichtigen. Wenn beispielsweise ein niedrigeres  $\text{H}_2$ :CO-Verhältnis erforderlich ist, könnten geringere Temperaturen verwendet werden, jedoch auf Kosten des  $\text{CH}_4$ - und  $\text{CO}_2$ -Umsatzes. [229]

Darüber hinaus wird die Bildung von festem Kohlenstoff durch hohe Temperaturen und eine hohe Verweilzeit gefördert. Bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Verweilzeit von 7 s wird bei der Verwendung von reinem Methan als Feedgas eine Ausbeute an festem Kohlenstoff von fast 90% erreicht. Wird stattdessen Biogas verwendet, fördern hohe Methangehalte im Feedgas die Bildung von elementarem Kohlenstoff mit einer maximalen Kohlenstoffausbeute von 65% bei einem  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1, einer Verweilzeit von 7 s und einer Temperatur von 1200 °C. Dabei korreliert die Ausbeute an elementarem Kohlenstoff direkt mit dem Volumenanteil von CO im Produktgas, was darauf hindeutet, dass hauptsächlich Methanmoleküle an der Pyrolysereaktion beteiligt sind, während  $\text{CO}_2$  überwiegend durch Trockenreformierung und reverse Wassergas-Shift in CO umgewandelt wird. [229]

Des Weiteren verbessert die Präsenz eines kohlenstoffhaltigen Festbetts die heterogenen Reaktionen während der Kohlenstoffabscheidung, wodurch die Umsätze von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  gefördert, die Selektivität zu  $\text{H}_2$  erhöht und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie Ethan, Ethylen oder Benzol unterdrückt wird. Darüber hinaus fördert das Festbett die Ausbeute an festem Kohlenstoff, wodurch eine



Kohlenstofffixierung von bis zu 95% für reines  $\text{CH}_4$  als Feedgas erreicht werden kann. Bei der Verwendung von Biogas als Einsatzstoff korreliert die Kohlenstoffausbeute direkt mit dem Methangehalt im Feedgas, was auf die pyrolytischen Reaktionspfade für  $\text{CH}_4$ , die Trockenreformierung und die reverse Wassergas-Shift-Reaktion unter Verbrauch von  $\text{CO}_2$  zurückgeführt werden kann. Bemerkenswert ist, dass bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Verweilzeit von 5 s die Ausbeute an festem Kohlenstoff in einem Biogas-basierten Feedgas mit einem  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1 bis zu 75% beträgt, was einen vielversprechenden Wert im Hinblick auf das Potential des Prozesses als  $\text{CO}_2$ -Senke darstellt. [229]

## 10. Techno-ökonomische Studie <sup>6</sup>

Einige Studien haben bereits die Produktionskosten für Wasserstoff durch Methanpyrolyse untersucht und mit Referenzdaten für Dampfreformierung und Wasserelektrolyse verglichen [39, 53, 56, 174, 291-292]. Dabei wurde deutlich, dass die Methanpyrolyse deutlich billiger sein kann als die Wasserelektrolyse und im Vergleich zur Dampfreformierung durchaus ökologisch wettbewerbsfähig sein kann – insbesondere auch ohne Berücksichtigung einer möglichen CO<sub>2</sub>-Besteuerung [53] – obwohl dies stark von anderen Faktoren abhängt, insbesondere vom Verkaufspreis für den erzeugten Kohlenstoff [53, 240]. Der Kohlenstoff variiert erheblich: So kann Kohlenstoff in Form von Koks für 140-370 €/t, Carbon Black für über 1000 €/t, Aktivkohle für 1800 €/t, Graphit für über 9.000 €/t oder in Form von Kohlenstofffilamenten für über 1 Mio. €/t verkauft werden [54, 240]. Ob und welche Formen von Kohlenstoff bei der Methanpyrolyse erzeugt werden können, ist noch Gegenstand der aktuellen Forschung [54, 99, 293-295]. Da es sich bei den bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von Carbon Black jedoch um emissionsintensive Furnace-Prozesse handelt [48-49, 195, 296], würde die Methanpyrolyse das Potenzial bieten, diese Wertschöpfungskette in Richtung Klimafreundlichkeit zu transformieren. [297]

Neben dem Kohlenstoffpreis sind die Energiequelle, der Standort und insbesondere die Methanquelle wichtige Faktoren, die die Rentabilität und den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck beeinflussen, wobei letztere in früheren Studien nur unzureichend untersucht wurde. Die derzeit wichtigste Methanquelle ist Erdgas, das sich durch einen vergleichsweise niedrigen Preis auszeichnet, aber auch durch eine treibhausgasintensive Gewinnung, vor allem aufgrund von Leckagen [298-299]. Biogas hingegen ist die potenziell umweltfreundlichste Methanquelle, da atmosphärisches CO<sub>2</sub> in Biomasse gebunden werden kann, aus deren Fermentation und anschließender Pyrolyse Synthesegas entsteht [229]. Wenn das H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis stimmt, kann dieses

---

<sup>6</sup> Teile dieses Kapitels (Text und Abbildungen) wurden von folgender Quelle ins Deutsche übersetzt, adaptiert oder reproduziert. Außerdem beziehen sich Referenzen am Ende eines Absatzes auf den jeweiligen gesamten Absatz.

A. Çelik, I. Ben Othman, Y. Neudeck, O. Deutschmann, P. Lott (2025) Energy Convers. Manage. 326, 119414. © (2025) Elsevier, Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0).

Synthesegas in großem Umfang industriell genutzt werden. Beispielsweise kann aus Synthesegas mit einem  $H_2:CO$ -Verhältnis von 2:1 Methanol hergestellt werden, das dann als Ausgangsstoff in der chemischen Industrie oder als klimafreundlicher Kraftstoff, beispielsweise in der Schifffahrt, verwendet werden kann [91]. Ein Nachteil der Verwendung von Biogas als Ausgangsstoff ist jedoch die begrenzte Verfügbarkeit, insbesondere im Vergleich zu Erdgas [300]. Es ist daher noch nicht abschließend geklärt, ob ein Einsatz in einem Pyrolyseprozess wirtschaftlich sinnvoll ist. [297]

In diesem Kapitel werden verschiedene thermische Pyrolyseprozesse mit zwei unterschiedlichen Methanquellen, nämlich Erdgas und Biogas, untersucht, um ein besseres Verständnis der Gesamtprozessgestaltung im industriellen Maßstab zu erreichen. Zu diesem Zweck werden Produktionskosten von Wasserstoff bzw. Synthesegas sowie  $CO_2$ -Fußabdruck des gesamten Prozesses unter Berücksichtigung der Energie- und Massenbilanzen aus der Prozesssimulation sowie der Kostenkalkulationsmethodik (beides näher beschrieben in Kapitel 3) berechnet. [297]

Im Folgenden werden die Ergebnisse für beide Feedgase – Erdgas und Biogas – präsentiert, wobei insbesondere der Einfluss der Reaktortemperatur und externer, standortabhängiger Parameter, nämlich die Kosten für Feedgas und Strom, detailliert bewertet wird. Variable Kohlenstoffpreise (0 €/t – 2000 €/t) sowie drei unterschiedliche Stromquellen werden berücksichtigt: 100% lokaler Strommix, 50% lokaler Strommix und 50% Strom aus erneuerbaren Quellen sowie 100% Strom aus erneuerbaren Quellen. Diese Faktoren werden für fünf verschiedene Standorte diskutiert: Vereinigte Staaten von Amerika (USA), China, Deutschland (GER), Saudi-Arabien (SA) und die Türkei (TUR). [297]

**Tabelle 10.1: Zusammenfassung der angenommenen lokalen Parameter. GER: Deutschland; SA: Saudi-Arabien; TUR: Türkei. Übernommen aus Çelik et al. [297].**

Ort	Erdgas- preis (€/m <sup>3</sup> )	Bio- gaspreis (€/m <sup>3</sup> )	Strom- preis (€/kWh)	Anteil fos- siler Brenn- stoffe an der Strom- erzeugung	$CO_2$ -Emissio- nen der Strom- erzeugung (kg $CO_2e$ /kWh)	Kosten für erneuerba- ren Strom (€/kWh)	Literatur
China	36.4	14.9	7.6	65.0%	0.585	2.5	[301-305]
USA	14.9	22.2	7.6	60.4%	0.364	2.4	[302, 306-309]
GER	55.4	47.9	14.4	45.0%	0.380	3.9	[302, 310-312]
SA	4.3	-	4.4	99.8%	0.700	3.3	[302, 313-314]
TUR	-	21.9	14.9	58.0%	0.464	4.7	[302, 314-316]

Um eine ganzheitliche Bewertung für jeden Standort zu ermöglichen, die die Ergebnisse der Pyrolyseprozesse in einen Kontext setzt, werden die Daten mit anderen Verfahren zur Produktion von Wasserstoff oder Synthesegas verglichen,

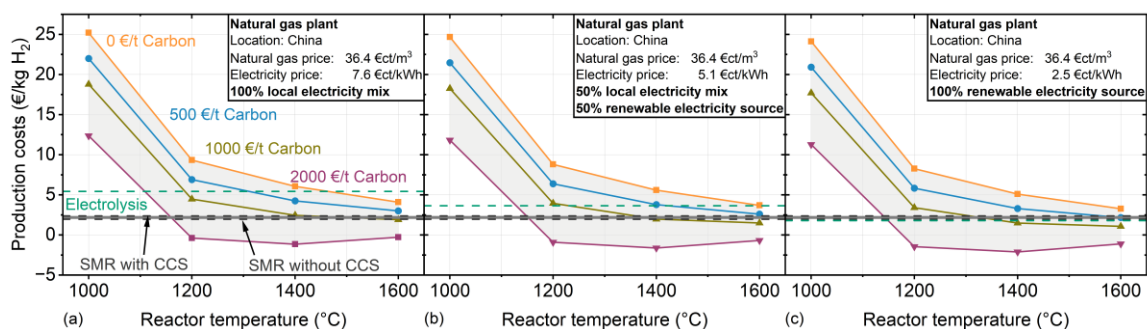
insbesondere mit der Wasserelektrolyse, der konventionellen Dampfreformierung und der Kohlevergasung (im Fall von Biogas-zu-Synthesegas). Letztere Prozesse werden sowohl mit als auch ohne CCS betrachtet. Standortabhängige Parameter, die für jeden Fall auf Basis von Literaturdaten angenommen wurden, sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. [297]

## 10.1 Erdgas-zu-Wasserstoff

Im Folgenden werden die Ergebnisse für einen Erdgas-zu-Wasserstoff-Prozess dargestellt, wobei China, die Vereinigten Staaten von Amerika, Deutschland sowie Saudi-Arabien als potentielle Standorte betrachtet werden.

### 10.1.1 China

Abbildung 10.1 zeigt die Kosten für die  $H_2$ -Produktion über den oben beschriebenen thermischen Pyrolyseprozess unter Verwendung von fossilem Erdgas als Feed in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur. Zudem werden variable Verkaufspreise für den produzierten Kohlenstoff sowie unterschiedliche Stromquellen berücksichtigt. Die Erdgaspreise, Daten zu den Stromquellen und deren jeweiligen Kosten sowie die entsprechenden  $CO_2$ -Emissionen der Stromerzeugung stammen aus relevanter Literatur [301-303, 305]. Außerdem dienen die entsprechenden Produktionskosten mittels Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne CCS) als Referenzdaten [36, 299, 317]. [297]



**Abbildung 10.1:  $H_2$ -Produktionskosten durch thermische Erdgaspyrolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Produktionskosten für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].**

Unabhängig von der Stromquelle sinken die Produktionskosten für  $H_2$  mit steigender Reaktortemperatur. Dies ist eine direkte Folge des signifikanten Anstiegs des  $CH_4$ -Umsatzes bei steigender Temperatur, während die  $H_2$ -Selektivitäten relativ konstant bleiben [66, 133, 229]. Die daraus resultierende höhere Menge an

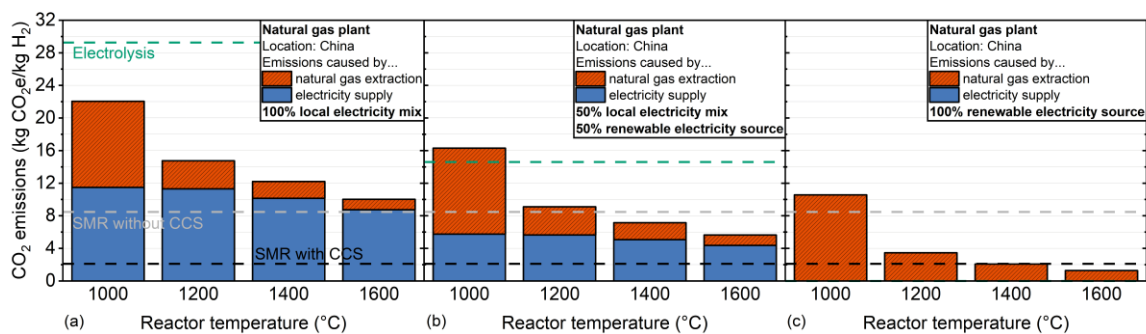
produziertem  $H_2$  kompensiert den erhöhten Energiebedarf. Niedrigere Reaktortemperaturen im Bereich von 1200 °C bis 1400 °C werden nur dann geringfügig profitabler als höhere Reaktortemperaturen, wenn der Kohlenstoffverkaufspreis bei 2000 €/t liegt. Bei diesen Temperaturen können bereits  $CH_4$ -Umsätze zwischen 55% und 85% sowie  $H_2$ -Selektivitäten von über 95% erreicht werden [66, 229], was möglicherweise bereits ausreichend für die Auslegung eines industriellen Prozesses ist. [297]

In einem ersten Schritt wird der aktuelle Strommix in China für eine detailliertere Analyse der wirtschaftlichen Wettbewerbsfähigkeit betrachtet (Abb. 10.1a). Derzeit stammt über 60% des in China erzeugten Stroms aus Kohlekraftwerken und etwa 35% aus erneuerbaren Quellen; im Jahr 2023 wird Strom zu durchschnittlichen Kosten von 7,6 €/kWh bereitgestellt, was mit Emissionen von etwa 0,585 kg  $CO_2e/kWh$  korreliert [301, 305]. Unter diesen Umständen, bei denen Kohlenstoff nicht verkauft, sondern nur gespeichert wird (hier mit 0 €/t angenommen), übertrifft die Pyrolyse die Elektrolyse hinsichtlich der Rentabilität erst bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C. Ein Kohlenstoffpreis von 500 €/t macht den Pyrolyseprozess bei Reaktortemperaturen von 1400 °C und 1600 °C wettbewerbsfähig, während ein Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t einen konkurrenzfähigen Betrieb bereits bei 1200 °C ermöglicht. Bei einem Kohlenstoffpreis von 1000 €/t kann Wasserstoff bei 1600 °C für ungefähr 2 €/kg produziert werden, was mit der Dampfreformierung konkurrieren kann. Bemerkenswert ist, dass theoretisch sogar negative  $H_2$ -Produktionskosten möglich wären, wenn ein Kohlenstoffverkaufspreis von 2000 €/t erreicht werden könnte. In diesem Fall müsste das feste Produkt jedoch die Anforderungen von Aktivkohle erfüllen und unter anderem eine BET-Oberfläche von über 300 m<sup>2</sup>/g aufweisen [240, 318]. Diese großen Oberflächen sind durch thermische Pyrolyse schwer zu erreichen, da die Kohlenstoffablagerung die Mikroporen stark blockieren und dadurch die Oberfläche erheblich verringern kann [123]. Ein derart hoher Verkaufspreis für pyrolytischen Kohlenstoff ist daher kurzfristig nicht realistisch. In diesem Zusammenhang bleibt die anwendungsorientierte Charakterisierung von pyrolytischem Kohlenstoff und dessen Korrelation mit den Reaktorbetriebsparametern weiterhin Gegenstand der Forschung [293, 319]. Diese Werte sollen daher lediglich für einen prospektiven Vergleich herangezogen werden. [297]

Wenn die Stromquelle auf eine Kombination aus 50% lokalem Strom und 50% erneuerbaren Quellen umgestellt wird (Abb. 10.1b), sinkt der durchschnittliche Strompreis auf 5,1 €/kWh [302]. Dies führt zu einer konsistenten Reduzierung der  $H_2$ -Produktionskosten durch thermische Pyrolyse. Der niedrigere Strompreis hat jedoch einen wesentlich stärkeren Einfluss auf den Elektrolyseprozess, da dieser im Vergleich zur Erdgaspyrolyse erheblich energieintensiver ist [56]. Die Produktionskosten der Elektrolyse werden erst bei einer Reaktortemperatur von 1400 °C

und einem Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t unterboten und mit der Dampf-  
reformierung vergleichbar. [297]

Der Einfluss der Strompreise wird noch deutlicher, wenn 100 % des Stroms aus  
erneuerbaren Quellen stammen (Abb. 10.1c), was in China zu einem durchschnitt-  
lichen Strompreis von 2,5 €/kWh führen könnte [302]. Zu diesem Preis sollte die  
Elektrolyse gegenüber der Dampfpreformierung bevorzugt werden, da sie eine kos-  
teneffiziente H<sub>2</sub>-Produktion ermöglicht (mit etwa 1,79 €/kg H<sub>2</sub> im Vergleich zu  
etwa 1,96 €/kg H<sub>2</sub> bei Dampfpreformierung ohne CCS). Die thermische Pyrolyse  
bleibt jedoch bei Reaktortemperaturen von 1400 °C und darüber sowie einem Koh-  
lenstoffverkaufspreis von 1000 €/t profitabel, was zu H<sub>2</sub>-Produktionskosten von  
unter 1,50 €/kg führt. Selbst im Szenario, das vollständig auf erneuerbaren Strom  
setzt, könnten hypothetische Kohlenstoffpreise von 2000 €/t negative Nettokosten  
für H<sub>2</sub> bei Reaktortemperaturen von 1200 °C und darüber ermöglichen. [297]



**Abbildung 10.2: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Erdgaspyrolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). CO<sub>2</sub>-Emissionen für Elektrolyse und Dampfpreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].**

Für einen Strommix, der zu 100% aus lokalen Quellen besteht (Abb. 10.2a), treten die höchsten CO<sub>2</sub>-Emissionen von über 20 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalenten pro kg H<sub>2</sub> auf, wenn der Pyrolysereaktor bei 1000 °C betrieben wird. An diesem Betriebspunkt sind die CO<sub>2</sub>-Emissionen sogar deutlich höher als bei der Dampfpreformierung, bei der etwa 9 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente pro kg H<sub>2</sub> freigesetzt werden [298-299]. Die CO<sub>2</sub>-Emissionswerte für den Pyrolyseprozess sinken letztendlich auf 10 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente pro kg H<sub>2</sub> bei Reaktortemperaturen von bis zu 1600 °C, was etwas höher liegt als die Emissionen bei der Dampfpreformierung ohne CCS. Unter der Annahme einer CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 90% [299] können die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Reformierungsprozesses durch CCS sogar unter 3 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente pro kg H<sub>2</sub> reduziert werden. Im Vergleich zur Wasserelektrolyse, die bei einem lokalen Strommix Emissionen von bis zu fast 30 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalenten pro kg H<sub>2</sub> verursacht [45, 305], bleibt die Erdgaspyrolyse unabhängig von der Reaktortemperatur vorteilhaft. [297]

Wird eine Kombination aus 50% erneuerbaren Stromquellen und 50% lokalem Strommix als Energiequelle verwendet (Abb. 10.2b), sinken die CO<sub>2</sub>-Emissionen

sowohl der Erdgaspyrolyse als auch der Elektrolyse weiter, wobei der Effekt aufgrund des höheren Energiebedarfs bei der Elektrolyse stärker ausfällt [45]. Folglich liegen bei einer Pyrolysereaktortemperatur von 1000 °C die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Elektrolyse unter denen der Erdgaspyrolyse. Bei höheren Reaktortemperaturen zeigt die thermische Pyrolyse jedoch weiterhin geringere CO<sub>2</sub>-Emissionen als die Elektrolyse, mit einem Minimum von etwa 5 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalenten pro kg H<sub>2</sub> bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C. Ab einer Reaktortemperatur von 1400 °C unterschreiten die direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen des Pyrolyseprozesses auch die Emissionen der Dampfreformierung (ohne CCS), die weitgehend unabhängig vom Strommix sind, da die Energieversorgung in diesem Prozess üblicherweise durch autotherme Verbrennung erfolgt [31]. [297]

Obwohl die CO<sub>2</sub>-Äquivalente, die während der Erdgasförderung emittiert werden, weiterhin bestehen bleiben, werden die Vorteile des Pyrolyseprozesses besonders deutlich, wenn 100% erneuerbare Energiequellen für die Stromversorgung genutzt werden. Ab einer Reaktortemperatur von 1200 °C sind die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Erdgaspyrolyse bereits etwa viermal niedriger als bei der konventionellen Dampfreformierung ohne CCS. Bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C können sogar die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Reformierungsprozesses mit CCS unterschritten werden, mit einem Minimum von weniger als 2 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalenten pro kg H<sub>2</sub>. Es muss jedoch auch erwähnt werden, dass bei der Nutzung eines 100% erneuerbaren Strommixes die H<sub>2</sub>-Produktion durch Elektrolyse keinerlei direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen mehr verursacht, was sie grundsätzlich zur bevorzugten Option macht. Dennoch könnte die Erdgaspyrolyse weiterhin wirtschaftliche Vorteile gegenüber der Elektrolyse bieten, da bei hohen Kohlenstoffpreisen potenziell niedrigere H<sub>2</sub>-Produktionskosten realisiert werden können (Abb. 10.2c). [297]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die thermische Erdgaspyrolyse in China ab einer Reaktortemperatur von 1400 °C und einem Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t profitabel sein kann. Dabei können sowohl die Elektrolyse als auch die Dampfreformierung (mit und ohne CCS) wirtschaftlich unterboten werden, selbst wenn eine CO<sub>2</sub>-Besteuerung (die die Produktionskosten von Wasserstoff durch Dampfreformierung drastisch erhöhen würde [320]) außer Acht gelassen wird. Bei denselben Reaktortemperaturen kann der Pyrolyseprozess weniger Emissionen verursachen als die Dampfreformierung (auch mit CCS), jedoch nur, wenn die Stromversorgung aus erneuerbaren Quellen stammt. [297]

### 10.1.2 Vereinigte Staaten von Amerika

Aufgrund vergleichsweise niedriger Erdgas- und Strompreise sowie eines großen Zielmarktes für Wasserstoff [9] gelten die Vereinigten Staaten als besonders attraktiver Standort für die Wasserstoffproduktion durch Erdgaspyrolyse. Daher wurden

die USA als zweiter Fall ausgewählt, der in dieser Studie detailliert analysiert wird. Abbildung 10.3 zeigt die  $H_2$ -Produktionskosten für die thermische Erdgaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur mit variablen Verkaufspreisen für den produzierten Kohlenstoff und unterschiedlichen Stromquellen. Erdgaspreise, Daten zu den Stromquellen und deren jeweiligen Kosten sowie die entsprechenden  $CO_2$ -Emissionen der Stromerzeugung stammen aus relevanter Literatur [302, 308-309]. Darüber hinaus werden die Produktionskosten mittels Elektrolyse [45] und Dampfreformierung (mit und ohne CCS) [299] als Referenz dargestellt. [297]

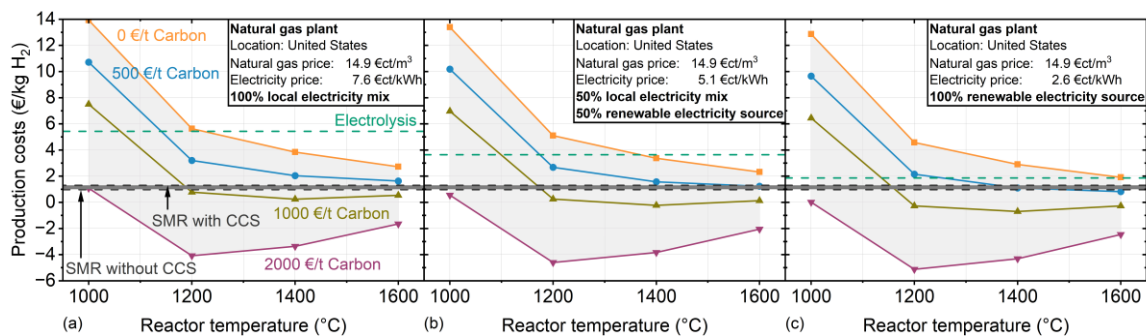


Abbildung 10.3:  $H_2$ -Produktionskosten durch thermische Erdgaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100 % lokaler Strommix (a), 50 % lokaler Strommix und 50 % erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100 % erneuerbare Stromquellen (c). Produktionskosten für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Bei einfacher Kohlenstoffspeicherung (0 €/t) und einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t sinken die  $H_2$ -Produktionskosten mit steigender Reaktortemperatur aufgrund einer höheren  $H_2$ -Ausbeute, unabhängig vom Strommix. Bei einem Kohlenstoffpreis von 1000 €/t beeinflusst eine weitere Erhöhung der Reaktortemperatur über 1200 °C die  $H_2$ -Produktionskosten nur marginal, und bei 2000 €/t liegt die optimale Betriebstemperatur bei 1200 °C. Bei diesem Kohlenstoffverkaufspreis hat eine höhere Temperatur sogar einen negativen Einfluss. Obwohl die  $H_2$ -Ausbeute mit steigender Temperatur zunimmt, lässt sich feststellen, dass ein Betrieb bei niedrigeren Temperaturen vorteilhafter sein kann, wenn der Kohlenstoffpreis so hoch ist, dass ein höherer  $H_2$ -Ertrag die höheren Reaktortemperaturen nicht mehr rechtfertigen kann. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den  $H_2$ -Produktionskosten an den anderen in dieser Arbeit betrachteten Standorten. [297]

Da der Erdgaspreis in den USA mit 14,9 €/m<sup>3</sup> vergleichsweise niedrig ist, ist die thermische Pyrolyse von Erdgas bei einem 100% lokalen Strommix (Abb. 10.3a) bereits ab Reaktortemperaturen von 1200 °C wirtschaftlich konkurrenzfähig mit der Wasserelektrolyse, selbst ohne Einnahmen aus dem Kohlenstoff. Kann der Kohlenstoff für 500 €/t oder mehr verkauft werden, kann der Prozess sogar mit der Dampfreformierung konkurrieren, wenn eine Reaktortemperatur von 1600 °C bei



einem Kohlenstoffpreis von 500 €/t oder 1200 °C bei einem Kohlenstoffpreis von 1000 €/t gewählt wird. Eine Kombination aus 50% lokalem Strommix und 50% Strom aus erneuerbaren Quellen (Abb. 10.3b) reduziert den Strompreis um 33% von 7,6 €/kWh auf 5,1 €/kWh, was sich besonders positiv auf die H<sub>2</sub>-Produktionskosten der Wasserelektrolyse auswirkt, die nun auf unter 4 €/kg H<sub>2</sub> sinken. Selbst in diesem Fall bleibt die H<sub>2</sub>-Produktion durch thermische Erdgaspyrolyse ab Reaktortemperaturen von 1400 °C und darüber günstiger, selbst ohne Einnahmen aus dem Kohlenstoff. Darüber hinaus können die H<sub>2</sub>-Preise der Dampfreformierung bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t und ab einer Reaktortemperatur von 1200 °C deutlich unterboten werden, mit H<sub>2</sub>-Produktionskosten von unter 1 €/kg H<sub>2</sub>. In diesem Zusammenhang zielt die „Energy Earthshots Initiative“ des U.S. Department of Energy aus dem Jahr 2021 darauf ab, die Produktionskosten von sauberem Wasserstoff innerhalb eines Jahrzehnts auf 1 \$/kg zu senken [321]. Dementsprechend könnte die thermische Erdgaspyrolyse Wasserstoff produzieren, der diese Anforderungen erfüllt, selbst bei dem derzeitigen Strommix. [297]

Wenn 100% erneuerbare Stromquellen zu einem Preis von 2,6 €/kWh und ein Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t angenommen werden, können die H<sub>2</sub>-Produktionskosten durch thermische Pyrolyse mit denen der Dampfreformierung konkurrieren, wenn eine Reaktortemperatur von 1400 °C gewählt wird (Abb. 10.3c). Da jedoch bei einem derart niedrigen Strompreis H<sub>2</sub> durch Elektrolyse für etwa 1,86 €/kg produziert werden kann, ist die Elektrolyse nur geringfügig teurer als die Dampfreformierung (1,30 €/kg H<sub>2</sub> mit CCS) und könnte aufgrund der Netto-Null-CO<sub>2</sub>-Emissionen bevorzugt werden. Aus wirtschaftlicher Sicht machen jedoch hohe Reaktortemperaturen sowie Kohlenstoffverkaufspreise von 500 €/t (bei 1600 °C) oder 1000 €/t (für Temperaturen ≥ 1200 °C) die thermische Pyrolyse zur günstigsten Option. [297]

Um die Prozesse auch ökologisch zu vergleichen, zeigt Abbildung 10.4 die resultierenden CO<sub>2</sub>-Emissionen für die thermische Erdgaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen. Daten für die Elektrolyse [45, 309] und die Dampfreformierung (mit und ohne CCS) [299] werden als Referenz angegeben. [297]

Der aktuelle Strommix in den USA besteht hauptsächlich aus etwa 60,4% Strom aus fossilen Quellen, 21,3% aus erneuerbaren Quellen und 18,3% aus Kernkraft. Diese Kombination von Quellen ergibt einen vergleichsweise CO<sub>2</sub>-intensiven Strommix, der etwa 0,364 kg CO<sub>2e</sub>/kWh verursacht [308] und sowohl bei der Elektrolyse als auch bei der Pyrolyse zu erheblichen CO<sub>2</sub>-Emissionen während der H<sub>2</sub>-Produktion führt (Abb. 10.4a). Da die Wasserelektrolyse 5–7 Mal mehr Energie benötigt [45], haben pyrolytische Prozesse einen deutlichen Vorteil gegenüber der elektrochemischen H<sub>2</sub>-Produktion.

