




Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

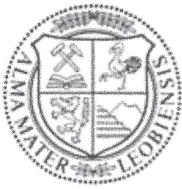
Masterarbeit



Untersuchung des Systems Eisen-Silizium-  
Mangan als Flüssigmetallkatalysator für die  
Methanpyrolyse

Christoph Scherr, BSc

Mai 2024



**EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, den Einsatz von generativen Methoden und Modellen der künstlichen Intelligenz vollständig und wahrheitsgetreu ausgewiesen habe, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich den Satzungsteil „Gute wissenschaftliche Praxis“ der Montanuniversität Leoben gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 14.05.2024

*Christoph Scherr*

Unterschrift Verfasser/in

Christoph Scherr

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen mich bei allen zu bedanken, welche diese Masterarbeit ermöglicht und mich auf meinem Weg der Fertigstellung begleitet haben.

Allen voran gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. David Scheiblehner für die hervorragende Betreuung und sein immerwährendes Engagement. Vor allem ohne die kontinuierliche Unterstützung bei Planung und Durchführung der Experimente wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für die Chance dieses Thema mit den zur Verfügung gestellten Mitteln umfassend behandeln zu können.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Wibner sowie Thomas Link für die wertvolle Hilfe bei den zahlreichen Analysen. Ihre Expertise war entscheidend für die erfolgreiche Umsetzung dieser Arbeit.

Ich danke ebenfalls allen Mitarbeitern des Methanpyrolyse-Projekts und des Technikums am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie für die konstruktiven Diskussionen, zahlreichen Ratschläge und tatkräftige Unterstützung.

Abschließend möchte ich meiner Familie tiefsten Dank aussprechen. Ihr Rückhalt hat mir geholfen dieses Studium mit großer Motivation zu bestreiten.

## Abstract

To mitigate climate change, a transition to alternative energy carriers is necessary. Hydrogen offers a promising replacement for fossil fuels. However, today's production predominantly occurs through emission-intensive processes, such as steam methane reforming. Methane pyrolysis is an alternative method that, by decomposing  $\text{CH}_4$  in the absence of oxygen, produces hydrogen and carbon. This endothermic reaction preferably occurs at higher temperatures and can be accelerated with the use of a catalyst. The application of a liquid metal reactor offers several advantages compared to solid-state variants. However, this process is still in an early stage of development and is not ready for industrial implementation without further research.

This thesis examines the use of iron-silicon-manganese alloys as a liquid catalyst in methane pyrolysis. Two reactors with a melt bath height of 70 mm and 300 mm are investigated at temperatures ranging from 1170–1250 °C. The evaluation considers methane conversion and hydrogen yield of the experiments as well as the activation energy of the reaction.

The results show a significant positive effect of higher silicon contents. No definitive statement can be made regarding manganese based on the available data. Furthermore, the catalytic effect is not limited due to deactivation during a maximum experimental duration of 260 minutes. An examination of the carbon shows that metal discharge occurs, resulting in the product being obtained in an impure form. However, there are numerous factors to consider in methane pyrolysis, necessitating further research.



## Kurzfassung

Zur Reduktion der Treibhausgase und zur Eindämmung des Klimawandels ist eine Umstellung auf alternative Energieträger unerlässlich. Einen vielversprechenden Ersatz der fossilen Brennstoffe bietet Wasserstoff. Die heutige Produktion läuft allerdings größtenteils über emissionsintensive Verfahren, wie zum Beispiel die Dampfreformierung, ab. Einen alternativen Ansatz bietet die Methanpyrolyse, ein Prozess, der durch die Zersetzung von  $\text{CH}_4$  in Abwesenheit von Sauerstoff sowohl Wasserstoff als auch Kohlenstoff produziert. Die endotherme Reaktion findet präferiert bei höheren Temperaturen statt und lässt sich mit dem Einsatz eines Katalysators weiter beschleunigen. Die Anwendung eines Flüssigmetallreaktors bringt dabei gegenüber Feststoffvarianten einige Vorteile mit sich. Dieser Prozess befindet sich derzeit in einem frühen Entwicklungsstadium und ist ohne weitere Forschungsarbeiten für eine industrielle Umsetzung noch nicht bereit.

Diese Arbeit untersucht den Einsatz von Eisen-Silizium-Mangan-Legierungen als flüssigen Katalysator bei der Methanpyrolyse. Hierbei kommen zwei Reaktoren mit einer Schmelzbathöhe von 70 mm bzw. 300 mm bei Temperaturen von 1170–1250 °C zur Anwendung. Die Auswertung betrachtet sowohl die Methanumsetzung sowie Wasserstoffausbeute der Experimente als auch die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen positiven Effekt von höheren Siliziumgehalten, während über die Wirkung von Mangan aufgrund der vorhandenen Daten keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Eine Deaktivierung des Katalysators ist bei einer maximalen Versuchsdauer von 260 Minuten nicht zu beobachten. Die Betrachtung des Kohlenstoffs zeigt, dass es zum Metallaustrag kommt, wodurch das Produkt in unreiner Form anfällt. Es gibt aber zahlreiche Faktoren, die bei der Methanpyrolyse zu berücksichtigen sind, was den Bedarf an weiterführender Forschung unterstreicht.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TECHNISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>4</b>
2.1	Wasserstoff .....	4
2.1.1	Anwendungen .....	5
2.1.2	Herstellungsverfahren .....	8
2.2	Methanpyrolyse .....	12
2.2.1	Grundlagen .....	12
2.2.2	Flüssigmetallreaktor .....	13
2.2.3	Prozessparameter .....	14
2.2.4	Reaktionsmechanismus .....	16
2.2.5	Katalyse .....	17
2.2.6	Reaktionskinetik .....	19
2.3	Kohlenstoff .....	21
2.3.1	Allotrope von Kohlenstoff .....	21
2.3.2	Anwendung des Pyrolysekohlenstoffs .....	22
2.4	Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm .....	24
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>26</b>
3.1	Einsatzmaterialien .....	26
3.1.1	Eisen .....	26
3.1.2	Ferrosilizium und Ferromangan .....	27
3.2	Untersuchungen am MU 700 .....	28
3.2.1	Versuchsaufbau .....	28
3.2.2	Durchführung .....	30
3.2.3	Versuchsplan MU 700 .....	31
3.3	Untersuchungen am MU 1200 .....	32
3.3.1	Versuchsaufbau .....	32
3.3.2	Durchführung .....	33
3.3.3	Versuchsplan MU 1200 .....	35
3.4	Berechnungen .....	35
3.4.1	Massenberechnung zur Legierungserstellung .....	36
3.4.2	Berechnung der Wasserstoffausbeute .....	37
3.4.3	Berechnung der Methanumsetzung .....	38
3.4.4	Kinetische Berechnungen .....	39
3.4.5	Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm mit Silizium und Mangan .....	40
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>42</b>
4.1	Legierungsherstellung .....	42
4.2	Untersuchung des Systems Fe-Si-Mn .....	43
4.3	Untersuchung der Kinetik .....	46
4.4	Versuche am MU 1200 .....	50
4.5	Analyse des Kohlenstoffs .....	51
4.6	Legierungsanalysen .....	54

---

<b>5</b>	<b>DISKUSSION.....</b>	<b>56</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>64</b>
<b>8</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>70</b>
<b>9</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>73</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>75</b>
10.1	Eisen- und Stahlerzeugung.....	75
10.1.1	Hochofen-Konverter-Route .....	75
10.1.2	Direktreduktionsverfahren .....	77
10.2	Weitere Analysen und Messungen.....	79
10.2.1	Funkenspektrometer-Analysen .....	79
10.2.2	Temperaturmessung im Gasraum am MU 700.....	80
10.2.3	Dichten der Reinstoffe.....	80
10.2.4	Kohlenstoffanalysen.....	81

# 1 Einleitung

Die Herausforderung durch den Klimawandel, angetrieben durch den extensiven Ausstoß von Treibhausgasen wie CO<sub>2</sub> und Methan, nimmt weiterhin zu. Ein Vergleich der jährlichen Durchschnittstemperatur von 2023 zeigt, dass diese etwa 1,49 °C höher war als die der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts und somit ist dieses Jahr das wärmste seit Beginn der Aufzeichnungen [1]. Ohne signifikanten Rückgang der Emissionen warnt die Europäische Union vor gravierenden Konsequenzen, die von extremen Wetterbedingungen bis zum Verlust der Artenvielfalt reichen. Als Reaktion darauf erfolgte die Einführung des "Europäischen Grünen Deals", mit dem Ziel die Nettomenge der freigesetzten Treibhausgase auf Null zu reduzieren und so Klimaneutralität zu erreichen. Wichtige Meilensteine dieses Abkommens sind die Emissionen bis 2030 um 50–55 % im Vergleich zu 1990 zu senken und bis 2050 vollständige Klimaneutralität zu erlangen. Obwohl bereits im Jahr 2018 eine Verringerung von 23 % erzielt werden konnte, ist laut den Schätzungen der Europäischen Kommission mit den aktuellen Maßnahmen nur eine Einsparung von 60 % bis 2050 möglich. Dies unterstreicht die Notwendigkeit weitergehender Forschungsbemühungen. [2, 3]

Auf globaler Ebene gibt es das von 196 Staaten unterzeichnete Pariser Klimaabkommen. Das übergreifende Ziel dieses Vertrags ist es, die Erderwärmung langfristig auf maximal 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau zu beschränken, wobei Anstrengungen zu unternehmen sind, dass der Temperaturanstieg nur 1,5 °C beträgt. Um dieses ambitionierte Vorhaben zu erreichen, darf der Treibhausgasausstoß ab spätestens 2025 nicht mehr zunehmen und muss bis 2030 um 43 % sinken. [4]

Im Jahr 2020 gingen die weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen aufgrund der Covid-19-Pandemie um 5,0 % zurück, bevor sie 2021 wieder um 5,9 % anstiegen. Der Ausstoß betrug 2022 um weitere 1,2 % mehr und erreichte mit über 38,5 Gt CO<sub>2</sub>/Jahr ein Rekordhoch. Im Gegensatz zum internationalen Trend verursachten die Mitgliedsstaaten der EU (EU-27) über die letzten zwei Dekaden hinweg stetig weniger Kohlenstoffdioxidabgase. In Abbildung 1 ist der Verlauf der globalen sowie der EU-27-weiten CO<sub>2</sub>-Emissionen von 1970 bis 2022 dargestellt. [5]

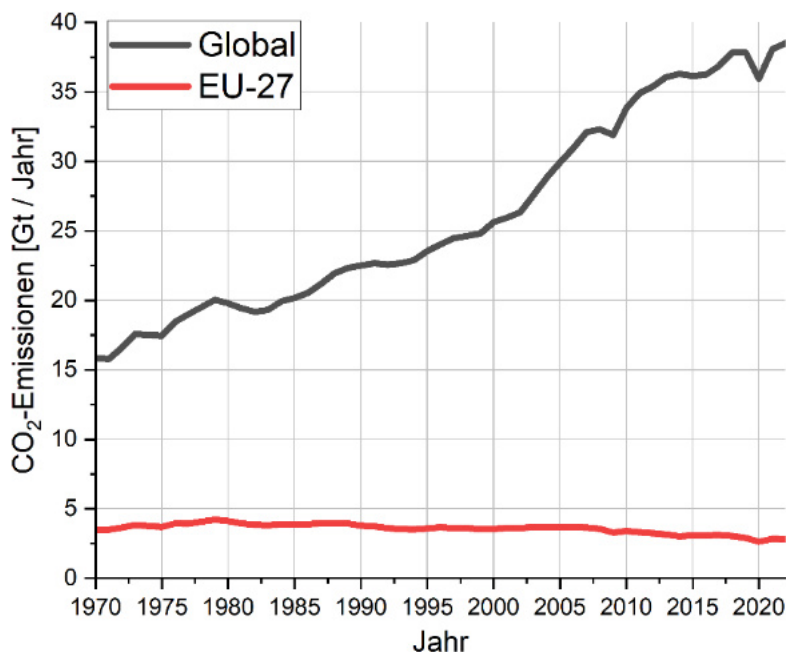


Abbildung 1: CO<sub>2</sub>-Emissionen global und für EU-27 von 1970 bis 2022 [5]

Die Abbildung 2 zeigt die Verteilung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes 2022 auf verschiedene Sektoren. Über 38 % entstanden durch die Bereitstellung elektrischer Energie und Wärme. Zur Vermeidung dieser Abgase ist der Umstieg auf erneuerbare Quellen, wie Solar-, Wind- und Wasserkraft, möglich. In anderen Bereichen jedoch, wie zum Beispiel bei industriellen Verbrennungen oder für Prozesse in der Metallurgie, ist eine Elektrifizierung nicht denkbar, was den Umstieg auf andere Energieträger bedingt. Hier kommt dem Einsatz von Wasserstoff zur Substitution der fossilen Brennstoffe potenziell eine wichtige Rolle zu. [5–7]

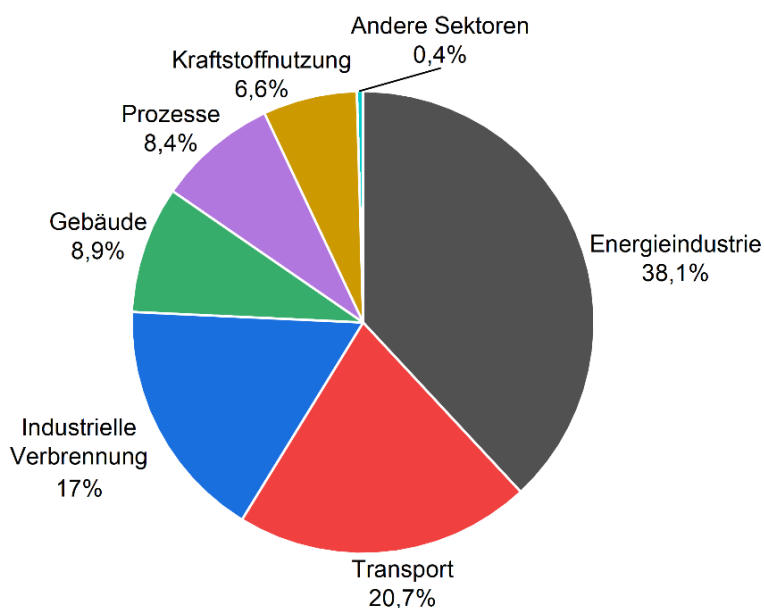


Abbildung 2: Globale CO<sub>2</sub>-Emissionen nach Sektoren (2022) [5, 6]

Die IEA (International Energy Agency) beziffert die weltweite Wasserstoffproduktion von 2022 mit 95 Mio. t, was etwa einer Zunahme von 3 % verglichen mit 2021 entspricht. Für die Herstellung von ca. 62 % findet die Erdgasreformierung Anwendung und für weitere 21 % die Vergasung von Kohle. Bei diesen beiden Verfahren entstehen große Mengen an CO<sub>2</sub>. 16 % der Wasserstofferzeugung kommen aus Prozessen der Raffinerie und der petrochemischen Industrie, bei welchen H<sub>2</sub> als Nebenprodukt anfällt. Die Elektrolyse von Wasser trägt nur etwa 0,1 % bei und die emissionsärmere Variante der Erdgasreformierung, welche „Carbon Capture Utilization and Storage“ (CCUS), eine Technologie zum Abscheiden der CO<sub>2</sub>-Abgase, nutzt, ist mit lediglich 0,6 % vertreten. [8]

Um das Ziel der Klimaneutralität zu erreichen, ist eine komplette Umstellung des konventionellen Energiesystems notwendig. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass fossile Brennstoffe noch bis Mitte des 21. Jahrhunderts eine wesentliche Rolle spielen werden. Zur Beschleunigung des Wandels können vor allem Brückentechnologien einen positiven Beitrag leisten. Diese verwenden weiterhin fossile Energieträger, wobei es aber zu viel geringeren Treibhausgasemissionen kommt. Ein solches Verfahren wäre die Methanpyrolyse, da hier ohne CO<sub>2</sub>-Ausstoß Wasserstoff entsteht. [9]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Methanpyrolyse in einem Flüssigmetallreaktor mit Einsatz eines Eisen-Silizium-Mangan-Katalysator untersucht. In den technischen Grundlagen stehen zuerst Anwendungen sowie Herstellungsrouten von Wasserstoff im Fokus. Anschließend sind grundlegende Aspekte des Prozesses der Zersetzungsreaktion dargelegt. Da Kohlenstoff ein wichtiges Produkt darstellt, erfolgt die Beschreibung der C-Allotrope und potenzieller Verwendungen. Eine Betrachtung des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms veranschaulicht die Ausbildung der Gleichgewichtsphasen.

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen haben das Ziel, die Effektivität verschiedener Fe-Si-Mn-Legierungen als Katalysator für die Methanpyrolyse zu evaluieren. Hierbei kommen zwei Reaktoren mit einer Schmelzbathöhe von 70 mm bzw. 300 mm bei Temperaturen von 1170–1250 °C zum Einsatz. Außerdem findet eine Betrachtung der Aktivierungsenergie der Reaktion statt.

## 2 Technische Grundlagen

Dieses Kapitel betrachtet grundlegende Aspekte der Methanpyrolyse. Zuerst richtet sich der Blick auf den Wasserstoff mit dessen möglichen Anwendungen und Produktionswegen. Des Weiteren sind die Zersetzungsreaktion von  $\text{CH}_4$  und die Einflussfaktoren im Flüssigmetallreaktor beschrieben. Darauf folgend wird das Nebenprodukt Kohlenstoff betrachtet und abschließend sind das System Eisen-Kohlenstoff sowie die Herstellungsverfahren von Stahl erklärt.

### 2.1 Wasserstoff

Etwa 90 % aller Atome bzw. 75 % der gesamten Masse im Universum ist Wasserstoff. Auf der Erde liegt dieses Element am häufigsten in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser vor, jedoch ist es auch in organischer Materie, wie Pflanzen, Erdgas und Kohle, vertreten. Da Wasserstoff das Gas mit der geringsten Dichte ist, entweicht es rasch aus der Atmosphäre, was die niedrige Konzentration von unter 1 ppm erklärt. Außerdem ist  $\text{H}_2$  ein sehr reaktiver Stoff, der mit vielen Elementen eine Verbindung eingeht. [10, 11]

Wie fossile Rohstoffe kann auch Wasserstoff als Energieträger zum Einsatz kommen, wobei dieser nicht wie Erdöl und -gas in Lagerstätten vorkommt, sondern erst mit Hilfe von verschiedenen Prozessen und Einsatzmaterialien herstellbar ist. Der Vorteil gegenüber konventionellen Brennstoffen ist allerdings das Abgas. Statt  $\text{CO}_2$ , welches den Klimawandel stark vorantreibt, entsteht bei der Reaktion mit Sauerstoff nur  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf. [12, 13]

In Tabelle 1 sind einige für die Anwendung relevante Eigenschaften von Wasserstoff aufgelistet und mit jenen von Methan, welches den Hauptbestandteil von Erdgas darstellt, verglichen. Deutlich ersichtlich ist, dass der Brennwert (dieser beschreibt die freigesetzte Energie bei der Verbrennung, wobei das Produktwasser flüssig vorliegt) bezogen auf die Masse von  $\text{H}_2$  um das über 2,5-Fache höher ausfällt als der von  $\text{CH}_4$ . Aufgrund des viel kleineren Molgewichts und der daraus resultierenden geringeren Gasdichte beträgt der Brennwert bezogen auf das Volumen von Wasserstoff jedoch weniger als ein Drittel im Vergleich zu Methan. [11]

Tabelle 1: Ausgewählte Eigenschaften von Wasserstoff verglichen mit Methan [11]

Molekül	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Molare Masse [g/mol]	Brennwert [MJ/kg]	Brennwert (0 °C) [MJ/m <sup>3</sup> ]
$\text{H}_2$	-259,1	-252,8	2,01	141,8	12,7
$\text{CH}_4$	-182,5	-161,5	16,04	55,5	39,7

Die geringe Dichte und der niedrige Siedepunkt erschweren Transport und Lagerung von  $H_2$  enorm. Zur effizienten Speicherung in Gasbehältern ist ein Druck von über 300 bar erforderlich, woraus dickere Wandstärken und somit höhere Kosten resultieren. Die Verflüssigung bedarf Temperaturen von unter  $-250\text{ °C}$ . Eine Möglichkeit größere Mengen langfristig aufzubewahren bietet die geologische Lagerung, beispielsweise in Salzkavernen sowie erschöpften Erdgas- oder Ölfeldern. Diese stellen aufgrund niedriger Betriebs- und Grundstückskosten die zurzeit günstigste Option dar. [10, 11, 14]

### 2.1.1 Anwendungen

Die Anwendungsgebiete von Wasserstoff sind breit gefächert. Neben der bereits erwähnten Verbrennung als Energieträger, kann dieser auch als Rohstoff oder Reduktionsmittel in zahlreichen Prozessen zum Einsatz kommen. Ein großer Teil der möglichen Applikationen hat bis heute allerdings noch nicht kommerzielle Reife erreicht oder ist gegenüber Alternativen noch nicht wettbewerbsfähig. Daher verteilt sich der derzeitige Verbrauch fast vollständig auf Raffination und Industrie, welche die Methanol-, Ammoniak- sowie Eisen- und Stahlherstellung beinhaltet. Die Anteile der einzelnen Sektoren sind in Abbildung 3 ersichtlich. [8, 14]

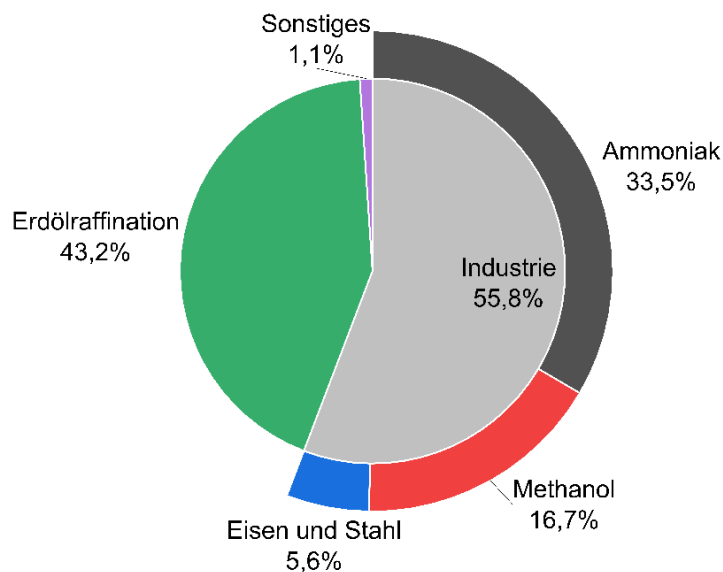


Abbildung 3: Verteilung des Wasserstoffverbrauchs auf die einzelnen Sektoren (2022) [8]

- Erdölraffination

Zur Gewinnung von hochwertigen Produkten aus Rohöl sind verschiedene Prozesse notwendig, bei denen Wasserstoff zum Einsatz kommt. Hauptsächlich findet dieser beim Hydrotreating, was zur Entfernung von unerwünschten Elementen, wie zum Beispiel Schwefel, dient, und beim Hydrocracken Anwendung. Das letztere Verfahren spaltet langkettige Kohlenwasserstoffe auf, um so leichtere Ölfractionen zu erzeugen. [8, 14, 15]



Die Deckung des Bedarfs erfolgt zu 80 % durch vor Ort produzierten Wasserstoff. Als Nebenprodukt entsteht dieser dabei hauptsächlich während dem katalytischen Reforming von Naphtha. Da diese Verfahren den H<sub>2</sub>-Konsum allerdings nur zu 36 % versorgen, ist zusätzlich dessen lokale Herstellung notwendig, wodurch weitere 44 % des Verbrauchs gedeckt werden. Die restlichen 20 % ergeben sich aus dem Zukauf. Für die Produktion des verwendeten Wasserstoffs kommen nahezu ausschließlich CO<sub>2</sub>-intensive Prozesse, wie die Dampfreformierung, zum Einsatz. [8, 14]

Aufgrund der immer höheren Anforderungen an Hydrotreating und Hydrocracken ist mit einem Anstieg der H<sub>2</sub>-Nachfrage in diesem Sektor über die nächsten Jahre zu rechnen. Aktuelle Entwicklungen und politische Entscheidungen lassen aber darauf schließen, dass dieser Trend nach 2030 abnimmt, da die Effizienzsteigerung und Elektrifizierung von Transportmöglichkeiten den Ölbedarf beeinflussen. [14]

- Industrie

In der chemischen Industrie kommt H<sub>2</sub> vor allem stofflich zum Einsatz, hauptsächlich für die Herstellung von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Methanol (CH<sub>3</sub>OH). Erstgenanntes entsteht beim Haber-Bosch-Verfahren, bei welchem Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe eines Katalysators unter hohen Drücken zu NH<sub>3</sub> reagieren. Das Produkt ist ein wichtiger Grundstoff zur Erzeugung von Harnstoff und Düngemittel. Die Gewinnung von Methanol erfolgt aus Synthesegas, welches überwiegend aus der Oxidation von fossilen Energieträgern stammt und aus CO<sub>2</sub>, CO sowie H<sub>2</sub> besteht. Mit Hilfe eines Katalysators bildet sich CH<sub>3</sub>OH. Die möglichen Anwendungsbereiche für Methanol umfassen unter anderem die Verwendung als Lösungsmittel, als Rohstoff für verschiedene Chemikalien oder als Zusatzstoff bei Kraftstoffen. Die Nachfrage an Ammoniak und Methanol soll bis 2030 um 1,7 % bzw. um 3,6 % im Vergleich zu 2018 zunehmen. [8, 10, 14, 15]

In der Eisen- und Stahlindustrie ist die Hochofen-Konverter-Route der dominierende Primärproduktionsweg, wobei kein Wasserstoff zum Einsatz kommt und große Mengen an CO<sub>2</sub>-Emissionen entstehen. Eine Alternative dazu ist die Direktreduktion, wo der Kohlenstoffträger teilweise oder vollständig durch H<sub>2</sub> ersetzt wird und dadurch Eisenschwamm entsteht. Das Schmelzen dieses Zwischenprodukts zu Rohstahl erfolgt in weiterer Folge in einem Elektrolichtbogenofen. Die Verfahren zur Eisen- und Stahlerzeugung sind im Anhang 10.1.1 genauer erläutert. [8, 14, 15]

Zusätzlich zu diesen bereits stark verbreiteten Anwendungsmöglichkeiten gibt es auch noch weiteren Nutzen für Wasserstoff in der Industrie. Zum Beispiel kann er als Schutz- und Trägergas für die Produktion von Elektronikkomponenten zum Einsatz kommen. Außerdem ist auch die Implementation von H<sub>2</sub> in Prozessen der Glas-, Keramik- und Nichteisenmetallindustrie möglich. [15]

- Energiesektor

Bei Wasserstoff handelt es sich um einen Energieträger und nicht um eine -quelle. Es scheint daher oft nicht sinnvoll, diesen aufwendig herzustellen, um damit unter großen Umwandlungsverlusten Elektrizität zu generieren. In einem vollständig aus erneuerbaren Energien gedeckten Netz bietet H<sub>2</sub> allerdings eine Möglichkeit, überschüssigen Strom zu speichern und kann zum Ausgleich wetterbedingter Schwankungen zum Einsatz kommen. Die Rückverstromung erfolgt mithilfe unterschiedlicher Technologien. Einerseits kann eine Verbrennung in Gasturbinen sowie in Gas-und-Dampf-Kombikraftwerken stattfinden, wobei diese meistens nur für einen Wasserstoffgehalt von 3–5 % ausgelegt sind. Bis 2030 ist aber mit Turbinen für reinen H<sub>2</sub> zu rechnen. Auch die Nutzung von Brennstoffzellen bietet eine Option in das Netz einzuspeisen, welche allerdings mit hohen Investitionskosten verbunden ist. [14, 15]

- Transport

Der Verkehrssektor ist für über 20 % der globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen verantwortlich. Um die Dekarbonisierung voranzutreiben, ist eine Einbindung des Wasserstoffs in verschiedenen Formen zielführend. Beispielsweise ist es möglich, diesen direkt mit Hilfe einer Brennstoffzelle in Energie für einen Elektromotor umzuwandeln. Diese Variante wird vor allem in den heutigen Wasserstofffahrzeugen auf der Straße angewendet. Jedoch ist der Gebrauch eines elektrochemischen Speichers in Form einer Lithium-Ionen-Batterie effizienter und kostengünstiger, wodurch Brennstoffzellenfahrzeuge eine untergeordnete Rolle einnehmen. [6, 8, 15]

Die Anwendung von Akkumulatoren im Schiff- und Flugverkehr stellt keine sinnvolle Lösung dar, da diese eine geringe Energiedichte bezogen auf Masse sowie Volumen aufweisen. Der direkte Einsatz von Wasserstoff ist bei Flugzeugen noch nicht möglich und benötigt weitere Forschung. Zur klimafreundlicheren Gestaltung stellt synthetisches Kerosin eine Alternative dar. Der Transport zu Wasser kann bei langfristiger Betrachtung mit Hilfe von Flüssigwasserstoff oder aus H<sub>2</sub> hergestellten Kraftstoffen, wie Ammoniak oder Methanol, erfolgen. Aus heutiger Sicht ist Öl noch der dominierende Kraftstoff für den Antrieb von Schiffen. Da der Seeverkehr in den kommenden Jahren allerdings stark zunehmen soll und die Strategien der Internationalen Seeschiffahrts-Organisation auf die Reduktion der Treibhausgasemissionen abzielen, ist mit einem zukünftigen Anstieg alternativer Kraftstoffe auf Wasserstoffbasis zu rechnen. [8, 14, 15]

- Gebäude

Der heutige Anteil an Wasserstoff im Gebäudesektor ist vernachlässigbar klein und entwickelte sich 2022 wenig weiter. Jedoch bietet dieser Möglichkeiten, das Heizen nachhaltiger zu

gestalten, vor allem durch direkten Ersatz von fossilen Brennstoffen. In Wien hatten 2020 noch 49 % [16] der Wohnungen eine Gasheizung. Mit dem Beimischen von 3–5 % oder noch höheren Anteilen an H<sub>2</sub> ist bereits eine signifikante Einsparung an CO<sub>2</sub>-Emissionen möglich, ohne dabei vorhandene Infrastruktur oder Brennertechnologien zu beeinflussen. Bei Verwendung von reinem Wasserstoff sind jedoch das Gasverteilnetz sowie die Gasbrenner auszutauschen, wodurch erhebliche Investitionskosten anfallen. Aufgrund geringer Wirkungsgrade und der energieintensiven Herstellung von klimaneutralem Wasserstoff ist davon auszugehen, dass dieser für das Net-Zero-Emission-Szenario bis 2050 in diesem Bereich nur eine untergeordnete Rolle einnehmen wird. Wegen deren hoher Effizienz soll es in Zukunft vor allem zum Einsatz von Wärmepumpen kommen. [8, 14, 15]

### 2.1.2 Herstellungsverfahren

Zur Herstellung von Wasserstoff gibt es verschiedene Prozesse, welche unterschiedliche Ausgangsstoffe, Energiequellen und Verfahren nutzen. Neben H<sub>2</sub> entstehen dabei auch, abhängig von der gewählten Route, Sauerstoff, Kohlendstoffdioxid oder fester Kohlenstoff als Produkt. Eine Übersicht ist in Abbildung 4 gezeigt. Die angeführte Bezeichnung ist von den Treibhausgasemissionen abhängig. Bei grünem Wasserstoff fällt nahezu kein CO<sub>2</sub> an. Sonderfälle ergeben sich bei der Verwendung von Biomasse oder bei der Elektrolyse ohne erneuerbare Energien (EE). Folgend werden die wichtigsten Prozesse kurz beschrieben sowie deren Umweltauswirkungen betrachtet. [15]

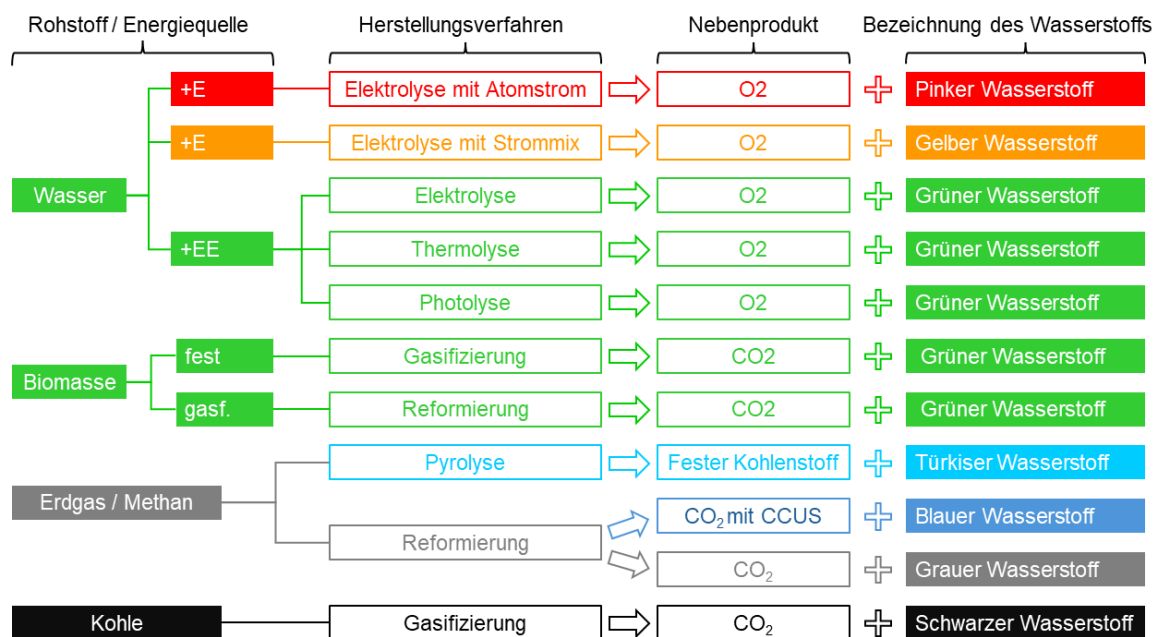
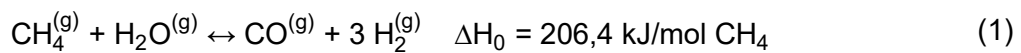


Abbildung 4: Mögliche Herstellewege von Wasserstoff und die dabei entstehenden Nebenprodukte [15]

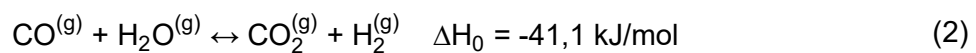
- Erdgasreformierung

Das meist angewandte Verfahren zur Wasserstoffproduktion ist die Dampfreformierung von Erdgas (Steam Methane Reforming, SMR). Dabei reagieren entschwefelte, leichte Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Methan, mit Wasserdampf bei 800–1000 °C sowie 1,5–3,0 MPa mit Hilfe eines Katalysators, welcher meistens Nickel enthält, zu Synthesegas (H<sub>2</sub> und CO). Gleichung (1) zeigt den ablaufenden Prozess. [15, 17–19]



Diese Reaktion ist stark endotherm und benötigt somit Energie. Die Bereitstellung dieser erfolgt in Form von Wärme, wozu typischerweise Erdgasbrenner zum Einsatz kommen. Ist der Methangehalt im Aufgabegas zu gering, so ist die Anwendung eines Pre-Reformers möglich. Durch die niedrigeren Temperaturen von 400–550 °C setzen sich bei diesem vorgestellten Prozessschritt mehrwertige Kohlenwasserstoffe in CH<sub>4</sub> und CO um. [17–19]

Anschließend zur Reformierung findet eine Wassergas-Shift-Reaktion statt, um die Wasserstoffausbeute zu erhöhen. Dazu können zwei Reaktoren zur Anwendung kommen, wobei im ersten Temperaturen von 350–420 °C und im zweiten 180–340 °C vorherrschen. Mit Hilfe eines Katalysators reagiert dabei Kohlenstoffmonoxid mit Wasserdampf entsprechend der Gleichung (2). Dieser Prozess ist exotherm und es ist somit keine weitere Energiezufuhr notwendig. [17–19]



In Abbildung 5 ist zur Veranschaulichung ein vereinfachtes Fließbild einer konventionellen Dampfreformierung gezeigt.

