

Entwicklung einer kontinuierlichen Wasserstoff-Carbon Nanotubes Demo-Produktionsanlage

K. Mauthner

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

1/2011

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Downloadmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter
<http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Entwicklung einer kontinuierlichen Wasserstoff-Carbon Nanotubes Demo-Produktionsanlage

Dr. DI Klaus Mauthner
Electrovac AG

Heat GmbH
Montanuniversität Leoben

Graz, Juli 2010

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.FABRIKderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Motivation.....	6
2.	Zielsetzung und Grundlagen.....	7
3.	Stand der Technik.....	9
3.1.	Oxidierende Umwandlung.....	9
3.2.	Nicht-oxidierende Umwandlung.....	10
3.3.	Carbon Nanotubes (CNT) und Carbon Nanofibers (CNF).....	11
3.4.	Wasserstoff als Energieträger.....	13
4.	Projektziel.....	15
5.	Neuheiten und Vorteile des Verfahrens.....	16
6.	Planung und Umsetzung des Anlagenkonzepts.....	19
7.	Technische Umsetzung.....	20
8.	Sicherheitstechnik.....	24
9.	Nano-Technologie - Risikobewertung.....	28
10.	Ergebnisse.....	31
11.	Literatur.....	34
12.	Anhang.....	36

KURZFASSUNG

Wasserstoff wird als aussichtsreicher, zukünftiger Energieträger gesehen, der, in ein Versorgungssystem integriert, die Abkopplung von konventionellen, fossilen Energiequellen erlaubt. Dazu notwendige Schlüsseltechnologien sind sowohl dessen Herstellung als auch die Lagerung und der Transport.

Da neuerdings mittels CVD hergestellte nanostrukturierte Graphite technisch enormes Potenzial zeigen, gewinnt das katalytische Zerlegen von Methan in Carbon Nanotubes und Wasserstoff immer mehr an wirtschaftlicher Attraktivität. Dies auch mit dem Hintergrund, dass dieses Verfahren in jeder Hinsicht die Kyoto Ziele unterstützt und emissionsfrei ausschließlich hochqualitative Produkte liefert.

Die hier skizzierte Verfahrensentwicklung beschreibt Verfahrensverbesserungen zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Wasserstoff und festen, faserförmigen Kohlenstoff, mit dem Grundgedanken die CO₂ Abgabe an die Umwelt zu minimieren bzw. zu vermeiden. Beschrieben werden nicht nur Verbesserungen bezüglich wirtschaftlicher, ökologischer Prozessführung, sondern auch die sinnvolle Verwertung aller anfallenden Produkte. Zusätzlich wird auch der Einsatz von Kohlenwasserstoffen aus Biomasse diskutiert, welche als potentielle Ersatzquelle für Erdgas zu sehen ist. Damit ist dies Beitrag zur wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Nutzung von Wasserstoffenergieszenarien zu sehen.

Im Rahmen des Projekts wurde eine Pilot-Anlage konzipiert und gebaut, um einen kontinuierlichen Betrieb unter Einhaltung der gültigen sicherheitstechnischen Richtlinien zu gewährleisten und zu demonstrieren. Der Betrieb der Anlage zeigt, dass die ursprünglich angenommene Kapazitätsplanung von 1 Tonne Carbon Nanotubes und 0.35 T Wasserstoff pro Jahr auf die drei- bis vierfache Menge zu beziffern ist.

Die Einarbeitung der anfallenden Carbon Nanotubes in Polymere zeigt den Erwartungen entsprechend positive Ergebnisse und eröffnet ein zusätzliches, innovatives Geschäftsfeld für hochfeste, elektrisch leitfähige Spezial-Kunststoffe.

ABSTRACT

Today, hydrogen represents the future base of an energy system, which is potentially envisaged to become independent from conventional energy resources. The key-technologies in that system are linked to the production, the storage, the transport and the use of hydrogen.

Since CVD derived synthetic nano-scale filamentous graphite is proven useful in various applications, the catalytic splitting of hydrocarbons into Carbon Nanotubes and Hydrogen is an attractive option to provide a Kyoto accord compatible technology yielding nothing but high end raw materials.

Herein we report on the development of a process able to split hydrocarbons, preferably Methane, into Hydrogen and Carbon Nanotubes. One basic requirement on the chemistry involved is to minimize or even avoid emission of CO₂ to the environment. The economic benefit of this process, compared to state of the art methods, is demonstrated through the commercial exploitation of the Carbon Nanotubes inherently produced. The usage of both natural gas from biologic origin as a versatile source of Carbon and to run the process in a highly economic way is discussed. By this it is sought to show thermo-catalytic splitting of methane as one viable means to support environmentally friendly Hydrogen-energy scenarios. To proof the concept a pilot facility was designed and realized allowing continuous processing, however, with strict regard to valid safety regulations in terms of machine operations and exposure of workers. The productivity of this novel reactor was demonstrated to exceed the the original calculated capacity of 1 ton Carbon Nanotubes and 350 kg of Hydrogen per year to the three- to four fold amount, respectively.

Compounding the obtained Carbon Nanotubes into polymers creates highly desired properties in plastics in terms of high strength and permanent electric conductivity, thus opening an additional, innovative business.

1. Motivation

Ein treibender Faktor ist die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und Dezentralisierung von Wasserstoffproduktionsanlagen. Mit gleichem Rohstoffeinsatz sollen mit dieser neuen Technologie anstatt umweltbedenklicher Abgase hochwertige Rohstoffe gewonnen werden. Ein zweiter Beweggrund ist die dadurch erreichte Schonung von Ressourcen und Minderung der Umweltbelastung. In Zeiten massiver Schadstoffabgasbelastung und des damit verbundenen, zunehmenden Treibhauseffektes empfinden wir es als notwendig, eine saubere Wasserstoffproduktion mit optimaler Nutzung von Ressourcen anzustreben und damit einen weiteren Mosaikstein dem Weg zu praktikablen, umweltschonenden Wasserstofftechnologien hinzu zu fügen.

2. Zielsetzung und Grundlagen

Schätzungen der IEA zufolge, stammen 95 % der heutigen weltweiten Wasserstoffproduktion aus kohlenstoffhaltigen Rohmaterialien, zumeist fossilen Ursprungs. Die meisten konventionellen Prozesse konvertieren den „Wasserstoff-Träger“ Kohlenstoff zu CO_2 , welcher in die Atmosphäre entweicht. Das Wissen um den Einfluss von Treibhausgasen auf globale Klimaeränderungen bedingt nun, diese konventionellen Ansätze neu zu überdenken. Auch darf davon ausgegangen werden, dass die Untertaglagerung von gesammeltem CO_2 – soweit gekoppelt an herkömmliche Steam-Reforming Prozesse – nicht so schnell zur emissionsfreien Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Energieträgern führen wird. In diesem Zusammenhang sollte auch auf noch nicht geklärte Risiken und Katastrophenpotentiale der unterirdischen „Endlagerung“ von CO_2 im superkritischen Zustand hingewiesen sein.

Es ist mittlerweile allgemein anerkannt, dass die industrielle Herstellung von **Carbon-Nanotubes (CNT)** nur durch katalysatorunterstütztes Zerlegen von kohlenstoffhaltigen Gasen erreicht wird, wobei aus Kosten und Verfügbarkeits-Gründen eigentlich nur Erdgas als Kohlenstoff-Quelle heranzuziehen ist. Chemisch betrachtet enthält Methan 25 % Wasserstoff und wird daher auch für die technische Herstellung von Wasserstoff als Rohstoff genutzt. Unter der Prämisse, den Rohstoff Methan in einem Schritt zu zwei kommerziell verwertbaren Produkten, H_2 und CNT, zu verarbeiten, ergibt sich bezüglich dieser Technologie ein neuer überaus innovativer Aspekt: nämlich die CVD-Technologie zur CO_2 -freien Herstellung von Wasserstoff zu nutzen.

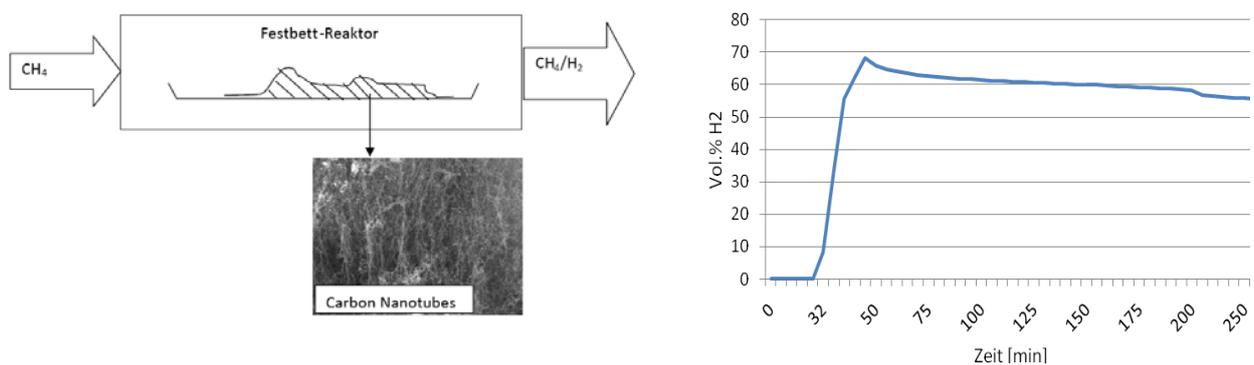


Abb. 1: Schema zur thermokatalytischen Methanzerlegung im horizontal angeordneten Rohrreaktor (a) und (b) Darstellung der Wasserstoffkonzentration über die Reaktionszeit. Die eingesetzte Menge an Katalysator betrug ca. 200 mg und die Methangaszufuhr wurde auf 0.1 L/min gesetzt.