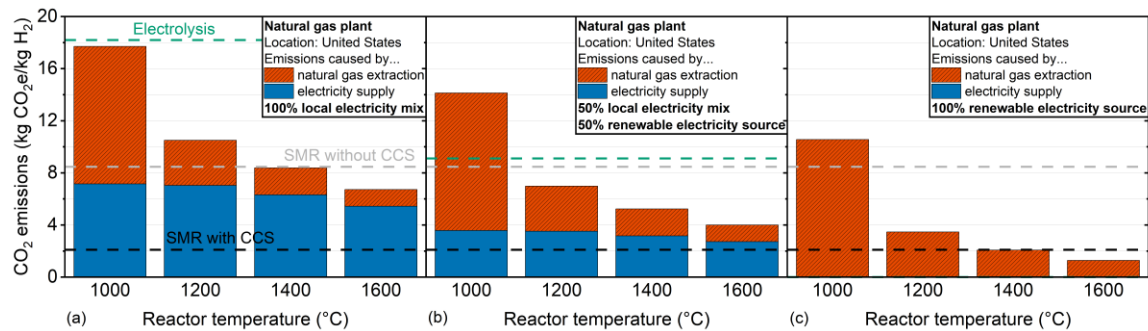


Abbildung 10.4: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Erdgaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100 % lokaler Strommix (a), 50 % lokaler Strommix und 50 % erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100 % erneuerbare Stromquellen (c). CO<sub>2</sub>-Emissionen für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Darüber hinaus kann die Erdgaspyrolyse bei Reaktortemperaturen von über 1400 °C eine CO<sub>2</sub>-Bilanz erreichen, die mit der der Dampfreformierung (ohne CCS) vergleichbar ist, mit Werten von etwa 6 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub>. Der Anteil der CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Erdgasförderung an den Gesamtemissionen pro kg H<sub>2</sub> nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab, unabhängig von der Stromversorgung, da auch die H<sub>2</sub>-Ausbeute zunimmt [66, 229]. [297]

Wird eine weniger CO<sub>2</sub>-intensive Stromversorgung angenommen, nämlich eine Kombination aus 50% aktuellem Strommix und 50% Strom aus erneuerbaren Energien (Abb. 10.4b), führt dies folglich zu einer drastischen Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Elektrolyse um etwa 50% auf ca. 9 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> und damit zu einer ähnlichen CO<sub>2</sub>-Bilanz wie bei der Dampfreformierung. Obwohl die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Erdgasförderung naturgemäß unverändert bleiben, verringert der höhere Anteil an erneuerbaren Energien die gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen des Pyrolyseprozesses. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Erdgaspyrolyse liegen bereits bei einer Reaktortemperatur von 1200 °C unter denen der Dampfreformierung (ohne CCS) und der Wasserelektrolyse und erreichen bei 1600 °C ein Minimum von 4 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub>. Lediglich die Kombination aus Dampfreformierung mit CCS kann dies mit einer CO<sub>2</sub>-Bilanz von etwa 2 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> unterbieten. [297]

Wenn schließlich ausschließlich CO<sub>2</sub>-neutraler Strom aus erneuerbaren Quellen genutzt wird (Abb. 10.4c), resultieren die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Pyrolyse hauptsächlich aus der Erdgasförderung, was bei einer Temperatur von 1600 °C zu signifikant niedrigeren CO<sub>2</sub>-Emissionen von etwa 1 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> führt und damit sogar die Dampfreformierung mit CCS unterbietet. In diesem Fall bleibt jedoch die CO<sub>2</sub>-Bilanz der Elektrolyse, die potenziell vollständig CO<sub>2</sub>-neutralen H<sub>2</sub> produzieren kann, unerreicht. Analog zu den im vorherigen Kapitel diskutierten Erkenntnissen würde ein rein wirtschaftlich getriebenes Prozessdesign dennoch die pyrolytische H<sub>2</sub>-Produktion gegenüber der Elektrolyse bevorzugen, was sich voraussichtlich nur

ändern würde, wenn CO<sub>2</sub>-Emissionen ein Preis zugewiesen wird, beispielsweise in Form einer CO<sub>2</sub>-Steuer oder -Zertifikate. [297]

### 10.1.3 Deutschland

Abbildung 10.5 zeigt die H<sub>2</sub>-Produktionskosten für die thermische Erdgaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur mit variablen Verkaufspreisen für den produzierten Kohlenstoff und unterschiedlichen Stromquellen. Erdgaspreise, Daten zu den Stromquellen und deren jeweiligen Kosten sowie die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromerzeugung stammen aus relevanter Literatur [302, 310, 312]. Darüber hinaus werden die Produktionskosten mittels Elektrolyse [45] und Dampfreformierung (mit und ohne CCS) [299] als Referenz dargestellt. [297]

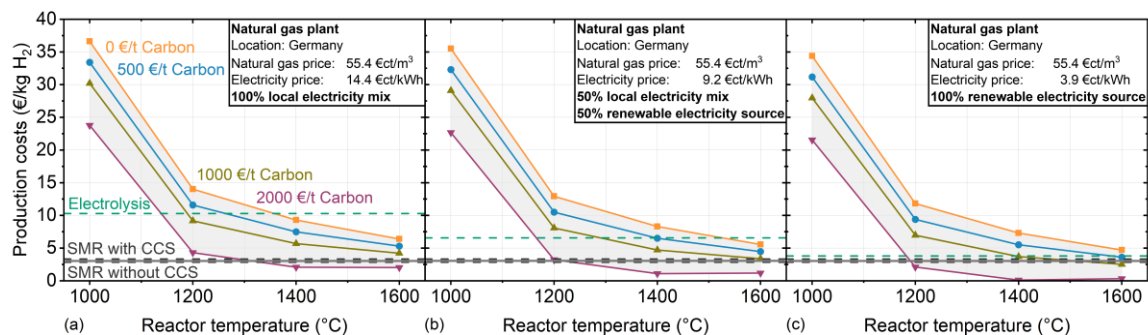


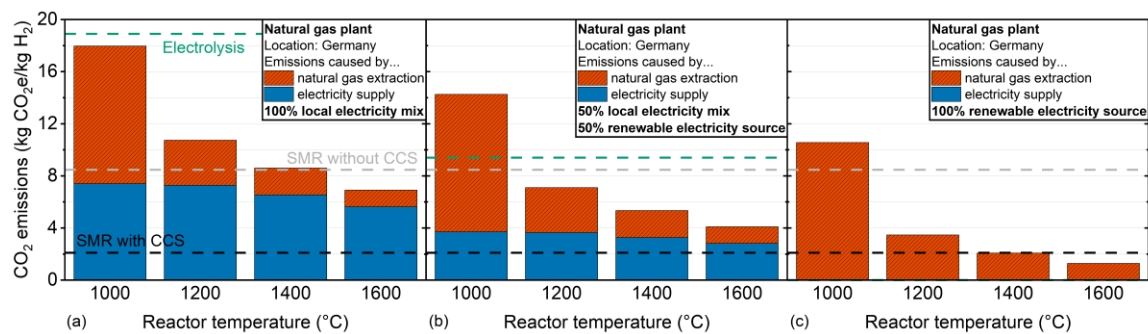
Abbildung 10.5: H<sub>2</sub>-Produktionskosten durch thermische Erdgaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Produktionskosten für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Im Vergleich zu den USA und China sind sowohl der Erdgaspreis als auch der lokale Strompreis in Deutschland deutlich höher. Dies führt generell zu höheren H<sub>2</sub>-Produktionskosten im Vergleich zu den zuvor diskutierten Ländern. In diesem Zusammenhang bleibt die Dampfreformierung fast immer die günstigste Alternative. Bei einem 100% lokalen Strommix ist die Elektrolyse nicht wettbewerbsfähig (Abb. 10.5a), da die H<sub>2</sub>-Preise über 10 €/kg liegen. Die Produktionskosten für H<sub>2</sub> durch Erdgaspyrolyse nähern sich den Kosten der Dampfreformierung (ca. 2,50 €/kg H<sub>2</sub> ohne CCS und ca. 3 €/kg H<sub>2</sub> mit CCS) erst bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C an, was mit erheblichen technischen Herausforderungen verbunden ist, und einem angenommenen Kohlenstoffverkaufspreis von über 1000 €/t. [297]

Die Dekarbonisierung der Stromversorgung senkt den Strompreis, was sich besonders positiv auf die Elektrolyse auswirkt. Diese kann H<sub>2</sub> für etwa 7 €/kg produzieren, wenn 50% des lokalen Strommixes durch CO<sub>2</sub>-neutralen Strom ersetzt werden (Abb. 10.5b), und erreicht sogar fast den Preis der Dampfreformierung (mit CCS) bei 100% CO<sub>2</sub>-neutralem Strom (Abb. 10.5c). Die Erdgaspyrolyse profitiert jedoch

in geringerem Maße von niedrigeren Strompreisen, da sie stark durch den hohen Erdgaspreis in Deutschland bestimmt wird. Unabhängig von der Stromquelle wird der Pyrolyseprozess unter den in dieser Studie betrachteten Parametern erst bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C oder bei hohen Einnahmen aus dem Kohlenstoffverkauf wettbewerbsfähig. [297]

Abbildung 10.6 zeigt die durch thermische Erdgaspyrolyse in Deutschland verursachten CO<sub>2</sub>-Emissionen in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen. Die Daten zur CO<sub>2</sub>-Intensität der Stromquellen stammen aus der Literatur [312]. Ebenfalls werden Daten für die Elektrolyse [45] und die Dampfreformierung (mit und ohne CCS) [299] als Referenz dargestellt. [297]



**Abbildung 10.6:** CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Erdgaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). CO<sub>2</sub>-Emissionen für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Obwohl heute bereits fast 55% des Stroms in Deutschland aus erneuerbaren Energien stammen, ist die Versorgung aufgrund eines erheblichen Anteils von etwa 27% Kohlekraftwerken weiterhin mit signifikanten CO<sub>2</sub>-Emissionen von ca. 0,380 kg CO<sub>2</sub>e/kWh verbunden [312]. Die CO<sub>2</sub>-Bilanz der Stromversorgung in Deutschland ähnelt daher der der USA, weshalb die in Abb. 10.6 dargestellten Trends stark den in Abbildung 10.5 gezeigten Daten ähneln. Beim aktuellen 100% lokalen Strommix (Abb. 10.6a) liegen die CO<sub>2</sub>-Emissionen sowohl der Elektrolyse als auch der Erdgaspyrolyse höher als die der Dampfreformierung (ohne CCS), und die thermische Pyrolyse kann die Dampfreformierung erst bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C unterbieten. Mit einer Kombination aus 50% lokalem Strommix und 50% Strom aus erneuerbaren Quellen (Abb. 10.6b) nähern sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Elektrolyse (ca. 9,50 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub>) denjenigen der Dampfreformierung (ohne CCS) von ca. 8,50 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> an. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Erdgaspyrolyse unterbieten diese Werte bereits bei Reaktortemperaturen von 1200 °C und höher und erreichen ein Minimum von 4 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C. Mit einer Stromversorgung aus 100% erneuerbaren Quellen (Abb. 10.6c) kann die Elektrolyse naturgemäß vollständig CO<sub>2</sub>-neutral betrieben werden,

während die Erdgaspyrolyse mit der Dampfreformierung mit CCS konkurriert oder diese bei 1600 °C sogar unterbietet. [297]

Insgesamt eignet sich die Pyrolyse daher besonders als Schlüsseltechnologie für die H<sub>2</sub>-Produktion während der Dekarbonisierung der Stromversorgung. In Deutschland muss sie jedoch aufgrund des vergleichsweise hohen Erdgaspreises bei einer vollständig CO<sub>2</sub>-freien Stromversorgung sowohl wirtschaftlich als auch ökologisch mit der Elektrolyse konkurrieren, was die Marktbedingungen besonders anspruchsvoll gestaltet. [297]

#### 10.1.4 Saudi-Arabien

Da die Wettbewerbsfähigkeit der Erdgaspyrolyse sowohl vom Erdgaspreis als auch vom Strompreis abhängt, scheinen Länder, die über eine eigene Erdgasproduktion sowie ein großes Potenzial zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen verfügen, besonders geeignete Standorte für die Etablierung großtechnischer Pyrolyseprozesse zu sein. In diesem Zusammenhang sticht Saudi-Arabien aufgrund seiner vergleichsweise niedrigen Energie- und Erdgaspreise sowie seiner etablierten Chemieindustrie hervor. Abbildung 10.7 fasst die H<sub>2</sub>-Produktionskosten für die thermische Erdgaspyrolyse in Saudi-Arabien in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur zusammen, wobei unterschiedliche Verkaufspreise für den produzierten Kohlenstoff und variable Stromquellen berücksichtigt werden. Erdgaspreise, Daten zu den Stromquellen und deren jeweiligen Kosten sowie die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromerzeugung stammen aus relevanter Literatur [302, 313-314]. Darüber hinaus werden die Produktionskosten mittels Elektrolyse [45] und Dampfreformierung (mit und ohne CCS) [299] als Referenz dargestellt. [297]

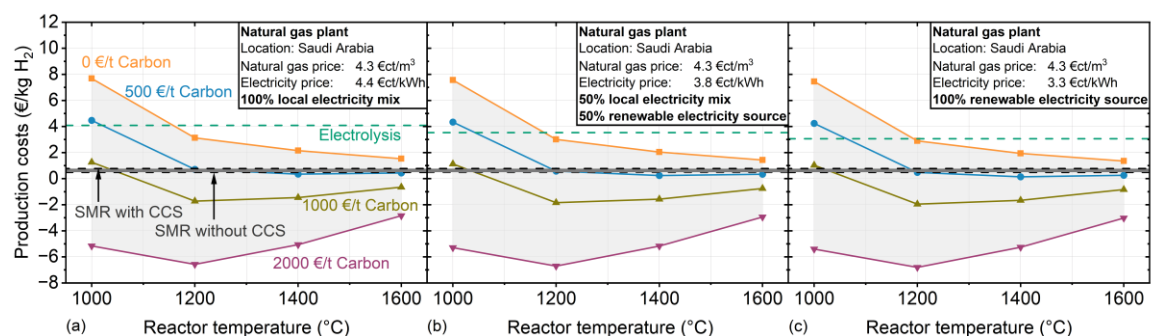


Abbildung 10.7: H<sub>2</sub>-Produktionskosten durch thermische Erdgaspyrolyse in Saudi-Arabien in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Produktionskosten für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

In Saudi-Arabien wird Strom hauptsächlich in Gas- und Ölkraftwerken erzeugt (mit einem Anteil von 61% bzw. 39%), was mit Emissionen von etwa 0,7 kg CO<sub>2</sub>e/kWh verbunden ist [322]. Unter den in der vorliegenden Studie betrachteten Ländern

weist Saudi-Arabien den Strommix mit den höchsten CO<sub>2</sub>-Emissionen auf. Da der durchschnittliche Strompreis bereits bei niedrigen 4,4 €/kWh liegt [313-314], hat eine Transformation der Stromversorgung einen geringeren Einfluss auf den Strompreis im Vergleich zu den anderen hier betrachteten Ländern und senkt den Strompreis bei Nutzung ausschließlich erneuerbarer Energiequellen lediglich um 25% auf 3,3 €/kWh [302]. Da die günstige Energieversorgung auf einen vergleichsweise niedrigen Erdgaspreis von etwa 4,3 €/m<sup>3</sup> trifft, ist die Erdgaspyrolyse zur H<sub>2</sub>-Produktion für alle betrachteten Energiemixe wirtschaftlich vorteilhafter als die Elektrolyse, solange die Reaktortemperatur 1200 °C oder höher beträgt, selbst ohne Berücksichtigung von Einnahmen aus dem Kohlenstoff. [297]

Mit H<sub>2</sub>-Produktionskosten von weniger als 2 €/kg H<sub>2</sub> ist der Betrieb eines Pyrolysereaktors bei 1600 °C unter Nutzung des lokalen Energiemixes (Abb. 10.7a) direkt konkurrenzfähig mit der Dampfreformierung (ohne Einnahmen aus Kohlenstoff) oder sogar günstiger, wenn ein Kohlenstoffverkaufspreis von mindestens 500 €/t angenommen wird. Die Wasserelektrolyse hingegen führt aufgrund des höheren Energiebedarfs zu H<sub>2</sub>-Produktionskosten von etwa 4 €/kg H<sub>2</sub>. Während dieser Wert mehr als doppelt so hoch ist wie die Produktionskosten der Pyrolyse, ist er dennoch deutlich niedriger als die H<sub>2</sub>-Produktionskosten der Elektrolyse unter Nutzung des lokalen Energiemixes in jedem anderen hier betrachteten Land. Dies unterstreicht die Eignung Saudi-Arabiens als potenziellen Standort für die H<sub>2</sub>-Produktion sowohl durch Elektrolyse als auch durch Erdgaspyrolyse, schon unter den aktuellen Rahmenbedingungen. Bemerkenswerterweise können für alle in dieser Studie betrachteten Strommixe negative H<sub>2</sub>-Produktionskosten auftreten, wenn ein Kohlenstoffverkaufspreis von mindestens 1000 €/t angenommen wird (grüne Kurven in Abb. 10.7a–c). Die Prozesssimulationen sagen lokale Minima der H<sub>2</sub>-Produktionskosten bei einer Reaktortemperatur von 1200 °C sowie einem Kohlenstoffpreis von 1000 €/t und 2000 €/t voraus. Ein hypothetisches globales Minimum von -6,80 €/kg H<sub>2</sub> wird für den Reaktorbetrieb bei 1200 °C und einem Kohlenstoffpreis von 2000 €/t mit erneuerbarer Energie erreicht (Abb. 10.7c). [297]

Da die Stromerzeugung in Saudi-Arabien derzeit mit hohen Emissionen verbunden ist, müssen die CO<sub>2</sub>-Bilanzen aller Prozesse berücksichtigt werden. Abbildung 9 zeigt daher die CO<sub>2</sub>-Emissionen, die durch thermische Erdgaspyrolyse in Saudi-Arabien in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen entstehen. Daten für Elektrolyse [45] und Dampfreformierung (mit und ohne CCS) [299] werden als Referenz dargestellt. [297]



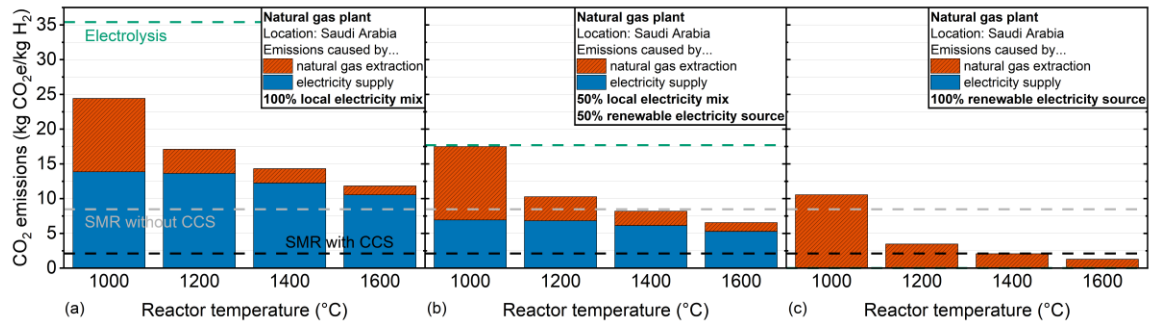


Abbildung 10.8: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Erdgaspyrolyse in Saudi-Arabien in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). CO<sub>2</sub>-Emissionen für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Aufgrund der vergleichsweise CO<sub>2</sub>-intensiven Stromversorgung verursacht die energieintensive Elektrolyse, sofern kein Strom aus 100% erneuerbaren Quellen genutzt wird, durchgehend mehr CO<sub>2</sub>-Emissionen als die Dampfreformierung und die Pyrolyse, mit bis zu 35 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> (bei einem 100% lokalen Strommix, Abb. 10.8a). Die Erdgaspyrolyse ist hingegen bei der aktuellen Stromversorgung CO<sub>2</sub>-intensiver als die Dampfreformierung. Dies bedeutet, dass beide alternativen H<sub>2</sub>-Produktionswege derzeit mehr Emissionen verursachen würden als der konventionelle Ansatz (Abb. 10.8a). [297]

Die Erdgaspyrolyse kann aus ökologischer Sicht erst an die Dampfreformierung heranreichen, wenn eine Stromversorgung aus 50% des aktuellen Strommixes und 50% erneuerbaren Quellen gewählt wird und die Reaktortemperaturen mindestens 1200 °C betragen (Abb. 10.8b). Mit weniger als 2,5 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> bleibt die Dampfreformierung mit CCS bei diesem Strommix die CO<sub>2</sub>-effizienteste Route. Im Szenario mit 100% erneuerbaren Quellen kann die Pyrolyse die Dampfreformierung mit CCS in Bezug auf CO<sub>2</sub>-Emissionen bei Reaktortemperaturen von 1400 °C und darüber unterbieten (Abb. 10.8c). [297]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Wasserstoff in Saudi-Arabien bereits heute vergleichsweise kostengünstig produziert werden kann, unabhängig von der Produktionsmethode. Werden jedoch die globalen Klimaziele berücksichtigt, die darauf abzielen, CO<sub>2</sub>-Emissionen so weit wie möglich zu vermeiden, ist eine drastische Dekarbonisierung der Stromversorgung erforderlich. Andernfalls bleibt die moderne Dampfreformierung mit etwa 9 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> klimafreundlicher als Elektrolyse und Pyrolyse. Im Gegensatz zur Elektrolyse kann die Erdgaspyrolyse die Dampfreformierung nicht nur ökologisch, sondern auch wirtschaftlich übertreffen, wenn der produzierte Kohlenstoff für mehr als 500 €/t verkauft werden kann. [297]

### 10.1.5 Überblick der Standorte

Um die oben ausführlich diskutierten Fallstudien zu vergleichen, fasst Tabelle 10.2 die H<sub>2</sub>-Produktionskosten durch Erdgaspyrolyse, Elektrolyse (jeweils mit einem 100% lokalen Strommix und Strom aus 100% erneuerbaren Quellen) sowie Dampfreformierung (mit und ohne CCS) für jedes Land zusammen. Die Produktionskosten werden unter der Annahme von Kohlenstoffverkaufspreisen von 500 €/t und 1000 €/t angegeben. Diese Preise wurden auf der Grundlage früherer Veröffentlichungen ausgewählt, die die Machbarkeit eines kohlenstoffhaltigen Festbetts während der Pyrolyse untersucht haben und erste Hinweise auf die Qualität des anfallenden Kohlenstoffs liefern [123, 229]. Insbesondere wurde Acetylenkoks verwendet, der potenziell als eine Form von Carbon Black zu den oben genannten Preisen vermarktet werden könnte. Für die Produktionskosten der thermischen Pyrolyse wird außerdem die entsprechende Reaktortemperatur angegeben. Diese entspricht entweder der niedrigsten Temperatur, bei der der Pyrolyseprozess andere Technologien in Bezug auf die Preisniveaus unterbietet, oder, falls die Erdgaspyrolyse nicht mit den konventionellen Methoden konkurrieren kann, der Temperatur, bei der die niedrigsten Produktionskosten mit dem jeweiligen Strommix erreicht werden könnten. Es sei darauf hingewiesen, dass, wie bereits in den vorherigen Kapiteln erläutert, angenommen wurde, dass die Produktionskosten von H<sub>2</sub> mittels Dampfreformierung unabhängig vom Strommix sind, da der Reaktor üblicherweise durch autotherme Verbrennung beheizt wird [31]. [297]

Im Vergleich sticht Saudi-Arabien mit den bei weitem niedrigsten H<sub>2</sub>-Preisen aus den in der vorliegenden Studie betrachteten Fällen hervor: Mit dem aktuellen lokalen Strommix und einem vergleichsweise niedrigen Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t können Produktionskosten von nur 0,35 €/kg H<sub>2</sub> durch Pyrolyse bei einer Reaktortemperatur von 1400 °C erreicht werden. Unter den hier diskutierten Prozessen macht dies die Pyrolyse zur kostengünstigsten H<sub>2</sub>-Produktionsroute. Darüber hinaus unterbietet der thermische Pyrolyseprozess bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t die Kosten aller anderen Prozesse bereits bei einer Reaktortemperatur von 1200 °C. Mit dem aktuellen Strommix in Saudi-Arabien würden negative H<sub>2</sub>-Produktionskosten von bis zu -1,72 €/kg erreicht. Selbst bei einer 100% CO<sub>2</sub>-neutralen Stromerzeugung ist die thermische Pyrolyse wirtschaftlich bereits bei einer Reaktortemperatur von 1200 °C am günstigsten, was zu H<sub>2</sub>-Produktionskosten von 0,48 €/kg H<sub>2</sub> (500 €/t Kohlenstoff) bzw. -1,95 €/kg H<sub>2</sub> (1000 €/t Kohlenstoff) führt. Lediglich die Dampfreformierung ohne CCS ermöglicht ähnliche H<sub>2</sub>-Kosten, während die Preise für H<sub>2</sub> aus Elektrolyse immer über 3 €/kg H<sub>2</sub> liegen, unabhängig vom Energiemix. [297]

Die zweitniedrigsten Preise für H<sub>2</sub> aus Pyrolyse können in den USA erzielt werden, wo bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t Produktionskosten von 0,82



€/kg H<sub>2</sub> mit erneuerbarem Strom und einer Reaktortemperatur von 1600 °C möglich sind. Diese Kosten liegen deutlich unter den Preisen für H<sub>2</sub> aus Elektrolyse (1,86 €/kg) oder Dampfreformierung mit CCS (1,30 €/kg).