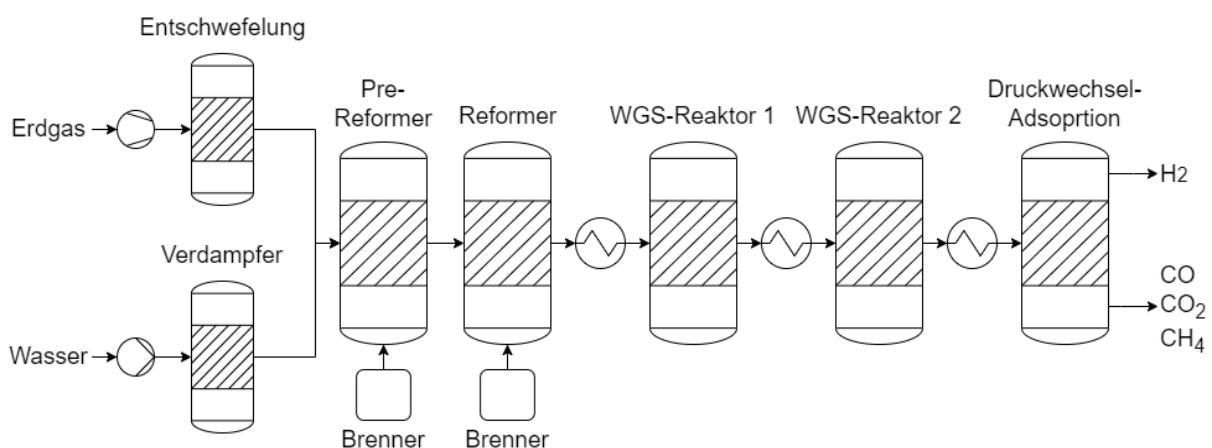


Abbildung 5: Fließbild einer konventionellen Dampfreformierung [17]

Die resultierende Gesamtreaktion des Prozesses bezogen auf ein Mol Wasserstoff ist in Gleichung (3) dargestellt. [18, 19]



Abschließend erfolgt eine Aufbereitung des Produktgases durch Druckwechsel-Adsorption, wodurch Wasserstoff mit einer Reinheit von 99,99 Vol.-% erreicht werden kann. Das abgetrennte Abgas enthält unter anderem nicht umgesetztes Methan oder Kohlenstoffmonoxid und dessen Rückführung in den Reformier oder der Einsatz als Brennstoff ist üblich. [17–19] Laut IEA [8] betragen die direkten Emissionen bei der Herstellung von Wasserstoff über SMR etwa 9 kg CO<sub>2</sub>-äq/kg H<sub>2</sub>. Ferner kommt noch die Treibhausgasfreisetzung durch Herstellung und Transport von Erdgas sowie Gaslecks hinzu, welche im Median mit 2,4 kg CO<sub>2</sub>-äq/kg H<sub>2</sub> beziffert wird. Die Gesamtemissionen dieser Verfahrensrouten belaufen sich daher auf 10–13 kg CO<sub>2</sub>-äq/kg H<sub>2</sub>. Aufgrund der entstehenden Abgase und dem damit einhergehenden Einfluss auf die Umwelt ist dieser Wasserstoff der Farbe Grau zugeordnet. [8, 15]

Eine Möglichkeit die Dampfreformierung umweltfreundlicher zu gestalten, bietet Carbon Capture. Durch die Anwendung dieser Technologie bei den CO<sub>2</sub>-intensiven Prozessschritten ist es möglich über 90 % des entstehenden Kohlenstoffdioxids abzutrennen und in geologisch günstigen Lagerstätten im Untergrund zu speichern. Die Abscheidungsanlagen haben allerdings einen hohen Energiebedarf, sodass sich dieser bei SMR mit dem Einsatz von CCUS etwa um 3–10 % erhöht. Das dabei entstehende Produkt, sogenannter blauer Wasserstoff, ist jedoch nicht klimaneutral, da weiterhin vor Ort sowie bei den vorgelagerten Prozessen Emissionen entstehen. [8, 10, 14, 15, 18, 19]

- Kohlevergasung

Die Kohlevergasung ist eine ausgereifte und etablierte Technologie, bei welcher die Gewinnung von schwarzem Wasserstoff aus Kohle und Wasserdampf erfolgt. Dieses Verfahren findet vor allem dort Anwendung, wo das Einsatzmaterial reichlich und Erdgas seltener vorkommen. Über 80 % der ungefähr 130 Anlagen weltweit befinden sich in China und liefern häufig den Ausgangsstoff für die Ammoniakproduktion. [10, 14, 15]

Der Prozess findet entweder in einem Festbett- oder einem Wirbelschichtreaktor statt, wobei letzterer eine bessere Leistung erzielt. Zur Durchführung sind über 1000 °C und ein moderater Druck von 5–10 bar notwendig. Als Produkt fällt Synthesegas an, wodurch, ähnlich wie bei der Dampfreformierung, mit einer anschließenden Wassergas-Shift-Reaktion die Wasserstoffausbeute erhöht werden kann. [14, 17, 18]

Aufgrund des sehr geringen Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenstoff (0,1:1) der Kohle kommt es zu deutlich höheren Treibhausgasemissionen im Vergleich zu SMR. Insgesamt fällt bei diesem Prozess mit 22–26 kg CO<sub>2</sub>-äq/kg H<sub>2</sub> etwa die doppelte Menge an klimaaktiven Gasen an. 80 % davon sind dem Verfahren direkt zuzuschreiben. Zur Verringerung der Emissionen kann auch hier die Anwendung von CCUS erfolgen. [8, 10, 14, 17]

- Elektrolyse

Die Elektrolyse von Wasser ist ein Prozess, der  $\text{H}_2\text{O}$  elektrochemisch in die Bestandteile  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  spaltet. Eine Elektrolysezelle besteht aus zwei Elektroden (Anode und Kathode), die über einen leitenden Elektrolyten verbunden sind. Durch das Anlegen einer Spannung entsteht bei der Anode Sauerstoff- und bei der Kathode Wasserstoffgas. Das Grundprinzip ist in Gleichung (4) wiedergegeben. [18]



Die alkalische Wasserelektrolyse ist das weitverbreitetste Verfahren. Der verwendete Elektrolyt ist in der Regel eine wässrige Kaliumhydroxidlösung und die Temperaturen befinden sich im Bereich von 60–80 °C. Die Effizienz liegt zwischen 63–70 %, wobei in Zukunft auch über 80 % möglich sein sollen. [8, 14]

Eine weitere Art ist die Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse), welche eine kompaktere Bauweise ermöglicht und reines Wasser mit einer trennenden Membran als Elektrolyten verwendet. Sie benötigt Temperaturen von 50–80 °C und kann  $\text{H}_2$  bei über 80 bar ohne Einsatz eines Kompressors erzeugen. Der größte Vorteil dieses Verfahrens ist die Flexibilität des Betriebs, welche vor allem für fluktuierende erneuerbare Energien notwendig ist, jedoch liegt die Effizienz bei 56–60 % und es ist der Einsatz von teuren Metallen, wie Platin und Iridium, erforderlich. [14, 15, 18]

Die Hochtemperaturelektrolyse, auch Festoxidelektrolyse genannt, befindet sich noch im Pilotmaßstab. Als Elektrolyt dient dabei festes keramisches Material und es erfolgt die Zersetzung von Wasserdampf bei 650–1000 °C. Die Effizienz von 74–80 % ist höher als jene der Alternativen, allerdings ist diese Technologie noch nicht ausgereift. [14, 15, 18]

Bei der Herstellung von Wasserstoff über die elektrochemische Spaltung entstehen keine direkten Treibhausgasemissionen, jedoch ist die Stromerzeugung ausschlaggebend für die Klimaneutralität des Verfahrens. Für grünen Wasserstoff muss diese vollständig erneuerbar geschehen. Bei Verwendung eines Energiemixes, welcher sich derzeit in der Regel sowohl aus erneuerbaren als auch aus fossilen Bestandteilen zusammensetzt, handelt es sich um sogenannten gelben  $\text{H}_2$ . Das weltweit durchschnittliche Stromnetz erzeugt etwa 24 kg  $\text{CO}_2$ -äq/kg  $\text{H}_2$ , was im Bereich der Kohlevergasung liegt. Beim Einsatz von reiner Kernenergie entstehen aufgrund der Urangewinnung und -aufbereitung 0,1–0,3 kg  $\text{CO}_2$ -äq/kg  $\text{H}_2$ . Das Produkt wird pinker oder roter Wasserstoff genannt. [8, 14, 15]

- Weitere Verfahren

Die Gewinnung von Wasserstoff kann auch durch den Einsatz von Biomasse erfolgen. Die ausgereifteste Technologie hierbei ist die Gasifizierung, welche ähnlich wie jene von Kohle

abläuft. Zurzeit existieren zwei Demonstrationsprojekte, die beide Klärschlamm als Aufgabematerial verwenden. Alternativ ist eine Pyrolyse möglich. Diese benötigt niedrigere Temperaturen, jedoch ist die H<sub>2</sub>-Ausbeute geringer. Des Weiteren sind biochemische Verfahren eine Option, wobei Mikroorganismen durch Fermentation Biogas, welches beispielsweise der Dampfreformierung zugeführt werden kann, oder Wasserstoff erzeugen. Die bezeichnende Farbe des aus Biomasse produzierten Wasserstoffs ist Grün. Es ist zu erwähnen, dass das Angebot dieses günstigen Ausgangsmaterials beschränkt ist und Anbau, Ernte sowie Transport nicht klimaneutral sind. Jedoch ist bei zusätzlicher Anwendung von CCUS auch eine negative Treibhausgasbilanz möglich. [8, 10, 14, 15]

Die Spaltung des Wassermoleküls kann neben der Elektrolyse auch über Thermolyse oder Photolyse erfolgen. Beim erstgenannten Prozess sind Temperaturen von über 2500 °C notwendig, was durch konzentrierte Solarenergie erreicht wird und hohe Anforderungen an die Auswahl der entsprechenden Reaktorwerkstoffe stellt. Das zweite Verfahren nutzt Lichtenergie, wodurch Bakterien über eine spezielle Form der Photosynthese Wasserstoff erzeugen. Sowohl Thermolyse als auch Photolyse befinden sich noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium. [15, 17, 18]

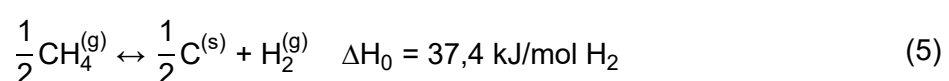
Diese Arbeit untersucht die Pyrolyse von Methan, ein weiteres Verfahren mit großem Potenzial. Eine Betrachtung des aktuellen Entwicklungsstandes dieses Prozesses erfolgt im folgenden Kapitel 2.2.

## 2.2 Methanpyrolyse

Die thermische Spaltung von CH<sub>4</sub> in die Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoff ist über mehrere Verfahrensrouten möglich, die sich jedoch alle noch in einer frühen Entwicklungsphase befinden und technisch nicht ausgereift sind. In diesem Kapitel erfolgt eine Erläuterung der Grundlagen der Methanpyrolyse sowie eine Betrachtung der Anwendung von flüssigen Metallkatalysatoren.

### 2.2.1 Grundlagen

Die Methanpyrolyse verwendet Erdgas als Rohstoff, welches bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Sauerstoff zersetzt wird. Wie in Gleichung (5) ersichtlich ist, entstehen als Produkte (türkiser) Wasserstoff und fester Kohlenstoff. [20]



Die thermische Spaltung ist ab etwa 500 °C möglich. Um höhere Wasserstoffausbeuten zu erreichen, sind jedoch Temperaturen von über 1000 °C notwendig. Der Kohlenstoff fällt in fester Form an und kann als Rohstoff verschiedenen Anwendungen zugeführt werden. Im

Prozess entstehen keine direkten Treibhausgasemissionen. Um eine industrielle Anwendung zu ermöglichen, bedarf es noch Forschungsaufwand. Technologien, die sich aktuell in der Entwicklung befinden, sind zum Beispiel Feststoff-, Flüssigmetall-, Schmelzsalz-, Plasma- oder Mikrowellenreaktoren. [15, 20–23]

## 2.2.2 Flüssigmetallreaktor

Ein richtungsweisendes Forschungsthema hinsichtlich einer Optimierung der Methanpyrolyse ist die Untersuchung von metallischen Katalysatoren, die eine höhere Wasserstoffausbeute bei niedrigeren Temperaturen sowie kürzeren Verweilzeiten ermöglichen. Bei Technologien wie Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren kommen diese im festen Zustand zum Einsatz. Ein entscheidender Nachteil ergibt sich allerdings durch die Bildung des Kohlenstoffs, da sich dieser auf den Oberflächen ablagert und so die Deaktivierung katalytisch aktiver Zentren bewirkt. Außerdem kann es zu einer Verstopfung des Reaktionsraumes kommen. Eine Lösung dieses Problems bietet die Anwendung eines Flüssigmetallreaktors, auch Molten-Metal-Reactors (MMR) genannt, bei dem der Katalysator im geschmolzenen Zustand vorliegt. Die Zersetzung von Methan läuft dabei in der aufsteigenden Blase ab und der entstehende Kohlenstoff schwimmt aufgrund der viel höheren Dichte sowie der geringen Viskosität von Metallschmelzen auf der Oberfläche auf, wodurch eine einfache Entfernung des Produkts möglich ist. In Abbildung 6 ist eine schematische Darstellung eines Flüssigmetallreaktors gezeigt. [24–26]

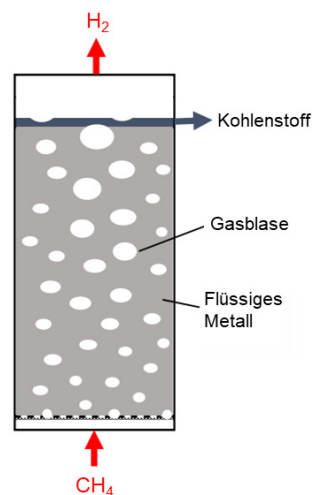


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Flüssigmetallreaktors [24]

Die als Katalysator geeigneten Metalle, darunter fallen etwa Nickel, Platin oder Palladium, weisen in der Regel eine sehr hohe Schmelztemperatur auf. Dadurch ist deren Einsatz als Reinstoff im MMR nur bei unwirtschaftlich hohen Temperaturen möglich. Durch Zugabe von niedrigschmelzenden Metallen, wie Zinn, Wismut, Gallium und Indium, kann eine Legierung



erzeugt werden, die sowohl katalytisch wirkt als auch einen Schmelzpunkt von unter 1000 °C besitzt. [27]

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Prozessparameter ausgewählter Versuche im Flüssigmetallreaktor aus unterschiedlichen Publikationen zusammengefasst. Der Einfluss dieser Größen auf die CH<sub>4</sub>-Umsetzung und somit auf die Ausbeute an Kohlenstoff und Wasserstoff ist im Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Tabelle 2: Übersicht ausgewählter Versuche der Methanpyrolyse im Flüssigmetallreaktor mit den relevanten Prozessparametern (Ø...innerer Durchmesser/Porengröße, h...Höhe)

Metall [Mol-%]	Bad- tiefe [mm]	Reaktor- größe (Ø x h) [mm]	Gas- einbringung (Ø [mm])	Volumen- strom CH <sub>4</sub> [l/min]	Tempera- tur [°C]	CH <sub>4</sub> - Umsetzung [%]	Quelle
Sn	600– 1000	36 x 1150	Bodendüse (1,0)	0,005–0,2	750–900	< 20	[28]
Sn	1050	49 x 1150	Bodendüse (0,5)	0,05–0,2	930–1175	5–80	[29, 30]
27 % Ni 73 % Bi	1100	30 x 1200	Lanze (3,0)	0,1	1065	95	[27]
Ga	50	36 x 360	Poröser Boden (0,16-0,25)	0,45	960–995	69–74	[26]
	150				936–1119	61–91	
Sn	100	20 x 250	Lanze (1,5)	0,07	950–1050	3–12	[31, 32]
Cu	70	65 x 150	Lanze (6x 0,8)	0,5	1160	30–34	[33]
Bi						50–67	
20 % Cu 80 % Bi	70	65 x 150	Lanze (6x 0,8)	0,5	1160	50–69	[33]
95 % Cu 5 % Ni						44–56	
CuNiSn	70	65 x 150	Lanze (6x 0,8)	0,5	1160	15–40	[34]
Sn	140	110 x 280	Lanze (6x 0,8)	2	900–1250	0–75	[35]
				1–4	1160	35–47	
Sn	1100	75 x 1268	Bodendüse (0,6)	0,5	1110	60	[36]
Sn	120	23 x 500	Lanze (9x 1,0)	0,25	1200	92	[37]

### 2.2.3 Prozessparameter

Bei der Pyrolyse von Methan (vgl. Gleichung (5)) handelt es sich um einen endothermen Prozess, wodurch eine Energiezufuhr zum Ablauf notwendig ist. Für das Erreichen einer möglichst hohen Umsetzung von CH<sub>4</sub> sind verschiedene Parameter ausschlaggebend. In diesem Kapitel erfolgt die Betrachtung einiger ausgewählter Einflussgrößen und deren Auswirkung auf die Reaktion. [20]

- Temperatur und Druck

Ein kritischer Parameter für den Ablauf der Methanpyrolyse ist die Temperatur. Laut thermodynamischen Berechnungen ist die freie Gibbs-Energie der Reaktion bei über 547 °C negativ, wodurch ein spontaner Ablauf des Prozesses möglich ist und es folgt die Zersetzung von Methan. Dabei gilt die Annahme, dass sich Grafit als Produkt bildet. Der Kohlenstoff kann in der Realität jedoch unterschiedliche Morphologien annehmen, was bereits frühere Umsetzungen ermöglicht. [22]

Nach dem Prinzip von Le-Chatelier führt eine Erhöhung der Temperatur von endothermen Prozessen zur Verschiebung des Gleichgewichts auf die Produktseite, wodurch es in diesem Fall zu einer höheren Ausbeute an Wasserstoff und Kohlenstoff kommt. Ab etwa 1200 °C ist bei atmosphärischem Druck von einer nahezu vollständigen CH<sub>4</sub>-Zersetzung auszugehen. [26, 28, 38, 39]

Das Prinzip von Le-Chatelier besagt zudem, dass eine Erhöhung des Drucks die Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der geringeren Anzahl Gasmoleküle bewirkt. Bei der Zersetzungsreaktion entstehen aus einem Mol CH<sub>4</sub> zwei Mole H<sub>2</sub>, wodurch ein niedriger Druck diese positiv beeinflusst. Demzufolge führt die Senkung des Partialdrucks von Methan durch Zugabe von einem Inertgas zur Steigerung der Produktausbeute. Abbildung 7 zeigt die Abhängigkeit der Methanumsetzung von der Temperatur und dem Druck im Gleichgewicht. [26, 38]

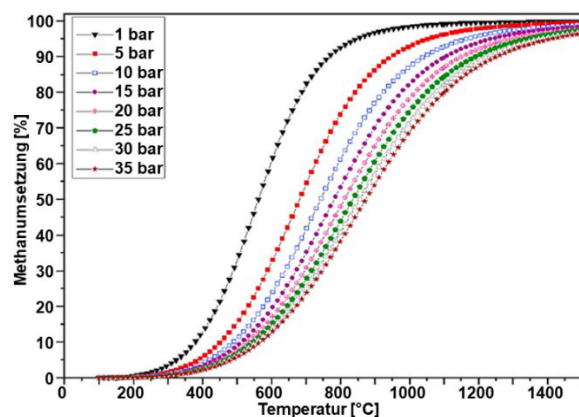


Abbildung 7: Umsetzung von Methan bei der Pyrolyse im Equilibrium in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [26]

- Gaseinbringung

Der Volumenfluss des eingespeisten Gases beeinflusst die entstehende Blasengröße sowie die Verweilzeit im flüssigen Metall. Kleinere Blasen verfügen über eine größere Oberfläche im Verhältnis zu deren Volumen, wodurch eine erhöhte Kontaktfläche zum katalytischen Metall besteht und ein schnellerer Wärmeaustausch stattfindet. Zudem ist die resultierende

Auftriebskraft geringer, sodass es zu längeren Verweilzeiten in der Schmelze und folgend zu besseren Ausbeuten kommt. [26, 38–40]

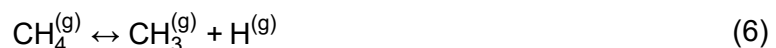
Zur Einbringung des Gases in die Schmelze stehen unterschiedliche Systeme, zum Beispiel poröse Bodenplatten, Lanzen oder Bodendüsen, zur Verfügung. Um geringe Blasengrößen zu erreichen, ist eine gleichmäßige Verteilung von möglichst kleinen Öffnungen wesentlich. Die dabei beste Methode bietet hier eine poröse Bodenplatte, bei welcher Gas durch winzige auf der Reaktorfläche verteilten Poren strömt. [26]

- Metalleigenschaften

Die Wahl des Metalls bzw. der Legierung spielt eine sehr entscheidende Rolle. Eine höhere Dichte sowie eine geringere Oberflächenspannung der Schmelze haben die Bildung kleinerer Gasblasen zur Folge, wodurch die Methanumsetzung positiv beeinflusst wird. Des Weiteren ist der katalytische Effekt des Metallbads wichtig, da dieser die Produktausbeuten bei geringeren Temperaturen stark erhöhen kann. Die Wirkung eines Katalysators ist im Kapitel 2.2.5 erklärt. [27, 33, 34]

## 2.2.4 Reaktionsmechanismus

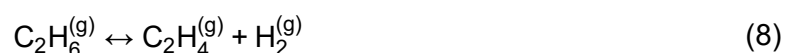
Der Ablauf der Methanpyrolyse ist komplex und noch nicht eindeutig geklärt. Die meisten Studien sind sich allerdings einig, dass der initiierende Reaktionsschritt, welcher auch die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt, das Abspalten eines H-Atoms vom CH<sub>4</sub>-Molekül ist, wodurch ein Methyl- und ein Wasserstoffradikal entstehen. Dies ist in Gleichung (6) gezeigt. [39–42]



Temperatur und Druck beeinflussen die fortlaufenden Reaktionen stark. Die Methylradikale bilden bei unter 1000 °C zum Beispiel Ethan laut Gleichung (7). [41, 42]



Bei höheren Temperaturen weist die folgende Reaktion eine negative Gibbs-Energie auf und es kommt zur Bildung von Ethen nach Gleichung (8). [41, 43]



Des Weiteren entstehen vor allem bei höheren Temperaturen Verbindungen mit mehreren C-Atomen, wie etwa Benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). In Abbildung 8 ist ein Netzwerk dargestellt, in welchem die Komplexität der möglichen Methan-Zersetzungsreaktionen sowie die dabei entstehenden Zwischenprodukte ersichtlich sind.

Hierbei sind Moleküle mit maximal sechs Kohlenstoffatomen gezeigt. Die Linien zwischen den Spezies symbolisieren Reaktionen, wobei eines der verbundenen Felder ein Edukt und das andere ein Produkt dieser darstellt. [41, 42, 44]

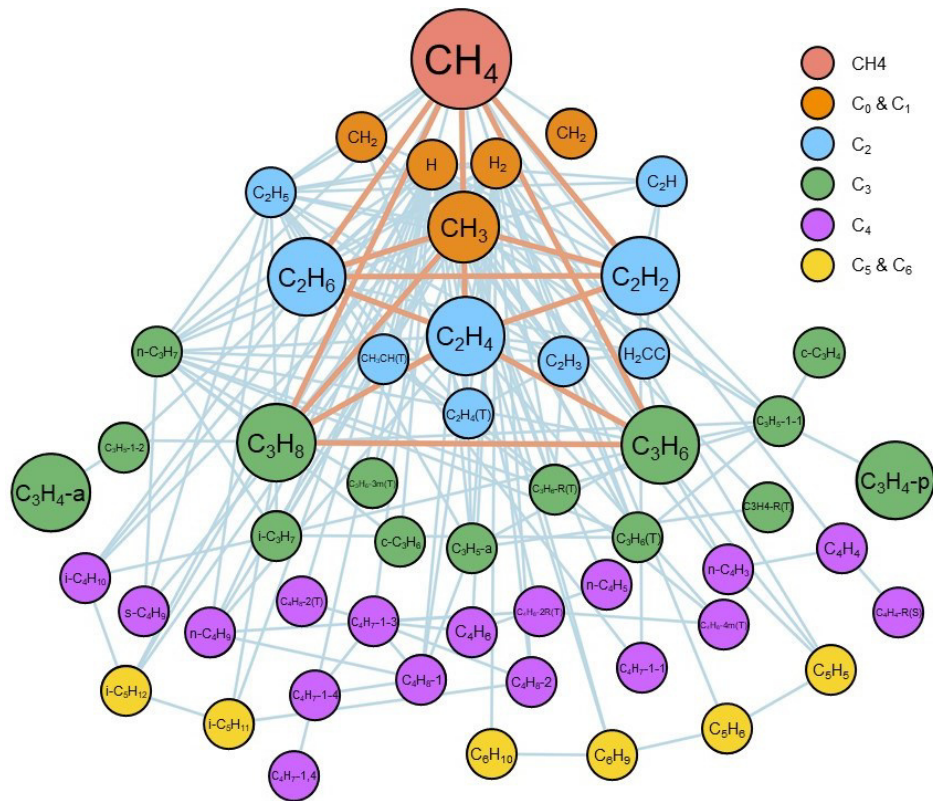


Abbildung 8: Reaktionsnetzwerk der Methanpyrolyse, vorgeschlagen von Xu et al. [44]. Jeder Knotenpunkt ist eine Spezies und jede Linie repräsentiert eine ablaufende Reaktion, bei welcher eines der verbundenen Moleküle als Edukt und das andere als Produkt involviert ist. Die orangen Striche heben die wichtigsten Vorgänge hervor.