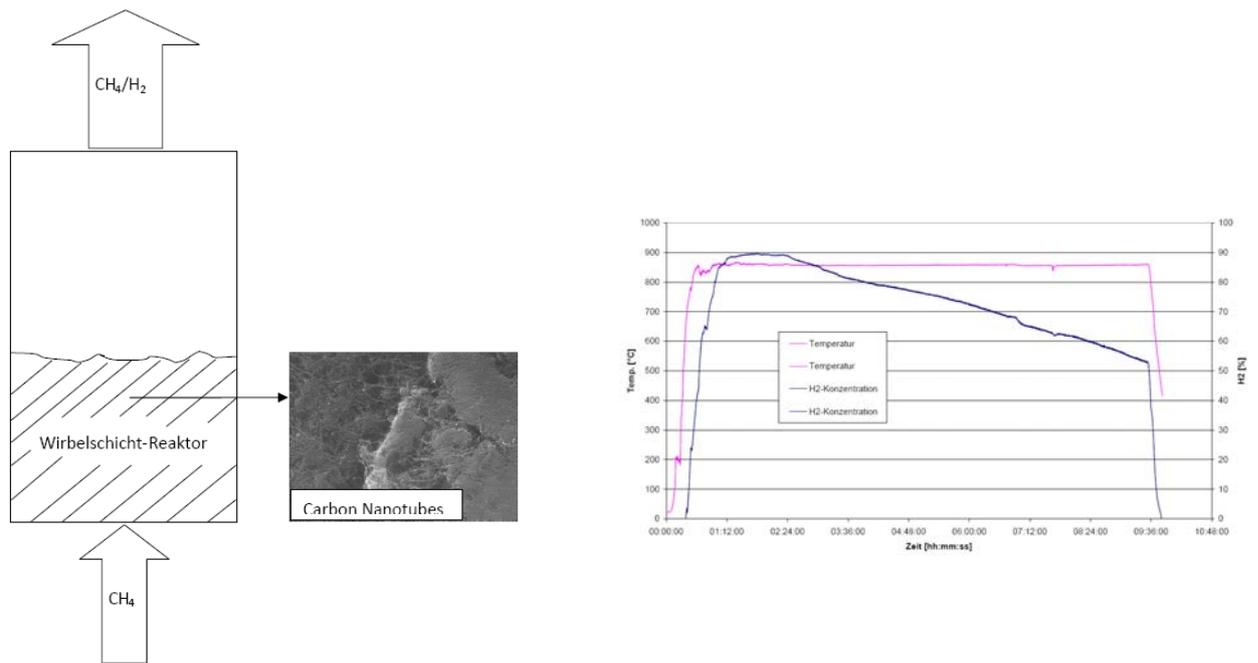


Abb. 2: Schema zur thermokatalytischen Methanzerlegung im vertikal angeordneten Rohrreaktor (Wirbelschicht-Reaktor) (a) und (b) Darstellung der Wasserstoffkonzentration über die Reaktionszeit. Die Eingesetzte Menge an Katalysator betrug ca. 200 g und die Methangaszufuhr wurde auf 1 L/min gesetzt.

Ein einfaches Rechenexempel veranschaulicht deutlich, dass schon Methankonvertierungsgrad von nur 50% einer Abgaszusammensetzung von 66.66 vol.% H₂ und 33.33 vol.% CH₄ entspricht. Vergleichbare CH₄-Konvertierungsraten wurden im Labor erreicht und sogar übertroffen (Abb. 1 und Abb. 2). Auf Grund dieser in einfachen Laborapparaturen erhaltenen Daten, wurden einem empirischen, quasi-Linear-Scale-Up folgend die Dimensionen einer möglichen Pilot-Anlage festgelegt. Die Produktivität der Anlage wurde mit mindestens 1 Jahrestonne CNT und dem Äquivalent von ca. 0.3 T Wasserstoff vorgegeben.

3. Stand der Technik

Wasserstoff wird im Labor CO₂-frei durch Elektrolyse von Wasser oder durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Zink oder Eisen hergestellt. Industriell wird es durch ein Zweistufenverfahren hergestellt. In der ersten Stufe wird durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf CO und H₂ erzeugt, wobei in der zweiten Stufe CO durch die so genannte Wassergasreaktion, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, zu CO₂ konvertiert wird. Kohlendioxid wird dann durch Wäsche entfernt.¹

Grundsätzlich stehen zur technischen Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen zwei Wege offen: nämlich die oxidierende und nicht-oxidierende Umwandlung.

3.1. Oxidierende Umwandlung

Das Steam-Reforming von Erdgas (in erster Linie Methan), auch als SMR bezeichnet, ist ein sehr weit entwickelter und kommerziell umgesetzter Prozess, womit 48 % der weltweiten Wasserstoffproduktion bewerkstelligt wird. Diese Technologie ist auch mit anderen Rohstoffen wie Ethan oder höhermolekularen Kohlenwasserstoffen machbar, jedoch ist die Effizienz mit letzteren geringer.¹

Die SMR Technologie fußt auf der Reaktion von Methan mit Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators. Industriell gesehen läuft der Prozess bei ca. 800°C und einem Druck von 2.5 MPa. Die erste Prozessstufe umfasst die Konversion von Methan mit Wasserdampf zu CO und Wasserstoff. In der zweiten Stufe, auch als Wasser-Gas-Reaktion bezeichnet, wird CO weiter mit Wasserdampf umgesetzt und liefert CO₂ und weiteren Wasserstoff. Obwohl derartiger hergestellter Wasserstoff einen größeren Energieinhalt als Methan aufweist, ist durch den produktionsbedingten Energieaufwand seine effektive Energieausbeute auf 65% begrenzt. Das anfallende CO₂ wird mittels Membranen vom Produktgas abgetrennt, welches in weiteren Prozessschritten von anderen Verunreinigungen befreit wird. Dieses in diesen Schritten anfallende Gas, welches immerhin zu 60 % aus brennbaren Bestandteilen besteht, wird in den Reformer rückgeführt.

Unter Bezugnahme auf das Kyoto Abkommen und verschiedene nationale Legislativen, welche das Ziel Treibhausgase zu minimieren verfolgen, ist der größte Nachteil des SMR Verfahrens sein hoher CO₂ Ausstoß.

3.2. Nicht-oxidierende Umwandlung

Nicht-oxidierende Verfahren umfassen thermische Zersetzung, auch als Temperatur induzierte Dissoziation bezeichnet, Pyrolyse oder Cracken von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und Kohlenstoff. Thermische Zersetzung von Erdgas zur Produktion von Ruß wird seit langem durchgeführt. In diesem Zusammenhang wird Erdgas zu Wasserstoff und Ruß – bei hoher Temperatur im Bereich von 1200 bis 1800°C zersetzt – wobei vorzugsweise Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf, um sowohl den gebildeten Ruß zu modifizierten als auch die Reaktortemperatur aufrecht zu erhalten, zugemischt wird.²

Eine Neuentwicklung betreffend Methanzersetzung wurde kürzlich von der norwegischen Fa. Kvaerner vorgestellt, wobei Wasserstoff und Ruß in einem Hochtemperaturplasma hergestellt wird.³ Vorteile dieses plasma-chemischen Prozesses sind hohe thermische Effizienz (> 90%) und Reinheit des hergestellten Wasserstoffes (98 Vol.%). Allerdings ist es ein sehr energieintensiver Prozess.

Um die hohen Reaktionstemperaturen zu vermindern, wurden katalysatorunterstützte Prozesse vorgeschlagen. Dabei stellte sich heraus, dass Übergangsmetalle hohe Aktivität bezüglich der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zeigen. Allerdings mit dem Nachteil, dass sich Kohlenstoffschichten auf der Katalysatoroberfläche ablagern. Um den Katalysator zu regenerieren wird der so gebildete Kohlenstoffbelag unter Luftzutritt abgebrannt, was wiederum zur Folge hat, dass der abgeschiedene Kohlenstoff zu CO₂ konvertiert wird und Wasserstoff das alleinige verwertbare Produkt ist CO₂. Aus Emissionssicht sind diese Verfahren nur zur Entsorgung von kohlenwasserstoffhaltigen Restabgasströmen zu verantworten.^{4,5}

Die US1.868.921, Schmidt et al., berichtet über die Umwandlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Ethylen, zu Carbon Black mittels auf Kieselgur oder ZnO aufgebrachtten Nickel- bzw. Kobalt-Katalysatoren bei Temperaturen um 600°C, erwähnt jedoch in keiner Weise nennenswerte Synthese von Wasserstoff. Das US Patent No. 2.760.847, Oblad et al., behandelt die Zersetzung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe zur Erzeugung von Wasserstoff durch Kontaktreaktion an Übergangsmetallen der Gruppen VI/b und VIII des Periodensystems der Elemente, welche in flüssiger Wirtsmetallphase dispergiert sind. Das US Patent, No. 3.284.161, Pohlenz et al., beschreibt einen Prozess zur kontinuierlichen Herstellung von Wasserstoff mittels katalytischer Zersetzung gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Hierbei wird Methan in einer Katalysatorwirbelschicht bei Temperaturen zwischen 815°C und 1093°C zerlegt. Es werden auf Träger abgeschiedene Ni, Fe und Co Katalysatoren, vorzugsweise Ni/Al₂O₃, in diesem Prozess eingesetzt. Der mit Kohlenstoff belegte Katalysator wird kontinu-

ierlich dem Reaktor entnommen und der Kohlenstoff in einem Regenerator abgebrannt, worauf der wiedergewonnene Katalysator in dem Spaltprozess rückgeführt wird.

Ermakova et al. untersuchten den Effekt des SiO_2 Gehalts in Ni und Fe Katalysatoren zur Synthese von Kohlenstoff Filamenten, wobei auch auf deren Potenzial zur Darstellung von Wasserstoff hingewiesen wird.⁶ Die Autoren berichten von Ni- und Fe- SiO_2 Katalysatoren, welche einen Metallgehalt zwischen 85 und 90 Gew.% aufweisen und effektiv Methan in Kohlenstoff Filamente und Wasserstoff zerlegen. Die Katalysatorherstellung umfasst eine zweistufiges Verfahren, wobei $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ großer spezifischer Oberfläche in ein SiO_2 -hältiges AlkoSol eindispersiert wird und die daraus resultierende Mischung bei Temperaturen bis zu 700°C calciniert wird. Obwohl der bei 700°C reduzierte Katalysator die niedrigste spezifische Oberfläche aufwies ($7 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigte er die höchste katalytische Aktivität. Zum Vergleich ergab der bei 250°C calcinierte Katalysator nach BET eine spezifische Oberfläche von $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Testversuche, bei denen Methan katalytisch zersetzt wurde, ergaben, dass Methan zu 16 % mit 10 mg Katalysator zersetzt werden kann. Bei einer Reaktionstemperatur von 550°C und einem Volumenstrom von $20 \text{ mL}/\text{min}$ Methan wurde die Katalysator-Lebensdauer mit 30 Stunden angegeben.