**Tabelle 10.2: Kosten für die Wasserstoffproduktion durch Erdgaspyrolyse mit einem 100% lokalen Strommix und einer theoretischen 100% Stromversorgung aus erneuerbaren Quellen bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t und 1000 €/t. Die entsprechende Reaktortemperatur wird in Klammern angegeben. Daten zu den Produktionskosten von Wasserstoff durch Elektrolyse und Dampfreformierung (ohne und mit CCS) werden als Referenz angegeben. GER: Deutschland; SA: Saudi-Arabien. Übernommen aus Çelik et al. [297].**

Minimale H <sub>2</sub> -Produktionskosten (€/kg H <sub>2</sub> )						
Ort	Pyrolyse		Elektrolyse		Dampfreformierung	
	Lokaler Strom-mix	Erneuerbarer Strom	Lokaler Strom-mix	Erneuerbarer Strom	ohne CCS	mit CCS
H <sub>2</sub> -Produktionskosten (€/kg H <sub>2</sub> ) bei einem Kohlenstoffpreis von 500 €/t Kohlenstoff						
China	3.00 (1600 °C)	2.17 (1600 °C)	5.43	1.79	1.96	2.37
USA	1.63 (1600 °C)	0.82 (1600 °C)	5.41	1.86	0.97	1.30
GER	5.31 (1600 °C)	3.61 (1600 °C)	10.29	3.79	2.84	3.32
SA	0.35 (1400 °C)	0.48 (1200 °C)	4.02	3.06	0.48	0.77
H <sub>2</sub> -Produktionskosten (€/kg H <sub>2</sub> ) bei einem Kohlenstoffpreis von 1000 €/t Kohlenstoff						
China	1.91 (1600 °C)	1.49 (1400 °C)	5.43	1.79	1.96	2.37
USA	0.78 (1200 °C)	-0.27 (1200 °C)	5.41	1.86	0.97	1.30
GER	4.22 (1600 °C)	2.52 (1600 °C)	10.29	3.79	2.84	3.32
SA	-1.72 (1200 °C)	-1.95 (1200 °C)	4.02	3.06	0.48	0.77

Wird ein Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t angenommen, reicht bereits eine Reaktortemperatur von 1200 °C mit erneuerbarem Strom aus, um mit theoretisch negativen H<sub>2</sub>-Produktionskosten von -0,27 €/kg H<sub>2</sub> die alternativen Technologien wirtschaftlich zu übertreffen. [297]

Bemerkenswert ist, dass angesichts des hohen technologischen Reifegrads von Pyrolyseprozessen – beispielsweise wird auf den erfolgreichen Betrieb einer Pilotanlage zur Erdgaspyrolyse von BASF verwiesen, deren Aufbau Ende 2020 in Ludwigshafen, Deutschland, abgeschlossen wurde [136] – die Aussichten ausgezeichnet sind, dass die Erdgaspyrolyse das „American Hydrogen Shot“-Ziel des US-Energieministeriums von 2021 erfüllen wird, nämlich die Produktion von 1 kg Wasserstoff für weniger als 1 \$ innerhalb eines Jahrzehnts [321]. Zusammenfassend sind sowohl die USA als auch Saudi-Arabien potenziell profitable Standorte für die Etablierung eines Pyrolyseprozesses. [297]

In China liegen die minimalen Kosten für H<sub>2</sub> aus Erdgaspyrolyse mit erneuerbarem Strom bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t (2,17 €/kg H<sub>2</sub> bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C) leicht unter den Kosten der Dampfreformierung mit CCS (2,37 €/kg H<sub>2</sub>). Beide Prozesse können jedoch von der Elektrolyse (1,79 €/kg H<sub>2</sub>) unterboten werden, wenn der Strom aus erneuerbaren Quellen stammt. Im Gegensatz dazu wird die Pyrolyse wirtschaftlich etwas attraktiver als Elektrolyse und Dampfreformierung, wenn ein Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t angenommen wird. Da der Preisunterschied zur Elektrolyse jedoch nur marginal ist, würde diese aufgrund ihrer Netto-Null-CO<sub>2</sub>-Emissionen wahrscheinlich bevorzugt. [297]

In Deutschland ist die Pyrolyse bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t immer teurer als die Dampfreformierung, sowohl mit als auch ohne CCS. Die Produktionskosten von Wasserstoff durch Elektrolyse (3,79 €/kg H<sub>2</sub>) mit Strom aus erneuerbaren Quellen sind zudem nur geringfügig höher als die der Erdgaspyrolyse (3,61 €/kg H<sub>2</sub>). Bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t wird die Pyrolyse theoretisch zur wirtschaftlich attraktivsten Option mit 2,52 €/kg H<sub>2</sub>, jedoch ist eine anspruchsvolle Reaktortemperatur von 1600 °C erforderlich, um diese Produktionskosten zu erreichen. Insgesamt hat Deutschland bei weitem die höchsten H<sub>2</sub>-Produktionskosten aller in dieser Arbeit betrachteten Länder. Daher könnte ein potenzieller H<sub>2</sub>-Import kostengünstiger sein. [297]

Obwohl in Ländern wie China oder Deutschland die Elektrolyse unter rein wirtschaftlichen Aspekten attraktiver erscheint als andere Technologien, ist die CO<sub>2</sub>-Bilanz nur dann besser, wenn die Stromversorgung vollständig emissionsfrei ist. Im Vergleich dazu kann die Erdgaspyrolyse selbst bei emissionsintensiveren Stromquellen deutlich weniger CO<sub>2</sub> emittieren, da sie einen niedrigeren Energieverbrauch hat. Um dies detaillierter zu analysieren, bietet Tabelle 10.3 eine Übersicht über die durch die Gesamtprozesse verursachten CO<sub>2</sub>-Emissionen, d. h. für Erdgaspyrolyse, Elektrolyse (jeweils mit einem 100% lokalen Strommix und Strom aus 100% erneuerbaren Quellen) sowie Dampfreformierung (mit und ohne CCS) in jedem Land. Für die Emissionen der thermischen Pyrolyse wird jeweils die entsprechende Reaktortemperatur angegeben. Wie oben diskutiert, können die geringsten Emissionen immer bei einer Reaktortemperatur von 1600 °C erreicht werden, die daher für den Fall einer lokalen Stromversorgung angenommen wird. Bei der Nutzung erneuerbarer Energien wird die niedrigste Reaktortemperatur angenommen, bei der die Erdgaspyrolyse die H<sub>2</sub>-Preise der Dampfreformierung mit CCS unterbieten kann, nämlich 1400 °C. Darüber hinaus wurde angenommen, dass die Emissionen der Dampfreformierung unabhängig vom Strommix sind, da der Reaktor üblicherweise durch autotherme Verbrennung beheizt wird [31]. [297]

Mit der aktuellen lokalen Stromversorgung verursacht die Erdgaspyrolyse in allen in dieser Studie betrachteten Ländern deutlich weniger Emissionen als die Elektrolyse. Insbesondere verursacht die Elektrolyse etwa dreimal mehr CO<sub>2</sub>-Äquivalente pro Kilogramm produziertem H<sub>2</sub> im Vergleich zur thermischen Pyrolyse.

**Tabelle 10.3: Emissionen bei der Wasserstoffproduktion durch Erdgaspyrolyse mit einem 100% lokalen Strommix und einer theoretischen 100% Stromversorgung aus erneuerbaren Quellen. Die entsprechende Reaktortemperatur wird in Klammern angegeben. Daten zu den Emissionen der Elektrolyse und der Dampfreformierung (ohne und mit CCS) werden als Referenz dargestellt. GER: Deutschland; SA: Saudi-Arabien. Übernommen aus Çelik et al. [297].**

Emissionen (kg CO <sub>2</sub> e/kg H <sub>2</sub> )						
Ort	Pyrolyse		Elektrolyse		Dampfreformierung	
	Lokaler Strommix	Erneuerbarer Strom	Lokaler Strommix	Erneuerbarer Strom	ohne CCS	mit CCS
China	10.01 (1600 °C)	2.07 (1400 °C)	29.25	0	8.47	2.10
USA	6.72 (1600 °C)	2.07 (1400 °C)	18.20	0	8.47	2.10
GER	6.90 (1600 °C)	2.07 (1400 °C)	18.90	0	8.47	2.10
SA	11.82 (1600 °C)	2.07 (1400 °C)	35.40	0	8.47	2.10

Bemerkenswert ist, dass nur eine vollständig erneuerbare Stromversorgung eine emissionsfreie H<sub>2</sub>-Produktion durch Elektrolyse gewährleisten kann. Mit dem aktuellen Strommix ist die Dampfreformierung mit CCS die ökologisch vorteilhafteste Option für die H<sub>2</sub>-Produktion, insbesondere in Ländern mit emissionsintensiver Stromversorgung wie China oder Saudi-Arabien. In diesen beiden Ländern verursacht die Pyrolyse mehr Emissionen als die Dampfreformierung ohne CCS. In Ländern mit einer vergleichsweise emissionsarmen Stromversorgung, wie den USA und Deutschland, ist die Erdgaspyrolyse jedoch bereits mit dem aktuellen lokalen Strommix ökologisch günstiger als die Dampfreformierung ohne CCS. Dieser Vorteil wird noch deutlicher, wenn der Strom aus erneuerbaren Quellen stammt; in diesem Fall kann die Erdgaspyrolyse (mit 2,07 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub>) die Emissionen der Dampfreformierung mit CCS (2,10 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub>) bereits bei einer Reaktortemperatur von 1400 °C unterbieten. Wird die Reaktortemperatur weiter auf 1600 °C erhöht, wird mit 1,28 kg CO<sub>2</sub>e/kg H<sub>2</sub> das untere Limit für die Erdgaspyrolyse erreicht, was den Unterschied zur Dampfreformierung weiter vergrößert. Zusammenfassend bietet sich die thermische Erdgaspyrolyse aus ökologischer Sicht als Brückentechnologie zwischen der aktuellen Dampfreformierung und der zukünftigen Elektrolyse an, die erst dann ökologisch sinnvoll wird, wenn die Stromversorgung ausreichend dekarbonisiert ist. Selbst wenn eine vollständig emissionsfreie Stromversorgung realisiert wird, könnten wirtschaftliche Überlegungen weiterhin zugunsten der Erdgaspyrolyse sprechen, da sie insbesondere in Regionen mit niedrigen Kosten für Erdgas oder Strom deutlich günstiger sein kann als die Elektrolyse. [297]

## 10.2 Biogas-zu-Synthesegas

Im Folgenden werden die Ergebnisse für einen Biogas-zu-Synthesegas-Prozess dargestellt, wobei China, die Vereinigten Staaten von Amerika, Deutschland sowie Türkei als potentielle Standorte betrachtet werden.

### 10.2.1 China

China verfügt über ein erhebliches Potenzial für die Biogasproduktion, wobei landwirtschaftliche Rückstände und organische Abfälle die Hauptquellen für Biomasse darstellen [304, 323]. Die Nutzung von Biogas wird weiterhin diskutiert, wobei die Energieerzeugung derzeit das Hauptziel der Biogasindustrie ist [304]. Biogas-to-Chemicals-Prozesse wären jedoch vorteilhafter, da sie CO<sub>2</sub> direkt in wertvolle Chemikalien umwandeln können, anstatt es wie bei Verbrennungsprozessen, beispielsweise in Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen, erneut freizusetzen. In diesem Zusammenhang veranschaulicht Abbildung 10.9 die Synthesegasproduktionskosten für die thermische Biogaspolyolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur, wobei variable Verkaufspreise für den produzierten Kohlenstoff und unterschiedliche Stromquellen berücksichtigt werden. Lokale Biogaspreise, Daten zu den Stromquellen und deren jeweiligen Kosten sowie die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromerzeugung stammen aus relevanter Literatur [301-305]. Darüber hinaus werden die entsprechenden Produktionskosten durch Dampfreformierung [299] sowie Kohlevergasung, die die Hauptproduktionsroute für Synthesegas in China darstellt [324], als Referenz dargestellt (unter der Annahme eines konstanten Kohlepreises von 92,26 € [320] für alle in dieser Studie betrachteten Länder). Es sei darauf hingewiesen, dass der Übersichtlichkeit halber in diesem Abschnitt nur die Ergebnisse mit CCS dargestellt werden. Die Ergebnisse für konventionelle Synthesegasproduktionsrouten ohne CCS sind in der Literatur dargestellt. [297]

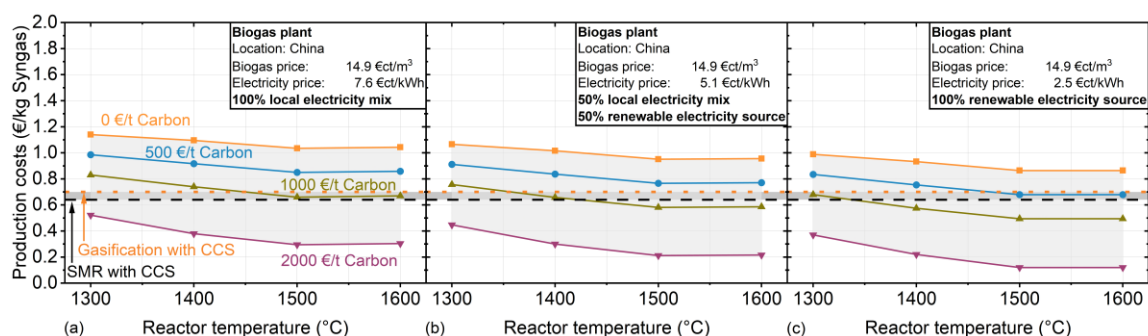


Abbildung 10.9: Synthesegasproduktionskosten durch thermische Biogaspolyolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Aufgrund einer umfangreichen Landwirtschaft und günstiger Energiepreise ist die Biogasproduktion in China vergleichsweise kostengünstig [304]. Dennoch müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt sein, um die Rentabilität des Biogas-zu-Synthesegas-Prozesses sicherzustellen. Aus technischer Sicht ist eine Reaktortemperatur von 1500 °C erforderlich, da dies nicht nur eine nahezu vollständige Umsetzung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> ermöglicht [229], sondern auch ein H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 2:1 erreicht und generell den Betriebszustand mit den günstigsten Synthesegasproduktionskosten darstellt. Die Produktionskosten hängen jedoch auch stark vom Strompreis ab. Beispielsweise sind beim aktuellen lokalen Strommix (Abb. 10.9a) Kohlenstoffverkaufspreise von mindestens 1000 €/t erforderlich, um die wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit mit konventionellen Synthesegasproduktionsmethoden mit CCS sicherzustellen, die Synthesegas für 0,68 €/kg (Dampfreformierung) bzw. 0,70 €/kg (Kohlevergasung) herstellen können [320]. Mit einer Kombination aus 50% lokalem Strommix und 50% erneuerbaren Stromquellen (Abb. 10.9b) können Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Pyrolyse von weniger als 0,80 €/kg bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t und Reaktortemperaturen von 1500 °C oder höher erreicht werden. Nur wenn der Strom zu 100% aus erneuerbaren Quellen bereitgestellt wird (Abb. 10.9c), was einem Strompreis von 2,5 €/kWh entspricht, erreicht die thermische Pyrolyse ungefähr das gleiche Preisniveau wie die Dampfreformierung und Kohlevergasung, beide mit CCS, bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t. Ohne Vermarktung des Kohlenstoffs (entsprechend 0 €/t Kohlenstoff) bleibt der Prozess teurer als die konventionellen Synthesegasproduktionsmethoden. Dies könnte sich jedoch im Falle einer CO<sub>2</sub>-Besteuerung ändern, die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde, aber das Potenzial hat, den Preis für Synthesegas aus Kohlevergasung um den Faktor zwei zu erhöhen [320]. [297]

Die Vermeidung von CO<sub>2</sub>-Emissionen ist daher der wesentliche Vorteil der BiogaspYROLYSE, da beispielsweise ein potenzieller Kohlenstoffspeicher durch die Umsetzung von CO<sub>2</sub> realisiert werden kann [229]. Die gesamte CO<sub>2</sub>-Bilanz hängt jedoch stark von externen und prozessbezogenen Parametern ab. Abbildung 10.10 zeigt daher die resultierenden CO<sub>2</sub>-Quellen und -Senken aufgrund der Stromversorgung, der H<sub>2</sub>-Verdünnung (angenommen bereitgestellt durch Dampfreformierung mit CCS, um ein H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 2:1 im Produktgas sicherzustellen), der CO<sub>2</sub>-Fixierung durch Biomasse sowie die gesamte CO<sub>2</sub>-Bilanz für die thermische BiogaspYROLYSE in China in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur und für unterschiedliche Stromquellen. Daten zur Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz angegeben [320]. [297]

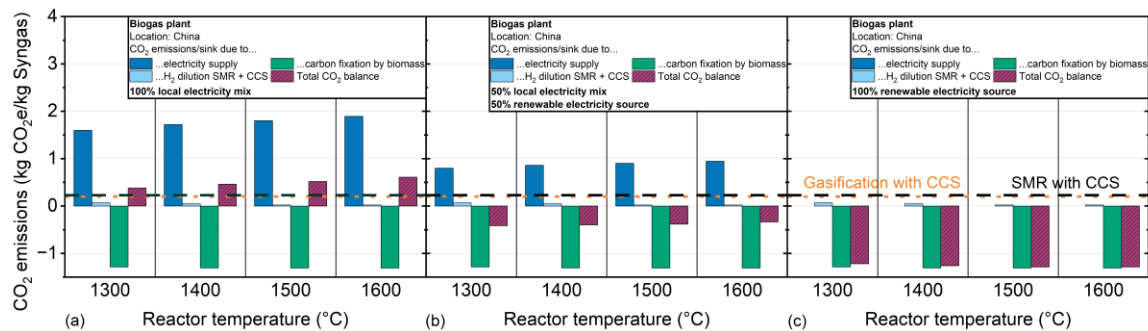


Abbildung 10.10: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Biogaspyrolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Bei Annahme der lokalen, vergleichsweise emissionsintensiven Stromversorgung mit 0,585 kg CO<sub>2</sub>e/kWh [305], produziert die hypothetische Biogasanlage mit dem aktuellen chinesischen Strommix immer noch etwa 0,4 bis 0,6 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente pro Kilogramm produziertes Synthesegas (Abb. 10.10a). Die CO<sub>2</sub>-Senke durch die Kohlenstofffixierung in der Biomasse kann diese Emissionen nicht ausgleichen. Wird jedoch CCS verwendet, liegen die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Dampfreformierung und Kohlevergasung etwa 0,2 kg CO<sub>2</sub>e/kg Synthesegas unter denen der Biogaspyrolyse. Erst wenn die Stromversorgung zumindest teilweise dekarbonisiert wird, wird die gesamte CO<sub>2</sub>-Bilanz der Biogaspyrolyse negativ, wodurch der Prozess als CO<sub>2</sub>-Senke dienen kann. Insbesondere können pro Kilogramm produziertes Synthesegas bis zu 0,4 kg CO<sub>2</sub> (bei 50% erneuerbaren Stromquellen und 50% lokalem Strommix, Abb. 10.10b) oder über 1 kg CO<sub>2</sub> (bei 100% erneuerbaren Stromquellen, Abb. 10.10c) aus der Umwelt entfernt werden. Das enorme Potenzial, atmosphärischen Kohlenstoff einzufangen, macht die Biogaspyrolyse ökologisch weitaus attraktiver als konventionelle Prozesse, selbst wenn diese durch CCS ergänzt werden. [297]

### 10.2.2 Vereinigte Staaten von Amerika

Abbildung 10.11 veranschaulicht die Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur mit variablen Verkaufspreisen für den produzierten Kohlenstoff und unterschiedlichen Stromquellen. Lokale Biogaspreise, Daten zu den Stromquellen und deren jeweiligen Kosten sowie die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromerzeugung stammen aus relevanter Literatur [302, 306-309]. Darüber hinaus werden als Referenz die entsprechenden Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) angegeben [299, 320]. [297]

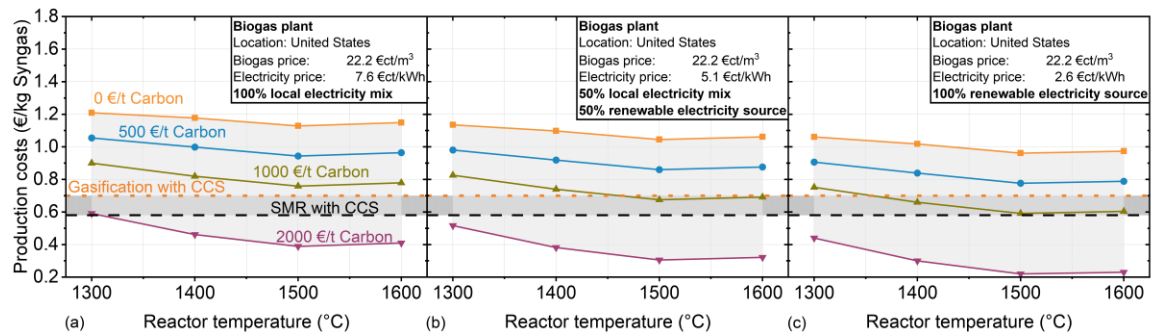
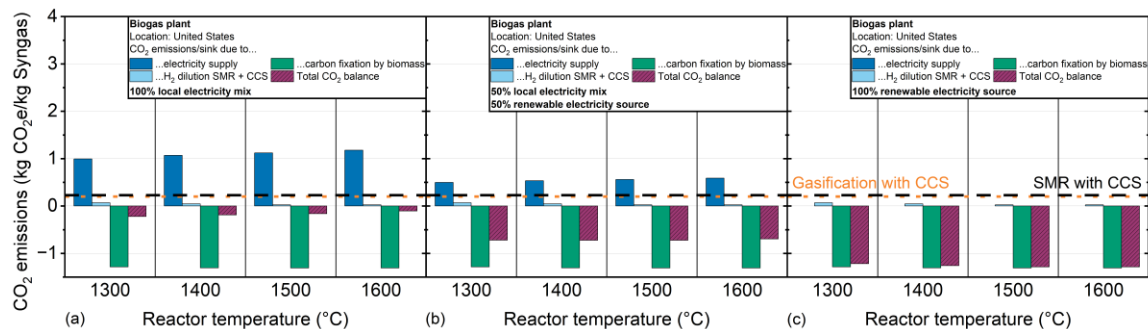


Abbildung 10.11: Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Aufgrund niedriger Stromkosten und einer großen Verfügbarkeit von Biomasse, die kostengünstig in Biogas umgewandelt werden kann [306], kann Synthesegas vergleichsweise kosteneffizient produziert werden. Die niedrigsten Produktionskosten können unabhängig vom Strompreis oder den Kohlenstoffpreisen bei einer Reaktortemperatur von 1500 °C erreicht werden. Bei einem Strommix von 100% lokaler Zusammensetzung (Abb. 10.11a) muss der während der thermischen Pyrolyse erzeugte Kohlenstoff für mindestens 1000 €/t verkauft werden, um Produktionskosten von weniger als 0,80 €/kg Synthesegas zu ermöglichen. Diese Kosten liegen jedoch immer noch über denen der Synthesegasproduktion durch Vergasung mit CCS (0,70 €/kg Synthesegas) und deutlich über denen der Dampfreformierung mit CCS (0,58 €/kg Synthesegas). Mit dem aktuellen Strommix kann die Biogaspyrolyse kaum mit konventionellen Methoden konkurrieren. Erst mit einem steigenden Anteil erneuerbarer Energien in der Stromversorgung und damit günstigeren Strompreisen in den Vereinigten Staaten können Produktionskosten von weniger als 0,70 €/kg Synthesegas bei einem Mix aus 50% lokalem Strom und 50% Strom aus erneuerbaren Energien (Abb. 10.11b) oder weniger als 0,60 €/kg Synthesegas bei einer Stromversorgung aus 100% erneuerbaren Quellen (Abb. 10.11c) erreicht werden. Hierbei wird ein Kohlenstoffpreis von 1000 €/t angenommen. Wird der Kohlenstoff hingegen nur für 500 €/t verkauft, können konventionelle Methoden mit CCS wirtschaftlich nicht geschlagen werden, solange keine CO<sub>2</sub>-Besteuerung eingeführt wird. Nur bei einem theoretischen Kohlenstoffpreis von 2000 €/t wären hypothetische Produktionspreise für Synthesegas von etwa 0,20 €/kg (bei einer Stromversorgung ausschließlich aus erneuerbaren Quellen) möglich, die weit unter den Produktionskosten konventioneller Routen selbst ohne CCS liegen würden. [297]

Im Gegensatz dazu ist die Biogaspyrolyse aus ökologischer Sicht äußerst attraktiv. Abbildung 10.12 zeigt die resultierenden CO<sub>2</sub>-Quellen und -Senken aufgrund der Stromversorgung, der H<sub>2</sub>-Verdünnung, der CO<sub>2</sub>-Fixierung durch Biomasse sowie

die gesamte CO<sub>2</sub>-Bilanz für die thermische Biogaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur und unter Berücksichtigung unterschiedlicher Stromquellen. Daten zur Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz angegeben [320]. [297]



**Abbildung 10.12:** CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Biogaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Im Vergleich zu China (Abb. 10.10) verursacht die derzeitige lokale Stromproduktion in den USA deutlich niedrigere Treibhausgasemissionen, nämlich 0,364 kg CO<sub>2</sub>e/kWh [309]. Daher stellt die Synthesegasproduktion durch Biogaspyrolyse bereits bei der aktuellen Stromversorgung eine CO<sub>2</sub>-Senke dar. Im Hinblick auf CO<sub>2</sub>-Emissionen ist der Prozess bei allen hier betrachteten Stromzusammensetzungen stets umweltfreundlicher als die konventionellen Routen. Während mit dem aktuellen Strommix (Abb. 10.12a) nur etwa 0,1 bis 0,2 kg CO<sub>2</sub>/kg Synthesegas aus der Umwelt entfernt werden können, lassen sich mit einer vollständig emissionsneutralen Stromversorgung (Abb. 10.12c) über 1 kg CO<sub>2</sub>/kg Synthesegas fixieren. [297]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Kohlenstoffbindung durch Biogaspyrolyse in den USA bereits heute realisiert werden kann, jedoch wirtschaftlich noch nicht tragfähig ist. Erst eine CO<sub>2</sub>-neutrale und kostengünstigere Stromversorgung oder eine hochwertige Verwertung des Kohlenstoffs können einen wirtschaftlich und ökologisch tragfähigen Prozess gewährleisten. Darüber hinaus müssen auch die unterschiedlichen Produktionskapazitäten zwischen der Biogasnutzung und konventionellen Synthesegasproduktionsprozessen berücksichtigt werden. Diese werden im letzten Abschnitt diskutiert. [297]

### 10.2.3 Deutschland

Abbildung 10.13 zeigt die Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur mit variablen Verkaufspreisen für den produzierten Kohlenstoff und



unterschiedlichen Stromquellen. Lokale Biogaspreise, Daten zu den Stromquellen und deren jeweiligen Kosten sowie die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromerzeugung stammen aus relevanter Literatur [302, 310-312]. Darüber hinaus werden die entsprechenden Produktionskosten für die Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) als Referenz dargestellt [299, 320]. [297]

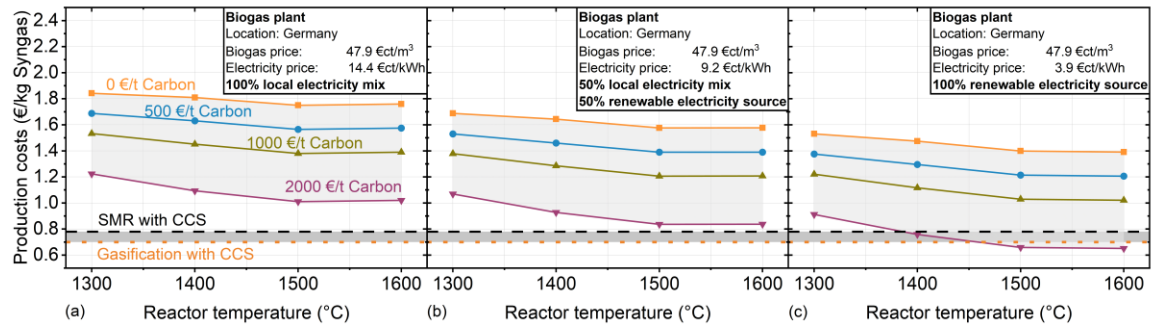


Abbildung 10.13: Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Reaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Obwohl Deutschland über ein erhebliches Biomassepotenzial verfügt [311], machen die aktuellen Preise und Kosten für Energie den profitablen Betrieb einer potenziellen Biogas-zu-Synthesegas-Anlage schwierig. Beispielsweise liegen die Produktionskosten für Synthesegas bei allen hier betrachteten Stromzusammensetzungen deutlich über den Kosten konventioneller Produktionsverfahren. Die thermische Pyrolyse kann die Produktionskosten für Synthesegas aus Kohlevergasung und Dampfreformierung (beide mit CCS) nur dann unterbieten, wenn ein Kohlenstofferlös von 2000 €/t und eine Stromversorgung aus 100% erneuerbaren Quellen angenommen werden (Abb. 10.13c). Bei allen anderen Erlösen liegen die Produktionskosten für Synthesegas durch Biogaspyrolyse immer zwischen 1 und 2 €/kg Synthesegas, was dennoch kostenintensiver wäre als die konventionellen Produktionsverfahren. Dies gilt insbesondere auch unter Bedingungen, bei denen eine CO<sub>2</sub>-Besteuerung als „Strafzahlung“ zu den konventionellen Technologien hinzugerechnet und deren Produktionskosten verdoppelt würden [320]. [297]

Abbildung 10.14 zeigt die durch die Stromversorgung, die H<sub>2</sub>-Verdünnung, die CO<sub>2</sub>-Fixierung durch Biomasse sowie die gesamte CO<sub>2</sub>-Bilanz verursachten CO<sub>2</sub>-Emissionen und -Senken für die thermische Biogaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur und unter Berücksichtigung unterschiedlicher Stromquellen. Daten zur Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung werden als Referenz angegeben [320]. [297]

