



Tool-Box: Keramische Membranen für die Katalyse

Teilprojekt: Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Synthesegas aus Erdgas

Öffentlicher Schlußbericht der Uhde GmbH

Bearbeitungszeitraum: 01.10.2003 bis 30.09.2006
Förderkennzeichen: 03C0343D
Projektleiter: H. Hederer (10/2003 bis 03/2004), S. Werth (ab 10/2004)

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Keramische Verbindungen mit einer Perowskit-Kristallstruktur zeigen bei erhöhten Temperaturen (700 bis 900°C) die Fähigkeit zur selektiven Leitung von Sauerstoff. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, mit Hilfe derartiger Materialien Sauerstoff aus sauerstoffhaltigen Gasen – beispielsweise Luft – ohne Einsatz einer Luftzerlegungsanlage abzutrennen. Im Rahmen des ConNeCat Leuchtturmprojektes KaMeRa (Keramische Membranen für die Katalyse) soll im Teilprojekt Synthesegas der Einsatz solcher Membransysteme untersucht werden. Ziel der Arbeiten war die Erarbeitung eines Verfahrenskonzeptes zur wirtschaftlichen Erzeugung von Synthesegas durch Membranreaktoren, sowie das Aufzeigen der grundsätzlichen Machbarkeit und möglicher technischer Herausforderungen.

Synthesegas wird neben dem *Steam Reforming* (Umsetzung von Methan mit Wasserdampf zu Gasen mit $H_2/CO \sim 3$) auch durch partielle Oxidation von Methan mit Sauerstoff erzeugt (*Autothermer Reformer, ATR*), wobei der Sauerstoff i. A. durch Luftzerlegung (Verflüssigung) gewonnen wird. Aufgrund des hohen Preises der klassischen Luftzerlegung sind alternative Verfahren von Interesse, die Sauerstoff günstiger erzeugen bzw. abtrennen können. Durch permselektiven Membranreaktoren kann der zur Partialoxidation benötigte Sauerstoff mit Hilfe von keramischen Membranen von einem Sauerstoffträger (meist Luft) bei höheren Temperaturen abgetrennt und zur Partialoxidation direkt verbraucht werden. Dabei werden der sonst einzusetzende ATR und die Luftzerlegungsanlage eingespart und durch einen Membranreaktor ersetzt.

Der Einsatz des Membranreaktors erfordert eine Reihe von Anpassungen am Verfahrenskonzept zur Syngasherstellung. Diese sollen gemeinsam mit den Projektpartnern geklärt werden, wobei neben den verfahrenstechnischen Problemen insbesondere die Membranherstellung sowie die grundsätzliche Machbarkeit derartiger Membransysteme von Interesse sind.

1.2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Das Gebiet der Synthesegaserstellung als Basis einer Vielzahl von Bulkchemikalien stellt seit Firmengründung einen Schwerpunkt der Uhde-Tätigkeiten dar. Uhde verfügt über eine Vielzahl technischer Referenzen insbesondere für die Düngemittelherstellung aus Synthesegas. Im Rahmen der Forschung und Entwicklung befasst sich Uhde seit mehreren Jahren mit allen technisch umsetzbaren Verfahren zur Synthesegaserstellung. Hierzu gehört auch die Untersuchung von Membranprozessen unter Berücksichtigung keramischer Systeme.



Als Ergebnis aus diesen Untersuchungen sowie aus dem Bau technischer Synthesegasanlagen stehen Know-how und Kenntnisse über die Einsatzmöglichkeiten, die konstruktiven Details sowie die Anforderungen verschiedener Synthesegasverfahren zur Verfügung.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Vorfeld des Projektes wurde eine detaillierte Zeitplanung mit den Partnern erarbeitet, welche sowohl die zeitliche Verteilung der geplanten Arbeitspakete als auch der zu erfüllenden Meilensteine umfasste. Während des Projektverlaufes wurde durch Uhde das Controlling des Teilprojektes *Synthesegas* durchgeführt. Im Rahmen des Controllings erfolgte eine regelmäßige Bewertung des durch die Projektpartner erzielten Fortschrittes basierend auf Soll/Ist-Vergleichen.

1.4 Wissenschaftlich-Technischer Stand zu Vorhabensbeginn

Stand der Technik bei der Darstellung von Synthesegas ist die Reformierung von niederen Kohlenwasserstoffen sowie die partielle Oxidation (Vergasung) von höheren Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffderivaten.