3.3. Carbon Nanotubes (CNT) und Carbon Nanofibers (CNF)

Vom akademischen Standpunkt aus wurde schon in den frühen 50iger Jahren auf dem Gebiet der Whiskertechnologie geforscht. Dabei wurden in erster Linie Metall-, Metalloxid-, Metallcarbid- und Carbon-Whiskers untersucht. Da jedoch keine größeren Mengen synthetisiert werden konnten, ist kaum Datenmaterial bezüglich Produkten und Materialien mit solchen Kohlenstoff Filamenten aus dieser Zeit verfügbar. Andererseits war man mit der Entwicklung und Verarbeitung von schon kommerziell erhältlichen Pitch- und PAN-Kohlefasern beschäftigt. Nichtsdestoweniger wurde schon zu dieser Zeit das Potential der hier angesprochenen Materialklasse erkannt und schon vor 1980 in wissenschaftlichen Publikationen diskutiert.

Eine Schlüsselpublikation, welche röhrenförmige Graphit-Filamente zum zentralen Thema hat wurde von Bacon 1960 veröffentlicht.⁷ Diese Arbeit und darin weiterleitende Literatur beschreibt die Chemie und Wachstumsbedingungen von Graphitwhiskern, sowohl durch Katalysatoren als auch im elektrischen Lichtbogen. Letztere Variante ermöglichte die Entdeckung der Fullerene. Messungen an einzelnen Graphitwhiskern, welche außerordentlich hohe E-Moduli und sowohl elektrische als auch thermische Leitfähigkeiten zeigten, legten nahe, diese

als Verstärkung in Verbundwerkstoffen und elektrisch leitende Komponente in intelligenten Kunststoffen einzusetzen.⁸

Aktuell gehören CNF und CNT der Klasse der zukunftssträchtigen Nanomaterialien an, welche auf Grund ihres großen Aspektverhältnisses von 100 bis $\gg 100$ eine Sonderstellung einnehmen. Unter Aspektverhältnis ist der Quotient aus Länge (1 – 100 μm) und Durchmesser (1 – < 500 nm) zu verstehen. Vergleichbare, wenn nicht idente Materialien wurden in der älteren Literatur als Graphitwhisker bzw. als Kohlenstoff Filamente beschrieben, jedoch wegen der geringen Verfügbarkeit an Substanz für praktische Anwendungen nur theoretisch diskutiert.⁷ Die nobelpreisbelohnte Entdeckung der Fullerene führte schließlich 1991 zur “Wiederentdeckung” und, damit verbunden, zur vollständigen Charakterisierung dieser bestimmten Art von stäbchenförmigen Graphiteinkristallen durch S. Iijima.⁹ Gestützt auf HRTEM Aufnahmen beschrieb er diese als graphitic tubules, was zur Namensgebung dieser Materialklasse führte, nämlich Carbon Nanotubes. Dieser Begriff wird in der einschlägigen Literatur sehr oft auch als Sammelbegriff für Kohlenstoff Filamente deren Durchmesser im Nanometerbereich sind verwendet.

Streng genommen lassen sich Nanotubes, welche mittlerweile auch von Metallverbindungen wie z.B. Wolframsulfid und Molybdänsulfid bekannt sind, doch in einzelne Klassen unterteilen.

CNTs sind röhrenförmige Graphitlagen welche an den Enden durch den Einbau von Fünfer-Ringen wie Fullerene in sich geschlossen sind. Je nachdem ob solch eine Struktur von einem oder mehreren Graphitzylindern aufgebaut ist, spricht man von einwandigen Single-Wall-Carbon-Nanotubes (SWCNT) oder mehrwandigen Multi-Wall-Carbon-Nanotubes (MWCNT). Carbon Nanofibers, gebräuchliche Bezeichnungen dafür sind auch Graphit Nanofaser oder Kohlenstoff Filament, zeigen “makroskopisch” gesehen ein sehr ähnliches Erscheinungsbild, nur ist die Anordnung der die Faser aufbauenden Graphitlamellen eine grundlegend Andere. In diesem Fall sind die Graphitlagen zu Konussen mit gekappter Spitze geformt, welche ineinandergestapelt die im Inneren hohle Faser ergeben.

Die Herstellung von CNF und CNT beschränkt sich im Wesentlichen auf die katalytische Reorganisation von fragmentierten Kohlenstoffmolekeln. Methodisch wird dies durch Verdampfung von metalldotierten Kohlenstoffelektroden im elektrischen Lichtbogen (Arc Discharge, AD),¹⁰ durch Laserbeschuss von dotierten Graphittargets (Pulsed Laser Vaporization, PLV)¹¹ und durch katalysatorunterstützte Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) erreicht.¹² Bei allen Verfahren werden Katalysatoren auf Basis von Fe, Co oder Ni eingesetzt.

AD und PLV sind Verfahren wobei die Umsetzung der Kohlenstofffragmente zu Carbon Nanotubes im Hochtemperaturplasma unter, mehr oder minder, Vakuumbedingungen stattfindet. Die hier erhaltenen Nanotubes sind von hoher Qualität, jedoch von rußartigen Kondensaten und Graphitpartikeln begleitet. Während das Lichtbogenverfahren in erster Linie MWCNTs produziert kann im PLV Verfahren mittels Co-Katalysatoren die Produktverteilung bezüglich der gebildeten Nanotubes zu Gunsten von SWCNT getrimmt werden. Kommerziell gesehen ist jedoch nicht zu erwarten, dass eines dieser beiden Verfahren Nanotubes jemals im industriellen Maßstab produzieren wird.

Vielversprechend hingegen zeigen sich die Ansätze am CVD Sektor mit dem Ziel die Nanotube/Nanofaser Synthese auf Industrieniveau hochzufahren. Das Prinzip beruht auf der Umsetzung von kohlenstoffhaltigem Gas an katalytisch aktiven Oberflächen unter Temperatureinwirkung. Der erste substanzielle Schritt dabei ist nanostrukturierte Katalysatorpartikel, welche den Durchmesser der generierten Nanofaser oder Nanotube bestimmen, der Reaktion zuzuführen. Andere Parameter wie Zusammensetzung des kohlenstoffhaltigen Gases, Verweilzeit im Reaktor, Temperatur, Druck und Strömungsprofile im Reaktor sind für die Struktur und Morphologie des erzeugten Nanofaser bzw. Nanotube-Produktes mitbestimmend.

Auf Grund der hervorragenden chemischen und physikalischen Eigenschaften von Carbon Nanotubes und Carbon Nanofasern ist deren möglicher Einsatz in technischen Produkten überaus weitreichend, wie z. B. in Hochleistungsverbundwerkstoffen, der Mikro-/Elektronik, Bildschirmen, Batterien, Super-kondensatoren und Brennstoffzellen, um nur einige zu nennen. Typenabhängig seien hier die erreichbaren Maximalspezifikationen angeführt: spez. elektrischer Widerstand: bis zu $10^{-4} \Omega\text{cm}$, Stromtragfähigkeit: bis zu 10^{13} A/cm^2 , Wärmeleitfähigkeit: bis zu 2000 W/mK , E-Modul: bis zu 1 TPa , Zugfestigkeit: $\sim 30 \text{ GPa}$.¹⁰

Um solche Entwicklungen industriell umzusetzen, ist es notwendig Produktionsmittel und Syntheseprozesse bereitzustellen, welche auch die Herstellung großer Rohmaterialmengen zu marktgängigen Preisen erlauben. Es ist daher verständlich, dass die Einsatzstoffe leicht und in ausreichender Menge, innerhalb von geforderten Spezifikationsgrenzen, verfügbar sein und die einzelnen Syntheseschritte weitgehend automatisiert ablaufen müssen.

3.4. Wasserstoff als Energieträger

Das Interesse an Wasserstoff als Energieträger wuchs in den frühen 70igern während der ersten Ölkrise als Wissenschaftler Szenarien bezüglich der Rolle von Wasserstoff entwickel-

ten. Während der 80er Jahre wurden große Anstrengungen unternommen, neue Technologien bezüglich erneuerbarer Energieträger und Wasserstoff zu entwickeln, mit dem Ziel die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu vermindern oder überhaupt davon abzukommen.

Heutigem Wissen zufolge wird Wasserstoff unvermindert das Potential eines zukünftigen Energieträgers zugeschrieben und weitgehend von fossilen Ressourcen als unabhängig erachtet. Schlüsseltechnologien dafür sind sowohl die Wasserstoffproduktion, dessen Speicherung, Transport und Umwandlung in Energie.

4. Projektziel

Ziel des Projektes war, ein Verfahren zur thermokatalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und faserförmigem Kohlenstoff im Detail zu spezifizieren und in einer Pilot bzw. Demonstrationsanlage praktisch umzusetzen.

Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Leistungscharakteristika aus:

- Wirtschaftliche Prozessführung (es entstehen zwei verwertbare Produkte)
- Darstellung der Anwendbarkeit auf verschiedene Eingangskomponenten und Rohmaterialien
- Einsatz von Kohlenwasserstoffen aus Biomasse als potentielle Rohstoffquelle (Konzeptstudie)
- Wirtschaftliche Nutzung des freigesetzten Wasserstoffes
- Keine Produktion bzw. Emission von CO₂
- Bereitstellung von substantziellen Mengen an CNF, welche wiederum der effizienteren Energienutzung in Form von "Leichtbau-Verbund-Werkstoffen" dienen

5. Neuheiten und Vorteile des Verfahrens

Herstellung von Wasserstoff und CNT/CNF mittels Katalysator-unterstütztem CVD Prozess:

Die Schlüsseltechnologie ist zweifellos in optimierten Katalysatoren, welche das thermische Zersetzen von Kohlenwasserstoffen in H_2 und Kohlenstoff effektiv vorantreiben, zu finden, wobei hervorzuheben ist, dass der mit der konventionellen H_2 -Produktion verbundene CO_2 Ausstoß verhindert bzw. signifikant verringert wird.

Es soll hier auch erwähnt sein, dass auch die Kombination CVD-SMR ein nicht von der Hand zu weisendes CO_2 Einsparungspotential ergibt. Das am Ende noch anfallende CO_2 kann weiters als wertvoller Reaktant, neben anderen möglichen reaktiven Substanzen, zur Oxidation bzw. Oberflächenmodifizierung der im CVD-Reaktor katalytisch erzeugten CNF/CNT verwendet und somit nutzbringend verwertet werden. Diese oxidierende Nachbehandlung der CNF/CNT wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt und liefert je nach Boudouard-Temperatur CO , welches wiederum mittels Shift-Reaktion positiv zur Mengenausbeute bezogen auf Wasserstoff beiträgt.