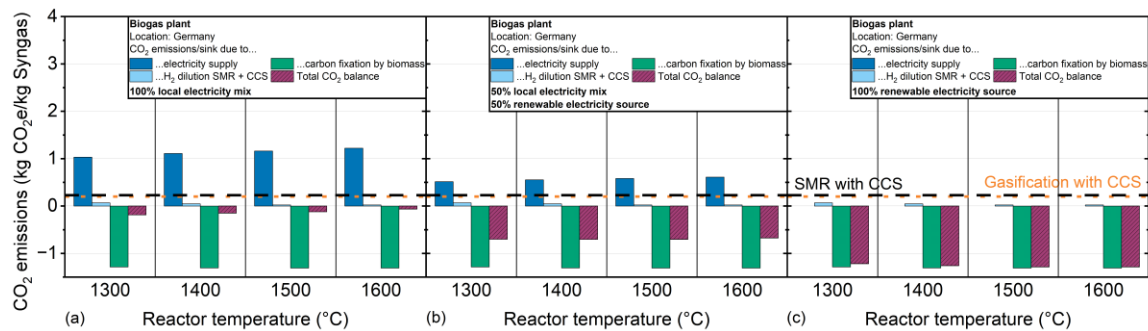


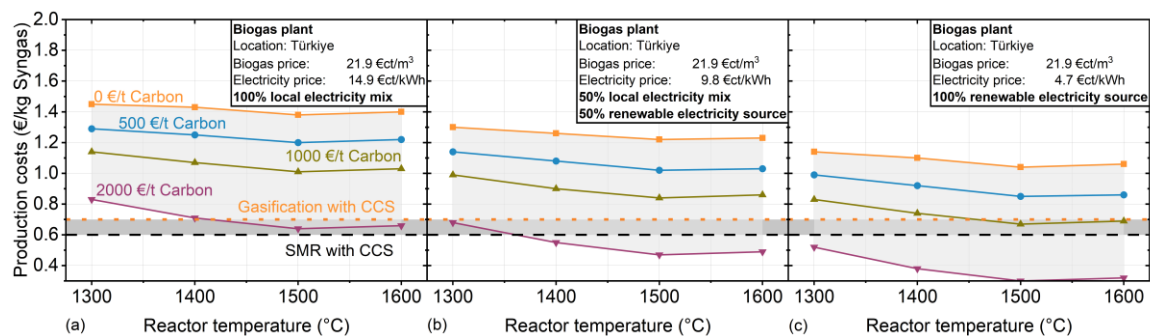
Abbildung 10.14: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Biogaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Da derzeit etwa 55% der Stromversorgung in Deutschland aus erneuerbaren Quellen stammen [312], könnte die Biogaspyrolyse – ähnlich wie in den USA – bereits mit der aktuellen Stromversorgung als CO<sub>2</sub>-Senke dienen (Abb. 10.14a): Eine insgesamt negative CO<sub>2</sub>-Bilanz von -0,1 bis -0,2 kg CO<sub>2</sub>/kg Synthesegas könnte erreicht werden. Im Vergleich zu konventionellen Synthesegasproduktionsrouten (mit CCS) ist der Prozess somit emissionsärmer und ermöglicht eine effektive Kohlenstofffixierung. Eine weitere Dekarbonisierung der Stromversorgungskette würde noch bessere CO<sub>2</sub>-Bilanzen ermöglichen. Beispielsweise könnten bei einer vollständig emissionsneutralen Stromversorgung (Abb. 10.14c) über 1 kg CO<sub>2</sub>/kg Synthesegas fixiert werden. Trotz dieser hervorragenden ökologischen Perspektiven und des hohen nationalen Biomassepotenzials ist die Produktion von Synthesegas durch Biogaspyrolyse in Deutschland derzeit nicht profitabel. Die sehr hohen Energiekosten [310], die auch zu vergleichsweise hohen Biogaserzeugungskosten durch Fermentation führen, stellen dabei das größte Hindernis dar. Sollte der Strompreis jedoch erheblich gesenkt werden, etwa durch eine weitere Dekarbonisierung der Stromversorgung, könnte die Biogaspyrolyse als ergänzende Technologie für die indirekte Kohlenstoffbindung (Fixierung von atmosphärischem CO<sub>2</sub> in Form von festem Kohlenstoff) mit gleichzeitiger Synthesegasproduktion in Betracht gezogen werden. Für die wirtschaftlich wettbewerbsfähige großtechnische Synthesegasproduktion erscheint die Ergänzung konventioneller Produktionsmethoden durch CCS jedoch als praktikabler – zumindest solange keine CO<sub>2</sub>-Besteuerung berücksichtigt wird. [297]

#### 10.2.4 Türkei

Mit einem Gesamtaufkommen von mehr als 176 Millionen Tonnen sammelbarem Dung, über 17 Millionen Tonnen landwirtschaftlichen Abfällen und einem Biogaspotenzial von über 17 Milliarden m<sup>3</sup> pro Jahr [316] bietet die Türkei eine große Menge an biobasierten Rohstoffen und könnte daher ein besonders attraktiver

Standort für die Biogaspyrolyse sein. Infolgedessen zeigt Abbildung 10.15 die Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in der Türkei in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablen Verkaufspreisen für den produzierten Kohlenstoff und unterschiedlichen Stromquellen. Lokale Biogaspreise, Daten zu Stromquellen und deren jeweiligen Kosten sowie die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromerzeugung stammen aus relevanter Literatur [302, 314-316]. Darüber hinaus werden die Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) als Referenz dargestellt [299, 320]. [297]



**Abbildung 10.15:** Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in der Türkei in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Aufgrund der niedrigen Biogaspreise könnte in der Türkei prinzipiell ein rentabler Biogas-zu-Synthesegas-Prozess etabliert werden. Die derzeit noch hohen Stromkosten behindern dies jedoch: Mit dem aktuellen Strommix können durch Biogaspyrolyse nur nicht wettbewerbsfähige Produktionskosten für Synthesegas zwischen 1 €/kg (bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t) und 1,5 €/kg (bei 0 €/t Kohlenstoff) erreicht werden (Abb. 10.15a). Da die Türkei zu den Ländern mit dem höchsten Potenzial für erneuerbare Energien in Europa und der Mittelmeerregion gehört [325], wird prognostiziert, dass eine Umstellung der Stromversorgung auf Emissionsneutralität deutlich niedrigere Stromkosten von weniger als 5 €/kWh ermöglichen könnte [302]. In Kombination mit den vergleichsweise niedrigen Kosten für die Biogasproduktion wären Synthesegaspreise von unter 0,7 €/kg (bei einem Kohlenstofflös von mindestens 1000 €/t) möglich, wenn der Strom ausschließlich aus erneuerbaren Quellen stammt (Abb. 10.15c). Dies würde die Kosten der konventionellen Kohlevergasung mit CCS unterbieten, jedoch bliebe SMR mit CCS weiterhin die günstigste Option. Erst bei einem angenommenen Kohlenstoffverkaufspreis von 2000 €/t würde die Biogaspyrolyse auch aus wirtschaftlicher Sicht zur attraktivsten Option werden. [297]

Abbildung 10.16 zeigt die CO<sub>2</sub>-Emissionen und -Senken im Zusammenhang mit der Stromversorgung, der H<sub>2</sub>-Verdünnung, der CO<sub>2</sub>-Fixierung durch Biomasse sowie der gesamten CO<sub>2</sub>-Bilanz für die thermische Biogaspyrolyse in der Türkei in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur und unter Berücksichtigung unterschiedlicher Stromquellen. Daten zur Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung werden als Referenz angegeben [320]. [297]

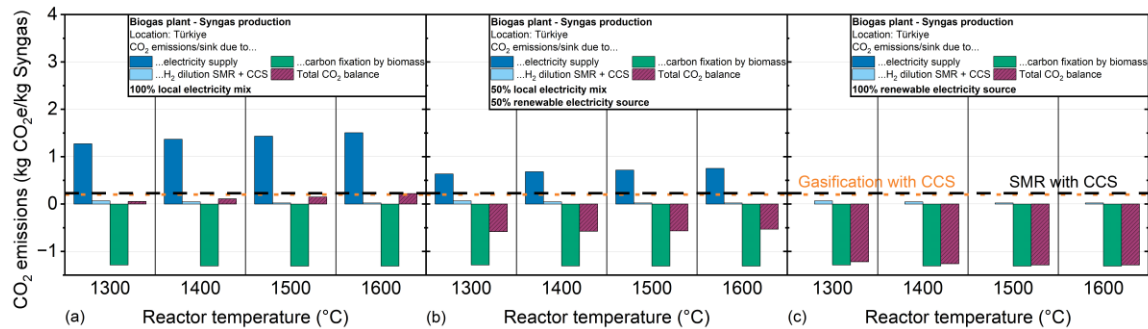


Abbildung 10.16: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Biogaspyrolyse in der Türkei in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].

Mit dem aktuellen türkischen Strommix (Abb. 10.16a) weist die Synthesegasproduktion durch Pyrolyse von Biogas Netto-CO<sub>2</sub>-Emissionen auf. Diese werden nahezu vollständig durch die Stromversorgung verursacht, die zu etwa 58% auf fossilen Energieträgern basiert und etwa 0,464 kg CO<sub>2</sub>e/kWh emittiert [315]. Dennoch ist der gesamte CO<sub>2</sub>-Fußabdruck bei allen hier betrachteten Reaktorbetriebstemperaturen stets vorteilhaft im Vergleich zu konventionellen Produktionsrouten mit CCS, die 0,2 bis 0,24 kg CO<sub>2</sub>/kg Synthesegas verursachen. Angesichts einer erwarteten fortschreitenden Dekarbonisierung der Stromversorgung in den kommenden Jahren könnte die Biogaspyrolyse bereits heute als Brückentechnologie etabliert werden. Sobald eine vollständig emissionsfreie Stromversorgung möglich ist (Abb. 10.16c), könnten insgesamt über 1 kg CO<sub>2</sub> pro kg produziertes Synthesegas in festen Kohlenstoff umgewandelt werden. Zusammenfassend bietet die Türkei grundsätzlich hervorragende Voraussetzungen als Standort mit einem großen Potenzial für nachhaltiges Biogas und erneuerbare Energiequellen. Um die Wettbewerbsfähigkeit gegenüber der Kohlevergasung sicherzustellen, muss die Stromversorgung schnell dekarbonisiert werden, um realisierbare Stromkosten und eine insgesamt negative CO<sub>2</sub>-Bilanz zu gewährleisten. Trotz der etwas niedrigeren Kosten für die Synthesegasproduktion durch SMR mit CCS könnten ökologische Überlegungen oder eine CO<sub>2</sub>-Bepreisung die Attraktivität der Biogaspyrolyse in Zukunft fördern. [297]

### 10.2.5 Überblick der Standorte

Tabelle 10.4 zeigt die Produktionskosten für Synthesegas durch Biogaspyrolyse unter der Annahme des jeweiligen aktuellen lokalen Strommixes sowie einer vollständig erneuerbaren Stromversorgung, im Vergleich zu Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) für jedes in dieser Studie betrachtete Land. Ein Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t und 1000 €/t wird verglichen, da diese Preisspannen als realistisch angesehen werden. Darüber hinaus werden die Produktionskosten bei einer konstanten Reaktortemperatur von 1500 °C für alle Standorte angegeben. Bei dieser Temperatur und einem anfänglichen CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 im Biogas können eine vollständige Umsetzung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> sowie ein H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 2:1 im Produktgasstrom realisiert werden, was zu minimalen Synthesegasproduktionskosten führt, unabhängig vom Standort und für alle Kohlenstoffverkaufspreise. Es sei darauf hingewiesen, dass, wie bereits in den vorherigen Abschnitten erörtert, davon ausgegangen wurde, dass die Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung unabhängig vom Strommix sind, da der Reaktor üblicherweise durch autotherme Verbrennung beheizt wird [320]. [297]

Wenn ein Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t berücksichtigt wird, kann der Biogas-zu-Synthesegas-Prozess derzeit in keinem der betrachteten Länder mit den Kosten konventioneller Produktionsrouten mit CCS und ohne CO<sub>2</sub>-Steuer konkurrieren. Unter den in dieser Studie bewerteten Ländern wären die Produktionskosten für nachhaltiges Synthesegas in Deutschland am höchsten (1,56 €/kg bzw. 1,38 €/kg bei einem Kohlenstofferlös von 500 €/t bzw. 1000 €/t). [297]

Wird Strom ausschließlich aus erneuerbaren Quellen gewonnen, können in China, den USA und der Türkei jedoch Preise erzielt werden, die nahe an denen der konventionellen Produktionsrouten mit CCS liegen, selbst ohne Berücksichtigung einer CO<sub>2</sub>-Steuer (die selbst bei Verwendung von CCS berücksichtigt werden muss) [320]. Darüber hinaus weisen China, die USA und die Türkei die niedrigsten Produktionskosten von 0,67 €/kg, 0,77 €/kg und 0,85 €/kg auf. Während der Biogas-basierte Prozess in Deutschland (bei 1,21 €/kg Synthesegas) nur konkurrenzfähig gegenüber konventionellen Routen wäre, wenn CO<sub>2</sub>-Steuern berücksichtigt werden, stellen China, die USA und die Türkei bereits jetzt oder in naher Zukunft geeignete Standorte für eine kosteneffiziente Synthesegasproduktion durch Biogaspyrolyse dar. [297]

Die Biogaspyrolyse wird noch vorteilhafter, wenn ein Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t und eine Stromversorgung aus erneuerbaren Energien angenommen werden: Die Synthesegaspreise von 0,59 €/kg in den USA und 0,67 €/kg in der Türkei

ermöglichen es, den Kohlevergasungsprozess mit CCS (0,70 €/kg Synthesegas) zu unterbieten.

**Tabelle 10.4: Kosten für die Synthesegasproduktion durch Biogaspyrolyse bei einem 100% lokalen Strommix und einer theoretisch 100% erneuerbaren Stromversorgung bei einer Reaktortemperatur von 1500 °C sowie einem konstanten Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t und 1000 €/t. Daten zu den Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz angegeben. GER: Deutschland; TUR: Türkei. Übernommen aus Çelik et al. [297].**

Ort	Minimale Synthesegas-Produktionskosten (€/kg Synthesegas)			
	Pyrolyse		Konventionelle Prozesse (mit CCS)	
	Lokaler Strommix	Erneuerbarer Strom	Dampfreformierung	Kohlevergasung
			Unabhängig vom Strommix	
Synthesegas-Produktionskosten (€/kg Synthesegas) bei einem Kohlenstoffpreis von 500 €/t Kohlenstoff				
China	0.84	0.67	0.68	0.70
USA	0.94	0.77	0.58	0.70
GER	1.56	1.21	0.78	0.70
TUR	1.20	0.85	0.60	0.70
Synthesegas-Produktionskosten (€/kg Synthesegas) bei einem Kohlenstoffpreis von 1000 €/t Kohlenstoff				
China	0.66	0.49	0.68	0.70
USA	0.75	0.59	0.58	0.70
GER	1.38	1.02	0.78	0.70
TUR	1.01	0.67	0.60	0.70

In China ermöglicht die thermische Pyrolyse sogar Synthesegaspreise von nur 0,49 €/kg, was wirtschaftlich sogar günstiger ist als die Dampfreformierung mit CCS (0,68 €/kg Synthesegas). In allen anderen Fällen bleibt die Dampfreformierung mit CCS die günstigste Option. Dies könnte sich jedoch ändern, wenn eine CO<sub>2</sub>-Besteuerung eingeführt wird, die ökologische Aspekte stärker in den Fokus rücken würde. Diese Aspekte werden im nächsten Abschnitt behandelt. [297]

Tabelle 10.5 zeigt die durch den Biogaspyrolyseprozess verursachten Emissionen, entweder bei einem 100% lokalen Strommix oder bei einer Stromversorgung aus 100% erneuerbaren Energien, sowie die Emissionen der Dampfreformierung und der Kohlevergasung (jeweils mit CCS). Analog zu den in Tabelle 10.4 dargestellten Daten wurde für alle Standorte eine Reaktortemperatur von 1500 °C angenommen. [297]

Die Verwendung des aktuellen Strommixes würde in allen betrachteten Ländern, außer China, eine umweltfreundlichere Synthesegasproduktion durch thermische Pyrolyse ermöglichen als mit konventionellen Produktionsrouten mit CCS.

**Tabelle 10.5: Emissionen bei der Synthesegasproduktion durch Biogaspyrolyse bei einer Reaktortemperatur von 1500 °C unter Annahme eines 100% lokalen Strommixes und einer theoretischen Stromversorgung aus 100% erneuerbaren Energien. Daten zu den Emissionen bei der Synthesegasproduktion mittels Dampfreformierung und Kohlevergasung (jeweils mit CCS) dienen als Referenz. GER: Deutschland; TUR: Türkei. Übernommen aus Çelik et al. [297].**

Ort	Emissionen (kg CO <sub>2</sub> e/kg Synthesegas)			
	Pyrolyse		Konventionelle Prozesse (mit CCS)	
	Lokaler Strommix	Erneuerbarer Strom	Dampfreformierung	Kohlevergasung
			Unabhängig vom Strommix	
China	0.51 (1500 °C)	-1.28 (1500 °C)	0.24	0.20
USA	-0.16 (1500 °C)	-1.28 (1500 °C)	0.24	0.20
GER	-0.12 (1500 °C)	-1.28 (1500 °C)	0.24	0.20
TUR	0.14 (1500 °C)	-1.28 (1500 °C)	0.24	0.20

Da die Emissionen aus der Stromerzeugung in den USA und Deutschland bereits vergleichsweise niedrig sind, könnten Biogas-Pyrolysereaktoren gemäß den Vorschlägen dieser Studie sofort Netto-negativen Emissionen realisieren: Es könnten -0,12 kg CO<sub>2</sub>e/kg Synthesegas in Deutschland und -0,16 kg CO<sub>2</sub>e/kg Synthesegas in den USA erreicht werden. Auch wenn in der Türkei noch keine Netto-negativen CO<sub>2</sub>-Bilanzen erzielt werden können, liegen die pyrolysebedingten Emissionen dennoch unter denen der Dampfreformierung oder Kohlevergasung mit CCS. Die hohen Emissionen, die derzeit bei der Stromerzeugung in China anfallen, verhindern jedoch eine ökologische Nutzung thermischer Biogas-Pyrolyseprozesse. Sollte die Stromversorgung jedoch vollständig aus erneuerbaren Quellen erfolgen, wäre an allen Standorten eine Netto-negative CO<sub>2</sub>-Bilanz von -1,28 kg CO<sub>2</sub>e/kg Synthesegas theoretisch möglich, was die ökologische Attraktivität des Biogas-zu-Synthesegas-Prozesses als umfassendes CO<sub>2</sub>-Senkenpotenzial stark unterstreicht. [297]

Zusammenfassend kann die thermische Biogas-Pyrolyse in China, den USA und der Türkei eine potenzielle alternative Route zur Synthesegasproduktion darstellen. Unter der Annahme einer Stromversorgung aus erneuerbaren Quellen in allen drei Ländern kann der Pyrolyseprozess wirtschaftlich mit konventionellen Produktionsrouten mit CCS konkurrieren, selbst wenn eine CO<sub>2</sub>-Besteuerung unberücksichtigt bleibt. Aus ökologischer Sicht können Netto-negative Emissionen von bis zu -1,28 kg CO<sub>2</sub>e/kg Synthesegas in allen Ländern erreicht werden. Bemerkenswert ist, dass die USA der einzige Standort sind, an dem die Biogas-Pyrolyse bereits heute sowohl wirtschaftliche als auch ökologische Vorteile gegenüber konventionellen Technologien aufweist, selbst bei der aktuellen Stromzusammensetzung. [297]

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass potenzielle Biogas-zu-Synthesegas-Anlagen eine deutlich geringere Produktionskapazität im Vergleich zu Kohlevergasungsanlagen aufweisen würden, da Fermentationsanlagen für die Biogasproduktion

in ihrer Kapazität begrenzt sind. Hierbei wird üblicherweise eine maximale Biogasproduktion von 2000 m<sup>3</sup>/h angenommen, da bei höheren Kapazitäten die Kosten für den Transport der Biomasse zur Fermentationsanlage nicht mehr kompensiert werden können [170].

Eine vollständige Umsetzung zu Synthesegas würde eine jährliche Produktionskapazität von etwa 26 Millionen m<sup>3</sup> ermöglichen, was nur einen Bruchteil der Kapazität kommerzieller Dampfreformierungs- oder Kohlevergasungsanlagen entspricht, die über 1 Milliarde m<sup>3</sup> Synthesegas pro Jahr produzieren können [33, 326]. Daraus ergibt sich, dass Biogas-zu-Synthesegas-Anlagen dezentral gebaut und betrieben werden müssen, vorzugsweise direkt an der Biogasquelle, um sicherzustellen, dass die gesamte überschüssige Biomasse effizient genutzt wird. [297]

### 10.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine techno-ökonomische Bewertung der thermischen Pyrolyse durchgeführt, wobei der Schwerpunkt auf zwei Prozessen lag: der Wasserstoffproduktion aus Erdgas und der Synthesegasproduktion aus Biogas. Die pyrolytische Wasserstoffproduktion wurde mit herkömmlichen Verfahren, nämlich der Dampfreformierung von Methan und der Elektrolyse, verglichen, während die pyrolytische Synthesegasproduktion mit der Dampfreformierung von Methan und der Kohlevergasung verglichen wurde. Insbesondere wurden die Produktionskosten und der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck unter Berücksichtigung verschiedener Pyrolysereaktortemperaturen, Kohlenstoffverkaufspreise sowie standortabhängiger externer Parameter wie Kosten für Erdgas, Biogas und Stromquellen sowie der entsprechenden Treibhausgasemissionen evaluiert. Zu diesem Zweck wurde ein Prozess für beide Produktionswege mit Aspen Plus simuliert; experimentelle Daten, die in früheren Studien aus einem Labormaßstab-Pyrolysereaktor unter industriell relevanten Bedingungen gewonnen wurden, dienten als Eingangsparameter für die Simulationen [66, 123, 229]. China, USA, Deutschland, Saudi-Arabien und die Türkei wurden als potenzielle Standorte untersucht. [297]

Die Kosten für die Wasserstoffproduktion mittels Erdgaspyrolyse sind im Allgemeinen ähnlich oder sogar niedriger als bei der Dampfreformierung, wenn ein Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t angenommen wird. In Ländern mit niedrigen Erdgas- und Strompreisen wie den USA und Saudi-Arabien können Wasserstoffproduktionskosten von weniger als 1 €/kg erreicht werden. Obwohl die Elektrolyse den einzigen vollständig emissionsfreien Produktionsweg darstellt, erfordert sie deutlich mehr Energie als die Pyrolyse (hierbei wurde ein Wert von 50 kWh/kg H<sub>2</sub> für die Elektrolyse und ein Bedarf von ca. 5,3 kWh/kg H<sub>2</sub> für die thermische Pyrolyse bei 1200 °C angenommen), was zu wesentlich höheren Wasserstoffproduktionskosten



führt. Die Pyrolyse bietet den Vorteil, potenziell vollständig emissionsfrei betrieben werden zu können, setzt jedoch eine Stromversorgung voraus, die ausschließlich auf erneuerbaren Quellen basiert. Mit der aktuellen Stromversorgung emittiert die thermische Pyrolyse in Saudi-Arabien etwa dreimal weniger CO<sub>2</sub>-Äquivalente pro Kilogramm H<sub>2</sub> als die Elektrolyse. Selbst im günstigsten Fall, bei einer Stromversorgung aus 100% erneuerbaren Quellen, verursacht die Erdgaspyrolyse unvermeidbare Emissionen von mehr als 1 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>, die durch die Erdgasförderung entstehen. Dennoch ist die Pyrolyse ökologisch weitaus günstiger im Vergleich zur Dampfreformierung, die ohne CCS 8,47 kg CO<sub>2e</sub>/kg H<sub>2</sub> und mit CCS 2,10 kg CO<sub>2e</sub>/kg H<sub>2</sub> emittiert. [297]

Lokale Faktoren bestimmen maßgeblich die wirtschaftliche und ökologische Attraktivität von Pyrolyseprozessen. In Ländern mit vergleichsweise niedrigen Stromkosten und moderaten Erdgaspreisen, wie den USA oder China, stellt die Erdgaspyrolyse eine geeignete Brückentechnologie dar, da sie bereits heute deutlich günstigeren und emissionsärmeren Wasserstoff im Vergleich zur Elektrolyse mit der aktuellen Stromversorgung liefern kann. Während Wasserstoff aus Pyrolyse in den USA selbst bei einer dekarbonisierten Stromversorgung signifikant günstiger ist als H<sub>2</sub> aus Elektrolyse und Dampfreformierung mit CCS, ist die Elektrolyse langfristig die günstigste H<sub>2</sub>-Produktionsmethode in China. In Deutschland sind sowohl Pyrolyse als auch Elektrolyse kostenintensiver als die Dampfreformierung mit CCS, wobei die Elektrolyse aufgrund des geringen Kostenunterschieds und des vorteilhafteren CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks im Vergleich zur Pyrolyse langfristig als die tragfähigere Alternative erscheint. [297]

Die oben diskutierten Ergebnisse berücksichtigen Kohlenstoffverkaufspreise zwischen 500 €/t und 1000 €/t, die unter Berücksichtigung der zuvor berichteten Eigenschaften des pyrolytischen Kohlenstoffs kurzfristig als realistisch angesehen werden können [123, 229]. Eine spezialisiertere Nutzung des Kohlenstoffs, beispielsweise als Aktivkohle, könnte den Kohlenstoffverkaufspreis weiter erhöhen und dadurch die Wasserstoffproduktionskosten noch weiter senken; ein Kohlenstoffverkaufspreis von 2000 €/t würde theoretisch zu negativen Wasserstoffproduktionskosten führen. In diesem Kontext ist es entscheidend, den entstandenen Kohlenstoff hinsichtlich potentieller Anwendungsfelder zu charakterisieren. Weitere Einzelheiten und Perspektiven hierzu können in Kapitel 7 gefunden werden [240]. Außerdem ist es wichtig zu erwähnen, dass der Markt für Kohlenstoff derzeit deutlich kleiner ist als der Wasserstoffmarkt [240]. Daher erscheint es unrealistisch, die gesamte globale Nachfrage nach Wasserstoff allein durch Erdgaspyrolyse zu decken, da dabei eine viel zu große Menge an Kohlenstoff anfallen würde. In einigen Regionen könnte diese Technologie jedoch eine sinnvolle Lösung darstellen, um im Vergleich zu alternativen Produktionsmethoden signifikant kostengünstigeren und emissionsärmeren Wasserstoff bereitzustellen. [297]

Biogas hingegen wird derzeit hauptsächlich zur Stromerzeugung genutzt. Obwohl die (großtechnische) Nutzung als Rohstoff für die Produktion von erneuerbarem Synthesegas noch Gegenstand aktueller Untersuchungen ist, bietet die BiogaspYROLYSE ein erhebliches ökologisches Potenzial, da der Prozess als CO<sub>2</sub>-Senke dienen und negative Emissionen von bis zu -1,28 kg CO<sub>2</sub>e/kg Synthesegas ermöglichen kann. Wirtschaftlich betrachtet können die Produktionskosten für Synthesegas in den USA, der Türkei und Deutschland mit denen konventioneller Methoden (mit CCS) konkurrieren. In China, wo minimale Produktionskosten von 0,49 €/kg Synthesegas bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t erreicht werden können, übertrifft der BiogaspYROLYSEprozess sogar ökonomisch die Dampfreformierung und die Kohlevergasung mit CCS – und dies, obwohl eine CO<sub>2</sub>-Besteuerung in dieser Arbeit unberücksichtigt bleibt. Um derart niedrige Produktionskosten in Kombination mit negativen CO<sub>2</sub>-Emissionen zu gewährleisten, muss der Strom vollständig aus erneuerbaren Quellen bezogen werden. [297]

Zusammenfassend sollte die BiogaspYROLYSE an Standorten genutzt werden, an denen erhebliche Mengen an Biomasse anfallen oder wo eine stoffliche Verwertung ökonomisch und ökologisch sinnvoller ist als die reine Stromerzeugung. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Fermentationsanlagen zur Biogasproduktion in ihrer Kapazität begrenzt sind, was eine dezentrale Produktion für eine großtechnische Synthesegasproduktion erforderlich macht. Zudem ist das Biomassepotenzial in der Regel nicht ausreichend, um die gesamte Nachfrage nach Synthesegas zu decken. Diese Aspekte machen den Biogas-zu-Synthesegas-Prozess bislang besonders interessant als ergänzende Technologie zur Kohlenstoffbindung, während gleichzeitig erneuerbares Synthesegas produziert wird. [297]

## 11. Zusammenfassung & Ausblick

Diese Arbeit befasste sich mit der thermischen Pyrolyse von Methan und Biogas als klimafreundliche Alternative zur herkömmlichen Dampfreformierung und kostengünstige Alternative zur Wasserelektrolyse für die Herstellung von Wasserstoff und gleichzeitiger Fixierung von festem Kohlenstoff. Hierbei wurde ein interdisziplinärer Ansatz verfolgt, welcher von kinetischen Messungen an einer Laboranlage über Charakterisierung von festen Kohlenstoffproben bis hin zu mittels Prozesssimulationen durchgeführten techno-ökonomischen Studien reichte.

Um das Reaktionsnetzwerk näher zu studieren wurden zunächst experimentelle Untersuchungen zur thermischen Pyrolyse von Methan und Biogas durchgeführt, wobei axiale Konzentrationsprofile der Haupt- und NebenkompONENTEN analysiert und mit numerischen Simulationen verglichen wurden. Letztere basierten auf mikrokinetischen Modellen wie dem ABF2000-Mechanismus [94], der durch die Kopplung mit einem Ablagerungsmodell [123] eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei Temperaturen über 1200 °C zeigte. Diskrepanzen traten bei niedrigeren Temperaturen (< 1200 °C) sowie bei der Vorhersage von Nebenprodukten, wie leichte Kohlenwasserstoffe und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, auf, was auf unterschätzte Ablagerungsreaktionen zurückzuführen ist. Eine Verbesserung der Reaktionskinetiken für heterogene Prozesse bei niedrigeren Temperaturen könnte diese Abweichungen reduzieren.