## 2.2.5 Katalyse

Ein Katalysator bewirkt die Beschleunigung einer chemischen Reaktion. Eine Verschiebung des Equilibriums erfolgt dabei nicht, da sowohl Hin- als auch Rückreaktion davon gleichermaßen beeinflusst werden. Der Katalysator selbst bleibt unverbraucht und erscheint nicht im Endprodukt. [45, 46]

Zu unterscheiden ist die heterogene Katalyse, wo Katalysator und Reaktanden einen unterschiedlichen Aggregatzustand aufweisen, von der homogenen, bei welcher sich das gesamte System in derselben Phase befindet. Bei der erstgenannten kann eine Reaktion nur an den Phasengrenzen ablaufen, die Produkte sind leicht abtrennbar. Daher ist diese Variante häufiger in industriellen Verfahren anzutreffen. Einen Sonderfall stellt die Autokatalyse dar, bei welcher ein Reaktionsprodukt als Katalysator wirkt, wodurch sich die Geschwindigkeit nach einem langsamen Start erhöht. [45, 46]

Die Abbildung 9 zeigt den Einfluss eines Katalysators K auf die Aktivierungsenergie  $E_A$ . Liegt nur der Ausgangsstoff A vor, so ist die energetische Schwelle  $Z_1$  zu überwinden. Bei Anwesenheit von K bildet sich jedoch ein Zwischenprodukt AK, wodurch ein günstigerer Reaktionspfad über  $Z_2$  mit der niedrigeren Aktivierungsenergie  $E'_A$  möglich ist. Das resultierende Produkt P und die Reaktionsenthalpie bleiben unverändert, jedoch erfolgt durch Senkung der  $E_A$  auf  $E'_A$  eine Beschleunigung des Ablaufs. [45]

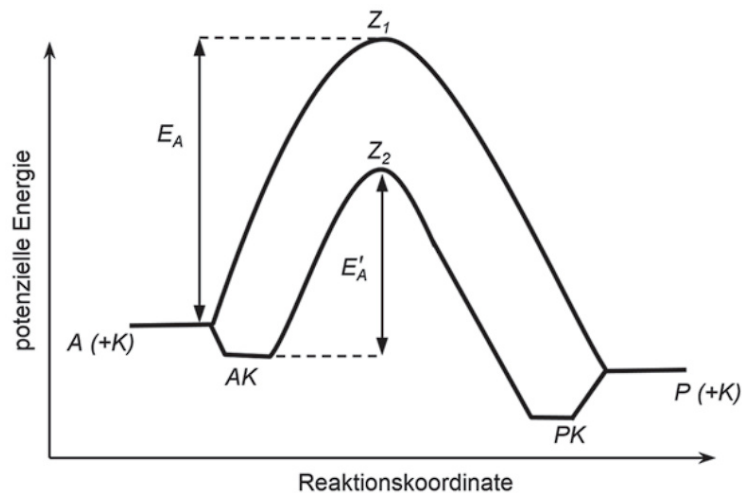


Abbildung 9: Vergleich der Aktivierungsenergie einer Reaktion mit und ohne Katalysator [45]

Ob sich ein Katalysator für einen bestimmten Prozess eignet, hängt vor allem von seiner Aktivität, Selektivität sowie Stabilität ab. Erstere bezeichnet ein Maß für die beschleunigende Wirkung des Katalysators auf eine oder mehrere Reaktionen. Ausgedrückt werden kann diese durch die Reaktionsgeschwindigkeit, die Aktivierungsenergie oder die Geschwindigkeitskonstante  $k$ , welche im Kapitel 2.2.6 beschrieben ist. Die Selektivität gibt an, wie viel des Ausgangstoffes zum gewünschten Produkt reagiert und welche Nebenprodukte entstehen. Dadurch ist es möglich, Aussagen über den Reaktionsweg zu treffen. Zuletzt bestimmt die Stabilität die Lebensdauer eines Katalysators, bevor es zur Deaktivierung durch Zersetzung, Verkokung oder Vergiftung kommt. [46]

- Katalytischer Einfluss von Eisen

Die in der Literatur durchgeführten Untersuchungen zu Eisen als Katalysator für die Methanpyrolyse befassen sich vor allem mit dem Einsatz des Feststoffs. Trotz seiner geringeren katalytischen Aktivität als Kobalt oder Nickel ist dieses Metall vor allem aufgrund des günstigeren Preises sowie der sehr geringen Toxizität von großer Wichtigkeit. Die Stabilität von Fe übertrifft außerdem jene von Co und Ni im Temperaturbereich von 700–1000 °C, da keine rasche Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerungen erfolgt. Während der Reaktion bildet der Feststoffkatalysator die Karbidphase  $Fe_3C$  als Zwischenprodukt. Anschließend lagert sich C als oberflächlicher Grafit ab, woraus in weiterer

Folge Kohlenstoffnanoröhrchen entstehen. Die Unterstützung durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat bei Eisen einen positiven Effekt auf die Leistung des Katalysators. [41, 47]

Die Anwendung von flüssigem Eisen in der Methanpyrolyse ist Gegenstand weniger Untersuchungen. In der Veröffentlichung von Kang et al. [48] erfolgt die Zugabe von 0–7 Gew.-% Eisen in Form von  $\text{FeCl}_3$  zu einer Salzschnmelze bestehend aus Natrium- und Kaliumchlorid. Die Ergebnisse zeigen die deutliche Senkung der Aktivierungsenergie von 301 kJ/mol bei 0 Gew.-% Fe auf 171 kJ/mol bei 3 Gew.-% Fe. Das Kohlenstoffprodukt fällt mit einer grafitähnlichen Struktur an und die Katalysatoraktivität ist nach 50 Stunden Laufzeit noch stabil. [48]

## 2.2.6 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt den zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen unter Berücksichtigung der äußeren Bedingungen. Dazu ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$  als negative Änderung der Konzentration eines Ausgangstoffes  $c_A$  über eine Zeitspanne  $t$  definiert, wobei in Abhängigkeit des Aggregatzustandes der Edukte auch das Heranziehen des Drucks  $p_A$ , des Molenbruchs  $x_A$  oder der Teilchenzahl  $N_A$  erfolgen kann (vgl. Gleichung (9)). [49, 50]

$$v_R \equiv - \frac{dc_A}{dt} \equiv - \frac{dp_A}{dt} \equiv - \frac{dx_A}{dt} \equiv - \frac{dN_A}{dt} \quad (9)$$

Da es sich bei der thermischen Zersetzung von Methan bzw. bei deren geschwindigkeitsbestimmendem Schritt (vgl. Gleichung (6)) um eine unimolekulare Reaktion handelt, ist die Kinetik nur von der Konzentration des umgesetzten Stoffes abhängig und mit dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung zu beschreiben (vgl. Gleichung (10)). [49]

$$- \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (10)$$

Die Variable  $k$  ist die Geschwindigkeitskonstante mit der Einheit  $\text{s}^{-1}$ . Die Integration mit den Grenzen  $C_0$  als Startkonzentration und der Konzentration  $C_t$  nach der Zeit  $t_b$  ergibt folglich Gleichung (11): [49]

$$\ln(C_t) = \ln(C_0) - k \cdot t_b \quad (11)$$

Erfolgt, wie in Abbildung 10 ersichtlich ist, ein Auftragen von  $\ln(C_t)$  gegen die Zeit, so ergibt sich eine lineare Funktion, welche durch den negativen Wert von  $k$  als Steigung sowie durch den Ordinatenabschnitt  $\ln(C_0)$  beschrieben wird. [49, 50]

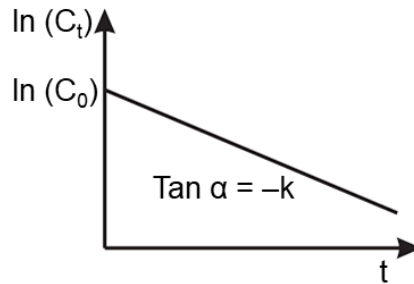


Abbildung 10: Diagramm der Reaktionsgeschwindigkeit zur Ermittlung des k-Wertes für Reaktionen der ersten Ordnung [49]

Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante ist allerdings nur für konstante Bedingungen gültig. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit kommt die Arrhenius-Gleichung (siehe Gleichung (12)) mit dem zugrunde liegenden Boltzmann-Faktor zur Anwendung. [49–51]

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (12)$$

R ..... Gaskonstante [kJ/mol K]

A ..... präexponentieller Faktor [s<sup>-1</sup>]

E<sub>A</sub> ..... Aktivierungsenergie [kJ/mol]

T ..... Temperatur [K]

Bei dieser Gleichung wird die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie nicht beachtet, jedoch sind entstehende Abweichungen so gering, dass innerhalb großer Temperaturbereiche ein nicht signifikanter Messfehler entsteht. Ähnlich wie zuvor ist es möglich, durch Auftragen von ln(k) gegen 1/T den präexponentiellen Faktor, auch Vorfaktor genannt, aus dem Ordinatenabschnitt sowie E<sub>A</sub> über die Steigung zu erhalten (siehe Abbildung 11). [49, 50]

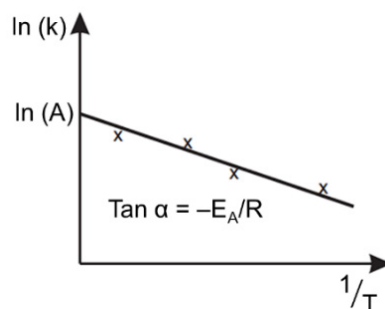


Abbildung 11: Auftragung der Geschwindigkeitskonstante gegen den Kehrwert der Temperatur (Arrhenius-Plot) [49]

## 2.3 Kohlenstoff

Der bei der Methanpyrolyse entstehende Kohlenstoff ist ein wichtiges Produkt, das vielseitig einsetzbar ist und dabei helfen kann, den Preis des Wasserstoffs niedrig zu halten. Jedoch fällt der C nicht immer in derselben Form an und besitzt dementsprechend unterschiedliche Eigenschaften. In diesem Kapitel erfolgt eine kurze Betrachtung der verschiedenen Allotrope, mit welchen bei der  $\text{CH}_4$ -Zersetzung zu rechnen ist. Folgend sind Anwendungsmöglichkeiten mit speziellem Fokus auf die Landwirtschaft beschrieben. [52]

### 2.3.1 Allotrope von Kohlenstoff

Die zwei bekanntesten Allotrope des Kohlenstoffs sind Diamant und Grafit. Diese werden auch als Hauptformen angesehen. Diamant ist die härteste bekannte Substanz und bildet sich bei extremem Druck aus. Die C-Atome sind  $\text{sp}^3$ -hybridisiert und binden sich daher mit vier weiteren kovalent und tetraedrisch. Bei Grafit handelt es sich um  $\text{sp}^2$ -Hybridisierungen, wodurch der Kohlenstoff drei kovalente Bindungen eingeht und Schichten aus hexagonal angeordneten Atomen, sogenanntes Graphen, entstehen. Nur die schwächere Van-der-Waals-Kraft hält diese gestapelten Lagen zusammen, weshalb sie leicht auseinandergleiten und Grafit eine schmierende Eigenschaft innehat. Außerdem ist die elektrische und thermische Leitfähigkeit innerhalb einer Schicht viel höher als senkrecht dazu. Sind diese Ebenen nicht nach einem regelmäßigen Muster übereinander angeordnet, so kommt es zu größeren Abständen und es ist vom turbostratischen Grafit die Rede. Nanoröhren sind ein weiteres Allotrop, bei welchen zwischen einwandigen (SWCNT) und mehrwandigen (MWCNT) Arten zu unterscheiden ist. Diese entstehen, wenn sich die Ränder von Graphenschichten miteinander verbinden. Aufgrund der erhöhten Verzerrungsenergie handelt es sich dabei nicht mehr um reine  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Atome. Ähnlich dazu ist das Fulleren eine kugelförmige Kohlenstoffmodifikation. [53]

Amorpher Kohlenstoff ist in der Struktur ähnlich dem Grafit und weist größtenteils eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung auf, jedoch mit geringerer Kristallinität und einem signifikanten Anteil der Atome, die  $\text{sp}^3$ -hybridisiert sind. Dadurch gehen die C-Atome auch zwischen den Schichten kovalente Bindungen ein und bilden so amorphe und grafitische Bereiche. Die typische Herstellung dieser umfasst die Pyrolyse von organischen Polymeren sowie von Kohlenwasserstoffen. Grafitierbarer Kohlenstoff wandelt sich beim Erhitzen auf  $1500\text{--}3000\text{ }^\circ\text{C}$  in Grafit um. Dazu zählt Carbon Black, welches hohe Kristallinität aufweist und wenige amorphe Teile besitzt. Der sogenannte harte Kohlenstoff hat einen hohen Vernetzungsgrad und kann deshalb selbst bei extremen Temperaturen nicht in Grafit umgewandelt werden. Die meisten Aktivkohlen gehören dieser Gruppe an. Ähnlich den MWCNTs sind die



Kohlenstofffasern. Die Kristallinität dieser Ausbildungsform kann je nach Herstellungsart stark variieren und ist für die Eigenschaften bestimmend. [53]

Die Modifikation des bei der Methanpyrolyse anfallenden C-Produktes hängt stark von den Reaktionsparametern ab. Feststoffkatalysatoren tendieren zur Bildung von fadenförmigen Morphologien, wie Nanoröhren oder Kohlenstofffasern. Mit Carbon Black, Aktivkohle oder beim Weglassen des Katalysators entstehen Grafit sowie amorphe Abwandlungen. Diese Erkenntnisse sind in Abbildung 12 zusammengefasst. Flüssige Metalle verhalten sich anders als feste, da in diesen Kohlenstoff eine gewisse Löslichkeit aufweist. Die dadurch vorliegenden Allotrope sind meistens Grafit oder ähnliche amorphe Strukturen, abhängig vom verwendeten Metall und von der Temperatur. [47, 54]

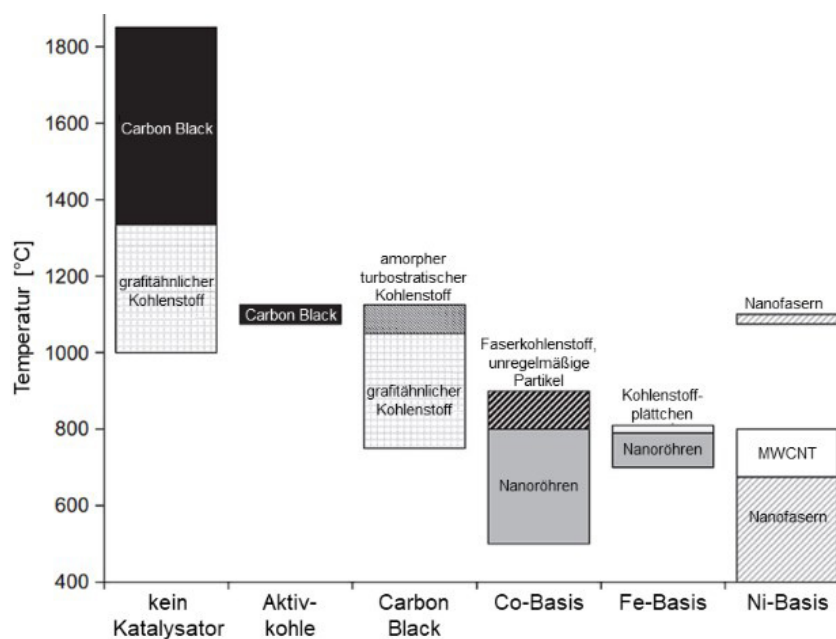


Abbildung 12: Kohlenstoffprodukte der Methanpyrolyse in Abhängigkeit von Katalysator und Temperatur [54]

### 2.3.2 Anwendung des Pyrolysekohlenstoffs

Die Anwendbarkeit von Kohlenstoff ist sehr breit gefächert und abhängig von der vorliegenden Modifikation. Bei der Pyrolyse entstehen 3 kg Kohlenstoff pro Kilogramm Wasserstoff, wodurch bei einer industriellen Umsetzung des Prozesses große Massen des Feststoffes anfallen. Die jährliche Produktion von Carbon Black liegt bei etwa 8 Mio. Tonnen und findet hauptsächlich zur Herstellung von Gummi Verwendung. Diese Menge entsteht bereits, wenn weniger als 3 % der weltweiten Wasserstoffherzeugung der Pyrolyse entspringen. Daher ist es notwendig, neue Märkte zu erschließen. Zum Beispiel ist der Einsatz als Füllstoff und als Substitut von Stahl im Bausektor denkbar, jedoch sind dafür noch weitere Forschungsbemühungen notwendig. Die Anwendung als Brennstoff oder als Ersatz von metallurgischem Koks ist für die angestrebte CO<sub>2</sub>-Neutralität nicht zielführend. [52, 54, 55]

Eine vielversprechende Möglichkeit bietet der Einsatz in der Landwirtschaft, da hier die Verwendung von Biokohle, welche aus der Pyrolyse von festem organischem Material entsteht, bereits geschieht. Die Ausbringung dieser auf die Felder bewirkt eine langfristige Speicherung des Kohlenstoffs, wobei die Nährstoffe im Boden unbeeinflusst bleiben. Mikroorganismen nehmen den C nicht als solchen wahr, sodass dieser unverändert im Boden fortbesteht. Untersuchungen zeigen, dass keine Verschlechterung des Ertrags bzw. teilweise sogar eine Verbesserung nachweisbar ist. Die Anwendung bietet zahlreiche Vorteile, wie zum Beispiel: [52]

- erhöhtes Wasserhaltevermögen,
- verminderte Erosionsgefahr,
- Erhöhung des pH-Werts im Boden,
- Immobilisierung von Bodenverunreinigungen,
- Verringerung der Nährstoffverluste und
- erhöhte Wurzellänge.

Jedoch stehen diesen positiven Punkten auch einige Nachteile gegenüber. Dazu zählen etwa die Abnahme der Aktivität von Enzymen, die Veränderung der mikrobiellen Gemeinschaften im Boden oder die Änderung der Wurzelstruktur sowie verkürzte Wurzellänge. Diese Punkte treten abhängig von der Menge und Pflanzenart auf. Im Vergleich zur Biokohle birgt der Kohlenstoff der Methanpyrolyse ein weiteres Problem: Die Anwendung der flüssigen Metallkatalysatoren verursacht eventuell Verunreinigungen im Produkt. Das Ausmaß dieser ist allerdings noch nicht bekannt, wobei teure Aufbereitungsverfahren hinsichtlich der angestrebten Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu vermeiden sind. In Tabelle 3 sind die Schwermetall- und PAK-Grenzwerte der Biokohle für den Einsatz im Ackerbau in Österreich laut „European Biochar Certificate“ gegeben. [52, 56]

Tabelle 3: Schwermetall- und PAK-Grenzwerte für das „European Biochar Certificate“ in Österreich [56]

<b>Stoff</b>	<b>Bio-Ackerbau [mg/kg Trockensubstanz]</b>	<b>konventioneller Ackerbau [mg/kg Trockensubstanz]</b>
Pb	45	100
Cd	0,7	1,5
Cu	70	100
Ni	25	50
Hg	0,4	1
Zn	200	400
Cr	70	90
As	13	13
16 EPA PAK	6	6
8 EFSA PAK	1	1

## 2.4 Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm

Das in Abbildung 13 dargestellte Zustandsschaubild von Eisen-Kohlenstoff bildet die Grundlage zur Ermittlung sowie Veranschaulichung des vorliegenden Gleichgewichtszustands und wird in diesem Kapitel behandelt, da es für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit von essenzieller Bedeutung ist. Es handelt sich dabei um ein Teildiagramm von Fe-C bis 7 Gew.-% C, welches das Zweistoffsystem Fe-Fe<sub>3</sub>C allerdings vollständig abbildet, da der Kohlenstoffgehalt des Karbids 6,67 Gew.-% beträgt. Die für diese Arbeit besonders relevanten Gebiete befinden sich in der Nähe des Punkts C und daher wird im Folgenden nur der Bereich zwischen 2,1 und 6,67 Gew.-% Kohlenstoff betrachtet. [57]

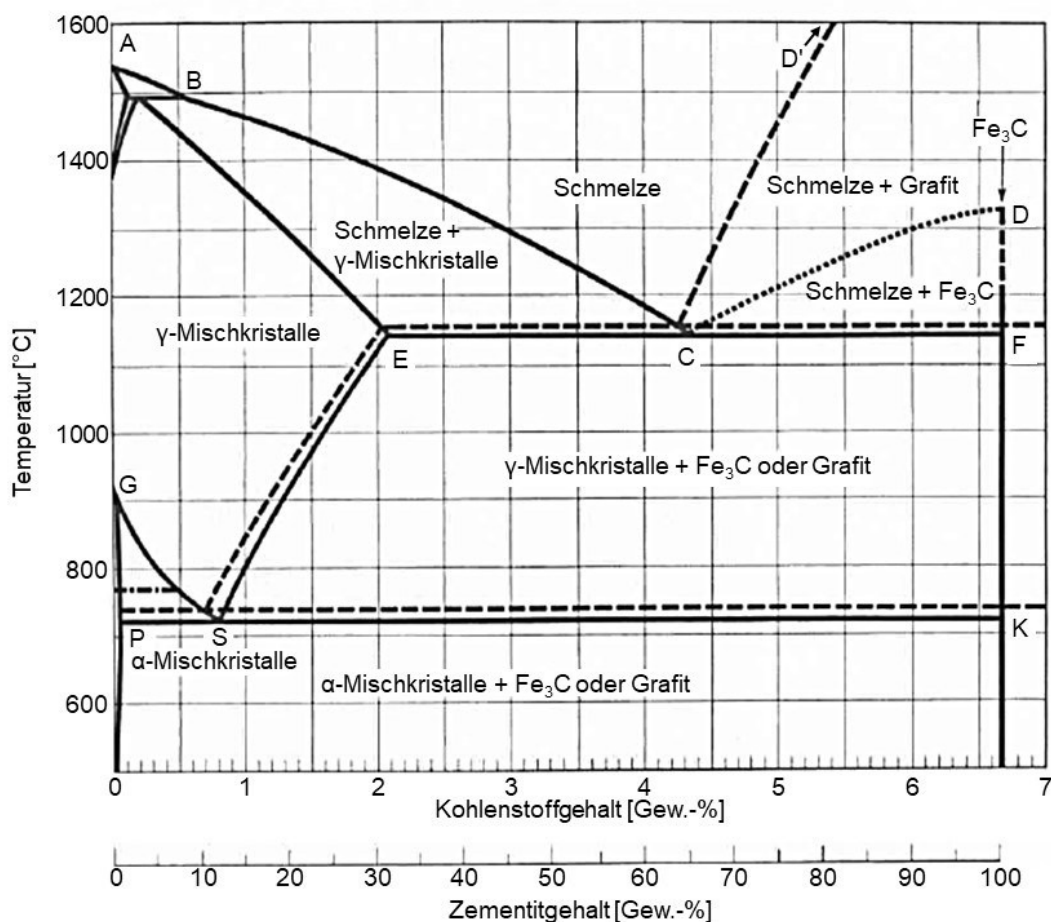


Abbildung 13: Das Zustandsschaubild vom System Eisen-Kohlenstoff [58]

Bei Legierungen handelt es sich um Stoffgemische eines Basismetalls mit mindestens einem weiteren Element, wodurch diese nicht wie Reinstoffe über einen eindeutigen Schmelzpunkt verfügen, sondern sogenannte Schmelzbereiche besitzen. Diese Flächen sind in Abbildung 13 durch die Liquiduslinien BC sowie CD bzw. CD' und die Soliduslinie ECF begrenzt. Der Punkt C kennzeichnet mit 4,3 Gew.-% ein Eutektikum und weist den niedrigsten Schmelzpunkt des Systems auf. Beim Erstarren von übereutektischen Mischungen, also über dem C-Gehalt

des eutektischen Punktes, fallen in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit zuerst  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Kristalle (Zementit) im metastabilen oder Grafit im stabilen System an. Beim Abkühlen einer untereutektischen Schmelze scheiden sich zuerst kohlenstoffhaltige Eisenmischkristalle ( $\gamma$ -Mischkristalle) aus. Der verbleibende flüssige Anteil nähert sich in seiner Zusammensetzung in beiden Fällen jener des Eutektikums an und verfestigt sich schließlich zu Zementit oder Grafit sowie gesättigten  $\gamma$ -Mischkristallen. [57, 59]

Eisenkarbid weist die Tendenz auf, Grafit zu bilden, weshalb das Gefüge unter der Eutektikalen im Gleichgewicht (stabiles System, strichlierte Linien in Abbildung 13) aus  $\gamma$ -Mischkristallen und freiem Kohlenstoff besteht. Da sich dieses allerdings nur sehr träge einstellt und der Stabilitätsunterschied gering ist, erfolgt meist eine Beschreibung über das metastabile System  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ . Bei Auftreten der stabilen Phase liegt das Eutektikum mit 4,25 Gew.-% C bei 1152 °C, bei der metastabilen befindet es sich bei 4,3 Gew.-% C und 1147 °C. Die Anwesenheit des Elements Silizium wirkt fördernd für den Zerfall von Zementit in freien Kohlenstoff, wohingegen Mangan diesen Vorgang hemmt. [57, 59]

## 3 Experimentelle Untersuchungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente dienen der Untersuchung des Einsatzes einer flüssigen Eisenlegierung als Katalysator für die Methanpyrolyse. Zur Anwendung kommen die in Roheisen typischerweise enthaltenen Elemente Silizium und Mangan. Zuerst erfolgt eine Variation der jeweiligen Anteile, wodurch sich die Auswirkung der Zusammensetzung auf die erzielte Wasserstoffausbeute erkennen lässt. Anschließend dazu sind kinetische Messungen und Berechnungen durchgeführt worden. Für diese Experimente wird der Induktionsofen MU 700 von der Fa. Indutherm verwendet. Ein Versuch im Induktionsofen MU 1200 von Indutherm soll zur Feststellung möglicher Schwierigkeiten bei größeren Reaktoren beitragen sowie zur Simulation eines zwei- oder mehrstufigen Prozesses dienen. In den nachstehenden Kapiteln sind die Öfen zur Vereinfachung mit MU 700 und MU 1200 bezeichnet.

### 3.1 Einsatzmaterialien

In den Experimenten kommen unterschiedliche Fe-Si-Mn-Legierungen zum Einsatz, welche mit kohlenstoffarmem Stahl, Ferrosilizium sowie Ferromangan hergestellt werden. Es folgt die Beschreibung dieser Stoffe und der vor dem Versuch durchgeführten Vorbereitungsschritte.

#### 3.1.1 Eisen

Die Basis der in dieser Arbeit verwendeten Legierungen stellt Eisen dar, welches vom Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie kommt. Die Zusammensetzung ist im Anhang 10.2.1 angeführt. Es liegt in 40 kg Barren vor, weshalb eine Zerkleinerung notwendig ist. Diese geschieht anfangs mit Hilfe der Sägemaschine Shark 282 in grobe Stücke unbestimmter Größe. Da der Kohlenstoffgehalt nur 0,0092–0,194 Gew.-% beträgt, erfolgt daraufhin ein Aufschmelzen in der Induktionsofenschmelzanlage ITG bei etwa 1550 °C unter Zugabe von Graphit, sodass sich dieser löst. Um zu verhindern, dass der Kohlenstoff abbrennt oder das Eisen oxidiert, kommen eine Argonspülung und eine feuerfeste Matte als Abdeckung zum Einsatz (siehe Abbildung 14). Überflüssiger C sowie gebildetes Oxid lassen sich von der Oberfläche entfernen. Nach dem Ziehen einer Legierungsprobe zur Analyse im Funkenspektrometer wird das Metall in entsprechende Formen gegossen. Abschließend ist mit der Trennmaschine Discotom-100 von Struers ein weiterer Zerkleinerungsschritt erforderlich.

Die Analysenergebnisse zeigen, dass der Kohlenstoffgehalt bei 3,24–4,35 Gew.-% liegt, wobei der höhere Wert die obere Nachweisgrenze des Funkenspektrometers darstellt und der tatsächliche C-Gehalt darüber liegen kann. Im Kapitel 4.6 sind die Resultate aufgelistet.



Abbildung 14: Aufschmelzen des kohlenstoffarmen Eisens mit Graphit im Induktionsschmelzofen ITG

### 3.1.2 Ferrosilizium und Ferromangan

Sowohl Ferrosilizium (FeSi), als auch Ferromangan (FeMn) stammen vom Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, welcher auch die Analysenergebnisse zur chemischen Zusammensetzung bereitstellt. Diese sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Beide Stoffe liegen anfangs in größeren Stücken vor, lassen sich aber aufgrund der spröden Beschaffenheit mittels Backenbrecher ausreichend zerkleinern. In Abbildung 15 ist Ferrosilizium vor und nach dem Aufbereitungsschritt dargestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzung des Ferrosiliziums und des Ferromangans

Legierung	Gehalt [Gew.-%]				
	Fe	Si	Mn	C	Sonstiges
FeSi	23,05	76,50	0,019	0,009	0,425
FeMn	16,55	0,04	76,20	7,12	0,092

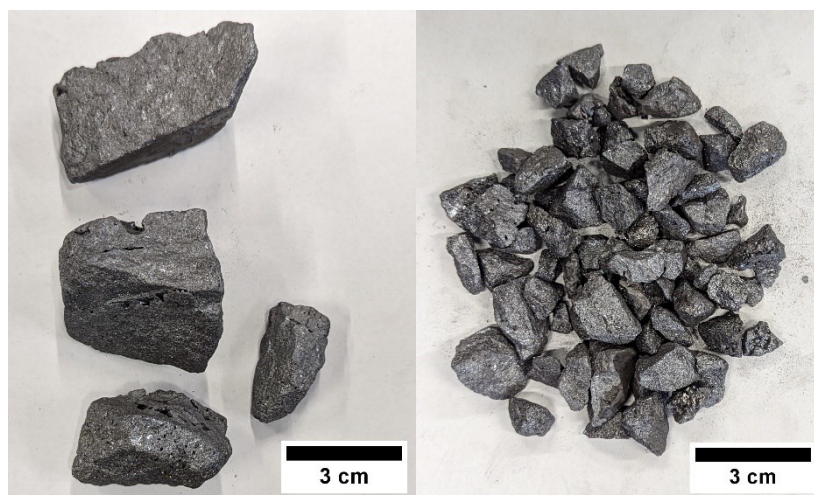


Abbildung 15: Ferrosilizium vor (links) und nach (rechts) der Zerkleinerung

## 3.2 Untersuchungen am MU 700

Die folgenden Versuche dienen zur Ermittlung der Auswirkung einer variierenden Legierungszusammensetzung des Systems Eisen-Silizium-Mangan sowie der Schaffung einer Datengrundlage für die kinetischen Berechnungen.

### 3.2.1 Versuchsaufbau

Eine schematische Darstellung des angewendeten Versuchssetups zeigt Abbildung 17. Als Reaktor, in welchem sich das Metallbad (1), bestehend aus kohlenstoffhaltigem Eisen, Silizium und Mangan, befindet, kommt ein Grafitiegel (2) mit einem inneren Durchmesser von 65 mm zum Einsatz. Die flüssige Legierung weist eine Tiefe von 70 mm und eine Temperatur von 1200 °C für die Versuchsreihe Fe-Si-Mn bzw. 1170–1250 °C für die kinetischen Messungen auf. Um die erforderlichen Temperaturen zu erreichen und zu halten, wird der Tiegel im zuvor genannten Induktionsofen MU 700 von Indutherm eingesetzt. Ein Gewinde stellt die Verbindung zu einem Grafitflansch (4) dar, welcher wiederum mit vier Schrauben an einem Stahlrohraufbau (3) befestigt ist. Der abnehmbare Deckel darüber verfügt über Öffnungen für die höhenverstellbaren Gaszuführungen und Temperaturmessungen, die sich mit temperaturbeständigen O-Ringen sowie Muttern abdichten lassen. Die Alsint-Lanze (5) ist mittig positioniert und taucht in das Metallbad bis knapp über dem Tiegelboden (ca. 65 mm Eintauchtiefe) ein. Diese besitzt sechs symmetrisch angeordnete Löcher mit einem Durchmesser von 0,8 mm, durch welche Methan in die Schmelze eingebracht wird (siehe Abbildung 16). Parallel dazu befinden sich drei Thermoelemente vom Typ N, die nicht auf der Darstellung vermerkt sind, auf unterschiedlichen Höhen. Die am tiefsten liegende Temperaturmessung ragt bis in das flüssige Metall etwa 3 cm über dem Tiegelboden und eine weitere ermittelt den Wert im Gasraum bei 0–5 cm über der Badoberfläche. Diese beiden sind mit einem Schutzrohr aus Alsint ausgestattet, sodass sie nicht in direktem Kontakt mit der Eisenlegierung stehen. Die Dritte ragt etwa 75 mm vom Deckel in den Aufbau hinein. Ein weiteres Thermoelement vom Typ N ist unter dem Tiegel angebracht.



Abbildung 16: Anordnung der Lanzenöffnungen

Die Stahllanze (9) stellt eine weitere Möglichkeit der Gaszufuhr dar, wobei diese nur einige Zentimeter lang ist und in den Gasraum über der Metallschmelze (Freeboard) ragt. Durch diese lässt sich zusätzlicher Stickstoff einbringen, um dadurch den Abtransport des entstehenden Kohlenstoffs zu erleichtern. Die Durchflusskontrolle von  $N_2$  und  $CH_4$  geschieht mit einem Durchflussregelgerät von Bronkhorst® sowie der dazugehörigen Software FlowSuite und ist auf Normbedingungen (0 °C und 1,013 bar) bezogen.

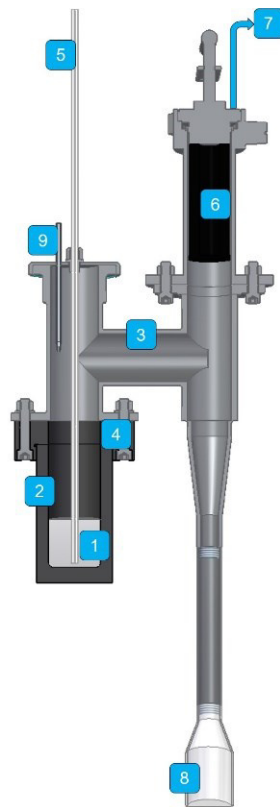


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus am MU 700 [33]

Das horizontale Verbindungsstück des Stahlaufbaus (3) führt zu einem vertikalen Abtrennrohr, wo der Feststoff vom Produktgas separiert wird. Am unteren Ende befindet sich eine Glasflasche (8), die als Auffangbehälter für Kohlenstoff dient. Oben ist ein abnehmbarer Heißgasfilter (6) verbaut, welcher eine Trennung der Phasen sicherstellt. Um hier eine mögliche Kondensation von sich bildenden Zwischenprodukten zu vermeiden und einer folgenden Verstopfung entgegenzuwirken, findet ein externes, auf 400 °C beheiztes, Heizband Anwendung. Die gasförmigen Stoffe verlassen anschließend das System (7) und ein Teilstrom davon gelangt zum Gasanalysator von der Fa. ABB, der die vorliegenden Konzentrationen an  $H_2$  mit der Wärmeleitfähigkeitszelle Caldos27, die von  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  sowie  $SO_2$  mittels Infrarot-Photometers Uras26 und die Anteile von  $O_2$  durch den paramagnetischen Sauerstoffanalysator Magnos206 kontinuierlich feststellt. Die Aufzeichnung der Zusammensetzung und der gemessenen Temperaturen geschieht mit dem Programm LabVIEW alle zehn



Sekunden. Der verbleibende Volumenstrom gelangt über eine mit Wasser gefüllte Flasche, welche eine visuelle Durchflusskontrolle bietet, zum Abzug.

### 3.2.2 Durchführung

Die notwendigen Vorbereitungsschritte und Zusammensetzungen der Einsatzstoffe sind im Kapitel 3.1 beschrieben. Zu Beginn erfolgt die Kontrolle der Funktionstüchtigkeit der Grafitteile und der Dichtungselemente sowie des Aufbaus und des Heißgasfilters hinsichtlich möglicher Ablagerungen aus früheren Versuchen. Für die kinetischen Messungen ist es erforderlich, fünf der sechs Öffnungen an der Oberseite der Alsint-Lanze mit einem Metallklebeband zu verschließen, sodass ein Durchfluss des eingebrachten Gases nur für die mittlere Bohrung gegeben ist. Nach der anschließenden Einwaage der Materialien für die Legierungsherstellung laut Versuchsplan (siehe Abschnitt 3.2.3) wird der mit den vorbereiteten Metallen befüllte Tiegel an den Flansch geschraubt. Eine aufgesprühte Beschichtung aus Bornitrid vermindert den Abbrand des Tiegelgrafits durch Luftsauerstoff.