Eine derartige Reaktor-Anordnung stellt sich wie folgt dar. Angenommen Methan wird am z.B. Ni-Kontakt bei ca. $600^\circ C$ zersetzt, so erhält man ein heißes mit Wasserstoff angereichertes Gasgemisch der Zusammensetzung 33.33 Vol.% Methan und 66.66 Vol. % H_2 . Dieses wird nun in den Reformer eingespeist, wo die verbleibenden 33.33 Vol. % CH_4 mit Wasserdampf in Gegenwart eines Ni-Katalysators zu CO und H_2 umgesetzt werden. In Zahlen gefasst ergibt sich eine Reduktion der CO_2 Emission um 50 % bezogen auf das eingesetzte Methan und eine geringfügige Verminderung der Wasserstoffausbeute um 17%. Wirtschaftlich und auch ökologisch gesehen wird dieser Verlust durch die Produktion an CNF/CNT bei Weitem kompensiert.

Katalysatoren:

Kritisch und substantiell Wichtig für das effiziente Spalten von Methan ist die Herstellung von geeigneten Composite-Katalysatoren; d.h. das katalytisch aktive Metall-Partikel ist mit einer ebenfalls nano-strukturierten, inerten Komponente verbunden, wodurch die zur CNF/CNT-„Extrusion“ notwendige „Asymmetrie“ erreicht wird.

Wie im technisch, wissenschaftlichen Schrifttum breit diskutiert, sind die Übergangsmetalle Eisen, Kobalt und Nickel für das katalytische Wachstum von CNF bzw. CNT geeignet, so sie

zumindest als sub- μm -Partikel vorliegen. Mechanistisch gesehen kann diese spezielle Art der Heterogenkatalyse mit der Bezeichnung σ -Bond-Metathese umschrieben werden. Dies bedeutet nichts anderes, als dass die dieser Katalyse zugrunde liegenden Mechanismen noch weitgehend ungeklärt sind, also alle bekannten Ergebnisse auf empirischen Daten beruhen.

Allgemeingültiges Fazit jedoch ist:

- Als Katalysatoren geeignet sind die Übergangselemente der VIII Gruppe des PSE – Fe, Ni und Co –, welche in der Lage sind, in bestimmten Temperaturbereichen metastabile Me_3C Zementitphasen in Gegenwart von Kohlenstoff zu bilden. Obwohl gewisse kinetische Stabilität vorliegt, sind solche Me-C Systeme thermodynamisch nur dann im Gleichgewicht, wenn Metall und Graphit als getrennte Phasen vorliegen.
- Die Kohlenstoff liefernde Spezies muss zumindest in einem gegebenen Zeitintervall eine stabile Dampf- bzw. Gasphase bilden.
- Der Durchmesser der katalytisch gebildeten Fasern oder Whisker steht im direkten Zusammenhang mit der Größe der Katalysatorpartikel.

Aufgrund von bisher gewonnenen Erfahrungen, ist in diesem Zusammenhang die Verwendung von Ni und Fe Pulver-Katalysatoren wirtschaftlich und ökologisch zu bevorzugen. Jedoch sind sie, sowohl auf deren Methan-Konversions-Effizienz, als auch auf die Eigenschaft qualitativ hochwertige Carbon Nanotubes zu produzieren, zu optimieren. Als kostengünstige Methoden werden a.) die nasschemische Fällung der Hydroxide in Gegenwart von in der Lösung suspendierten Inertmaterial (z.B. Zeolithe) und b) das Imprägnieren von unter CVD Bedingungen nicht-reaktiven Trägerpulvern, wie z.B. Al_2O_3 oder SiO_2 , mit Metallsalzlösungen gesehen. Beide Verfahren erlauben die Darstellung der Katalysatoren nach dem sogenannten „One-Pot-Synthesis“-Prinzip. Katalysatoren, welche auf nasschemischen Weg synthetisiert werden, beinhalten zusätzlich Lösungsmittelmoleküle, welche durch Kalzinieren bei höherer Temperatur entfernt werden. In gewissen Fällen, ist es von Vorteil, z.B. bei Katalysatoren mit größerem Inertstoffanteil, dass bei Temperaturen bis zu 1000°C kalziniert wird. Dieser Prozessschritt bedingt die Ausbildung von Hochtemperatur-Oxid-Phasen bzw. kann unter geeigneten Bedingungen die weitgehende Entmischung von Metall und Inertkomponente hervorrufen. Letzterer Effekt wird durch wiederholtes Oxidieren unter Luft und Reduzieren im Wasserstoffstrom verstärkt. Wird z.B. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ thermisch getrocknet, tritt bei Temperaturen über 150°C ein merklicher Abbau des Hydroxids zum Oxid ein, welcher mit steigender Temperatur fortschreitet. Ab 350°C ist dieser Vorgang weitgehend abgeschlossen, und weitere Veränderungen des Katalysators sind somit Sinter- und Diffusionseffekten zuzuschreiben.

Bezogen auf die zur Methanspaltung notwendige Reaktionstemperatur ist mit spezifisch getrimmten Katalysatoren, je nach Zusammensetzung, ein CVD-Temperaturfenster von 600 bis

1000°C anzustreben. Dies auch mit dem Hintergrund, als dass für diesen Temperaturbereich Materialien für den Reaktor/Anlagenbau verfügbar sind und ausreichende Stabilität und Standzeit aufweisen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Katalysatoren auf Ni-Basis schon im Temperaturbereich von 500 bis 750°C effizient arbeiten, bei höheren Temperaturen jedoch vorwiegend Fe und Co Katalysatoren im Einsatz sind. Ein weiterer grundlegender Aspekt ist die Tatsache, dass mit steigender CVD-Reaktionstemperatur die fischgrätenartige Stapel-Struktur der CNF in die planparallele Röhren-Struktur von Carbon Nanotubes übergeht.

Als Kohlenstoffquelle kann im CVD Prozess eine Vielzahl von Gasen bzw. von unter CVD Bedingungen gasförmigen Stoffen ausgewählt werden. Laut Stand der Technik sind dazu Acetylen, Ethylen, Methangas und in einigen Fällen Benzol bzw. zyklische Kohlenwasserstoffe und sogar Alkohole in Gebrauch bzw. vorgeschlagen. In der Praxis zeigte sich, dass mit Methangas wirtschaftlich effiziente Umsatzraten erzielbar sind. Dies auch mit dem Hintergrund, als dass Methan das günstigste C/H Verhältnis aufweist und in ausreichender Menge als Rohstoff vorhanden ist. Auch unter der Prämisse der Unabhängigkeit von Kohlenwasserstoffen fossilen Ursprungs, darf an Methan als Rohstoff festgehalten werden, als dieses mittlerweile aus biologischen Prozessen heraus in großen Mengen gewonnen wird. Ein weiterer Grund die Verwendung von Methangas zu bevorzugen liegt in dessen hoher thermischer Stabilität, wodurch die höchsten, oben angesprochenen CVD-Reaktionstemperaturen bei genügender Verweilzeit des CVD-Gases realisierbar sind, ohne signifikante Mengen an thermisch erzeugten Kohlenstoff-Nebenprodukten zu produzieren. Vergleichsweise dazu sei angeführt, dass sich Acetylen bei ca. 600°C thermisch explosionsartig zersetzt oder Ethylen unter Temperatureinwirkung zur Polymerisation neigt.

6. Planung und Umsetzung des Anlagenkonzepts

Die technischen Ausgangsbedingungen zur Anlagenplanung wurden teilweise bereits in den obigen Ausführungen erläutert. Das Herzstück der Anlage umfasst den CVD Reaktor, die Katalysator-Einspeisung und den Mechanismus zur Ausbringung der sich bildenden CNT/CNF.

Von den Labordaten ausgehend wurden die Reaktordimensionen linear auf eine Kapazität von einer Jahrestonne CNT hochgerechnet. Das daraus resultierende zylindrische Reaktorvolumen wurde empirisch um einen Faktor von 30% über die Länge vergrößert um der Verweilzeit im kontinuierlichen Betrieb Rechnung zu tragen. Als jährliche Betriebszeit wurden 40 Wochen im 7 Tage Betrieb der Rechnung zugrunde gelegt.

Die Verkettung der individuellen Prozess-Schritte und deren regelungstechnischer Ablauf (Automatisierung), Genehmigungsverfahren und technische Auflagen (TÜV) waren innerhalb des Projektes zu definieren bzw. zu erheben.

7. Technische Umsetzung

Eine Eigenheit industrie-technologischer Entwicklungsprojekte liegt zweifelsfrei in ihrem hohen technischen Risikopotential. Um diesem entgegenzuwirken und die Risiken der darauf folgenden, geplanten technischen Umsetzungsphase zu minimieren, wurde zu diesem Thema vorab eine Machbarkeitsstudie abgearbeitet.

In dieser zweiten Entwicklungsstufe war zu klären, ob die im Labor qualifizierten Katalysatoren die im Batchbetrieb gefundenen Konversionsraten im kontinuierlichen Verfahrensablauf in gleichem Maße gestatten. Ein weiterer zentraler Punkt in der Planung und Entwicklung des CVD Reaktors waren, unter dem Aspekt der praktikablen und wirtschaftlichen Verfahrensführung, apparative Lösungen zur sicheren und hermetisch gekapselten Handhabung von staubförmigen Einsatzstoffen (Katalysator), dem CNT-Produkt und natürlich dem Zweitprodukt Wasserstoff, dessen Explosionsgefährdungspotenzial die Aufgabenstellung zusätzlich verkomplizierte, zu finden.