Die Verwendung von Biogas als Feed erfordert die Berücksichtigung zusätzlicher Reaktionen wie der Trockenreformierung, der reversen Wassergas-Shift-Reaktion und des Boudouard-Gleichgewichts, die zu einem Synthesegasgemisch aus H<sub>2</sub> und CO im Produktgas führen. Die räumlich aufgelösten Messungen zeigten, dass die Reaktionsregime stark vom Temperaturprofil innerhalb des Reaktors, bestehend aus Heizzone, isotherme Reaktionszone und Kühlzone, abhängen: Während die Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion im Bereich vor der isothermen Zone dominiert, übernimmt die Trockenreformierung in der nachfolgenden Zone, bevor die Pyrolyse bei höheren Temperaturen einsetzt. Eine präzise Temperaturkontrolle ist entscheidend, um die Synthesegasqualität zu optimieren und die Bildung von Nebenprodukten zu unterdrücken. Der Caltech-Mechanismus [243], kombiniert mit direkten

Kohlenstoffablagerungsreaktionen, zeigte eine hohe Vorhersagegenauigkeit über einen breiten Temperaturbereich im Falle von Biogas als Feed.

Darüber hinaus wurde Einfluss verschiedener Verdünnungsgase auf das Reaktionsnetzwerk untersucht. Hierbei wurde der Einsatz von  $\text{H}_2$  als Verdünnungsgas mit dem Einsatz von Argon als inerte Alternative verglichen, wobei der Einfluss von Temperatur, Verweilzeit, Verdünnungsverhältnis und Druck auf die Produktzusammensetzung, den Methanumsatz und die Selektivität für Wasserstoff für beide Verdünnungsgase herausgearbeitet wurde.

Die Ergebnisse zeigten, dass  $\text{H}_2$  als Verdünnungsgas den Methanumsatz deutlich hemmt. Bei 1100 °C und einem Verdünnungsverhältnis von 2:1 erreichte Argon einen Methanumsatz von 80%, während  $\text{H}_2$  als Verdünnungsgas nur einen Umsatz von 30% erzielte. Allerdings nahm der inhibierende Effekt von  $\text{H}_2$  mit steigender Temperatur ab, und oberhalb von 1400 °C näherten sich die Zusammensetzungen beider Produktgase dem thermodynamischen Gleichgewicht. Die Präsenz von  $\text{H}_2$  unterdrückte zudem die Bildung unerwünschter Nebenprodukte deutlich stärker als die Präsenz von Ar. Eine Druckerhöhung auf 4 bar reduzierte die Anteile der Nebenprodukte, wie  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_3$ -Spezies sowie  $\text{C}_6\text{H}_6$ , zusätzlich, wobei sie bei einer  $\text{H}_2$ -Verdünnung unter optimalen Bedingungen unter 0,05% lagen, während sie bei einer Ar-Verdünnung über 0,2% erreichten. Insbesondere die Präsenz von  $\text{C}_3\text{H}_6$ , welche nur im Falle einer Ar-Verdünnung beobachtet wurde, stellte sich als Hürde für die vollständige Methanersetzung heraus, da diese Spezies auch bei den höchsten gemessenen Temperaturen unverbraucht im Produktgas detektiert werden konnte.

Auch wenn höhere Methanumsätze bei einer Ar-Verdünnung möglich waren, gingen sie mit einem höheren Nebenproduktgehalt sowie in einem technischen Prozess auch mit einer energieintensiveren Gasaufreinigung einher, während eine  $\text{H}_2$ -Verdünnung eine höhere Selektivität und Reinheit bei vergleichbaren Temperaturen ermöglichte.

Neben einer Untersuchung des Reaktionsnetzwerks wurde eine umfassende Charakterisierung des im Rahmen der Pyrolyse entstehenden Kohlenstoffs, welches massenbezogen das Hauptprodukt der Reaktion darstellt, durchgeführt. Hierbei wurde der Einfluss der Reaktorkonfiguration, der Temperatur, der Verweilzeit und des Feedgases auf die Eigenschaften und die Struktur des Kohlenstoffs aus der Pyrolyse untersucht.

Dabei nahm der Partikeldurchmesser des Kohlenstoffs im Leerrohr mit steigender Temperatur ab und mit zunehmender Verweilzeit zu. Methan erzeugte unter gleichen Bedingungen größere Partikel als Biogas. Der Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs war bei einer Reaktortemperatur von 1400 °C niedriger als bei 1200 °C und 1600 °C, während längere Verweilzeiten bei 1200 °C zu einer amorpheren Struktur führen. Die Kristallithöhen nahmen sowohl mit der Temperatur als auch

mit der Verweilzeit zu, was auf die Restrukturierung des Kohlenstoffgitters und die Bildung graphitischer PAH-Domänen zurückzuführen ist. Der Anteil an fixiertem Kohlenstoff stieg ebenfalls mit Temperatur und Verweilzeit, während die Hochsieder ein Maximum bei 4-Ring-Aromaten zeigen, die als Nukleationskeime wirkten.

Im Festbett waren die Rußpartikel kleiner als im Leerrohr, unabhängig von Temperatur und Verweilzeit. Dies wurde auf die verstärkten Oberflächenreaktionen durch amorphen Kohlenstoff im Reaktionsraum zurückgeführt. Dabei stieg der Graphitisierungsgrad mit der Temperatur, während der Anteil an flüchtigen Bestandteilen im Festbett geringer war und mit steigender Temperatur weiter abnahm.

Für die Festbettpyrolyse wurde industrielles Carbon Black verwendet, welcher beispielsweise in Reifenlauf Flächen von Lastkraftwagen eingesetzt wird. Zugversuche mit Naturkautschuk zeigten, dass der Kohlenstoff aus der Pyrolyse nach 40 Minuten Reaktionszeit bei 1200 °C immer noch über 80% der maximalen Dehnung realisieren kann. Demnach können kommerzielle Kohlenstoffe in einem Pyrolysereaktor anwachsen und dabei ihre verstärkende Charakteristik weitestgehend beibehalten. Angesichts der kurzen Reaktionszeiten in technischen Anwendungen wie Wirbelschicht- oder Wanderbettreaktoren bietet dieser Kohlenstoff großes Potenzial als klimafreundliche Alternative zu herkömmlichem Carbon Black, wobei diese Ergebnisse als Grundlage für weitere ökonomische Betrachtungen des Gesamtprozesses verwendet wurden.

Neben einem Verständnis des Reaktionsnetzwerks sowie einer Charakterisierung des fixierten Kohlenstoffs müssen für die Auslegung eines technischen Prozesses optimale Betriebsparameter ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde der Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und H<sub>2</sub>-Verdünnungsverhältnis auf die Produktzusammensetzung, den CH<sub>4</sub>-Umsatz, die H<sub>2</sub>-Selektivität und die Kohlenstoffausbeute bei der Pyrolyse von Erdgas untersucht und mit Referenzmessungen für reines Methan verglichen.

Bei Temperaturen über 1400 °C wurden für beide Feedgase Kohlenwasserstoffumsätze über 80% und H<sub>2</sub>-Selektivitäten über 90% erreicht. Längere Verweilzeiten förderten den CH<sub>4</sub>-Umsatz und die H<sub>2</sub>-Selektivität insbesondere bei niedrigeren Temperaturen, während der hemmende Einfluss der H<sub>2</sub>-Verdünnung ab 1400 °C abnahm. Unter optimalen Bedingungen (1400 °C, H<sub>2</sub>-Verdünnungsverhältnis 1:1, Verweilzeit 7 s) konnten über 90% des eingespeisten Kohlenstoffs als fester Kohlenstoff gebunden werden.

Der Einsatz von Erdgas lieferte im Vergleich zu reinem Methan geringfügig niedrigere Umsätze, jedoch eine um bis zu 5% höhere H<sub>2</sub>-Selektivität. Dies wurde auf zusätzliche Kohlenwasserstoffe im Erdgas-Feed zurückgeführt, die durch die Bildung von Methyldradikalen Dehydrierungsschritte beschleunigen. Die Einführung

eines kohlenstoffhaltigen Festbetts verstärkte diesen Effekt und ermöglichte  $\text{CH}_4$ -Umsätze,  $\text{H}_2$ -Selektivitäten und Kohlenstoffausbeuten von über 98%.

Technisch relevante Unterschiede zwischen reinem  $\text{CH}_4$  und Erdgas zeigten sich bei den Nebenprodukten. Während bei reinem  $\text{CH}_4$  nur Kohlenwasserstoffe beobachtet wurden, erforderte der Einsatz von Erdgas zusätzlich die Abtrennung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Da  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  die Pyrolysekinetik kaum beeinflussen, kann ihre Abtrennung vor oder nach dem Prozess erfolgen.

Analog dazu wurde die thermische Pyrolyse von Biogas in Abhängigkeit von Temperatur, Verweilzeit,  $\text{H}_2$ -Verdünnung und  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis untersucht und mit der Pyrolyse von reinem Methan verglichen, um die Eignung des Verfahrens als Kohlenstoffsенke sowie zur Produktion von  $\text{H}_2$  und Synthesegas zu bewerten.

Dabei wurden für beide mit  $\text{H}_2$  verdünnten Feedgase bei Temperaturen über 1400 °C  $\text{CH}_4$ -Umsätze und  $\text{H}_2$ -Selektivitäten von über 90% erreicht. Längere Verweilzeiten förderten den  $\text{CH}_4$ - und  $\text{CO}_2$ -Umsatz sowie die  $\text{H}_2$ -Selektivität, während höhere  $\text{CH}_4$ -Gehalte im Biogas die Kohlenstoffausbeute steigern. Hohe Temperaturen ermöglichten eine effiziente Prozessführung bei reduzierter Nebenproduktbildung, erhöhten jedoch die Betriebskosten.

Die Verwendung von Biogas führte neben  $\text{H}_2$  zu einer signifikanten  $\text{CO}$ -Bildung, wobei ein  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis von 1:1 bei 1400 °C und 7 s Verweilzeit ein  $\text{H}_2$ : $\text{CO}$ -Verhältnis von 3:1 lieferte. Außerdem verstärkten hohe Temperaturen und Verweilzeiten die Bildung von festem Kohlenstoff. Mit reinem Methan als Feedgas wurde eine Kohlenstoffausbeute von bis zu 90% erreicht, während Biogas bei einem  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1 und 1200 °C eine maximale Ausbeute von 65% erzielte. Die Kohlenstoffausbeute korrelierte stark mit dem  $\text{CO}$ -Gehalt des Produktgases, was auf die zentrale Rolle von  $\text{CH}_4$  in der Pyrolysereaktion und die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  durch Trockenreformierung und reverse Wassergas-Shift hinweist.

Darüber hinaus verbesserte ein kohlenstoffhaltiges Festbett die Kohlenstoffabscheidung, förderte die  $\text{CH}_4$ - und  $\text{CO}_2$ -Umsätze und reduzierte die Menge an unerwünschten Nebenprodukten. Mit Biogas und einem  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1 wurde bei 1400 °C und 5 s Verweilzeit eine Kohlenstoffausbeute von bis zu 75% erreicht, was das Potenzial des Verfahrens als  $\text{CO}_2$ -Senke verdeutlicht.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse zum Reaktionssystem, zur Kohlenstoffcharakterisierung sowie zur Parameteroptimierung dienten als Grundlage für eine techno-ökonomische Bewertung der thermischen Pyrolyse von Erdgas und Biogas zur Wasserstoff- und Synthesegasproduktion. Dabei wurde die Pyrolyse mit herkömmlichen Verfahren wie der Dampfreformierung, Elektrolyse und Kohlevergasung verglichen. Dabei wurden Produktionskosten und  $\text{CO}_2$ -Emissionen ermittelt

in Abhängigkeit von standortspezifischen Parametern wie Feed- und Strompreise sowie potentiellen Kohlenstoffverkaufspreisen.

Die Wasserstoffproduktion mittels Pyrolyse von Erdgas erwies sich in Ländern mit günstigen Energiepreisen, etwa den USA oder Saudi-Arabien, als kosteneffizient und emissionsarm. Kosten von weniger als 1 €/kg H<sub>2</sub> waren erreichbar, insbesondere bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t. Dabei verursachte die Pyrolyse mit Strom aus erneuerbaren Energien deutlich geringere CO<sub>2</sub>-Emissionen als die Dampfreformierung, wobei unvermeidbare Emissionen durch die Erdgasförderung bestehen blieben. Im Vergleich war die Elektrolyse langfristig ökologisch überlegen, jedoch kostenintensiver.

Die Biogaspyrolyse hingegen bot ein signifikantes Potenzial als CO<sub>2</sub>-Senke mit negativen Emissionen von bis zu -1,28 kg CO<sub>2</sub>e/kg Synthesegas. Wirtschaftlich konnte sie, abhängig von Standort und Rahmenbedingungen, mit konventionellen Methoden bedingt konkurrieren. In China erreichte sie mit Produktionskosten von 0,49 €/kg Synthesegas bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 1000 €/t eine besonders hohe Attraktivität. Voraussetzung für negative Emissionen und geringe Kosten ist die Nutzung von Strom aus erneuerbaren Quellen.

Zusammenfassend eignet sich die thermische Pyrolyse von Erdgas und Biogas als alternative, kostengünstige und klimafreundliche Alternative zur Herstellung von Wasserstoff. Allerdings gibt es einige Herausforderungen, welche zum Erreichen eines technisch vollständig ausgereiften Prozesses berücksichtigt werden müssen.

Eine Herausforderung stellt die Kontrolle der Kohlenstoffbildung dar, welche im schlimmsten Fall zu einer Verstopfung des Reaktors und dadurch zu unkontrollierten Druckanstiegen führen kann. Wie in dieser Arbeit demonstriert, kann dies in einem Strömungsreaktor mithilfe einer geeigneten Verdünnung mit H<sub>2</sub> oder Ar verhindert werden. Allerdings sollte das Reaktorkonzept ebenso diesbezüglich evaluiert werden. So eignen sich die in dieser Arbeit betrachteten Strömungs- und Festbettreaktoren zwar sehr gut für die Untersuchung des Reaktionsnetzwerks, allerdings nur bedingt für einen kontinuierlichen Betrieb mit kontrollierter Kohlenstoffbildung, da insbesondere im Festbettreaktor die vorgelegten Kohlenstoffpartikeln durch Ablagerungsreaktionen zusammenwachsen können. Aus diesem Grund sollten für einen technischen Betrieb Reaktorkonzepte wie Wirbelschicht- oder Wanderbettreaktoren, in denen die Schüttung in Bewegung ist, gewählt werden.

Darüber hinaus sollte bei der Wahl eines geeigneten Reaktors die Wärmeübertragung ausgelegt werden. Da Pyrolyseprozesse von endothermer Natur sind, gilt es, einen möglichst effizienten Wärmeeintrag zu gewährleisten. Die in dieser Arbeit verwendete indirekte elektrische Beheizung des Reaktionsrohres eignet sich in diesem Kontext nur bedingt für einen technischen Betrieb, da höhere thermische

Widerstände berücksichtigt werden müssen. In einem Wirbelschichtreaktor, welcher bezüglich kontrollierter Kohlenstoffbildung vorteilhafter ist, müssen zudem hohe Gas-Feststoff-Oberflächen berücksichtigt werden, welche einen zusätzlichen thermischen Widerstand darstellen. Ein Wanderbettreaktor hingegen kombiniert die kontrollierte Kohlenstoffbildung mit einer hohen Feststoff-Feststoff-Oberfläche. Wird eine elektrisch leitfähige Schüttung aus Kohlenstoffpartikeln als Bett verwendet und resistiv beheizt, können thermische Widerstände minimiert werden und ein effizienter Wärmeeintrag erreicht werden.

Neben des Reaktortyps stellt die Produkttrennung und -aufbereitung, insbesondere des fixierten Kohlenstoffs, eine weitere Herausforderung dar. Hierbei sollte durch geeignete Trennungungsverfahren, wie beispielsweise ein Zyklon oder mehrere Filter, sichergestellt werden, dass möglichst keine feinen Rußpartikeln in das Produktgas getrieben werden. Der im Reaktor angewachsene Kohlenstoff sollte durch geeignete Inertgas-Schleusen vom Reaktor getrennt werden.

Da die Verwertung des Kohlenstoffs für die Rentabilität des Gesamtprozesses essentiell ist, gilt es, die Bildung von PAHs möglichst zu vermeiden. Dies kann durch ein geeignetes Temperaturprofil im Reaktor geschehen, wobei durch eine möglichst große isotherme Reaktionszone und möglichst kleine Aufheiz- sowie Abkühlzone eine möglichst vollständige Reaktion erreicht werden soll.

Neben diesen technischen Aspekten muss auch die Skalierbarkeit von thermischen Pyrolyseprozessen kritisch betrachtet werden. Da der Kohlenstoffmarkt deutlich kleiner als der Wasserstoffmarkt ist [240], müsste ein potentieller Erdgas-zu-Wasserstoff-Prozess an den Kohlenstoffmarkt angepasst werden, da ansonsten zu viel Kohlenstoff produziert werden würde. Ein Biogas-zu-Synthesegas-Prozess hingegen könnte eine Produktionskapazität von ca. 26 Millionen m<sup>3</sup> Synthesegas pro Jahr erreichen, welche deutlich geringer als die Produktionskapazität von einer konventionellen Dampfreformierung oder Kohlevergasung (mit über 1 Milliarde m<sup>3</sup> Synthesegas pro Jahr) ist. Außerdem müssen die deutlich geringeren globalen Biogaskapazitäten berücksichtigt werden [169]. Daher eignet sich die BiogaspYROLYSE zwar nicht als globale Lösung, aber in Regionen mit hoher Biomasseverfügbarkeit als komplementäre Technologie zur Herstellung von Wasserstoff oder Synthesegas mit negativen CO<sub>2</sub>-Emissionen.



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Hermesmann, T. E. Müller, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2022, 90, 100996.
- [2] S. Griffiths, B. K. Sovacool, J. Kim, M. Bazilian, J. M. Uratani, *Energy Res. Soc. Sci.* 2021, 80, 102208.
- [3] J. Hwang, K. Maharjan, H. Cho, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, 48, 28629–28648.
- [4] P. Lott, U. Wagner, T. Koch, O. Deutschmann, *Chem. Ing. Tech.* 2022, 94, 217–229.
- [5] V. M. Maestre, A. Ortiz, I. Ortiz, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2021, 152, 111628.
- [6] M. G. Rasul, M. A. Hazrat, M. A. Sattar, M. I. Jahirul, M. J. Shearer, *Energy Convers. Manage.* 2022, 272, 116326.
- [7] Z. Sun, J. Hong, T. Zhang, B. Sun, B. Yang, L. Lu, L. Li, K. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, 48, 366–392.
- [8] M. van der Spek, C. Banet, C. Bauer, P. Gabrielli, W. Goldthorpe, M. Mazzotti, S. T. Munkejord, N. A. Røkke, N. Shah, N. Sunny, D. Sutter, J. M. Trusler, M. Gazzani, *Energy Environ. Sci.* 2022, 15, 1034–1077.
- [9] O. Tlili, C. Mansilla, D. Frimat, Y. Perez, *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 16048–16068.
- [10] V. Walter, L. Göransson, M. Taljegard, S. Öberg, M. Odenberger, *Appl. Energy* 2023, 330, 120315.
- [11] M. Younas, S. Shafique, A. Hafeez, F. Javed, F. Rehman, *Fuel* 2022, 316, 123317.
- [12] C. Fetting (2020), *ESDN Report - The European Green Deal*, [https://www.esdn.eu/fileadmin/ESDN\\_Reports/ESDN\\_Report\\_2\\_2020.pdf](https://www.esdn.eu/fileadmin/ESDN_Reports/ESDN_Report_2_2020.pdf) (30 January 2025).
- [13] C. A. Horowitz, *International Legal Materials* 2016, 55, 740–755.
- [14] F. Dawood, M. Anda, G. M. Shafiullah, *Int. J. Hydrogen Energy* 2020, 45, 3847–3869.
- [15] T. Yusaf, A. S. Faisal Mahamude, K. Kadirgama, D. Ramasamy, K. Farhana, H. A. Dhahad, A. B. D. R. Abu Talib, *Int. J. Hydrogen Energy* 2024, 52, 1026–1045.
- [16] A. J. Shih, M. C. O. Monteiro, F. Dattila, D. Pavesi, M. Philips, A. H. M. da Silva, R. E. Vos, K. Ojha, S. Park, O. van der Heijden, G. Marcandalli,

- A. Goyal, M. Villalba, X. Chen, G. T. K. K. Gunasooriya, I. McCrum, R. Mom, N. López, M. T. M. Koper, *Nat. Rev. Methods Primers* 2022, 2, 84.
- [17] M. A. Aminudin, S. K. Kamarudin, B. H. Lim, E. H. Majilan, M. S. Masdar, N. Shaari, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, 48, 4371–4388.
- [18] M. d. l. N. Camacho, D. Jurburg, M. Tanco, *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, 47, 29505-29525.
- [19] McKinsey & Company (2023), *Global Energy Perspective 2023: Hydrogen outlook*, <https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/global-energy-perspective-2023-hydrogen-outlook> (10 December 2024).
- [20] P. Ratajczak, M. E. Suss, F. Kaasik, F. Béguin, *Energy Storage Mater.* 2019, 16, 126-145.
- [21] R. L. McCreery, *Chem. Rev.* 2008, 108, 2646-2687.
- [22] H. Zheng, W. Zhang, B. Li, J. Zhu, C. Wang, G. Song, G. Wu, X. Yang, Y. Huang, L. Ma, *Composites, Part B* 2022, 233, 109639.
- [23] M. Altin Karataş, H. Gökkaya, *Def. Technol.* 2018, 14, 318-326.
- [24] P. A. Tran, L. Zhang, T. J. Webster, *Adv. Drug Delivery Rev.* 2009, 61, 1097-1114.
- [25] S. Peretz, O. Regev, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2012, 17, 360-368.
- [26] ChemAnalyst (2023), *Carbon Black Market Analysis*, <https://www.chemanalyst.com/industry-report/carbon-black-market-440> (2 August 2024).
- [27] Ceresana (2020), *Carbon Black Market Report*, <https://ceresana.com/en/produkt/carbon-black-market-report> (10 December 2024).
- [28] G. Pfaff, *Phys. Sci. Rev.* 2022, 7, 109-125.
- [29] M.-J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznick, K. Mahmud, Y. Kutsovsky, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2003.
- [30] L. Kaiwen, Y. Bin, Z. Tao, *Energy Sources, Part B* 2018, 13, 109-115.
- [31] R. Carapellucci, L. Giordano, *J. Power Sources* 2020, 469, 228391.
- [32] S. A. Bhat, J. Sadhukhan, *AIChE J.* 2009, 55, 408-422.
- [33] S. P. Filippov, A. V. Keiko, *Therm. Eng.* 2021, 68, 347-360.
- [34] G. J. Stiegel, M. Ramezan, *Int. J. Coal Geol.* 2006, 65, 173-190.
- [35] Z. Hoffman, *LSU Master's Theses* 2005, 2269.
- [36] B. Olateju, A. Kumar, *Appl. Energy* 2013, 111, 428-440.
- [37] T. Srinivas, A. V. S. S. K. S. Gupta, B. V. Reddy, *Energy Sustainable Dev.* 2009, 13, 33-37.
- [38] W. Wu, C. Tungpanututh, *IFAC Proc. Vol.* 2012, 45, 661-666.
- [39] B. Parkinson, P. Balcombe, J. F. Speirs, A. D. Hawkes, K. Hellgardt, *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 19–40.
- [40] K. Christopher, R. Dimitrios, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 6640–6651.
- [41] Z. Liu, Z. Deng, S. J. Davis, P. Ciais, *Nat. Rev. Earth Environ.* 2024, 5, 253-254.

- 
- [42] A. Raza, R. Gholami, R. Rezaee, V. Rasouli, M. Rabiei, *Petroleum* 2019, 5, 335-340.
- [43] C. Bassano, P. Deiana, G. Vilardi, N. Verdone, *Appl. Energy* 2020, 263, 114590.
- [44] H. Ju, S. Badwal, S. Giddey, *Appl. Energy* 2018, 231, 502-533.
- [45] J. C. Koj, A. Schreiber, P. Zapp, P. Marcuello, *Energy Procedia* 2015, 75, 2871-2877.
- [46] N. De Fournas, M. Wei, *Energy Convers. Manage.* 2022, 257, 115440.
- [47] H. Liu, N. Agrawal, A. Ganguly, Y. Chen, J. Lee, J. Yu, W. Huang, M. Mba Wright, M. J. Janik, W. Li, *Energy Environ. Sci.* 2022, 15, 4175-4189.
- [48] P. H. Johnson, W. T. Cooper, G. J. Forseth, *Rubber Chem. Technol.* 1972, 45, 145-159.
- [49] F. C. Lockwood, J. E. van Niekerk, *Combust. Flame* 1995, 103, 76-90.
- [50] F. Rosner, T. Bhagde, D. S. Slaughter, V. Zorba, J. Stokes-Draut, *J. Cleaner Prod.* 2024, 436, 140224.
- [51] H. F. Abbas, W. M. A. Wan Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, 35, 1160-1190.
- [52] U. P. M. Ashik, W. M. A. Wan Daud, H. F. Abbas, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2015, 44, 221-256.
- [53] T. Keipi, H. Tolvanen, J. Konttinen, *Energy Convers. Manage.* 2018, 159, 264-273.
- [54] T. Keipi, K. E. S. Tolvanen, H. Tolvanen, J. Konttinen, *Energy Convers. Manage.* 2016, 126, 923-934.
- [55] T. I. Korányi, M. Németh, A. Beck, A. Horváth, *Energies* 2022, 15.
- [56] O. Machhammer, A. Bode, W. Hormuth, *Chem. Eng. Technol.* 2016, 39, 1185-1193.
- [57] N. Muradov, F. Smith, C. Huang, A. T-Raissi, *Catal. Today* 2006, 116, 281-288.
- [58] N. Muradov, T. Veziroğlu, *Int. J. Hydrogen Energy* 2005, 30, 225-237.
- [59] N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy* 2001, 26, 1165-1175.
- [60] S. R. Patlolla, K. Katsu, A. Sharafian, K. Wei, O. E. Herrera, W. Mérida, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2023, 181, 113323.
- [61] N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, H. Ruland, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021, 60, 11855-11881.
- [62] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, T. Kolb, *ChemBioEng Rev.* 2020, 7, 150-158.
- [63] N. Muradov, *Energy Fuels* 1998, 12, 41-48.
- [64] S. H. Sharif Zein, A. R. Mohamed, P. S. Talpa Sai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 4864-4870.
- [65] L. Zhou, L. R. Enakonda, M. Harb, Y. Saih, A. Aguilar-Tapia, S. Ould-Chikh, J.-L. Hazemann, J. Li, N. Wei, D. Gary, P. Del-Gallo, J. Basset, *Appl. Catal., B* 2017, 208, 44-59.
-

- [66] P. Lott, M. B. Mokashi, H. Müller, D. J. Heitlinger, S. Lichtenberg, A. B. Shirsath, C. Janzer, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann, *ChemSusChem* 2023, 16.
- [67] M. Mokashi, A. B. Shirsath, P. Lott, H. Müller, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann, *Chem. Eng. J.* 2024, 479, 147556.
- [68] R. C. Cantelo, *J. Phys. Chem.* 1924, 28, 1036–1048.
- [69] A. Abánades, E. Ruiz, E. M. Ferruelo, F. Hernández, A. Cabanillas, J. M. Martínez-Val, J. A. Rubio, C. López, R. Gavela, G. Barrera, C. Rubbia, D. Salmieri, E. Rodilla, D. Gutiérrez, *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 12877–12886.
- [70] D. Nativel, B. Shu, J. Herzler, M. Fikri, C. Schulz, *Proc. Combust. Inst.* 2019, 37, 197–204.
- [71] O. Olsvik, O. A. Rokstad, A. Holmen, *Chem. Eng. Technol.* 1995, 18, 349–358.
- [72] J. M. Roscoe, M. J. Thompson, *Int. J. Chem. Kinet.* 1985, 17, 967–990.
- [73] N. Muradov, *Catal. Commun.* 2001, 2, 89–94.
- [74] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, *Catal. Today* 2005, 102, 225–233.
- [75] D. P. Serrano, J. A. Botas, R. Guil-Lopez, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, 34, 4488–4494.
- [76] D. P. Serrano, J. A. Botas, J. L. G. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro, G. Gómez, *Fuel* 2010, 89, 1241–1248.
- [77] D. P. Serrano, J. Botas, P. Pizarro, G. Gómez-Pozuelo, *Int. J. Hydrogen Energy* 2013, 38, 5671–5683.
- [78] V. Shilapuram, N. Ozalp, M. Oschatz, L. Borchardt, S. Kaskel, *Carbon* 2014, 67, 377–389.
- [79] J. Zhang, X. Li, H. Chen, M. Qi, G. Zhang, H. Hu, X. Ma, *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, 42, 19755–19775.
- [80] R. A. Alvarez, D. Zavala-Araiza, D. R. Lyon, D. T. Allen, Z. R. Barkley, A. R. Brandt, K. J. Davis, S. C. Herndon, D. J. Jacob, A. Karion, E. A. Kort, B. K. Lamb, T. Lauvaux, J. D. Maasakkers, A. J. Marchese, M. Omara, S. W. Pacala, J. Peischl, A. L. Robinson, P. B. Shepson, C. Sweeney, A. Townsend-Small, S. C. Wofsy, S. P. Hamburg, *Science* 2018, 361, 186–188.
- [81] R. Van Basshuysen, *Natural gas and renewable methane for powertrains*, Springer, 2016.
- [82] A. Rafiee, K. R. Khalilpour, J. Prest, I. Skryabin, *Biomass Bioenergy* 2021, 144, 105935.
- [83] R. M. Navarro, M. C. Sánchez-Sánchez, M. C. Alvarez-Galvan, F. Del Valle, J. L. G. Fierro, *Energy Environ. Sci.* 2009, 2, 35–54.
- [84] R. Thilakaratne, T. Brown, Y. Li, G. Hu, R. Brown, *Green Chem.* 2014, 16, 627–636.
- [85] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, K. Sumathy, *Fuel Process. Technol.* 2006, 87, 461–472.