Der Positionierung des Aufbaus im MU 700 folgt das Anschließen der Abgas-, Methan- sowie Stickstoffleitungen. Eine  $N_2$ -Spülung des Reaktors mit 2 l/min in Kombination mit einer Sichtkontrolle des Abgasschlauches in der Wasserflasche dient zur Überprüfung der Dichtheit. Durch die Entfernung des Deckels während des Aufheizvorgangs lässt sich das Metall beobachten, wobei eine feuerfeste Abdeckung mit einer Öffnung, durch welche eine Lanze ragt, die inerte Stickstoffatmosphäre im Reaktor gewährleistet (siehe Abbildung 18). Dies stellt eine notwendige Maßnahme dar, da die Prozesstemperatur nahe an den Schmelzpunkten der eingesetzten Materialien liegt und ein vollständiger Phasenübergang angestrebt wird. Eine Beschleunigung des Vorgangs durch Überhitzen auf 1250–1270 °C ist in der Regel zielführend. Befindet sich die gesamte Legierung im flüssigen Zustand, erfolgt nach dem Anbringen des Deckels zusätzlich eine Spülung des Gasraums mit Stickstoff (2 l/min), um die Entfernung etwaiger, im Aufbau verbliebender, unerwünschter Gase sicherzustellen. Dieser Vorgang wird mithilfe des Gasanalysators kontrolliert. Anschließend erfolgt das Absenken der Alsint-Lanze, wobei der Methanfluss vor dem Eintauchen in das Metallbad 0,2 l/min beträgt.



Abbildung 18: Aufschmelzvorgang ohne Deckel des Versuchsaufbaus am MU 700

Die Prozesstemperatur der Schmelze beträgt 1200 °C für die Versuchsreihe des Systems Fe-Si-Mn sowie 1170 °C bzw. 1250 °C für die kinetischen Messungen. Nach dem Erreichen dieser folgen die angeführten Schritte zum Starten des Versuchs:

- Erhöhung des Volumenstrom von Methan auf 0,5 l/min
- Absenken der Stickstoffspülung auf 1 l/min
- Aktivierung der Pumpe des Gasanalysators
- Start der Aufzeichnung der Messwerte über LabVIEW (Messintervall von 10 s)

Während der Durchführung der Versuchsreihe Fe-Si-Mn wird die Position des Thermoelements über dem Schmelzbad alle 10 Minuten um 1 cm in Richtung Deckel geändert, sodass die Temperatur des Gasraums über dem Metall bekannt ist. Nach 60 Minuten Laufzeit ist das Experiment beendet. Lanze und Thermoelemente werden angehoben und ein Abdrehen der Methanzufuhr folgt. Die Stickstoffspülung des Aufbaus bleibt weiterhin für mindestens 10 Minuten aufrecht, sodass gesundheitsschädliche oder explosionsgefährliche Gase entweichen.

Bei den kinetischen Messungen unterscheidet sich die Versuchsdauer, da die Temperatur für 15 min konstant zuerst bei 1170 °C und darauffolgend bei 1250 °C gehalten wird. Die Höhenposition des Thermoelements im Gasraum ist dabei nicht variabel.

Nach vollständigem Abkühlen wird der Aufbau aus dem Ofen gehoben. Zur Entnahme des Kohlenstoffs kommt ein Pinsel zur Anwendung und es erfolgt eine Trennung in die verschiedenen Fraktionen  $C_{\text{Filter}}$ ,  $C_{\text{Flasche}}$  und  $C_{\text{System}}$ , abhängig von dessen Ablagerungsort. Ein Rasterelektronenmikroskop und ein Funkenspektrometer dienen der Analyse des Kohlenstoffs bzw. der verwendeten Legierung.

### 3.2.3 Versuchsplan MU 700

Zur Erstellung des Versuchsplans zur Ermittlung der Einflüsse verschiedener Legierungszusammensetzungen des Systems Fe-Si-Mn kommt die Software MODDE® Pro 13 von Sartorius zum Einsatz. Die Anteile an Mangan und Silizium variieren dabei zwischen 0–15 Atom-% mit dem Ziel, die Wasserstoffausbeute zu maximieren. Insgesamt sind 22 Versuche durchzuführen. Die Benennung dieser erfolgt zur Vereinfachung in der Arbeit nach dem Schema Fe-SiX-MnY, wobei die Variablen X und Y die Fraktionen Silizium bzw. Mangan in Atom-% beschreiben. Ausnahmen davon stellen die vier Referenzuntersuchungen mit Fe-Si7,5-Mn7,5 dar, welche zusätzlich eine Laufnummer erhalten. Eine Auflistung der Experimente mit den entsprechenden Einwaagen ist in Tabelle 6 angeführt.

Bei den kinetischen Messungen handelt es sich um zwei Versuche, bei welchen zuerst nur Eisen und anschließend Fe-Si mit 15 Atom-% Silizium untersucht werden. Diese sind entsprechend als Fe-Kin sowie Fe-Si15-Kin bezeichnet (siehe Tabelle 7).

### 3.3 Untersuchungen am MU 1200

Durch die Versuche im größeren Reaktor im MU 1200 lassen sich mögliche Problematiken der Methanpyrolyse unter Anwendung eines Eisenkatalysators für Industrieanlagen identifizieren. Außerdem erfolgt durch die Veränderung des Inputstroms eine Simulation der mehrstufigen Prozessführung.

#### 3.3.1 Versuchsaufbau

Der Reaktor besteht aus einem Grafitiegel mit einem inneren Durchmesser von 110 mm und befindet sich im Induktionsofen MU 1200 von Indutherm. Da dieser Behälter eine Höhe von 390 mm aufweist, ist eine zweite Spule von einem baugleichen MU 1200 notwendig, um den gesamten Einsatz zu verflüssigen (siehe Abbildung 20). Die Tiefe des Metallbads, bestehend aus Eisen und Silizium, beträgt 300 mm bei 1200 °C. Ähnlich zu den Versuchen am MU 700 verfügt dieses Setup auch über einen Flansch, welcher am Stahlaufbau verschraubt ist sowie über einen abnehmbaren Deckel mit Öffnungen für Gaszufuhr und Temperaturmessungen. Insgesamt kommen hier acht Thermoelemente vom Typ N zur Anwendung, die in der Schmelze 200 mm und 290 mm sowie im Gasraum zwischen 350 und 450 mm in 25 mm Abständen vom Tiegelboden entfernt platziert sind. Ein weiteres zeichnet die Außenwandtemperatur auf. Der Druck über der Schmelze und in der Lanze wird durch zwei Sensoren gemessen. Die verwendete Alsint-Lanze unterscheidet sich nicht von jener am MU 700, jedoch werden durch diese neben Methan gegebenenfalls auch Stickstoff und Wasserstoff eingebracht.

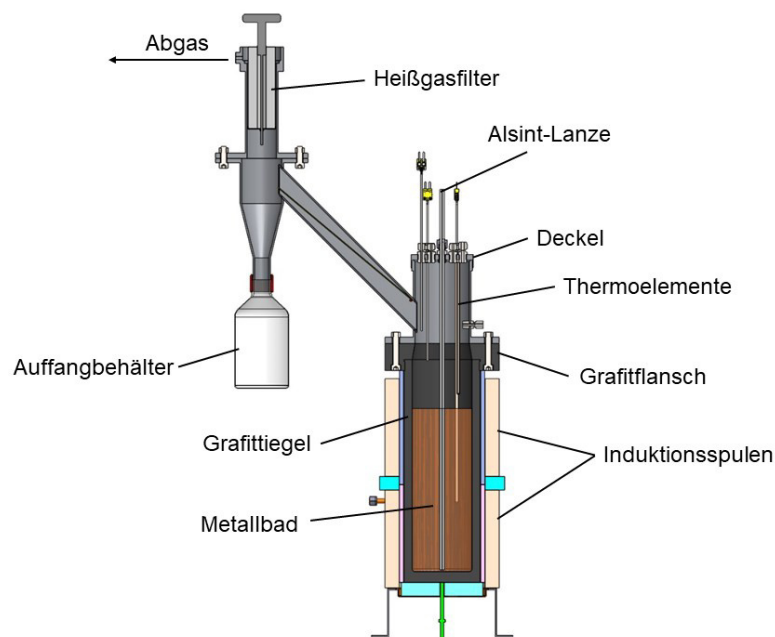


Abbildung 19: Darstellung des modifizierten Versuchsaufbaus am MU 1200 nach Neuschitzer et al. [35]

Das Verbindungsstück zum vertikalen Abtrennrohr ist im Vergleich zum kleineren Aufbau im MU 700 (vgl. Kapitel 3.2.1) schmaler und mit dem Gasstrom steigend angewinkelt, wodurch es zur Vermeidung von größeren Mengen an Metallaustrag kommt. Heißgasfilter, Heizband sowie Auffangflasche befinden sich an äquivalenten Positionen zum bereits beschriebenen Aufbau am MU 700. Das Produktgas gelangt anschließend über einen Heizschlauch in zwei Rückflusskühler, dargestellt in Abbildung 20, die eine Kondensation von langkettigen organischen Verbindungen sicherstellen. Danach teilt sich dieses in drei Ströme auf. Eine Fraktion kommt zum ABB-Abgasanalysator, wo sich wieder  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  als auch  $\text{O}_2$  messen lassen. Des Weiteren erfolgt eine Analyse in einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) zur kontinuierlichen Erfassung von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  sowie von zahlreichen weiteren Kohlenwasserstoffen. Das überschüssige Abgas aus dem Versuch und aus den Analysatoren verbrennt unter einer Abzugshaube.



Abbildung 20: Reaktor mit zusätzlicher Spule (links) und Rückflusskühler (rechts) des Versuchsaufbaus am MU 1200

### 3.3.2 Durchführung

Die notwendigen Vorbereitungsschritte und Zusammensetzungen der Einsatzstoffe sind in Kapitel 3.1 genauer beschrieben. Aufgrund der hohen Metallmasse wird der Tiegel mit Flansch zuvor mit Bornitrid geschichtet und erst im Ofen mit den notwendigen Materialien befüllt. Ist nicht genügend Platz vorhanden, so kommen größere Eisenstücke erst nach dem Aufschmelzen des ersten Einsatzes zur Anwendung. Anschließend folgt die Positionierung des Stahlaufbaus, zu dessen Befestigung vier Schrauben erforderlich sind. Darauf folgend werden die Auffangflasche und der Heizschlauch montiert. Ein Aktivieren der Rückflusskühler durch langsames Aufdrehen der Wasserzuleitung geschieht nach dem Zusammenbau dieser.

Um die Dichtheit des Systems zu gewährleisten, erfolgt nachfolgend das Festziehen aller Verbindungen.



Abbildung 21: Befüllung des Reaktors mit Einsatzstoffen beim Versuchssetup am MU 1200

Im Anschluss werden der Ofen (beide Spulen), der Heizschlauch und das Heizband eingeschaltet. Der Aufbau bleibt während des Aufschmelzvorgangs geöffnet und wie bei der Durchführung am MU 700 kommt eine Abdeckung mit zusätzlicher Stickstoffspülung zum Einsatz. Liegt das Metall vollständig im flüssigen Zustand vor und beträgt die Temperatur stabil  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , so erfolgen eine Unterbrechung der Stickstoffzufuhr, die Befestigung des Deckels vom Aufbau mit Schrauben sowie der Anschluss aller Thermoelemente und der Gaszufuhr. Anschließend sind die Schutzrohre als auch die Lanze bei  $0,2\text{ l N}_2/\text{min}$  Durchfluss langsam abzusenken, bis sich alle Einbauten in gewünschter Position befindet.

Zum Start des Versuchs wird das Eingangsgas auf  $\text{CH}_4$  umgestellt und der Volumenstrom auf  $2\text{ l/min}$  erhöht. Danach erfolgt das Einschalten der Pumpe des ABB-Gasanalytators und die Aufzeichnung der Versuchsparameter über LabVIEW beginnt. Die Messung mit dem FTIR lässt sich über einen separaten Computer starten. Das jeweilige Experiment läuft entweder  $260\text{ min}$  ohne Änderung von Parametern oder es kommt laut Versuchsplan (siehe Abschnitt 3.3.3) zur Einstellung von verschiedenen  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ -Verhältnissen. Bei Letzterem ist der Versuch zuerst für  $50\text{ min}$  mit reinem  $\text{CH}_4$  zu betreiben, sodass eine Basisumsetzung ersichtlich wird.

Nach Abschließen der Messung, Abstellen des Ofens, der Heizungen und der Analytoren folgen Abbau und Probenahme. Das Wasser im Rückflusskühler wird abgelassen und nach Entfernung der Restfeuchtigkeit verwogen. Anschließend sind die Ablagerungen mit Aceton auszuwaschen und in einem speziellen Behälter zu entsorgen. Gesäubert werden die Rückflusskühler erneut verwogen. Die Differenz ergibt nun die Masse an Kondensat. Die Kohlenstoffentnahme geschieht äquivalent zu jener im Kapitel 3.2.2 beschriebenen.

### 3.3.3 Versuchsplan MU 1200

Insgesamt erfolgt die Durchführung von zwei Versuchen am Aufbau des MU 1200. Beim ersten wird eine Eisen-Silizium-Legierung mit 2,5 Atom-% Si genutzt und dieser läuft 260 min ohne Änderung jeglicher Parameter ab. Zweiterer verwendet ebenfalls ein Eisen-Silizium-Bad jedoch mit 12,5 Atom-% Si. Dabei wird die Messung zuerst unter Einsatz von reinem Methan für 50 min aufgezeichnet und anschließend kommt Mischgas mit bestimmten  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ -Verhältnissen zur Anwendung. Die Messzeit beträgt jeweils 10 Minuten. Der eingebrachte Gas-Volumenstrom stellt das Produkt eines hypothetischen Vorprozesses mit bestimmter Umsetzung dar, wodurch sich ein mehrstufiges Verfahren simulieren lässt. Die Zusammensetzungen der beim zweiten Experiment eingebrachten Gasmischungen sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Die Benennung des jeweiligen Experiments in den folgenden Kapiteln lautet Fe-Si<sub>2,5</sub>-1200 sowie Fe-Si<sub>12,5</sub>-1200 und die benötigten Massen sind in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 5: Versuchsplan für die Untersuchungen mit unterschiedlichen Mischgaszusammensetzungen am MU 1200

Umsetzung vorgeschafter Stufen	Berechnete Gaszusammensetzung		Input Volumenstrom (Normbedingungen)	
	[%]	$\text{CH}_4$ [Vol.-%]	$\text{H}_2$ [Vol.-%]	$\text{CH}_4$ [l/min]
0	100	0	2,00	0,00
10	81,8	18,2	1,64	0,36
20	66,7	33,3	1,33	0,67
40	42,9	57,1	0,86	1,14
50	33,3	66,7	0,67	1,33
60	25,0	75,0	0,50	1,50
70	17,7	82,4	0,35	1,65
80	11,1	88,9	0,22	1,78
90	5,3	94,7	0,11	1,89
94	3,1	96,9	0,06	1,94

## 3.4 Berechnungen

In diesem Kapitel sind die für diese Arbeit durchgeführten Kalkulationen gezeigt. Zu Beginn ist die Ermittlung der einzuwiegenden Massen für die Legierungsherstellung und anschließend die Herleitung der Formel zur Bestimmung der Wasserstoffausbeute sowie der Methanumsetzung angeführt. Des Weiteren wird das Vorgehen bei den kinetischen Berechnungen erläutert. Danach sind die Phasendiagramme, die den Einfluss von Silizium

und Mangan auf das System Eisen-Kohlenstoff zeigen, dargestellt. Diese Gleichgewichtsbetrachtung erfolgt mit Hilfe der Software FactSage™ 8.2.

### 3.4.1 Massenberechnung zur Legierungserstellung

Im ersten Schritt erfolgt die Umrechnung der Molanteile der Legierungskomponenten auf die jeweiligen Massenanteile (vgl. Gleichung (13)):

$$w_x = \frac{x_x \cdot M_x}{\sum_{i=0}^n (w_i \cdot M_i)} \quad (13)$$

$w_x$  ..... Massenanteil des Stoffes x [-]

$x_x$  ..... Molanteil des Stoffes x [-]

$M_x$  ..... Molmasse des Stoffes x [g/mol]

Des Weiteren muss die Dichte der einzelnen Stoffe im flüssigen Zustand bei Versuchstemperatur bekannt sein. Dazu erfolgt in Gleichung (14) vereinfacht die Annahme, dass diese eine lineare Abhängigkeit zur Temperatur besitzt. Die Gleichung und dafür herangezogenen Daten stammen von Gale und Totemeier [60].

$$\rho_x = \rho_{M,x} + \Delta\rho_x \cdot (T_{M,x} - T) \quad (14)$$

$\rho_x$  ..... Dichte des Stoffes x bei Versuchstemperatur [kg/m<sup>3</sup>]

$\rho_{M,x}$  ..... Dichte des Stoffes x im flüssigen Zustand beim Schmelzpunkt [kg/m<sup>3</sup>] [60]

$\Delta\rho_x$  ..... Dichteänderung des Stoffes x bei Temperaturänderung [kg/(m<sup>3</sup>·K)]

$T_{M,x}$  ..... Schmelztemperatur des Stoffes x [K]

$T$  ..... Versuchstemperatur [K]

Die Dichte der gesamten Legierung ergibt sich nun durch Gleichung (15).

$$\rho_L = \frac{1}{\frac{w_{Fe}}{\rho_{Fe}} + \frac{w_{Si}}{\rho_{Si}} + \frac{w_{Mn}}{\rho_{Mn}}} \quad (15)$$

$\rho_L$  ..... Dichte der Legierung bei Versuchstemperatur [kg/m<sup>3</sup>]

$w_{Fe}, w_{Si}$  ..... Massenanteile von Eisen und Silizium [-]

$\rho_{Fe}, \rho_{Si}, \rho_{Mn}$  ..... Dichten von Eisen, Silizium und Mangan bei Versuchstemperatur [kg/m<sup>3</sup>]

Über die erhaltene Dichte des Metallbads bei Versuchstemperatur kann mit dem zu füllenden Volumen im zylinderförmigen Tiegel die Gesamtmasse der Legierung mit der Formel (16) bestimmt werden:



$$m_{\text{ges}} = V_L \cdot \rho_L = h_L \cdot \left(\frac{d_T}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \rho_L \quad (16)$$

$V_L$  ..... Volumen des Metallbads [ $\text{m}^3$ ]

$h_L$  ..... Höhe des Metallbads [m]

$d_T$  ..... Innerer Durchmesser des Tiegels [m]

$m_{\text{ges}}$  ..... Gesamtmasse der Legierung [kg]

Anschließend lassen sich mit den aus Formel (13) ermittelten Massenanteilen und der Gesamtmasse des Metallbads die einzelnen Massen der Elemente laut Gleichung (17) berechnen:

$$m_x = m_{\text{ges}} \cdot w_x \quad (17)$$

$m_x$  ..... Masse eines Stoffes x [kg]

Da sich die Einsatzmaterialien nicht aus den Reinstoffen der einzelnen Elemente zusammensetzen, sondern bereits bestehende Legierungen sind, hat die Ermittlung der einzuwiegenden Massen über Gleichung (18) zu erfolgen. Diese wird iterativ gelöst.

$$m_{\text{Ex}} = \frac{m_x - (m_{\text{Ey}} \cdot w_{x,y} + m_{\text{Ez}} \cdot w_{x,z})}{w_{x,x}} \quad (18)$$

$m_{\text{Ex}}$  ..... Masse des Einsatzmaterials für den Stoff x [kg]

$w_{x,y}$  ..... Massenanteil des Stoffes x im Einsatzmaterial für den Stoff y [-]

### 3.4.2 Berechnung der Wasserstoffausbeute

Die Wasserstoffkonzentration im Produktgas ist aufgrund der Gasanalyse bekannt und kann, angenommen die Gase verhalten sich ideal, entsprechend der Formel (19) angeschrieben werden.

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{\dot{V}_{\text{A, H}_2}}{\dot{V}_{\text{A, H}_2} + \dot{V}_{\text{A, CH}_4} + \dot{V}_{\text{A, N}_2}} \quad (19)$$

$\varphi_{\text{H}_2}$  ..... Konzentration von  $\text{H}_2$  im Abgas [-]

$\dot{V}_{\text{A, X}}$  ..... Volumenstrom des Stoffes X im Abgas [l/min]

Da sich ein Mol Methan in zwei Mole Wasserstoff zersetzt, ist die Berechnung von  $\dot{V}_{\text{A, H}_2}$  über Gleichung (20) möglich.



$$\dot{V}_{A, H_2} = \dot{V}_{E, H_2} + \dot{V}_{E, CH_4} \cdot \frac{X_{H_2}}{100} \cdot 2 \quad (20)$$

$\dot{V}_{E, X}$  ..... Volumenstrom des Stoffes X eingebracht [l/min]

$X_{H_2}$  ..... Wasserstoffausbeute [%]

Der Volumenstrom des Methans im Abgas ergibt sich aus Formel (21).

$$\dot{V}_{A, CH_4} = \dot{V}_{E, CH_4} \cdot \left(1 - \frac{X_{H_2}}{100}\right) \quad (21)$$

Stickstoff ist ein inertes Gas und nimmt daher an keiner Reaktion teil. Folglich ist der Volumenfluss im Abgas gleich dem eingebrachten. Durch Einsetzen der Beziehungen (20) sowie (21) in die Gleichung (19) ergibt sich nach einigen Umformoperationen die gesuchte Wasserstoffausbeute mit der Formel (22), wobei sich kein  $H_2$  im Aufgabestrom befindet.

$$X_{H_2} = 100 \cdot \frac{\varphi_{H_2} \cdot (\dot{V}_{E, CH_4} + \dot{V}_{N_2})}{\dot{V}_{E, CH_4} \cdot (2 - \varphi_{H_2})} \quad (22)$$

### 3.4.3 Berechnung der Methanumsetzung

Die Ermittlung der Methanumsetzung erfolgt äquivalent zur Berechnung der Wasserstoffausbeute. Die bekannte  $CH_4$ -Konzentration im Abgas lässt sich mit Gleichung (23) beschreiben.

$$\varphi_{CH_4} = \frac{\dot{V}_{A, CH_4}}{\dot{V}_{A, H_2} + \dot{V}_{A, CH_4} + \dot{V}_{A, N_2}} \quad (23)$$

Die zuvor gezeigten Beziehungen (20) und (21) behalten auch bei Einsetzen von  $X_{CH_4}$  statt  $X_{H_2}$  ihre Gültigkeit, weshalb diese in Verbindung mit der Gleichung (23) und unter Berücksichtigung der Mischgasaufgabe die Formel (24) ergeben.

$$X_{CH_4} = 100 \cdot \frac{\dot{V}_{E, CH_4} - \varphi_{CH_4} \cdot (\dot{V}_{E, CH_4} + \dot{V}_{E, N_2} + \dot{V}_{E, H_2})}{\dot{V}_{E, CH_4} \cdot (1 + \varphi_{CH_4})} \quad (24)$$

$\varphi_{CH_4}$  ..... Konzentration von  $CH_4$  im Abgas [-]

$X_{CH_4}$  ..... Umsetzung bezogen auf  $CH_4$  [%]

### 3.4.4 Kinetische Berechnungen

Das Ziel der kinetischen Berechnungen stellt die Ermittlung der Aktivierungsenergie bei Anwendung verschiedener Katalysatoren dar. Hierzu wird die Annahme getroffen, dass der Einfluss des Gasraums über der Schmelze bei allen untersuchten Legierungen in etwa gleich ist. Zuerst kommt die in Kapitel 2.2.6 beschriebene Arrhenius-Gleichung (12) zum Einsatz.

Mit der Voraussetzung, dass entlang des Reaktors im Metallbad keine Vermischung des Gases stattfindet, lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  über Gleichung (25) beschreiben. Diese Formel nach Levenspiel [51] ist für Reaktionen der ersten Ordnung bei Pfropfenströmung gültig.

$$k \cdot \tau = (1 + \varepsilon_A) \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - X_{\text{CH}_4}}\right) - \varepsilon_A \cdot X_{\text{CH}_4} \quad (25)$$

$\varepsilon_A$ ..... Expansionsfaktor [-]

$\tau$  ..... Verweilzeit [s]

Der Expansionsfaktor stellt die relative Volumenänderung bei vollständiger Umsetzung des Reaktanden, in diesem Fall  $\text{CH}_4$ , im Verhältnis zum ursprünglichen Volumen des Systems dar. Der beschriebene Parameter ist in Gleichung (26) definiert. [51]

$$\varepsilon_A = \frac{V_{(X_A = 1)} - V_{(X_A = 0)}}{V_{(X_A = 0)}} \quad (26)$$

$V_{(X_A)}$ ..... Gasvolumen bei Umsetzung  $X$  des Reaktanden  $A$  [ $\text{m}^3$ ]

Die Verweilzeit gibt an, wie lange sich das Gas in der Schmelze befindet. Dazu findet die Formel (27) Anwendung.

$$\tau = \frac{h_L}{v_B} \quad (27)$$

$v_B$ ..... Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblase [m/s]

Für die folgenden Berechnungen kommt die Formel (28) zur Ermittlung der Gasgeschwindigkeit in flüssigen Metallen, vorgeschlagen von Andreini et al. [61], zum Einsatz, wobei die gegenseitige Beeinflussung der Blasen nicht beachtet wird.

$$v_B = 0,2969 \cdot (d_B)^{0,316} \quad (28)$$

$d_B$  ..... Durchmesser der Gasblase [m]

Der Gasblasendurchmesser ist von vielen Faktoren abhängig und in der Literatur existieren zahlreiche Theorien und Ansätze, die versuchen diesen mathematisch zu beschreiben. In dieser Arbeit kommen vier unterschiedliche Formeln zur Anwendung, wodurch sich deren Auswirkung auf das Ergebnis abschätzen lässt. Die Gleichung (29) nach Tate [62] berücksichtigt das Durchflussvolumen nicht, da er davon ausgeht, dass ein höherer Gasstrom nur zu einer vermehrten Blasenanzahl führt. [63]

$$d_B = \left( \frac{6 \cdot \sigma \cdot d_{Li}}{\rho_L \cdot g} \right)^{1/3} \quad (29)$$

$\sigma$ ..... Oberflächenspannung [kg/s<sup>2</sup>]

$d_{Li}$ ..... Durchmesser Lanzenöffnung [m]

$g$ ..... Erdbeschleunigung [m/s<sup>2</sup>]

Im Gegensatz dazu folgt die Formel (30) von Davidson und Amick [64], die annimmt, dass eine Durchflussänderung die Blasengröße beeinflusst, jedoch die Blasenfrequenz gleich bleibt.

$$d_B = 0,0054 \cdot \left( 10^7 \cdot \dot{V} \cdot d_{Li}^{0,5} \right)^{0,289} \quad (30)$$

Eine Mischung aus beiden Ansichten bietet Mersmann [65] mit der Gleichung (31).

$$d_B = 0,01 \cdot \left\{ \frac{3 \cdot 10^6 \cdot \sigma \cdot d_{Li}}{\rho_L \cdot g} + \left[ \left( \frac{3 \cdot 10^6 \cdot \sigma \cdot d_{Li}}{\rho_L \cdot g} \right)^2 + \frac{10^7 \cdot \dot{V} \cdot d_{Li}}{g} \right]^{0,5} \right\}^{0,33} \quad (31)$$

Zuletzt findet noch die Formel (32) nach Mori et al. [66] Anwendung. Diese lässt sich mit der Gleichung (30) vergleichen, wobei Untersuchungen an Eisenschmelzen zu Grunde liegen.

$$d_B = \left[ \left( 10^6 \cdot \frac{6 \cdot \sigma \cdot d_{Li}}{\rho_L \cdot g} \right)^2 + 0,0242 \cdot \left( 10^{14} \cdot \dot{V}^2 \cdot d_{Li} \right)^{0,867} \right]^{1/6} \quad (32)$$

### 3.4.5 Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm mit Silizium und Mangan

Die Prozesstemperaturen bei den Versuchen befinden sich nahe dem eutektischen Punkt einer Eisen-Kohlenstofflegierung. Daher erweist es sich als sinnvoll, Phasendiagramme bei der Erstellung der Versuchspläne zu betrachten. Abbildung 22 zeigt beispielhaft die Auswirkungen von unterschiedlichen Gehalten an Silizium und Mangan auf das Fe-C-System. Zur Berechnung dieser Zustandsschaubilder kommt das Programm FactSage™ 8.2 mit den Datenbanken FactPS sowie FSstel zur Anwendung. Der Druck bleibt konstant bei 1 bar und

die Temperatur ist auf der Ordinate im Bereich von 500–1600 °C aufgetragen. Die Angabe des Massenanteils von Kohlenstoff in Eisen erfolgt auf der Abszisse. Zum besseren Vergleich verlaufen rote Hilfslinien vom eutektischen Punkt zu den Achsen. Die gewählten Anteile von Si sowie Mn in den dargestellten Diagrammen entsprechen jeweils 7,5 Atom-% bei 4,35 Gew.-% C in Fe.

Es zeigt sich, dass Silizium den Schmelzpunkt des Eutektikums leicht erhöht und zu niedrigeren Kohlenstoffgehalten verschiebt. Demgegenüber führt die Anwesenheit von Mangan dazu, dass sich der eutektische Punkt bei ähnlichen bzw. geringfügig höheren C-Gehalten befindet und zu einer geringeren Liquidustemperatur absinkt. Außerdem kommt es zur Hemmung der Grafitbildung, wodurch Zementit als stabile Phase vorliegt. In Gegenwart beider Komponenten überwiegt der Einfluss von Si, jedoch in einer weniger ausgeprägten Form.

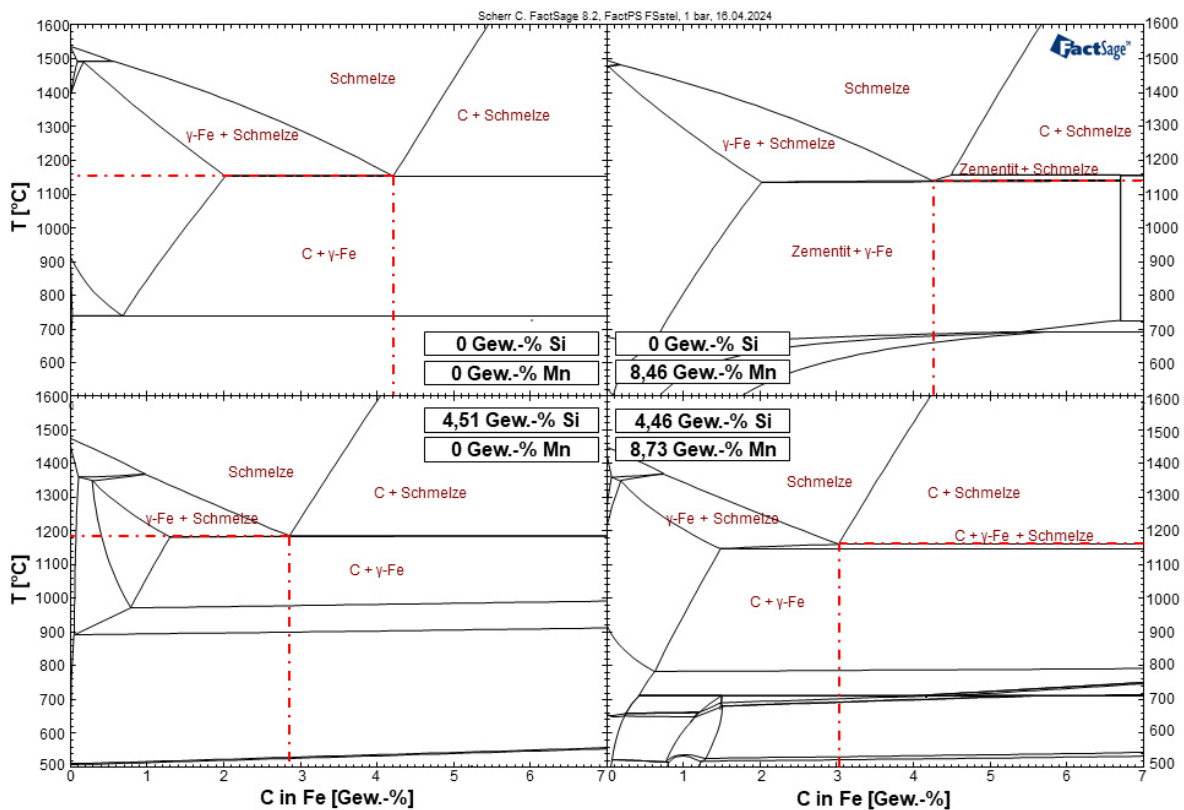


Abbildung 22: Einfluss von unterschiedlichen Silizium- und Mangangehalten auf das Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramm

## 4 Ergebnisse

Die Resultate der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuche und Berechnungen sind auf den folgenden Seiten veranschaulicht. Die Metallbadzusammensetzungen, umgerechnet auf Massengehalte und die entsprechenden Einwaagen, finden sich zu Beginn. Anschließend ist die Auswertung der Untersuchungen gemäß den Versuchsplänen 3.2.3 sowie 3.3.3 angeführt. Zum Abschluss werden die Analysen des Kohlenstoffs und der Eisenlegierungen angeführt.