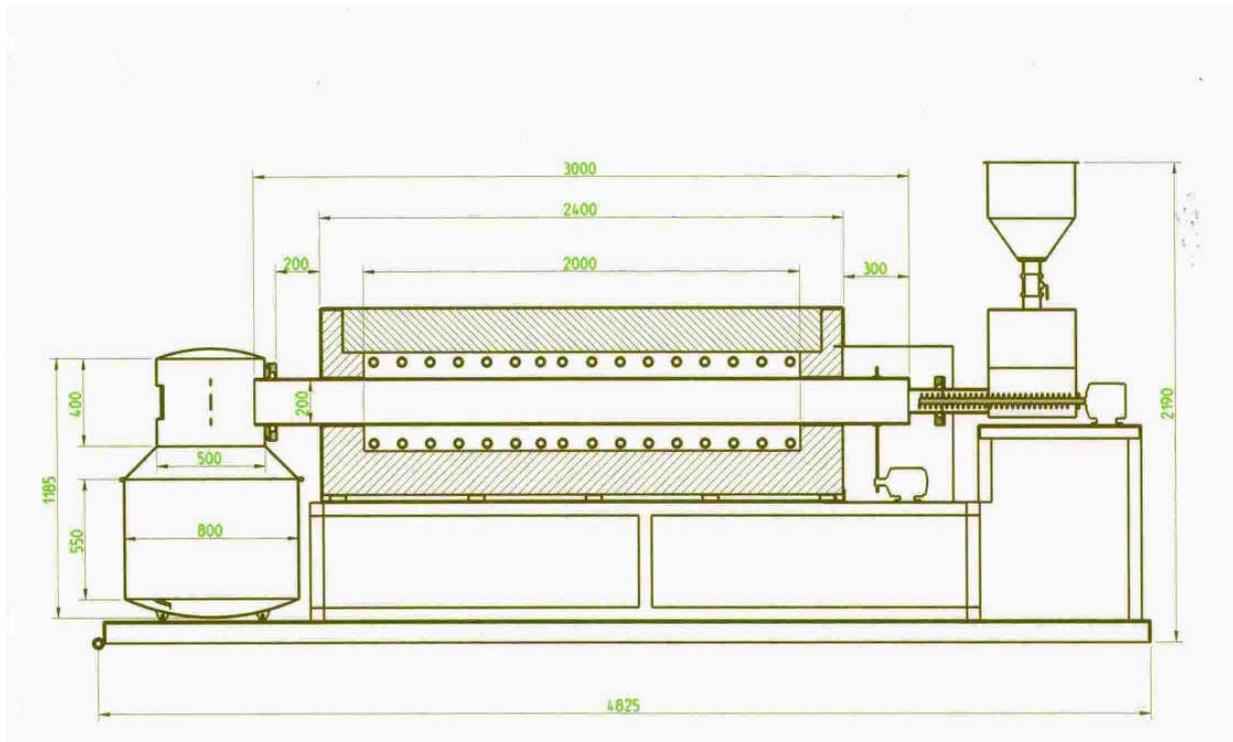


Abb. 3: Schema eines hermetisch geschlossenen Drehrohrreaktors. Die Versorgungsleitungen (Gas, Wasser, Strom) sind nicht berücksichtigt. Von rechts nach links: Katalysator-Vorratsbehälter mit Dosiereinheit, Heizkassette mit Drehrohr und CNT Sammelbehälter.

Ausgangspunkt der Anlagentechnik war der Ankauf eines Standard-Drehrohrofens wie in Abbildung 3 gezeigt.

CNT/H₂ Prozessimplementierung:

Die Prozessentwicklung zur kontinuierlichen Herstellung von CNF/CNT und Wasserstoff bezieht sich auf 2 wesentliche Verfahrenselemente, den CVD Prozess selbst und die chemische Reinigung des anfallenden CNT-Rohproduktes. Letzteres um das anfallende CNT-Material überhaupt technischen Anwendungen sinnvoll zugänglich zu machen.

CVD im Drehrohrreaktor:

Es konnte gezeigt werden, dass die am Batch-Ofen erarbeiteten Verfahrensparameter Kohlenstoffquelle (Methan) und Reaktionstemperatur auch im Drehrohrprozess Ihre Gültigkeit behalten.

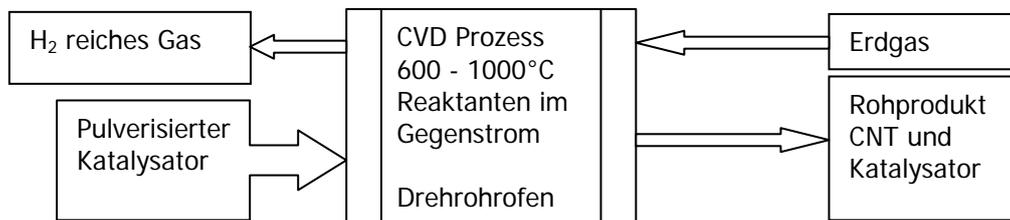


Abb. 4: Verfahrensschema: katalysatorunterstützte, thermische Spaltung von CH₄

Allgemeine CVD Prozessvariable zur Darstellung von CNT:

T = 600 - 1000°C

Druck im Reaktor = 990 bis 1100 mbar

Methan-Qualität: sowohl reines CH₄ als auch Erdgas (min. 98% CH₄, S Gehalt < 5 ppm)

Katalysator: Metallische Nano-Partikel auf inertem Trägermaterial

Spezielle CVD Prozessvariable für die kontinuierliche Reaktionsführung im Drehrohrreaktor:

- die Rotationsgeschwindigkeit des beheizten Reaktorrohres
- Neigungswinkel
- die Menge an zugeführten Katalysator pro Zeiteinheit
- der Volumenstrom an zugeführtem Methangas
- die Gasströmungsverhältnisse bzw. Gasverwirbelung im Reaktor

Reinigung von Carbon NanoTubes:

Reinigungsverfahren von CNT sind in der Fachliteratur zwar breit beschrieben und diskutiert, beschränken sich jedoch zumeist auf den Labormaßstab. Chemisch betrachtet findet man dafür mit Standardreagenzien, welche rein nach dem Lösevermögen für die involvierten Katalysatorkomponenten ausgewählt sind, das Auslangen. Dies wird im Allgemeinen durch die Einwirkung von Säuren, gegebenenfalls in Kombination mit Oxidationsmitteln, erreicht.

Reinigung des CNT Rohproduktes

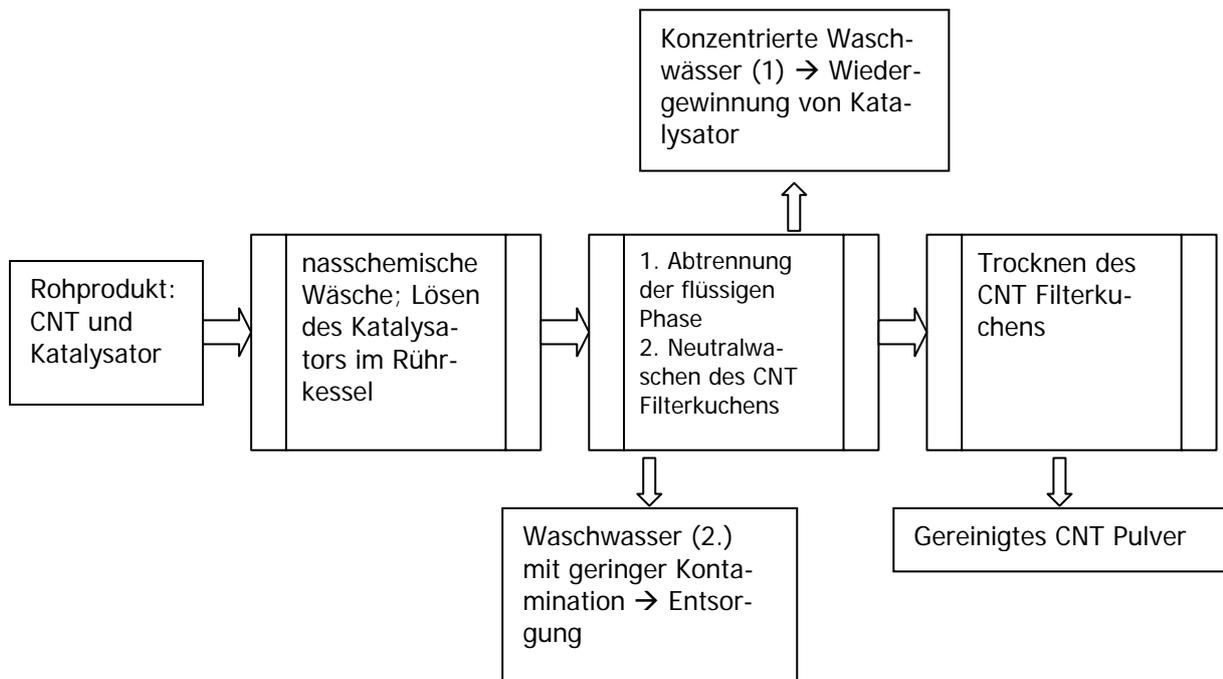


Abb. 5: Verfahrensschema CNT Reinigung

Im gegenwärtigen Fall wurde das CNT Rohprodukt sowohl mit oxidierenden und nicht-oxidierenden Säuren behandelt (Abb. 6). SEM Analysen davon legen den Schluss nahe, dass die oxidierende Wäsche eine Oberflächenfunktionalisierung mit sich bringt. Dies zeigt sich in einer etwas „offeneren“ Morphologie des Materials.

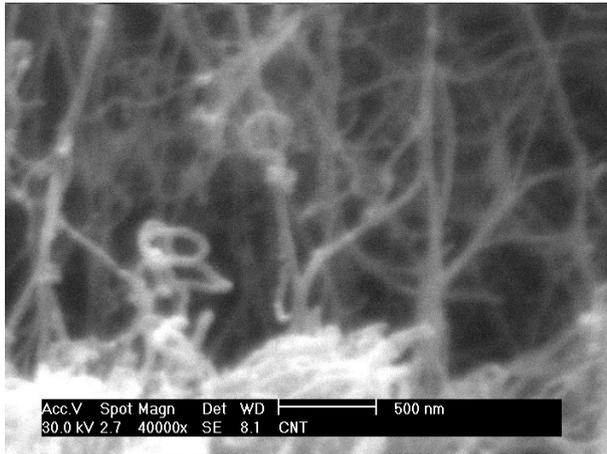


Abb. 6: CNT nach saurer Wäsche

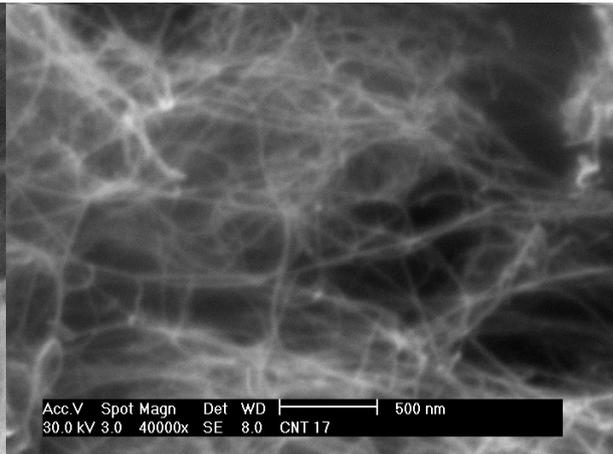


Abb. 7: CNT nach saurer, oxidierender Wäsche

Die Reinigung von CNT-Rohfaser, mit Hinblick auf einhergehende Oberflächenfunktionalisierung ist Gegenstand weiterer, zukünftiger Entwicklungsarbeiten. Dadurch soll die chemische Verträglichkeit der CNTs zu diversen Wirtsmatrices optimiert und deren Eigenschaftspotenzial bestmöglich genutzt werden.