- 
- [86] G. van Nguyen, T. X. Nguyen-Thi, P. Q. Phong Nguyen, V. D. Tran, Ü. Ağbulut, L. H. Nguyen, D. Balasubramanian, W. Tarelko, S. A. Bandh, N. D. Khoa Pham, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023.
- [87] J. Ren, J.-P. Cao, X.-Y. Zhao, F.-L. Yang, X.-Y. Wei, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2019, 116, 109426.
- [88] P. Zhang, Y.-J. Guo, J. Chen, Y.-R. Zhao, J. Chang, H. Junge, M. Beller, Y. Li, *Nat. Catal.* 2018, 1, 332–338.
- [89] I. Durán, B. Dietrich, C. Hofberger, L. Stoppel, N. Uhlenbruck, T. Wetzel, *Int. J. Energy Res.* 2023, 2023, 3684046.
- [90] K. C. Waugh, *Catal. Today* 1992, 15, 51–75.
- [91] H. T. Luk, C. Mondelli, D. C. Ferré, J. A. Stewart, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 1358–1426.
- [92] J. Humphreys, R. Lan, S. Tao, *Adv. Energy Sustainability Res.* 2021, 2, 2000043.
- [93] A. Chauvel, G. Lefebvre, L. Castex, *Processes in petroleum chemistry. Technical and economical characteristics Vol. 1. Synthesis gas and derivatives. Main hydrocarbon intermediaries*, Technip, 1985.
- [94] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, *Combust. Flame* 2000, 121, 122–136.
- [95] M. Frenklach, *Symp. (Int.) Combust.* 1996, 26, 2285–2293.
- [96] M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 2028–2037.
- [97] G. F. Glasier, R. Filfil, P. D. Pacey, *Carbon* 2001, 39, 497–506.
- [98] M. R. Kholghy, G. A. Kelesidis, S. E. Pratsinis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 10926–10938.
- [99] H. A. Michelsen, M. B. Colket, P.-E. Bengtsson, A. D’Anna, P. Desgroux, B. S. Haynes, J. H. Miller, G. J. Nathan, H. Pitsch, H. Wang, *ACS Nano* 2020, 14, 12470–12490.
- [100] K. Norinaga, O. Deutschmann, N. Saegusa, J.-I. Hayashi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009, 86, 148–160.
- [101] K. Norinaga, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann, *Int. J. Chem. Kinet.* 2008, 40, 199–208.
- [102] K. Norinaga, O. Deutschmann, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 3547–3557.
- [103] A. Li, K. Norinaga, W. Zhang, O. Deutschmann, *Compos. Sci. Technol.* 2008, 68, 1097–1104.
- [104] A. Becker, K. J. Hüttinger, *Carbon* 1998, 36, 177–199.
- [105] A. Becker, K. J. Hüttinger, *Carbon* 1998, 36, 201–211.
- [106] W. Benzinger, A. Becker, K. J. Hüttinger, *Carbon* 1996, 34, 957–966.
- [107] A. Becker, Z. Hu, K. J. Hüttinger, *Fuel* 2000, 79, 1573–1580.
- [108] T. Becker, M. Richter, D. W. Agar, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, 48, 2112–2129.
- [109] F. Billaud, C. Gueret, J. Weill, *Thermocim. Acta* 1992, 211, 303–322.
- [110] C.-J. Chen, M. H. Back, R. A. Back, in *Industrial and Laboratory Pyrolyses* (Eds.: L. F. Albright, B. L. Crynes), American Chemical Society, 1976.
-

- [111] A. Merkel, *Untersuchung des Mechanismus von Zerfallsreaktionen mit einfachem Bindungsbruch und Berechnung ihrer Geschwindigkeitskonstanten auf der Grundlage quantenchemischer und statistischer Methoden*, Akademie der Wissenschaften der DDR - Zentralinstitut für physikalische Chemie, 1986.
- [112] D. S. N. Parker, R. I. Kaiser, T. P. Troy, M. Ahmed, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 7740-7744.
- [113] M. Wagner, U. Bolm-Audorff, J. Hegewald, A. Fishta, P. Schlattmann, J. Schmitt, A. Seidler, *Occup. Environ. Med.* 2015, 72, 226.
- [114] A. Diekmann, U. Giese, I. Schaumann, *Chemosphere* 2019, 220, 1163-1178.
- [115] A. B. Shirsath, M. Mokashi, R. Pashminehazar, A. Çelik, P. Lott, S. Tischer, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Carbon* 2025, 231, 119689.
- [116] A. B. Shirsath, M. Mokashi, P. Lott, H. Müller, R. Pashminehazar, T. Sheppard, S. Tischer, L. Maier, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *J. Phys. Chem. A* 2023, 127, 2136-2147.
- [117] K. J. Hüttinger, *Chem. Vap. Deposition* 1998, 4, 151-158.
- [118] J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* 1998, 292, 567-574.
- [119] C. J. Lee, J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 3397-3399.
- [120] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire, *Chem. Phys. Lett.* 1999, 315, 25-30.
- [121] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1984, 17, 1727-1742.
- [122] W. G. Zhang, K. J. Hüttinger, *J. Mater. Sci.* 2001, 36, 3503-3510.
- [123] M. Mokashi, A. B. Shirsath, A. Çelik, P. Lott, H. Müller, S. Tischer, L. Maier, J. Bode, D. Schlereth, F. Scheiff, D. Flick, M. Bender, K. Ehrhardt, O. Deutschmann, *Chem. Eng. J.* 2024, 485, 149684.
- [124] R. Moliner, I. Suelves, M. J. Lázaro, O. Moreno, *Int. J. Hydrogen Energy* 2005, 30, 293-300.
- [125] I. Suelves, M. J. Lázaro, R. Moliner, J. L. Pinilla, H. Cubero, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, 32, 3320-3326.
- [126] A. Dufour, A. Celzard, V. Fierro, E. Martin, F. Broust, A. Zoulalian, *Appl. Catal., A* 2008, 346, 164-173.
- [127] J. Wang, X. Li, Y. Zhou, G. Yu, L. Jin, H. Hu, *Fuel* 2020, 263, 116734.
- [128] I. R. Hamdani, A. Ahmad, H. M. Chulliyil, C. Srinivasakannan, A. A. Shoaibi, M. M. Hossain, *ACS Omega* 2023, 8, 28945-28967.
- [129] H. J. Grabke, *Metall. Trans.* 1970, 1, 2972-2975.
- [130] J. W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles, *J. Catal.* 1997, 169, 250-262.
- [131] I. Alstrup, M. Teresa Tavares, *J. Catal.* 1992, 135, 147-155.
- [132] I. Alstrup, M. T. Tavares, *J. Catal.* 1993, 139, 513-524.
- [133] C. Guéret, M. Daroux, F. Billaud, *Chem. Eng. Sci.* 1997, 52, 815-827.
- [134] M. Mokashi, A. B. Shirsath, S. Demir, A. Çelik, P. Lott, S. Tischer, O. Deutschmann, *React. Chem. Eng.* 2024, 9, 2902-2914.

- 
- [135] S. Abanades, H. Kimura, H. Otsuka, *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, 18770-18783.
- [136] BASF (2021), *Methane Pyrolysis – a potential new process for hydrogen production without CO<sub>2</sub> emission*, <https://arpa-e.energy.gov/sites/default/files/2021-01/16%20OK%20-%20ARPA-E%20Meeting%20Bode%20Flick%20Methane%20Pyrolysis%20web.pdf> (23 August 2024).
- [137] A. M. Dunker, S. Kumar, P. A. Mulawa, *Int. J. Hydrogen Energy* 2006, 31, 473-484.
- [138] K. Bae, D. Kim, P. A. Dung, D. Lee, B. Hwang, K. S. Go, W. Kim, J. K. Lee, J. S. Im, S. C. Kang, S. H. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024, 63, 930-941.
- [139] S. Pathak, E. McFarland, *Energy Fuels* 2024, 38, 12576-12585.
- [140] P. Ammendola, R. Chirone, G. Ruoppolo, G. Russo, *Chem. Eng. J.* 2009, 154, 287-294.
- [141] M. Wnukowski, *Energies* 2023, 16, 6441.
- [142] L. Fulcheri, V.-J. Rohani, E. Wyse, N. Hardman, E. Dames, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, 48, 2920-2928.
- [143] L. Fulcheri, N. Probst, G. Flamant, F. Fabry, E. Grivei, X. Bourrat, *Carbon* 2002, 40, 169–176.
- [144] K. Keun Su, S. Jun Ho, N. Jun Seok, J. Won Tae, H. Sang Hee, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005, 33, 813-823.
- [145] A. Mašláni, M. Hrabovský, P. Křenek, M. Hlína, S. Raman, V. S. Sikarwar, M. Jeremiáš, *Int. J. Hydrogen Energy* 2021, 46, 1605-1614.
- [146] A. Mašláni, M. Hlína, M. Hrabovský, P. Křenek, V. S. Sikarwar, J. Fathi, S. Raman, S. Skoblia, O. Jankovský, A. Jiříčková, S. Sharma, T. Mates, R. Mušálek, F. Lukáč, M. Jeremiáš, *Energy Convers. Manage.* 2023, 297, 117748.
- [147] M. Dadsetan, M. F. Khan, M. Salakhi, E. R. Bobicki, M. J. Thomson, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, 48, 14565–14576.
- [148] X. Zeng, D. Fu, H. Sheng, S. Xie, X. Li, Q. Hu, J. Zou, *Phys. E* 2010, 42, 2103-2108.
- [149] B. Fidalgo, Y. Fernández, A. Domínguez, J. J. Pis, J. A. Menéndez, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, 82, 158-162.
- [150] D. Fu, X. Zeng, J. Zou, L. Li, X. Li, F. Deng, *J. Alloys Compd.* 2009, 486, 406-409.
- [151] M. Dadsetan, K. G. Latham, M. F. Khan, M. H. Zaher, S. Manzoor, E. R. Bobicki, M. M. Titirici, M. J. Thomson, *Carbon Trends* 2023, 12, 100277.
- [152] C. Jiang, I. W. Wang, X. Bai, S. Balyan, B. Robinson, J. Hu, W. Li, A. Deibel, X. Liu, F. Li, L. M. Neal, J. Dou, Y. Jiang, R. Dagle, J. A. Lopez-Ruiz, G. Skoptsov, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 5080-5092.
- [153] V. E. Parfenov, N. V. Nikitchenko, A. A. Pimenov, A. E. Kuz'min, M. V. Kulikova, O. B. Chupichev, A. L. Maksimov, *Russ. J. Appl. Chem.* 2020, 93, 625-632.
-

- [154] K. Wang, W. S. Li, X. P. Zhou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, 283, 153-157.
- [155] B. de Caprariis, M. Damizia, E. Busillo, P. De Filippis, in *Advances in Chemical Engineering* (Eds.: M. Pelucchi, M. Maestri), Academic Press, 2023.
- [156] M. Msheik, S. Rodat, S. Abanades, *Int. J. Hydrogen Energy* 2024, 49, 962-980.
- [157] T. Geißler, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravaran, G. Müller, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel, *Chem. Eng. J.* 2016, 299, 192-200.
- [158] T. Geißler, M. Plevan, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravaran, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel, *Int. J. Hydrogen Energy* 2015, 40, 14134–14146.
- [159] B. J. Leal Pérez, J. A. Medrano Jiménez, R. Bhardwaj, E. Goetheer, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, *Int. J. Hydrogen Energy* 2021, 46, 4917-4935.
- [160] C. Palmer, M. Tarazkar, H. H. Kristoffersen, J. Gelinas, M. J. Gordon, E. W. McFarland, H. Metiu, *ACS Catal.* 2019, 9, 8337-8345.
- [161] D. Kang, N. Rahimi, M. J. Gordon, H. Metiu, E. W. McFarland, *Appl. Catal., B* 2019, 254, 659–666.
- [162] D. Kang, C. Palmer, D. Mannini, N. Rahimi, M. J. Gordon, H. Metiu, E. W. McFarland, *ACS Catal.* 2020, 10, 7032-7042.
- [163] A. Sheil, M. Konarova, M. McConnachie, S. Smart, *Appl. Energy* 2024, 364, 123137.
- [164] A. Calbry-Muzyka, H. Madi, F. Rüsch-Pfund, M. Gandiglio, S. Biollaz, *Renewable Energy* 2022, 181, 1000–1007.
- [165] G. Hammer, T. Lübcke, R. Kettner, M. R. Pillarella, H. Recknagel, A. Commichau, H.-J. Neumann, B. Paczynska-Lahme, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.
- [166] R. W. Howarth, *Biogeosciences* 2019, 16, 3033-3046.
- [167] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) (2010), *Guide to Biogas - From production to use*, [https://www.urbanbiogas.eu/images/pdf/Other%20Publications/guide\\_biogas\\_engl\\_2012.pdf](https://www.urbanbiogas.eu/images/pdf/Other%20Publications/guide_biogas_engl_2012.pdf) (07 December 2024).
- [168] H. Insam, M. Gómez-Brandón, J. Ascher, *Soil Biol. Biochem.* 2015, 84, 1-14.
- [169] Groupe E (2025), *Biogas*, [https://www.groupe-e.ch/de/energie/gas/unternehmen/biogas?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.groupe-e.ch/de/energie/gas/unternehmen/biogas?utm_source=chatgpt.com) (15 January 2025).
- [170] Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (Fraunhofer UMSICHT) (2008), *Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz*, [https://www.infothek-biomasse.ch/images/2008\\_UMSICHT\\_Technologien\\_und\\_Kosten\\_der\\_](https://www.infothek-biomasse.ch/images/2008_UMSICHT_Technologien_und_Kosten_der_)



- Biogasaufbereitung\_und\_Einspeisung\_in\_das\_Erdgasnetz.pdf (07 December 2024).
- [171] E. h. Abdechafik, H. Ait Ousaleh, S. Mehmood, Y. Filali Baba, I. Bürger, M. Linder, A. Faik, *Int. J. Hydrogen Energy* 2024, 52, 1182-1193.
- [172] S. Biswas, K. Moreno Sader, W. H. Green, *Energy Fuels* 2023, 37, 17003-17012.
- [173] C. Kuhn, A. Knapp, M. P. Deutschmann, J. Spielmann, S. Tischer, U. I. Kramm, H. Nirschl, O. Deutschmann, *ChemSusChem* 2024, 17, e202400351.
- [174] J. M. M. Arcos, D. M. F. Santos, *Gases* 2023, 3, 25-46.
- [175] International Energy Agency (IEA) (2024), *Global Hydrogen Review*, <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024/hydrogen-demand> (08 December 2024).
- [176] I. Shafiq, S. Shafique, P. Akhter, W. Yang, M. Hussain, *Catal. Rev.* 2022, 64, 1-86.
- [177] D. Spreitzer, J. Schenk, *Steel Res. Int.* 2019, 90, 1900108.
- [178] U. Lucia, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2014, 30, 164-169.
- [179] B. C. Erdener, B. Sergi, O. J. Guerra, A. Lazaro Chueca, K. Pambour, C. Brancucci, B.-M. Hodge, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, 48, 5595-5617.
- [180] A. Boretti, *Int. J. Hydrogen Energy* 2021, 46, 23988-23995.
- [181] M. Calabrese, M. Portarapillo, A. Di Nardo, V. Venezia, M. Turco, G. Luciani, A. Di Benedetto, *Energies* 2024, 17, 1350.
- [182] H. Hiller, R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, G. Hochgesand, C. Higman, P. Kalteier, W.-D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, H.-M. Stönnner, H. Klein, W. Hilsebein, V. Gronemann, U. Zwiefelhofer, J. Albrecht, C. J. Cowper, H. E. Driesen, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [183] N. M. West, A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 881-898.
- [184] K. Göransson, U. Söderlind, J. He, W. Zhang, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2011, 15, 482-492.
- [185] A. Grimalt-Aleman, I. V. Skiadas, H. N. Gavala, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 2018, 12, 139-158.
- [186] D. S. Newsome, *Catal. Rev.* 1980, 21, 275-318.
- [187] Y. Qiao, W. Liu, R. Guo, S. Sun, S. Zhang, J. J. Bailey, M. Fang, C. Wu, *Fuel* 2023, 332, 125972.
- [188] X. Zhao, B. Joseph, J. Kuhn, S. Ozcan, *iScience* 2020, 23, 101082.
- [189] A. Lebouvier, S. A. Iwarere, P. d'Argenlieu, D. Ramjugernath, L. Fulcheri, *Energy Fuels* 2013, 27, 2712-2722.
- [190] B. Moradi, G. G. Botte, *J. Appl. Electrochem.* 2016, 46, 123-148.
- [191] M. F. El-Kady, Y. Shao, R. B. Kaner, *Nat. Rev. Materials* 2016, 1, 16033.
- [192] X. Fan, K. Huang, L. Chen, H. You, M. Yao, H. Jiang, L. Zhang, C. Lian, X. Gao, C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202215342.

- [193] J. Accorsi, M. Yu, in *Plastics Additives: An A-Z reference* (Ed.: G. Pritchard), Springer, 1998.
- [194] C. G. Robertson, N. J. Hardman, *Polymers* 2021, 13.
- [195] Y. Fan, G. D. Fowler, M. Zhao, *J. Cleaner Prod.* 2020, 247, 119115.
- [196] N. Hauptman, A. Vesel, V. Ivanovski, M. K. Gunde, *Dyes Pigm.* 2012, 95, 1-7.
- [197] F. Lionetto, *Materials* 2021, 14.
- [198] M. M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, V. A. L. Roy, *Mater. Adv.* 2021, 2, 598-627.
- [199] J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, Y. Gao, *J. Power Sources* 2007, 171, 331-339.
- [200] P. Trogadas, T. F. Fuller, P. Strasser, *Carbon* 2014, 75, 5-42.
- [201] P. Yan, Z. Xie, S. Tian, F. Li, D. Wang, D. S. Su, W. Qi, *RSC Adv.* 2018, 8, 38150-38156.
- [202] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *Appl. Catal., B* 2006, 65, 261-268.
- [203] A. L. Dicks, *J. Power Sources* 2006, 156, 128-141.
- [204] A. Nag, A. Mitra, S. C. Mukhopadhyay, *Sens. Actuators, A* 2018, 270, 177-194.
- [205] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* 2013, 339, 535-539.
- [206] B. Kromoser, P. Preinstorfer, J. Kollegger, *Struct. Concr.* 2019, 20, 730-744.
- [207] Y. Zhang, M. He, L. Wang, J. Yan, B. Ma, X. Zhu, Y. S. Ok, V. Mechtcherine, D. C. W. Tsang, *Biochar* 2022, 4, 59.
- [208] A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2005, 9, 674-679.
- [209] S. H. Ku, M. Lee, C. B. Park, *Adv. Healthcare Mater.* 2013, 2, 244-260.
- [210] S. Tang, C. Hu, *J. Mater. Sci. Technol.* 2017, 33, 117-130.
- [211] H. Alamdari, *Metals* 2017, 7.
- [212] D. C. Harris, *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Springer, 2014.
- [213] P. H. Dawson, *Quadrupole mass spectrometry and its applications*, Elsevier, 2013.
- [214] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Spektroskopiekurs kompakt*, Springer, 2019.
- [215] M. D. Luque de Castro, F. Priego-Capote, *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 2383-2389.
- [216] V. Camel, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, 2003.
- [217] W. I. Goldberg, *Am. J. Phys.* 1999, 67, 1152-1160.
- [218] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, *Adv. Phys.* 2011, 60, 413-550.
- [219] S. Loganathan, R. B. Valapa, R. K. Mishra, G. Pugazhenthii, S. Thomas, in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials*

- Characterization* (Eds.: S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, R. K. Mishra), Elsevier, 2017.
- [220] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309-319.
- [221] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, K. Sapag, *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 200, 68-78.
- [222] A. A. Bunaciu, E. g. Udristioiu, H. Y. Aboul-Enein, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2015, 45, 289-299.
- [223] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer, 2013.
- [224] C. Y. Tang, Z. Yang, in *Membrane Characterization* (Eds.: N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe), Elsevier, 2017.
- [225] A. Çelik, A. B. Shirsath, M. Mokashi, J. Tatzig, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott, *Chem. Eng. J.* 2025, 515, 163167.
- [226] O. A. Rokstad, O. Olsvik, B. Jenssen, A. Holmen, in *Novel production methods for ethylene, light hydrocarbons, and aromatics* (Eds.: L. F. Albright, B. L. Crynes, S. Nowak), M. Dekker, 1992.
- [227] AspenTech (2024), *Aspen Plus V14*, <https://www.aspentech.com/en/academic-program> (25 September 2024).
- [228] A. Çelik, I. Ben Othman, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott, *Discover Chem. Eng.* 2024, 4, 29.
- [229] A. Çelik, I. Ben Othman, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann, *React. Chem. Eng.* 2024, 9, 108–118.
- [230] A. Çelik, A. B. Shirsath, F. Sylá, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2024, 181.
- [231] R. Gupta, K. N. Bhardwaj, C. Choudhary, P. Chandna, K. K. Jain, A. Kaur, S. Kumar, B. Shrivastava, S. Ninawe, A. Singh, R. C. Kuhad, in *Biotechnology for Environmental Management and Resource Recovery* (Eds.: R. C. Kuhad, A. Singh), Springer, 2013.
- [232] B. Parkinson, J. W. Matthews, T. B. McConnaughy, D. C. Upham, E. W. McFarland, *Chem. Eng. Technol.* 2017, 40, 1022-1030.
- [233] S. Cheon, M. Byun, D. Lim, H. Lee, H. Lim, *Energies* 2021, 14.
- [234] W. Roetzel, B. Spang, in *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, Springer, 2002.
- [235] A. Bhaskar, M. Assadi, H. N. Somehsaraei, *Energy Convers. Manage.: X* 2021, 10, 100079.
- [236] G. A. Von Wald, M. S. Masnadi, D. C. Upham, A. R. Brandt, *Sustainable Energy Fuels* 2020, 4, 4598-4613.
- [237] R. Sinnott, G. Towler, *Chemical engineering design: SI Edition*, Butterworth-Heinemann, 2019.
- [238] J. Franc-Dąbrowska, M. Mađra-Sawicka, A. Milewska, *Energies* 2021, 14.
- [239] G. Towler, R. Sinnott, in *Chemical Engineering Design (Third Edition)* (Eds.: G. Towler, R. Sinnott), Butterworth-Heinemann, 2022.

- [240] N. Z. Muradov, T. N. Veziroğlu, *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, 33, 6804-6839.
- [241] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H. D. Minh, H. Karadeniz, M. Hettel, V. Menon, A. Banerjee, H. Gossler, A. B. Shirsath, E. Daymo, DETCHEM Software package, 2.9 ed., [www.detchem.com](http://www.detchem.com), Karlsruhe 2022.
- [242] S. Wan, K. Keller, P. Lott, A. B. Shirsath, S. Tischer, T. Häber, R. Suntz, O. Deutschmann, *Catal. Sci. Technol.* 2022, 12, 4456-4470.
- [243] G. Blanquart, P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, *Combust. Flame* 2009, 156, 588-607.
- [244] S. Porras, D. Kaczmarek, J. Herzler, S. Drost, M. Werler, T. Kasper, M. Fikri, R. Schießl, B. Atakan, C. Schulz, U. Maas, *Combust. Flame* 2020, 212, 107-122.
- [245] V. I. Golovitchev, F. Tao, J. Chomiak, *SAE Technical Paper* 1999, 1999-1901-3552.
- [246] S. Arora, R. Prasad, *RSC Adv.* 2016, 6, 108668-108688.
- [247] J. Pasel, R. C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten, *J. Power Sources* 2005, 152, 189-195.
- [248] J. Hunt, A. Ferrari, A. Lita, M. Crosswhite, B. Ashley, A. E. Stiegman, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 26871-26880.
- [249] L. C. S. Kahle, T. Roussière, L. Maier, K. Herrera Delgado, G. Wasserschaff, S. A. Schunk, O. Deutschmann, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 11920-11930.
- [250] A. Burcat (Technion Israel Institute of Technology) (2024), *Ideal Gas Thermodynamic Data in Polynomial form for Combustion and Air Pollution Use*, <https://respecth.elte.hu/burcat.php> (16 May 2024).
- [251] A. Punia, J. Tatum, L. Kostiuik, J. Olfert, M. Secanell, *Chem. Eng. J.* 2023, 471, 144183.
- [252] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber, *Carbon* 2015, 84, 479-490.
- [253] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* 2005, 43, 1731-1742.
- [254] M. Gautier, V. Rohani, L. Fulcheri, J. P. Trelles, *Aerosol Sci. Technol.* 2016, 50, 26-40.
- [255] A. Oberlin, *Carbon* 1984, 22, 521-541.
- [256] ASTM International (2021), *ASTM D1765-21: Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products*, <https://www.astm.org/d1765-21.html> (10 December 2024).
- [257] S. Faramawy, T. Zaki, A. A.-E. Sakr, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2016, 34, 34-54.
- [258] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, F. Al-Muhaish, *Appl. Catal., A* 2009, 359, 1-24.
- [259] B. Gaudernack, S. Lynum, *Int. J. Hydrogen Energy* 1998, 23, 1087-1093.
- [260] N. Muradov, *J. Power Sources* 2003, 118, 320-324.