### 4.1 Legierungsherstellung

Die Berechnung der Gehalte und der einzuwiegenden Massen erfolgt anhand der Gleichungen (13)–(18). Die angenommenen Dichten der Stoffe befinden sich im Anhang 10.2.3 und die Zusammensetzungen der Einsatzmaterialien sind im Kapitel 3.1 bzw. 4.6 angegeben. Tabellen 6 und 7 zeigen die Ergebnisse.

Tabelle 6: Ergebnisse der Legierungsberechnungen für das System Fe-Si-Mn (MU 700)

Versuch	Gehalt [Gew.-%]			Soll-Einwaage [g]		
	FeC	Si	Mn	FeC*	FeSi	FeMn
Fe	100,00	0,00	0,00	1729,6 <sup>(1)</sup>	0,0	0,0
Fe-Si5-Mn5	91,27	2,95	5,78	1445,4 <sup>(1)</sup>	57,9	100,5
Fe-Si10-Mn5	88,06	6,04	5,90	1290,9 <sup>(3)</sup>	108,0	116,3
Fe-Si5-Mn10	85,59	2,93	11,48	1314,5 <sup>(1)</sup>	56,7	218,0
Fe-Si10-Mn10	82,28	5,99	11,72	1184,0 <sup>(1)</sup>	114,0	213,0
Fe-Si2,5-Mn2,5	95,66	1,47	2,87	1561,9 <sup>(3)</sup>	31,1	61,0
Fe-Si12,5-Mn2,5	89,35	7,66	3,00	1285,3 <sup>(3)</sup>	148,0	57,5
Fe-Si2,5-Mn12,5	84,40	1,45	14,15	1300,8 <sup>(2)</sup>	26,8	279,6
Fe-Si12,5-Mn12,5	77,69	7,55	14,76	1049,1 <sup>(2)</sup>	139,8	266,3
Fe-Si15	90,68	9,32	0,00	1282,3 <sup>(3)</sup>	176,9	0,0
Fe-Mn15	83,25	0,00	16,75	1303,0 <sup>(2)</sup>	0,0	340,6
Fe-Si15-Mn15	73,04	9,12	17,84	946,8 <sup>(1)</sup>	164,9	315,1
Fe-Mn5	94,34	0,00	5,66	1566,2 <sup>(3)</sup>	0,0	123,4
Fe-Si15-Mn10	78,83	9,19	11,98	1044,4 <sup>(3)</sup>	170,1	222,4
Fe-Si5	97,02	2,98	0,00	1558,2 <sup>(2)</sup>	58,6	0,0
Fe-Si10-Mn15	76,59	5,95	17,46	1050,9 <sup>(2)</sup>	111,8	323,7
Fe-Si7,5-Mn7,5 (1)	86,81	4,46	8,73	1294,8 <sup>(2)</sup>	86,4	159,4
Fe-Si7,5-Mn7,5 (2)	86,81	4,46	8,73	1291,2 <sup>(3)</sup>	89,5	175,6
Fe-Si7,5-Mn7,5 (3)	86,81	4,46	8,73	1291,2 <sup>(3)</sup>	89,5	175,6
Fe-Si7,5-Mn7,5 (4)	86,81	4,46	8,73	1291,2 <sup>(3)</sup>	89,5	175,6
Fe-Mn10	88,76	0,00	11,24	1433,5 <sup>(2)</sup>	0,0	224,7
Fe-Si10	93,92	6,08	0,00	1415,7 <sup>(3)</sup>	121,3	0,0

\*Hochzahlen geben die eingesetzte Charge des Eisens laut Kapitel 4.6 an

Tabelle 7: Ergebnisse der Legierungsberechnungen für die kinetischen Messungen sowie die Untersuchungen am MU 1200

Versuch	Gehalt [Gew.-%]		Soll-Einwaage [g]	
	FeC	Si	FeC*	FeSi
Fe-Kin	100	0,00	1711,4 <sup>(4)</sup>	0,0
Fe-Si15-Kin	90,68	9,32	1285,6 <sup>(4)</sup>	174,3
Fe-Si2,5-1200	98,53	1,47	20074,4 <sup>(4)</sup>	346,3
Fe-Si12,5-1200	92,31	7,69	16582,0 <sup>(4)</sup>	1804,1

\*Hochzahlen geben die eingesetzte Charge des Eisens laut Kapitel 4.6 an

## 4.2 Untersuchung des Systems Fe-Si-Mn

Das Ziel der Untersuchung unterschiedlicher Fe-Si-Mn-Legierungen ist die Abschätzung der Auswirkung der einzelnen Legierungsbestandteile auf die Methanumsetzung sowie Wasserstoffausbeute. Tabelle 8 zeigt die Mittelwerte der wichtigsten Messdaten.

Tabelle 8: Durchschnitt der Wasserstoffausbeute, Methanumsetzung und Temperatur der Schmelze

Versuch	Durchschnitt über Versuchsdauer mit Standardabweichung					
	H <sub>2</sub> -Ausbeute [%]		CH <sub>4</sub> -Umsetzung [%]		Temperatur der Schmelze* [°C]	
Fe	33,6	± 2,12	41,7	± 2,77	1204,5	± 1,84
Fe-Si5-Mn5	39,5	± 1,30	46,3	± 1,57	1201,3	± 2,17
Fe-Si10-Mn5	33,9	± 4,72	35,5	± 4,94	1202,8	± 2,15
Fe-Si5-Mn10	36,7	± 2,22	39,1	± 2,19	1201,0	± 4,26
Fe-Si10-Mn10	46,0	± 1,45	51,6	± 1,70	1202,5	± 3,27
Fe-Si2,5-Mn2,5	28,8	± 1,97	30,2	± 2,12	1202,8	± 2,58
Fe-Si12,5-Mn2,5	41,2	± 2,88	42,2	± 2,93	1202,5	± 2,62
Fe-Si2,5-Mn12,5	22,3	± 1,17	27,5	± 1,86	1204,3	± 2,66
Fe-Si12,5-Mn12,5	45,0	± 4,08	46,1	± 4,36	1201,7	± 3,28
Fe-Si15	48,6	± 1,87	51,9	± 2,04	1204,0	± 2,50
Fe-Mn15	28,6	± 3,49	32,9	± 4,03	1200,8	± 2,01
Fe-Si15-Mn15	58,7	± 3,79	70,7	± 6,37	1202,5	± 4,46
Fe-Mn5	51,2	± 7,09	53,3	± 7,35	1203,8	± 2,47
Fe-Si15-Mn10	50,4	± 5,08	51,3	± 5,21	1202,7	± 2,54
Fe-Si5	28,8	± 1,58	37,1	± 1,96	1202,3	± 1,67
Fe-Si10-Mn15	41,6	± 4,09	42,5	± 4,27	1204,3	± 2,01
Fe-Si7,5-Mn7,5 (1)	35,0	± 2,25	42,2	± 2,48	1202,6	± 2,58
Fe-Si7,5-Mn7,5 (2)	44,0	± 1,64	49,4	± 1,64	1202,1	± 1,98
Fe-Si7,5-Mn7,5 (3)	36,6	± 2,18	38,2	± 2,09	1204,3	± 2,31
Fe-Si7,5-Mn7,5 (4)	33,7	± 2,24	37,2	± 2,48	1201,5	± 2,75
Fe-Mn10	26,1	± 2,88	28,8	± 3,12	1199,7	± 2,49
Fe-Si10	38,8	± 2,52	41,6	± 2,77	1201,8	± 1,98

\*Temperaturdurchschnitt bezieht sich auf die ersten 50 Minuten des Versuchs

Der Kohlenstoffgehalt der Legierungen beträgt etwa 4,3 Gew.-% bezogen auf den Eisenanteil. Zur Auswertung erfolgt die Anwendung der Software MODDE® Pro 13 von Sartorius. Die Ergebnisse basieren dabei auf den durchschnittlichen Wasserstoffausbeuten bei einer Versuchsdauer von 60 min. Beim Vergleich dieser mit Mittelwerten über 10 min sowie 30 min ist kein signifikanter Unterschied erkennbar und diese sind daher nicht weiter angeführt. Zur Anpassung der Daten kommt das Modell der multiplen linearen Regression (MLR) zum Einsatz. Abbildung 23 zeigt ein Konturdiagramm, in welchem die berechneten Prognosewerte für die Wasserstoffausbeute unterschiedlicher Legierungen des Fe-Si-Mn-Systems dargestellt sind. Fe-Mn5 weicht sehr stark von den erwarteten Ergebnissen ab und weist extremen Metallauswurf auf, weshalb dieser Versuch nicht berücksichtigt wird.

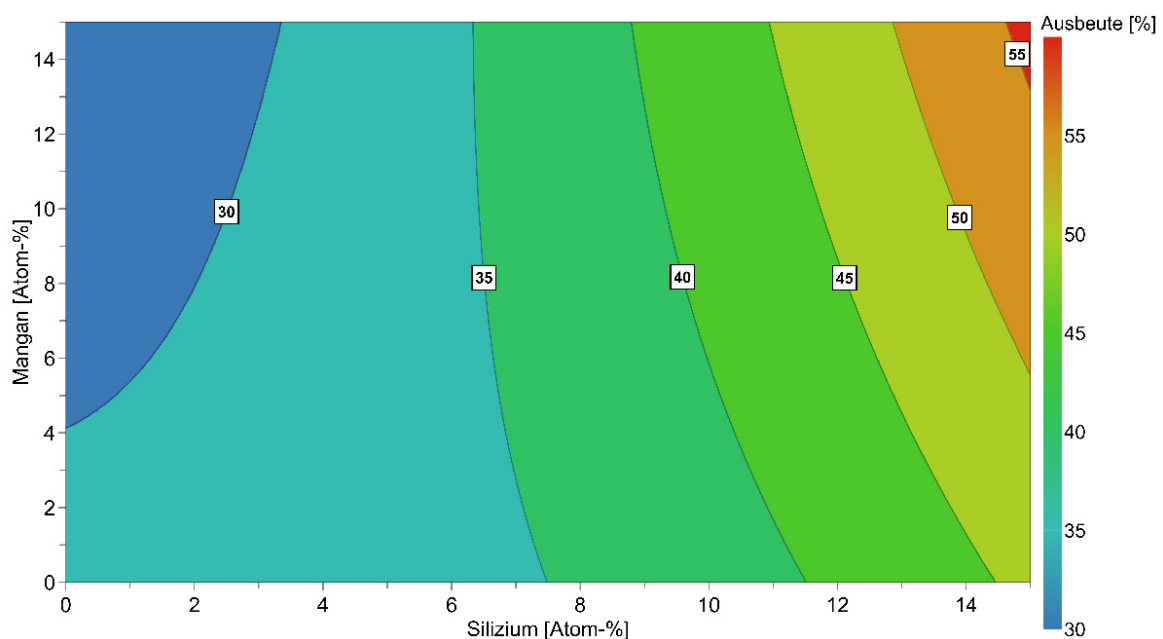


Abbildung 23: Konturdiagramm der Prognosewerte für die Wasserstoffausbeute bei variablen Silizium- und Mangankonzentrationen in Fe-Si-Mn am Aufbau MU 700

In Abbildung 24 ist die gemessene Auswirkung des Siliziumanteils in der Legierung auf die Wasserstoffausbeute veranschaulicht, bei welchem die gepunkteten Linien das 95 %-Konfidenzintervall begrenzen. Die mittlere durchgezogene Linie gibt den prognostizierten Wert wieder.

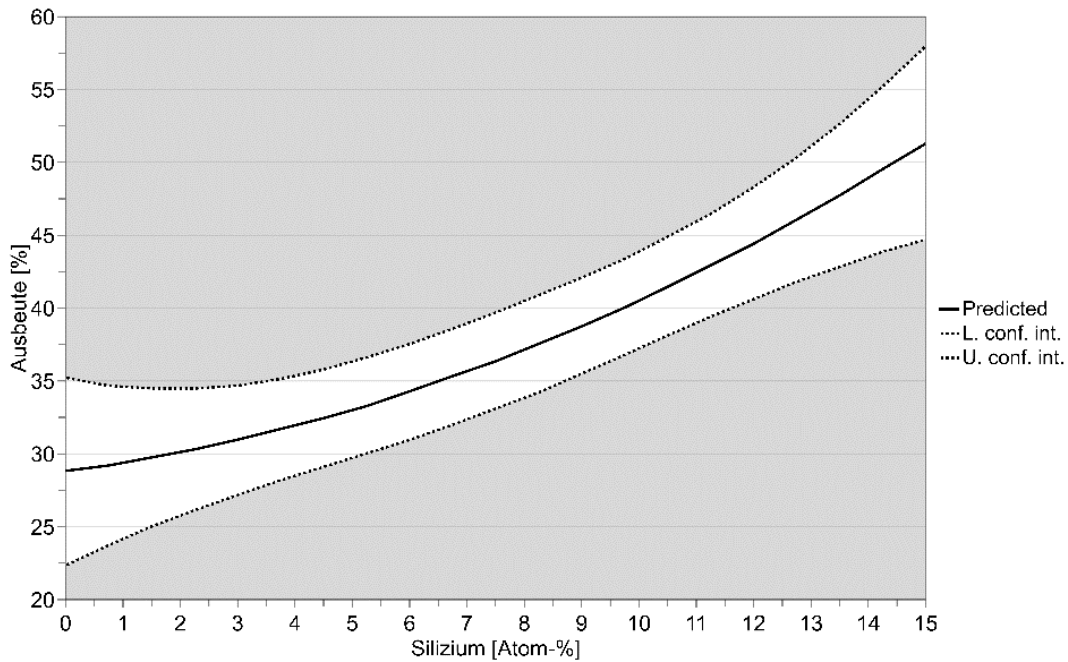


Abbildung 24: 95 %-Konfidenzintervall der gemessenen Auswirkung von Silizium auf die Wasserstoffausbeute mit Mn-Anteilen laut Versuchsplan

Für Mangan folgt in Abbildung 25 dieselbe Darstellung, wobei sich die Grenzen deutlich weiter auseinander befinden. Außerdem weist die Kurve des vorhergesagten Werts eine geringere Steigung bei zunehmendem Anteil an Mn auf.

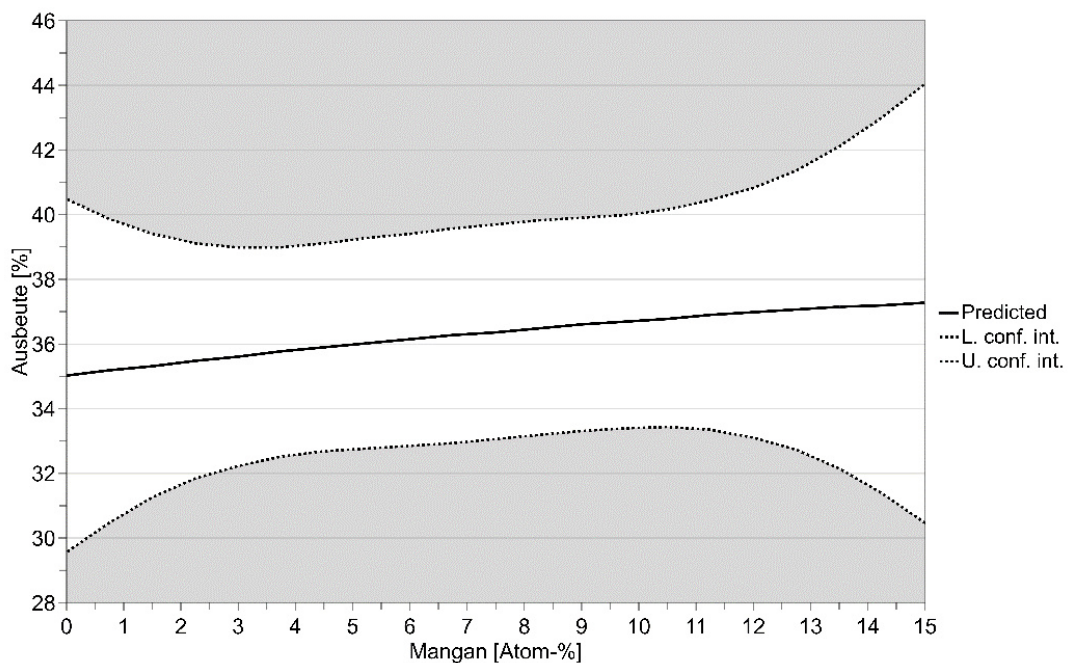


Abbildung 25: 95 %-Konfidenzintervall der gemessenen Auswirkung von Mangan auf die Wasserstoffausbeute mit Si-Anteilen laut Versuchsplan



Wie bereits im Konturdiagramm angedeutet, erzielen hohe Anteile an Silizium in Verbindung mit Mangan bessere Ergebnisse. Dieser Effekt lässt sich anhand von Abbildung 26 deutlich darstellen.

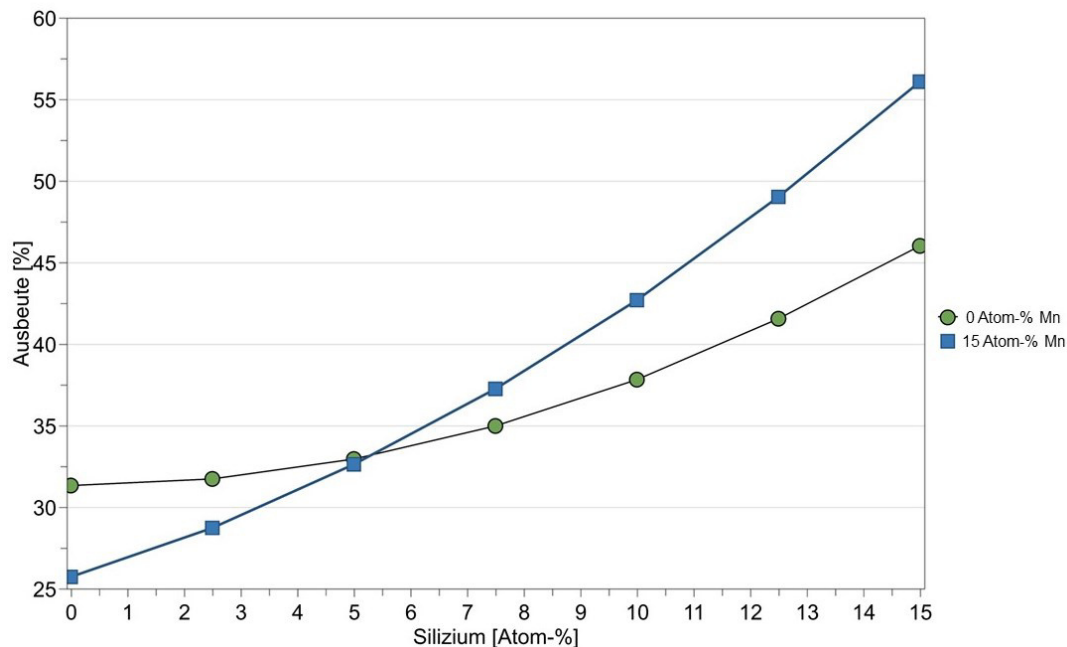


Abbildung 26: Erwarteter Effekt von Silizium auf die Wasserstoffausbeute bei 0 Atom-% und 15 Atom-% Mangan im System Fe-Si-Mn

### 4.3 Untersuchung der Kinetik

Die zur Berechnung der Blasengröße notwendigen Werte sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass in der Literatur keine eindeutigen Angaben zur Oberflächenspannung der hier verwendeten Metallbäder Fe und Fe-Si15 bei der Temperatur 1170–1250 °C existieren. Die angenommenen Oberflächenspannungen befinden sich im Bereich derer von Gusseisen mit 1,1–1,5 kg/s<sup>2</sup> bei 1200 °C [67]. Hinzu kommt, dass diese mit steigendem Siliziumgehalt und niedrigeren Temperaturen sinkt. Die Auswirkung einer möglichen Abweichung auf das Ergebnis ist in Kapitel 5 diskutiert. [67–70]

Tabelle 9: Parameter zur Bestimmung der Gasblasengröße

Metallbad	Temperatur [K]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Oberflächenspannung [kg/s <sup>2</sup> ]	Volumenfluss (bei Betriebsbedingungen) [m <sup>3</sup> /s]
Fe	1443,15	7351,95	1,40	4,40 · 10 <sup>-5</sup>
Fe	1523,15	7281,55	1,42	4,65 · 10 <sup>-5</sup>
Fe-Si15	1443,15	6289,45	1,35	4,40 · 10 <sup>-5</sup>
Fe-Si15	1523,15	6227,62	1,37	4,65 · 10 <sup>-5</sup>

Zur Ermittlung des Durchmessers der entstehenden Blasen finden die Formeln (29)–(32) Anwendung. Die Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen.

Tabelle 10: Resultate der Berechnung des Blasdurchmessers nach Tate [62], Davidson und Amick [64], Mersmann [65] sowie Mori et al. [66]

Metallbad	Temperatur [K]	Gasblasendurchmesser [cm]			
		Tate	Davidson & Amick	Mersmann	Mori et al.
Fe	1443,15	0,453	1,119	0,626	1,116
Fe	1523,15	0,457	1,137	0,631	1,133
Fe-Si15	1443,15	0,472	1,119	0,632	1,116
Fe-Si15	1523,15	0,476	1,137	0,638	1,133

Die mit Gleichung (28) kalkulierten Aufstiegsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 11 angeführt.

Tabelle 11: Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblasen

Metallbad	Temperatur [K]	Aufstiegsgeschwindigkeit [cm/s] bei der Blasengröße nach			
		Tate [62]	Davidson & Amick [64]	Mersmann [65]	Mori et al. [66]
Fe	1443,15	23,12	30,77	25,60	30,73
Fe	1523,15	23,18	30,92	25,67	30,89
Fe-Si15	1443,15	23,42	30,77	25,68	30,74
Fe-Si15	1523,15	23,48	30,92	25,76	30,89

Mit den berechneten Aufstiegsgeschwindigkeiten und der Annahme, dass diese über die Höhe des Metallbads konstant bleiben ist es nun möglich, die Verweilzeit einer Gasblase in der flüssigen Legierung über die Formel (27) zu bestimmen. Tabelle 12 stellt das Resultat dar.

Tabelle 12: Verweilzeit der Gasblase im Metallbad

Metallbad	Temperatur [K]	Verweilzeit [s] bei der Blasengröße nach			
		Tate [62]	Davidson & Amick [64]	Mersmann [65]	Mori et al. [66]
Fe	1443,15	0,303	0,228	0,273	0,228
Fe	1523,15	0,302	0,226	0,273	0,227
Fe-Si15	1443,15	0,299	0,228	0,273	0,228
Fe-Si15	1523,15	0,298	0,226	0,272	0,227

Zu Veranschaulichung erfolgt die zusammenfassende Auflistung der über die Messdauer gemittelten Temperatur, deren Kehrwert, der durchschnittlichen Methanumsetzung sowie der mit Gleichung (25) bestimmten Geschwindigkeitskonstante in Tabelle 13.

Tabelle 13: Über die Messdauer gemittelte Temperaturen, deren Kehrwert, die durchschnittlichen Umsetzungen sowie die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der Versuche Fe-Kin und Fe-Si15-Kin

Metallbad	Temperatur [K]	Umsetzung [%]	1/T [K <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeitskonstante [s <sup>-1</sup> ] bei der Blasengröße nach			
				Tate [62]	Davidson & Amick [64]	Mersmann [65]	Mori et al. [66]
Fe	1443,29	18,57	6,93·10 <sup>-4</sup>	0,744	0,990	0,824	0,989
Fe	1524,11	45,13	6,55·10 <sup>-4</sup>	2,481	3,309	2,748	3,306
Fe-Si15	1443,24	32,22	6,93·10 <sup>-4</sup>	1,524	2,002	1,671	2,000
Fe-Si15	1523,78	56,85	6,55·10 <sup>-4</sup>	3,731	4,914	4,093	4,909

Diese Werte dienen nur zur Übersicht, da für die weitere Berechnung alle Messdaten zum Einsatz kommen. Zur weiteren Auswertung findet außerdem eine lineare Regression über die eingezeichneten Punkte mit dem Programm OriginPro<sup>®</sup> Anwendung. Dieser Schritt erfolgt für den Versuch Fe-Kin in Abbildung 27, bei der ein Diagramm mit den Achsen ln(k) und 1/T zu sehen ist. Die unterschiedlichen Geraden entstehen aufgrund des jeweiligen Berechnungsansatzes für die Blasendurchmesser. Für Davidson und Amick [63] sowie Mori et al. [66] ist jedoch nur eine ersichtlich, da sie übereinander liegen.

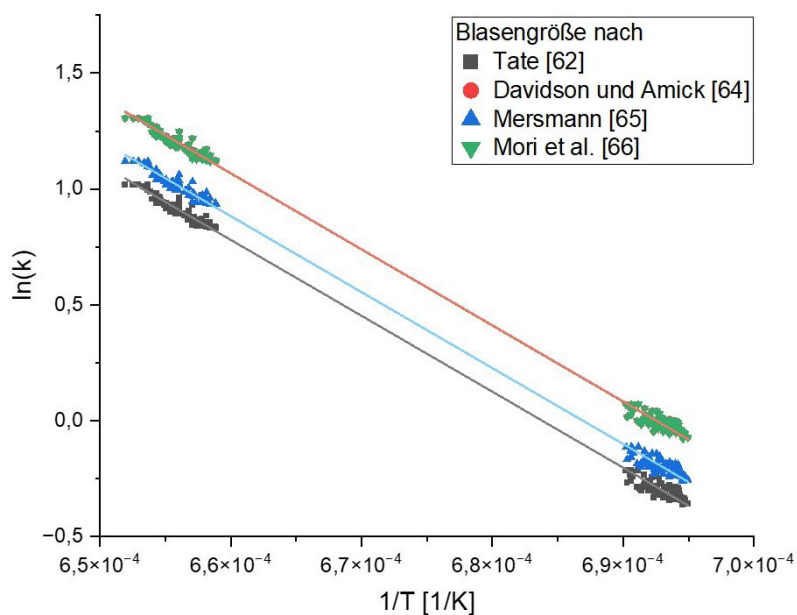


Abbildung 27: Lineare Regression für das Arrhenius-Diagramm von Fe-Kin

Die Auswertung des Versuchs Fe-Si15-Kin geschieht auf die gleiche Weise. Die Punkte befinden sich in diesem Fall bei höheren ln(k)-Werten.

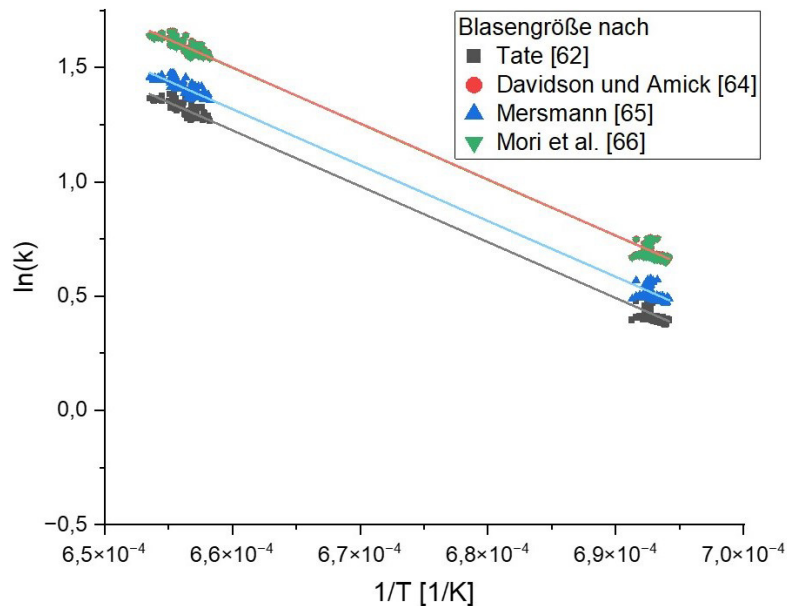


Abbildung 28: Lineare Regression für das Arrhenius-Diagramm von Fe-Si15-Kin

Abschließend lässt sich laut der Arrhenius-Gleichung (12) über die Steigung der Geraden und die Gaskonstante die Aktivierungsenergie errechnen. Zusätzlich ist es möglich, den präexponentiellen Faktor über den Achsenabschnitt zu ermitteln. Die Werte des Versuchs Fe-Kin befinden sich zusammengefasst in Tabelle 14. Die angegebene Standardabweichung bezieht sich auf die Unsicherheit der linearen Regression.

Tabelle 14: Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor mit deren Standardabweichungen vom Versuch Fe-Kin

Blasengröße nach	Aktivierungsenergie [kJ]	Standardabweichung [kJ]	Vorfaktor [s <sup>-1</sup> ]	Standardabweichung [s <sup>-1</sup> ]
Tate [62]	272,29	± 0,70	5,33·10 <sup>9</sup>	± 3,11·10 <sup>8</sup>
Davidson & Amick [64]	272,83	± 0,70	7,42·10 <sup>9</sup>	± 4,34·10 <sup>8</sup>
Mersmann [65]	272,34	± 0,70	5,92·10 <sup>9</sup>	± 3,46·10 <sup>8</sup>
Mori et. al [66]	272,83	± 0,70	7,41·10 <sup>9</sup>	± 4,33·10 <sup>8</sup>

Die Ergebnisse der kinetischen Berechnungen von Fe-Si15-Kin sind in Tabelle 15 gezeigt.

Tabelle 15: Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor mit deren Standardabweichungen vom Versuch Fe-Si15-Kin

Blasengröße nach	Aktivierungsenergie [kJ]	Standardabweichung [kJ]	Vorfaktor [s <sup>-1</sup> ]	Standardabweichung [s <sup>-1</sup> ]
Tate [62]	203,33	± 0,85	3,48·10 <sup>7</sup>	± 2,50·10 <sup>6</sup>
Davidson & Amick [64]	203,86	± 0,85	4,79·10 <sup>7</sup>	± 3,43·10 <sup>6</sup>
Mersmann [65]	203,37	± 0,85	3,83·10 <sup>7</sup>	± 2,75·10 <sup>6</sup>
Mori et. al [66]	203,86	± 0,85	4,78·10 <sup>7</sup>	± 3,43·10 <sup>6</sup>

## 4.4 Versuche am MU 1200

Die Auswertung des Versuchs Fe-Si<sub>2,5</sub>-1200 geschieht mit Hilfe eines Liniendiagramms, welches in Abbildung 29 ersichtlich ist. Bei diesem sind sowohl Wasserstoffausbeute als auch Methanumsetzung über die Zeit dargestellt.

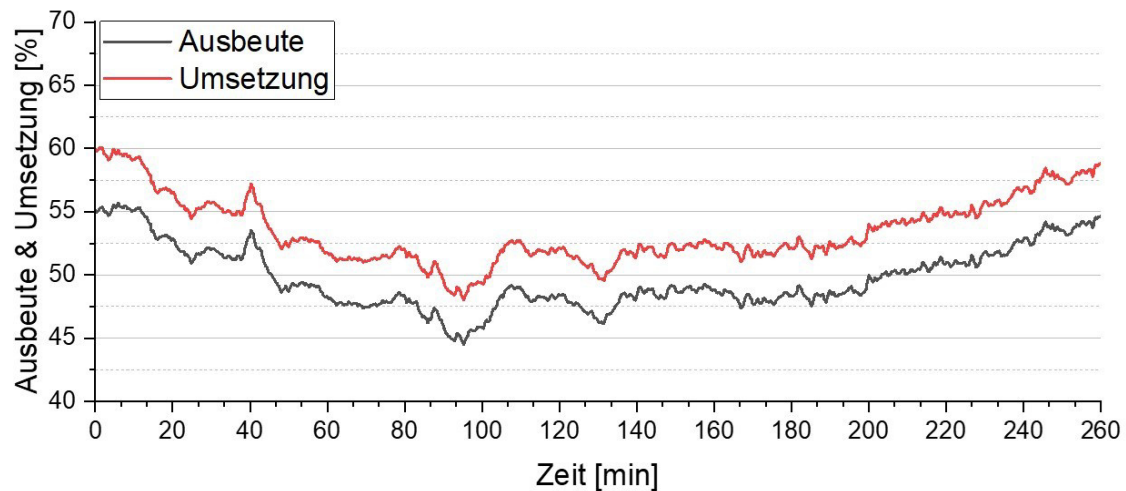


Abbildung 29: Verlauf von Wasserstoffausbeute und Methanumsetzung des Versuchs Fe-Si<sub>2,5</sub>-1200

Da bei Fe-Si<sub>12,5</sub>-1200 Mischgas zur Anwendung kommt, dauert die Messung mit reinem CH<sub>4</sub> nur etwa 50 Minuten. Diese Zeitspanne ist in Abbildung 30 gezeigt.