Studie zur Rückgewinnung von Katalysatoren:

Die aus der CNT-Reinigung anfallenden sauren, katalysatorhaltigen Lösungen wurden mittels Revers-Osmose aufkonzentriert und mittels Sprühtrockner in feinteilige Pulver überführt. Diese rezyklierten Pulver wurden im Batch-Reaktor auf ihre katalytische Effizienz CH_4 in CNT und H_2 zu spalten untersucht. Die bisher im Laborreaktor gefundenen Umsatzraten mit rezyklierten Katalysatoren sind um 30 bis 40 % geringer als die des ursprünglichen Katalysators.

8. Sicherheitstechnik

Wie bei industriellen Neuentwicklungen üblich, stellt sich auch hier die zwingende Frage ob Anlagen und involvierte Prozesse den Umwelt- und Arbeitsplatzrelevanten Sicherheitsvorschriften entsprechen, bzw. welche zusätzlichen, notwendigen Auflagen zu erfüllen sind, um die Technologie in den Produktionsbetrieb überleiten zu können.

Dazu wurde unter Leitung des TÜV-Austria eine Gefahren und Sicherheitsanalyse (HAZOP-Studie) durchgeführt.

Das HAZOP Verfahren ist eine systematische Methode zur Analyse von Abweichungen in technischen Anlagen, welche in betriebshemmenden oder gefährlichen Auswirkungen resultieren können. Die grundsätzliche Vorgangsweise ist in der internationalen Norm IEC61882 festgelegt.

Die HAZOP-Studie wird in einem interdisziplinären Team, unter der Anleitung einer unabhängigen Moderation, durchgeführt. Die Qualität hängt wesentlich von der Kompetenz und Motivation der Teilnehmer ab.

Als Beurteilungsgrundlage dienen R&I-Schemata, Verfahrensfliessbilder, Verriegelungsmatrix (Ursache-Wirkungs-Diagramm), ggf. Betriebshandbücher und eventuell zusätzlich erforderliche Dokumentationen.

Werden während der HAZOP-Studie kritische Szenarien festgestellt, kann im Anschluss eine quantitative oder semi-quantitative Risikobewertung durchgeführt werden.

Bei HAZOP-Studien für verfahrenstechnische Anlagen ist es notwendig eine Struktur zu wählen, die es dem Team erlaubt, die Gesamtanlage in überschaubarer Form zu diskutieren. Dazu wird die Anlage in verfahrenstechnisch zusammenhängende Teilsysteme unterteilt.

Für jedes Teilsystem werden die Systemgrenzen und die Sollfunktionen definiert. Die Systemgrenzen sind die Schnittstellen (z.B. Abzweigungen, Armaturen) zu den benachbarten Teilsystemen. In der Sollfunktion wird die gewünschte Funktion des Teilsystems definiert. Zusätzlich werden jene Prozessparameter angegeben, die während der verschiedenen, zu analysierenden Betriebszustände wesentlich sind. Prozessparameter können beispielsweise Fluss, Druck, Temperatur, Füllstand, etc. sein. Betriebszustände können z.B. Normalbetrieb, Anfahren, Abfahren, Notabfahren sein.

Durch die Anwendung festgelegter Leitworte auf die möglichen Prozessparameter (z.B. kein, mehr, weniger) werden die Abweichungen zur Sollfunktion angenommen. In der Analyse des Teilsystems werden die Ursachen, die zu diesen Abweichungen führen können, möglichst vollständig erfasst (z.B. Fehlfunktion eines Regelkreises, Ausfall einer Pumpe, Ausfall von Hilfsenergie, etc.).

Auf der Basis der Fehlerszenarien werden die sicherheits- und betriebstechnisch relevanten Auswirkungen dargestellt, die sich für das betrachtete Teilsystem und für die Schnittstellen zu den benachbarten Teilsystemen ergeben. Bei der Darstellung der Auswirkungen bleiben jene betrieblichen und sicherheitstechnischen Maßnahmen des Systems unberücksichtigt, die zur Begrenzung eben dieser Auswirkungen dienen.

Den Ursachen werden die vorhandenen Maßnahmen zum Erkennen, Verhindern und Beherrschen der Auswirkungen gegenübergestellt. Die Maßnahmen können sowohl technischer als auch organisatorischer Art sein. Maßnahmen, welche in der einfachen Negation der Ursache bestehen sind nicht zulässig. Beispiele hierfür sind die Vermeidung einer Fehlbedienung durch das Betriebspersonal mittels Bedienung nach Betriebshandbuch aber auch das Erkennen einer Fehlfunktion eines Regelelementes mittels der Anzeige oder Alarmierung desselben Regelelementes.

Man unterscheidet betriebliche und sicherheitstechnische Maßnahmen. Sicherheitstechnische Maßnahmen beinhalten passive Einrichtungen (z.B. Sicherheitsventile, eigensicheres Design, Explosionsentlastungseinrichtungen, etc.) und aktive Einrichtungen (z.B. MSR-Schutzeinrichtungen mit festgelegtem SIL nach EN-61511). Als betriebliche Maßnahmen werden all jene angesehen, die nicht als sicherheitstechnische Maßnahmen eingestuft wurden (z.B. MSR-Maßnahmen realisiert im Leitsystem der Anlage).

Sind die vorhandenen bzw. dokumentierten Maßnahmen nicht ausreichend, um die Ursache der Abweichung zu erkennen und die erwarteten Auswirkungen zu verhindern oder auf ein tolerierbares Maß zu begrenzen, müssen zusätzliche Maßnahmen getroffen werden. Diese werden in der Aktionsliste dokumentiert.

Ziel von HAZOP-Studien ist es, die betriebliche Sicherheit und die Verfügbarkeit der Anlagen zu analysieren, ggf. zu erhöhen und zu dokumentieren. Durch die systematische Vorgangsweise des HAZOP Verfahrens wird bei Neu- oder Umbau von Anlagen die Planungssicherheit erhöht. Für bestehende Anlagen können auf der Basis der HAZOP Studie gezielt Maßnahmen zur Erhöhung der Sicherheit und Verfügbarkeit getroffen werden.

Ergänzend werden in der Aktionsliste allfällige Mängel der Dokumentation (R&I, Betriebshandbücher, etc.) festgehalten, um sie zu einem späteren Zeitpunkt korrigieren zu können.

HAZOP Studien sind nicht zur Darstellung von Mehrfachfehlerszenarien geeignet. Dafür sind Methoden wie z.B. Fehlerbaumanalyse heranzuziehen.

Üblicherweise erfolgt keine quantitative Erfassung der Risiken. Die Risiken werden allenfalls qualitativ erfasst.

Wie für Druckkesselanlagen im allgemeinen vorgeschrieben musste auch für diese ein Ex-Schutzzertifikat in Zusammenarbeit mit TÜV-Austria erstellt werden. Für die Ermittlung und Beurteilung der Explosionsschutzmaßnahmen wurden folgend gelistete Normen, Vorschriften und technische Regelwerke zugrunde gelegt.

- BGBI 309/2004 Verordnung explosionsfähige Atmosphären – VEXAT
Verordnung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit über den Schutz der Arbeitnehmer/innen vor explosionsfähigen Atmosphären (österreichische Umsetzung der EU-Richtlinie 1999/92/EG [ATEX 137]).
- Leitfaden zur RL Leitfaden für bewährte Verfahren im Hinblick auf die Durch -
1999/92/EG führung der Richtlinie 1999/92/EG
- BGR 104 (12/2002) Regeln für das Vermeiden der Gefahren durch explosionsfähige Atmo-
sphäre; Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften,
Fachausschuss „Chemie“ Carl Heymans Verlag, Köln
- ÖVE/ÖNORM EN Elektrische Betriebsmittel für Gasexplosionsgefährdete Bereiche –
60079-10(11/2004) Teil 10: Einteilung der explosionsgefährdeten Be-
reiche

Zur Feststellung der Explosionsgefahren (VEXAT, §4) wird ausschließlich auf die Wahrscheinlichkeit des Auftretens und Entzündens explosionsfähiger Atmosphären und die zur Gefahrenvermeidung getroffenen Explosionsschutzmassnahmen eingegangen. Die umfassende Beurteilung aller anderen Gefahren hinsichtlich Personenschutz erfolgte ebenfalls innerhalb der HAZOP Studie.

Die Gefährdungsbeurteilung bezieht sich im Wesentlichen auf die Freisetzung von Stoffen, welche potenziell explosionsfähige Atmosphären hervorrufen können. Dabei handelt es sich um das eingesetzte Methan und den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff. Der Katalysator sowie die erzeugten Carbon Nanotubes sind laut Sicherheitsdatenblatt nicht exfähig.

Die aus den Studien hervorgegangenen Auflagen und Korrekturen an der Anlage wurden sowohl im Sinne der prozesstechnischen Anforderungen, als auch nach Maschinensicherheitsverordnung, Ex-Schutzrichtlinien und Vorschriften zur Sicherheit des Arbeitsplatzes geplant und umgesetzt.

Die anlagentechnischen Konstruktionen und Umbauten betrafen:

- die normgerechte Ausführung aller gasführenden Leitungen inklusive Steuerung
- die Kapselung der Anlage und Abschottung aller heißen und bewegten Teile vor unbefugten bzw. unbeabsichtigten Zugriff
- die Installation von Gasüberwachungssensoren und Überdruckschutzeinrichtungen
- den Einbau eines N₂-führenden Leitungssystems, welches im Falle einer Alarm-, Störungs- oder Fehlfunktionsmeldung alle Ex-gefährdeten Einheiten und Zonen unter Inertgas setzt und somit Explosionen verhindert
- die redundante Ausführung aller Gasführenden Systeme
- eine Notstromversorgung zur Aufrechterhaltung des Reaktorrohr-Antriebes, der Absaugung und der Inertgas-Notfallspülung
- ein Wartungsplan für alle sicherheitsrelevanten Komponenten wurde erstellt

Das bedeutet, die Anlage wurde so weit ergänzt und erweitert, dass eine behördliche Betriebsgenehmigung gewährt wurde.