- 
- [261] M. Serban, M. A. Lewis, C. L. Marshall, R. D. Doctor, *Energy Fuels* 2003, 17, 705-713.
- [262] S. Wang, W. J. Lee, C. e. Li, B. Kuan, N. Burke, J. Patel, *Chem. Eng. Technol.* 2019, 42, 690-698.
- [263] A. Holmen, O. Olsvik, O. A. Rokstad, *Fuel Process. Technol.* 1995, 42, 249-267.
- [264] O. A. Rokstad, O. Olsvik, A. Holmen, in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Eds.: A. Holmen, K. J. Jens, S. Kolboe), Elsevier, 1991.
- [265] Z. A. Khan, P. Hellier, N. Ladommatos, A. Almaleki, *Sustainability* 2023, 15.
- [266] H. Ogihara, H. Tajima, H. Kurokawa, *React. Chem. Eng.* 2020, 5, 145-153.
- [267] C. Hu, H. Shen, S. Zhang, H. Li, *Chin. J. Aeronaut.* 2020, 33, 1064-1073.
- [268] P. Lahijani, Z. A. Zainal, M. Mohammadi, A. R. Mohamed, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2015, 41, 615-632.
- [269] National Institute of Standards and Technology (NIST) (2024), *NIST Chemistry WebBook, SRD69*, <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (8 October 2024).
- [270] C. M. Starkie, A. Amieiro-Fonseca, S. P. Rigby, T. C. Drage, E. H. Lester, *Energy Procedia* 2014, 63, 2323-2330.
- [271] R. Chebbi, M. Qasim, N. Abdel Jabbar, *Energy Reports* 2019, 5, 723-732.
- [272] M. Luberti, H. Ahn, *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, 47, 10911-10933.
- [273] X. Zhu, Y. Shi, S. Li, N. Cai, *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, 13305-13317.
- [274] J. L. Pinilla, I. Suelves, M. J. Lázaro, R. Moliner, *J. Power Sources* 2009, 192, 100-106.
- [275] J. Gorre, F. Ortlhoff, C. Van Leeuwen, *Appl. Energy* 2019, 253, 113594.
- [276] S. Kim, Y. T. Kim, L. S. Oh, H. J. Kim, J. Lee, *J. Mater. Chem. A* 2022, 10, 20024-20034.
- [277] W. Yang, K.-H. Kim, J. Lee, *J. Cleaner Prod.* 2022, 376, 134292.
- [278] C. Park, H. Lee, N. Lee, B. Ahn, J. Lee, *J. Hazard. Mater.* 2022, 440, 129825.
- [279] J. Kim, C. Park, H. Park, J. Han, J. Lee, S.-K. Kim, *Energy* 2022, 258, 124877.
- [280] H. Park, J. Joo, J. Kim, J. Lee, S.-K. Kim, *Energy* 2023, 278, 127797.
- [281] P. Lott, O. Deutschmann, *Proc. Combust. Inst.* 2023, 39, 3183-3215.
- [282] C. H. Geissler, C. T. Maravelias, *Energy Environ. Sci.* 2022, 15, 2679-2689.
- [283] R. Sivaranjani, S. Veerathai, K. Jeoly Jenifer, K. Sowmiya, K. J. Rupesh, S. Sudalai, A. Arumugam, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023.
- [284] U. Olsbye, T. Wurzel, L. Mleczko, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 5180-5188.
- [285] F. Bustamante, R. M. Enick, A. V. Cugini, R. P. Killmeyer, B. H. Howard, K. S. Rothenberger, M. V. Ciocco, B. D. Morreale, S. Chattopadhyay, S. Shi, *AIChE J.* 2004, 50, 1028-1041.
-

- [286] H. Weber, J. Falbe, *Ind. Eng. Chem.* 1970, 62, 33–37.
- [287] M. M. Yung, W. S. Jablonski, K. A. Magrini-Bair, *Energy Fuels* 2009, 23, 1874–1887.
- [288] M. Jafarbegloo, A. Tarlani, A. W. Mesbah, S. Sahebdehfar, *Int. J. Hydrogen Energy* 2015, 40, 2445–2451.
- [289] M. Wenzel, L. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, *AIChE J.* 2017, 63, 15–22.
- [290] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Adv.* 2012, 2, 2358–2368.
- [291] B. Parkinson, M. Tabatabaei, D. C. Upham, B. Ballinger, C. Greig, S. Smart, E. McFarland, *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, 2540–2555.
- [292] S. Timmerberg, M. Kaltschmitt, M. Finkbeiner, *Energy Convers. Manage.: X* 2020, 7, 100043.
- [293] A. Böttcher, F. Hennrich, H. Rösner, S. Malik, M. M. Kappes, S. Lichtenberg, G. Schoch, O. Deutschmann, *Carbon* 2007, 45, 1085–1096.
- [294] J. Prabowo, L. Lai, B. Chivers, D. Burke, A. H. Dinh, L. Ye, Y. Wang, Y. Wang, L. Wei, Y. Chen, *Carbon* 2024, 216, 118507.
- [295] Y. Ji, C. Palmer, E. E. Foley, R. Giovine, E. Yoshida, E. Sebt, A. R. Patterson, E. McFarland, R. J. Clément, *Carbon* 2023, 204, 26–35.
- [296] S. Wu, Z. Wang, S. Guo, Y. Cai, J. Zhang, C. Huangfu, Y. Huang, L. Ma, W. Zhao, *J. Cleaner Prod.* 2024, 442, 141022.
- [297] A. Çelik, I. Ben Othman, Y. Neudeck, O. Deutschmann, P. Lott, *Energy Convers. Manage.* 2025, 326, 119414.
- [298] R. W. Howarth, M. Z. Jacobson, *Energy Sci. Eng.* 2021, 9, 1676–1687.
- [299] M. Katebah, M. m. Al-Rawashdeh, P. Linke, *Clean. Eng. Technol.* 2022, 10, 100552.
- [300] T. Nevzorova, V. Kutcherov, *Energy Strategy Reviews* 2019, 26, 100414.
- [301] Z. Yang, J. Liang, *Energy* 2023, 284, 129154.
- [302] International Renewable Energy Agency (IRENA) (2023), *Renewable power generation costs in 2022*, <https://www.irena.org/Publications/2023/Aug/Renewable-Power-Generation-Costs-in-2022> (1 January 2024).
- [303] X. Li, J. Gao, S. You, Y. Zheng, Y. Zhang, Q. Du, M. Xie, Y. Qin, *Energy* 2022, 244, 123174.
- [304] Z. Song, C. Zhang, G. Yang, Y. Feng, G. Ren, X. Han, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2014, 33, 204–213.
- [305] EMBER Climate (2024), *China Electricity Review*, <https://ember-climate.org/countries-and-regions/countries/china/> (23 August 2024).
- [306] E. D. Erickson, P. A. Tominac, V. M. Zavala, *Nat. Sustain.* 2023, 6, 438–446.
- [307] International Renewable Energy Agency (2017), *Biogas Cost Reductions to Boost Sustainable Transport*, <https://www.irena.org/news/articles/2017/Mar/Biogas-Cost-Reductions->

- to-Boost-Sustainable-Transport#:~:text=Typically%20the%20price%20of%20producing,industrial%20waste%2Dbased%20biogas%20production (23 August 2024).
- [308] U.S. Energy Information Administration (2024), *Monthly Energy Review (March 2024)*, [www.eia.gov/mer](http://www.eia.gov/mer) (1 March 2024).
- [309] EMBER Climate (2024), *United States Electricity Review*, <https://ember-climate.org/countries-and-regions/countries/united-states-of-america/> (23 August 2024).
- [310] Statistisches Bundesamt (Federal Office of Statistics) (2024), *Average prices for natural gas and electricity*, [https://www.destatis.de/DE/Themen/Wirtschaft/Preise/Erdgas-Strom-Durchschnittspreise/\\_inhalt.html#\\_ubhlkhr59](https://www.destatis.de/DE/Themen/Wirtschaft/Preise/Erdgas-Strom-Durchschnittspreise/_inhalt.html#_ubhlkhr59) (23 August 2024).
- [311] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (supported by Federal Ministry of Food and Agriculture) (2020), *Bioenergy in Germany Facts and Figures*, [https://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/broschuere\\_basisdaten\\_bioenergie\\_2020\\_engl\\_web.pdf](https://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/broschuere_basisdaten_bioenergie_2020_engl_web.pdf) (23 August 2024).
- [312] EMBER Climate (2024), *Germany Electricity Review*, <https://ember-climate.org/countries-and-regions/countries/germany/> (23 August 2024).
- [313] S. A. Yahya, T. Iqbal, M. M. Omar, M. Ahmad, *Energies* 2021, 14.
- [314] Medium (2023), *Intratec Products Blog*, <https://medium.com/intratec-products-blog> (23 August 2024).
- [315] EMBER Climate (2024), *Türkiye Electricity Review*, <https://ember-climate.org/countries-and-regions/countries/turkiye/> (23 August 2024).
- [316] M. V. Aksay, A. Tabak, *Biomass Convers. Biorefin.* 2022, 12, 5345-5362.
- [317] H. Blanco, W. Nijs, J. Ruf, A. Faaij, *Appl. Energy* 2018, 232, 617-639.
- [318] N. A. Rashidi, S. Yusup, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2016, 13, 1-16.
- [319] J. W. Halloran, *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, 33, 2218-2224.
- [320] Y. Man, S. Yang, D. Xiang, X. Li, Y. Qian, *J. Cleaner Prod.* 2014, 71, 59-66.
- [321] U.S. Department of Energy (2021), *Energy Earth Shot - Hydrogen Shot*, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-shot> (23 August 2024).
- [322] EMBER Climate (2024), *Saudi Arabia Electricity Review*, <https://ember-climate.org/countries-and-regions/countries/saudi-arabia/> (23 August 2024).
- [323] G. He, B. Bluemling, A. P. J. Mol, L. Zhang, Y. Lu, *Energy Policy* 2013, 63, 34-43.
- [324] K. Xie, W. Li, W. Zhao, *Energy* 2010, 35, 4349-4355.
- [325] K. Baris, S. Kucukali, *Energy Policy* 2012, 42, 377-391.
- [326] D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp, R. L. Dickenson, *Fuel Process. Technol.* 2001, 71, 139-148.

# Nomenklatur

## Abkürzungen

AD	Anaerobic Digestion
ATR	Autotherme Reformierung
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BHKW	Blockheizkraftwerk
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
CAPEX	Capital Expenditures
CB	Carbon Black
CCS	Carbon Capture & Storage
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CFRP	Carbon Fiber Reinforced Polymer
CNT	Carbon Nanotubes
CVD	Chemical Vapor Deposition
DLS	Dynamic Light Scattering
DRM	Dry Reforming of Methane
ETD	Everhart-Thornley-Detektor
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HACA	Hydrogen Abstraction Acetylene Addition
HBC	Hexabenzocoronene
IAN	Iod Adsorption Number



ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
MFC	Mass Flow Controller
MS	Massenspektrometrie
OAN	Oil Adsorption Number
OPEX	Operational Expenditures
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
POX	Partielle Oxidation
PSA	Pressure Swing Adsorption
SEM	Scanning Electron Microscopy
RWGS	Reverse Water-Gas-Shift
SMR	Steam Methane Reforming
SNG	Synthetic Natural Gas
SPE	Solid Phase Extraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WACC	Weighted Average Cost of Capital
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	X-Ray Diffraction

**Chemische Summenformeln**

Ar	Argon
C	Elementarer Kohlenstoff
CH <sub>4</sub>	Methan
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetylen
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethylen
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propylen
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan

$C_4H_{10}$	n-Butan
$C_6H_6$	Benzol
$CO$	Kohlenstoffmonoxid
$CO_2$	Kohlenstoffdioxid
$H_2$	Elementarer Wasserstoff
$H_2O$	Wasser
$N_2$	Stickstoff

<b>Lateinische Symbole</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Einheit</b>
$A$	Fläche	$m^2$
$B$	Skalierungsparameter	-
$C$	Kapitalkosten	€
$G$	Freie Gibbs-Energie	J
$H$	Enthalpie	J
$K$	Gleichgewichtskonstante	-
$M$	Masse	kg
$\dot{M}$	Massenstrom	$kg\ s^{-1}$
$N$	Stoffmenge	mol
$\dot{N}$	Stoffmengenstrom	$mol\ s^{-1}$
$p$	Druck	bar
$R$	Ideale Gaskonstante	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$S$	Selektivität	-
$T$	Temperatur	K
$u$	Geschwindigkeit	$m\ s^{-1}$
$V$	Volumen	$m^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$m^3\ s^{-1}$
$x$	Stoffmengenanteil	-
$X$	Umsatz	-
$Y$	Ausbeute	-

---

$z$	Axiale Koordinate	m
<b>Griechische Symbole</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Einheit</b>
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient	-
$\xi$	Reaktionskoordinate	-
$\rho$	Dichte	kg m <sup>3</sup>
$\tau$	Verweilzeit	s <sup>-1</sup>

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Herkömmliche Erdgasbestandteile und ihre Stoffanteile [165].	27
Tabelle 2.2: Herkömmliche Biogasbestandteile und ihre Stoffanteile [164].	29
Tabelle 2.3: Durchschnittliche Trockenmassen und Biogaserträge ausgewählter Biomasse-Substrate [167].	29
Tabelle 2.4: Farbgebung zu den verschiedenen Produktionsrouten von Wasserstoff [174].	31
Tabelle 2.5: Herkömmliche Verfahren zur Synthesegasherstellung, resultierende H <sub>2</sub> /CO-Verhältnisse sowie Anwendungsmöglichkeiten [182].	32
Tabelle 3.1: Zusammensetzung des synthetischen Erdgases, welches im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.	44
Tabelle 3.2: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit eingestellten Reaktionsparameter.	48
Tabelle 3.3: Überblick über die angenommenen Feedgasvolumenströme sowie die untersuchten Reaktionsbedingungen.	57
Tabelle 3.4: Referenzdaten und Skalierungsparameter, die für die jeweilige Komponente berücksichtigt wurden.	59
Tabelle 3.5: Übersicht der Annahmen für die Ermittlung der Betriebskosten mit ihrem jeweiligen Wert.	60
Tabelle 7.1: Auflistung der wichtigsten ASTM-Normen für Carbon Black in Gummianwendungen nach ASTM D1765 [256].	111
Tabelle 7.2: Einordnung von Carbon Black bezogen auf die spezifische Oberfläche für den Einsatz in Gummianwendungen gemäß ASTM D1765 [256].	112
Tabelle 10.1: Zusammenfassung der angenommenen lokalen Parameter. GER: Deutschland; SA: Saudi-Arabien; TUR: Türkei. Übernommen aus Çelik et al. [297].	147

Tabelle 10.2: Kosten für die Wasserstoffproduktion durch Erdgaspyrolyse mit einem 100% lokalen Strommix und einer theoretischen 100% Stromversorgung aus erneuerbaren Quellen bei einem Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t und 1000 €/t. Die entsprechende Reaktortemperatur wird in Klammern angegeben. Daten zu den Produktionskosten von Wasserstoff durch Elektrolyse und Dampfreformierung (ohne und mit CCS) werden als Referenz angegeben. GER: Deutschland; SA: Saudi-Arabien. Übernommen aus Çelik et al. [297]. .....161

Tabelle 10.3: Emissionen bei der Wasserstoffproduktion durch Erdgaspyrolyse mit einem 100% lokalen Strommix und einer theoretischen 100% Stromversorgung aus erneuerbaren Quellen. Die entsprechende Reaktortemperatur wird in Klammern angegeben. Daten zu den Emissionen der Elektrolyse und der Dampfreformierung (ohne und mit CCS) werden als Referenz dargestellt. GER: Deutschland; SA: Saudi-Arabien. Übernommen aus Çelik et al. [297]. .....163

Tabelle 10.4: Kosten für die Synthesegasproduktion durch Biogaspyrolyse bei einem 100% lokalen Strommix und einer theoretisch 100% erneuerbaren Stromversorgung bei einer Reaktortemperatur von 1500 °C sowie einem konstanten Kohlenstoffverkaufspreis von 500 €/t und 1000 €/t. Daten zu den Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz angegeben. GER: Deutschland; TUR: Türkei. Übernommen aus Çelik et al. [297]. .....174

Tabelle 10.5: Emissionen bei der Synthesegasproduktion durch Biogaspyrolyse bei einer Reaktortemperatur von 1500 °C unter Annahme eines 100% lokalen Strommixes und einer theoretischen Stromversorgung aus 100% erneuerbaren Energien. Daten zu den Emissionen bei der Synthesegasproduktion mittels Dampfreformierung und Kohlevergasung (jeweils mit CCS) dienen als Referenz. GER: Deutschland; TUR: Türkei. Übernommen aus Çelik et al. [297]. .....175

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Gleichgewichtsumsatz von Methan als Funktion der Reaktionstemperatur. ....	7
Abbildung 2.2: Schematische Übersicht des Reaktionssystems der thermischen Pyrolyse von Methan samt Ablagerungsreaktionen sowie PAH- und Rußbildung. ....	10
Abbildung 2.3: Prinzipskizze eines resistiv beheizten Wanderbettreaktors zur Pyrolyse von Methan.....	17
Abbildung 2.4: Prinzipskizze eines extern beheizten Wirbelschichtreaktors zur Pyrolyse von Methan.....	18
Abbildung 2.5: Prinzipskizze eines Plasmareaktors zur Pyrolyse von Methan....	21
Abbildung 2.6: Prinzipskizze eines Mikrowellenbasierten Reaktors zur Pyrolyse von Methan. ....	23
Abbildung 2.7: Prinzipskizze eines Reaktors mit geschmolzenen Medien als Wärmequelle zur Pyrolyse von Methan. ....	25
Abbildung 2.8: Prinzipskizze eines Gaschromatographen sowie des zugehörigen Datensystems.....	36
Abbildung 2.9: Prinzipskizze eines Quadrupol-Massenspektrometers.....	37
Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau eines DLS-Analysegeräts. ....	39
Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines XRD-Analysegeräts. ....	41
Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage (a) und des Reaktionsrohres samt Kapillarführung (b) sowie axiales Temperaturprofil innerhalb des Reaktionsrohres in Abhängigkeit der isothermen Reaktortemperatur (c). Übernommen aus Çelik et al. [225]. ....	45
Abbildung 3.2: Technische Zeichnung (Querschnitt) des Druckkessels, des Reaktionsrohres, der elektrischen Heizelemente, der Isolierung sowie des Thermoelements. Alle Angaben in mm.....	46

Abbildung 3.3: Fotoaufnahme der verwendeten Acetylenkokspartikel, des graphitischen Containers sowie eine schematische Zeichnung des Festbetts im Reaktor. ....	49
Abbildung 3.4: Grundfließschema mit optionalem Kompressor (a), Wärmeübertrager (b), elektrischem Heizer (c), Reaktor (d), Kühlung (e) und Gasreinigung (f). ....	56
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Temperaturprofils und des Volumenstroms, welche für die numerischen Simulationen verwendet wurden, innerhalb des Reaktors und der Kapillare, wobei x die axiale Position der Kapillare im Reaktor darstellt. Übernommen aus Çelik et al. [225]. ....	62
Abbildung 4.1: Inhaltliche Gliederung des Ergebnisteils dieser Arbeit. ....	63
Abbildung 5.1: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1000 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225]. ....	70
Abbildung 5.2: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1200 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225]. ....	71
Abbildung 5.3: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1400 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225]. ....	72
Abbildung 5.4: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1000 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225]. ....	73
Abbildung 5.5: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1200 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225]. ....	75
Abbildung 5.6: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -	

Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1400 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].	77
Abbildung 6.1: Thermodynamische Analyse der Methanpyrolyse. Freie Gibbs-Energie (a) und Gleichgewichtskonstante (b) als Funktion der Temperatur. Übernommen aus Çelik et al. [230].	81
Abbildung 6.2: Stoffmengenanteile der Hauptkomponenten (a, b) und der Nebenkomponten (c, d), verdünnt in H <sub>2</sub> (links) oder Ar (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem Druck von 1 bar und einem molaren Verdünnungsverhältnis von H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 2:1 und Ar:CH <sub>4</sub> = 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [230].	82
Abbildung 6.3: Molarer CH <sub>4</sub> -Umsatz (a, b) und molare H <sub>2</sub> -Selektivität (c, d) für H <sub>2</sub> (links) oder Ar (rechts) als Verdünnungsgas in Abhängigkeit der Verweilzeit und Temperatur, bei einem Druck von 1 bar und einem molaren Verdünnungsverhältnis von H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 2:1 und Ar:CH <sub>4</sub> = 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [230].	84
Abbildung 6.4: Molarer CH <sub>4</sub> -Umsatz (a, b) und molare H <sub>2</sub> -Selektivität (c, d) für H <sub>2</sub> (links) oder Ar (rechts) als Verdünnungsgas in Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis und Temperatur bei einem Druck von 1 bar und einer Verweilzeit von 5 s. Übernommen aus Çelik et al. [230].	86
Abbildung 6.5: Stoffmengenanteile der Hauptkomponenten für H <sub>2</sub> (a) oder Ar (b) als Verdünnungsgas in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren Verdünnungsverhältnis von H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 2:1 und Ar:CH <sub>4</sub> = 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [230].	88
Abbildung 6.6: Stoffmengenanteile der Nebenkomponten für H <sub>2</sub> (a) oder Ar (b) als Verdünnungsgas in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren Verdünnungsverhältnis von H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 2:1 und Ar:CH <sub>4</sub> = 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [230].	88
Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Probenentnahme der verschiedenen Kohlenstoffproben, die im Rahmen der Experimente erhalten wurden.	93
Abbildung 7.2: Aufgeschnittenes Reaktorfestbett, Reaktionsrichtung von links nach rechts, bei 1600 °C, einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> -Verdünnungsverhältnis von 2:1.	94
Abbildung 7.3: Anzahlbezogener Mediandurchmesser $x_{50,0}$ ermittelt durch SEM und TEM-Messungen und der hydrodynamische Mediandurchmesser ermittelt durch DLS-Messungen für Methan (a) und Biogas (b) als Feed im Leerrohr in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren H <sub>2</sub> :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> -Verhältnis im Biogas von 2:1.	95



Abbildung 7.4: Intensitätsverhältnis der G- und D1-Bande $I_G/I_{D1}$ (a) sowie der Netzebenenabstand $d_{002}$ (b) und die Höhe der Kristallite $L_C$ (c) für Methan und Biogas als Feed im Leerrohr in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $H_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren $CH_4$ : $CO_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1. ....	97
Abbildung 7.5: Thermogravimetrische Analyse der Rußproben aus der Methanpyrolyse im Leerrohr in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $H_2$ : $CH_4$ -Verhältnis von 2:1. ....	98
Abbildung 7.6: Zusammensetzung der PAH (a, c) und Aliphaten (b, d) für Methan und Biogas als Feed im Leerrohr in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $H_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren $CH_4$ : $CO_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1. ....	99
Abbildung 7.7: SEM-Aufnahmen des Rußes aus der Pyrolyse von Methan im Leerrohr bei einer Temperatur von 1200 °C und einer Verweilzeit von 1 s. ....	100
Abbildung 7.8: Anzahlbezogener Mediandurchmesser $x_{50,0}$ durch SEM- und TEM-Messungen und der hydrodynamische Mediandurchmesser durch DLS-Messungen (a) sowie die Analyse auf Flüchtige (b) von Ruß der Methanpyrolyse im Leerrohr in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren $H_2$ : $CH_4$ -Verhältnis von 2:1. ....	101
Abbildung 7.9: Zusammensetzung der PAH (a) und Aliphaten (b) aus der Pyrolyse von Methan im Leerrohr in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren $H_2$ : $CH_4$ -Verhältnis von 2:1. ....	102
Abbildung 7.10: Intensitätsverhältnis der G- und D1-Bande (a) sowie der Netzebenenabstand $d_{002}$ und kristalline Höhe $L_C$ (b) der Proben aus der Leerrohrpyrolyse von Methan in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren $H_2$ : $CH_4$ -Verhältnis von 2:1. ....	103
Abbildung 7.11: Anzahlbezogener Mediandurchmesser $x_{50,0}$ der Festbettpartikel ermittelt durch SEM und TEM-Messungen und der hydrodynamische Mediandurchmesser ermittelt durch DLS-Messungen für Methan (a) und Biogas (b) als Feed in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $H_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren $CH_4$ : $CO_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1. Zum Vergleich ist der Durchmesser der Primärpartikel des unbehandelten Acetylenkoks (CB) durch SEM-Messungen angegeben. ....	104
Abbildung 7.12: Intensitätsverhältnis der G- und D1-Bande $I_G/I_{D1}$ (a) sowie der Netzebenenabstand $d_{002}$ (b) und die Höhe der Kristallite $L_C$ (c) für Methan und Biogas als Feed im Festbett in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit	

von 5 s, einem molaren $\text{H}_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1. ....	105
Abbildung 7.13: Thermogravimetrische Analyse der Rußproben aus der Methan- und BiogaspYROLYSE im Festbett in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2$ : $\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1.....	106
Abbildung 7.14: Zusammensetzung der PAH (a, c) und Aliphaten (b, d) für Methan und Biogas als Feed im Festbett in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2$ :Feedgas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis im Biogas von 2:1.....	107
Abbildung 7.15: Anzahlbezogener Mediandurchmesser $x_{50,0}$ durch SEM- und TEM-Messungen und der hydrodynamische Mediandurchmesser durch DLS-Messungen (a) sowie die Analyse auf Flüchtige (b) für die Festbettpartikel der Methanpyrolyse in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren $\text{H}_2$ : $\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1. ....	108
Abbildung 7.16: Zusammensetzung der PAH (a) und Aliphaten (b) aus der Pyrolyse von Methan im Festbett in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren $\text{H}_2$ : $\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1.....	109
Abbildung 7.17: Intensitätsverhältnis der G- und D1-Bande (a) sowie der Netzebenenabstand $d_{002}$ und kristalline Höhe $L_C$ (b) der Proben aus der Pyrolyse von Methan im Festbett in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Temperatur von 1200 °C und einem molaren $\text{H}_2$ : $\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1. ....	110
Abbildung 7.18: Spezifische Oberfläche ( $a_s$ ) der Festbettpartikel gemäß der BET-Methode für Proben der BiogaspYROLYSE als Funktion der Temperatur (a) und für Proben der Methanpyrolyse als Funktion der Verweilzeit (b) bei einer molaren Wasserstoffverdünnung von $\text{H}_2$ :Feedgas von 2:1 und ein molares $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis von 2:1 im Biogas.....	113
Abbildung 7.19: Zugversuch einer Testmischung aus dem verwendeten Acetylenkoks (unbehandelt und nach 40-minütiger Reaktion bei 1200 °C, 5 s, $\text{H}_2$ : $\text{CH}_4 = 2:1$ ) und Naturkautschuk. ....	114
Abbildung 8.1: Molarer Kohlenwasserstoffumsatz (a), molare $\text{H}_2$ -Selektivität (b) und Produktgaszusammensetzung (c) für reines $\text{CH}_4$ und SNG als Feed bei Temperaturen von 1000 °C bis 1600 °C, einer Verweilzeit von 5 s und bei einem molaren $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnis ( $\text{H}_2$ : $\text{CH}_4$ und $\text{H}_2$ :SNG) von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [228]. ....	119
Abbildung 8.2: Molarer Kohlenwasserstoffumsatz (a) und molare $\text{H}_2$ -Selektivität (b) für reines $\text{CH}_4$ und SNG in Abhängigkeit der Verweilzeit und des molaren $\text{H}_2$ -	

Verdünnungsverhältnisses ( $\text{H}_2:\text{CH}_4$ und $\text{H}_2:\text{SNG}$ ) bei 1200 °C und 1400 °C. Übernommen aus Çelik et al. [228].....	123
Abbildung 8.3: Massenbasierte Ausbeute an festem Kohlenstoff in Abhängigkeit der Verweilzeit und der $\text{H}_2$ -Verdünnung bei 1200 °C und 1400 °C für SNG und reines $\text{CH}_4$ als Feed. Übernommen aus Çelik et al. [228].....	126
Abbildung 8.4: Molarer Kohlenwasserstoffumsatz (a) und molare $\text{H}_2$ -Selektivität (b) im Leerrohr und mit einem kohlenstoffhaltigen Festbett für reines $\text{CH}_4$ und SNG als Feed in Abhängigkeit der Temperatur und des $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnisses bei einer konstanten Verweilzeit von 5 s. Übernommen aus Çelik et al. [228].....	127
Abbildung 8.5: Ausbeute an festem Kohlenstoff in einem Leerrohr und mit einem kohlenstoffhaltigen Festbett für reines $\text{CH}_4$ und SNG in Abhängigkeit von der Temperatur und des $\text{H}_2$ -Verdünnungsverhältnisses bei einer konstanten Verweilzeit von 5 s. Übernommen aus Çelik et al. [228]. ....	128
Abbildung 8.6: Ergebnisse für die $\text{H}_2$ -Selektivität (a) und die Ausbeute an festem Kohlenstoff (b) mit einer Leerrohr- und einer Festbettreaktorkonfiguration in Abhängigkeit vom $\text{CH}_4$ -Umsatz und der $\text{H}_2$ -Verdünnung für reines $\text{CH}_4$ und SNG bei einer konstanten Temperatur von 1400 °C und einer Verweilzeit von 5 s. Gefüllte Symbole: Festbettexperimente. Leere Symbole: Experimente im Leerrohr. Übernommen aus Çelik et al. [228].....	129
Abbildung 9.1: Stoffmengenanteile von $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{O}_2$ im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion der Temperatur.....	133
Abbildung 9.2: Molarer $\text{CH}_4$ -Umsatz (a), molare $\text{H}_2$ -Selektivität (b) und Produktzusammensetzung (c) für reines $\text{CH}_4$ und Biogas ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2:1$ ) als Feedgas bei Temperaturen von 1000 °C bis 1600 °C, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1 und einem molaren $\text{H}_2:\text{Biogas}$ -Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229]. ....	134
Abbildung 9.3: Molarer $\text{CH}_4$ -Umsatz (a), molare $\text{H}_2$ -Selektivität (b) und molarer $\text{CO}_2$ -Umsatz (c) für reines $\text{CH}_4$ und Biogas als Funktion der Verweilzeit und des $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses im Biogas bei 1200 °C bis 1400 °C, einem molaren $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2:1 und einem molaren $\text{H}_2:\text{Biogas}$ -Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229]. ....	136
Abbildung 9.4: Produktzusammensetzung für reines $\text{CH}_4$ (a) und Biogas (b) als Funktion der Verweilzeit, des $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnisses und des $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses im Biogas bei 1400 °C. Übernommen aus Çelik et al. [229]. ....	137
Abbildung 9.5: Massenbezogene Ausbeute an festem Kohlenstoff als Funktion der Verweilzeit und des molaren $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses des Biogases für $\text{CH}_4$ und	

Biogas bei 1200 °C bis 1400 °C, einem molaren H<sub>2</sub>:Biogas-Verhältnis von 2:1 und einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229]. 139

Abbildung 9.6: Festbett- und Leerrohr-Ergebnisse für den molaren CH<sub>4</sub>-Umsatz (a), die molare H<sub>2</sub>-Selektivität (b) und den molaren CO<sub>2</sub>-Umsatz (c) für reines CH<sub>4</sub> und Biogas als Funktion der Verweilzeit und des CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnisses im Biogas bei 1200 °C bis 1400 °C, einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verhältnis von 2:1 und einem molaren H<sub>2</sub>:Biogas-Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229]. ..... 140