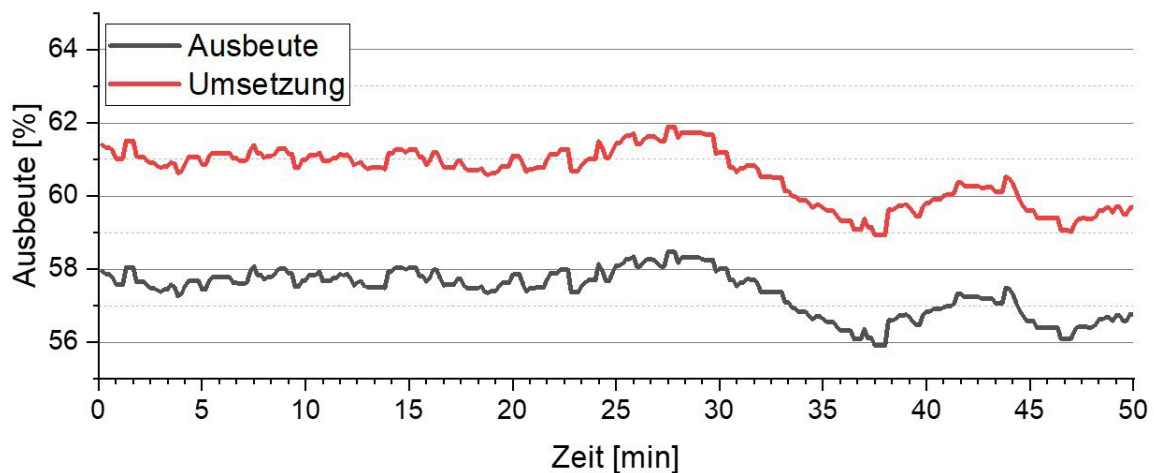


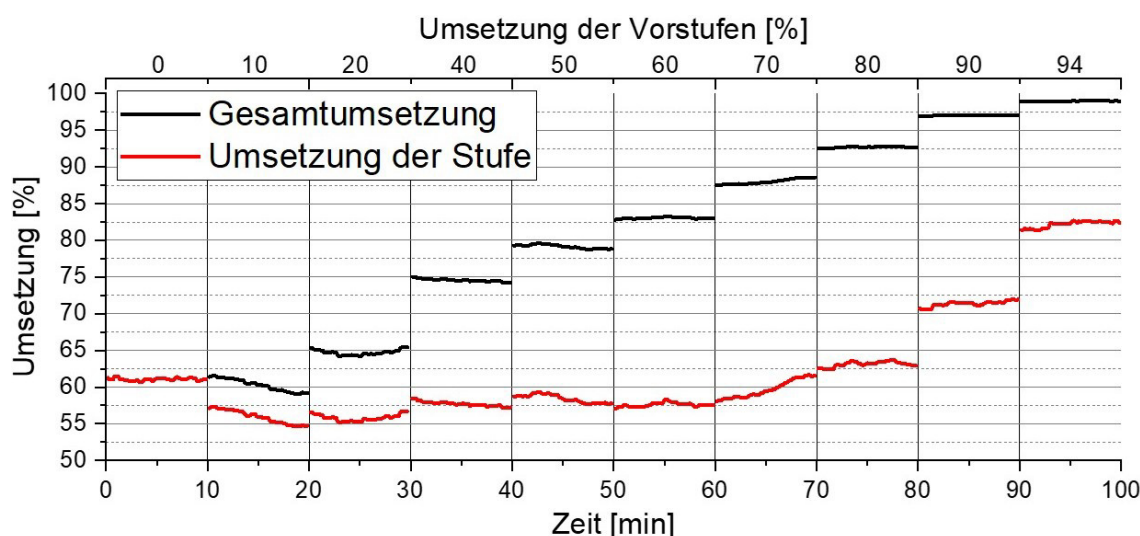
Abbildung 30: Verlauf von Wasserstoffausbeute und Methanumsetzung in den ersten 50 Minuten des Versuchs Fe-Si<sub>12,5</sub>-1200

Die mittleren Wasserstoffausbeuten und Methanumsetzungen sind vergleichend in der Tabelle 16 angeführt.

Tabelle 16: Mittlere Wasserstoffausbeuten und Methanumsetzungen mit Standardabweichungen der Reingasversuche am MU 1200

Versuch	Methan- umsetzung [%]	Standard- abweichung [%]	Wasserstoff- ausbeute [%]	Standard- abweichung [%]
Fe-Si <sub>2,5</sub> -1200	53,5	± 2,7	49,7	± 2,5
Fe-Si <sub>12,5</sub> -1200	60,6	± 0,7	57,4	± 0,6

Anschließend zur Messung unter Einbringung von reinem CH<sub>4</sub> folgt bei dem Versuch Fe-Si<sub>12,5</sub>-1200 die Mischgaszufuhr. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 ersichtlich. Die tatsächliche Aufzeichnungszeit spiegelt sich im Diagramm nicht wider, da nur die erzielten Plateaus gezeigt sind.

Abbildung 31: Darstellung der erzielten Umsetzungen der Einzelstufen sowie der Gesamtumsetzung beim Mischgasversuch Fe-Si<sub>12,5</sub>-1200

Die Zwischenproduktbildung der Fe-Si-Versuche am MU 1200 fällt sehr niedrig aus. Die Masse des Rückflusskühlers bleibt nach dem Versuch unverändert und es ist keine gelbliche Einfärbung durch Ablagerungen erkennbar. Die Messung des FTIR zeigt, dass sich die Konzentration von Ethen konstant bei etwa 0,10–0,13 Vol.-% befindet und Ethan durchschnittlich mit ca. 300 ppm gemessen wird, wobei dieser Wert starken Schwankungen ausgesetzt ist. Es erfolgt keine Detektion weiterer Kohlenwasserstoffe in nennenswerten Mengen.

## 4.5 Analyse des Kohlenstoffs

Zur Analyse des Kohlenstoffs mit den auftretenden Verunreinigungen kommt das Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-IT300 mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX), gezeigt in Abbildung 32, zum Einsatz. Die Proben der Versuchsreihe Fe-Si-Mn stammen aus der Auffangflasche des Versuchsaufbaus am MU 700. Bei den Scale-up-



Untersuchungen erfolgt die Bewertung der an allen Entnahmeorten angefallenen Feststofffraktionen. Ein Aufbereitungsschritt vor der Analyse findet dabei nicht statt. Die Probenhalter bestehen aus Aluminium mit einer C-Klebefläche, auf welchem sich das Kohlenstoffprodukt befindet. Der kohlenstoffbasierte Untergrund wird bei der Analyse auch zu einem Teil erfasst und erhöht somit den gemessenen C-Gehalt.



Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-IT300 [71]

Die Abbildung 33 zeigt Elektronenbilder, welche mittels Detektion der Sekundärelektronen aufgenommen wurden. Dadurch ist die Topografie des Kohlenstoffs erkennbar, jedoch ist eine genaue Zuordnung der vorliegenden Modifikation nicht möglich. Zu erkennen ist, dass vor allem bei Fe-Si15, aber auch bei Fe-Si7,5-Mn7,5 (4) neben körnigen auch plattenförmige Strukturen vorliegen.

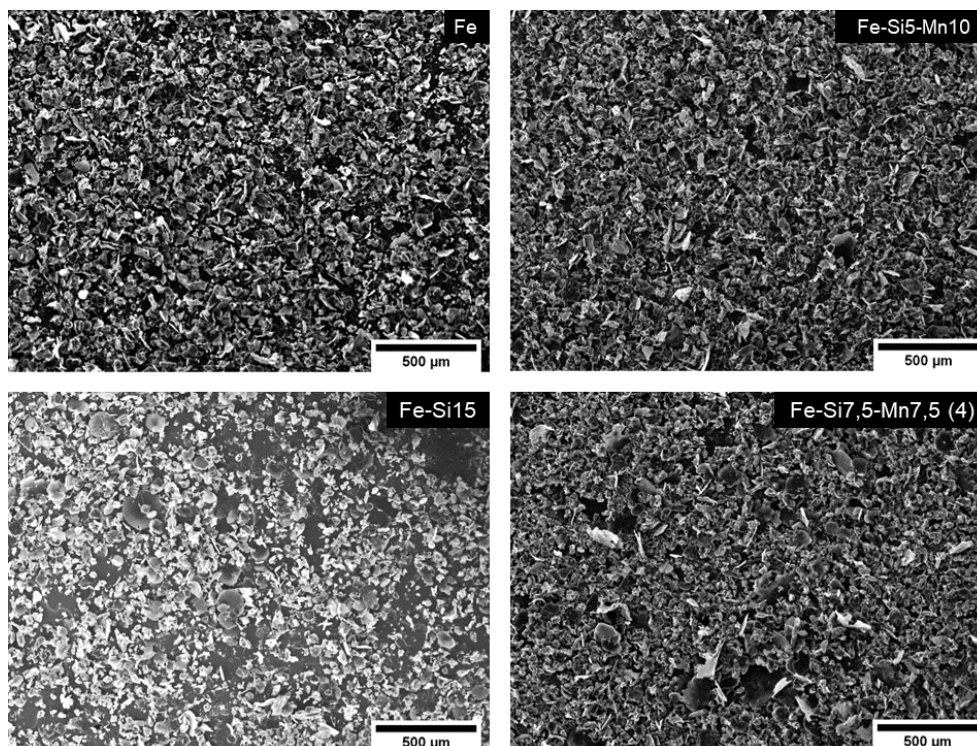


Abbildung 33: Sekundärelektronen-Aufnahme des Kohlenstoffs von Fe, Fe-Si15-Mn10, Fe-Si15 und Fe-Si7,5-Mn7,5 (4)

Die Sekundärelektronen-Aufnahmen in Abbildung 34 stammen von Proben des Versuchs Fe-Si12,5-1200. Auch hier ist die Ausbildung von planaren Strukturen zu beobachten, wobei diese nur vereinzelt in der Auffangflasche und vermehrt im Tiegel aufzufinden sind.

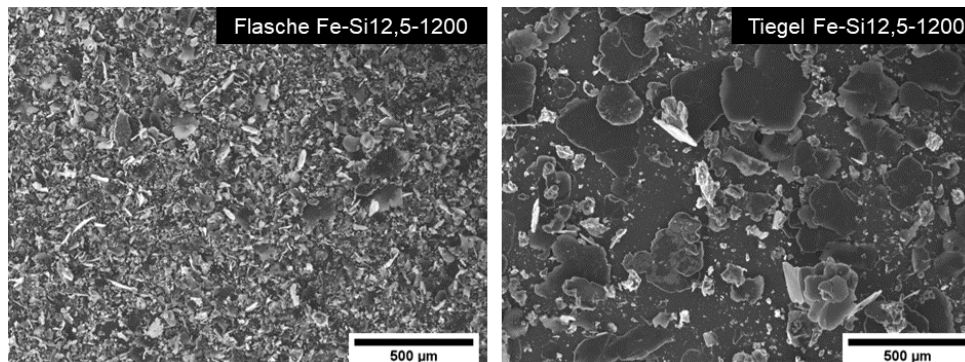


Abbildung 34: Sekundärelektronen-Aufnahme der Kohlenstoffprobe aus dem Tiegel sowie der Auffangflasche des Versuchs Fe-Si12,5-1200

Weitere Kohlenstoffproben sind in Abbildung 35 als Aufnahme mittels Detektion der Rückstreuelektronen dargestellt. Elemente, die eine höhere Massenzahl aufweisen, bewirken eine größere Menge an rückgestreuten Elektronen, wodurch sich das Signal verstärkt und diese daher heller am Bild erscheinen. Bei den Versuchen Fe-Mn5, Fe-Mn10 sowie Fe-Mn15 ist die Menge an gebildetem C äußerst gering, jedoch hat besonders bei höheren Mangangehalten der Metallauswurf verstärkt stattgefunden. Dadurch besteht die genommene Probe größtenteils aus metallischen Kugeln.

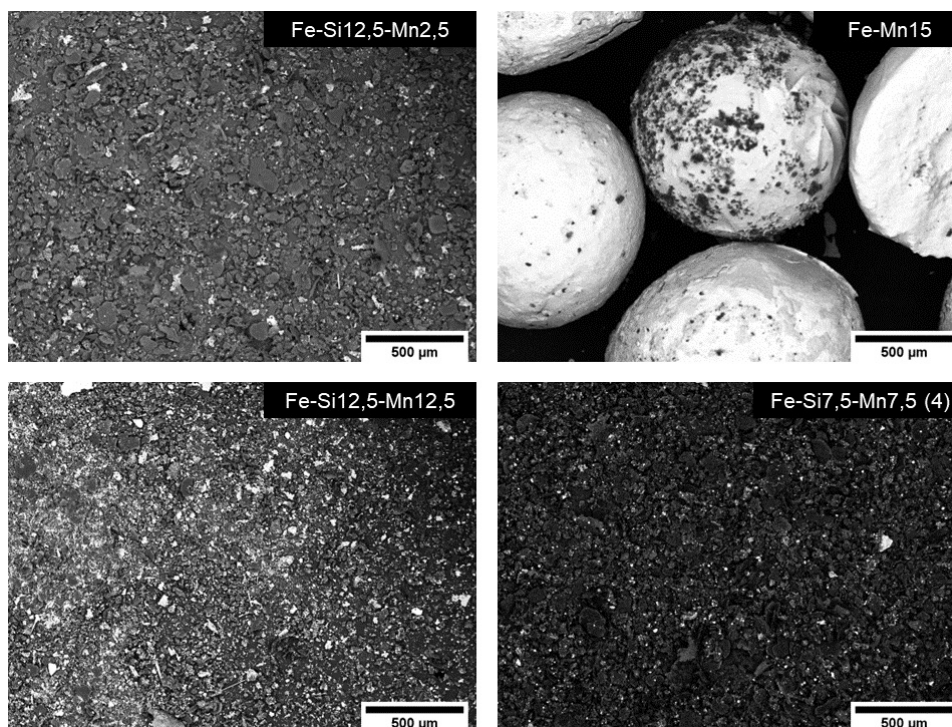


Abbildung 35: Rückstreuelektronen-Aufnahmen der Kohlenstoffproben von Fe-Si12,5-Mn2,5, Fe-Mn15, Fe-Si12,5-Mn12,5 und Fe-Si7,5-Mn7,5 (4)



Zusätzlich gibt Tabelle 17 die zugehörigen Elementgehalte der Stoffe C, Fe, Si, und Mn des ersichtlichen Probenbereichs an.

Tabelle 17: Gehalte von C, Fe, Si und Mn der Rückstreuелектronen-Aufnahme in Abbildung 35

Versuch	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]							
	C		Fe		Si		Mn	
Fe-Si12,5-Mn2,5	87,2	± 0,20	3,14	± 0,07	1,02	± 0,02	0,12	± 0,03
Fe-Mn15	31,0	± 1,03	40,3	± 0,82	0,49	± 0,11	11,6	± 0,45
Fe-Si12,5-Mn12,5	82,0	± 0,20	3,11	± 0,07	1,07	± 0,02	1,69	± 0,05
Fe-Si7,5-Mn7,5 (4)	95,4	± 0,29	4,02	± 0,28	0,58	± 0,08	0,00	± 0,00

Neben den eingesetzten Stoffen Fe, Si und Mn sowie dem Produkt C sind auch O, Al und Cu zu finden (siehe Tabelle 18). Der Sauerstoff kann dabei sowohl in einer Oxidverbindung als auch als Oberflächensauerstoff vorliegen. Weitere REM/EDX-Analysen sind im Anhang 10.2.4 der Arbeit beigefügt.

Tabelle 18: Gehalte weiterer Elemente der Rückstreuелектronen-Aufnahme in Abbildung 35

Versuch	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]							
	O		Al		Cu		S	
Fe-Si12,5-Mn2,5	8,37	± 0,19	0,12	± 0,02	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00
Fe-Mn15	16,7	± 0,69	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00
Fe-Si12,5-Mn12,5	10,2	± 0,19	1,64	± 0,03	0,18	± 0,05	0,17	± 0,02

## 4.6 Legierungsanalysen

Zur Bestimmung der Gehalte unterschiedlicher Legierungsbestandteile sowie vorliegender Verunreinigungen in den eingesetzten Metallen findet das SPECTROMAXx Funkenspektrometer, welches in Abbildung 36 ersichtlich ist, Anwendung. Der maximal erfassbare Kohlenstoffgehalt liegt bei dieser Analyse bei 4,35 Gew.-%.



Abbildung 36: SPECTROMAXx Funkenspektrometer [71]

Nach der Herstellung der Eisen-Kohlenstoff-Legierung laut Kapitel 3.1 erfolgt, bevor diese als Einsatzmaterial bei Versuchen Anwendung findet, eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, sodass eine exakte Einwaage möglich ist. Insgesamt geschieht die Erzeugung dieser in vier separaten Chargen. Die Ergebnisse der Analyse befinden sich in Tabelle 19. Neben den Elementen Mangan und Silizium sind auch Verunreinigungen, wie Phosphor, Schwefel, Chrom, Nickel sowie Aluminium, vorhanden, wobei diese immer mit Gehalten unter 0,1 Gew.-% vorliegen.

Tabelle 19: Funkenspektrometer-Analysenergebnisse des Einsatzmaterials Eisen

Charge	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]								
	Fe		C		Si		Mn		Sonstige Elemente
1	94,1	± 0,33	> 4,35	± 0,00	0,19	± 0,003	1,06	± 0,01	≤ 0,64
2	95,3	± 0,06	3,24	± 0,05	0,20	± 0,001	1,00	± 0,009	≤ 0,38
3	95,3	± 0,23	> 4,35	± 0,00	0,02	± 0,001	0,05	± 0,001	≤ 0,51
4	95,1	± 0,02	3,40	± 0,01	0,17	± 0,001	0,96	± 0,004	≤ 0,41

Des Weiteren findet diese Analyse auch für die Legierungen nach der Durchführung des Versuchs statt, wodurch zum Beispiel die Feststellung des Kohlenstoffgehalts im Metall oder eine Beurteilung der Zusammensetzung erfolgen kann. Die Ergebnisse sind im Anhang 10.2.1 angeführt.

## 5 Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Wirksamkeit des Systems Fe-Si-Mn als Flüssigkatalysator bei der Methanpyrolyse zu ermitteln und die Auswirkung der Legierungsbestandteile festzustellen. Eine Betrachtung der konventionellen Route für die Eisen-Stahlherstellung soll helfen, eine Implementierung des Prozesses zur Wasserstofferzeugung in der Industrie anzudenken. Des Weiteren bildet Kohlenstoff ein wichtiges Produkt, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens positiv zu beeinflussen, sofern dieser eine entsprechende Reinheit aufweist. Die Vorgehensweisen, erlangte Ergebnisse sowie mögliche Fehlerquellen sind im folgenden Kapitel diskutiert.

- Legierungsherstellung

Bei zwei von den vier erstellten Vorschmelzen, beschrieben in Abschnitt 3.1.1, liegen die Analysewerte des Kohlenstoffs über der oberen Nachweisgrenze des Funkenspektrometers. Für die anschließenden Berechnungen erfolgt daher die Annahme, dass der C-Gehalt in diesen Fällen genau 4,35 Gew.-% beträgt. Dementsprechend ist bei der Anwendung dieser beiden Vorlegierungen keine exakte Einstellung der Verhältnisse möglich, allerdings wird die Auswirkung auf die Ergebnisse als vernachlässigbar gering eingeschätzt. Außerdem befindet sich in drei Chargen Mangan mit Gehalten von 0,96–1,06 Gew.-%. Dieses ist bei der Erzeugung Mn-haltiger Systeme miteinkalkuliert, wobei dasselbe Einsatzmaterial auch bei der Herstellung von Fe-Si-Legierungen Gebrauch findet. Das Vorhandensein geringer Mn-Konzentrationen kann das Ergebnis leicht verfälschen, wobei sich keine signifikante Auswirkung auf die Untersuchungen bemerkbar macht.

Die Analysenmethode für die Bestimmung der Zusammensetzungen von Ferrosilizium und Ferromangan ist nicht bekannt. Die Stoffe liegen größtenteils homogen vor und von einer größeren Abweichung der gegebenen Gehalte ist nicht auszugehen.

Die Berechnung der einzuwiegenden Massen für die entsprechende Metallbadhöhe beruht auf den Dichten der flüssigen Reinstoffe bei Prozesstemperatur nach Gale und Totemeier [60]. Eine Volumenänderung durch Legieren mit anderen Elementen wird dabei nicht berücksichtigt. Außerdem ist das kohlenstoffhaltige Eisen vereinfacht als Fe angenommen. Durch die Beobachtung der Alsint-Lanze beim Absenken ab der Schmelzoberfläche bis zum Tiegelboden konnte eine annähernd einheitliche Eintauchtiefe festgestellt werden. Abweichungen resultieren in veränderten Verweilzeiten des Gases im Metallbad, wodurch Wasserstoffausbeute und Methanumsetzung entsprechend sinken bzw. steigen.

- Versuchsaufbau und -durchführung am MU 700

Der Grafittiegel als Reaktorgefäß stellt für die Untersuchung von Eisenlegierungen kein ideales Behältnis dar, weil der Kohlenstoff im flüssigen Metall löslich ist. Wie bereits erwähnt, ist dadurch der Einsatz unter Anwendung von Fe-C-Systemen begrenzt. Zusätzlich kann eine Beobachtung der Auswirkung unterschiedlicher C-Gehalte des Metallbads nicht stattfinden.

Die zur Gaseinbringung herangezogene Lanze bietet geringes Potenzial in industriellen Anlagen Anwendung zu finden, da diese nur eine schlechte Gasverteilung in der Schmelze bewirkt, wodurch größere Blasen entstehen. Der Einsatz von Rotoren, Bodendüsen oder porösen Bodenplatten ist für eine höhere Effizienz vorzuziehen [24]. Jedoch bringt eine Lanze die größte Flexibilität mit sich, wodurch diese trotzdem eine attraktive Option für Versuche in diesem Maßstab darstellt.

Eine Betrachtung des Gasraums über der Schmelze erfolgt in dieser Arbeit nur begrenzt. Ergebnisse von Messungen der Temperaturen im Zuge der Versuche befinden sich im Anhang 10.2.2. Bereits ab 5 cm über der Schmelze liegen diese unter 900 °C, wobei zusätzlich die Stickstoffspülung eine weitere Abkühlung bewirkt sowie Verweilzeiten verkürzt. Da die Schmelzbathöhe bei den Experimenten konstant gehalten wird, ist der Einfluss des Gasraumes bei allen Versuchen etwa gleich groß.

Der eingesetzte Induktionsofen hat den Vorteil, dass Aufheizvorgänge schnell vonstattengehen. Das Thermoelement des Ofens ist in einem Schutzrohr angeordnet und die Messstelle befindet sich am äußeren Tiegelboden. Aufgrund dieser Umhüllung erfasst es die Temperatur verzögert, wodurch häufig eine Schwankung von etwa 5–10 °C nicht zu vermeiden ist.

- Untersuchungen des Systems Fe-Si-Mn

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Fe-Si-Mn-Systems zeigen einen positiven Effekt von hohem Siliziumgehalt auf die Methanumsetzung. Die Auswirkung von Mangan ist mit den vorliegenden Ergebnissen nicht eindeutig zu identifizieren. Die Versuche Fe-Mn10 und Fe-Mn15 erzielten niedrigere Ausbeuten als reines Fe, wobei die Anwesenheit von Mn in Fe-Si-Legierungen für die Katalysatoraktivität förderlich zu sein scheint. Während die Grenzen des 95 %-Konfidenzintervalls von Silizium äußerst eng beisammen liegen (siehe Abbildung 24), ist der Bereich bei Mangan sehr breit (siehe Abbildung 25), wodurch der beobachtete Effekt mit einer großen Unsicherheit verbunden ist.

Einen Sonderfall stellt der Versuch Fe-Mn5 dar, welcher nicht für die Auswertung herangezogen wurde. Über den Messverlauf hinweg steigt bei diesem die Ausbeute stetig an, jedoch findet kein Kohlenstoffaustrag statt und ein großer Teil des Metallbads liegt nach Abschluss des Experiments als Feststoff vor. Eine mögliche Erklärung findet sich bei der Betrachtung des mit FactSage™ 8.2 erstellten Diagramms (siehe Abbildung 22), bei welchem

zu sehen ist, dass sich durch den Zusatz von Mangan die Phase Zementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) bevorzugt ausbildet. Ebenfalls wenig Kohlenstoffprodukt entsteht bei Fe-Mn10 und Fe-Mn15, bei welchen auch erhöhte Mengen an Metallauswurf zu beobachten sind, allerdings geht damit keine starke Änderung der Messwerte einher.

- Kinetische Betrachtung

Da laut den Untersuchungen des Fe-Si-Mn-Systems Silizium einen starken Einfluss auf die Ausbeute und Umsetzung aufweist, basiert die Wahl der Legierungen der kinetischen Betrachtung auf diesen Ergebnissen. Der gewählte Temperaturbereich von 1170–1250 °C ist nach unten vom Schmelzpunkt und nach oben vom Feuerfestmaterial begrenzt.

Die Aktivierungsenergie liegt je nach Berechnung des Blasendurchmessers bei 272,29–272,83 kJ für Fe-Kin und bei 203,33–203,86 kJ für Fe-Si15-Kin, woran zu erkennen ist, dass Silizium den katalytischen Effekt der Legierung deutlich verstärkt. Diese Erkenntnis stimmt mit jener von der Versuchsreihe Fe-Si-Mn überein.

Zur Berechnung der Blasendurchmesser kommen in dieser Arbeit vier unterschiedliche Formeln zu Anwendung, welche je nach Legierung und Temperatur zwischen 0,453 cm und 1,137 cm ergeben. Trotz der großen Spannweite ist der Einfluss auf die Aktivierungsenergie zu vernachlässigen und befindet sich innerhalb der Standardabweichung der linearen Regression. Im Gegensatz dazu erfährt der präexponentielle Wert bedeutende Abweichungen. Dieser findet für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen Einsatz.

Die Werte der Oberflächenspannungen liegen, wie bereits erwähnt, im Bereich der vorhandenen Literaturdaten. Dabei erfolgt die Annahme, dass niedrigere Temperaturen und höhere Siliziumgehalte diese senken. Es ist davon auszugehen, dass Verunreinigungen, wie Mangan oder Schwefel, die Grenzflächenspannung ebenfalls verringern. Diese Elemente befinden sich allerdings auch im Gusseisen der herangezogenen Arbeit von Fima und Sobczak [67]. Eine Änderung der Oberflächenspannung im Bereich 1–2 kg/s<sup>2</sup> wirkt sich kaum auf die erhaltene Blasengröße aus und folglich auch nicht signifikant auf die Aktivierungsenergie. [67, 69]

Der Einfluss einer Lanzenöffnung im Vergleich zu mehreren ist nicht bekannt und auch nicht Gegenstand der Untersuchungen. Für die kinetischen Messungen findet ein Verkleben zusätzlicher Löcher statt, da die Formeln der Blasendurchmesser für Einzeldüsen gültig sind.

- Versuchsaufbau und Untersuchungen am MU 1200

Ähnlich zum Versuchsaufbau am MU 700 stellen sowohl Grafittiegel als auch Alsint-Lanze keine optimalen Lösungen dar, sind jedoch für Untersuchungen in diesem Maßstab

ausreichend. Die Wahl der eingesetzten Legierungen Fe-Si<sub>2,5</sub> und Fe-Si<sub>12,5</sub> basiert, wie auch bei der kinetischen Messung, auf den Ergebnissen der Versuchsreihe Fe-Si-Mn.

Bei Fe-Si<sub>2,5</sub>-1200 läuft die Messung bei konstanten Bedingungen über 260 min Versuchsdauer ab. Die Methanumsetzung liegt durchschnittlich etwa 3,8 % höher als die Wasserstoffausbeute (siehe Tabelle 16). Ein Teil dieses Unterschieds lässt sich durch die Bildung von Zwischenprodukten erklären, welche CH<sub>4</sub> verbrauchen, sich allerdings nie vollständig zu H<sub>2</sub> zersetzen. Des Weiteren wird in der Berechnungsformel zur Ausbeute und Umsetzung angenommen, dass keine weiteren Stoffe im Abgas vorliegen. Jedoch kommt es auch zur Messung von 1–2 Vol.-% CO, welches eventuell aus der Reduktion von eingebrachtem oxidischem Material entsteht.

Während der ersten 100 min des Versuchs sinken Ausbeute und Umsetzung ab und verbleiben für weitere 100 min auf demselben Niveau. Anschließend steigen diese wieder bis zum Ende der Messung an (siehe Abbildung 29). Es ist möglich, dass zuerst produzierter Kohlenstoff in Lösung geht und sich gegen Schluss eine feste Schicht, welche eventuell aus Zementit besteht, bildet. Eine präzise Aussage darüber lässt sich auf Grundlage der Ergebnisse allerdings nicht tätigen und insgesamt handelt es sich um einen stabilen Katalysator, der keine Anzeichen einer Deaktivierung aufzeigt. Der grobe Metallauswurf begrenzt sich auf den Gasraum direkt über der Schmelze und verklebt Lanze sowie Schutzrohre.

Der Versuch Fe-Si<sub>12,5</sub>-1200 weist mit Reingas eine höhere Zersetzungsrate auf als Fe-Si<sub>2,5</sub>-1200 und folgt somit dem Trend der zuvor beschriebenen Untersuchungen. Das einstufige Verfahren erreicht Methanumsetzungen von 60 %, bei einem zweiten oder dritten Schritt zersetzen sich insgesamt über 80 % bzw. 90 % (siehe Abbildung 31). Eine Aussage über die Zweckmäßigkeit eines mehrstufigen Prozesses im Vergleich zu einer größeren Anlage kann Anhand dieser Daten nicht getroffen werden. Einen weiteren Lösungsansatz bietet auch die Trennung der Produktgase, wodurch die Rückführung des Methans möglich ist.

Mit der FTIR-Analyse konnten keine signifikanten Mengen an Zwischenprodukten festgestellt werden und auch im Rückflusskühler haben sich keine messbaren Kondensate gebildet.

- Kohlenstoffprodukt

Die Analyse des Kohlenstoffproduktes mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt, dass ein Metallaustrag bei jeder Legierung stattfindet. Neben den Elementen Eisen, Silizium, Mangan und Kohlenstoff liegen vor allem sowohl Aluminium als auch Sauerstoff und teilweise Kupfer sowie Zinn vor. O<sub>2</sub> stammt aus der Umgebungsluft und bindet sich bei der Probenherstellung oberflächlich an C oder bildet Oxide mit Fe. Sn und Cu kommen im Zuge weiterer Untersuchungen der Methanpyrolyse zur Anwendung und sind als Verunreinigungen im

Versuchsaufbau zu finden. Der Ursprung von Al ist nicht eindeutig geklärt, es ist jedoch denkbar, dass dieses als Begleitelement in den Einsatzstoffen vorhanden ist und im Reaktor als Karbid ausgetragen wird. Eine weitere Möglichkeit ist, dass kleine Absplitterungen der Schutzrohre und Lanzen aus Alsint im Kohlenstoff vorliegen.

Die vorliegende Modifikation des Kohlenstoffs ist über die Sekundärelektronen-Aufnahmen nicht erkennbar. Grundsätzlich fällt dieser aber körnig an und bei höheren Siliziumgehalten ist die Ausbildung planarer Strukturen feststellbar.

Für die in Kapitel 2.3.2 beschriebene Anwendung in der Landwirtschaft scheint dieser Kohlenstoff geeignet zu sein, da es sich beim Metallauswurf um nicht toxische Stoffe handelt. Zusätzlich bietet Eisen als ferromagnetisches Metall den entscheidenden Vorteil, dass ein billiger Aufbereitungsschritt mittels Magnetscheider bereits große Erfolge erzielen kann. Eine Aussage über PAK-Gehalte im Kohlenstoff kann nach der durchgeführten Analyse nicht erfolgen.