Alle Prozess-Schritte welche den „offenen“ Umgang mit Katalysatormaterial und CNT-Produkt erfordern wurden evaluiert, bewertet und die dafür gebotenen Schutzmaßnahmen festgelegt. Grundlage dafür waren die Ergebnisse der HAZOP Studie und Messungen der Staubbelastung am Arbeitsplatz durch die Österreichische Staub-(Silikose)-Bekämpfungsstelle (ÖSBS, Kontakt: Dipl. Ing. Alexander Graff), Leoben und das Austrian Research Center, Seibersdorf (ARCS, Kontakt: Dipl. Ing. Letizia Farmer) unter Schirmherrschaft der Allgemeinen Unfallversicherungsanstalt (AUVA, Kontakt: Dr. Eva Valic) durchgeführt. Zusätzlich wurden in-vitro toxiologische Studien mit CNT Materialien durch ARCS gemacht. Die Veröffentlichung der Daten obliegt ausschließlich den hier angegebenen Organisationen. Vorab, nach derzeitigem Kenntnisstand, darf festgehalten werden, dass unter Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsanweisungen und üblicher Personenschutzmaßnahmen im Sinne der bestmöglichen Laboratoriumspraxis, wie dem Tragen von geeignetem Atemschutz, Handschuhen und regelmäßigem Tausch kontaminierter Arbeitskleidung, kein Hinweis auf Gefährdung von Mensch und Umwelt gefunden wurde.

9. Nano-Technologie - Risikobewertung

Definition Nano-Technologie: Vereinfachend ist unter dem Begriff Nano-Technologie die Handhabung, Herstellung und Verarbeitung von Teilchen der Größenordnung 0.1 bis 100 nm zu verstehen. Zur genaueren Beschreibung des Themas ist diese einfache, auf die Dimension bezogene Definition nicht ausreichend. Vielmehr sind chemische und physikalische Aspekte bzw. besondere Eigenschaften welche durch "nano-" erreicht werden mit einzubeziehen. So gesehen birgt und inkludiert die Nano-Technologie materialspezifische Eigenschaften, welche von bewusst geschaffenen bzw. eingesetzten strukturmerkmalen auf molekularer Ebene herühren. Wichtig ist auch, dass Nanotechnologie immer im Zusammenhang mit Festkörper Teilchen und/oder Partikeln zu sehen ist.

Vorweggenommen sei zu bedenken, dass kraft der Größenordnung-Definition Nano-Technologie in vielen Bereichen seit jeher verwendet wird wie z.B. in Baumaterialien, Kosmetika, Pharmaprodukten, Pulvermetallurgie, Keramik, Sinterwerkstoffen, Farben und Lackindustrie um nur einige zu nennen. Statt "nano-" war und ist in diesem Zusammenhang der Begriff "Sub-Mikro" gebräuchlich. Die Frage seit wann Nano-Technologie betrieben wird ist also eine akademische.

Aktuell gebräuchlich ist der Begriff Nano-Technologie seit ungefähr 20 Jahren. Die Begriffsfindung und die Technologiesparte selbst begründet sich auch auf die vorangegangene, dafür nötige Entwicklung von analytischen Geräten mit entsprechender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Carbon Nanotubes sind Nanomaterialien welche mittlerweile auf dem Gebiet der Werkstofftechnologie das Prototypenstadium überwunden haben und zusehends, in technologischer Hinsicht, vom Markt akzeptiert werden. Wie bei allen neuen Dingen wägt der Markt natürlich auch zwischen technischer Performance und möglichen Risiken ab. Reine Carbon Nanotubes in Pulverform sind bei Handhabung durch den Nichtfachmann zweifelsfrei als problematisch zu sehen, als ihr Risikopotenzial noch nicht ausreichend geklärt ist. In gebundener Form, fest auf Substraten verankert oder hermetisch in Reaktoren eingeschlossen zeigen Carbon Nanotubes vielversprechende Ansätze neue Technologien der Öffentlichkeit ohne Gefährdung nutzbar zu machen.

Aktuell sind EU und weltweit zahlreiche Projekte im Laufen um das Risikopotenzial von Nanomaterialien abzuschätzen bzw. zu definieren. Bemerkenswert sind die breit angelegten Anstrengungen in Deutschland die Nanotechnologie als zukünftige High-Tech-Schiene zu platzieren.

Das 2008 vom BMBF vergebene Projekt "NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz - Auswirkungen synthetischer Nanomaterialien auf die Umwelt" ist Teil der Hightech-Strategie der Bundesregierung und baut auf dem Aktionsplan 2010 auf. Seit dem 1. März 2006 läuft im Auftrag des BMBF das Verbundprojekt "TRACER" (Toxicology and Health Risk Assessment of Carbon Nanomaterials) mit vier Partnern aus der Industrie und einer Forschungseinrichtung. Ziel dieses Projektes ist es, entlang einer Wertschöpfungskette die Biokompatibilität (speziell Fragen zur Toxizität von Kohlenstoffnanoröhren und -nanofasern) zu untersuchen und zu bewerten. In die selbe Sparte fallen das von der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren geförderte Projekt "NanoHealth" und die BMBF geförderten Projekte INOS (Identification and Assessment of Engineered Nanoparticles) und NanoCare. Die Innovationsallianz Carbon Nanotubes (Inno.CNT) ist ein Forschungsverbund an dem rund 80 Partner aus Industrie und Wissenschaft in 18 interdisziplinären Forschungsprojekten beteiligt sind. Ziel der Initiative ist es, Innovationen im Bereich Werkstofftechnologie voran zu treiben und am Markt zu etablieren.

Co-Nanomet ist ein europäisches Forschungsprojekt, das die Entwicklung von Messstrategien und Messtechniken sowie deren Standardisierung und Harmonisierung vorantreiben soll. Das vom britischen Umweltministerium (Defra) in Auftrag gegebene EMERGNANO-Projekt hat die systematische Bewertung von laufenden Studien zu Umwelt- und Gesundheitsaspekten von Nanotechnologien zum Ziel. TECHNOLIFE ist ein EU-gefördertes Projekt koordiniert von der Universität Bergen in Zusammenarbeit mit dem JRC und Universitäten aus sechs EU-Ländern. Ziel des Projektes ist es, ein Rahmenprogramm zu entwickeln, das die europäische Politik befähigen soll, ethische Bedenken besser zu integrieren. Zielvorstellung des Konsortiums NHECD (knowledge on the health, safety and environmental impact of nanoparticles) ist es, eine Datenbasis mit den aktuellsten Informationen über die Risikobewertungen von Nanotechnologien aufzubauen. NanoBio-RAISE ist ein EU-gefördertes Projekt, bestehend aus Ethikern, Nanobio- und Kommunikationswissenschaftlern. Ihr Ziel ist es, mögliche gesellschaftliche Probleme der Entwicklung von Nanobiotechnologie zu entdecken und Bedenken der Bürger zu beantworten. Das Projekt CellNanoTox beschäftigt sich mit der Abschätzung von Risiken bezüglich der toxikologischen Effekte von Nanopartikeln für den menschlichen Organismus. Das EU-Forschungsprojekt DIPNA untersucht das Verhalten menschlicher Abwehrzellen auf Interaktionen mit Nanopartikeln. NanoInteract beschäftigt sich mit der Aufklärung der Wechselwirkungen von synthetischen Nanopartikeln mit lebenden Systemen. Das Projekt besteht aus 9 Partnern aus der akademischen Forschung, darunter auch die Rice University aus den USA, zwei Europäischen Forschungszentren und 6 Industriepartnern. NanoMMUNE ist ein Projekt zur Untersuchung der Effekte von synthetischen Nanomaterialien auf das Immunsystem (toxisches Potenzial der Nanomaterialien) und mögliche negative Auswirkungen auf die Gesundheit. NANOSAFE 1 ist ein bereits abgeschlossenes Forschungsprojekt (Titel der Veröffentlichung: "Industrial application of nanomaterials - chances and risks").

NANOSAFE 2: Dieses Projekt ist eine Fortsetzung der ersten NANOSAFE Studie. Ziel des Projekts ist die Entwicklung von Instrumenten zur Risikobewertung und zum Risikomanagement mit dem Ziel der sicheren industriellen Produktion von Nanopartikeln. NanoTest ist ein kollaboratives Forschungsprojekt welches europäische Forschungsteams zusammenbringt mit dem übergeordneten Ziel neue und alternative Testverfahren und -Strategien zur Charakterisierung von Nanomaterialien zu entwickeln. Im Mittelpunkt steht die Weiterentwicklung von in vitro und in vivo Testverfahren, die für die Risikobewertung von Nanomaterialien verwendet werden können. Das Ziel von NanoTox ist, Unterstützung in der Untersuchung von toxikologischen Auswirkungen von Nanopartikeln auf die Gesundheit des Menschen und die Umwelt zu leisten. Das Projekt NanoTransport beschäftigt sich mit Fragen der Arbeitssicherheit in Zusammenhang mit der Freisetzung von Aerosolen bei der Herstellung von Nanopartikeln.

Wie ernst Nanotechnologie von wirtschaftlicher Seite her genommen wird zeigen auch internationale Projekte und Plattformen, welche bemüht sind Industrie-Ressourcen der Nanotechnologie mit Regierungen und Wissenschaft zu bündeln. Diese arbeiten mit Forschern, Regierung, Industrie, NGOs, Politik und Behörden zusammen, um auf langfristige Sicht Lücken in Wissens und Regulierungsfragen zu finden, und Lösungsmöglichkeiten zu finden, diese Lücken zu schließen.

Als globales Netzwerk will das International Council of Nanotechnology (ICON) eine nachhaltige Nanotechnologie-Industrie schaffen, indem es die Beziehungen zwischen Stakeholdern weltweit fördert. Das Project on Emerging Nanotechnologies wurde im April 2005 als Partnerprojekt des "Woodrow Wilson International Center for Scholars" und des "Pew Charitable Trusts" eingerichtet. Ziel dieses Projekts ist es sicherzustellen, dass die Entwicklung im Bereich Nanotechnologien weiter voranschreitet und mögliche Risiken minimiert werden. Das öffentliche Engagement sowie die Einbeziehung der Konsumenten soll gefördert werden. Außerdem sollen die potentiellen Vorteile dieser neuen Technologien realisiert werden.

Auf nationaler Ebene werden nahezu in allen industrieorientierten Ländern sogenannte initiativ Projekte verfolgt mit dem Hintergrund die Öffentlichkeit zu desensibilisieren und mögliche zukunftsorientierte Perspektiven herauszuarbeiten.