Abbildung 9.7: Leerrohr- und Festbetergebnisse für die Produktgaszusammensetzung für Biogas als Funktion der Temperatur und des molaren CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnisses bei einer Verweilzeit von 5 s und einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229]. ..... 141

Abbildung 9.8: Molare H<sub>2</sub> Selektivität (a) und massenbezogene Ausbeute an festem Kohlenstoff (b) als Funktion des molaren CH<sub>4</sub>-Umsatzes für CH<sub>4</sub> und Biogas als Feed im Leerrohr und mit einem kohlenstoffhaltigen Festbett bei einer Temperatur von 1400 °C, einer Verweilzeit von 5 s und einem H<sub>2</sub>:Biogas-Verhältnis von 2:1. Übernommen aus Çelik et al. [229]. ..... 143

Abbildung 10.1: H<sub>2</sub>-Produktionskosten durch thermische Erdgaspyrolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolysereakortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Produktionskosten für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. ..... 148

Abbildung 10.2: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Erdgaspyrolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolysereakortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). CO<sub>2</sub>-Emissionen für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. ..... 150

Abbildung 10.3: H<sub>2</sub>-Produktionskosten durch thermische Erdgaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolysereakortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100 % lokaler Strommix (a), 50 % lokaler Strommix und 50 % erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100 % erneuerbare Stromquellen (c). Produktionskosten für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. ..... 152

Abbildung 10.4: CO <sub>2</sub> -Emissionen durch thermische Erdgaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100 % lokaler Strommix (a), 50 % lokaler Strommix und 50 % erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100 % erneuerbare Stromquellen (c). CO <sub>2</sub> -Emissionen für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].	154
Abbildung 10.5: H <sub>2</sub> -Produktionskosten durch thermische Erdgaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Produktionskosten für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].	155
Abbildung 10.6: CO <sub>2</sub> -Emissionen durch thermische Erdgaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). CO <sub>2</sub> -Emissionen für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].	156
Abbildung 10.7: H <sub>2</sub> -Produktionskosten durch thermische Erdgaspyrolyse in Saudi-Arabien in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Produktionskosten für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].	157
Abbildung 10.8: CO <sub>2</sub> -Emissionen durch thermische Erdgaspyrolyse in Saudi-Arabien in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). CO <sub>2</sub> -Emissionen für Elektrolyse und Dampfreformierung (mit und ohne Kohlenstoffabscheidung) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297].	159
Abbildung 10.9: Synthesegasproduktionskosten durch thermische Biogaspyrolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler	

Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. ..... 164

Abbildung 10.10: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Biogaspyrolyse in China in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. ..... 166

Abbildung 10.11: Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. ..... 167

Abbildung 10.12: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Biogaspyrolyse in den Vereinigten Staaten in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. ..... 168

Abbildung 10.13: Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. ..... 169

Abbildung 10.14: CO<sub>2</sub>-Emissionen durch thermische Biogaspyrolyse in Deutschland in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Synthesegasproduktion durch

Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. .....	170
Abbildung 10.15: Produktionskosten für Synthesegas durch thermische Biogaspyrolyse in der Türkei in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur mit variablem Kohlenstoffverkaufspreis und unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche Produktionskosten für Synthesegas durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. .....	171
Abbildung 10.16: CO <sub>2</sub> -Emissionen durch thermische Biogaspyrolyse in der Türkei in Abhängigkeit von der Pyrolysereaktortemperatur bei unterschiedlichen Stromquellen: 100% lokaler Strommix (a), 50% lokaler Strommix und 50% erneuerbare Stromquellen (b) sowie 100% erneuerbare Stromquellen (c). Durchschnittliche CO <sub>2</sub> -Emissionen für die Synthesegasproduktion durch Dampfreformierung und Kohlevergasung (beide mit CCS) werden als Referenz dargestellt. Übernommen aus Çelik et al. [297]. .....	172

# Anhang

## Beiträge der Co-Autoren

### **Chapter 5: Verification of the contribution from the co-authors**

Title: Carbon Capture by Methane and Biogas Pyrolysis: Spatial Resolution of Reactor Performance

Journal: Chemical Engineering Journal

Authors: A. Çelik, A. B. Shirsath, M. Mokashi, J. Tatzig, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott

#### **Position in the dissertation:**

The content of this paper has been included in Chapter 5.

#### **Contributions:**

A. Çelik: Conceptualization, data curation, formal analysis, investigation, methodology, validation, visualization, writing – original draft

A. B. Shirsath: Investigation, Formal analysis

M. Mokashi: Investigation, Formal analysis

J. Tatzig: Investigation, Formal analysis

H. Müller: Investigation, Formal analysis

O. Deutschmann: Conceptualization, data curation, project administration, resources, supervision, writing – review & editing

P. Lott: Conceptualization, data curation, methodology, project administration, supervision, writing – original draft



**Chapter 6: Verification of the contribution from the co-authors**

Title: On the role of hydrogen inhibition in gas-phase methane pyrolysis for carbon capture and hydrogen production in a tubular flow reactor

Journal: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

Authors: A. Çelik, A. B. Shirsath, F. Sylá, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann

**Position in the dissertation:**

The content of this paper has been included in Chapter 6.

**Contributions:**

A. Çelik: Conceptualization, data curation, formal analysis, investigation, methodology, validation, visualization, writing – original draft

A. B. Shirsath: Investigation, Formal analysis

F. Sylá: Investigation, Formal analysis

H. Müller: Investigation, Formal analysis

P. Lott: Conceptualization, data curation, methodology, project administration, supervision, writing – original draft

O. Deutschmann: Conceptualization, data curation, project administration, resources, supervision, writing – review & editing

## **Chapter 8: Verification of the contribution from the co-authors**

Title: CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen via pyrolysis of natural gas: Influence of non-methane hydrocarbons on product composition, methane conversion, hydrogen yield, and carbon capture

Journal: Discover Chemical Engineering

Authors: A. Çelik, I. Ben Othman, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott

### **Position in the dissertation:**

The content of this paper has been included in Chapter 8.

### **Contributions:**

A. Çelik: Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization

I. Ben Othman: Investigation, Formal analysis, Writing – review & editing

H. Müller: Investigation, Formal analysis, Writing – review & editing

O. Deutschmann: Conceptualization, Supervision, Resources, Project administration, Resources, Writing – review & editing

P. Lott: Writing – original draft, Supervision, Project administration, Data curation, Conceptualization, Resources

**Chapter 9: Verification of the contribution from the co-authors**

Title: Pyrolysis of biogas for carbon capture and carbon dioxide-free production of hydrogen

Journal: Reaction Chemistry & Engineering

Authors: A. Çelik, I. Ben Othman, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott

**Position in the dissertation:**

The content of this paper has been included in Chapter 9.

**Contributions:**

A. Çelik: Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization

I. Ben Othman: Investigation, Formal analysis, Writing – review & editing

H. Müller: Investigation, Formal analysis, Writing – review & editing

O. Deutschmann: Conceptualization, Supervision, Resources, Project administration, Resources, Writing – review & editing

P. Lott: Writing – original draft, Supervision, Project administration, Data curation, Conceptualization, Resources

## **Chapter 10: Verification of the contribution from the co-authors**

Title: A techno-economic assessment of pyrolysis processes for carbon capture, hydrogen and syngas production from variable methane sources: Comparison with steam reforming, water electrolysis, and coal gasification

Journal: Energy Conversion & Management

Authors: A. Çelik, I. Ben Othman, Yannik Neudeck, O. Deutschmann, P. Lott

### **Position in the dissertation:**

The content of this paper has been included in Chapter 10.

### **Contributions:**

A. Çelik: Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization

I. Ben Othman: Investigation, Formal analysis

Yannik Neudeck: Investigation, Formal analysis

O. Deutschmann: Conceptualization, Supervision, Project administration, Resources

P. Lott: Writing – original draft, Validation, Supervision, Project administration, Data curation, Conceptualization, Resources

# Untersuchung des Reaktionsnetzwerks

## Methan als Feedgas

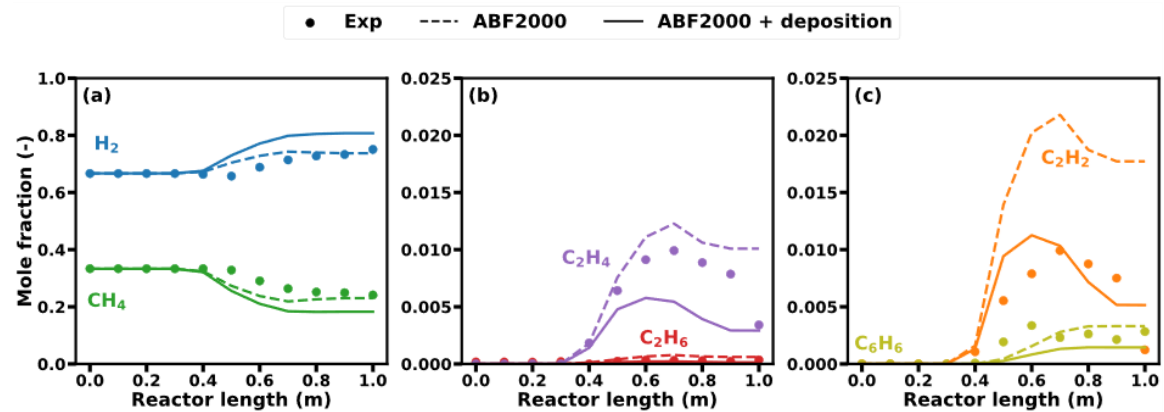


Abbildung A.1: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1100 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

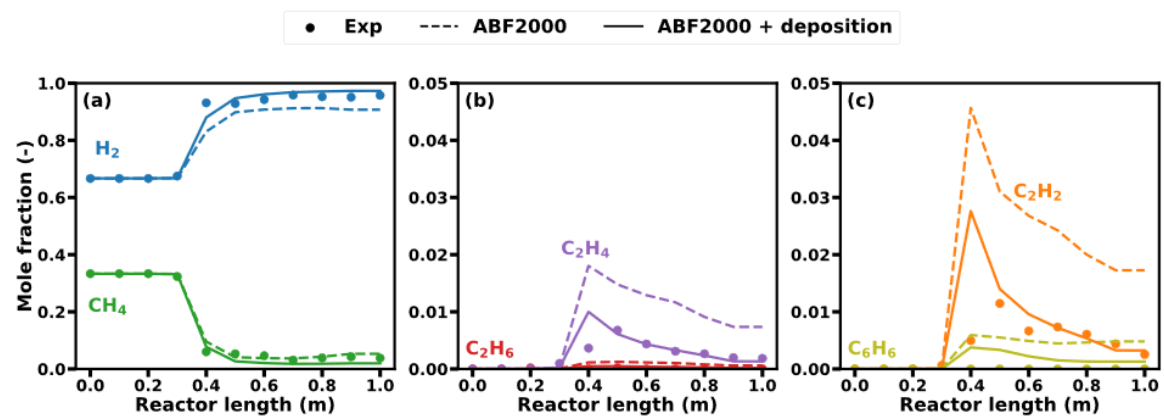


Abbildung A.2: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren  $H_2:CH_4$ -Verdünnungsverhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1300 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

## Biogas als Feedgas

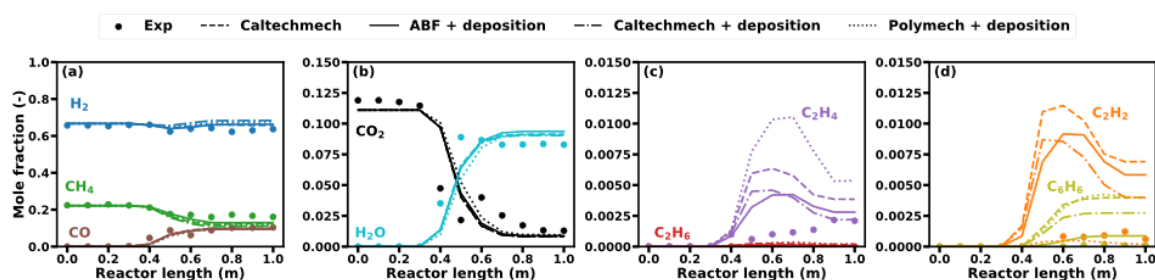


Abbildung A.3: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1100 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

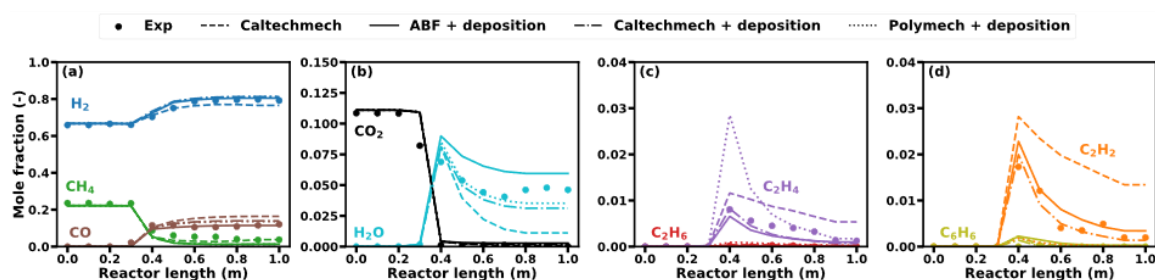


Abbildung A.4: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1300 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

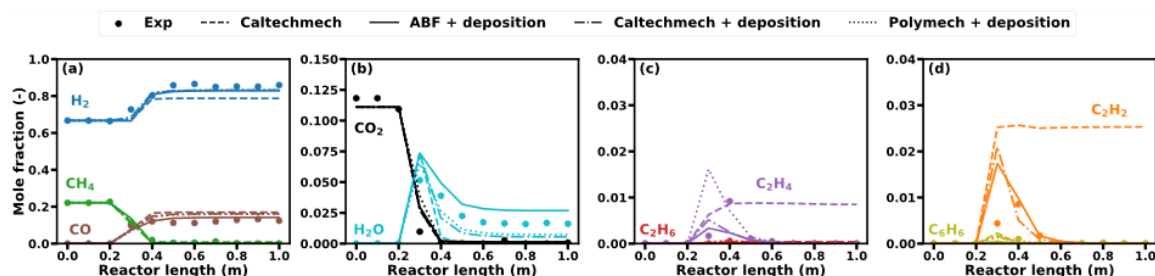


Abbildung A.5: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1500 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

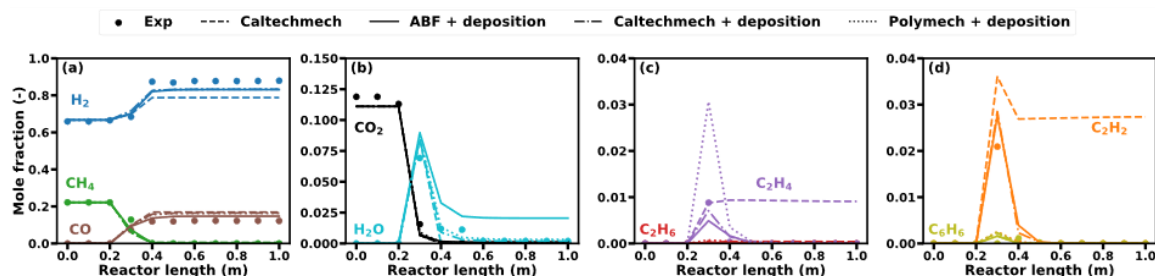


Abbildung A.6: Räumlich aufgelöste Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorlänge bei einem Druck von 1 bar, einer Verweilzeit von 5 s, einem molaren H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>-Verdünnungsverhältnis von 2:1, einem molaren CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 2:1 und einer Temperatur von 1600 °C. Übernommen aus Çelik et al. [225].

## Wasserstoff-Inhibierung im Reaktionsnetzwerk

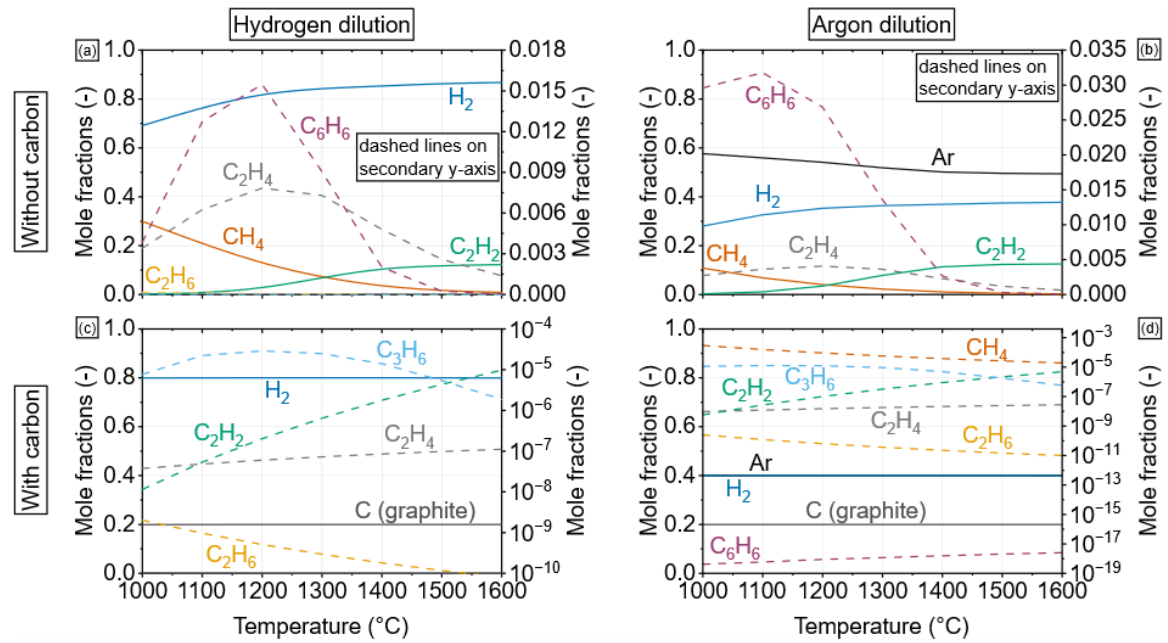


Abbildung A.7: Stoffmengenanteile bei thermodynamischem Gleichgewicht für ein H<sub>2</sub>-verdünntes (links) und ein Ar-verdünntes (rechts) Gasgemisch bei einer Verweilzeit von 5 s, einem Druck von 1 bar und einem molaren Verdünnungsverhältnis von H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> = 2:1 und Ar:CH<sub>4</sub> = 2:1 mit (c, d) und ohne (a, b) Berücksichtigung von Kohlenstoffbildung. Übernommen aus Çelik et al. [230].

## Details zur Prozesssimulation

- Aspen Plus version: V12.1 (39.0.0.116)
- Property method: NRTL (Renon) with ideal gas and Henry's law
- Petroleum calculation options:
  - Free-water method: STEAM-TA (ASME 1967 steam table correlations)
  - water solubility: 3 (K-value of water)
- Model units:

Block	Model	Properties
Reactor	RYield	Yield specifications: component yields (Specify component yields per unit mass of non-inert feed, identified inert components in feed), only vapour phase exists
Heater	Heater	Flash specifications: Outlet temperature = reaction temperature
Cooler	Heater	<ul style="list-style-type: none"><li>• Outlet Temp: 100 °C</li><li>• Outlet Pressure: 1 bar</li></ul>
Separator	Sep	
Carbon trap	Sep	
Exchange	HeatX	<ul style="list-style-type: none"><li>• Model fidelity: Shortcut</li><li>• Hot fluid: Shell</li><li>• Shortcut flow direction: Countercurrent</li><li>• Calculation mode: Design (Program selects the geometry)</li><li>• Exchange specification: Cold stream outlet temperature: 800 °C, minimum temperature approach: 30 °C, no pressure drop</li></ul>
Mixer	Mixer	

- Convergence:
  - Solver01, Type: WEGSTEIN
    - Number of iterations: 14
    - Number of iterations on last outer loop: 1
  - EO options (solver for equation-oriented solution): DMO
  - Tear convergence:
    - Tolerance 0.0001
    - Trace option: Cutoff
    - State: Pressure and enthalpy



# Publikationen & Konferenzbeiträge

## Veröffentlicht

- [1] **A. Çelik**, A. B. Shirsath, M. Mokashi, J. Tatzig, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott (2025) *Carbon Capture by Methane and Biogas Pyrolysis: Spatial Resolution of Reactor Performance*, Chem. Eng. J. 515, 163167.
- [2] **A. Çelik**, I. Ben Othman, Y. Neudeck, O. Deutschmann, P. Lott (2025) *A techno-economic assessment of pyrolysis processes for carbon capture, hydrogen and syngas production from variable methane sources: Comparison with steam reforming, water electrolysis, and coal gasification*, Energy Convers. Manage. 326, 119414.
- [3] **A. Çelik**, I. Ben Othman, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott (2024) *CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen via pyrolysis of natural gas: influence of non-methane hydrocarbons on product composition, methane conversion, hydrogen yield, and carbon capture*, Discover Chem. Eng. 4, 29.
- [4] **A. Çelik**, A. B. Shirsath, F. Sylá, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2024) *On the role of hydrogen inhibition in gas-phase methane pyrolysis for carbon capture and hydrogen production in a tubular flow reactor*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 181, 106628.
- [5] **A. Çelik**, I. Ben Othman, H. Müller, O. Deutschmann, P. Lott (2024) *Pyrolysis of biogas for carbon capture and carbon dioxide-free production of hydrogen*, React. Chem. Eng. 9, 108–118.
- [6] A. B. Shirsath, M. Mokashi, R. Pashminehazar, **A. Çelik**, P. Lott, S. Tischer, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann (2025) *Investigating the formation of soot in CH<sub>4</sub> pyrolysis reactor: A numerical, experimental, and characterization study*, Carbon 231, 119689.
- [7] M. Mokashi, A. B. Shirsath, **A. Çelik**, P. Lott, H. Müller, S. Tischer, L. Maier, J. Bode, D. Schlereth, F. Scheiff, D. Flick, M. Bender, K. Ehrhardt, O.

Deutschmann (2024) *Methane pyrolysis in packed bed reactors: Kinetic modeling, numerical simulations, and experimental insights*, Chem. Eng. J. 485, 149684.

[8] M. Mokashi, A. B. Shirsath, S. Demir, **A. Çelik**, P. Lott, S. Tischer, O. Deutschmann (2024) *Kinetics of thermal dry reforming of methane for syngas production and solid carbon capture*, React. Chem. Eng. 9, 2902-2914.

[9] S. Schardt, S. Bastian, **A. Çelik**, J. Chawla, P. Lott (2024) *Influence of Dopants on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Monolithic Catalysts for Autothermal Oxidative Coupling of Methane*, Catalysts 14, 11.

## In Vorbereitung

[10] **A. Çelik** & V. Pohl & R. Pashminehazar, J. Kühn, H. Müller, J.-D. Grunwaldt, T. L. Sheppard, O. Deutschmann, P. Lott (2025) *Characterization of Carbonaceous Materials from Pyrolysis of Variable Feedstocks: Insights into Carbon Capture Applications*, in preparation.

[11] C. K. Fonzeu Monguen & **A. Çelik**, F. Straub, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2025) *Unraveling the Thermal Pyrolysis of Polyethylene Plastic Wastes for Hydrogen Production and Carbon Capture*, in preparation.

[12] C. K. Fonzeu Monguen, **A. Çelik**, F. Straub, P. Lott, O. Deutschmann (2025) *Overview of Progress on Thermal Pyrolysis Technologies for Hydrogen Production*, in preparation.

[13] S. Schardt, **A. Çelik**, S. Bastian, S. Sirisomboonchai, M. Nakamura, K. Norinaga, O. Deutschmann, P. Lott (2025) *Understanding the Role of Reaction Parameters for Acetylene Formation via Oxidative Coupling of Methane over Monolithic Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub> Catalysts*, in preparation.

## Vorträge

[1] **A. Çelik**, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2024) *Hydrogen production and carbon capture by pyrolysis of methane and biogas: From reaction engineering to techno-economic studies*, Annual Meeting on Reaction Engineering & Electrochemical Processes.

[2] S. Schardt, **A. Çelik**, J. Chawla, S. Bastian, S. A. Schunk, P. Lott, O. Deutschmann (2022) *Pt-based monolithic catalysts for oxidative coupling of methane: effect of catalyst formulation and operation parameters*, AIChE Annual Meeting.

- [3] S. Schardt, **A. Çelik**, S. Bastian, J. Chawla, S. A. Schunk, P. Lott, O. Deutschmann (2022) *Impact of catalyst formulation and operating conditions on oxidative coupling of methane over platinum-based catalysts*, North American Catalysis Society Meeting.
- [4] S. Schardt, **A. Çelik**, S. Bastian, J. Chawla, S. A. Schunk, P. Lott, O. Deutschmann (2022) *Impact of different reaction parameters on the formation of acetylene via autothermal OCM over platinum-based catalysts*, Annual Meeting on Reaction Engineering & Electrochemical Processes.

## Poster-Präsentationen

- [1] **A. Çelik**, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2024) *Hydrogen production and carbon capture by pyrolysis of methane and biogas: From reaction engineering to techno-economic studies*, International Symposium on Chemical Reaction Engineering.
- [2] **A. Çelik**, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2024) *Hydrogen production and carbon capture by pyrolysis of methane and biogas: From reaction engineering to techno-economic studies*, AIChE Annual Meeting.
- [3] R. Pashminehazar, T. L. Sheppard, P. Lott, **A. Çelik**, H. Müller, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann (2024) *Comprehensive characterization of carbon formation in a packed bed during methane pyrolysis*, Jahrestreffen Deutscher Katalytiker.
- [4] **A. Çelik**, I. Ben Othman, H. Müller, P. Lott & O. Deutschmann (2023) *CO<sub>2</sub>-free hydrogen production by pyrolysis of methane and biogas: A comparative experimental study*, Annual Meeting on Reaction Engineering & Electrochemical Processes.
- [5] **A. Çelik**, I. Ben Othman, H. Müller, P. Lott, O. Deutschmann (2023) *CO<sub>2</sub>-free hydrogen production by pyrolysis of methane and biogas: A comparative experimental study*, International Symposium on Chemical Reaction Engineering.
- [6] M. Mokashi, P. Lott, **A. Çelik**, I. Ben Othman, A. B. Shirsath, H. Müller, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann (2023) *Numerical simulation study of biogas pyrolysis and comparison with experiments*, Annual Meeting on Reaction Engineering & Electrochemical Processes.
- [7] M. Mokashi, P. Lott, A. B. Shirsath, **A. Çelik**, H. Müller, S. Tischer, L. Maier, J. Bode, D. Schlereth, F. Scheiff, D. Flick, M. Bender, K. Ehrhardt, O.

Deutschmann (2023) *Hydrogen production and carbon capture by methane pyrolysis in a fixed bed reactor*, International Symposium on Chemical Reaction Engineering.

# Lebenslauf

## Professionelle Erfahrung

- 02/2025 – aktuell    **Forschungsingenieur**  
BASF SE, Ludwigshafen
- 08/2024 – 10/2024    **Gastforscher**  
*Massachusetts Institute of Technology (MIT),  
Prof. William H. Green*
- 01/2022 – 01/2025    **Wissenschaftlicher Mitarbeiter & Doktorand**  
*Karlsruher Institut für Technologie (KIT),  
Prof. Olaf Deutschmann, Dr. Patrick Lott*
- 04/2020 – 11/2021    **Studentische Hilfskraft**  
*Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*
- 01/2020 – 04/2020    **Praktikant**  
*BASF SE, Antwerpen, Belgien*
- 01/2019 – 08/2019    **Studentische Hilfskraft**  
*Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*
- 09/2018 – 08/2019    **Werkstudent**  
*Daimler Truck AG, Wörth am Rhein*
- 09/2017 – 10/2017    **Praktikant**  
*BASF SE, Ludwigshafen*
- 04/2016 – 12/2018    **Werkstudent**  
*teleResearch GmbH, Ludwigshafen*

## Ausbildung

- 08/2024 – 10/2024    **Auslandsaufenthalt, unterstützt durch ein Stipendium des Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS)**  
*Massachusetts Institute of Technology (MIT)*
- 01/2022 – 04/2025    **PhD in Chemieingenieurwesen & Verfahrenstechnik**  
*Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*
- 04/2020 – 11/2021    **MSc in Chemieingenieurwesen & Verfahrenstechnik**  
*Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*
- 09/2019 – 12/2019    **Auslandsaufenthalt, unterstützt durch ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD)**  
*Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)*
- 10/2016 – 04/2020    **BSc in Chemieingenieurwesen & Verfahrenstechnik**  
*Karlsruhe Institute of Technology (KIT)*
- 03/2016                **Allgemeines Abitur**  
*Max-Planck-Gymnasium Ludwigshafen*