- Mögliche Implementierung in der Eisen- und Stahlherstellung

Die zukünftigen Anwendungsgebiete der Methanpyrolyse stehen noch offen, es ist aber möglich, dass die Integration der Anlagen direkt in Prozesse mit Wasserstoffverbrauch erfolgt. Für die Legierung auf Eisenbasis wäre somit die Eisen- und Stahlproduktion naheliegend. Der Prozess MIDREX sowie andere Direktreduktionsverfahren erzeugen allerdings einen Feststoff als Produkt, wodurch ein separater Schmelzvorgang notwendig wäre. Da der darauffolgende Elektrolichtbogenofen eine Entkohlung bezweckt und mit der Pyrolyse wieder Kohlenstoff in Lösung geht, ist auch hier der Einsatz widersprüchlich. Die Hochofenroute bietet zwar flüssige Zwischenprodukte, die auch teilweise größere Mengen an Silizium enthalten, verwendet jedoch zum heutigen Stand noch keinen Wasserstoff. Eine direkte Implementierung gestaltet sich daher noch als schwierig und benötigt weiteren Forschungsaufwand. Eine andere Möglichkeit ist es aber, die Pyrolyse parallel zur Eisen- und Stahlherstellung zu betreiben und den Wasserstoff bei der Reduktion von Eisenoxid einzusetzen. Der verbrauchte Fe-Katalysator findet anschließend im Prozess Anwendung und kann mit den Produkten von diesem ersetzt werden. [72, 73]

- Schlussfolgerung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Silizium eine positive Auswirkung auf die Katalysatoraktivität einer Eisenlegierung hat. Die Wirkung von Mangan ist anhand dieser Versuche nicht vollständig geklärt, die Ergebnisse deuten jedoch daraufhin, dass dieses Element eine Verstärkung des Effektes von Silizium bewirkt. Zusätzlich fördert aber ein erhöhter Mn-Gehalt auch die Bildung von festem Zementit, wodurch kein Kohlenstoffprodukt anfällt sowie die Höhe des Metallbads stetig abnimmt. Der Einsatz von Fe-Si-Systemen eignet

sich auch für länger andauernde Versuche. Ein kontinuierlicher Betrieb ist allerdings noch Gegenstand zukünftiger Forschung.

Das erhaltene Kohlenstoffprodukt weist eindeutig Verunreinigungen der Legierungsbestandteile auf, da diese allerdings keinen strengen Grenzwerten unterliegen, ist eine Anwendung in der Landwirtschaft trotz hoher Gehalte denkbar.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts stellt der voranschreitende Klimawandel dar, welcher durch den fortwährenden Ausstoß an Treibhausgasen beschleunigt wird. Es ist dringend erforderlich, auf CO<sub>2</sub>-neutrale Energieträger umzusteigen, um gravierende Veränderungen im täglichen Leben zu vermeiden. Hier spielt Wasserstoff eine entscheidende Rolle. Die Herstellung desselben basiert heute allerdings noch größtenteils auf emissionsintensiven Verfahren, wie der Dampfreformierung von Methan oder der Gasifizierung von Kohle. Die Anwendung von Carbon-Capture-Technologien und auch die Elektrolyse können einen wichtigen Beitrag leisten, jedoch handelt es sich dabei um noch nicht vollständig ausgereifte und vor allem energieintensive Prozesse.

Die Methanpyrolyse bietet eine alternative Verfahrensrouten zur Herstellung von CO<sub>2</sub>-neutralem Wasserstoff. Das grundlegende Prinzip ist die Zersetzung von CH<sub>4</sub> unter Abschluss von Sauerstoff. Der endotherme Vorgang läuft bevorzugt bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken ab und zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kommen zusätzlich Katalysatoren zum Einsatz. Die dadurch entstehenden Produkte sind Wasserstoff sowie fester Kohlenstoff, der unterschiedlichen Anwendungen zugeführt werden kann und entscheidende Auswirkungen auf die gesamte Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hat. Der Prozess befindet sich noch in einem frühen Entwicklungsstadium, weshalb weiterer Forschungsaufwand notwendig ist.

In dieser Arbeit erfolgt die Untersuchung von Eisen-Silizium-Mangan-Legierungen als Flüssigmetallkatalysatoren bei der Pyrolyse von Methan. Im Mittelpunkt stehen die Elemente Si und Mn, deren Anteile im Bereich 0–15 Atom-% variieren. Zum Einsatz kommen zwei Reaktoren mit einer Schmelzbathöhe von 70 bzw. 300 mm und die Gaseinbringung geschieht mit Hilfe einer Lanze.

Die Ergebnisse zeigen eine verstärkende Wirkung von Silizium auf die Katalysatoraktivität, während für Mangan anhand der vorliegenden Daten kein eindeutiger Effekt feststeht. Es lässt sich allerdings vermuten, dass Mn in Kombination mit Si eine positive Auswirkung auf die Wasserstoffausbeute ausübt. Die Anwesenheit von Mangan fördert allerdings die Bildung von Zementit, wodurch erhöhter Metallaustrag sowie geringere Kohlenstoffbildung zu beobachten sind. Die Experimente zur Kinetik der Methanpyrolyse bestätigen den positiven Einfluss von Silizium auf die Wasserstoffausbeute, da eine deutliche Verringerung der Aktivierungsenergie erkennbar ist. Die Untersuchung bei einer Dauer von 260 Minuten weist keine Anzeichen einer Deaktivierung des Katalysators auf. Die Detektion weiterer Kohlenwasserstoffe außer Methan lässt sich auf kleine Mengen von Ethan und Ethen begrenzen. Die Betrachtung des Kohlenstoffproduktes zeigt, dass aus der Legierung stammende Verunreinigungen vorliegen.

Aufgrund der geringen Toxizität vor allem von Fe-Si erscheint die Anwendung jedoch unproblematisch.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einsatz von Legierungen auf Eisenbasis aufgrund geringer Toxizität sinnvoll wirkt und ein erhöhter Siliziumgehalt den katalytischen Effekt fördert. Um über die Auswirkungen der Anwesenheit von Mangan präzise Aussagen treffen zu können, sind weitere Untersuchungen anzustellen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] World Meteorological Organization: State of the Global Climate 2023. Internet: <https://www.un-ilibrary.org/content/books/9789263113474> (Zugriff: 13.05.2024).
- [2] Europäische Kommission: Der europäische Grüne Deal. Internet: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN> (Zugriff: 19.12.2023).
- [3] Europäische Kommission: Mehr Ehrgeiz für das Klimaziel Europas bis 2030. Internet: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX%3A52020DC0562> (Zugriff: 19.12.2023).
- [4] UNFCCC: The Paris Agreement. Internet: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement> (Zugriff: 19.12.2023).
- [5] Crippa M. et al.: CO<sub>2</sub> emissions of all world countries, Luxemburg (2023).
- [6] Statista: CO<sub>2</sub>-Ausstoß weltweit nach Sektoren. Internet: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167957/umfrage/verteilung-der-co-emissionen-weltweit-nach-bereich/> (Zugriff: 20.12.2023).
- [7] Liu W. et al.: The production and application of hydrogen in steel industry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021), 10548–10569.
- [8] IEA: Global Hydrogen Review 2023. Internet: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023> (Zugriff: 14.02.2024).
- [9] Weger L., A. Abánades und T. Butler: Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017), 720–731.
- [10] United Nations Economic Commission for Europe: Technology Brief - Hydrogen. Internet: <https://unece.org/sed/documents/2022/02/reports/technology-brief-hydrogen> (Zugriff: 14.02.2024).
- [11] Haynes W. M.: *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2017).
- [12] Dawood F., M. Anda und G. M. Shafiullah: Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020), 3847–3869.
- [13] Crowl D. A. und Y.-D. Jo: The hazards and risks of hydrogen. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20 (2007), 158–164.
- [14] IEA: The Future of Hydrogen. Internet: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen> (Zugriff: 14.02.2024).

- [15] Sachverständigenrat für Umweltfragen (SRU): Wasserstoff im Klimaschutz: Klasse statt Masse. Internet:  
[https://www.umweltrat.de/SharedDocs/Downloads/DE/04\\_Stellungnahmen/2020\\_2024/2021\\_06\\_stellungnahme\\_wasserstoff\\_im\\_klimaschutz.html](https://www.umweltrat.de/SharedDocs/Downloads/DE/04_Stellungnahmen/2020_2024/2021_06_stellungnahme_wasserstoff_im_klimaschutz.html) (Zugriff: 08.01.2021).
- [16] Statista: Österreich - Gasheizungen Bundesländer 2020. Internet:  
<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1293894/umfrage/gasheizungen-in-oesterreich-nach-bundeslaendern/> (Zugriff: 21.02.2024).
- [17] Navarro R. M., R. Guil und J. Fierro: Introduction to hydrogen production. In: Velu Subramani, Angelo Basile, T. Nejat Veziroğlu (Hg.): *Compendium of Hydrogen Energy*. Oxford: Woodhead Publishing. (2015), 21–61.
- [18] Velazquez Abad A. und P. E. Dodds: Production of Hydrogen. In: Abraham, M. A. (Hg.): *Encyclopedia of sustainable technologies*. Amsterdam, Boston, Heidelberg: Elsevier. (2017), 293–304.
- [19] Masoudi Soltani S. et al.: Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO<sub>2</sub> Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review. *Carbon Capture Science & Technology*, 1 (2021), 100003.
- [20] Abánades A. et al.: Development of methane decarbonisation based on liquid metal technology for CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016), 8159–8167.
- [21] Abbas H. F. und W. Wan Daud: Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 1160–1190.
- [22] Amin A. M., E. Croiset und W. Epling: Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 2904–2935.
- [23] Patlolla S. R. et al.: A review of methane pyrolysis technologies for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 181 (2023), 113323.
- [24] Catalan L. J. und E. Rezaei: Coupled hydrodynamic and kinetic model of liquid metal bubble reactor for hydrogen production by noncatalytic thermal decomposition of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020), 2486–2503.
- [25] Qian J. X. et al.: Methane decomposition to produce CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020), 7981–8001.
- [26] Leal Pérez B. J. et al.: Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021), 4917–4935.

- [27] Upham D. C. et al.: Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon. *Science (New York, N.Y.)*, 358 (2017), 917–921.
- [28] Plevan M. et al.: Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015), 8020–8033.
- [29] Geißler T. et al.: Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 299 (2016), 192–200.
- [30] Stoppel L. et al.: Carbon dioxide free production of hydrogen. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 228 (2017), 12016.
- [31] Zaghloul N., S. Kodama und H. Sekiguchi: Hydrogen Production by Methane Pyrolysis in a Molten-Metal Bubble Column. *Chemical Engineering & Technology*, 44 (2021), 1986–1993.
- [32] Zaghloul N., S. Kodama und H. Sekiguchi: Kinetic Study of Catalytic Surface Reaction in Methane Pyrolysis in Molten Metal Bubble Column Reactors. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 56 (2023) online proceedings.
- [33] Scheiblehner D. et al.: Hydrogen production by methane pyrolysis in molten binary copper alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (2023), 6233–6243.
- [34] Scheiblehner D. et al.: Hydrogen Production by Methane Pyrolysis in Molten Cu-Ni-Sn Alloys. *Metals*, 13 (2023), 1310.
- [35] Neuschitzer D. et al.: Methane Pyrolysis in a Liquid Metal Bubble Column Reactor for CO<sub>2</sub>-Free Production of Hydrogen. *Energies*, 16 (2023), 7058.
- [36] Hofberger C. M. et al.: Natural Gas Pyrolysis in a Liquid Metal Bubble Column Reaction System - Part I: Experimental Setup and Methods. *Hydrogen*, 4 (2023), 295–306.
- [37] Msheik M., S. Rodat und S. Abanades: Enhancing molten tin methane pyrolysis performance for hydrogen and carbon production in a hybrid solar/electric bubbling reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49 (2024), 962–980.
- [38] Chan Y. H. et al.: Thermal pyrolysis conversion of methane to hydrogen (H<sub>2</sub>): A review on process parameters, reaction kinetics and techno-economic analysis. *Chinese Chemical Letters* (2023), 109329.
- [39] Olsvik O., O. A. Rokstad und A. Holmen: Pyrolysis of methane in the presence of hydrogen. *Chemical Engineering & Technology*, 18 (1995), 349–358.

- [40] Mokashi M. et al.: Understanding of gas-phase methane pyrolysis towards hydrogen and solid carbon with detailed kinetic simulations and experiments. *Chemical Engineering Journal*, 479 (2024), 147556.
- [41] Sánchez-Bastardo N., R. Schlögl und H. Ruland: Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021), 11855–11881.
- [42] Chen C.-J., M. H. Back und R. A. Back: Mechanism of the Thermal Decomposition of Methane. In: Albright, L. F. (Hg.): *Industrial and laboratory pyrolyses*. Washington, D.C.: American Chemical Soc. (1976), 1–16.
- [43] Hu C. et al.: Methane pyrolysis in preparation of pyrolytic carbon: Thermodynamic and kinetic analysis by density functional theory. *Chinese Journal of Aeronautics*, 33 (2020), 1064–1073.
- [44] Xu R. et al.: First principles reaction discovery: from the Schrodinger equation to experimental prediction for methane pyrolysis. *Chemical science*, 14 (2023), 7447–7464.
- [45] Reschetilowski W.: *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2015).
- [46] Hagen J.: *Technische Katalyse*. VCH, Weinheim (1996).
- [47] Msheik M., S. Rodat und S. Abanades: Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis. *Energies*, 14 (2021), 3107.
- [48] Kang D. et al.: Catalytic Methane Pyrolysis in Molten Alkali Chloride Salts Containing Iron. *ACS Catalysis*, 10 (2020), 7032–7042.
- [49] Lechner M. D.: *Einführung in die Kinetik*. Lehrbuch. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg (2018).
- [50] Homann K. H.: *Reaktionskinetik*. Grundzüge der physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen, Band: 4. Steinkopff, Darmstadt (1975).
- [51] Levenspiel O.: *Chemical reaction engineering*. John Wiley & Sons, New York, NY (1999).
- [52] Burkert J. et al.: *Untersuchung der nachhaltigen Verwertung von Kohlenstoff aus der Methanpyrolyse*, Graz (2021).
- [53] Falcao E. H. L. und F. Wudl: Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82 (2007), 524–531.

- 
- [54] Keipi T. et al.: Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon. *Energy Conversion and Management*, 126 (2016), 923–934.
- [55] ICBA: What is Carbon Black? Internet: <https://www.carbon-black.org/new-page-2> (Zugriff: 08.04.2024).
- [56] European Biochar Certificate: Richtlinien für die nachhaltige Produktion von Pflanzkohle. Internet: <https://www.european-biochar.org/> (Zugriff: 09.04.2024).
- [57] Horstmann D.: Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff und die Grundlagen der Wärmebehandlung der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Bericht des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Stahleisen, Düsseldorf (1992).
- [58] Giessereilexikon: Gusseisen mit Lamellengrafit. Internet: <https://www.giessereilexikon.com/giesserei-lexikon/Encyclopedia/show/gusseisen-mit-lamellengrafit-189/?cHash=00cb4d8b2a776b927ca136fe1a88808b> (Zugriff: 14.04.2024).
- [59] Weißbach W.: Werkstoffkunde. SpringerLink Bücher. Springer Vieweg, Wiesbaden (2015).
- [60] Gale W. F. und T. C. Totemeier (Hg.): *Smithells Metals Reference Book* (Eighth Edition). Butterworth-Heinemann, Oxford (2004).
- [61] Andreini R. J., J. S. Foster und R. W. Callen: Characterization of gas bubbles injected into molten metals under laminar flow conditions. *Metallurgical Transactions B*, 8 (1977), 625–631.
- [62] Tate T.: On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 27 (1864), 176–180.
- [63] Haas T. et al.: A Review of Bubble Dynamics in Liquid Metals. *Metals*, 11 (2021), 664.
- [64] Davidson L. und E. H. Amick: Formation of gas bubbles at horizontal orifices. *AIChE Journal*, 2 (1956), 337–342.
- [65] Mersmann A.: Druckverlust und Schaumhöhen von gasdurchströmten Flüssigkeitsschichten auf Siebböden. VDI-Forschungsheft. VDI-Verlag (1962).
- [66] Mori K., M. Sano und T. Sato: Size of Bubbles Formed at Single Nozzle Immersed in Molten Iron. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 19 (1979), 553–558.

- 
- [67] Fima P. und N. Sobczak: Density and surface tension of molten cast irons. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 57 (2021), 439–447.
- [68] Kawai Y. et al.: Surface Tension of Liquid Fe-C-Si Alloys. *Tetsu to Hagane*, 60 (1974), 29–37.
- [69] Keene B. J.: Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys. *International Materials Reviews*, 33 (1988), 1–37.
- [70] Kingery W. D. und M. Humenik: Surface Tension at Elevated Temperatures. I. Furnace and Method for Use of the Sessile Drop Method; Surface Tension of Silicon, Iron and Nickel. *The Journal of Physical Chemistry*, 57 (1953), 359–363.
- [71] Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie: Ausstattung. Internet: <https://www.nichteisenmetallurgie.at/ausstattung/> (Zugriff: 21.04.2024).
- [72] Ruge J. und H. Wohlfahrt: *Technologie der Werkstoffe*. Lehrbuch. Springer Vieweg, Wiesbaden (2013).
- [73] Rechberger K. et al.: Green Hydrogen-Based Direct Reduction for Low-Carbon Steelmaking. *steel research international*, 91 (2020) online proceedings.
- [74] World Steel Association: *World Steel in Figures 2023*. Internet: <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/World-Steel-in-Figures-2023-4.pdf> (Zugriff: 14.04.2024).
- [75] Schlegel J.: *Die Welt des Stahls*. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden (2021).
- [76] Sun M. et al.: Hydrogen-Based Reduction Technologies in Low-Carbon Sustainable Ironmaking and Steelmaking: A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 10 (2024), 10–25.
- [77] Kopfle J. und R. Hunter: Direct reduction's role in the world steel industry. *Ironmaking & Steelmaking*, 35 (2008), 254–259.
- [78] Atsushi M., H. Uemura und T. Sakaguchi: MIDREX processes. Plant Engineering Department, Iron Unit Division, Natural Resources & Engineering Business (2010) online proceedings.



## 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	CO <sub>2</sub> -Emissionen global und für EU-27 von 1970 bis 2022 [5].....	2
Abbildung 2:	Globale CO <sub>2</sub> -Emissionen nach Sektoren (2022) [5, 6].....	2
Abbildung 3:	Verteilung des Wasserstoffverbrauchs auf die einzelnen Sektoren (2022) [8].....	5
Abbildung 4:	Mögliche Herstellungswege von Wasserstoff und die dabei entstehenden Nebenprodukte [15].....	8
Abbildung 5:	Fließbild einer konventionellen Dampfreformierung [17].....	9
Abbildung 6:	Schematische Darstellung eines Flüssigmetallreaktors [24].....	13
Abbildung 7:	Umsetzung von Methan bei der Pyrolyse im Equilibrium in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [26].....	15
Abbildung 8:	Reaktionsnetzwerk der Methanpyrolyse, vorgeschlagen von Xu et al. [44]. Jeder Knotenpunkt ist eine Spezies und jede Linie repräsentiert eine ablaufende Reaktion, bei welcher eines der verbundenen Moleküle als Edukt und das andere als Produkt involviert ist. Die orangen Striche heben die wichtigsten Vorgänge hervor.....	17
Abbildung 9:	Vergleich der Aktivierungsenergie einer Reaktion mit und ohne Katalysator [45].....	18
Abbildung 10:	Diagramm der Reaktionsgeschwindigkeit zur Ermittlung des k-Wertes für Reaktionen der ersten Ordnung [49].....	20
Abbildung 11:	Auftragung der Geschwindigkeitskonstante gegen den Kehrwert der Temperatur (Arrhenius-Plot) [49].....	20
Abbildung 12:	Kohlenstoffprodukte der Methanpyrolyse in Abhängigkeit von Katalysator und Temperatur [54].....	22
Abbildung 13:	Das Zustandsschaubild vom System Eisen-Kohlenstoff [58].....	24
Abbildung 14:	Aufschmelzen des kohlenstoffarmen Eisens mit Grafit im Induktionsschmelzofen ITG.....	27
Abbildung 15:	Ferrosilizium vor (links) und nach (rechts) der Zerkleinerung.....	27
Abbildung 16:	Anordnung der Lanzenöffnungen.....	28
Abbildung 17:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus am MU 700 [33].....	29
Abbildung 18:	Aufschmelzvorgang ohne Deckel des Versuchsaufbaus am MU 700.....	30
Abbildung 19:	Darstellung des modifizierten Versuchsaufbaus am MU 1200 nach Neuschitzer et al. [35].....	32
Abbildung 20:	Reaktor mit zusätzlicher Spule (links) und Rückflusskühler (rechts) des Versuchsaufbaus am MU 1200.....	33

Abbildung 21:	Befüllung des Reaktors mit Einsatzstoffen beim Versuchssetup am MU 1200 .....	34
Abbildung 22:	Einfluss von unterschiedlichen Silizium- und Mangangehalten auf das Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramm .....	41
Abbildung 23:	Konturdiagramm der Prognosewerte für die Wasserstoffausbeute bei variablen Silizium- und Mangankonzentrationen in Fe-Si-Mn am Aufbau MU 700 .....	44
Abbildung 24:	95 %-Konfidenzintervall der gemessenen Auswirkung von Silizium auf die Wasserstoffausbeute mit Mn-Anteilen laut Versuchsplan.....	45
Abbildung 25:	95 %-Konfidenzintervall der gemessenen Auswirkung von Mangan auf die Wasserstoffausbeute mit Si-Anteilen laut Versuchsplan .....	45
Abbildung 26:	Erwarteter Effekt von Silizium auf die Wasserstoffausbeute bei 0 Atom-% und 15 Atom-% Mangan im System Fe-Si-Mn.....	46
Abbildung 27:	Lineare Regression für das Arrhenius-Diagramm von Fe-Kin .....	48
Abbildung 28:	Lineare Regression für das Arrhenius-Diagramm von Fe-Si15-Kin.....	49
Abbildung 29:	Verlauf von Wasserstoffausbeute und Methanumsetzung des Versuchs Fe-Si <sub>2,5</sub> -1200 .....	50
Abbildung 30:	Verlauf von Wasserstoffausbeute und Methanumsetzung in den ersten 50 Minuten des Versuchs Fe-Si <sub>12,5</sub> -1200.....	50
Abbildung 31:	Darstellung der erzielten Umsetzungen der Einzelstufen sowie der Gesamtumsetzung beim Mischgasversuch Fe-Si <sub>12,5</sub> -1200 .....	51
Abbildung 32:	Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-IT300 [71].....	52
Abbildung 33:	Sekundärelektronen-Aufnahme des Kohlenstoffs von Fe, Fe-Si <sub>15</sub> -Mn <sub>10</sub> , Fe-Si <sub>15</sub> und Fe-Si <sub>7,5</sub> -Mn <sub>7,5</sub> (4).....	52
Abbildung 34:	Sekundärelektronen-Aufnahme der Kohlenstoffprobe aus dem Tiegel sowie der Auffangflasche des Versuchs Fe-Si <sub>12,5</sub> -1200.....	53
Abbildung 35:	Rückstreuelektronen-Aufnahmen der Kohlenstoffproben von Fe-Si <sub>12,5</sub> -Mn <sub>2,5</sub> , Fe-Mn <sub>15</sub> , Fe-Si <sub>12,5</sub> -Mn <sub>12,5</sub> und Fe-Si <sub>7,5</sub> -Mn <sub>7,5</sub> (4).....	53
Abbildung 36:	SPECTROMAXx Funkenspektrometer [71] .....	54
Abbildung 37:	Schematische Abbildung eines Hochofens [72].....	76
Abbildung 38:	Darstellung des Grundprinzips eines LD-Konverters [72] .....	77
Abbildung 39:	Schematische Darstellung der Direktreduktion über den MIDREX- Prozess mit zusätzlicher Wasserstoffzufuhr [73].....	78
Abbildung 40:	Rückstreuelektronen-Aufnahmen der Kohlenstoffproben von Fe-Mn <sub>10</sub> , Fe-Si <sub>2,5</sub> -Mn <sub>12,5</sub> , Fe-Si <sub>5</sub> -Mn <sub>10</sub> und Fe-Si <sub>10</sub> -Mn <sub>15</sub> .....	81
Abbildung 41:	Rückstreuelektronen-Aufnahmen der Kohlenstoffproben von Fe-Si <sub>10</sub> -Mn <sub>10</sub> , Fe-Si <sub>15</sub> -Mn <sub>10</sub> , Fe-Si <sub>15</sub> und Fe-Si <sub>2,5</sub> -Mn <sub>2,5</sub> .....	82

- Abbildung 42: Rückstreuелектронен-Аufnahmen der Kohlenstoffproben von Filter,  
Flasche, Schrägrohr und Tiegel des Versuchs Fe-Si<sub>12,5</sub>-1200 ..... 83
- Abbildung 43: Sekundäreлектронен-Аufnahme der Kohlenstoffprobe aus dem Tiegel  
sowie der Auffangflasche des Versuchs Fe-Si<sub>2,5</sub> 1200 ..... 84

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ausgewählte Eigenschaften von Wasserstoff verglichen mit Methan [11].....	4
Tabelle 2:	Übersicht ausgewählter Versuche der Methanpyrolyse im Flüssigmetallreaktor mit den relevanten Prozessparametern ( $\emptyset$ ...innerer Durchmesser/Porengröße, h...Höhe) .....	14
Tabelle 3:	Schwermetall- und PAK-Grenzwerte für das „European Biochar Certificate“ in Österreich [56] .....	23
Tabelle 4:	Zusammensetzung des Ferrosiliziums und des Ferromangans .....	27
Tabelle 5:	Versuchsplan für die Untersuchungen mit unterschiedlichen Mischgaszusammensetzungen am MU 1200 .....	35
Tabelle 6:	Ergebnisse der Legierungsberechnungen für das System Fe-Si-Mn (MU 700).....	42
Tabelle 7:	Ergebnisse der Legierungsberechnungen für die kinetischen Messungen sowie die Untersuchungen am MU 1200 .....	43
Tabelle 8:	Durchschnitt der Wasserstoffausbeute, Methanumsetzung und Temperatur der Schmelze .....	43
Tabelle 9:	Parameter zur Bestimmung der Gasblasengröße.....	46
Tabelle 10:	Resultate der Berechnung des Blasdurchmessers nach Tate [62], Davidson und Amick [64], Mersmann [65] sowie Mori et al. [66] .....	47
Tabelle 11:	Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblasen.....	47
Tabelle 12:	Verweilzeit der Gasblase im Metallbad .....	47
Tabelle 13:	Über die Messdauer gemittelte Temperaturen, deren Kehrwert, die durchschnittlichen Umsetzungen sowie die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der Versuche Fe-Kin und Fe-Si15-Kin .....	48
Tabelle 14:	Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor mit deren Standardabweichungen vom Versuch Fe-Kin.....	49
Tabelle 15:	Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor mit deren Standardabweichungen vom Versuch Fe-Si15-Kin.....	49
Tabelle 16:	Mittlere Wasserstoffausbeuten und Methanumsetzungen mit Standardabweichungen der Reingasversuche am MU 1200 .....	51
Tabelle 17:	Gehalte von C, Fe, Si und Mn der Rückstreuelektronen-Aufnahme in Abbildung 35 .....	54
Tabelle 18:	Gehalte weiterer Elemente der Rückstreuelektronen-Aufnahme in Abbildung 35 .....	54
Tabelle 19:	Funkenspektrometer-Analyseergebnisse des Einsatzmaterials Eisen .....	55
Tabelle 20:	Roheisensorten und dessen Zusammensetzungen [72] .....	76

---

Tabelle 21:	Typische Zusammensetzung von DRI [78] .....	78
Tabelle 22:	Funkenspektrometer-Analyse von reinem Eisen zur Einsatzmaterialherstellung .....	79
Tabelle 23:	Funkenspektrometer-Analyse der Legierungen Fe-Mn-Si nach Versuchsdurchführung .....	79
Tabelle 24:	Temperaturmessung bei 0–5 cm über Schmelze am MU 700 .....	80
Tabelle 25:	Dichten der flüssigen Reinstoffe berechnet nach Gale und Totemeier [60] .....	80
Tabelle 26:	Gehalte von C, Fe, Si und Mn der Rückstreuелеktronen-Aufnahme in Abbildung 40 .....	81
Tabelle 27:	Gehalte von O und Al der Rückstreuелеktronen-Aufnahme in Abbildung 40 .....	82
Tabelle 28:	Gehalte von C, Fe, Si und Mn der Rückstreuелеktronen-Aufnahme in Abbildung 41 .....	82
Tabelle 29:	Gehalte von O, Al, Br und Cu der Rückstreuелеktronen-Aufnahme in Abbildung 41 .....	83
Tabelle 30:	Gehalte von C, Fe, Si, Mn und O der Rückstreuелеktronen-Aufnahme in Abbildung 42 .....	83
Tabelle 31:	Gehalte von Al, S, Zn, Cr und Mo der Rückstreuелеktronen-Aufnahme in Abbildung 42 .....	84

## 10 Anhang

In diesem Kapitel ist eine kurze Betrachtung der Eisen- und Stahlerzeugung als Einsatzgebiet von Wasserstoff angeführt. Anschließend befinden sich weitere Mess- und Analyseergebnisse.