Im Falle der Reformierung von Erdgas wird dieses in einem Primärreformer in extern befeuerten (allothermen) Rohrreaktoren (10 – 13 m Länge, 75 – 140 mm Durchmesser, Wandstärke 11 – 18 mm) bei Temperaturen von 800 – 900°C mit Wasser gemäß

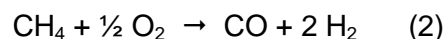


umgesetzt. Als Katalystoren finden geträgerte Ni-Kontakte Anwendung. Je nach Verwendungszweck des Synthesegases schließen sich weitere Prozessschritte wie CO-Konvertierung oder CO₂-Wäschen zur Einstellung des gewünschte H₂/CO-Verhältnisses an.

Bei einer Ammoniakanlage wird als zusätzlicher Prozessschritt eine sekundäre (autotherme) Reformierung mit Luft eingesetzt, um zum einen das in (1) dargestellte Gleichgewicht hinreichend weit zur Seite der Produkte zu verschieben, und zum anderen den für die spätere Ammoniaksynthese benötigten Stickstoff zuzugeben.

Die Umsetzung von Methan in einer allothermen Reformierung mit ggf. nachgeschalteter autothermer Reformierung ist eine seit vielen Jahren etablierte und optimierte Technologie, welche jedoch erheblicher Investitionskosten bedarf.

Eine insbesondere bei höheren Kohlenwasserstoff(derivat)en eingesetzte Alternative zur Reformierung ist die partielle Oxidation mit Sauerstoff. Hierbei wird die CH-haltige Verbindung (Z. B. Methan) mit reinem Sauerstoff bei sehr kurzen Verweilzeiten in einer homogenen Gasphasenreaktion bei Temperaturen bis 1300°C gemäß



umgesetzt. Je nach Verwendungszweck sind auch hierbei noch verschiedene Prozessstufen zur Einstellung eines gewünschten H₂/CO-Verhältnisses nachgeschaltet. Kostenträchtig ist hierbei insbesondere der Einsatz von reinem Sauerstoff, welcher im Allgemeinen durch eine vorgeschaltete Sauerstoffzerlegung erzeugt wird. Der Einsatz von Luft als Oxidationsmedium scheitert aufgrund des auftretenden Stickstoffballastes, welcher bei den meisten nachgeschalteten Prozessen unerwünscht ist und die erzielbare Maximaltemperatur stark herabsetzt (und damit das Gleichgewicht der Reaktion (1) nach links verschiebt).



Gemischtleitende keramische Membranen als kostengünstige Alternative zu den beschriebenen Systemen werden weltweit seit den frühen Arbeiten von Teraoka et al.¹ intensiv untersucht. Dabei steht besonders die Steigerung der erzielbaren Permeationsraten durch eine gezielte Variation der Membranzusammensetzung im Vordergrund². Für eine detailliertere Darstellung der wissenschaftlichen Aktivitäten der vergangenen 15 Jahre sei an dieser Stelle auf den Abschlußbericht der Uni Hannover/LIKAT verwiesen.

Parallel zu diesen wissenschaftlichen Aktivitäten erfolgten mit Hinblick auf das hohe kommerzielle Potential eine Vielzahl von Arbeiten in den FuE-Abteilungen verschiedener Firmen. Aufgrund des hohen Risikos wurden dabei teilweise erhebliche öffentliche Förderungen gewährt. Als bekannte Hauptakteure sind dabei insbesondere zwei Konsortien unter der Führung von Air Products (*ITM-group* zusammen mit ARCO, Argonne National Laboratory, McDermott Technology, Ceramtec, Chevron, Eltron Research, Norsk Hydro, Pennsylvania State University, Projekt seit 1997, 84 Mio. US-\$ Förderung durch das US-DOE) sowie Prax-Air (*OTM-group* zusammen mit BP Amoco, Sasol, Statoil und Phillips Petroleum; ebenfalls seit 1997) zu nennen.

Sowohl durch diese beiden Gruppen als auch durch eine Vielzahl weiterer Akteure wurden in den vergangenen 15 Jahren eine Reihe von Patenten eingereicht, so dass der patentrechtlich verfügbare Freiraum entsprechend gering ist. So spricht alleine die ITM-Gruppe von insgesamt 60 Patenten im eigenen Besitz.