Österreichs Anstrengungen an vorderster Front mit der Nanowissenschaft mitzuhalten sind in den Programmen der österreichischen Nanoinitiative, welche derzeit unter anderem 9 große Verbundprojekte umfasst, klar dokumentiert. Auch in dieser von Regierung und nationalen Forschungsförderungseinrichtungen koordinierten Programmlinie liegt der Fokus auf der Stärkung des nachhaltigen Zusammenspiels von Wirtschaft und Forschung.

10. Ergebnisse

Der Innovationsgrad des Projektes stellt sich in vielfältiger, multidisziplinärer Weise dar:

- Herstellung von Wasserstoff und CNT in einem kontinuierlichen Verfahren mit anschließendem Katalysator-Recycling
- Erreichen von Methan-Umsatzraten, welche das Verfahren als innovative Methode zur nachhaltigen Produktion von Wasserstoff qualifizieren
- Zielsetzung das Verfahren mittels weiterentwickelten, selektiveren Katalysatoren Biogas-kompatibel auszustatten
- Gewährleistung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens durch das Vorliegen von 2 technisch anspruchsvollen Produkten
- Die Bereitstellung industrieller Mengen hochwertiger CNTs erlaubt den Einzug hochwertiger Verbundmaterialien in Anwendungen und Produkte des täglichen Gebrauchs, welche kraft ihrer verbesserten Leistungsfähigkeit energieeffizient und ressourcenschonend erheblich zu wirtschaftlichem Wachstum beitragen
- Integration dieser Technologie zur Vermeidung des Treibhausgasaufkommens im Deponie- und Abwasser-Bereich mit synergetischer Wertstoffproduktion

Carbon Nanotube/Wasserstoff-Produktion:

Aktuelle Produktionsruns ergeben 75 – 80% Methan-Konversion, was wiederum einen Wasserstoffgehalt von 85 - 90% im Abgas entspricht. Hochgerechnet auf eine kontinuierliche 24 Stunden Produktion ergibt das für diese Pilotanlage eine CNT Menge, nach Reinigung, von 3.5 Tonnen und über 1 Tonne Wasserstoff pro Jahr.

Zur Nachreinigung und Aufbereitung des synthetisierten Wasserstoffes ist in erster Stufe das Gasgemisch von der Staubbelastung zu befreien. Dies ist mit nachgeschalteten Abscheidern (Zyklon, Rotationsabscheider, Elektrofilter) oder Wäschern zu gewährleisten.

Die weitere Darstellung von Reinst-Wasserstoff ist erst ab Anlagengrößen von > 20 T pro Jahr wirtschaftlich und damit realistisch. Daher empfiehlt sich für die gegenständliche Anlage ausschließlich die direkte Verstromung des Wasserstoffes in Brennstoffzellen und bedingt dadurch signifikante Einsparungen an Prozessenergiekosten.

Technisches Potenzial der CNT:

Als unmittelbar kommerziell verwertbares Produkt werden CNT-Polymer-Hybride, dh mit CNT gefüllte Polymere, entwickelt und angeboten. Dazu wird das erforderliche Polymer extern am Markt zugekauft und mit dem Füllstoff CNT compoundingiert. Dabei werden Polymere durch Beimischung von CNT und metallfreien Additiven in ihren Eigenschaften und ihrer Funktionalität modifiziert und verbessert.

Kunststoffe können somit in Bereichen eingesetzt werden, die bis dato Metallen vorbehalten waren, da es reinen Kunststoffen an der für viele Anwendungen erforderlichen elektrischen und/oder thermischen Leitfähigkeit fehlt. Durch CNT lässt sich somit die unvereinbare Kombination des „elektrisch leitfähigen Isolators“ realisieren.

Mit CNT lassen sich herkömmliche, elektrisch aktive Füllstoffe für Polymere, wie Carbonfasern, Metall- bzw. metallisierte Fasern und technische Ruße, substituieren. Der Vorteil liegt in der geringen Additivmenge von einigen wenigen Gewichtsprozent im Polymer, wodurch die geschätzten mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes im Wesentlichen erhalten bleiben.

Patentschutz:

Der Schutz des hier durchgeführten Projektes ist durch folgende Patentanmeldungen patentrechtlich abgedeckt.

Titel: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff

Hauptpatent: AT 501 383

Erfinder: Klaus Mauthner et al.

Erteilt: EP, BE, CH, DE, DK, SF, GB, IT, NL, PL, RO, SE, Fr, HK;

Angemeldet: US, JP, PCT

Titel: Verwendung eines Verfahrens zur Wasserstoffproduktion

Hauptpatent: AT 502.901

Erfinder: Ernst Hammel et al.

Erteilt: AT

Angemeldet: EP, PCT, AU, CN, US, JP

Die Fa. Electrovac AG bedankt sich an dieser Stelle bei der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung des gegenständlichen Projektes.

Dr. Klaus Mauthner

2009-01-15

11. Literatur, Abbildungsverzeichnis

Literatur

1. C.E. Grégoire Padró and V. Putsche, 'Survey of the Economics of Hydrogen Technologies', September **1999**, National Renewable Energy Laboratory
2. Winnacker Kuechler, Vol. 3, Inorganic Technology II, 4th ed., Carl Hanser Verlag, **1983**.
3. CB&H process, Proc. 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, 697, **1998**.
4. U.S. Pat. No. 3,284,161 to Pohlenz et al and refs. therein.
5. Muradov N. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, **2001**, 1165.
6. Ermakova et al. *Catalysis Today*, 77, **2002**, 225.
7. Bacon, R. *J. Appl. Phys.* **1960**, 31, 285.
8. Finegan, S. Tibbetts, G. G. *J. Mater. Res.* 16, **2001**, 1668.
9. Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
10. Ajayan, P. M. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787. and refs therein.
11. Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tomanek, D.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10694.
12. Sen, R.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 276. Terrones, M.; Grobert, N.; Olivares, J.; Zhang, P. J.; Terrones, H.; Kordatos, K.; Hsu, W. K.; Hare, P. J.; Townsend, P. D.; Prassides, K.; Cheetham, A. K.; Kroto, H. W.; Walton, R. D. M. *Nature* **1998**, 388, 52. Terrones, M.; GrobertKroto, H. W.; Walton, R. D. M. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 299. Mao, J. M.; Sun, L. F.; Qian, L. X.; Pan, Z. w.; Chang, P. H.; Zhou, W. Y.; Wang, G.; Xie, S. S. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 3297. Qin, L. C.; Zhou, D.; Krauss, A. R.; Greun, D. M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 3437. Cheng, H. M.; Li, F.; Su, G.; Pan, H. Y.; He, L. L.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 3282. Rao, C. N. R.; Su, G.; Pan, H. Y.; He, L. L.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys.* **1998**, 72, 3282. Rao, C. N. R.; Sen, R.; Satishkumar, B. C.; Govindaraj, A. *Chem. Commun.* **1998**, 1525. Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. *Science* **1998**, 282, 1105. Satishkumar, B. C.; Govindaraj, A.; Sen, R.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 293, 47. Kong, J.; Cassell, A. M.; Dai, H. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 567. Pan, Z. W.; Xie, S. S.; Chang, B. H.; Wang, C. Y.; Lu, L.; Liu, W.; Zhou, W. Y.; Li, W. Z. *Nature* **1998**, 394, 631. Hafner, J. H.; Bronikowski, M. J.; Azamian, B. R.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 195. Fonseca, A.; Hernadi, K.; Piedigrosso, P.; Colomer, J. F.; Mukhopadhyay, K.; Doome, R.; Lazarescu, S.; Biro, L. P.; Lambin, P.; Thiry, P. A.; Bernaerts, D.; Nagy, J. B. *Appl. Phys.* **1998**, A 67, 11. Diaz, G.; Benaissa, M.; Santiesteban, J. G.; Yacáman, M. J.

Full. Sci. Technol. **1998**, 6(5), 853. Colomer, J. F.; Piedigrosso, P.; Willems, I.; Journet, C.; Bernier, P.; Van Tendeloo, G.; Fonseca, A.; Nagy, J. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 3753. Sun, L. F.; Mao, J. M.; Pan, Z. W.; Chang, B. H.; Zhou, W. Y.; Wang, G.; Qian, L. X.; Xie, S. S. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 644. Huang, S.; Dai, L.; Mau, A. W. H. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 4223. Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tombler, T. W.; Cassell, A. M.; Dai, H. *Science*, **1999**, 283, 512. Andrews, R. Jacques, D.; Rao, A. M.; Derbyshire, F.; Qian, D.; Fan, X.; Dickey, E. C.; Chen, J. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 467. Pan, Z. W.; Xie, S. S.; Chang, B. H.; Sun, L. F.; Zhou, W. Y.; Wang, G. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299, 97. Mukhopadhyay, K.; Koshio, A.; Sugai, T.; Tanaka, N.; Shinohara, H.; Konya, Z.; Nagy, J. B. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 117.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schema zur thermokatalytischen Methanzerlegung im horizontal angeordneten Rohrreaktor (a) und (b) Darstellung der Wasserstoffkonzentration über die Reaktionszeit. Die Eingesetzte Menge an Katalysator betrug ca. 200 mg und die Methangaszufuhr wurde auf 0.1 L/min gesetzt.	7
Abb. 2: Schema zur thermokatalytischen Methanzerlegung im vertikal angeordneten Rohrreaktor (Wirbelschicht-Reaktor) (a) und (b) Darstellung der Wasserstoffkonzentration über die Reaktionszeit. Die Eingesetzte Menge an Katalysator betrug ca. 200 g und die Methangaszufuhr wurde auf 1 L/min gesetzt.	8
Abb. 3: Schema eines hermetisch geschlossenen Drehrohrreaktors. Die Versorgungsleitungen (Gas, Wasser, Strom) sind nicht berücksichtigt. Von rechts nach links: Katalysator-Vorratsbehälter mit Dosiereinheit, Heizkassette mit Drehrohr und CNT Sammelbehälter.....	20
Abb. 4: Verfahrensschema: katalysatorunterstützte, thermische Spaltung von CH ₄	21
Abb. 5: Verfahrensschema CNT Reinigung	22
Abb. 6: CNT nach saurer Wäsche/Abb. 7: CNT nach saurer, oxidierender Wäsche	23

12. Anhang

CVD Anlage, Gesamtansicht



Katalysator-Vorratsbehälter mit außenliegendem Rührwerksantrieb



Reaktorausgang mit CNT Sammelbehälter Rohrleitungen zur Abgaswäsche



Wartungstüre zur Drehdurchführung am Reaktoreinlass