### 10.1 Eisen- und Stahlerzeugung

Die weltweite Eisen- und Stahlindustrie hat im Jahr 2022 etwa 1,8 Milliarden Tonnen Stahl produziert, wobei davon über 1 Milliarde Tonnen aus China stammen. Die für die Dekarbonisierung des Sektors wichtige Direktreduktion macht nur ca. 125 Mio. Tonnen aus. In diesem Kapitel erfolgt die Betrachtung der Hochofen-Konverter-Route sowie von beispielhaften Direktreduktionsverfahren. [74]

#### 10.1.1 Hochofen-Konverter-Route

Stahl ist ein schiedbarer Eisenwerkstoff, der einen Kohlenstoffgehalt von weniger als 2,06 Gew.-% aufweist. Zur Herstellung dieses Produktes ist ein zweistufiges Verfahren notwendig. Im ersten Schritt findet eine Reduktion des Eisenoxides im Hochofen statt und anschließend kommt es zur Verringerung des Kohlenstoffgehalts durch Oxidation (Frischen) in einem Konverter. [72]

- Hochofen

Die Chargierung von Eisenerzen erfolgt in stückiger Form, gemahlen mit Zusatzstoffen sowie Bindemitteln als Pellets oder mit Flussmitteln und Koks zu Sinter gebrannt über die Gicht. Des Weiteren kommen Koks und Zuschläge, welche die Verunreinigungen des Erzes (Gangart) sowie die Asche des Brennstoffes in eine niedrighmelzende dünnflüssige Schlacke überführen sollen, hinzu. Die für die Verbrennung benötigte Luft gelangt nach dem Erhitzen auf 1250 °C über die Windformen in den Ofen. Eine schematische Darstellung des Hochofens befindet sich in Abbildung 37. [72, 75]

Die Reduktion der Eisenoxide findet bereits ab 400 °C indirekt über Kohlenmonoxid, welches aus der Verbrennung von Koks mit Luft stammt, statt. Für eine direkte Reduktion mit festem Kohlenstoff sind Temperaturen von über 1000 °C notwendig, wodurch diese Reaktion erst in der Rast erfolgt. Anschließend sammelt sich das geschmolzene Eisen im Gestell. Die flüssige Schlacke, welche eine geringere Dichte aufweist, schwimmt über dem Metall auf. Der Hochofenprozess läuft kontinuierlich und das Abstechen beider Phasen erfolgt in bestimmten Zeitabständen. [72, 75]

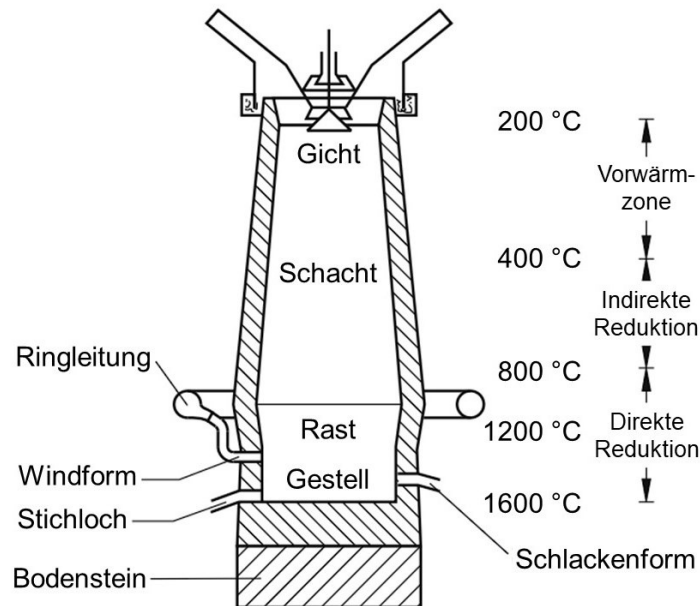


Abbildung 37: Schematische Abbildung eines Hochofens [72]

Die Produkte des Hochofens können in graues und weißes Roheisen sowie Stahleisen eingeteilt werden und deren Zusammensetzungen sind in Tabelle 20 angeführt. [72]

Tabelle 20: Roheisensorten und dessen Zusammensetzungen [72]

Roheisensorte	Gehalt [Gew.-%]				
	C	Si	Mn	P	S
Weißes Roheisen	3,2–3,7	0,3–0,5	0,5–1,5	1,8–2,2	0,05–0,12
Graues Roheisen	3,5–4,2	2,0–2,5	0,5–1,0	0,5–0,8	0,02–0,04
Stahleisen	3,0–4,0	0,3–1,0	2,0–6,0	0,1	< 0,04

Der Einsatz von Wasserstoff im Hochofen ist Gegenstand aktueller Forschungen und soll dabei helfen, die CO<sub>2</sub>-Emissionen des konventionellen Prozesses zu reduzieren. Allerdings handelt es sich dabei um eine Übergangslösung, da der Kohlenstoff bei dieser Route nicht vollständig ersetzbar ist. [76]

- Konverter

Zur Senkung des hohen Kohlenstoffgehalts des Roheisens sowie der Menge an unerwünschten Begleitstoffen kommen verschiedenen Frischverfahren zur Anwendung, welche jedoch alle auf den gleichen chemischen Vorgänge beruhen. Das durch Sauerstoff oxidierte FeO reagiert mit den Elementen Si, Mn, C und P in dieser Reihenfolge zu den jeweiligen Oxiden SiO<sub>2</sub>, MnO, CO sowie P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Silizium- und Manganverbindungen wandern in die Schlacke, welche auch Phosphoroxid bindet. Das CO entweicht mit geringen Mengen an SO<sub>2</sub> über das Abgas. Da der Phosphor eine verspröde Wirkung im Endprodukt aufweist, ist dieser weitestgehend zu entfernen. Um dies zu ermöglichen, ist die Oxidation des nahezu

gesamten Kohlenstoffs notwendig. Der Abstich erfolgt durch Kippen des Konverters. Das Zusetzen der gewünschten Legierungselemente sowie die Einstellung des erstrebten C-Gehaltes geschieht anschließend in einem Pflannenofen. [72, 75]

Der in Abbildung 38 gezeigte Konverter stellt das LD-Verfahren dar. Dazu kommt eine wassergekühlte Lanze mit einem Kupfermundstück zum Einsatz, durch welche das Blasen von Sauerstoff auf die Schmelze erfolgt. Das Einsatzmaterial dieses Prozesses ist vor allem phosphorarmes Roheisen. Das modifizierte LD-AC-Verfahren bläst zusätzlich Kalk ein, wodurch eine frühzeitige Schlackenbildung die Phosphorentfernung fördert. Dadurch ist bei diesem auch der Einsatz von phosphorreichen Rohstoffen möglich. Des Weiteren ist die Sauerstoffeinbringung auch über Bodendüsen sowie über eine Kombination mit der Lanzentechnologie möglich. [72]

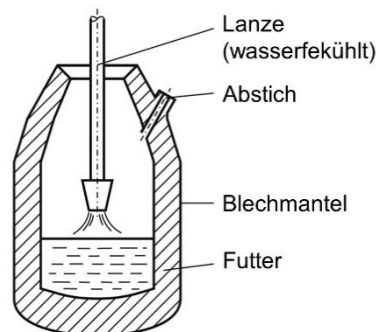


Abbildung 38: Darstellung des Grundprinzips eines LD-Konverters [72]

### 10.1.2 Direktreduktionsverfahren

Alternativen zur CO<sub>2</sub>-intensiven Hochofen-Konverter-Route sind Direktreduktionsverfahren. Die Ausführung dieser kann variieren und die Technologien unterscheiden sich vor allem durch den gewählten Reaktor, welcher unter anderem ein Schacht-, Wirbelschicht- oder Drehherdofen sein kann. Grundsätzlich basieren alle auf dem Prinzip der Feststoffreduktion von Eisenoxid mit einem gasförmigen Reduktionsmittel, wie CO und H<sub>2</sub>, zu metallischem Eisen. Über das MIDREX-Verfahren, dessen Prozessablauf in Abbildung 39 gezeigt ist, werden etwa 65 % der weltweiten Produktion vom direktreduzierten Eisen (DRI) erzeugt und dieses ist stellvertretend für alle Varianten erklärt. Das Herzstück bildet dabei ein Schachtofen, in welchem stückiges Erz und Pellets zum Einsatz kommen. Das Reduktionsgas entsteht bei der vorgeschalteten Erdgasreformierung und besteht aus 35 Vol.-% CO und 55 Vol.-% H<sub>2</sub>. Es ist allerdings möglich, den Wasserstoffanteil durch zusätzliches Einspeisen zu erhöhen und folgend die CO<sub>2</sub>-Emissionen weiter zu verringern. Im Ofen reagieren die Reduktionsmittel mit dem Sauerstoff vom Eisenoxid, woraus metallisches Eisen und das Abgas, bestehend aus Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid, entstehen. Anschließend kondensiert ein Teil des Wassers und Staubpartikel werden entfernt. Etwa zwei Drittel des Abgases gelangen mit



Erdgas zurück in den Reformer. Der Rest findet mit Erdgas und Luft als Heizquelle für die Reformierung Anwendung. [73, 77]

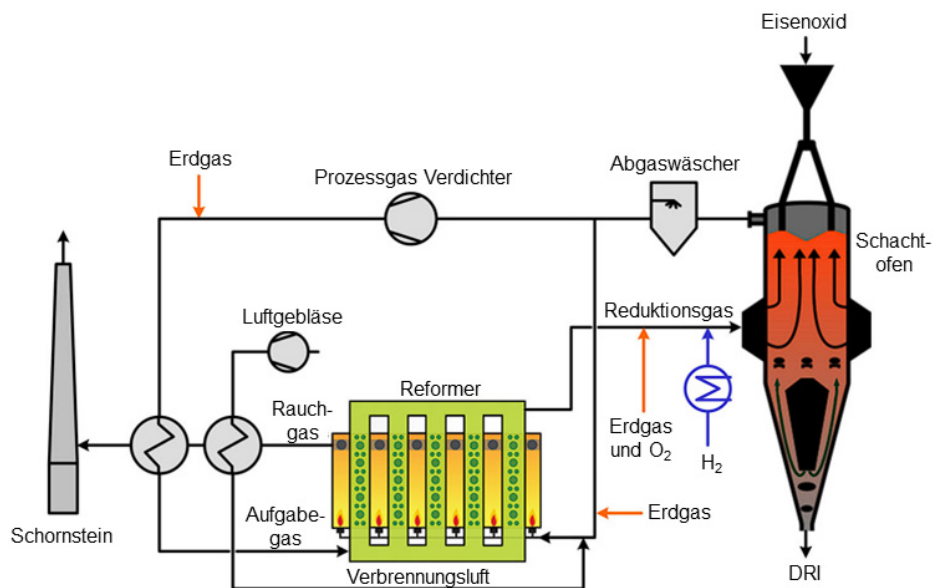


Abbildung 39: Schematische Darstellung der Direktreduktion über den MIDREX-Prozess mit zusätzlicher Wasserstoffzufuhr [73]

Das Produkt des Schachtofens ist DRI und dieses weist etwa eine Temperatur von 730 °C auf. Die typische Zusammensetzung ist in Tabelle 21 aufgelistet. Dieses Material eignet sich für den weiteren Einsatz in einem Elektrolichtbogenofen zusammen mit Sekundärrohstoffen. Bei der Direktreduktion entsteht keine Schlacke als Nebenprodukt. [73, 78]

Tabelle 21: Typische Zusammensetzung von DRI [78]

Gehalt [Gew.-%]					
Fe gesamt	Fe metallisch	C	Gangmaterial	P	S
90–94	83–89	1–3,5	2,8–6,0	0,005–0,09	0,001–0,03

## 10.2 Weitere Analysen und Messungen

Folgend befinden sich die Ergebnisse weiterer Messungen und Analysen.

### 10.2.1 Funkenspektrometer-Analysen

In den Tabellen 22 und 23 sind Ergebnisse der Funkenspektrometer-Analysen angeführt.

Tabelle 22: Funkenspektrometer-Analyse von reinem Eisen zur Einsatzmaterialherstellung

Charge	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]								
	Fe		C		Si		Mn		Sonstige Elemente
1 und 2	98,4	± 0,009	0,18	± 0,001	0,20	± 0,001	1,00	± 0,003	≤ 0,23
3	99,8	± 0,005	0,01	± 0,001	0,01	± 0,001	0,03	± 0,0001	≤ 0,16
4	98,3	± 0,007	0,19	± 0,004	0,18	± 0,002	1,05	± 0,006	≤ 0,30

Tabelle 23: Funkenspektrometer-Analyse der Legierungen Fe-Mn-Si nach Versuchsdurchführung

Versuch	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]								
	Fe		C		Si		Mn		Sonst. Elem.
Fe	94,4	± 0,11	4,1	± 0,11	0,19	± 0,01	0,99	± 0,01	≤ 0,56
Fe-Si5-Mn5	86,9	± 0,19	> 4,35	± 0,00	3,00	± 0,03	5,38	± 0,03	≤ 0,62
Fe-Si10-Mn5	84,1	± 0,21	3,62	± 0,16	5,83	± 0,04	5,92	± 0,05	≤ 0,99
Fe-Si5-Mn10	81,1	± 0,43	4,22	± 0,15	3,00	± 0,06	11,1	± 0,36	≤ 1,58
Fe-Si10-Mn10	78,9	± 0,14	3,38	± 0,20	5,76	± 0,04	11,4	± 0,07	≤ 1,01
Fe-Si2,5-Mn2,5	91,3	± 0,12	4,18	± 0,12	1,38	± 0,01	2,80	± 0,02	≤ 0,61
Fe-Si12,5-Mn2,5	87	± 0,19	2,46	± 0,13	7,99	± 0,04	2,31	± 0,04	≤ 0,64
Fe-Si2,5-Mn12,5	79,8	± 0,02	4,07	± 0,03	1,74	± 0,03	13,8	± 0,02	≤ 0,69
Fe-Si12,5-Mn12,5	75,2	± 0,09	> 4,35	± 0,00	6,29	± 0,06	13,6	± 0,06	≤ 0,77
Fe-Si15	91,5	± 0,05	2,88	± 0,06	5,29	± 0,03	0,06	± 0,01	≤ 0,42
Fe-Mn15	78,4	± 0,03	> 4,35	± 0,00	0,31	± 0,01	16,4	± 0,02	≤ 0,60
Fe-Si15-Mn15	69,3	± 0,28	3,39	± 0,38	8,34	± 0,04	17,7	± 0,11	≤ 2,08
Fe-Mn5	90,1	± 0,05	3,99	± 0,07	5,44	± 0,01	0,15	± 0,02	≤ 0,47
Fe-Si15-Mn10	76,5	± 0,09	3,27	± 0,25	10,9	± 0,01	8,89	± 0,19	≤ 0,98
Fe-Si5	93,3	± 0,12	> 4,35	± 0,00	0,98	± 0,01	0,99	± 0,01	≤ 0,52
Fe-Si10-Mn15	73,4	± 0,19	3,38	± 0,16	5,77	± 0,03	16,7	± 0,24	≤ 1,37
Fe-Si7,5-Mn7,5 (1)	82,6	± 0,08	4,09	± 0,14	4,79	± 0,04	8,05	± 0,21	≤ 0,94
Fe-Si7,5-Mn7,5 (2)	82,7	± 0,16	4,18	± 0,19	4,67	± 0,04	8,06	± 0,08	≤ 0,86
Fe-Si7,5-Mn7,5 (3)	83,1	± 0,16	> 4,35	± 0,00	4,48	± 0,01	7,53	± 0,13	≤ 0,84
Fe-Si7,5-Mn7,5 (4)	83,2	± 0,15	3,55	± 0,21	4,84	± 0,04	8,03	± 0,08	≤ 0,86
Fe-Mn10	83,9	± 0,04	> 4,35	± 0,00	0,22	± 0,01	11,1	± 0,03	≤ 0,51
Fe-Si10	91,8	± 0,02	2,72	± 0,02	5,18	± 0,02	0,12	± 0,01	≤ 0,25

## 10.2.2 Temperaturmessung im Gasraum am MU 700

Messung der Temperatur über dem Metallbad befinden sich in Tabelle 24.

Tabelle 24: Temperaturmessung bei 0–5 cm über Schmelze am MU 700

Versuch	Temperaturmessung [°C]					
	0 cm	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm	5 cm
Fe	1135,2	1084,9	995,4	937,9	907,5	858,8
Fe-Si5-Mn5	1131,8	1037,5	982,7	931,8	902,8	847,3
Fe-Si10-Mn5	1100,8	1068,0	1031,4	981,3	941,7	915,3
Fe-Si5-Mn10	1145,7	1050,1	1017,4	978,3	923,4	877,5
Fe-Si10-Mn10	1126,1	1033,7	993,0	951,4	898,3	866,8
Fe-Si2,5-Mn2,5*	1132,1	1018,1	935,1	859,0	772,5	713,0
Fe-Si12,5-Mn2,5	1164,8	1085,3	1017,8	964,0	918,8	880,2
Fe-Si2,5-Mn12,5	1079,9	1037,6	992,3	947,5	891,8	835,1
Fe-Si12,5-Mn12,5	1085,5	1011,1	953,0	916,7	872,5	827,0
Fe-Si15	1139,3	1065,7	983,9	925,7	886,0	845,6
Fe-Mn15	1116,9	1086,7	1023,6	949,4	900,9	838,8
Fe-Si15-Mn15	1103,6	1059,9	962,9	923,3	859,4	810,4
Fe-Mn5	1129,1	Thermoelement steckt auf Position fest				
Fe-Si15-Mn10	1157,6	1063,6	987,7	946,2	905,6	865,3
Fe-Si5	1140,5	1037,0	1008,0	952,2	909,2	864,9
Fe-Si10-Mn15	1092,2	1026,3	995,5	950,2	902,9	872,3
Fe-Si7,5-Mn7,5 (1)	1103,7	1034,7	988,1	951,6	899,9	859,5
Fe-Si7,5-Mn7,5 (2)	1112,4	1063,3	1017,8	961,6	918,1	859,7
Fe-Si7,5-Mn7,5 (3)	1149,8	1045,3	1004,1	960,1	926,1	881,7
Fe-Si7,5-Mn7,5 (4)	1123,5	1034,7	981,5	940,6	904,0	849,8
Fe-Mn10	1081,5	Thermoelement steckt auf Position fest				
Fe-Si10	1098,8	1045,5	1003,7	961,3	920,0	708,3

\*Thermoelement befindet sich immer doppelt so hoch wie angegeben.

## 10.2.3 Dichten der Reinstoffe

Die zur Massenberechnungen herangezogenen Dichten sind in Tabelle 25 angegeben.

Tabelle 25: Dichten der flüssigen Reinstoffe berechnet nach Gale und Totemeier [60]

Temperatur	Dichte der flüssigen Reinstoffe [kg/m <sup>3</sup> ]		
	Fe	Si	Mn
1170 °C	7352	2614	5825
1200 °C	7326	2603	5798
1250 °C	7282	2586	5752

## 10.2.4 Kohlenstoffanalysen

Die Abbildungen 40, 41 und 42 zeigen Rückstreuelektronen-Aufnahmen verschiedener Kohlenstoffproben. Die entsprechenden chemischen Zusammensetzungen sind in den Tabellen 26–31 angeführt. Abbildung 43 zeigt Sekundärelektronen-Aufnahmen verschiedener C-Fractionen des Versuchs FeSi2,5-1200.

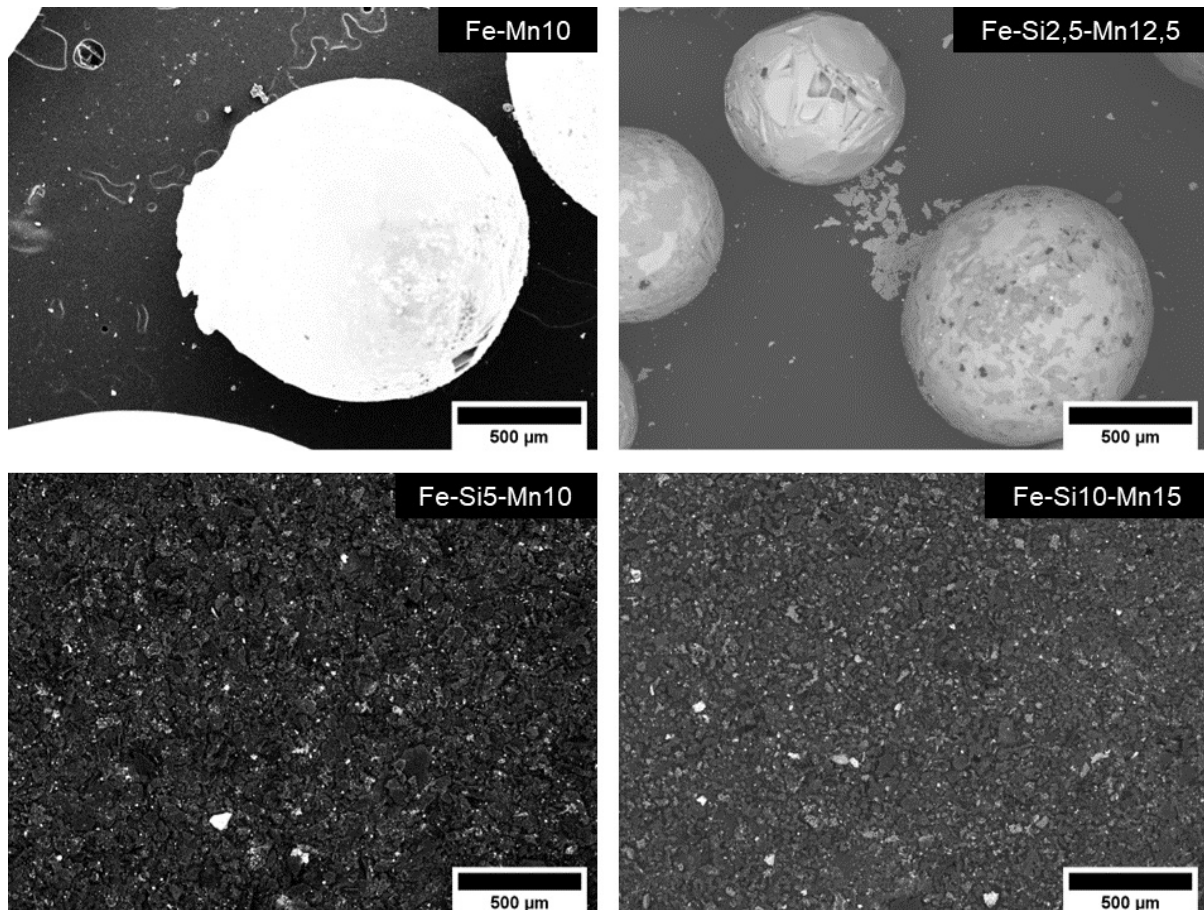


Abbildung 40: Rückstreuelektronen-Aufnahmen der Kohlenstoffproben von Fe-Mn10, Fe-Si2,5-Mn12,5, Fe-Si5-Mn10 und Fe-Si10-Mn15

Tabelle 26: Gehalte von C, Fe, Si und Mn der Rückstreuelektronen-Aufnahme in Abbildung 40

Versuch	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]							
	C		Fe		Si		Mn	
Fe-Mn10	58,5	± 0,81	27,5	± 0,62	0,00	± 0,00	4,63	± 0,29
Fe-Si2,5-Mn12,5	50,4	± 0,23	26,4	± 0,17	0,30	± 0,02	4,89	± 0,08
Fe-Si5-Mn10	95,2	± 0,34	2,91	± 0,27	0,00	± 0,00	1,21	± 0,19
Fe-Si10-Mn15	82,4	± 0,68	3,13	± 0,23	0,57	± 0,07	1,72	± 0,18

Tabelle 27: Gehalte von O und Al der Rückstreuелектронен-Aufnahme in Abbildung 40

Versuch	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]			
	O		Al	
Fe-Mn10	9,37	± 0,69	0,00	± 0,00
Fe-Si2,5-Mn12,5	17,81	± 0,20	0,13	± 0,02
Fe-Si5-Mn10	0,00	± 0,00	0,66	± 0,09
Fe-Si10-Mn15	10,17	± 0,66	2,01	± 0,11

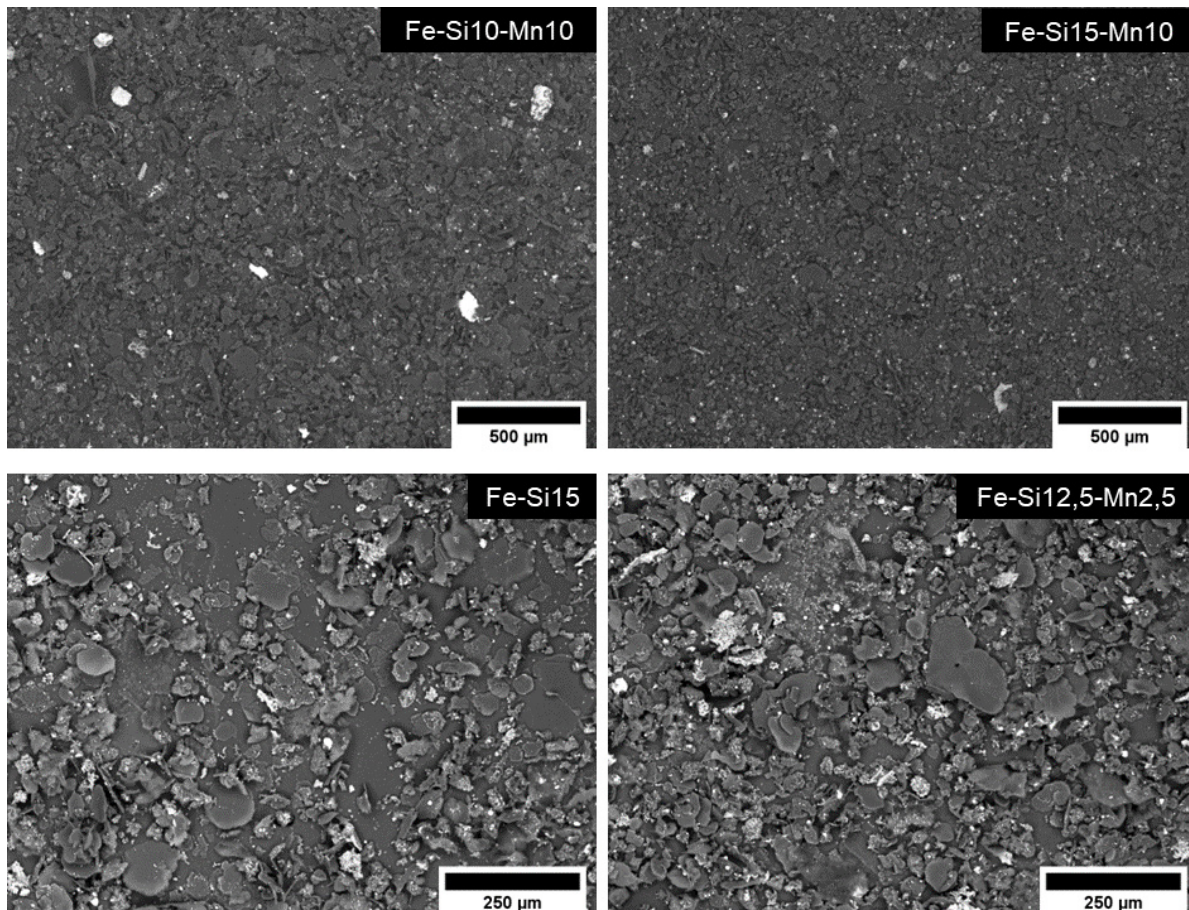


Abbildung 41: Rückstreuелектронен-Aufnahmen der Kohlenstoffproben von Fe-Si10-Mn10, Fe-Si15-Mn10, Fe-Si15 und Fe-Si2,5-Mn2,5

Tabelle 28: Gehalte von C, Fe, Si und Mn der Rückstreuелектронен-Aufnahme in Abbildung 41

Versuch	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]							
	C		Fe		Si		Mn	
Fe-Si10-Mn10	96,6	± 0,29	2,63	± 0,27	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00
Fe-Si15-Mn10	94,8	± 0,34	3,36	± 0,26	0,89	± 0,08	0,49	± 0,16
Fe-Si15	85,9	± 0,20	2,41	± 0,06	0,66	± 0,02	0,00	± 0,00
Fe-Si12,5-Mn2,5	87,2	± 0,20	3,02	± 0,07	1,11	± 0,02	0,17	± 0,03



Tabelle 29: Gehalte von O, Al, Br und Cu der Rückstreuelektronen-Aufnahme in Abbildung 41

Versuch	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]							
	O		Al		Br		Cu	
Fe-Si10-Mn10	0,00	± 0,00	0,82	± 0,1	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00
Fe-Si15-Mn10	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,43	± 0,14	0,00	± 0,00
Fe-Si15	10,9	± 0,20	0,12	± 0,02	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00
Fe-Si12,5-Mn2,5	8,2	± 0,19	0,12	± 0,02	0,00	± 0,00	0,17	± 0,05

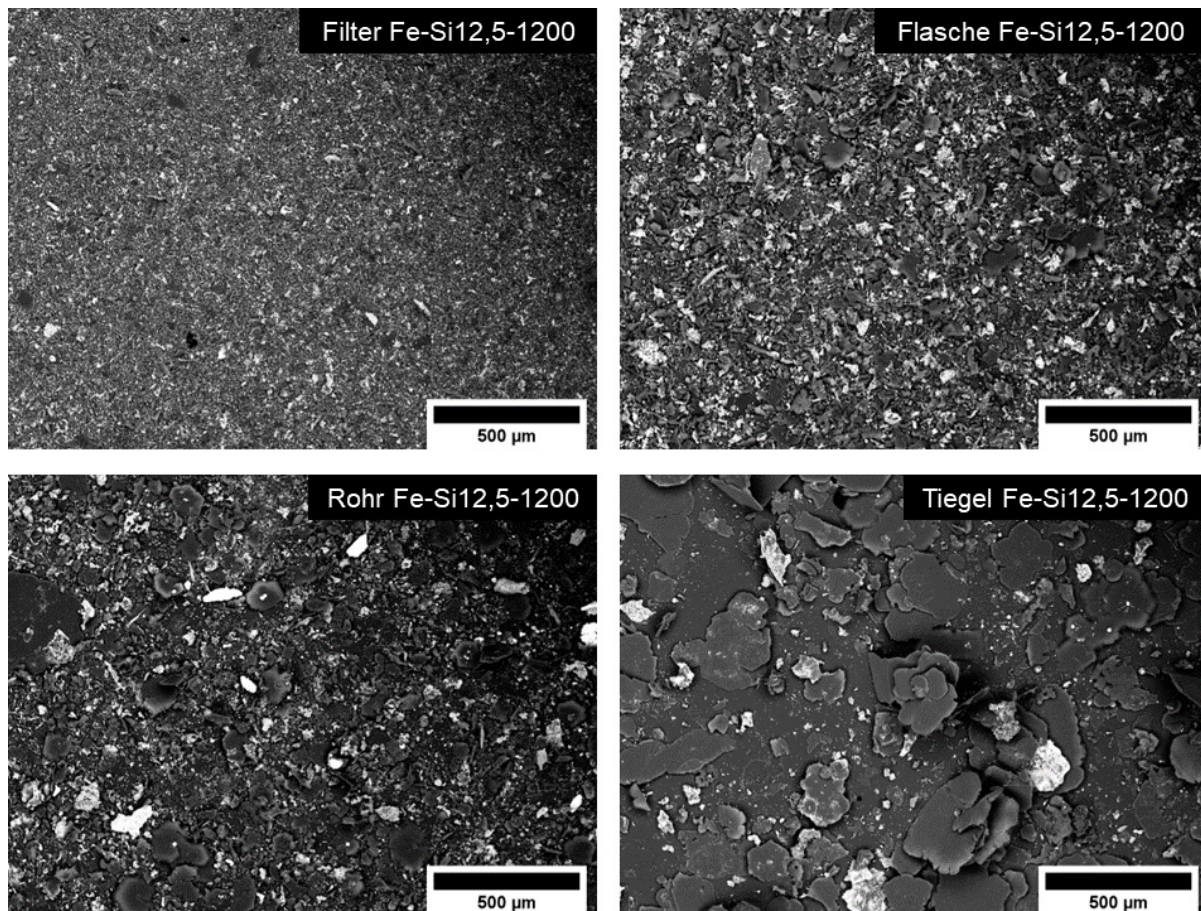


Abbildung 42: Rückstreuelektronen-Aufnahmen der Kohlenstoffproben von Filter, Flasche, Schrägrohr und Tiegel des Versuchs Fe-Si12,5-1200

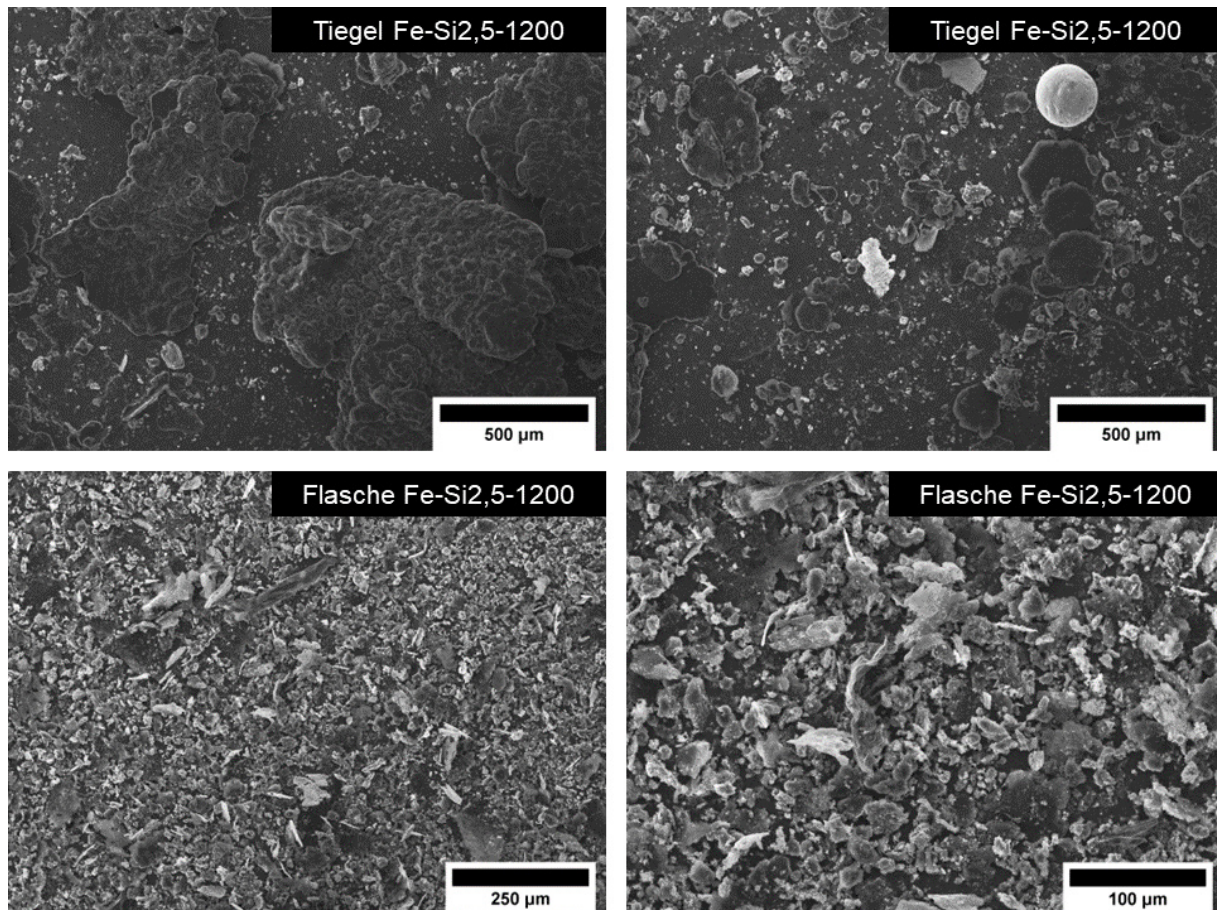
Tabelle 30: Gehalte von C, Fe, Si, Mn und O der Rückstreuelektronen-Aufnahme in Abbildung 42

Fe-Si12,5-1200	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]									
	C		Fe		Si		Mn		O	
Filter	80,5	± 0,20	3,01	± 0,06	2,64	± 0,03	0,00	± 0,00	13,6	± 0,19
Flasche	80,1	± 0,20	2,48	± 0,06	3,35	± 0,04	0,10	± 0,03	13,9	± 0,20
Schrägrohr	80,9	± 0,21	1,98	± 0,05	2,32	± 0,03	0,00	± 0,00	14,3	± 0,21
Tiegel	86,3	± 0,26	1,05	± 0,06	0,88	± 0,11	0,26	± 0,04	11,8	± 0,24



Tabelle 31: Gehalte von Al, S, Zn, Cr und Mo der Rückstreuelektronen-Aufnahme in Abbildung 42

Fe-Si2,5-1200	Elementgehalt [Gew.-%] mit Standardabweichung [Gew.-%]									
	Al		S		Zn		Cr		Mo	
Filter	0,12	± 0,02	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,14	± 0,04
Flasche	0,11	± 0,02	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00
Schrägrohr	0,11	± 0,02	0,1	± 0,01	0,17	± 0,05	0,1	± 0,02	0,00	± 0,00

Abbildung 43: Sekundärelektronen-Aufnahme der Kohlenstoffprobe aus dem Tiegel sowie der Auffangflasche des Versuchs Fe-Si<sub>2,5</sub> 1200