Die ITM-Gruppe arbeitet mit geträgerten Flachmembranen in Taschenform, welche über ein zentrales Sammelrohr miteinander verbunden sind. Für die nötigen Hochtemperaturverbindungen kommen keramische Materialien zum Einsatz.³ Es war geplant, Ende 2005 eine Testanlage zur Gewinnung von 0,5 t/d Sauerstoff in Betrieb zu nehmen. Für 2009 ist der Bau einer ersten kommerziell nutzbaren Anlage zur Darstellung von Synthesegas mit nachgeschalteter Umsetzung zu Fischer-Tropsch-Produkten (800-1000 Barrel/Tag) geplant.

¹ Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe *Oxygen permeation through perovskite-type oxides* Chem. Let. (1985) 1743 – 1746.

Y. Teraoka, T. Nobunga, N. Yamazoe *Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite-type Oxides* Chem. Let. (1988) 503 – 506.

Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, N. Yamazoe *Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO₃ on mixed conductivity and oxygen permeability* Solid State Ion. 48 (1991) 207 – 212.

² R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland *High temperature membranes in power generation with CO₂ capture* Chem. Eng. Proc. 43 (2004) 1129-1158.

M. Guillodo, J. Fouletier, L. Dessemond, P. Del Gallo *Oxygen Permeation Through Dense Bi₂V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}* Ceramic Membranes J. Electrochem. Soc. 149 (2002) J93-J99.

A. Thursfield, I. S. Metcalfe *The use of dense mixed ionic and electronic conducting membranes for chemical production* J. Mater. Chem. 14 (2004) 2475-2485.

Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, H. Dong, W. Yang *Ba effect in doped Sr(Co_{0,8}Fe_{0,2})O_{3-δ} on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes* Sep. Pur. Techn. 25 (2001) 419-429.

Z. Shao, Y. Cong, G. Xiong, S. Sheng, W. Yang *Perovskite-type B-site Bi-doped ceramic membranes for oxygen separation* Chin. Sci. Bull. 45 (2000) 889-893.

X. Zhu, H. Wang, W. Yang *Novel cobalt-free oxygen permeable membrane* Chem. Comm. (2004) 1130-1131.

³ siehe z. B. US 2004/0185236, US 2004/0182306, US 2004/0186018 und US 2005/0031531



Die OTM-Gruppe unter Führung von Praxair arbeitet mit rohrförmigen Kompositmembranen bestehend aus einer Trägerschicht mit gradierter Porosität und einer darauf aufgebracht dichten Membran mit einer Dicke von etwa 100 µm. Die Eindichtung der keramischen Rohre in den Reaktor erfolgt dabei über Klemmringdichtungen.⁴

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit während der Projektbearbeitung erfolgte insbesondere mit den folgenden Projektpartnern:

Borsig GmbH: Apparatkonzepte für Membranreaktoren zur Synthesegasherstellung, Patentrecherche zu Membranreaktoren und membranbasierten Verfahren zur Synthesegasproduktion.

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg: Modellierung des Stoff- und Wärmetransports in Membran- und Festbettreaktoren, Übernahme von Membrantransport- und Kinetikparametern, mathematische Beschreibung des Stofftransports in Gemischtleitern unter Anwendung der Wagnertheorie, Suche nach Schnittstellen zur Modellierung von gepackten Membranreaktoren mit porösen Inertmembranen.

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen/Physikalische Chemie: Synthese neuer Perowskitzusammensetzungen, Entwicklung von Schutzschichten, Ausprüfen von Flachmembranen in einem katalytischen Reaktor, Konzeption neuer Modulgeometrien (U-Form).

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik: Entwicklung spinnbarer perowskitischer Schlicker, Entwicklung eines Spinnprozesses für diese Schlicker, Test verschiedener Temperaturprogramme für die Sinterung solcher Fasern und Charakterisierung der hergestellten Fasern, Entwicklung von Hochtemperatur-Modulen.

Uni Hannover/Institut für Angewandte Chemie Berlin Adlershof: Testung der hergestellten Hohlfasern bei der Sauerstoffabtrennung aus Luft sowie der partiellen Oxidation von Methan zu Synthesegas, Ermittlung kinetischer Daten zum Steamreforming und zur partiellen Oxidation von Methan, Prüfung verschiedener Katalysatoreinbringungen.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse

2.1.1 Direkte Darstellung von Synthesegas

Abb. 1 zeigt das Grundkonzept der Darstellung von Synthesegas aus Methan in einem reaktiven Membransystem. Auf einer Niederdruckseite wird Luft vorgelegt, während auf einer zweiten Hochdruckseite Methan bzw. eine Mischung aus Methan und Wasserdampf vorgelegt wird. Im Betrieb permeiert Sauerstoff von der Luftseite kommend durch die Membran und wird auf der Permeatseite mit Methan zu Synthesegas umgesetzt. Hierbei ist die Einbringung eines geeigneten Katalysators notwendig, um eine vollständige Oxidation des Methans zu CO₂ zu verhindern.

⁴ siehe z. B. EP 0 962 422, EP 0 984 500 und WO 01/73324

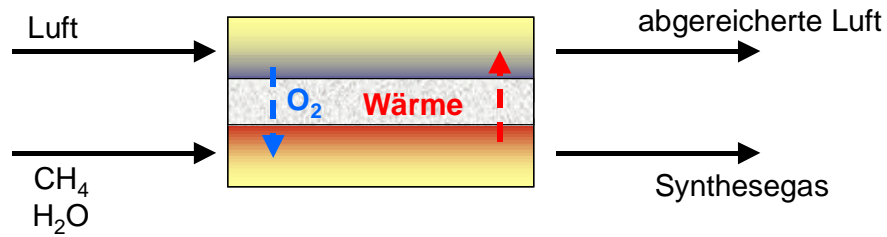


Abb. 1 Synthesegasdargestellung mittels perowskitischer Membranen (Katalysator nicht eingezeichnet)

In enger Zusammenarbeit mit Uhde wurden an der Uni Hannover sowie dem LIKAT Berlin (ehemals ACA) eine Vielzahl von Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt. Hierbei wurde deutlich, dass die exakte Abstimmung der Parameter

- permeierte Sauerstoffmenge,
- eingesetzte Katalysatormenge,
- Anordnung des Katalysators,
- Wasserdampf/Methan-Verhältnis und
- eingesetzte Methanmenge

entscheidend für die Erzielung guter Umsätze und Selektivitäten ist.

Abb. 2 zeigt das Ergebnis eines entsprechenden Versuches, wobei deutlich wird, dass mit den am Fraunhofer IGB entwickelten Hohlfasern aus $\text{BaCo}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_z\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZ) ein stabiler Betrieb über einen Zeitraum von etwa 300 h bei praktisch vollständigem Umsatz des eingesetzten Methans möglich ist.

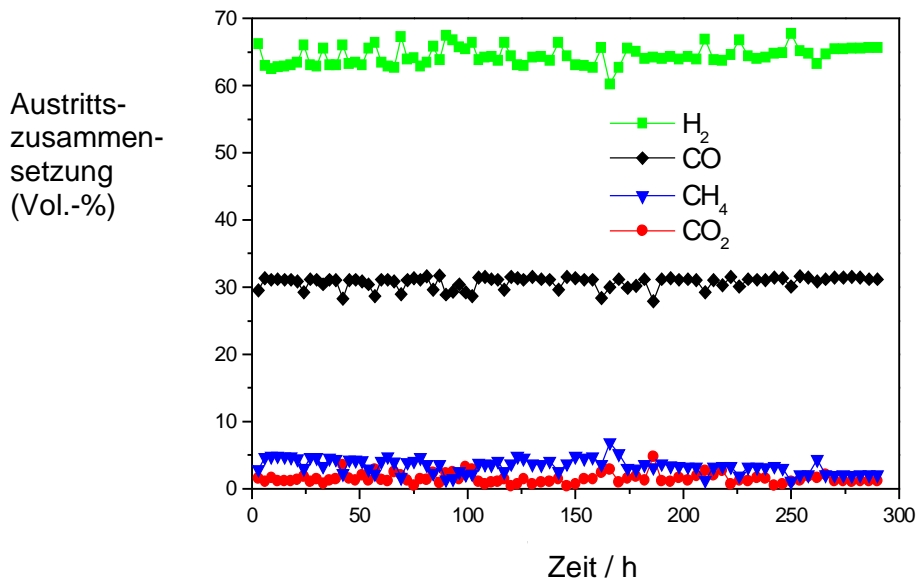


Abb. 2 Versuchsergebnisse zur räumlichen Trennung von Katalysatorschüttung und Faser